

■原著論文/ORIGINAL PAPER■

大気圧非平衡プラズマによる水素の酸化特性

Characteristics of Hydrogen Oxidation by Atmospheric Non-Equilibrium Plasma

刑部 友敬¹・神原 信志^{2*}・栗山 諒二²・古谷野 文香²・行村 建³・守富 寛²OSAKABE, Tomotaka¹, KAMBARA, Shinji^{2*}, KURIYAMA, Ryoji², KOYANO, Ayaka², YUKIMURA, Ken³, and MORITOMI, Hiroshi²¹ 小島プレス工業株式会社 〒471-8588 豊田市下市場町 3-30
Kojima Press Industry Co., Ltd., 3-30 Shimoichibacyo, Toyota, Aichi 471-8588, Japan² 岐阜大学大学院工学研究科 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1
Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 501-1193, Japan³ 同志社大学工学部 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3
Doshisha University, Kyotanabe, Kyoto 610-0321, Japan

2007年8月27日受付; 2008年1月24日受理/Received 27 August, 2007; Accepted 24 January, 2008

Abstract : Oxidation characteristics of molecular hydrogen mixed with oxygen diluted with argon ($H_2/O_2/Ar$) in an intermittent dielectric barrier discharge (DBD) are investigated to remove hydrogen in an off-gas from fuel cell vehicles. The DBD reactor has coaxial electrode geometry and quartz glass tubes as a dielectric material. The discharge is formed the gap volume between electrodes at an applied peak-to-peak voltage of 31 kV at an atmospheric pressure. It is found that the gas temperature, the equivalence ratio, the gas residence time and the repetition rate corresponding to an energy density contributed strongly to hydrogen oxidation. A 100% hydrogen conversion is obtained at the energy density of $4.4 J/cm^3$ at the exhaust gas temperature of $80^\circ C$ under the equivalence ratio of 0.05. The oxidation mechanism of hydrogen is discussed using gas kinetics with 19 elementary reactions. When using the DBD plasma, the results show that the O- and H-radicals are the most influencing species for hydrogen oxidation in the direct treatment. The temperature effect is also discussed using the same computational method. It is pointed out that more reaction mechanisms and thermal effects in the DBD zone should be incorporated into the analytical technique.

Key Words : Hydrogen, Oxidation, Non-equilibrium plasma, Dielectric barrier discharge, 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[1,2].

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[3,4], FCVへの期待は大きい。FCVの研究開発は積極的に行なわれており[5], 我が国では2005年度にFCVのリース販売が開始されるまでに至った[6]. 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) では、車載用や定置形の燃料電池の普及を2020年~2030年頃に100万台/年と想定している[7].

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

* Corresponding author. E-mail: kambara@gifu-u.ac.jp

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[8].

現在の FCV 水素オフガスの処理方法は, 空気希釈により水素の爆発下限濃度以下まで薄めて排気する方法が主流である[9]. しかしながら, この方法では, FCV の普及が加速しオフガス量が大幅に増加した場合, 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. 一方, 触媒燃焼により水素を燃焼除去する方法も開発されているが[10], 触媒として使用される白金が難点である. FCV は 1 台あたり約 100 g の白金を使用するといわれるが, 数万トンしかない白金の可採埋蔵量を考えると, 白金触媒に頼らない水素オフガス処理法の開発は急務の課題である.

本論文では, 新しい水素オフガス処理方法として, 大気圧非平衡プラズマを発生する誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge: DBD) を利用した無触媒の水素酸化法について述べる. この方法では, 水素オフガスを DBD 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[12-14]. しかし一方で, プラズマ利用プロセスでは大電力を必要とすることも多く, エネルギー的に必ずしも有利とはならない場合があり[14], 本研究対象である水素オフガス処理について簡単な消費電力量の試算が必要であろう.

