

大気圧非平衡プラズマによる H₂/N₂/O₂ 系 水素酸化特性とその反応メカニズム

神原 信志 古谷野 文香* 栗山 諒二 守富 寛 (岐阜大学)

刑部 友敬 (小島プレス工業株式会社) 行村 建 (同志社大学)

Characteristics of Hydrogen Oxidation in H₂/O₂/N₂ Gas Mixture by DBD at an Atmospheric Pressure and Thier Reaction Mechanisms

Ayaka KOYANO*, Ryoji KURIYAMA, Shinji KAMBARA, Hiroshi MORITOMI (Gifu University)
Tomotaka OSAKABE, (Kojima Press Kogyo Co) Ken YUKIMURA (Doshisya University)

The removal of hydrogen in off-gas from fuel cells is desired to be safely processed. In the present research, simulated molecular hydrogen gas mixed with oxygen and nitrogen gases was directly removed in an intermittent dielectric barrier discharge (DBD). Hydrogen was oxidized even in a temperature lower than 100 °C. A hydrogen conversion rate of approximately 100% (98.8%) was obtained at a consumed power of 1.2 kW for a gas temperature of 80 °C. Emission of OH radicals was investigated to elucidate reaction mechanisms of hydrogen oxidation in DBD.

キーワード：誘電体バリア放電, 低温プラズマ, 水素酸化, ラジカル, 燃料電池

(Keywords: Dielectric barrier discharge, non-thermal plasma, hydrogen oxidation, radicals, fuel cell)

1. 緒言

水素は化石エネルギーやバイオマス, 廃棄物など多様な炭化水素系資源や太陽エネルギーから製造でき, エネルギー利用においては, 高効率かつ低環境負荷であるという特徴をもつことから, エネルギーキャリアとしての水素利用が有望視されている。自動車交通にかかわるエネルギー・環境問題においても, その解決手段として水素を利用した燃料電池自動車 (FCV) の普及に期待が高まっている[1]。世界の自動車保有台数は, 2000 年時の約 8 億台から 2030 年には 15 億台まで増加すると予想され, 省エネルギーおよび環境負荷低減のための研究開発や法令による種々の規制がなされる一方で, より深刻なエネルギー・環境問題に発展する可能性があり, FCV への期待は大きい。

しかし, FCV の本格的普及においては, 水素に対する十分な安全対策が必要となる。FCV に用いられる固体高分子形燃料電池 (PEFC) では, 水素を過剰に供給し, それを再循環することで水素利用率と発電効率を高めているが, 水素再循環系内に混入する窒素や水などの不純物を除去するために, 時々, それらを系外に排出しなければならない。この排ガスは水素オフガスと呼ばれ, その水素濃度は 90 vol% を超えることもある。水素の爆発範囲は 4–75 % (空気中) と非常に広いため, FCV においては水素オフガスの適切な処理が必要とされる[2,3]。

水素オフガスの処理は, 触媒による燃焼処理[4], 空気による希釈排気[5,6], パーナーを用いる燃焼処理[7]が提案されている。

触媒燃焼法は, 水素を完全燃焼するため安全な処理方法であるが, 白金触媒を使うためコスト面で難がある。また空気希釈方法は, コスト面で優位ではあるが, 水素爆発のリスクは免れない。パーナー燃焼法は水素の完全処理とコストを両立する技術の 1 つではあるが, 燃焼安定性や車載性に難がある。

そこで, 我々は誘電体バリア放電(DBD)による大気圧非平衡プラズマで水素を酸化処理する方法について検討している。この方法は, 装置が小型で単純であること, 触媒を使わないこと, 水素を完全酸化できることから, コスト面, 安全面, 車載性に優れた方法と言える[8-9]。

