

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05915

研究課題名(和文) 水素ガス中イオウ及びハロゲン元素の迅速分析用高感度Heプラズマ分光システムの開発

研究課題名(英文) Development of analytical method for sulphur in hydrogen gas using atmospheric pressure He microhollow cathode discharge plasma

研究代表者

千葉 光一 (Chiba, Koichi)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：20281066

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロホローカソード放電プラズマを用いた発光分光分析装置の開発を行なった。本研究で開発した分析装置は、イオウを濃縮するための試料濃縮部、イオウを励起するためのプラズマ発光部、イオウの発光強度を測定する分光検出部から構成される。本実験装置に0.02から1.0 μ Lのイオウを導入して分析を行ない、高い定量性が得られることを確認した。また、イオウについて3.6 nLの検出下限値を達成し、0.004 ppmのイオウを含む水素ガス品質を0.9 Lのガス量で評価できることを示した。この結果は、本分析装置を用いることで、少量の水素ガスから品質評価を行なうことが可能であることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の地球温暖化などの環境問題の解決策として、使用時にCO₂を排出せず多様な生成方法がある水素エネルギーが注目されている。しかし、水素エネルギーの普及までにはさまざまな課題がある。特に、燃料電池自動車への水素ガスには、品質規格は厳しく制定されており、特に触媒毒であるイオウは総濃度が0.004 ppm以下と低く設定されている。従来行われてきたガスクロマトグラフィーによる分析では、イオウが化学形態毎に分離されるため、総イオウ濃度の測定は困難である。これに対し、本研究で開発した分析装置は簡便で高感度なイオウ不純物分析技術を提供するものである。

研究成果の概要(英文)：In recent years, hydrogen has attracted remarkable attention as an energy vector which will help to reduce the emissions of CO₂. According to ISO 14687-2, the maximum amount of sulphur in hydrogen used for fuel cell vehicles should be lower than 0.004 ppm. In addition, the conventional method, such as gas chromatography, is unsuitable for the determination of total sulphur content in hydrogen gas. In this study, a noble analytical instrument utilizing optical emission spectrometry was developed to determine sulphur content in hydrogen gas. The instrument is composed of a pre-concentration device made of brass, microhollow cathode discharge He-atmospheric pressure plasma as an excitation source, and a spectrometer. The instrument weights only ~2 kg, thus, it is portable. With the presented instrument, 3.6 nL of limit of detection was achieved for sulphur. It indicates that only 0.9 L of hydrogen gas is required to investigate whether 0.004 ppm of sulphur is contained or not.

研究分野：分析化学

キーワード：水素エネルギー 水素燃料ガス プラズマ分光分析 イオウ 高感度分析

1. 研究開始当初の背景

次世代クリーンエネルギーの一つである水素ガスは、燃料電池の開発が実用化段階にまで進み、燃料電池自動車の販売や水素ステーションの設置が実施されるなど、実装段階に入りつつある。特に、燃料電池自動車用水素ガスに関しては、その仕様が国際的に議論され、**ISO14687-2**として規格化された。なかでも、イオウ(**S**)とハロゲン元素(**X**)は、水素ガス中に極微量存在しても燃料電池の特性に大きな影響を及ぼすことから、それぞれ **0.004 ppm** と **0.05 ppm** の極めて低濃度の基準が設定されており、その適切な管理が求められている。現時点では、燃料電池用水素ガスは天然ガス等の **S** や **X** の含有量の極めて低い“クリーン”な原料から製造されているが、将来、水素ガスの需要が増大すれば、石油、石炭、高炉ガスなど、もともと **S** や **X** の含有が懸念される原料から製造された水素ガスも利用されることが想定され、水素ガス中におけるこれら元素の管理がますます重要になる。

