

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-188316

(P2018-188316A)

(43) 公開日 平成30年11月29日(2018.11.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 3/04 (2006.01)	CO1B 3/04 B	4D006
CO1B 3/56 (2006.01)	CO1B 3/56 Z	4G140
BO1D 53/22 (2006.01)	BO1D 53/22	5H127
HO1M 8/0606 (2016.01)	HO1M 8/06 R	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2017-89366 (P2017-89366)
 (22) 出願日 平成29年4月28日 (2017.4.28)

(71) 出願人 304019399
 国立大学法人岐阜大学
 岐阜県岐阜市柳戸1番1
 (71) 出願人 000253075
 澤藤電機株式会社
 群馬県太田市新田早川町3番地
 (74) 代理人 110000659
 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
 (72) 発明者 神原 信志
 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内
 (72) 発明者 三浦 友規
 群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内

最終頁に続く

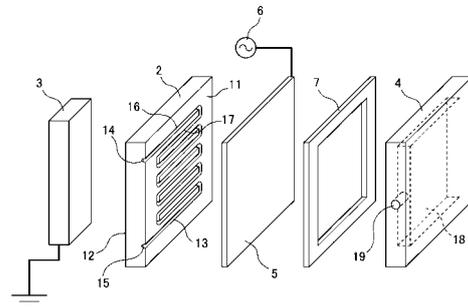
(54) 【発明の名称】 水素生成装置

(57) 【要約】

【課題】水素の生成量を容易に制御することができ、高純度の水素を高効率で生成可能な水素生成装置を提供する。

【解決手段】水素生成装置1は、誘電体2と、電極3と、水素分離膜5と、高電圧電源6とを備えている。誘電体2は、原料ガス流路13が連続する溝として形成されている第一の面11と、第一の面11に対して略平行な第二の面12とを有する平板状の誘電体である。誘電体2の第二の面12に対向して電極3が配置され、誘電体2の第一の面11側に水素分離膜5が配置される。水素分離膜5は、原料ガス流路13の開口部を被覆する。高電圧電極6は、電極3または水素分離膜5に電力を供給して放電を発生させる。電極3と水素分離膜5とは誘電体2に対して非対称な位置に配置されている

【選択図】図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

原料ガス流路が連続する溝として形成されている第一の面と、前記第一の面に対して略平行な第二の面とを有する平板状の誘電体と、

前記誘電体の前記第二の面に対向して配置される電極と、

前記誘電体の前記第一の面側に配置されて、前記原料ガス流路の前記溝の開口部を被覆する水素分離膜と、

前記水素分離膜または前記電極に電力を供給して放電を発生させる高電圧電源と、を備えており、

前記電極と前記水素分離膜とが前記誘電体に対して非対称な位置に配置されていることを特徴とする水素生成装置。

10

【請求項 2】

前記水素分離膜が、前記誘電体の前記第一の面全体を被覆しており、

前記電極が前記第二の面に対向する部分の面積は、前記水素分離膜の面積の 1% 以上 60% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の水素生成装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水素生成装置に関する。特に、水素の収率が高く、水素の生成量を容易に制御することができる水素生成装置に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

高純度の水素を生成し、燃料電池等に安定供給する技術が求められている。水素を生成する方法としては、たとえば炭化水素ガスを水蒸気改質する方法が知られている。しかし炭化水素の水蒸気改質では、原料に対して水蒸気のモル比が低くなったときに炭素が析出して触媒が失活するという問題がある。このため、水素の生成量に対応して工程条件を厳しく管理する必要がある。

【0003】

発明者らは、アンモニアを放電によりプラズマとして水素を生成する方法および装置を発明し、特許文献 1 として開示した。特許文献 1 には、プラズマ反応器と、高電圧電極と、接地電極とを備えている水素生成装置を開示している。特許文献 1 の水素生成装置は、水素分離膜が高電圧電極として機能しており、常温大気圧の条件下で、水素分離膜が接地電極との間で誘電体バリア放電し、供給されたガスに含まれるアンモニアをプラズマとすることによって高純度の水素を生成する。特許文献 1 の水素生成装置は、対向している高電圧電極と接地電極との間で放電して原料ガスがプラズマ状態になるため、プラズマ化している原料ガスの体積は、電極同士が対向している部分の体積と実質的に同じとなる。