本研究の最終目的は, 大気圧非平衡プラズマによる実用的な水素酸化処理装置の開発である。これまでに, H₂/O₂/Ar 混合気体での水素酸化特性を調べ, DBD の直接処理で水素を高効率に処理できることとその反応メカニズムを報告した[8]。本報告では, 実際の水素オフガス組成である H₂/O₂/N₂ の混合気体を用いて, 印加電圧, 周波数, 処理時間, ガス温度が水素酸化率や副生成物に及ぼす影響について実験を行った。さらに, 時間分解分光法により反応場の OH ラジカル測定を行い, その挙動を検討した。

2. 装置および実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。反応器は長さ 300 mm の円筒二重管型構造の石英管である。内側には, 高電圧電

極(直径 50 mm, 長さ 275 mm), 外側には接地電極(厚さ 0.2 mm, 長さ 200 mm)を配置した。内管と外管との隙間(gap長)は 1.5mm である。供給ガスは, マスフローコントローラーとガスブレンダーを用いて H₂, O₂, N₂ の混合気体とした。H₂, O₂ の濃度はそれぞれ 2.0 vol%, 19.5 vol% とし, N₂ をベースガスとして実験を行った。実際の FCVs で排出される水素濃度は 90 vol% 以上であるが, 大気中での水素の燃焼限界は約 4 vol% であることから, 安全面を考慮して水素濃度を 2.0 vol% とした。混合気体の当量比は, H₂ + 1/2O₂ → H₂O の反応式から 0.05 とした。また, 混合気体の流量は, 4 L/min とし, この時の滞留時間は約 1.71 s である。反応管の出口で熱電対 (Type K) を用いてガス温度を測定し, ガスクロマトグラフィー (Agilent 3000A) によって H₂, O₂ 濃度を測定した。大気圧非平衡プラズマは, 高周波電源 (ハイデン研究所製, PHF-2KL) を用いて発生させた。

Fig. 2 に分光計測における実験装置の概略図を示す。プラズマ反応器出口部を集光レンズで集光し, 光ファイバーで分光器 (ANDOR 社 SR-303i) の回折格子 (Grating 300 l/mm Blaze 300 nm, 300 l/mm Blaze 500 nm, 1200 l/mm Blaze 300 nm) に入射する。ICCD (ANDOR Technology 製 iStar) により任意の波長の波形を観測した。集光のタイミングは, 高周波電源のパルス電圧とタイミングを同期させるためのシグナルコンバーターを取り付け, オシロスコープでモニターしながらトリガ信号を発生させた。

Fig. 3 に, 高周波電源 (OCS) の正弦波 2 波からなる 2 周期のパルス波形を示す。測定には高電圧プローブ (Tektronix 社製, P6015A) とオシロスコープ (Tektronix 社製 TDS3034B) を用いた。印加電圧 V_{pp} は, 波形のピーク・ピークで定義した。 T_0 は波形保持時間, T_1 はパルス間隔である。周波数 R_R は T_1 の逆数とした。

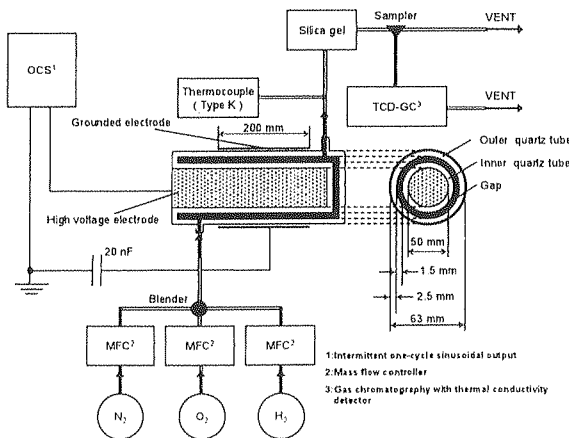


図 1 DBD 水素酸化実験装置

Fig.1 Experimental setup of the DBD reactor for hydrogen oxidation.