水素ガスに関しては、総炭化水素、**H₂O**, **O₂**, **He**, **Ar**, **N₂**, **CO₂**, **CO**, 全イオウ(**S**), **HCHO**, **NH₃**, ハロゲン(**X**)などの不純物管理が求められており、現在、その多くがガスクロマトグラフィ(**GC**)によって分析されている。しかしながら、**S** と **X** は、元素としての総含有量を管理する必要があり、またその基準濃度も極めて低いために、**GC** による測定には馴染まない。これまで、**S** と **X** の測定には化学発光検出器付き **GC**、あるいはイオンクロマトグラフィが用いられているが、前者では高感度の **S** 分析は可能であるが、**X** の分析には適用することができない。また、後者では分析対象が溶液試料であるために、水素ガス中の **S** や **X** を一旦水溶液中に吸収させてから測定する必要がある。このようなことから、水素ガス中の **S** と **X** の総含有量を迅速かつ簡便に、高感度測定ができる元素分析法の開発が望まれている。一方、もっとも汎用的な元素分析法である原子スペクトル分析法を **S** や **X** の分析に適用する場合にも、非金属元素である **S** と **X** は高感度測定が難しい元素である。現在最も高感度な分析法である誘導結合プラズマ発光分析法(**ICP-OES**)や誘導結合プラズマ質量分析法(**ICP-MS**)を用いても、**ICP** がプラズマガスとして **Ar** を用いているために、高励起エネルギーを有する **S** や **X** を高感度に分析することは難しい。

2. 研究の目的

次世代クリーンエネルギーの水素ガス中イオウ(**S**)およびハロゲン元素(**X**)を迅速かつ高感度に分析する「水素ガス中イオウ及びハロゲン元素の迅速分析用高感度 **He** プラズマ分光分析システム」を開発する。燃料用水素ガス **ISO** 基準値を十分に評価できるように、**S 0.001 ppm** および **Cl 0.01 ppm** を定量下限値の目標とする。本システムは、近赤外領域の原子発光を測定することを特徴としており、**S** と **X** の同時分析を可能にするとともに分光系の負荷軽減に伴うコンパクトな分光システム構築も可能にする。本研究成果は、燃料電池の性能向上をはじめとするクリーンエネルギー技術の開発研究等に大きく貢献できる。また、水素ガス供給スタンドでの品質管理を可能にするオンサイト分析法への展開が可能である。

3. 研究の方法

(1) 水素ガス分析中 S および X 分析用 He プラズマ分光分析システムの開発

予備実験での成果を基に、MHCD-He (Micro Hollow Cathode Discharge) プラズマを光源とし、集光光学系、光ファイバー、小型分光器からなるプラズマ測光系、およびクライオジェニック捕集・濃縮装置、ガス流量制御系からなる試料導入系を開発して、He プラズマ分光分析システムを組み上げる。励起エネルギーなどのプラズマ特性はプラズマガスによって決定される。そのため、本システムでは、He ガスで作動する MHCD-He プラズマ測光系に対して、燃料の水素ガスから効率よく測定対象成分を捕集・分離して、He ガスをキャリアーとして対象成分だけを導入する。水素ガスの分離に関しては、クライオジェニック捕集・濃縮装置の開発(2)において完成させる。試料導入系とプラズマ測光系におけるガス流量と流速の最適化を測るとともに、両系の接続には電子制御の六方バルブや八方バルブを用いることでスムーズなガスの切り替え導入を可能にする。また、配管やバルブ、ジョイントなどは内面処理(サルファネート処理)を施して、S や X などの測定試料の吸着を防ぐ。He プラズマ測光では、S および X (Cl, Br, I)をそれぞれ 920 nm 近傍(S)、838 nm 近傍(Cl)、827 nm 近傍 (Br)、906 nm 近傍(I)の発光線で測定する。S および X を単一のプラズマ測光系で測定できるように、800 nm ~ 940 nm の波長域をカバーする可視・近赤外分光器を適用し、プラズマと分光系は近赤外域の透過率の高い光ファイバーを用いて接続する。

(2) クライオジェニック捕集・濃縮装置の開発

液体窒素を冷却媒とするクライオジェニック捕集・濃縮装置を作製する。液体窒素を冷却媒とすることで、水素を捕集することなく、水素ガス中の不純物成分(S と X)を非選択的に冷却管に捕集する。捕集後にガスラインを切り替えて、He 雰囲気下で不純物成分を気化させて、He キャリアーガスでプラズマに導入する。He プラズマで励起された S と X は、分光器により波長分離されて、フォトダイオードアレーで同時測定される。本システムを実用レベルで使用することを想定した場合、500 mL/min 以上の流速、かつ数 L のガス流量で供給される水素ガスに対応できる捕集・濃縮装置を設計する必要がある。そのような場合にも、水素ガス中 S や X を 100%の捕集効率で捕集できるように、水素ガス流量と流速に対する冷却管の長さや形状の関係を検討して、最適化した捕集・濃縮装置を作製する。

