

2010.10.1

水素エネルギー先端技術展2010

燃料電池・水素エネルギー専門技術セミナー

 KYUSHU UNIVERSITY

 西部ガス

 エネルギー・フロンティア
TOKYO GAS

水素燃料適性診断センサー技術の開発

東京ガス株式会社 技術研究所

中里 直人

九州大学 水素エネルギー国際研究センター

西部ガス株式会社 総合研究所

目次

- 開発の背景と目的
- センサーのコンセプト, 作動原理
- 開発目標仕様
- 検討内容
 - 不純物検知性能評価
 - 連続, 断続使用時の耐久性評価
- まとめ

背景

水素燃料中の不純物は、燃料電池を劣化させる

ISOでは、FCV用水素燃料のTS(技術仕様書)が採択されている

FCVにおける水素循環を考慮した厳しい基準
(CO 0.2ppm以下, 硫黄化合物 0.004 ppm以下, NH₃ 0.1ppm以下など)
(ISO/TC197/WG12 ISO/TS 14687-2 2007.1)

・ 水素ステーション：厳しい品質管理 ➡ **コストアップ**

・ 燃料電池自動車 ： 過剰な水素放散（不純物除去）

➡ **エネルギー効率低下**

水素燃料の適性を把握することが必要

開発目的

- 水素ステーションや燃料電池自動車において、水素燃料中の不純物を燃料電池の許容濃度以下で検出できる、適性診断センサー技術の開発を行う。

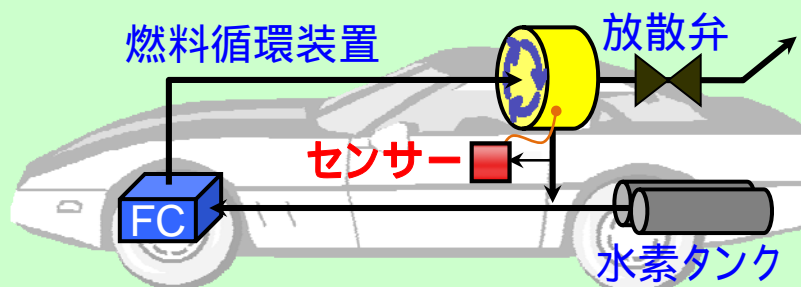
福岡水素エネルギー戦略会議の研究開発支援事業として実施

- 「燃料電池自動車向け水素燃料適性診断センサー技術の開発」
- 研究開発期間：平成19年6月～平成22年3月(約3年間)
- 研究開発チーム：

九州大学, 西部ガス株式会社, 東京ガス株式会社

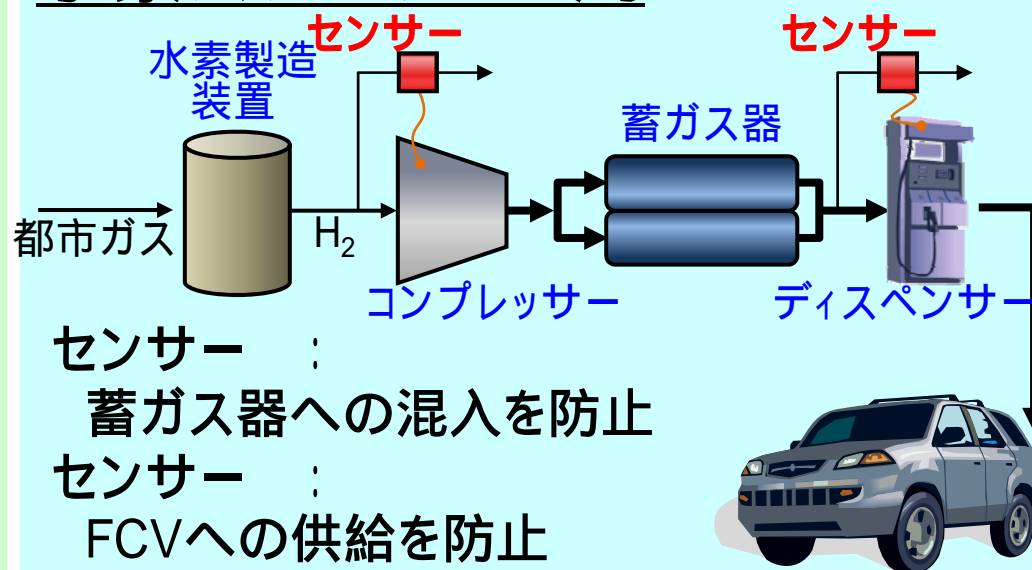
センサーのコンセプト(適用イメージ)