実験条件を Table 1 に示す。Condition I では, 印加電圧, 周波数, プラズマで消費される電力を変えることによって

基本的な特性を調べた。Condition II では, 電力を 0.2, 0.3, 0.6, 0.9 kW にそれぞれ固定して周波数, 印加電圧を変えて水素酸化に対する消費電力の影響を調べた。なお, 水素転換率は次式のように定義した。

$$X_h, \% = \frac{[H_2]_i - [H_2]_o}{[H_2]_i} \times 100 \quad (1)$$

ここで, $[H_2]_i$ は入口の水素濃度, $[H_2]_o$ は出口の水素濃度である。

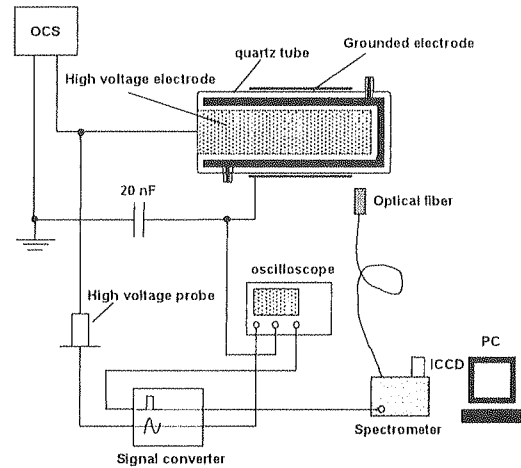


図 2 OH ラジカル計測時の実験装置図

Fig.2 Experimental setup for spectrometry of OH radical.

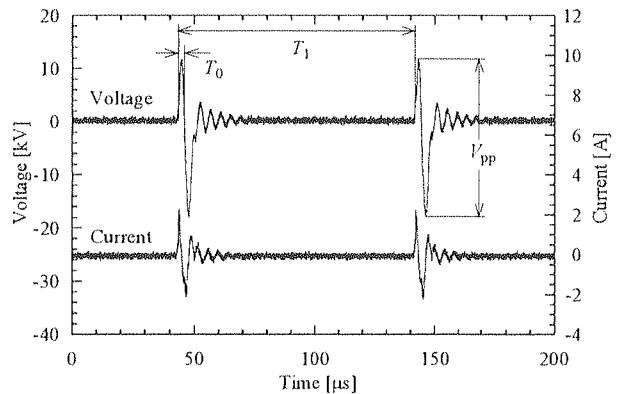


図 3 印加電圧および電流の波形

Fig. 3 Waveform of the applied voltage and the current. (Flow rate of N₂ gas = 4 L/min, V_{pp} = 30 kV, I = 4.5 A, R_R = 10 kHz, T_0 = 10 μs)

表 1 実験条件

Table 1 Experimental conditions

Condition	V_{pp} [kV]	R_R [kHz]	P [kW]
I	17.5, 30, 37.5	7, 10, 15	0.05 - 1.23
	30	2.1 - 7.8	0.2
	30	4.7 - 14.4	0.3
II	30, 32.5, 35	7.4 - 33.6	0.6
	30	15.9 - 49.6	0.9

3. 実験結果

(3.1) 水素酸化の基本特性

Fig.4は、 $R_R = 10$ kHz, $V_{pp} = 37.5$ kVとしたとき(電力0.85 kW)の処理時間 t [s]に対する排ガス中の水素および酸素の濃度, ガス温度, 水素転換率の変化である。2.0 vol%の水素は880 sで0.03%になり(水素転換率 $X_h = 98.5$ %), $H_2/O_2/N_2$ の混合気体であってもDBDにより水素の酸化処理が可能であることがわかった。

一方, 反応器出口のガス温度に着目すると, プラズマ点灯からの時間経過に対し比例的に上昇している。これは, 高電圧電極に発生したジュール熱が石英ガラスや排ガスに伝熱したためであると考えられる。ガス温度の上昇につれて水素転換率も上昇しているようである。

