

# 燃料電池水素オフガス用無触媒プラズマ酸化装置の開発

## Development of Non-Catalytic Oxidation by Plasma for Hydrogen Off-gas from Fuel Cells

岐阜大学大学院工学研究科 准教授 神原 信志

Shinji Kambara – Associate Professor, Graduate School of Engineering, Gifu University

**Abstract:** The oxidation of hydrogen in off-gas from fuel cells is desired to be safely processed at low cost. To meet the expectation, a non-catalytic oxidation reactor using non-thermal plasma was developed. Simulated hydrogen off-gas mixed with oxygen and nitrogen gases was directly oxidized in a pulsed plasma. High hydrogen conversion rate of approximately 100% was obtained at a power consumption of 450 W at a gas temperature of 80°C. Radicals generated in the pulsed plasma may play an important role in hydrogen oxidation. Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were generated as co-products in hydrogen oxidation under oxygen rich conditions (low equivalence ratios); however, NO<sub>x</sub> disappeared at a high equivalence ratio of 2.0.

**Key Words:** Non-thermal plasma, Non-Catalysis, Hydrogen off-gas, Fuel cell, Oxidation

## 1. はじめに

地球規模のエネルギー・環境問題の解決への一助として、高効率発電システムである燃料電池に期待が寄せられている。特に自動車交通（運輸）においては、使用する一次エネルギーのほぼ 100%を石油に依存しており、その依存度を下げ、同時に環境負荷を低減するために、水素を利用する燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicles: FCV）の開発が推進されている<sup>1)</sup>。しかし、FCVの本格的市場導入にあたってはまだ解決すべき課題が多くある。例えば燃料電池の環境適合性の拡大や水素の安全性の確立、コスト低減などが代表的な課題としてあげられる<sup>2)</sup>。

水素は他のガス種に比較して、拡散速度が速い、着火エネルギーが低い、爆発濃度範囲が広い（空気中で 4–75 vol%）という特徴をもつことから、FCVでは水素燃料の供給や貯蔵、水素タンクの衝突時安全性について多くの研究がなされているが<sup>3)</sup>、水素オフガスの安全な処理もまた重要な課題の1つであると考えられる。

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、未反応の水素を再循環利用することで水素利用率と発電効率を高めている。しかし、水素の再循環を繰り返していると、水素中に微量に含まれる不純物（例えば窒素）が濃縮し水素濃度を低下させるため<sup>4)</sup>、時々、それらを系外に排出しなければならない。これを水素オフガスと呼ぶが、水素濃度 90 vol%以上の高濃度水素ガスであり、その安全な処理が求められる。

水素オフガスの処理法として、現在、触媒による燃焼処

理<sup>5-6)</sup>または空気による希釈排気<sup>7)</sup>が提案されている。触媒燃焼法は、水素をほぼ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、FCVの普及が広まりオフガス量が増加した場合、地下ガレージなどの半密閉空間で局所的に爆発範囲内になることも考えられ、必ずしも安全とはいえない。現状では安全かつ安価な水素オフガスの処理方法はなく、その技術開発が望まれている。

安全かつ安価な水素オフガス処理装置として、我々は誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge: DBD)による大気圧非平衡プラズマ（低温プラズマともいう）を利用して水素を酸化処理する方法について研究してきた<sup>8-9)</sup>。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、低濃度から高濃度までの水素を低温域で完全に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。本報では、その実用性評価として、水素オフガスを大気圧非平衡プラズマで無触媒酸化した時の水素酸化特性、副生成物の生成特性、およびその抑制法について述べる。

## 2. 無触媒プラズマ酸化装置

Fig. 1 に無触媒プラズマ酸化装置の構造を示す。反応器は、長さ 300 mm の円筒二重管構造の石英管である。外管石英管の厚さは 2.5 mm、内管石英管の厚さは 1.5 mm である。ここでは大気圧非平衡プラズマを生成させる誘電体として石英管を用いているが、より低コストのパイレックスガラスや耐久性のあるセラミックスを用いることもでき