車載用



循環燃料中の不純物が濃縮して許容量を超えた場合に燃料循環装置の作動を停止

水素ステーション用



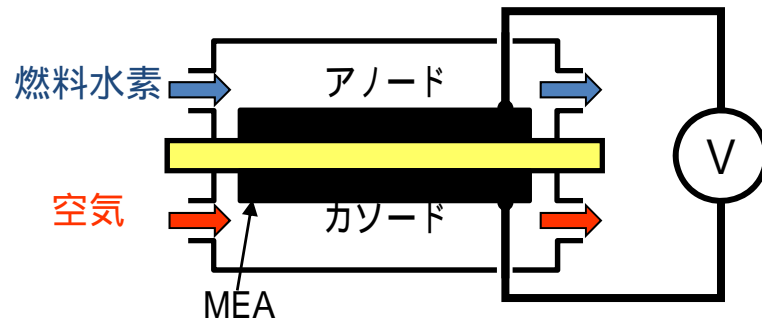
センサー : 蓄ガス器への混入を防止
センサー : FCVへの供給を防止

期待される効果:

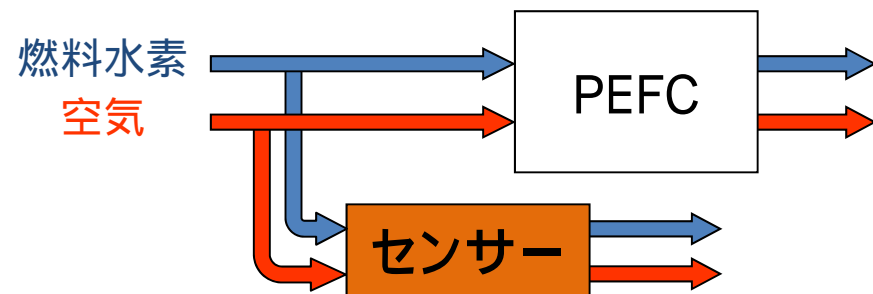
- 燃料電池自動車や水素ステーションの信頼性, 省エネ性に貢献
- 燃料品質管理の向上により, 燃料電池自体の要件緩和 (低コスト化)
- 燃料電池自動車1台ごとに組み込むことによる普及拡大
- 定置用燃料電池にも展開が可能