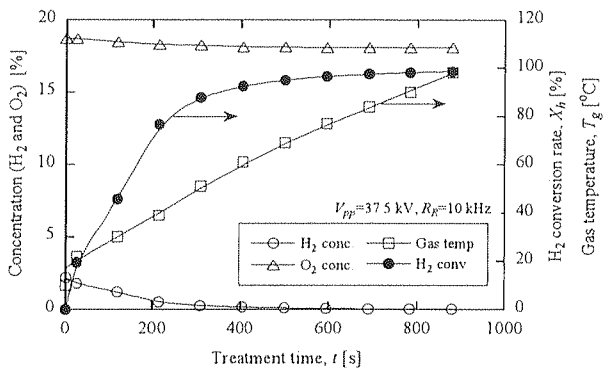


図4 DBD直接処理による水素酸化特性

Fig.4 Fundamental characteristics of hydrogen oxidation in direct treatment by the DBD.

(3.2) 印加電圧とガス温度の影響

Fig.5に $R_R = 15$ kHz, ガス温度20–80°Cのときの印加電圧に対する水素転換率の変化を示す。これより, 印加電圧およびガス温度の上昇によって水素転換率は急激に上昇することが分かる。

Table 2は水素の酸化反応に関する19の素反応式を示したが, 印加電圧の増加にともないHラジカルおよびOラジカルが増加することで水素酸化反応が進むこと, またガス温度が増加することでも水素酸化反応が進むことがシミュレーションにより確認されている[9]。すなわち, HラジカルとOラジカルの増加により, R1とR2の反応が促進されOHラジカルを生成し, OHラジカルはR3+R4+R5+R15+R19によりH₂Oを生成する。また, ガス温度は特にHラジカルとOラジカルの生成量に影響する。

(3.3) 投入電力による整理

Fig.6に, Table 1に示したすべての条件における水素転換率の変化を投入電力に対してプロットした。パラメータはガス温度である。水素転換率は投入電力とガス温度で制御できることがわかる。

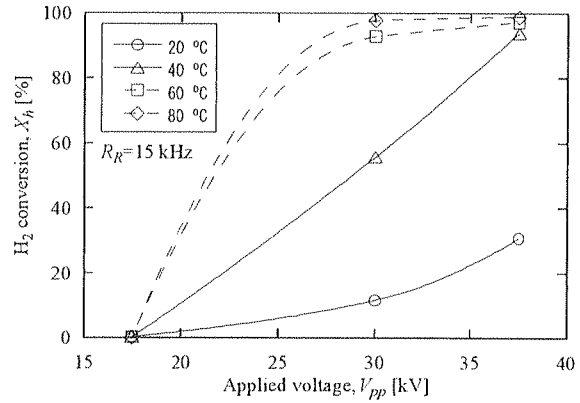


図5 印加電圧およびガス温度の影響

Fig.5 Effect of applied voltage and exhaust gas temperature on hydrogen conversion.

表2 水素の酸化反応に関する19の素反応式

Table 2 Nineteen elementary reactions for hydrogen oxidation.

No	Reaction	A_j	B_j	E_j
R1	$H + O_2 = O + OH$	$5.1 \cdot 10^{16}$	-0.82	16510
R2	$H_2 + O = H + OH$	$1.8 \cdot 10^{10}$	1.0	8830
R3	$H_2 + OH = H_2O + H$	$1.2 \cdot 10^{09}$	1.3	3630
R4	$OH + OH = H_2O + O$	$6.0 \cdot 10^{08}$	1.3	0
R5	$H + OH + M = H_2O + M^*$	$7.5 \cdot 10^{23}$	-2.6	0
R6	$O_2 + M = O + O + M$	$1.9 \cdot 10^{11}$	0.5	95560
R7	$H_2 + M = H + H + M^b$	$2.2 \cdot 10^{12}$	0.5	92600
R8	$H_2 + O_2 = OH + OH$	$1.7 \cdot 10^{13}$	0.0	47780
R9	$H + O_2 + M = HO_2 + M^c$	$2.1 \cdot 10^{16}$	-1.0	0
R10	$H + O_2 + O_2 = HO_2 + O_2$	$6.7 \cdot 10^{19}$	-1.42	0
R11	$H + O_2 + N_2 = HO_2 + N_2$	$6.7 \cdot 10^{19}$	-1.42	0
R12	$HO_2 + H = H_2 + O_2$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.0	700
R13	$HO_2 + H = OH + OH$	$2.5 \cdot 10^{14}$	0.0	1900
R14	$HO_2 + O = OH + O_2$	$4.8 \cdot 10^{13}$	0.0	1000
R15	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0.0	1000
R16	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$2.0 \cdot 10^{12}$	0.0	0
R17	$H_2O_2 + M = OH + OH + M$	$1.2 \cdot 10^{17}$	0.0	45500
R18	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	$1.7 \cdot 10^{12}$	0.0	3750
R19	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	1800

