

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05134

研究課題名（和文）Heプラズマを用いる水素燃料ガス中ホルムアルデヒドの高感度分析システムの開発

研究課題名（英文）Development of highly sensitive He-plasma spectrometric system for determination of formaldehyde in H₂ gas for fuel cell

研究代表者

千葉 光一（Chiba, Koichi）

関西学院大学・生命環境学部・研究員

研究者番号：20281066

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：自動車用燃料電池の品質管理の一環として、燃料となる水素ガスに含まれる不純物質であるホルムアルデヒドの濃度分析を行うために、誘電体バリア放電ヘリウムプラズマを励起源とする発光分光分析システムの開発を行った。本システムでは高い定量性が得られることが確認された。特に、誘電体バリア放電管として内径0.3 mmのキャピラリー管を用いることで、高感度なホルムアルデヒド分析が可能となり、分析試料として0.32 Lの水素ガスを導入することにより品質規格への適合性を確認できることを示された。この結果は、本システムにより、清算現場において、ごく少量の水素ガスから品質評価を行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

現代社会を支える主要なエネルギー源である化石燃料は、燃焼時に温室効果ガスである二酸化炭素の発生を伴うが、その人為的な排出量は近年急激な上昇傾向にあり、地球環境を考えるうえで大きな課題となっている。そのような状況下で、使用時に二酸化炭素を生じない燃料として水素ガスが注目を集めており、燃料電池自動車にも使用されている。しかし、燃料電池自動車の水素ガスは発電効率を維持するためにホルムアルデヒドなどの含有濃度が厳しく設定されている。本研究で開発したホルムアルデヒド分析装置は簡便で高感度なものであり、少量の水素ガスからの品質評価を可能とするものである。

研究成果の概要（英文）：An emission spectrometry using dielectric barrier discharge He plasma as an excitation source was developed to determine the concentration of formaldehyde in the H₂ gas used for the fuel cell vehicles. It was confirmed that this experimental method was able to measure impurities in the fuel such as formaldehyde with high quantification. It was also shown that the use of a capillary tube with an inner diameter of 0.3 mm as a dielectric barrier discharge tube enables highly sensitive formaldehyde determination, and that the introduction of only 0.32 L of hydrogen gas is required to investigate whether 0.01 ppm of formaldehyde is contained or not. This result indicates that quality assessment can be carried out with very small quantities of hydrogen gas.

研究分野：プラズマ分光分析化学

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 Heプラズマ ホルムアルデヒド 高感度分析

1. 研究開始当初の背景

近年の人口増加や産業の発展により石油や石炭、天然ガスといった化石燃料の使用量が世界的に増加している。化石燃料は燃焼時に温室効果ガスである二酸化炭素の発生を伴うが、その人為的な排出量は近年急激な上昇傾向にあり、地球環境を考えるうえで大きな課題となっている。そのような状況下で、使用時に二酸化炭素が生じない燃料として水素ガスが注目を集めている。特に、水素ガスを用いた燃料電池の開発は実用段階にまで進んでおり、燃料電池自動車の販売や水素ステーションの設置などが実施されている。

その一方で、バイオマスから水素ガスを生成する場合など、製造方法によっては種々の不純物が水素ガス中に含まれてしまう可能性がある。燃料電池に用いる水素ガス中に不純物が含まれていると、燃料電池の発電効率が大幅に低下してしまうことが知られている。そのため、燃料電池に用いる水素ガスの仕様は国際的に議論されており、ISO14687-2として規格化されている。それによると、イオウ(S)やホルムアルデヒドはそれぞれ0.004 ppm、0.01 ppmと極めて低濃度の基準となっており、これらの品質規格を満たしているかどうかを検証するためには高感度な分析方法が必要となる。また、水素製造装置を持つオンサイト型水素ステーションでは、製造した水素ガスの品質をその場で確認するための現場分析装置を導入することができれば、より迅速で安価な品質検査が可能となるものと考えられる。一方、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)や誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)は最も高感度な元素分析法として受け入れられているが、プラズマガスとしてArを用いているために、Sやホルムアルデヒド中の炭素(C)のような高励起エネルギーを有する元素の分析に適用することは困難である。

本課題の遂行に先立ち、我々の研究グループでは水素ガス中のS濃度を迅速に測定するための分光分析装置の開発を行った。この装置は、クライオ技術を用いた試料濃縮部、水素ガス中の

