

大気圧非平衡プラズマによる燃料電池水素オフガスの酸化特性

古谷野 文香* 神原 信志 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)

Oxidation Mechanisms of Hydrogen Off-gas from Fuel Cells by Atmospheric
Non-equilibrium Plasma

Ayaka KOYANO*, 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 consumes power of 1.2 kW for a gas temperature of 80°C. When oxygen concentration was increased, NO was obtained as a by-products. But NO was reduction by increase of equivalence ratio. Their reaction mechanism was investigated at simulation with elementary reactions of H/O systems.

キーワード：誘電体バリア放電, 水素酸化, ラジカル, 燃料電池

(Keywords: Dielectric barrier discharge, 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。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 % (空气中) 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^(1,2)。

水素オフガスの処理は、触媒による燃焼処理、空気による希釈排気、バーナーを用いる燃焼処理が提案されている。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。バ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^(3,4)。

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、 $H_2/O_2/Ar$ 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⁽³⁾。

本報告では、実際の水素オフガス組成である $H_2/O_2/N_2$ 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。

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、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。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、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。

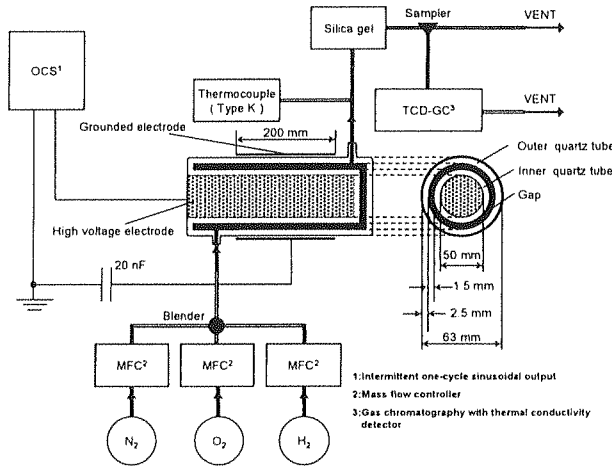


図 1 DBD 水素酸化実験装置

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, 流量を変えることによって基本的な特性, エネルギー密度を調べた。Condition II では、酸素濃度を変えることによって当量比の影響を調べた。

なお、水素転換率は次式のように定義した。水素希薄条件である当量比 $\phi \leq 1.0$ のときは(1)式を、水素過剰濃度条件である当量比 $\phi > 1.0$ の場合は(2)式を用いた。

$$X_h, \% = \frac{[H_2]_{in} - [H_2]_{out}}{[H_2]_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$X_h, \% = \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[O_2]_{in}} \times 100 \quad (2)$$

ここで, $[H_2]_{in}$, $[O_2]_{in}$ は入口の水素及び酸素濃度, $[H_2]_{out}$, $[O_2]_{out}$ は出口の水素及び酸素濃度である。

次に、エネルギー密度 E_d は(3)式のように定義した。ここで, P は投入電力[kW], V は DBD 領域の反応器体積[cm³], θ は DBD 領域における模擬ガスの反応器内滞留時間[s]である。

$$E_d = \frac{1000 \cdot P}{V} \times \theta \quad (3)$$

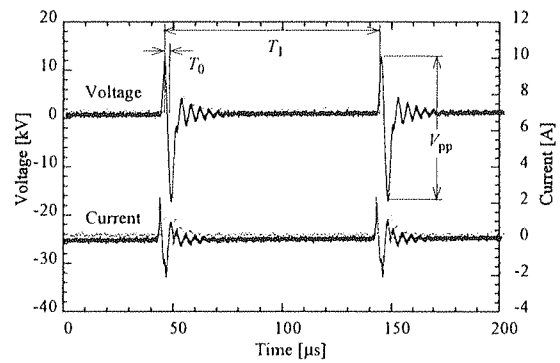


図 2 印加電圧および電流の波形

Fig 2 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	I	II
Voltage, V_{pp} [kV]	25, 30, 32	30
Frequency, R_R [kHz]	7, 10, 15	10
Discharged Power, P [kW]	0.26 - 0.68	0.47 - 0.52
Gas Temperature [°C]	25 - 80	25 - 80
Total gas flow rate(N ₂ balance) [l/min]	4, 8, 12	8
Residence time [s]	0.19 - 0.67	0.28 - 0.33
H ₂ concentration [vol%]	2.0	2.0
O ₂ concentration [vol%]	1.0	20, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5
Equivalence ratio, ϕ [-]	1.0	0.05, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0