(3) プラズマ光源用高周波数パルス電源の開発

本測定システムでは、He プラズマの放電パルス幅から考えると、試料は連続的に測定系中に導入されていると考えてよい。このため、測定されるプラズマ発光強度は放電パルスの周波数に強く依存する。そこで、パルス出力を低下させることなく、点灯周波数を増加させることで、測光のサンプリング数を増やして測定感度を向上させる。本研究では、電源本体やコンデンサーの耐電圧を高めることにより、パルス電圧を下げることなく発信周波数の増大を図る。同時に、周波数の増加による電極の消耗を防ぐために、必要に応じて、冷却ユニット(空冷あるいは水冷)の適用を検討する。これらの検討により、プラズマの周波数を 300 Hz まで増加させることで、予備検討に比べ 10 倍程度の感度向上を実現して、S 0.005 ppm および Cl 0.05 ppm レベルでの高感度測定を可能にする。

4．研究成果

開発した装置の概要

本研究で開発した水素ガス中のイオウ分析装置の概要は、クライオ技術を用いた試料濃縮部、イオウを励起するためのプラズマ発光部、イオウの発光を観測するための分光検出部から構成される。分析の際には、まず、試料である水素ガスを液体窒素で冷却した試料濃縮部に導入し、イオウ不純物を濃縮装置内に吸着させる。水素ガスポンペを閉じた後、**He** キャリアガスを流しながら濃縮装置を加熱することでイオウ不純物を濃縮装置内部から脱着させ、プラズマ部へと輸送する。プラズマ部では **MHCD** によりキャリアガスである **He** がプラズマ化し、それによりイオウが励起される。そして、分光器を用いてイオウの発光を観測し、イオウの定量分析を行なう。ガスポンペを除いた分析装置の重量は~**2 kg** と極めて軽量であり、持ち運びが容易である。

(1) 試料濃縮部

本分析装置では、濃縮装置への試料吸着量が増大するほど高感度化が達成される。濃縮装置は熱伝導性の高い真鍮の金属管(内径 **2 mm**)とし、その管内にイオウを吸着させることで濃縮させる。濃縮装置の形状は、効率的な試料吸着のために、長さ **30 cm** の真鍮管を **1.5** 周巻いたスパイラル型とした。吸着表面積を大きくするために、真鍮管内には太さ **0.3 mm** の真鍮製コイルが挿入されている。試料濃縮時には濃縮部全体が液体窒素に浸漬するようにした。加熱時にイオウが容易に脱着するよう、真鍮管にはサルフィナート処理を施した。

(2) プラズマ発光部

本研究で用いた **MHCD** プラズマを生成するための電極は、厚さ **3.3 mm** のモリブデン - ガラス - モリブデン (モリブデン **1 mm**, ガラス板 **1.3 mm**) のサンドイッチ構造の中心部に直径 $800\ \mu\text{m}$ の小孔を空け、その中でマイクロプラズマを維持するものである。モリブデンは融点が **2620** と高く変形しづらいことから電極に用いている。この電極を用いて生成するプラズマの体積は $1.5 \times 10^{-9}\ \text{m}^3$ と極めて小さい。

本研究では放電時に発生する熱で電極が損傷することを避けるために、一定時間間隔でオン - オフを繰り返すパルスプラズマを使用した。ファンクションジェネレーター (**GW Instek AFG-2005, Good Will Instrument, Taipei, Taiwan**) から矩形信号を自作のパルス電源へと送ることで、繰り返し周波数 **30 Hz** のパルスプラズマを生成した。本研究ではパルス電源の主放電コンデンサー容量を $0.5\ \mu\text{F}$ とした。また、パルス電源への印加電圧は **300 V** とした。

MHCD の放電電流・電圧波形は、時刻 **0** でパルス状のイグニッション電圧 (~**2.5 kV**) が電極に加わると、絶縁破壊が生じ、それと同時に最大約 **80 A** の電流が主放電コンデンサーから放電域へと流れ込む。放電継続時間は約 $5\ \mu\text{s}$ ほどである。

(3) 分光検出部

プラズマから **10 mm** 離れた部分に光ファイバーの先端部を固定し、それをマルチチャン

ネル型分光器 (MAYA2000PRO, Ocean Optics. Inc., Dunedin, Florida, USA) に接続してイオウの発光波長($\lambda=921.28$ nm)を観測した。用いた分光器は小型サイズ(148×109×50 mm)であり、これにより分析装置の小型化が可能である。本分光器は Czerny-Turner 型であり、測定可能波長範囲は 500-1100 nm、グレーティングの刻線数は 1200 lines mm⁻¹、波長分解能は 0.19 nm である。データの取得には OceanView 分光器オペレーティングソフトウェア (Ocean Optics. Inc., Dunedin, Florida, USA) を用いた。濃縮装置から脱着したイオウが短い時間幅でプラズマに導入されるため、発光強度は数秒から十秒程度の時間幅を持った鋭いピークとして得られる。