センサーの作動原理

【センサー概要】



【センサー使用方法例(並列式)】



特開2008-243430「燃料電池の保護方法及び保護システム」

センサー下流に設置されたPEFCよりも不純物に対して敏感に被毒(応答)し、電圧が低下する = 不純物を『検知』

不純物センサーの応答性向上に向けて

- ・アノード触媒のPt担持量を減らす
- ・電極面積を小さくする
- ・作動温度を低くする

特長: 低濃度の不純物を検知可能, 1つのセンサーで複数の不純物を検知可能, 安価, 連続測定が可能

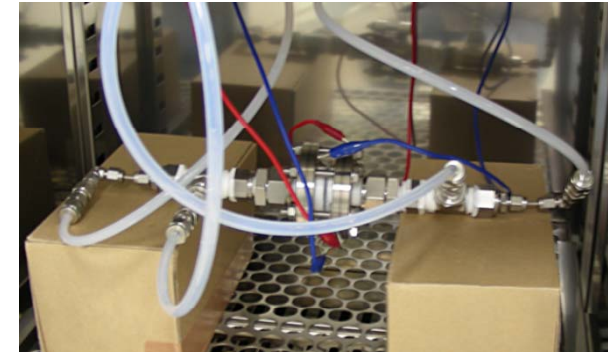
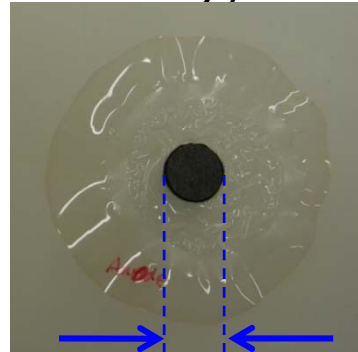
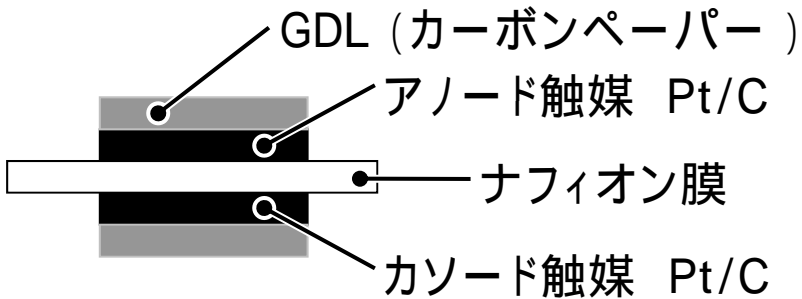
開発目標仕様

項目	センサーの目標値と 本プロジェクトにおける目標仕様	備考
検知下限 (感度)	CO : 0.2 ppm H ₂ S : 0.004 ppm NH ₃ : 0.1 ppm 上記の濃度を検知できる	ISO/TSを目標として設定
応答時間	10分以内 上記の時間内に検知できる	低濃度を検知できる センサーを参考
耐久性	連続 : 6ヶ月(ステーション用) 断続 : 3年(車載用) 上記の耐久性を有する見通しを得る	ステーション内での 交換頻度を考慮 車検期間を想定

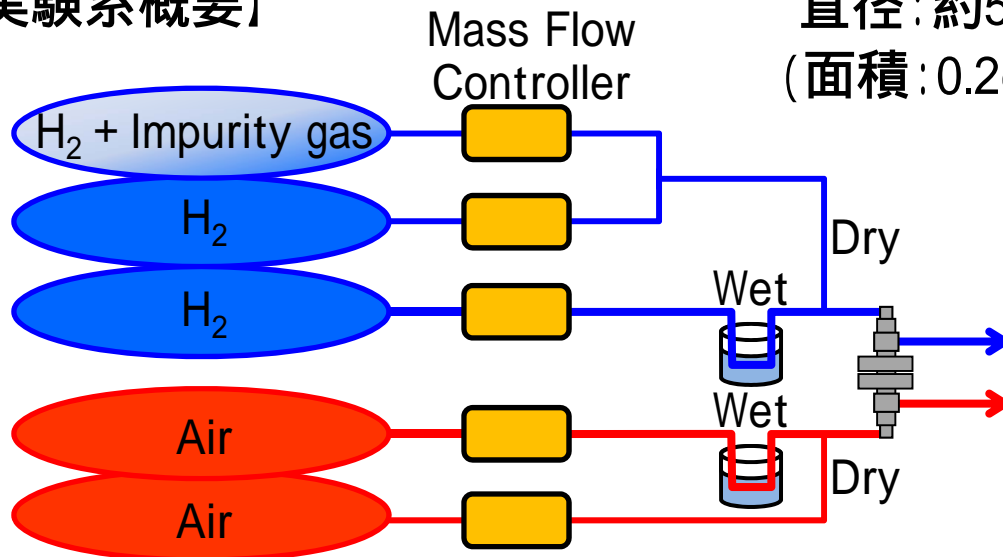
センサーおよび実験系概要

【センサー詳細】

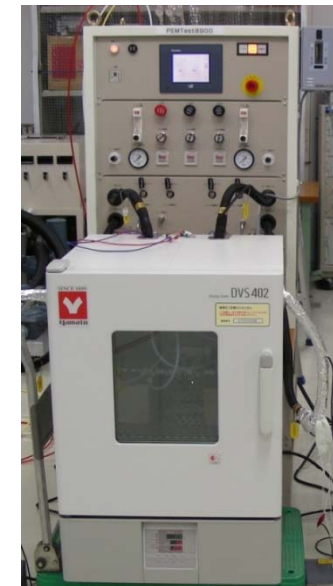
MEA (Membrane Electrode Assembly)