る。内管内側には、高電圧電極（直径 50 mm、長さ 275 mm、SUS304 製）を挿入し、外管外側には接地電極（厚さ 0.2 mm、長さ 200 mm、SUS304 製）を巻き付ける。高電圧電極には、高周波電源（OCS、ハイデン研究所製、PHF-2KL）を接続する。高電圧電極の直径はさらに小さくすることも可能であり、実用ではもっと小型の反応器とすることができる。

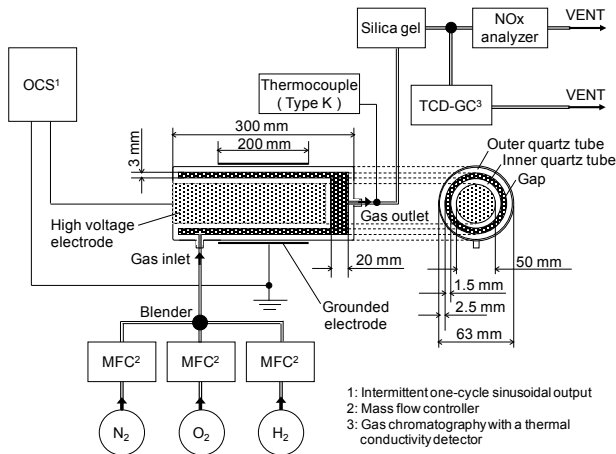


Fig. 1 Experimental apparatus of the non-catalytic oxidation reactor for oxidation of hydrogen off-gas.

内管と外管との隙間（ギャップ長）は 1.5 mm であり、ここを水素オフガスが流れる構造となっている。SUS 製の電極と水素オフガスは石英ガラスによって接触しない構造となっているため、ガスによる電極の腐食トラブルは発生しない。

実験で用いた水素オフガスは、100%–H<sub>2</sub>、21%–O<sub>2</sub>、100%–N<sub>2</sub> の標準ガスをマスフローコントローラーとガスブレンダーで混合した模擬オフガスを用いた。実際のオフガスの水素濃度は 90 vol% 以上であるが、実験の安全性を考慮して、大気中での水素の爆発下限界（約 4 vol%）以下となるよう、模擬オフガスの水素濃度は 2.0 vol% とした。また、模擬オフガス中酸素濃度を 0.5 – 20 vol% に変化させた。Table 1 に示すように、この時の当量比（空気比の逆数）は、0.05 – 2.0 である。流量は、4, 8, 12 L/min に変化させ、反応器内のガス滞留時間の影響を調べた。

Table 1 Composition of simulation off-gas.

Hydrogen concentration vol%	2.0					
Oxygen concentration vol%	20.0	4.0	2.0	1.0	0.5	
Equivalence ratio	-	0.05	0.25	0.50	1.00	2.00
Nitrogen concentration vol%	balance					

模擬ガスを反応器に流し、パルス高電圧を印加するとギ

ャップに大気圧非平衡プラズマが発生し、水素が酸化される。印加電圧と周波数は、それぞれ 25 – 32 kV、7 – 15 kHz に変化させた。この時の消費電力は、260 – 680 W である。

Fig. 2 に印加したパルス高電圧の電圧波形と電流波形（2 周期分）を示す。測定には高電圧プローブ（Tektronix, P6015A）、電流プローブ（Tektronix, P6021）オシロスコープ（Tektronix, TDS3034B）を用いた。Fig. 2 からわかるように、電圧と電流ともにパルス波の立ち上がりと戻りが非常に短い時間で収束する波形がこの電源の特徴である。上述の印加電圧（ $V_{pp}$ ）は波形のピーク–ピーク値である。 $T_1$  はパルス間隔であり、周波数  $R_R$  は  $T_1$  の逆数である。