ここで, 発電電力量 90 kWh の燃料電池スタックを搭載した乗用 FCV が 1 時間定常走行した場合を例として考える. この時, 水素オフガスは 20 秒間隔で 0.2 l ずつ排出される. 10 分間に排出されるオフガス 6.0 l をタンクに一時ためた後, 0.6 l/s の流速で DBD に通過させ, 10 秒間で 6.0 l のオフガスを処理するものとする. 1 時間では, DBD は 6 回動作し (合計 60 s の動作時間), この時の DBD の必要電力を 1.0 kW とすると (根拠は 3.5 項で述べる), その総消費電力量は 16.7 Wh となる. すなわち, 燃料電池の発電電力量 90 kWh の 0.02 % の消費電力量で水素オフガスを処理できることになり, DBD による処理システムの実用性は十分であると評価できる. また, DBD は起動・停止・負荷応答性に優れていることも, FCV 水素オフガスの処理には有利となる.

大気圧非平衡プラズマを用いた有害ガスの処理技術としては, 排ガス中 NO_x や SO_x の処理に関する研究が多く報告されているものの[15-18], 水素の酸化処理についての研究例は皆無である. 本研究では, FCV 水素オフガス処理のための最適な DBD 装置を設計することを最終目的とする. 本論文では, 水素・酸素混合ガスを DBD で処理したときの水素酸化特性を, ガス温度, ガス流量, 当量比, 投入電力 (繰返し数) をパラメータとして実験的に明らかにし, 素反応解析によりその反応経路および反応機構を検討した.

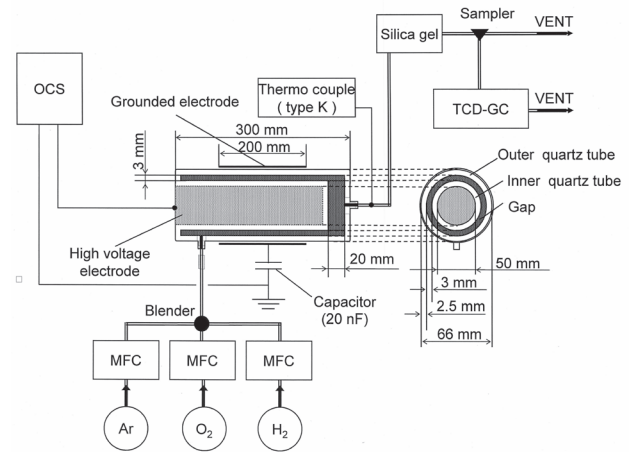


Fig.1 Experimental setup for hydrogen oxidation assisted by a dielectric barrier discharge (DBD).

Table 1 Experimental conditions

Experimental condition	I	II
Hydrogen concentration [vol%]	2	2
Oxygen concentration [vol%]	19.8	0.5, 1, 2, 19.8
Total gas flow rate, F_0 [l/min] [*]	4, 8, 12	8
Residence time [s] [*]	0.43 - 1.61	0.68
Exhaust gas temperature [°C]	25 - 100	25 - 100
Equivalence ratio, ϕ [-]	0.05	0.05, 0.5, 1, 2
Voltage, V_{pp} [kV]	31.0	31.0
Repetition rate, R_R [Hz]	7, 10, 15	7, 10, 15
Discharge power, P [kW]	0.24 - 0.74	0.24 - 0.85

^{*}Standard conditions for temperature of 293K and pressure of 0.1 MPa

2. 実験

2.1. 実験装置および実験条件

DBD を備えた水素酸化実験装置を Fig.1 に示す. 反応器は長さ 300 mm の石英製円筒二重管構造である. 内管内側には高電圧電極 (SUS 製, 直径 50 mm, 長さ 275 mm) を挿入し, 外管外周に接地電極 (SUS 製, 厚さ 0.2 mm, 長さ 200 mm) を配置した. 外管と内管のすきま (ギャップ長) は 3 mm である. DBD は高周波電源 (ハイデン研究所製 PHF-2K) を用いて発生させた.

実験条件を Table 1 に示す. FCV 水素オフガスの模擬ガスとして, 本研究では水素, 酸素, アルゴンの混合ガスを用いた. それぞれの標準ガス (いずれも濃度 99.9 vol% 以上) の流量を各マスフローコントローラ (KOFLOC 製 MODEL3660) により調節し, ガスブレンダーで混合した後, 反応器ギャップ部に供給した. 模擬ガス中の水素濃度は 2.0 vol% 一定, 酸素濃度は 0.5 - 19.8 vol% に変化させた. 反応器後部から排出される処理後のガスは, K 熱電対により温度を測定し, シリカゲルで除湿した後, サンプラー付き高速ガスクロマトグラフ (日本タイラン製 M200, 検出器 TCD) により水素および酸素濃度を 90 秒間隔で分析した. 分析に用いたキャピラリーカラムは, モレキュラーシーブ 5A (外径 0.32 mm, 長さ 10 m, 膜厚 25 μ m) であり, カラム温度を 100 °C としたとき, 分析時間は 60 秒であった.