3. 実験結果

(3.1) 水素酸化の基本特性

Fig.3 は, $R_R = 10$ kHz, $V_{pp} = 30$ kV としたときの処理時間に対する排ガス中の水素, 酸素および一酸化窒素の濃度, ガス温度, 水素転換率の変化である。2.0 vol% の水素は 1700 s で 0.09 vol% になり (水素転換率 $X_h = 96\%$), 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。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。

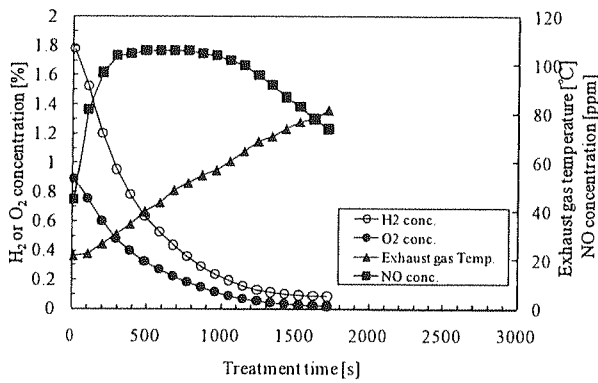


図3 DBD 直接処理による水素酸化特性
Fig.3 Fundamental characteristics of hydrogen oxidation in direct treatment by the DBD.

(3.2) エネルギー密度の影響

Fig.4 に、Table 1 に示した Condition I の条件における水素転換率の変化をエネルギー密度に対してプロットした。パラメータはガス温度である。これより、エネルギー密度の増加によって水素転換率は急激に上昇することが分かる。これは、エネルギー密度の増加によって水素及び酸素ラジカルの生成量が増加し、水素酸化反応を促進させたためであると考えられる。また、温度の上昇においても水素転換率が増加しており、こちらも水素酸化反応が促進されたためであると考えられる。

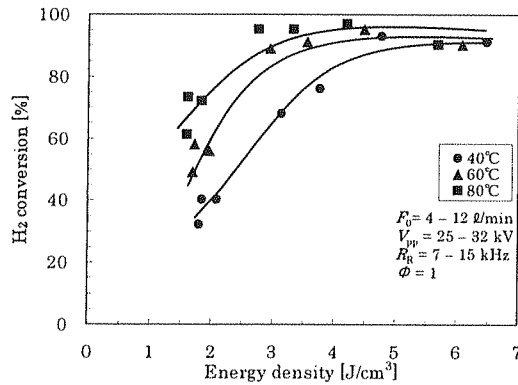


図4 エネルギー密度およびガス温度の影響
Fig.4 Effect of energy density and exhaust gas temperature on hydrogen conversion.

(3.3) 副生成物

本実験は窒素をベースガスとしているため副生成物として NO 及び N₂O が生成される。過剰な酸素分子が窒素酸化物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%) を酸化するの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.5 は、当量比に対する NO 及び N₂O 生成濃度の変化、また水素転換率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

以上で酸素不足雰囲気である。当量比の増加にともない水素転換率は増加し、NO 及び N₂O 生成濃度は減少した。 $\phi = 2.0$ では NO 濃度はわずか 5 ppm, N₂O 濃度は 9 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。