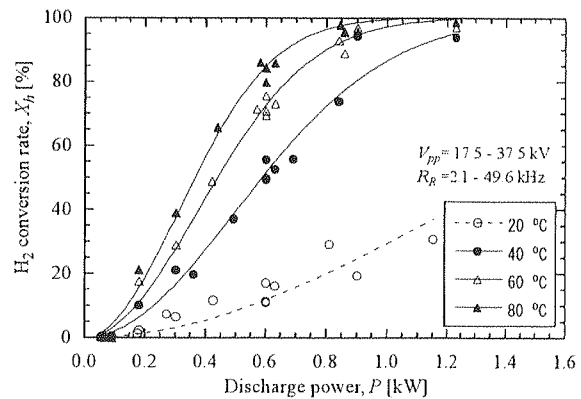


図6 消費電力に対する水素転換率

Fig.6 Hydrogen conversion rate at different gas temperatures as a function of the discharge power.

3.4) 副生成物

Fig.4 から Fig.6 の結果は、これまでに報告した $H_2/O_2/Ar$ 混合ガスでの結果[8]に類似している。実際の水素オフガス組成である $H_2/O_2/N_2$ の混合ガスを用いた水素酸化処理において、 $H_2/O_2/Ar$ 混合ガスでの結果と最も異なる点は N_2 を起因とする N ラジカルと O_2 または O ラジカルとの反応による NO_x や N_2O の生成である。DBD により水素を完全処理できたとしても、 NO_x を生成してしまつては問題解決には至らない。

Fig. 7 には、Table 1 に示した条件とは異なるが、流量 8 L/min, 当量比 1.0 の時の水素および酸素濃度, 反応器出口ガス温度, 水素転換率, そして NO 生成濃度の経時変化を示した。 NO 生成濃度の変化は単調ではないが、最大 106 ppm を生成した。

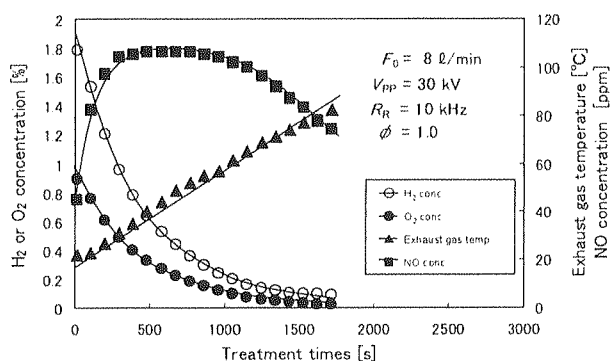


図7 $H_2/O_2/N_2$ の混合ガスの DBD 処理による NO_x の生成
Fig.7 NO formation under hydrogen oxidation in direct treatment by the DBD.