30

【0004】

特許文献 1 のプラズマ放電を利用した水素生成装置では、円筒形の反応容器内の原料を均一にプラズマ化するための電力を、反応容器の容量に従って増加させる必要があった。大型の反応容器では、小型の反応容器よりもむしろエネルギー効率が悪くなることもあり、水素の大量生産が必要となったときに、水素の収率が低くなるおそれがあった。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2014 - 70012 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明はかかる現状に鑑みてなされものであって、水素の生成量を容易に制御することができ、しかも高純度の水素を常時高収率で生成可能な水素生成装置を提供することを解

50

決すべき課題としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の水素生成装置は、誘電体と、電極と、水素分離膜と、高電圧電源とを備えている。誘電体は、原料ガス流路が連続する溝として形成されている第一の面とこの第一の面に対して略平行な第二の面とを有する平板状の誘電体である。電極は誘電体の第二の面に対向して配置され、水素分離膜は誘電体の第一の面側に配置されて原料ガス流路の溝の開口部を被覆する。高電圧電源は、水素分離膜または電極に電力を供給して放電を発生させる。本発明の水素生成装置は、電極と水素分離膜とが前記誘電体に対して非対称な位置に配置されていることを特徴とする。

10

【0008】

本発明の水素生成装置は、誘電体上に原料ガス流路が溝として形成されており、溝の開口部を覆うように水素分離膜が配置されている。水素分離膜と、この水素分離膜に対して誘電体を挟んで対向する電極のどちらかに電力が供給されることで原料ガス流路内で放電が発生し、原料ガスがプラズマとなり、水素が生成する。

【0009】

本発明の水素生成装置は、水素分離膜が誘電体の前記第一の面全体を被覆していることが好ましい。さらに、電極の第二の面に対向する部分の面積は、水素分離膜の面積の1%以上60%以下であることが好ましい。

【発明の効果】

20

【0010】

水素分離膜と電極との間の放電による原料ガスのプラズマ化によって、原料ガス流路で生成した水素は、原料ガス流路の開口部を覆う水素分離膜を透過して原料ガスから分離される。原料ガスの水素への分解と、生成した水素の原料ガスからの分離を効率よく行うことができ、高収率で水素ガスを生成することができる。

【0011】

本発明の水素生成装置は、水素分離膜と電極とが誘電体に対して非対称に配置されている。これにより、放電によるプラズマが、電極を起点にして電極の対向していない原料ガス流路の上流から下流に広がり、プラズマの発生する領域が拡大する。

【0012】

30

本発明の水素生成装置の誘電体は、原料ガスの流路である溝の断面形状、原料ガス流路の全長、水素分離膜との接触面積、原料ガスの供給速度、印加電圧に加えて、電極の配置を適宜変更することで、水素の生成量を制御することができる。

【0013】

本発明の水素生成装置は、原料ガスの流れがある状態で、原料ガスのプラズマを効率的に発生させて水素生成量を制御することができる。

【0014】

本発明の水素生成装置は、水素分離膜と対向している電極を水素分離膜よりも小さくし、電極が誘電体に対向している面積を水素分離膜の面積の1%~60%とすることで、水素分離膜と電極間の静電容量を小さくし、少ない電力でプラズマを生成することができ、高電圧電源の省電力化を図ることができる。

40

【0015】

本発明の水素生成装置は、水素分離膜と対向している電極の面積が水素分離膜の面積よりも小さいにもかかわらず、原料ガス流路全体に対して、原料ガスがプラズマ化している部分の割合は大きくなる。プラズマ化している面積が大きいことで、アンモニアの分解が進み、アンモニアが分解して生成した水素分子が水素原子になっている割合が多くなる。この結果、水素生成量の制御および大容量化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本発明の実施例に従った水素生成装置を模式的に示す斜視図である。