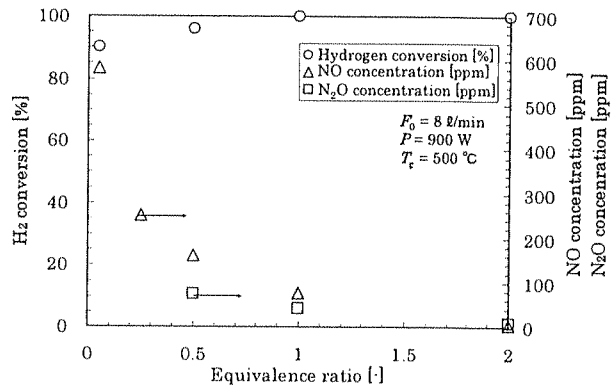


図5 H₂/O₂/N₂ の混合ガスの DBD 処理による NO_x の生成
Fig.5 Effect of equivalence ratio in experiment.

4. 素反応解析

(4.1) 素反応式と計算方法

水素燃料燃焼における水素酸化の速度論的研究は多く行われている。中でも幅広い燃焼条件に適用できる Li らのメカニズム⁽⁵⁾ を、また、NO_x 生成の素反応計算には Glarborg のメカニズム⁽⁶⁾ を使い、更に O₃ の素反応式⁽⁷⁾ を組み合わせて DBD 内の水素酸化と NO_x 生成に関し素反応計算を行った。計算には、汎用の化学反応解析ソフトウェアである CHEMKIN-PRO を使用した。反応器モデルには完全混合反応器(PSR)を用い、初期条件に水素、酸素及び窒素ラジカルの濃度を与えた。種々のラジカル濃度の推算は、Penetrante ら⁽⁸⁾ によって提案された G-Value(100 eV あたりに生成するラジカルの個数)を用いて行った。

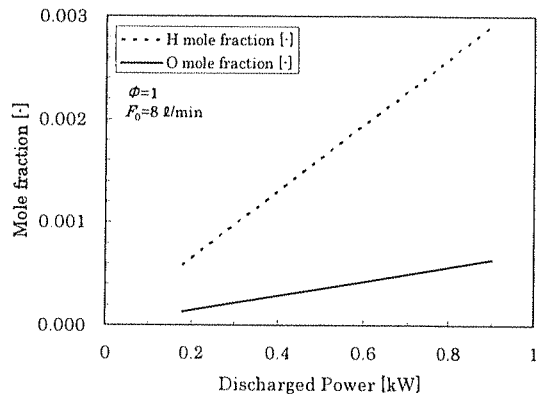


図6 電力に対するラジカル生成濃度
Fig.6 Estimated H and O radical mole fractions at various discharge powers.

Fig.6に、DBDへの投入電力に対するHまたはOラジカルの生成モル分率の計算結果を示す。投入電力の増加によって各ラジカルの生成量は増加する。この推算値を初期値として与え、水素酸化とNOx生成について計算解析を行った。

(4.2) 解析結果

Fig.7に $\phi = 1.0$, $F_0 = 8 \text{ l/min}$, $P = 180 - 900 \text{ W}$ における水素転換率の計算結果を示す。温度上昇、電力の増加によって水素転換率が増加し、Fig.4の傾向を説明できる。ただし、実験と計算では、反応温度が大きく異なる。実験では、DBD反応器出口ガス温度を測定しており、これはDBD反応場の温度よりも低いことが十分予想される。Nozakiら⁽⁹⁾は、非平衡プラズマによるメタン改質反応場の温度は 300°C 近く上昇することを示していることから、本実験での反応場の温度もまたFig.7のような温度に近くなっているかもしれない。

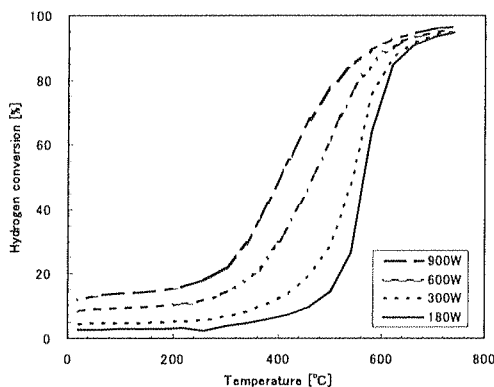


図7 水素転換率に対するガス温度及び電力の影響

Fig.7 Simulation result of hydrogen oxidation in the DBD.