【実験系概要】



実験系模式図



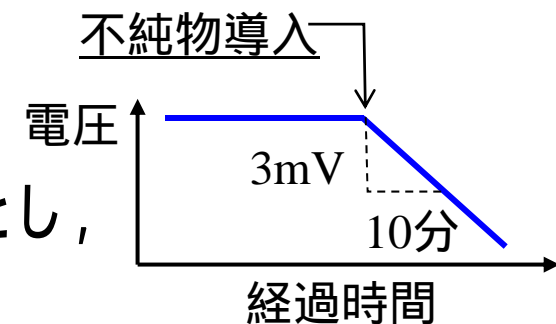
不純物検知性能評価

【評価試験基本条件】

- アノード側(水素燃料導入側)のPt触媒を低担持量にしたもの
- 電極面積 0.2cm^2 , 作動温度 30
- 電流密度 $175\text{mA}/\text{cm}^2$

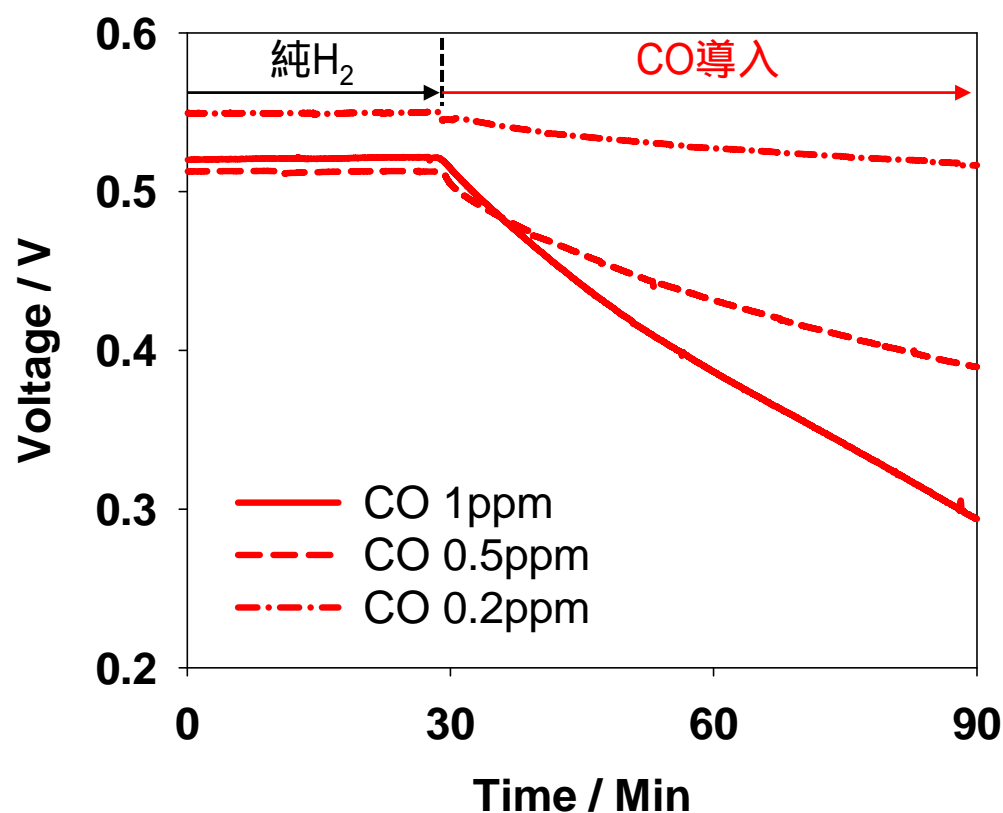
【検知性能に関する評価指標】

不純物導入後10分間の電圧降下が3mV以上
の場合に, その濃度の不純物を『検知可能』とし,
『応答時間が10分間以内』であると判断