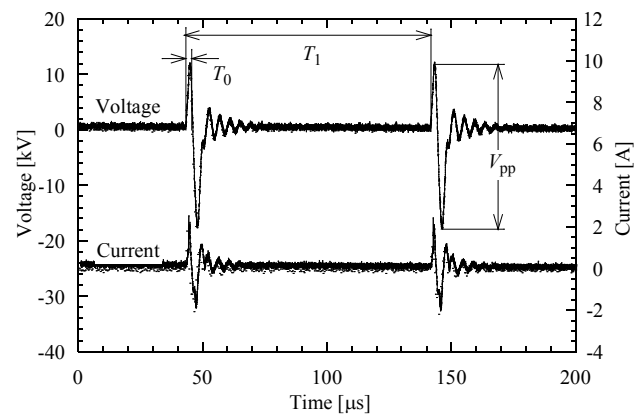


Fig. 2 Waveform of the applied voltage and the current. (Flow rate of off-gas = 4 L/min,  $V_{pp}$  = 30 kV,  $R_R$  = 10 kHz,  $T_0$  = 10 μs).

酸化処理後のガスの温度は、反応管出口で K 熱電対により測定した（Fig. 1）。そのガス組成は、シリカゲルで水分を除去した後、H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> については高速ガスクロマトグラフ（Agilent 3000A、検出器 TCD）で、NO<sub>x</sub>（NO+NO<sub>2</sub>）については常圧化学発光型連続分析計（島津 NOA-7000）で測定した。

水素転換率  $X_h$  は、水素希薄条件（当量比 ≤ 1）では(1)式を用いて、水素過濃条件（当量比 > 1）では(2)式を用いて算出した。

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

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

ここで、 $[H_2]_{in}$ 、 $[O_2]_{in}$  はそれぞれ入口水素および入口酸素濃度（vol%）、 $[H_2]_{out}$ 、 $[O_2]_{out}$  はそれぞれ出口水素および

酸素濃度である。

### 3. 水素オフガスの酸化特性

Fig.3に  $V_{pp} = 30$  kV,  $R_R = 10$  kHz のときの処理後ガス中の水素および酸素の濃度, ガス温度, 水素転換率の変化を処理時間に対して示す。処理時間とは, プラズマを点灯してから経過時間である。初期水素濃度 2.0 vol%のガスは 1718 s で 0.09% になり (水素転換率 95.6 %), 大気圧非平衡プラズマで水素を酸化処理できることがわかる。

ここでガス温度  $T_g$  に着目すると, 処理時間に対し比例的に上昇していることがわかる。模擬オフガスは室温 (22°C) で供給したが, 1718 s で 82°C となった。ガスの温度上昇は, 電極に発生するジュール熱および水素酸化による発熱に起因するものである。水素転換率はガス温度の上昇につれて増加している。実際の FCV 固体高分子形燃料電池から排気される水素オフガスの温度は 80°C 前後であることから, ガス温度 80°C での酸化性能を実用データとして見るができる。

さて, 可燃範囲にある空気中水素の発火温度は 572 °C であるが, 大気圧非平衡プラズマでは Fig.3 からわかるように 100°C 以下の低温で水素を酸化処理できる。これはプラズマ酸化装置を安価なプラスチックでパッケージングできることを示しており, コスト的に有利である。

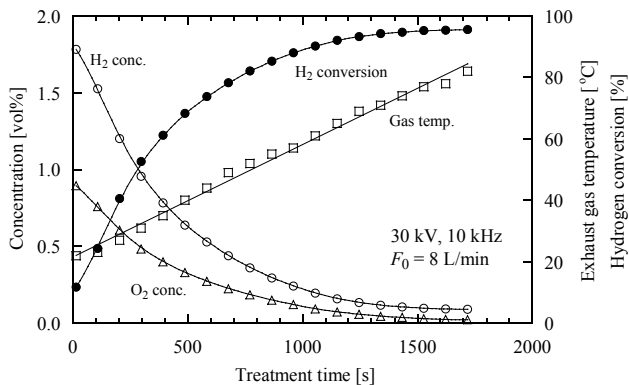


Fig. 3 Fundamental characteristics of hydrogen oxidation in direct treatment by pulsed plasma.