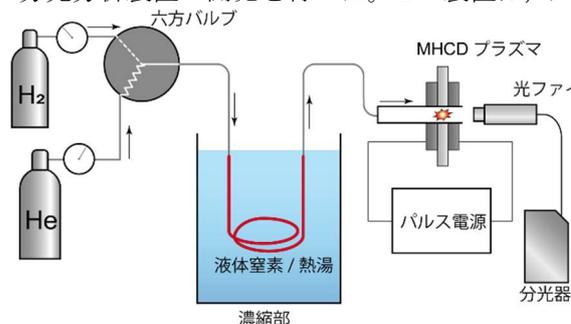


図1 He プラズマを励起源とした分光分析装置

不純物を励起するためのプラズマ発光部、その発光を観測するための分光検出部から構成される(図1)。プラズマ発光部にはマイクロホローカソード放電He(MHCD-He)プラズマを採用しており、水素ガス中のS濃度を高感度に測定することが可能である。また、全体としての重量は約2 kgほどと極めて軽量であり、持ち運びが容易であるため水素ステーションでの現場分析にも適している。一方で、分析条件はS分析に最適化しているため、ホルムアルデヒドの分析に適用するためには、プラズマ条件の再検討を行い、高感度化を図る必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、S分析に適用した分光分析装置を基に、ホルムアルデヒドの高感度分析を可能とする分析システムを開発する。励起源としては、MHCD-Heプラズマと比較して炭素に対して高い励起効率が期待される誘電体バリア放電He(DBD-He)プラズマを用いる。プラズマ条件やガス流量条件などの最適化を行い、水素ガス中0.01 ppmのホルムアルデヒドを1.0 Lの水素ガスを用いて分光分析ができるHeプラズマ分析システムを開発する。

3. 研究の方法

(1) Heプラズマシステムでの分析方法

本研究で用いた分析システムでホルムアルデヒドの分析をする際には、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へと一定量導入し、不純物として含まれているホルムアルデヒドを濃縮装置に吸着させる。その後、六方バルブを水素ガスからHeガスへと切り替え、同時に濃縮装置を熱湯に浸漬して加熱させることでホルムアルデヒドを一気に気化・脱着させ、プラズマ部へと輸送する。プラズマ部ではMHCD-HeプラズマもしくはDBD-Heプラズマが維持されており、Heプラズマ中でホルムアルデヒドが分解し、Cが励起される。Cの発光(波長909.27 nm)を光ファイバーを通して分光器に導入し、その発光強度を観測する。事前に濃度既知のホルムアルデヒドガスを用いて検量線を作製することにより、水素ガス中のホルムアルデヒド濃度を算出する。

(2) ホルムアルデヒドガス発生方法の検討

ホルムアルデヒドの分析のためには、濃度既知のホルムアルデヒドガスを試料へと導入し、検

量線を作製する必要がある。本研究では、粉末状のパラホルムアルデヒドを用いてホルムアルデヒドガスを生成した。試料濃縮と He ガスボンベの間にガラス管を設置し、その中に粉末状のパラホルムアルデヒドを入れ、そこに He ガスを流すことによりホルムアルデヒドガスを生成した。この方法により、少なくとも数時間にわたって一定量のホルムアルデヒドガスが生成され続けることを確認した。試料濃縮部を液体窒素に浸漬する時間を変えることにより、He プラズマへと導入するホルムアルデヒドガスの量を調整し、検量線を作製した。

(3) DBD-He プラズマと MHCD-He プラズマの比較検討

本研究では、ガラス管の外側に 1 cm 間隔で銅テープを巻き付け、ネオントランス電源により低周波電力を供給することにより He プラズマを維持する DBD-He プラズマを C の励起源として用いた。パルス状の間欠放電である MHCD-He プラズマとは異なり、DBD-He プラズマは連続放電であるため、より高感度な分析が期待される。この DBD-He プラズマについて、ガラス管の内径を変えることでプラズマのサイズと密度を変化させ、分析感度への影響を検証するとともに、MHCD-He プラズマとの分析感度の比較検討を行った。

4. 研究成果

(1) ホルムアルデヒド (C) の信号取得と検量線

パラホルムアルデヒドを用いてホルムアルデヒドガスを発生させ、He プラズマにより励起させて C の発光 (波長 909.27 nm) を観測したところ、MHCD-He プラズマ、DBD-He プラズマの双方で C の信号が得られることが分かった (図 2)。発生させたホルムアルデヒドガスを試料濃縮部にトラップする時間を変えることによりプラズマへのホルムアルデヒド導入量を変えて検量線を作製したところ、ホルムアルデヒド導入量が 0-10 nL の範囲で、MHCD-He プラズマ ($r^2=0.995$), DBD-He プラズマ ($r^2=0.997$)