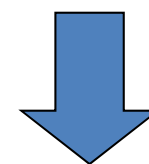


不純物検知性能評価

COに対する検知下限(感度)および応答時間の評価



CO 0.2ppmの電圧降下:
11mV/10min

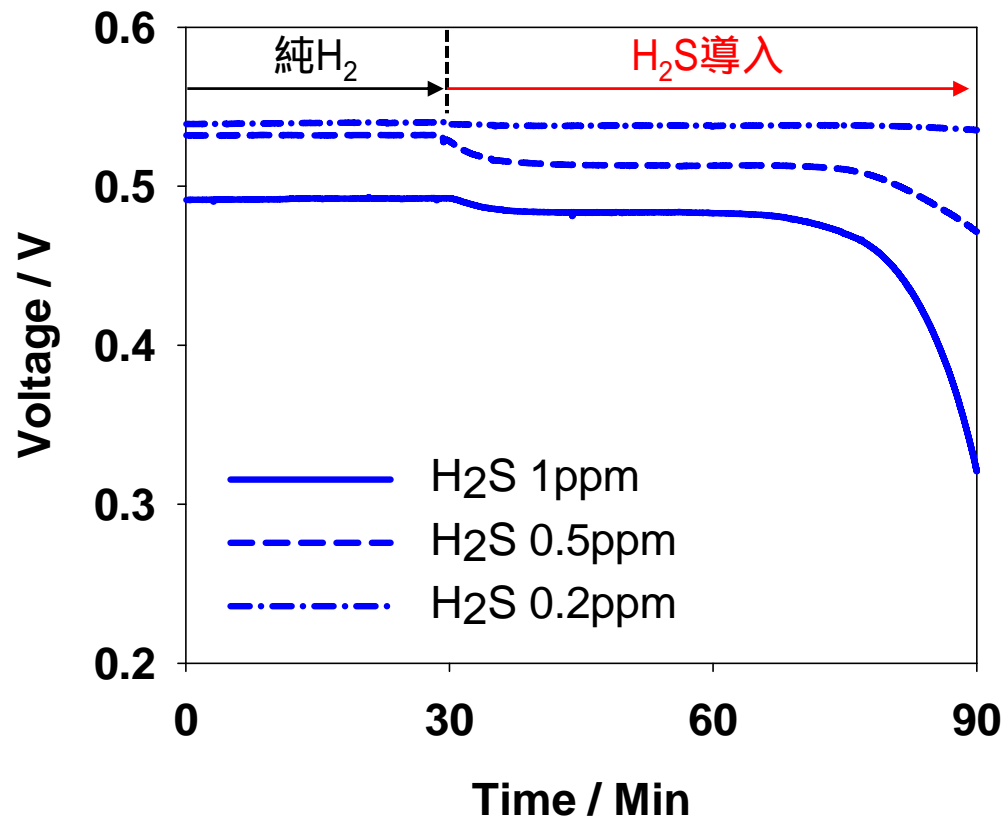


0.2ppmのCOを
10分以内の応答時間で
検知可能

不純物ガス(CO)の濃度依存性評価結果

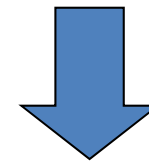
不純物検知性能評価

H₂Sに対する検知下限(感度)および応答時間の評価



H₂S 0.5ppmの電圧降下:
18mV/10min

(H₂S 0.2ppmの電圧降下:
2mV/10min)