Table 1 中条件 I では、模擬ガス流量(滞留時間)と排ガス温度が水素転換率に及ぼす影響を調べた。また、条件 II では酸素濃度(当量比)を変化させ、その影響を調べた。条件 I, II とともに印加電圧 $V_{pp} = 31$ kV 一定のもと、繰返し数 $R_R = 7, 10, 15$ kHz と変化させた。このときの反応器への投入電力 P (測定方法は後述) は $0.24 - 0.85$ kW である。

水素転換率 X_h は次式で定義した。水素希薄条件である当量比 $\phi \leq 1$ のときは (1) 式を、水素過濃条件である当量比 $\phi > 1$ の場合は (2) 式を用いて、入口水素および酸素濃度 $[H_2]_{in}$, $[O_2]_{in}$ と出口水素および酸素濃度 $[H_2]_{out}$, $[O_2]_{out}$ より X_h を算出した。

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

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

実際の FCV 水素オフガスは、水素、酸素、窒素および水蒸気の混合ガスであり、その水素濃度は FCV の運転モード(発進、加速、定速など)によって異なるが、約 30 - 95 vol% の範囲である。これに対し、本実験では、2.0 vol% という低濃度水素をアルゴンで希釈したガスを模擬ガスとして用いた。低濃度水素を用いた理由は、DBD による水素酸化処理に関する知見がこれまでに全くないことから、水素酸化熱の局所的発生による石英製反応器の破損やガスの漏洩による爆発危険性に配慮したことによる。ただし、低濃度水素を用いた実験であっても、滞留時間および当量比の影響を把握することで、今後、高濃度水素を処理する反応器の設計データとして有用である。一方、アルゴンを希釈ガスとして用いた理由は、反応場の単純化にある。窒素を希釈ガスとして用いた場合、高電圧の印加により N ラジカルが生成され、 H_2 や O_2 さらに H ラジカルや O ラジカルとの反応により NO_x の生成・消滅反応が起こる可能性が考えられる。これは DBD による水素酸化反応機構を考察するうえで複雑な影響因子となるが、アルゴンを用いることにより、単純な H/O 系における反応機構を考察することができる。この系での反応機構は、窒素を希釈ガスとして用いた場合においても基盤となるものであり非常に重要である。

2.2. 高周波電源および投入電力

Fig.2 に、高周波電源 (One-cycle Sinusoidal power Source: OCS) の正弦波 2 波からなる 2 周期のパルス波形を示す。印加電圧 V_{pp} は正負のピーク-ピーク間電圧で定義した。 T_0 は波形保持時間、 T_1 はパルス間隔である。繰返し数(周波数) R_R は、 T_1 の逆数として定義した。本電源は T_0 が極めて短い時間であることを特徴としており、Fig.2 の条件では $T_0 = 10 \mu s$ であった。 V_{pp} の測定には、高電圧プローブ (Tektronix, P6015A) と 4ch デジタルオシロスコープ (Tektronix, TDS3034B) を用いた。

反応器への投入電力は次のように求めた。OCS により

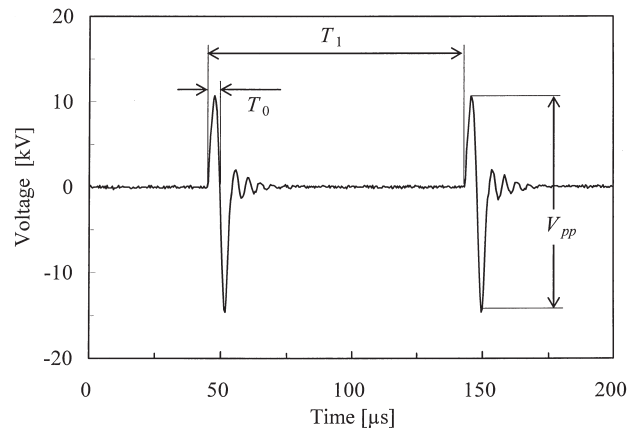


Fig.2 Waveform of voltage supplied from a one-cycle sinusoidal power source (OCS). (Flow rate of argon gas = $8 \ell / \text{min}$, $V_{pp} = 25$ kV, $1/T_1 = R_R = 10$ kHz, $T_0 = 10 \mu s$)