50

【図2】図2は、本発明の実施例に従った水素生成装置の分解斜視図である。

【図3】図3は、本発明の実施例に従った水素生成装置の分解斜視図である。

【図4】図4は、本発明の水素生成装置によってプラズマ化した原料ガスの状態を示す図面代用写真である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の水素生成装置は、電極と水素分離膜が誘電体に対して非対称な位置に配置されていることを特徴とする。ここで言う非対称な配置とは、以下の2通りの配置を含む。すなわち、誘電体に対向する電極の面積が誘電体に対向する水素分離膜の面積と異なっている配置と、電極と水素分離膜の誘電体に対する位置が、誘電体の任意の位置に対して、

10

【0018】

本発明の水素生成装置は、水素分離膜と対向している電極の面積が、水素分離膜の面積よりも小さいにもかかわらず、原料ガス流路内で原料ガスがプラズマとなる領域はより大きくなり、原料ガス流路全体でプラズマが発生することを特徴とする。プラズマ化している領域が広いことで、アンモニアの分解およびアンモニアから分解して生成した水素分子が水素原子になっている割合が多くなり、水素生成量の制御および大容量化が可能となる。従来技術では、対向している接地電極と高電圧電極との間で放電しプラズマ状態になるため、プラズマ化する領域は、対向している電極間の体積と実質的に同一となっていた。これに対して本発明では、水素分離膜と対向している電極を起点にしてプラズマが電極が

20

30

【0019】

以下に、本発明の好適な実施形態を列記する。

(1) 水素生成装置で好適に用いられる原料ガスは、アンモニア、またはメタン等の炭化水素系ガス、アンモニア単体ではなくアンモニアと不活性ガスの混合ガスとすることができる。また、液化アンモニアや尿素から発生したアンモニア単体またはそのアンモニアと不活性ガスの混合ガスとすることができる。

(2) 生成した水素を導出するための水素流路板が、水素分離膜に隣接して配置される。水素流路板には水素分離膜を通過した水素を受け入れる水素流路と水素導出口が設けられる。

(3) 水素分離膜は、高電圧電源に接続された場合、高電圧電極として機能する。水素分離膜が高電圧電極として機能しているとき、誘電体の第二の面に対向するように配置された電極は接地電極として機能する。このとき、絶縁スペーサが水素分離膜と水素流路板との間に配置される。

40

(4) 水素分離膜は、アースされている場合、接地電極として機能する。水素分離膜が接地電極として機能しているとき、誘電体の第二の面に対向するように配置された電極が高電圧電極として機能する。このとき、絶縁スペーサが、高電圧電極の外側に配置される。

(5) 高電圧電極と接地電極とは誘電体を隔てて対向しており、誘電体バリア放電によって、原料ガス流路の中の原料ガスを大気圧非平衡プラズマとする。高電圧電源は、高電圧電極に対して、両極性パルス波形を印加する。

(6) 誘電体は、石英ガラスなどのガラス、アルミナなどのセラミックス、チタン酸バリ

50

ウム、ポリカーボネート、アクリルなどの絶縁性の高い樹脂で形成される。

(7) 電極は平板状または棒状に形成されており、誘電体に対向する部分の面積は、誘電体の第二の面の面積よりも小さい。

【実施例】

【0020】

(実施例1)

以下、本発明にかかる水素生成装置の好適な実施例について、図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の実施例に従った水素生成装置1を模式的に示す斜視図である。図2は、水素生成装置1の各構成要素の正面と上面と右側面とを示した分解斜視図である。尚、以下の説明において、相対的な位置関係を示す上下左右の用語は、図面に示した上下左右の方向に対応している。

10

【0021】

水素生成装置1は、誘電体2と、電極3と、水素流路板4と、水素分離膜5と、高電圧電源6と、絶縁スペーサ7とを備えている。誘電体2、水素流路板4、及び絶縁スペーサ7は、側面の縦横比がほぼ同一の矩形形状に形成されている。水素分離膜5の縦横比もまた、誘電体2と実質的に同一となっている。