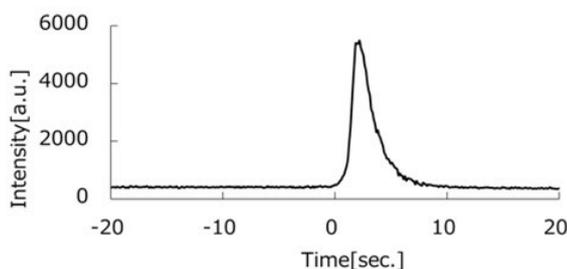


図 2 DBD-He プラズマにより得られた C ($\lambda = 909.27$ nm) の発光信号 (0 s 時に試料濃縮部

ともに高い直線性が得られた。これらの結果は、本分析手法がホルムアルデヒドガスの定量分析に適していることを示している。なお、ホルムアルデヒド導入量が > 200 nL の範囲では検量線の頭打ち傾向が見られた。これは、ある一定量以上のホルムアルデヒドが試料濃縮部にトラップされないためだと考えられる。本研究の目的は微量のホルムアルデヒドの分析であることから、この検量線の頭打ち傾向は分析には影響しない。

(2) MHCD-He プラズマシステムによるホルムアルデヒドの分析

MHCD-He プラズマを励起源として用いた場合では、内径 0.8 mm の放電管を用いて放電電圧 300 V、放電周波数 30 Hz、He ガス流量 50 mL/min の測定条件において最小検出量が 0.45 nL となった。これは、0.46 L の水素ガスを分析試料として装置に導入することにより、当該水素ガス中ホルムアルデヒドが規制値 0.01 ppm 以下であるかどうかを判定することが可能であることを示している。

(3) DBD-He プラズマシステムによる S とホルムアルデヒドの分析

外径と内径、電極間距離が様々に異なる誘電体バリア放電管を試作して、それぞれプラズマガス流量を変化させながら、発光強度と測光システム特性を検討した。その結果、高い発光強度を得るための電極の特性としては、内径を細くし、電極間距離を短くすることが有効であることが示された。本実験の実質的な結果としては、内径 0.6 mm、電極間距離 10 mm の誘電体バリア放電管を用いて放電電圧 8.1 kV、He ガス流量 200 mL/min の条件で測定を行うことで、1.2 L の水素ガスを分析試料として 0.004 ppm の S を測定できることを明らかにした。この結果は、MHCD-He プラズマを励起源とするシステムと同程度の性能を示すものであり、DBD-He プラズマも測光システムの励起源として適用できることが明らかになった。一方で、放電管が損傷を受けやすく、さらなる高感度化を実現するためには放電管の冷却等の新たな課題を解決する必要があることも明らかになった。

さらなる高感度化のため、誘電体バリア放電管として内径 0.3 mm のキャピラリー管を用いたところ、耐熱性が低く、放電による熱により溶断してしまうことが明らかとなった。そのため、外部から空冷することにより溶断を防ぎ、ホルムアルデヒドガスを導入して C の発光信号強度を測定した。これにより高感度なホルムアルデヒド分析が可能となり、0.32 L の水素ガスを導入することにより品質規格への適合性を確認できることを示された。また、ホルムアルデヒドと S との同時分析を検討したところ、C(I) 909.27 nm, S(I) 921.28 nm の波長を測定することで 2 種の不純物の同時分析が可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 御船星, 岡田将太, 岩井貴弘, 吉田真優子, 岡林識起, 宮原秀一, 沖野晃俊, 千葉光一
2. 発表標題 He大気圧プラズマによる水素ガス中イオウの分析手法開発
3. 学会等名 プラズマ分光分析研究会若手会第2回講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀬戸康雄, 岩井貴弘, 渡邊慎平, 中西俊雄, 香村芳樹, 宇留賀朋哉, 本多定男, 千葉光一, 岡林識起, 桑山健次
2. 発表標題 ヒト毛髪横断面内のアンプロキソールの分布解明
3. 学会等名 日本法中毒学会第41年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sei Mifune, Shota Okada, Takahiro Iwai, Mayuko Yoshida, Satoki Okabayashi, Hidekazu Miyahara, Akitoshi Okino, Koichi Chiba,
2. 発表標題 Development of Analytical Method for Sulphur in Hydrogen Gas Using Helium-Atmospheric Pressure MHCD Plasma
3. 学会等名 Pacifichem 2021, Hawaii. (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 雅子, 岡林 識起, 岩井 貴弘, 瀬戸 康雄, 千葉 光一,
2. 発表標題 ETV-誘電体バリア放電発光分析法 (DBD-OES) による頭髪中臭素の化学形態別分析手法の開発
3. 学会等名 第81回分析化学討論会
4. 発表年 2021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	岡林 識起 (Okabayashi Satoki) (40737227)	関西学院大学・生命環境学部・講師 (34504)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------