電圧 V_{pp} を反応器に印加した時、一周期 T_1 [s] に投入されたエネルギー E [J] は、 V_{pp} [V] と電流 I [A] の積で求められ、電流 I を流入電荷量 q [C] で表すと (3) 式となる。回路内に直列のキャパシタ (容量 $C_S = 20$ nF) を接続し (Fig.1 参照)、(3) 式の流入電荷量 q キャパシタに印加された電圧 V_c で表すと $q = C_S \cdot V_c$ の関係から (4) 式となる。すなわち、一周期あたりの投入エネルギー E は、 V_{pp} と V_c の時間変化を測定し q を求め、 $V_{pp} - q$ リサージュ図を描き、その面積から決定できる。尚、 V_c は標準電圧プローブ (Tektronix, P6139A) を用いて測定した。反応器への投入電力 P [kW] は、(5) 式より測定した E と T_1 から求める。

$$E = \int_0^{T_1} V_{pp}(t) \cdot I(t) dt = \int_0^{T_1} V_{pp}(t) \cdot dq(t) \quad (3)$$

$$E = C_S \int_0^{T_1} V_{pp}(t) \cdot dV_c(t) \quad (4)$$

$$P = E / T_1 / 1000 \quad (5)$$

3. 実験結果および考察

3.1. 水素の酸化特性

Fig.3 に $F_0 = 8 \ell / \text{min}$, $R_R = 10$ kHz, $\phi = 0.05$ としたときの処理時間 t (プラズマ点灯開始からの経過時間) に対する処理後排ガス中の水素および酸素濃度、排ガス温度、水素転換率の変化を示す。処理時間の経過とともに排ガス温度は比例的に上昇し、 $t = 1344$ s で約 100°C となった。水素転換率は処理時間と排ガス温度の上昇と共に増加し、排ガス温度 45°C ($t = 400$ s) のときの水素転換率は 70 %、排ガス温度 100°C ($t = 1344$ s) のとき水素転換率は 98 % となった。可燃範囲にある空気中水素の発火温度は 572°C であるが、Fig.3 より DBD により 100°C 程度の低温で水素を高い転換率で酸化処理できることがわかった。

ここで、排ガス温度が変化する理由を考える。使用した

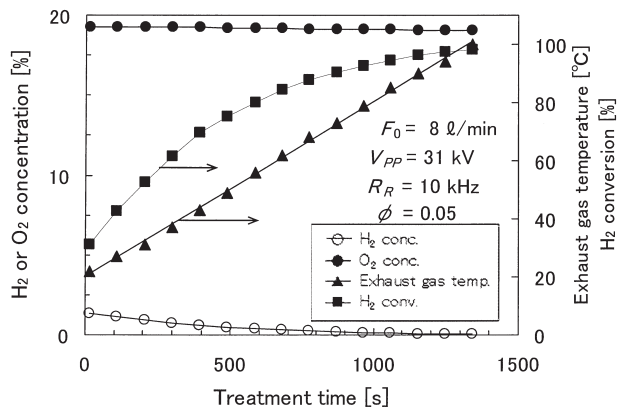


Fig.3 Fundamental characteristics of hydrogen oxidation in the DBD.

混合ガス組成をもとに、水素が完全に酸化した時の理論ガス温度を計算すると 177°C となり、Fig.3 にみられる排ガス温度の上昇は水素の酸化熱によるものと当初考えられた。しかし、一方で高電圧電極および接地電極にジュール熱が発生し電極の温度が上昇しており、それが石英ガラスおよびガスに伝熱することにより排ガス温度が上昇したとも考えられる。実験終了後における高電圧電極表面温度は 120°C、接地電極表面温度は 195°C であった。ガス温度上昇の原因を確認するため、酸素 19.8% アルゴンバランスのガスを用いて Fig.3 と同様の実験を行ったところ、排ガス温度は処理時間に対し比例的に上昇し、 $t = 1344$ s で 90°C となり、Fig.3 とほぼ同様の温度変化を示した。これより、本実験における排ガス温度上昇の主要因は、ジュール熱によるものと判断できる。