【0022】

誘電体2は、原料ガス流路13が形成された第一の面11と、この第一の面11に対して略平行な第二の面12とを有した、石英ガラス製の平板状の部材である。図2に示すように、誘電体2の第一の面11に、開口部を有する溝として、原料ガス流路13が形成されている。原料ガス流路13の形成されるパターンは、原料ガスの流量と原料ガスに印加する電圧とを考慮して適宜設定することができる。図2には、一例として、原料ガス入口14に連通して、誘電体2の上面と平行な直線状に延びる往路部分16と、往路部分16から折り返して往路部分16と平行に延びる復路部分17と、が交互に均一な間隔で複数回接続した原料ガス流路13を示している。

20

【0023】

本実施例において、電極3は、上下方向の長さが誘電体2と実質的に同一であり、奥行き方向において誘電体2のほぼ1/3の長さを有する平板状の電極であり、電極3の一つの面が誘電体2の第二の面12に対向している。電極3は接地されており、接地電極として機能する。

30

【0024】

水素分離膜5は、誘電体2の第一の面11に接するように配置されて、原料ガス流路13の開口部全体を覆っている。誘電体2と水素分離膜5とによって原料ガス流路13の閉断面を有する壁面が規定される。水素分離膜5は、原料ガス流路13の原料ガスは透過させず、原料ガスから生成された水素のみを透過して分離する。

【0025】

水素分離膜5は、パラジウム合金薄膜、ジルコニウム - ニッケル (Zr - Ni) 系合金薄膜、バナジウム - ニッケル (V - Ni) 系合金薄膜、ニオブ - ニッケル (Nb - Ni) 系合金薄膜、および、ニオブ (Nb) と、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) およびモリブデン (Mo) よりなる群から選ばれる1種以上の金属と、バナジウム (V)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、タンタル (Ta) およびハフニウム (Hf) よりなる群から選ばれる1種以上の金属との合金よりなる薄膜などで形成することができる。本実施例の水素分離膜5は、パラジウム合金薄膜を特に好適に使用することができる。水素分離膜5は、これらの金属からなる単層の膜、またはこれらの金属から選択される2以上の金属の積層によって形成することができる。また、シリカ系分離膜や、ゼオライト系分離膜、ポリイミド分離膜、ポリスルホン分離膜などの非金属を水素分離膜として用いることも可能であるが、その場合は、形状を維持するために、より強度の高い支持体を水素分離膜5と接合する必要がある。

40

【0026】

水素流路板4は、縦横比が誘電体2及び水素分離膜5とほぼ同一の板状の部材である。

50

水素流路板 4 は、左側面側に開口している水素流路 1 8 と、この水素流路 1 8 に連通している水素導出口 1 9 とを備えている、水素流路板 4 は、誘電体 2 との間に絶縁スペーサ 7 と水素分離膜 5 とを挟んで保持するように、原料ガス流路 1 3 の外側となる水素分離膜 5 の右側に配置される。水素流路 1 8 は、誘電体 2 の原料ガス流路 1 3 と対向する位置に開口が設けられており、水素分離膜 5 によってこの開口が覆われる。

【 0 0 2 7 】

高電圧電源 6 は、水素分離膜 5 と電極 3 との間の原料ガス流路 1 3 内で放電を発生させるための電源である。本実施例では、高電圧電源 6 は水素分離膜 5 に接続されており、水素分離膜 5 に高電圧を印加して、水素分離膜 5 を高電圧電極として機能させる。絶縁スペーサ 7 は、水素分離膜 5 と水素流路板 4 との間に配置される。高電圧電源 6 は、波形保持時間が $10 \mu\text{s}$ と極めて短い両極性パルス波形を印加することで、電子エネルギー密度を高くすることができる。

10

【 0 0 2 8 】

本実施例では、誘電体 2 と、電極 3 と、水素流路板 4 と、水素分離膜 5 と、絶縁スペーサ 7 とを、重ね合わせてボルトとナットにより結合している。その上で、電極 3 を、誘電体 2 の第二の面の中央部に、高さ方向の位置を整合させた状態で結合している。原料ガス流路 1 3 と水素流路 1 8 を確実に封止するために、ガスケットの配置もしくは、シール材の塗布が追加的に行われる。