単純に考えれば、生成する NO 濃度は、酸素濃度または酸素ラジカル濃度に依存する。しかし、ここでは水素ラジカルや水素分子も存在するため、酸素ラジカルは反応速度の速い水素ラジカルと水素分子によって迅速に消費されるであろう (Table 2, R1 & R2)。これより、過剰な酸素分子が一酸化窒素の生成の要因であると推定される。そこで、投入した水素 (2.0 vol%) を酸化するために必要な理論酸素量の比率の逆数、すなわち当量比を変化させて実験を行った。

Fig.8 は、当量比に対する NO 生成濃度の変化をガス温度をパラメータとして示した。当量比 $\phi = 1.0$ で理論酸素量, 1.0 未満で過剰酸素, 1.0 以上で不足酸素雰囲気となる。当量比の増加にともない NO 生成濃度は減少し、 $\phi = 2.0$ では NO 濃度はわずか 3-5 ppm となった。

したがって、DBD による水素の酸化処理装置では、当量比が大きな条件とし、いくつかの反応器を直列につないで処理する方法が有効と考えられる。

4 結言

燃料電池自動車の水素オフガスを安全、安価に処理する

装置を開発するために、大気圧非平衡プラズマによる水素酸化の挙動を $H_2/O_2/N_2$ 混合ガスを用いて調べた。この方法では、80°C 程度の低温で水素をほぼ完全に酸化することが可能である。投入電力およびガス温度の増加に伴って水素転換率は上昇した。ガス温度 80°C の時、投入電力 1.2 kW で水素転換率は 98.8 %であった。

DBD による水素酸化の反応メカニズムは、19 の素反応から説明できる。DBD で生成された H ラジカルおよび O ラジカルを起因とする OH ラジカルが水素酸化に重要な役割を果たしていることがシミュレーションにより推定された。分光計測により OH ラジカルの挙動が確認された。

$H_2/O_2/N_2$ 混合ガスでの水素酸化処理では、副産物として一酸化窒素が生成することがわかった。一酸化窒素の生成には酸素濃度が強く影響し、当量比を 2.0 にすると一酸化窒素の生成は見られなくなった。

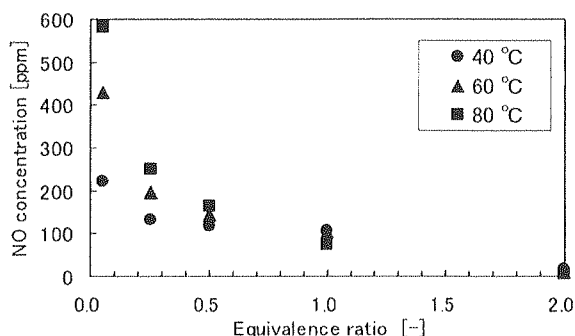


図8 NO 生成濃度に及ぼす当量比の影響
Fig.8 Effect of equivalence ratio on NO concentration at various exhaust gas temperature.

文 献

- 1) Arakawa, H., *J. Jpn. Inst. Energy* **85** (2006) 757-761 [in Japanese]
- 2) J. Romm, *Energy Policy* **34** (2006) 2609-2614.
- 3) S. Kawatsu, *J. of Jpn. Inst. of Energy* **82** (2003) 180-184 [in Japanese]
- 4) Sanyo Electric Co. Ltd., *Tokkyo Kokai Koho*, 5-14460 (1991) [in Japanese]
- 5) Toyota Motor Co. Ltd., *Tokkyo Kokai Koho*, 2005-108805 (2005) [in Japanese].
- 6) Honda Motor Co. Ltd., *Tokkyo Kokai Koho*, 2005-116255 (2005) [in Japanese].
- 7) Sanyo Electric Co. Ltd., *Tokkyo Kokai Koho*, 10-162849 (1998) [in Japanese].
- 8) T. Osakabe, S. Kambara, R. Kuriyama, A. Koyano, K. Yukimura, H. Montomi, *J. Comb. Soc. Japan* **50** (2008) 136-144 [in Japanese].
- 9) S. Kambara, R. Kuriyama, T. Osakabe, K. Yukimura, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 6792-6799.

原稿受付日

平成 20 年 11 月 18 日