Fig.3 の水素酸化特性には、排ガス温度のほか、繰返し数や水素・酸素混合ガスの当量比、ガス滞留時間が影響するものと考えられるため、次に検討した。

3.2. 排ガス温度と繰返し数の影響

Fig.4 に水素転換率の変化に及ぼす排ガス温度および繰返し数 R_R の影響を示す。この図は、 R_R を変化させて Fig.3 と同様の水素酸化特性曲線を得たうえで、各排ガス温度における水素転換率を比較したものである。これより、排ガス温度の増加にともない水素転換率が增加すること、 R_R の増加により同じ排ガス温度でも水素転換率が增加することがわかった。 R_R の増加は反応器への投入電力 P の増加を意味するため、Fig.5 では投入電力 P に対する水素転換率の変化を排ガス温度をパラメータとして示した。投入電力の増加は水素転換率を増加させることがわかる。これは、投入電力の増加により水素ラジカルや酸素ラジカルの生成量が増加し、それらが酸化反応の進行に寄与したと考えられる。

Fig.5 中破線上のプロットは、各 $V_{pp}-R_R$ 条件でのデータであるが、排ガス温度の変化により同じ $V_{pp}-R_R$ 条件でも投入電力は大きく変化することがわかる。これはガス温度

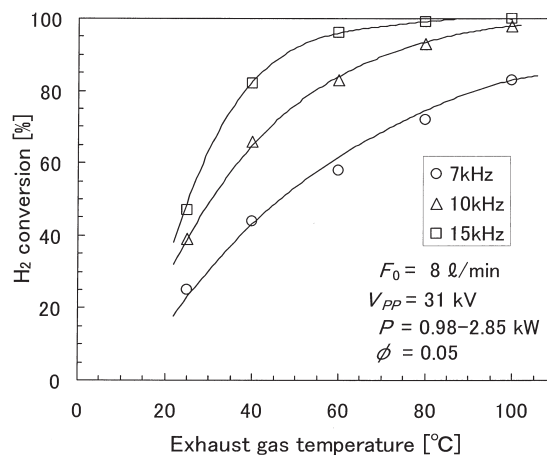


Fig.4 Effect of exhaust gas temperature on hydrogen conversion at various repetition rate settings.

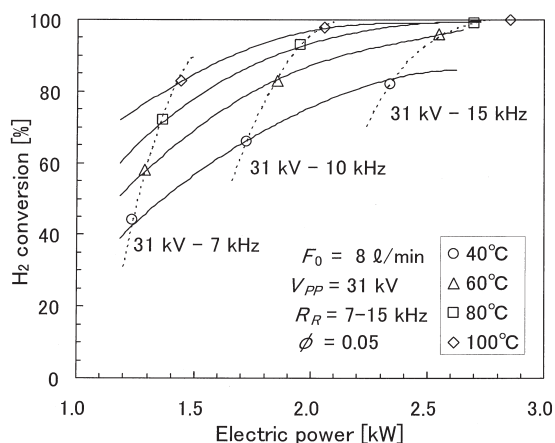


Fig.5 Influence of electric power on hydrogen conversion at different exhaust gas temperatures.

が上昇することにより石英管の電気抵抗値が下がり、電流が増加することに起因する。したがって、本実験において R_R の影響は、投入電力によって比較するべきであることがわかる。

3.3. ガス滞留時間の影響

$F_0 = 4, 8, 12$ l/min に変化させ、排ガス温度 80°C の時の DBD 領域における反応器内ガス滞留時間 θ (層流であることから押し出し流れとしてガス温度補正して計算した) を 0.5 - 1.4 s としたときの水素転換率の変化を投入電力をパラメータとして Fig.6 に示す。水素転換率は θ の増加にしたがって次第に増加し、 $\theta = 1.4$ s では投入電力 0.45 kW で水素転換率は 100% となった。これらの変化挙動から、水素の酸化反応は反応器内で徐々に進行しているものと考えられる。