【 0 0 2 9 】

本実施例の水素生成装置 1 は、原料としてアンモニアが最も好適に使用される。アンモニアを原料として水素を生成する場合の反応式を、以下の式 1 に示す。

20



【 0 0 3 0 】

水素生成装置 1 でアンモニアを原料ガスとして水素を生成する方法を説明する。図示しない原料供給手段は、原料ガスの流速を制御する流速制御手段を備えており、誘電体 2 の原料ガス流路入口 1 4 を経て、所定の速度で原料ガス流路 1 3 に供給される。高電圧電源 6 が水素分離膜 5 に電圧を印加することで、水素分離膜 5 と電極 3 との間で誘電体バリア放電が発生する。放電によって、原料ガス流路 1 3 内のアンモニアが、大気圧非平衡プラズマとなる。

30

【 0 0 3 1 】

図 4 に、本実施例の水素生成装置 1 によって大気圧非平衡プラズマとなったアンモニアが発光している状態を撮影した図面代用写真を示す。この図からも明らかであるとおり、原料ガス流路 1 3 全体でプラズマが発生している。プラズマの領域の拡大は、水素分離膜 5 と対向している電極 3 を起点にして、プラズマが電極 3 が対向していない流路方向、すなわち原料ガスの上流から下流に広がることによって生じる。

【 0 0 3 2 】

本実施例において、電極 3 の誘電体 2 に対向する部分の面積は、水素分離膜 5 の面積の $1/3$ となっている。しかしながら、アンモニアのプラズマが発生する面積は、誘電体 2 に対向する電極の面積が水素分離膜 5 と同一である場合よりも大きくなっている。

40

【 0 0 3 3 】

アンモニアの大気圧非平衡プラズマから発生した水素は、水素原子の形態で水素分離膜 5 に吸着し、水素分離膜 5 の中を拡散しながら通過して水素流路板 4 の水素流路 1 8 に到達し、再結合して水素分子となる。このようにして、水素分離膜 5 は水素流路 1 8 側に水素のみを通過させ、水素が分離される。

【 0 0 3 4 】

原料ガス流路 1 3 を通過するアンモニアは、流速を制御することで放電に曝される時間を確保することができ、アンモニアに含まれる水素のほぼ 100% を水素として分離して水素流路 1 8 に導入することが可能である。また、原料ガス流路 1 3 のパターンと電極 3

50

の配置を最適化することにより、アンモニアの流量を増やした場合であっても、アンモニアから高収率で水素を生成することができる。

【0035】

(実施例2)

図3に、本実施例の水素生成装置21を示す。本実施例での電極3'は、上下方向の長さが誘電体2と実質的に同一であり、奥行き方向において誘電体2の1/4の長さを有する。電極3'は、誘電体2の第二の面12中央の上端部から下端部に亘って対向している。本実施例において、電極3'は高電圧電源6に接続されて、高電圧電極として機能する。絶縁スペーサ9は、電極3'の外側に配置される。

【0036】

本実施例において、水素分離膜5はアースされており、接地電極として機能する。高電圧電源6が電極3'に電圧を印加することで、水素分離膜5と電極3'との間の原料ガス流路13で、誘電体バリア放電が発生する。放電によって、原料ガス流路13内のアンモニアが大気圧非平衡プラズマとなり、高収率で水素を生成することができる。

【0037】

本実施例の電極3'が誘電体2に対向する部分の面積は、水素分離膜5の面積の1/4となっている。しかしながら実施例1と同様に、アンモニアのプラズマが発生する面積は、誘電体2に対向する電極3'の面積が水素分離膜5と同一である場合よりも大きくなっていった。