Fig. 4 に, 印加電圧と周波数を変化させた時の水素転換率の変化を消費電力 (または投入電力) との関係として示した。印加電圧と周波数の増加にともなって消費電力も増加する。消費電力を増加させると水素転換率は増加する傾向にあるが, 線形的な関連は見られない。そこで, 消費電力 1 kW あたり単位時間に酸化された水素質量をエネルギー効率として定義し, 消費電力との関係として示すと, エネル

ギー効率は消費電力に対して比例的に減少することが明らかとなった。言い換えると, 大気圧非平衡プラズマによる水素酸化処理では, 低消費電力ほど 1 kW あたりに酸化できる水素量が高いという特性がある。ただし, 260 - 300 W の低消費電力では水素転換率は 74% 程度にとどまる。Fig.4 の条件での最適条件は,  $V_{pp} = 30$  kV,  $R_R = 10$  kHz (消費電力 447 W) の時, 水素転換率 95%, エネルギー効率 0.52 g-H<sub>2</sub>/(kW s) である。

Fig. 5 は,  $V_{pp} = 30$  kV,  $R_R = 10$  kHz,  $T_g = 80$ °C でオフガス流量を変化させた時, すなわち反応器内ガス滞留時間を変化させた時の水素転換率とエネルギー効率の変化を示す。滞留時間を増加させる (オフガス流量を少なくする) とエネルギー効率はほぼ比例的に減少し, 水素転換率も大きく変化することがわかる。したがって, 実用においてオフガス流量に大きな変化がある場合は, プラズマへの投入電力 (消費電力) を制御し, 適切なエネルギー効率と水素転換率を保つ必要がある。大気圧非平衡プラズマは電気的な制御特性 (起動・停止・負荷応答性) には優れており, FCV 水素オフガスの処理には有利である。

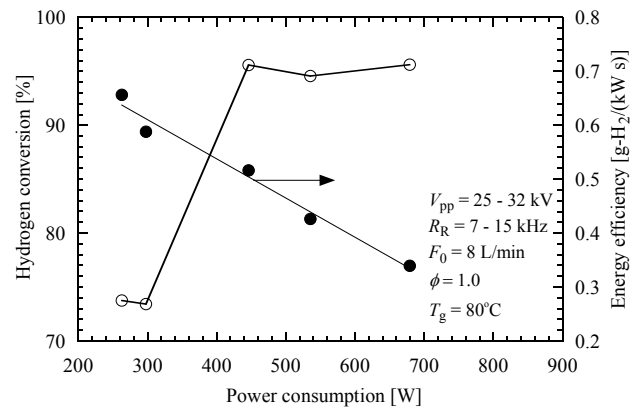


Fig. 4 Variation of hydrogen conversion and energy efficiency as a function of the power consumption.

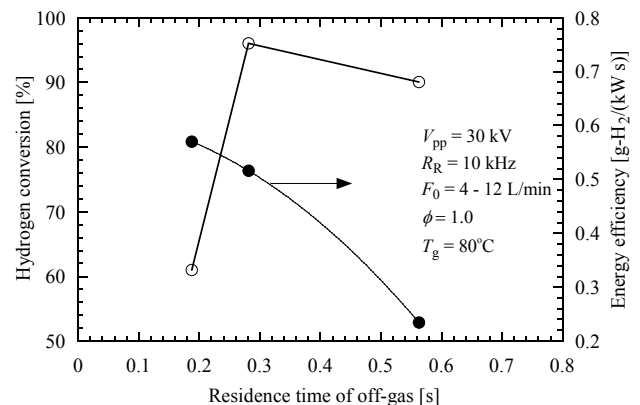


Fig. 5 Variation of hydrogen conversion and energy efficiency as a function of residence time of the off-gas.