(4) イオウ分析の性能評価

本研究で開発した分析装置及び分析手法を用いて、イオウ分析の定量性の評価を行なった。分析装置への H₂S 導入量 0.02–1.0 μ L の間でイオウの発光強度面積から検量線を作成した。得られた検量線の相関係数は 0.998 であり、この試料量範囲では高い直線性が得られることがわかった。また、ブランクの 3 σ から算出されたイオウの検出下限値は 3.6 nL であった。

ISO 14687-2 では水素燃料中に含まれるイオウ濃度を <0.004 ppm と定めている。本研究での分析装置、分析手法を用いて 0.004 ppm のイオウを検出するために必要な水素燃料量は 0.9 L であり、少量の水素ガスから規格に適合するかどうかを評価する品質検査が可能であることが示された。

(5) 結言

本研究では、水素ガス中に含まれるイオウ不純物分析を行なうための高感度小型分析装置の開発を行なった。本研究で開発した分析装置は、クライオ技術を利用した試料濃縮部と、MHCD プラズマによるプラズマ部、イオウの発光強度を測定する検出部から構成される。本分析装置は持ち運びが可能な重量であり、また、簡便に取り扱うことができるため、水素ステーションなどでの現場分析に適していると考えられる。

本研究で検討した分析条件を用いてイオウの定量分析を行なったところ、検出下限値は 3.6 nL であり、0.004 ppm のイオウを検出するために必要な水素ガス量は 0.9 L であった。このことは、本研究で開発した分析装置及び分析手法を用いることにより、少量の水素燃料から規格に適合するかどうかの品質検査を行うことが可能であるということを示している。

He プラズマを励起源とする本手法は、ハロゲン元素や炭素など、ISO 14687-2 で規制値が定められている他の元素にも適用が可能であると考えられる。今後、本研究で開発した装置を水素ステーションなどでの現場分析に利用することにより、水素燃料の品質規格試験の迅速化が進むことが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 岩井貴弘, 御船星, 森大地, 千葉光一
2. 発表標題 大気圧プラズマを用いた新しい無機・有機分析装置の開発と高度化
3. 学会等名 日本分析化学会近畿支部創設65周年記念式典・講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 御船星, 岡田翔太, 倉田千聖, 石田魁, 岩井貴弘, 松田敬子, 森川正己, 宮原秀一, 沖野晃俊, 千葉光一
2. 発表標題 大気圧マイクロプラズマ分析法による高感度分析技術の開発-Heプラズマによる水素燃料ガス中の硫黄不純物分析-
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 御船星, 岡田将太, 倉田千聖, 石田魁, 岩井貴弘, 松田敬子, 森川正己, 宮原秀一, 沖野晃俊, 千葉光一
2. 発表標題 大気圧マイクロプラズマ分析法による高感度分析技術の開発 -Heプラズマによる水素燃料ガス中のイオウ不純物分析-
3. 学会等名 プラズマ分光分析研究会2018つくばセミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Iwai, S. Mifune, M. Aida, Y. Okamoto, S. Moriya, H. Miyahara, K. Chiba, A. Okino,
2. 発表標題 Development of Temperature Controllable High-Power Pulsed Microplasma Source and Its Applications for Agricultural Chemical Analysis
3. 学会等名 2018 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (2018. 1. 13, Amelia Island, Florida) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Iwai, S. Mifune, K. Matsuda, M. Morikawa, H. Miyahara, A. Okino, K. Chiba
2. 発表標題 Development of Highly Sensitive Detection System for Sulfur Compounds in Hydrogen Fuel using High-Power Pulsed Microplasma
3. 学会等名 7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岩井貴弘, 御船星, 松田敬子, 宮原秀一, 森川正己, 沖野晃俊, 千葉光一
2. 発表標題 水素燃料中硫黄不純物分析のためのプラズマ分光分析法の開発 - 高感度化に向けた試料濃縮法の検討 -
3. 学会等名 日本分析化学会第77回分析化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	岩井 貴弘 (Iwai Takahiro) (90756694)	国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学研究センター・ 研究員 (82401)	