【0038】

実施例で説明した水素生成装置1、21において、誘電体2に対する電極の大きさおよび配置は、適宜変更が可能である。実施例では、水素分離膜が誘電体の前記第一の面全体を被覆している形態において、第二の面に対向している電極の面積が、水素分離膜の面積の1/3の場合と1/4の場合について説明したが、電極の面積が1%以上60%以下である場合に、プラズマの発生面積が大きくなることが確認されている。

【0039】

実施例では、誘電体2の中央部に接するように配置した例について説明したが、いずれかの辺に沿うように、誘電体2の端部に配置することもできる。また、電極を複数配置することも可能であり、たとえば誘電体の四隅に、小型の電極を配置することもできる。電極の配置に合わせて、原料ガス流路の配置を変更することで、一層水素の収率を高めることができる。

【符号の説明】

【0040】

- 1、21 水素生成装置
- 2 誘電体
- 3、3' 電極
- 4 水素流路板
- 5 水素分離膜
- 6 高電圧電源
- 7、9 絶縁スペーサ
- 11 第一の面
- 12 第二の面
- 13 原料ガス流路
- 14 原料ガス流路入口
- 15 原料ガス流路出口
- 16 原料ガス流路の往路部分
- 17 原料ガス流路の復路部分
- 18 水素流路
- 19 水素導出口

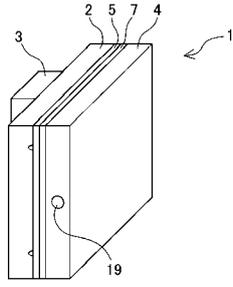
10

20

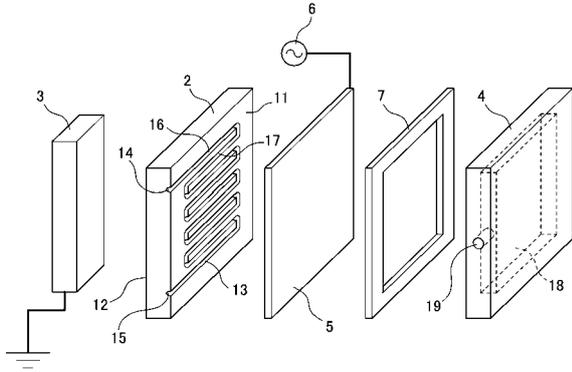
30

40

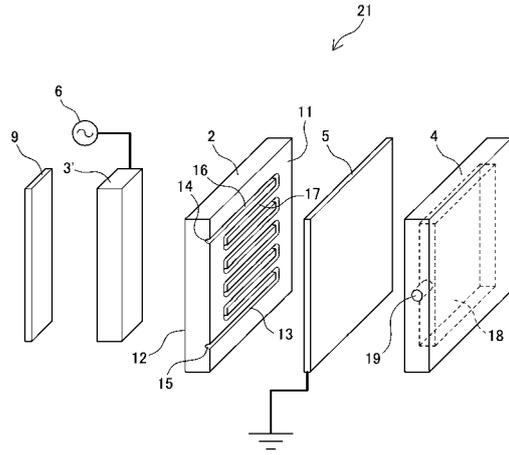
【 図 1 】



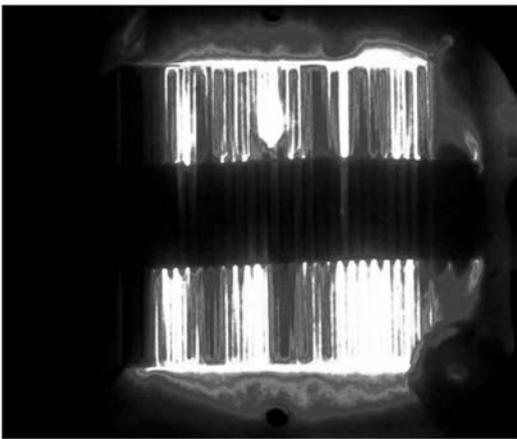
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 池田 達也

群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA41 KA01 KB01 MA03 MA09 MC01 MC02 MC03 MC58
MC62 PA01 PB20 PB66 PB70 PC80
4G140 FA02 FB06 FC01 FE01
5H127 BA01 BA11 EE12