

Validation of Detection Methods for Trace Impurities in Hydrogen Fuel Cells

Feijing Liu

Beijing BCT Technology Ltd., Beijing, 100010, China

Abstract

As the energy carrier of fuel cell vehicles, the quality of hydrogen will directly affect the operation and life of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). Various microtrace impurities in hydrogen will have different effects on fuel cells, among which, industrially produced hydrogen contains impurities such as hydrogen sulfide and carbonyl sulfur, and hydrogen sulfide and carbonyl sulfur will poison the catalyst layer of the fuel cell. The performance of fuel cell energy storage declines, affecting battery life. Hydrogen sulfide is adsorbed on the surface of the fuel cell catalyst, reducing the catalytic activity. Hydrogen sulfide cannot be “shed” after adsorption, and even if the sulfur content is very low, the effect on fuel cell performance is irreversible, which means that the lower the detection limit of hydrogen sulfide, the better. Based on the above conclusions, combined with the current detection standards, this paper discusses and optimizes the application of the detection of trace sulfides in hydrogen fuel cells, which may further improve the detection of impurities in hydrogen fuel.

Keywords

hydrogen fuel cell; trace impurity detection; method validation

氢燃料电池中痕量杂质的检测方法验证

刘斐靖

北京博赛德科技有限公司, 中国·北京 100010

摘要

氢气作为燃料电池汽车的能量载体,其质量的优劣将直接影响质子交换膜燃料电池(PEMFC)的运行和寿命正常与否。氢气中各种微痕量杂质对燃料电池会产生不同的影响,其中,工业生产的氢气中含硫化氢、羰基硫等杂质,硫化氢和羰基硫会使燃料电池催化剂层中毒。燃料电池储能性能衰退,影响电池寿命。硫化氢吸附于燃料电池催化剂的表面,使催化活性降低。硫化氢吸附后无法“脱落”,即使硫含量非常低,对燃料电池性能造成的影响也是不可逆的,这意味着仪器对硫化氢的检出限越低越好。论文基于以上结论,结合现行检测标准,对氢燃料电池中痕量硫化物的检测开展应用讨论及优化,可能会对氢燃料中的杂质检测有进一步的提升空间。

关键词

氢燃料电池;痕量杂质检测;方法验证

1 引言

氢气作为一种重要的工业气体,其制备方法多样,具体选择取决于原料、能量来源、成本和设备情况,以及所需氢气的纯度和用量。电解水制氢是一种利用电能将水分解成氢气和氧气的方法。该方法可以直接获得高纯度的氢气(99.7%以上),但成本较高,主要用于研究领域。水煤气法制氢是利用无烟煤或焦炭与水蒸气在高温下反应生成水煤气,然后通过一系列净化和转化过程,最终得到高纯度的氢气,小型合成氢厂,一般采用此法。蒸汽重整法是目前工业制氢的主要方法之一,该方法通过高温蒸汽与天然气、液

化石油气或煤等原料反应,生成氢气和二氧化碳。通过催化剂的作用,可以同时获得一些其他有用的物质,如甲醇和一氧化碳。蒸汽重整法具有较高的效率和经济性,大型合成氢厂,一般采用此法。

氢燃料电池,是一种通过化学反应来利用氢能的发电装置,工作过程中只生成水,实现了真正意义的零排放。相比传统燃烧燃料的方法,氢燃料电池有着更高的能源转化效率和更低的排放,成为未来环保能源的重要技术之一。氢燃料电池车的工作原理是:水电解的“逆”装置,主要由3部分组成,即阳极、阴极、电解质。其阳极为氢电极,阴极为氧电极。通常,阳极和阴极上都含有一定量的催化剂,用来加速电极上发生的电化学反应。两极之间是电解质。以质子交换膜燃料电池(PEMFC)为例,其工作原理是氢气通过管道或导气板到达阳极,在阳极催化剂的作用下,1个氢