Fig. 6は  $V_{pp} = 30$  kV,  $R_R = 10$  kHz,  $T_g = 80^\circ\text{C}$ で当量比を変化させた時、すなわち酸素濃度を变化させた時 (Table 1 参照) の水素転換率とエネルギー効率の変化である。当量比が 1.0 の時、最も高いエネルギー効率と水素転換率を示し、酸素過剰条件 (当量比 $<1.0$ ) および酸素希薄条件 (当量比 $>1.0$ ) では両者ともに低下する特性を示す。大気圧非平衡プラズマによる水素酸化では、上述した投入電力の制御に加え、当量比の制御も重要である。

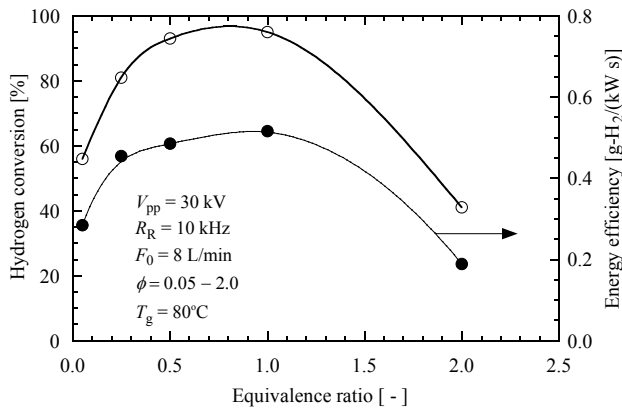


Fig. 6 Variation of hydrogen conversion and energy efficiency as a function of equivalence ratio.

#### 4. プラズマ内の水素酸化反応

大気圧非平衡プラズマ内では、電子エネルギーで励起された分子や原子が衝突を繰り返すことによって分子の解離が起こるため、低エネルギーで種々のイオンやラジカルが生成する<sup>10, 11)</sup>。通常、化学反応を進行させるには活性化エネルギーが必要であり、そのために吸熱反応では大きな熱量を与えなければならない。それに対し、ラジカルが関与する反応 (ラジカル反応) では活性化エネルギーが非常に小さく、ラジカルが反応相手に衝突することで容易に反応が起こる。

Table 2 には、水素-酸素反応系における 19 本の素反応とその反応速度パラメータを示す<sup>12)</sup>。この反応メカニズムを用いて反応シミュレーションを行うと、印加電圧の増加にともない H ラジカルおよび O ラジカルがプラズマ内で生成し、R1 と R2 の反応により OH ラジカルを生成し、その OH ラジカルは R3 や R4 の反応で H<sub>2</sub>O を生成する。これらの反応経路を Fig. 7 にまとめた<sup>8)</sup>。

さて、ここで Fig. 4 における水素の酸化特性を反応メカニズムから考察してみる。印加電圧や周波数 (消費電力) を増加させると、プラズマ内で生成する H ラジカルと O ラジカルの濃度が増加し、Fig. 7 の反応経路に従って水素が酸化

され H<sub>2</sub>O を生成するため水素転換率は増加するが、同時に生成した H<sub>2</sub>O の逆反応 (例えば、R3 や R4 の左から右への反応) も起こるため、エネルギー効率は低下する。Fig. 5 や Fig. 6 におけるガス滞留時間や当量比の影響もまた、Table 2 の反応速度に従った結果であると考えられる。

Table 2 Hydrogen oxidation mechanism by Li et al. [12] in the form  $k = AT^B \exp(-E/RT)$ . Units are cm, moles, s, cal, and K.

