

水素ガス純度診断センサーの開発と電気化学デバイス設計への展開

野田, 志云

<https://hdl.handle.net/2324/2236226>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : 野田 志云

論 文 名 : 水素ガス純度診断センサーの開発と電気化学デバイス設計への展開

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本博士論文は、水素ガス中の微量不純物成分を低コストかつリアルタイムに検知可能な適正純度診断センサーを開発するとともに、センサーに限らず、水素を用いる電気化学デバイスである燃料電池や電気化学ポンプ、電解セルなどの電極材料の選択設計指針となる材料の安定性を熱力学平衡計算で評価し、水素利用工学の共通基礎基盤として体系化した研究である。

地球温暖化に起因する異常気象や環境破壊などに世界で直面している中で、低炭素化・脱炭素化を実現できるのが水素エネルギー技術であり、移動体用として燃料電池自動車(FCV)などの研究開発や普及が国内外で進められている。また、再生可能エネルギー由来の電力の有効利用のためには、水電解技術なども必要となる。FCV用として水素ステーションで供給される水素ガスに、都市ガス改質や副生ガス利用などの製造過程でCOやH₂S、NH₃などの不純物成分が残る場合、燃料電池の白金系触媒を被毒し、性能や耐久性の低下につながる。そのため、水素ステーションで充填される水素ガスにはISO規格が定める高い純度が求められる。このような背景から、本博士論文では、まず、水素ガス中の微量不純物をリアルタイムで検知できる水素ガス純度診断センサーの開発を行った(第2、3章)。さらに、水素を用いる多様な電気化学デバイスに必要な電極材料の熱力学的な安定性を材料設計指針として体系化した(第4章)。

第1章では、序論として化石燃料を多用する現代社会が抱える課題を総括し、これらの課題の解決・緩和のための水素エネルギーについて述べた。この水素エネルギーに関わる様々な技術、現状の普及状況、技術課題をまとめた。燃料電池などの水素デバイスの電極触媒(Pt)などの構成材料が水素ガス中に含まれる微量不純物によって被毒する挙動についてまとめ、本博士論文の研究目的を示した。

第2章では、水素ガス中に含まれる不純物を検知するために、燃料電池電極の不純物被毒による性能低下現象を利用する、燃料電池型の純度診断センサーセルを作製した。水素ガス純度診断センサーセルとして小型の燃料電池セルを用い、セルの不純物被毒挙動を評価した。さらに、被毒後のセンサーセルの回復の可否や被毒メカニズムについて検討した。被毒を引き起こす不純物種であるCOおよびH₂Sについては、触媒である白金表面にCOやH₂Sが吸着することで白金表面の電極反応サイトが減少して触媒活性が低下し、この挙動をセル電圧変化として検知できた。電位サイクルを印加することで、白金表面に吸着したCOは除去できたが、H₂Sは1.3V以上の電位を印加しなければ取り除くことが困難であることが明らかになった。また、NH₃は塩基性であるため電極触媒の中や電解質膜として用いられる強酸性の水素イオン(プロトン)伝導体(Nafion)と中和反応を起こし、電解質のプロトン伝導性が低下して、セルの電圧が低下した。電位サイクルを印加しても、

電解質と反応した NH_3 を除去できないことが確認された。燃料電池型の水素ガス純度診断センサーでは、白金担持量が十分に低く、かつ過電圧が高い条件下において、被毒性の不純物種に対するセル電圧変化のレスポンスが速いことが分かった。10 分以内で検知する場合の CO 、 H_2S および NH_3 の検知下限濃度はそれぞれ 0.2ppm、0.5ppm、2ppm であることが明らかになった。他方、センサーシステムが複雑であり、実用化に向けては、燃料電池セルの長時間作動中のベースラインのドリフトなどの課題があることも明らかになった。

そこで第 3 章では、第 2 章で明らかになった技術課題を解決するために水素ポンプ型の診断センサーを提案し、作製・評価を行った。燃料電池セルの両電極を同じ水素ガス雰囲気中に置き、両電極に電圧を印加すると電解質膜中を水素イオンが伝導する電気化学的なポンプとなる。両電極の電気化学反応が不純物種によって被毒されると電極抵抗が増加するので、この不純物被毒現象を電極過電圧の変化などで検知することが可能となる。作製した水素ポンプ型の水素ガス純度診断センサーを用いて、不純物種である CO 、 H_2S および NH_3 のセンサー検知挙動を評価した。この被毒試験においては交流インピーダンス測定も実施し、センサーに対する各被毒メカニズムを解明した。水素ポンプ型のセンサーでは、アノードとカソードの両電極とも水素ガスを流すため、水素ガスと空気を別々に流す第 2 章の燃料電池型センサーと違って、水の生成もなく、センサーシステムがシンプルになる。センサーに必要とされるベースライン電位の安定性も向上した。その結果、 H_2S および NH_3 に対する検知下限濃度をそれぞれ 0.1ppm、1ppm まで下げることが可能となった。現在、本研究で開発された水素ポンプ型の純度診断センサーセルのライセンスを民間企業に供与し、市販用の製品機の開発が進められている。

第 4 章では、燃料電池や電気化学ポンプなどの各種電気化学デバイスの作動原理を活用する上述の研究の過程で、水素を用いる多様な電気化学デバイスの電極が特定の電位や pH、温度で使われ、それらの材料の安定性がデバイス設計の共通基礎基盤であることを考察した。材料の熱力学的な安定性を pH と電位の関数で表す E-pH 図 (Pourbaix 図) について、その学術的な背景や意義を概説した。燃料電池や水電解などの化学エネルギーと電気エネルギーの変換、センサーなどの化学シグナルと電気シグナルの変換を可能にする電気化学デバイスを開発する際、作動中の電位や pH によって電極材料の熱力学的な安定性が決まる。そこで、多様な電気化学デバイスを想定して、希ガス及び放射性元素を除く全元素の主な作動条件下での安定物質相をギブズエネルギー最小化法による熱力学平衡計算で算出し、周期律表の形で体系的かつ包括的にまとめた。本博士論文 (付録) に、全元素の E-pH 図をまとめた。これらの成果は、電極触媒や触媒担体、合金触媒、複合触媒の材料選択や設計に活かせることを示した。

第 5 章では、本研究を総括し、今後の展望について述べた。本博士論文は、水素エネルギーの普及に欠かせない水素ガスの迅速かつ簡便なモニタリングのための水素ガス適正純度を診断するセンサーの開発につながるとともに、多様な電気化学デバイスの開発に欠かせない電極材料の安定性について、水素利用工学の共通基礎基盤として体系的かつ包括的にまとめた。本研究は、水素ステーション等で用いる水素ガスのモニタリング用のセンサーの実用化につながっただけでなく、様々な水素デバイス開発に必要な材料の選定・設計指針につながることを示した。