【作者简介】刘斐靖(1986-),女,中国北京人,本科,工程师,从事分析化学研究。

分子解离为2个氢质子,并释放出2个电子,阳极反应为: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 。在电池的另一端,氧气(或空气)通过管道或导气板到达阴极,在阴极催化剂的作用下,氧分子和氢离子与通过外电路到达阴极的电子发生反应生成水,阴极反应为: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$,总的化学反应为: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ 。电子在外电路形成直流电。因此,只要源源不断地向燃料电池阳极和阴极供给氢气和氧气,就可以向外电路的负载连续地输出电能。但是若氢气中含有杂质尤其是硫化氢,就会对电池产生不能恢复的损坏因此,检测氢气中痕量物质是影响氢燃料电池使用寿命的关键因素。

2 执行标准

国家现行标准为 GB/T 37244—2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》,其中规定需要检测总硫、甲酸、甲醛、总烃、氧、氮、二氧化碳、一氧化碳、氨、颗粒物、总卤化物。而总硫的测试标准为 ASTM D7652—2011,甲醛的测试标准为 GB/T 16129—1995,甲酸的测试标准为 ASTM D7653—2018。氢气作为质子交换膜燃料电池(PEMFC)汽车使用的燃料,GB/T37244—2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》中明确规定氢气纯度大于99.97%,各个杂质组分含量限值要求,限值标准中规定单类杂质的最大浓度如下:水(H_2O) $5\mu\text{mol/mol}$ 、总烃(按甲烷计) $2\mu\text{mol/mol}$ 、氧(O_2) $5\mu\text{mol/mol}$ 、氮(N_2)和氩(Ar) $100\mu\text{mol/mol}$ 、二氧化碳(CO_2) $2\mu\text{mol/mol}$ 、一氧化碳(CO) $0.2\mu\text{mol/mol}$ 、总硫(按 H_2S 计) $0.004\mu\text{mol/mol}$ 、甲醛(HCHO) $0.01\mu\text{mol/mol}$ 、甲酸(HCOOH) $0.2\mu\text{mol/mol}$ 、氨(NH_3) $0.1\mu\text{mol/mol}$ 、总卤化合物(按卤离子计) $0.05\mu\text{mol/mol}$ 、最大颗粒物浓度 1mg/kg 。

3 检测要点

3.1 检测统一性

现在还没有成熟的设备可完成甲醛,甲酸,硫化物的同时检测检测。现有检测设备及检测方法检出限高,自动化程度低,操作工作量大,并且单个方法只能分析一类物质,不能实现多类物质的分析。

3.2 提高检出限水平

文中提到即使氢气中含有少量硫化物,对燃料电池性能造成的影响也是不可逆的,因此 H_2S 检出限越低越好。英国国家物理实验室(NPL)致力于氢燃料中各类杂质的分析方法开发^[1],对硫化物和甲醛的分析技术则分别以直接进样的GC-SCD和GC-MS为主。ASTM D7892^[2]中采用预浓缩-GC-MS法测定甲醛,预浓缩400mL时方法检出限可达 1.0nmol/mol ;NPL采用直接进样方式得出甲醛的检出限与限值相当。因此,采用预浓缩进样是提高检出限水平和分析痕量杂质能力的有效途径。

3.3 减少吸附

硫化物、甲醛以及甲酸等杂质的吸附不稳定性,采样容器内表面必须做充分硫钝化处理,以避免杂质损失和样品之间的交叉污染。按照国际标准ISO 19880-1:2020^[3]中规定的步骤对不同纯化工艺的氢气进行采样,采样之前,容器清洗通过抽真空至 0.1kPa 或更低水平,再充入超高压氢气进行重复抽空和加压。采完样应即刻送至实验室分析。

4 方法应用

4.1 实验材料

①硫化物(10种)甲醛和甲酸标气:根据实验需求配置到合适的浓度。

②分析色谱柱:DB-1($105\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 5.0\mu\text{m}$)。

4.2 分析设备

①前处理设备:BCT 970D动态稀释仪,北京博赛德科技有限公司。

BCT 990H预浓缩仪,北京博赛德科技有限公司。

②检测设备:气相色谱-质谱联用仪,配有SCD检测器。

4.3 仪器原理和条件

①BCT 970D动态稀释仪原理:根据泊肃叶定律,采用限流器结合高精度压力控制装置的方式,对气体流量进行控制和调节,实现对样品/标气的稀释,可以增加待测样品的浓度范围和标准曲线的动态范围。