No.	Reaction	$A_j$	$B_j$	$E_j$
R1	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$5.1 \times 10^{16}$	-0.82	16510
R2	$\text{H}_2 + \text{O} = \text{H} + \text{OH}$	$1.8 \times 10^{10}$	1.0	8830
R3	$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1.2 \times 10^9$	1.3	3630
R4	$\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$6.0 \times 10^8$	1.3	0
R5	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}^a$	$7.5 \times 10^{23}$	-2.6	0
R6	$\text{O}_2 + \text{M} = \text{O} + \text{O} + \text{M}$	$1.9 \times 10^{11}$	0.5	95560
R7	$\text{H}_2 + \text{M} = \text{H} + \text{H} + \text{M}^b$	$2.2 \times 10^{12}$	0.5	92600
R8	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	$1.7 \times 10^{13}$	0.0	47780
R9	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}^c$	$2.1 \times 10^{18}$	-1.0	0
R10	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$6.7 \times 10^{19}$	-1.42	0
R11	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 = \text{HO}_2 + \text{N}_2$	$6.7 \times 10^{19}$	-1.42	0
R12	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \times 10^{13}$	0.0	700
R13	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	$2.5 \times 10^{14}$	0.0	1900
R14	$\text{HO}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{O}_2$	$4.8 \times 10^{13}$	0.0	1000
R15	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$5.0 \times 10^{13}$	0.0	1000
R16	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^{12}$	0.0	0
R17	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	$1.2 \times 10^{17}$	0.0	45500
R18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1.7 \times 10^{12}$	0.0	3750
R19	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.0 \times 10^{13}$	0.0	1800

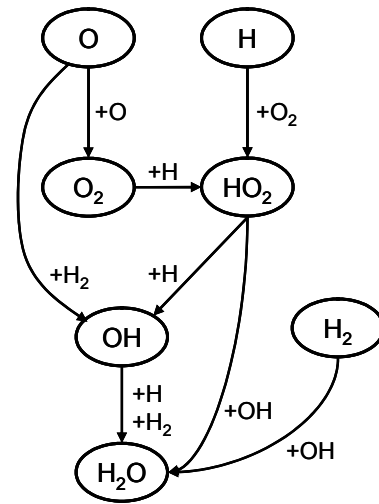


Fig. 7 A reaction flow diagram for hydrogen oxidation in pulsed plasma.

#### 5. 窒素酸化物の生成

プラズマ内では、水素と酸素の解離による H ラジカルと O ラジカルの生成の他に、窒素の解離による N ラジカルも生成する。したがって、Table 2 に示した水素酸化反応の他に、N ラジカルと H, O ラジカルの反応も起こり、窒素酸化

物 ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) が副生成する。Fig. 8 は  $V_{pp} = 30 \text{ kV}$ ,  $R_R = 10 \text{ kHz}$ ,  $T_g = 80^\circ\text{C}$ , ガス滞留時間  $0.28 \text{ s}$  で当量比を変化させた時の  $\text{NO}_x$  生成濃度の変化である。特に当量比が低い酸素過剰条件での  $\text{NO}_x$  生成濃度は高く,  $583 \text{ ppm}$  であった。当量比が増加すると  $\text{NO}_x$  濃度は急激に減少し, 当量比 2.0 では  $5 \text{ ppm}$  程度しか生成しなかった。これは, 酸素希薄条件の時,  $\text{O}$  ラジカルが水素の酸化に選択的に消費されることにより  $\text{NO}_x$  が生成しなかったものと考えられる。水素オフガスのプラズマ酸化装置で  $\text{NO}_x$  が生成しては環境負荷上好ましくないため, 実用的には当量比が高い条件で水素を処理することになる。当量比 2.0 では, 水素転換率 41%, エネルギー効率  $0.19 \text{ g-H}_2/(\text{kW s})$  であり, 高いエネルギー効率を得ることはできないが, プラズマ酸化装置を直列にいくつか接続することで高い水素転換率を得ることができる。一方で, 当量比が高く保たれた水素オフガスは, 爆発範囲外であるため, プラズマ装置内での水素爆発の危険性はなくなり, 安全性を確保できるという利点が生じる。