(4.3) 副生成物

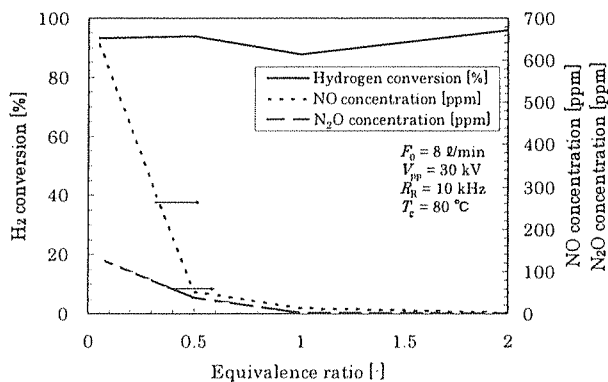
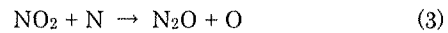
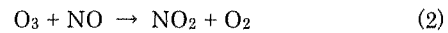
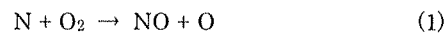


図8 当量比に対するNOxの生成及び水素転換率

Fig.8 Effect of equivalence ratio in simulation.

Fig.8に $F_0 = 8 \text{ l/min}$, $P = 900 \text{ W}$, $T_g = 500^\circ\text{C}$ における当量比に対する水素転換率及びNO, N_2O 生成濃度の変化を示す。NO, N_2O の生成について実験結果(Fig.5)計算結果

は同じ傾向を示すことがわかった。感度解析によって、主要な反応メカニズムを調べると以下の素反応がNO, N_2O の生成に重要であることが明らかとなった。



当量比が高い場合、酸素不足雰囲気であるため、(1)式の O_2 が少なくなりNOの生成が抑制される。また同時に O_3 の生成も減少するため、(2)及び(3)式による N_2O 生成も抑制されたと考えられる。

5 結言

燃料電池自動車から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 $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合ガスを用いて調べた。この方法では、反応器出口温度 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。

$\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合ガスでの水素酸化処理では、副生成物としてNOが生成した。NO及び N_2O 生成には酸素濃度が強く影響し、当量比を2.0にするとNO及び N_2O 生成は見られなくなった。

DBDによる水素酸化の反応機構を考察するために、水素及び酸素ラジカルの生成量を推定し、LiらとGlarborgら更に O_3 に関する素反応メカニズムを組み合わせ、完全混合反応器モデルで計算解析を行った。温度および投入電力の増加によって水素転換率は上昇し、一方、当量比の増加はNO及び N_2O の生成が抑制されることが素反応計算で得られた。

謝辞 本研究は財団法人東海産業技術振興財団による助成を受けて行われた。ここに謝意を表する。

文 献

- (1) J. Romm: *Energy Policy* 34 (2006) 2609-2614.
- (2) S. Kawatsu: *J. of Jpn. Inst. of Energy* 82 (2003) 180-184 [in Japanese].
- (3) T. Osakabe, S. Kambara, R. Kuriyama, A. Koyano, K. Yukimura, H. Moritomi, *J. Comb.Soc. Japan* 50 (2008) 136-144 [in Japanese].
- (4) S. Kambara, R. Kuriyama, T. Osakabe, K. Yukimura, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6792-6799.
- (5) Li, J., Zhao, Z., Kazakov, A., Dryer, F., *Int.J.Chem.Kinetics* 36: 566-575(2004).
- (6) P. Glarborg, M. U. Alzueta, K. Dsm-Johansen, J. A. Miller: *Combust Flame* 115 (1998).
- (7) A. M. Starik and N. S. Titova, *Technical Physics*, 46, 929-940 (2001).
- (8) Penetrante, B. M., *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Springer-Verlag, Berlin GDR, 65-89(1993).
- (9) Nozaki, T., Unno, Y., Miyazaki, Y., Okazaki, K., *J.Phys.D:Appl.Phys.* 34:2504-2511.