②BCT 990H浓缩仪原理:结合了EPA TO15和HJ 759标准方法对浓缩系统硬件及质控要求,在常规预浓缩仪的基础上进行了硬件改造,适合杂质的痕量分析,可对12种杂质组分的样品检测分析。

③分析仪器条件:柱温(程序升温): 35°C (保持10min) $\rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 250^\circ\text{C}$ (保持10min)。

离子源: 230°C ;四级杆: 150°C 。

扫描方式:选择离子扫描。

4.4 前处理设备结构和功能描述

4.4.1 动态稀释仪

该设备采用动态稀释的原理对标准气体/样品进行稀释,稀释完成的标气/样品可直接进行分析,中间无需存储容器,降低了目标组分的反应机会,提高了稳定性。并且采用音速喷嘴的稀释原理,通过控制喷嘴两端的压力,来实现控制流速的目的,避免使用质量流量计,可实现气体经过的全部管路都经过惰性涂覆,避免交叉污染,防止高沸点物质残留和硫化物,醛酮类物质吸附。可直接和浓缩系统连接,直接稀释样品,满足高浓度样品分析的需求,也可稀释标气,制作标准曲线。

4.4.2 预浓缩仪

可实现不同基质的样品体积测量,如氢气基质、 CO_2 基质等。通过EVC电子体积控制,主机内置真空罐,通过测量内置真空罐在进样前后的压差,从而得到精确的进样体积。

无需质量流量计在体积计量之前的气体平衡过程，对小体积计量更准确。样品流路全部惰性化处理，避免硫化物、甲醛、甲酸等易吸附组分在管线内吸附，保证高的回收率。专用的捕集阱设计，80℃即可完成硫化物、甲醛、甲酸等组分的解析，避免高温导致甲酸等热不稳定组分的分解；捕集阱解析率可达 100%，全部组分无损失转移，提高检出限水平。聚焦阱采用气加热和电加热混合设计，聚焦温度可低至 -196℃，进样模式时采用气加热，升温速率≥ 1000℃ /min，充分保证被测组分瞬间解析，提高整个系统的灵敏度。烘烤系统模式时采用电加热，除节省加热气外，电加热还能提高系统的除杂效率。

4.5 测试结果

所有测试结果详见表 1。

表 1 甲醛、硫化物、甲酸的各指标测试结果

序号 [Ⓔ]	化合物 [Ⓔ]	检出限 (nmol/mol) [Ⓔ]	精密度 (%) [Ⓔ]	回收率 [Ⓔ] % [Ⓔ]	相关系数 R ² [Ⓔ]
1 [Ⓔ]	硫化氢 [Ⓔ]	0.008 [Ⓔ]	7.3 [Ⓔ]	93 [Ⓔ]	0.9994 [Ⓔ]
2 [Ⓔ]	羰基硫 [Ⓔ]	0.001 [Ⓔ]	8.9 [Ⓔ]	102 [Ⓔ]	0.9976 [Ⓔ]
3 [Ⓔ]	甲硫醇 [Ⓔ]	0.006 [Ⓔ]	4.8 [Ⓔ]	99 [Ⓔ]	0.9998 [Ⓔ]
4 [Ⓔ]	乙硫醇 [Ⓔ]	0.010 [Ⓔ]	2.4 [Ⓔ]	100 [Ⓔ]	0.9989 [Ⓔ]
5 [Ⓔ]	二甲硫醚 [Ⓔ]	0.003 [Ⓔ]	4.9 [Ⓔ]	107 [Ⓔ]	0.9996 [Ⓔ]
6 [Ⓔ]	二硫化碳 [Ⓔ]	0.001 [Ⓔ]	2.3 [Ⓔ]	104 [Ⓔ]	0.9997 [Ⓔ]
7 [Ⓔ]	甲基乙基硫醚 [Ⓔ]	0.002 [Ⓔ]	7.9 [Ⓔ]	100 [Ⓔ]	0.9998 [Ⓔ]
8 [Ⓔ]	噻吩 [Ⓔ]	0.001 [Ⓔ]	9.6 [Ⓔ]	103 [Ⓔ]	0.9999 [Ⓔ]
9 [Ⓔ]	二乙硫醚 [Ⓔ]	0.007 [Ⓔ]	6.5 [Ⓔ]	109 [Ⓔ]	0.9979 [Ⓔ]
10 [Ⓔ]	二甲二硫醚 [Ⓔ]	0.001 [Ⓔ]	8.4 [Ⓔ]	105 [Ⓔ]	0.9999 [Ⓔ]
11 [Ⓔ]	甲醛 [Ⓔ]	0.250 [Ⓔ]	1.8 [Ⓔ]	103 [Ⓔ]	0.9991 [Ⓔ]
12 [Ⓔ]	甲酸 [Ⓔ]	20 [Ⓔ]	0.2 [Ⓔ]	108 [Ⓔ]	0.9992 [Ⓔ]