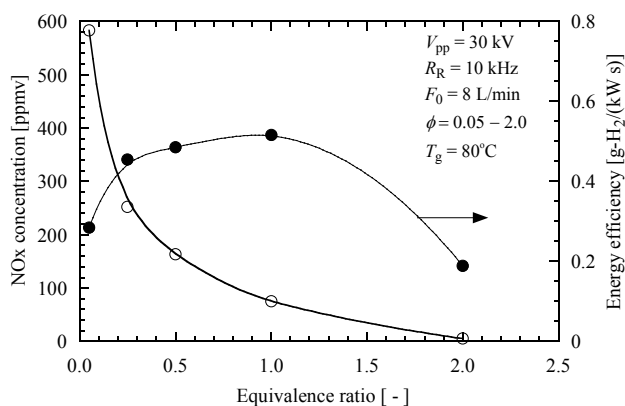


Fig. 8  $\text{NO}_x$  formation in hydrogen oxydation by the pulsed plasma.

ここで, 乗用小型 FCV 車 (出力  $90 \text{ kW}$ ) の水素オフガスの排出パターンと排出量 (定速走行で水素濃度  $95\%$  のオフガス  $0.2 \text{ L}$  を  $20$  秒間隔で排出) を考え, それをプラズマ酸化装置で処理する場合の消費電力を見積もる。1 時間あたりに排出される水素質量は,

$$0.2 \times \frac{3600}{20} \times 0.95 \times \frac{2.0}{22.4} = 3.05 \text{ g/h}$$

当量比 2.0 の条件では, Fig.8 よりエネルギー効率  $0.19 \text{ g-H}_2/(\text{kW s})$ , すなわち  $684 \text{ g-H}_2/(\text{kW h})$  であるから,  $3.05 \text{ g/h}$  の水素を完全処理するには,  $3.05 / 684 \times 1000 = 4.5 \text{ W}$  の消費電力で処理できることになり, 実用性は十分であると試算できる。

## 6. まとめ

新しい水素オフガスの無触媒酸化処理方法として, 大気圧非平衡プラズマを利用した水素酸化特性を調べた。この方法では, 水素オフガスをプラズマに通過させた時に生じる水素ラジカルや酸素ラジカルなどにより, 化学平衡の制約をこえた水素酸化反応が期待できる<sup>13)</sup>。

印加電圧と周波数の増加, すなわち投入電力の増加により水素転換率は増加するが, エネルギー効率 (単位時間,  $1 \text{ kW}$  あたりに酸化できる水素の質量) は減少した。また, 水素転換率およびエネルギー効率に及ぼすガス滞留時間と当量比の影響が明らかとなった。当量比が 2 未満では副生成物 (窒素酸化物:  $\text{NO}_x$ ) が生成するため, 当量比を高い条件で処理する必要がある。

本処理方法は, 安全かつ安価な水素オフガス酸化処理方法であり, 従来の触媒燃焼に使用される白金量を節約できる。

## 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。ここに記し謝意を表する

## 文 献

- 1) 日本のエネルギー2008, 経済産業省資源エネルギー庁, 19-30, 2008.
- 2) 中村, 富士通テン技報, **40**, 3-7, 2002.
- 3) 守谷, 日本エネルギー学会誌, **82**, 185-191, 2003.
- 4) 松田ら, 自動車研究, **30**, 351-354, 2008.
- 5) 松永ら, 第43回燃焼シンポジウム講演論文集, 436-437, 2005.
- 6) 公開特許公報, 特開 2005-38736, 日産自動車株式会社.
- 7) 公開特許公報, 特開 2005-108805, トヨタ自動車株式会社.
- 8) 刑部ら, 日本燃焼学会誌, **50**, 136-144, 2008.
- 9) S. Kambara et al., Int. J. Hydrogen Energy, **33**, 6792-6799, 2008.
- 10) 定方, 川崎, 化学工学, **54**, 635, 1990.
- 11) 神原, ペトロテック, **31**, 19-22, 2008.
- 12) Li, J. et al., Int. J. Chem. Kinetics, **36**, 566-575, 2004.
- 13) 野崎ら, 日本エネルギー学会誌, **84**, 462-467, 2005.