0.5ppmのH₂Sを
10分以内の応答時間で
検知可能

不純物ガス(H₂S)の濃度依存性評価結果

不純物検知性能評価

H_2S , NH_3 に対する検知下限 (感度), 応答時間の評価

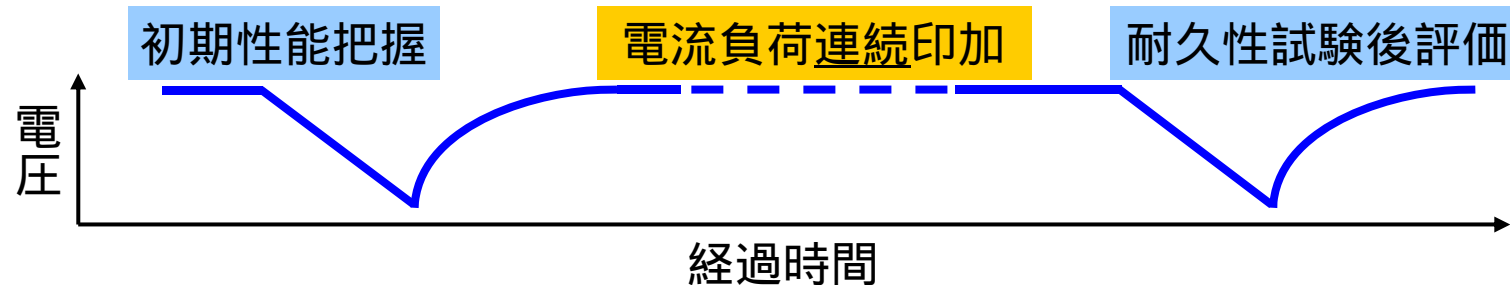
- H_2S
 - 0.5ppm に対して, 18mV/10min の電圧降下
 - 0.5ppm の H_2S を 10 分以内の応答時間で検知可能
 - 触媒担持量低減等の MEA 改良により, さらに低濃度の H_2S を検知できる見通しを得た
- NH_3
 - 2ppm に対して, 13mV/10min の電圧降下
 - 2ppm の NH_3 を 10 分以内の応答時間で検知可能
 - 運転条件の最適化により, さらに低濃度の NH_3 を検知できる見通しを得た