4.5.1 线性范围与标准曲线的建立

用动态稀释装置稀释 10 种硫化物标气浓度分别为 0.2nmol/mol、0.4nmol/mol、0.8nmol/mol、1.6nmol/mol、2.4nmol/mol、3.2nmol/mol、4nmol/mol，稀释甲醛标气浓度分别为 1nmol/mol、2nmol/mol、5nmol/mol、10nmol/mol、20nmol/mol、40nmol/mol、50nmol/mol，稀释甲酸标气浓度分别为 10nmol/mol、20nmol/mol、50nmol/mol、10nmol/mol、20nmol/mol、40nmol/mol、50nmol/mol。通过预浓缩仪 + GCMS+SCD 分析后，12 种物质曲线的相关系数均达到 0.99 以上（甲酸为二次拟合线性）。

4.5.2 方法精密度

选择 12 种物质检出限浓度的 4~5 倍浓度，连续进样 7

次，测得的平均相对标准偏差为精密度，该实验选取 10 种硫化物的浓度为 0.5nmol/mol，甲醛浓度为 4nmol/mol，甲酸浓度为 40nmol/mol。

4.5.3 方法检出限

遵循 HJ 168 中的规定，用可检出浓度的 2~5 倍的标气做重复实验，即可得出标准偏差，按照给定分析方法的全过程进行处理和测试。

计算公式如下：

MDL=T×S

式中：MDL——方法检出限；

T——3.143，常量；

S——标准偏差。

4.5.4 空白加标回收率

12 种痕量杂质组分空白加标回收率均落在 90%~110% 范围以内，加标本底为高纯氮气或氦气，加标浓度：硫化物的浓度为 0.5nmol/mol，甲醛浓度为 4nmol/mol，甲酸浓度为 40nmol/mol。

5 结语

氢气中杂质度分析系统可满足氢气中甲醛，硫化物，甲酸的分析需求，检出限可满足国标中 GB/T37244—2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》中规定限值要求，并低于限值至少 1 个数量级，操作过程捕集阱温度控制，体积计量全部自动化控制，自动化程度高。该系统采用专用阱，克服了填料阱的残留、解析速度慢、载气流速大、被测物质易分解，无法分析甲酸等物质的缺点，实现了单次分析硫化物，甲醛和甲酸多种物质的目的。

参考文献

[1] BROWM A S, VARGHA G M, DOWMEY M L, et al. Methods for the Analysis of Trace-Level Impurities in Hydrogen for Fuel Cell Applications: NPL Report AS 64[R]. Teddington: National Physical Laboratory, 2011.

[2] ASTM International. Standard test method for hydrogen purity analysis using a Continuous Wave Cavity Ring-Down spectroscopy analyzer: ASTM D 7941-14[S]. United States, 2014.

[3] International Standardization Organization, Gaseous hydrogen-Fuelling stations-Part 1: General requirements: ISO19880-1:2020[S]. Switzerland: ISO, 2020.