連続および断続使用時の耐久性評価

水素ステーションでの連続使用を想定した耐久性試験
および車載での断続使用を想定した耐久性試験を実施

【試験概要】

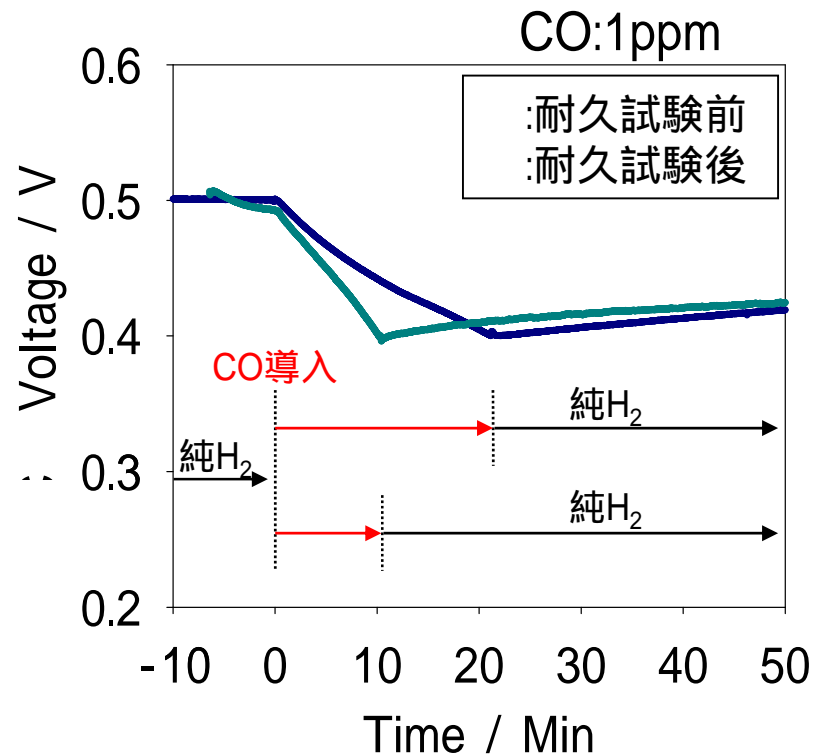
連続運転想定 of 電流負荷連続印加試験 ……約60日間



断続運転想定 of 電流負荷印加・停止試験 ……約800サイクル

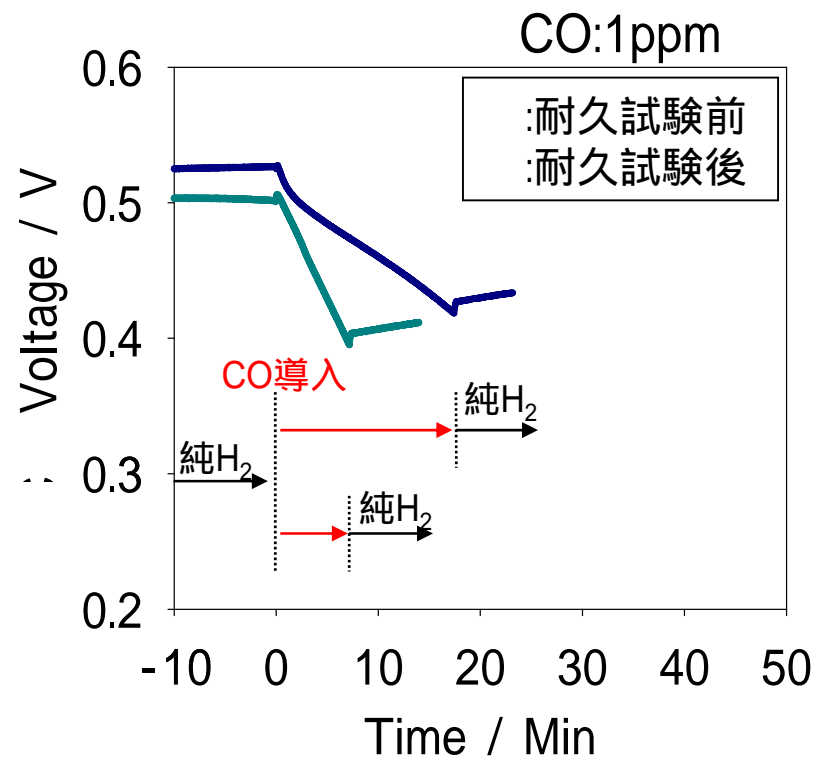


連続使用時の耐久性評価結果



- 約 60日間の耐久試験前後において、被毒に対する検知性能が低下しないことを確認した。
- 電圧降下・回復が繰り返す現象が確認されたが、センサーの劣化と考えられる電圧降下は見られなかった。
- 長期間の耐久性について見通し
が得られた
- 「安定性」の向上が新たな課題
(安定性に関する評価が必要)

断続使用時の耐久性評価結果



- 約800回の起動・停止サイクルを実施した耐久試験前後において被毒検知性能が低下しないことを確認した。
- 起動・停止サイクルによる耐久性試験結果から電圧低下率を試算し、約3年相当(2万回)の耐久性についての見通しが得られた。

NEDOの技術戦略マップによる、
6万回/10年より試算。

開発目標仕様に対する達成度

項目	目標値	現状の成果	評価
検知下限 (感度)	CO : 0.2 ppm H ₂ S : 0.004 ppm NH ₃ : 0.1 ppm	CO : 0.2 ppm H ₂ S : 0.5 ppm NH ₃ : 2 ppm	(見通し) (見通し)
応答時間	10分以内に検知	10分以内に検知	
耐久性	連続: 6ヶ月 (ステーション用)	連続使用: 約60日間	(見通し)
	断続: 3年 (車載用)	断続使用 : 模擬サイクル800回	(見通し)

研究開発成果のまとめと今後の予定

水素燃料適性診断センサーの性能評価において

- ・3種類の不純物(CO, H₂S, NH₃)について検知性能を確認し, 検知感度, 応答時間に対して, 開発目標仕様を達成する(見通しを得る)ことができた。
- ・水素ステーションを想定した連続使用, 車載を想定した断続使用の評価を行い, 耐久性に関する開発目標仕様について達成の見通しが得られた。

【今後の予定】

これまでの検討で明らかになった課題を解決するための取り組みを継続し, センサーの実用化を目指す。

謝辞

- 本開発は、福岡水素エネルギー戦略会議
研究開発支援事業の助成を受けて実施した
ものです。関係各位に感謝致します。