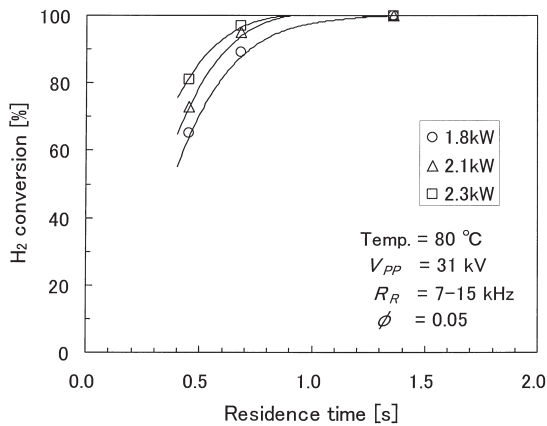


Fig.6 Influence of gas residence time on hydrogen conversion as a parameter of the discharge power.

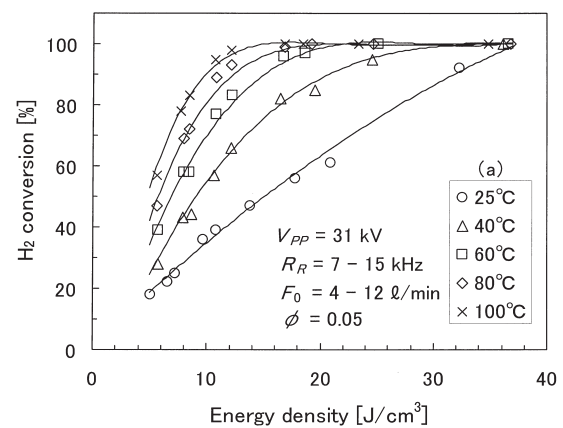


Fig.8 Relation between the energy density and hydrogen conversion at $\phi = 0.05$.

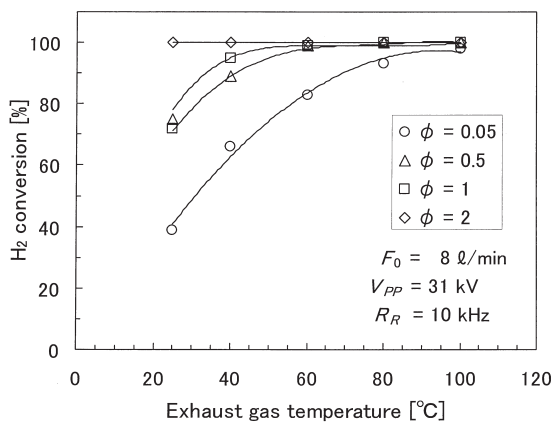


Fig.7 Effect of exhaust gas temperature and equivalence ratio on hydrogen conversion.

3.4. 当量比の影響

Fig.7 には、当量比 ϕ を 0.05 - 2.0 (酸素濃度 0.5 - 19.8 vol%) に変化させた時の水素転換率の変化を排ガス温度に対してプロットした。排ガス温度が低いほど ϕ の増加により水素転換率は上昇することがわかる。この条件では、 $\phi = 0.5$ 以上とすることで排ガス温度 60 °C で水素転換率 99% 以上が得られた。実際の FCV 水素オフガスの温度は 80 °C 程度であり、また空気を自由に混合できることを考えれば、 $\phi = 0.5 - 1.0$ に設定することで、オフガスを加熱することなく高い水素転換率を得ることができると思われる。

3.5. エネルギー密度による整理

Fig.3 から Fig.7 に示した実験結果により、DBD を用いて、実際の FCV 水素オフガス温度 (80 °C) 付近の低温で水素を酸化処理できること、また、投入電力、ガス滞留時間、当量比の増加により水素転換率は増加するという特性が明らかとなった。これらの水素酸化特性をより一般的に評価するために、ガス滞留時間と投入電力の影響を含む因子であ

るエネルギー密度 E_p [J/cm³] によって実験結果を整理した。 E_p は単位ガス体積あたりに与えられるエネルギーとして (6) 式で定義した。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 領域における温度補正した模擬ガスの反応器内滞留時間 [s] である。

$$E_p = \frac{1000 \cdot P}{V} \times \theta \quad (6)$$

$\phi = 0.05$ の時のエネルギー密度と水素転換率の関係を排ガス温度をパラメータとして Fig.8 に示す。当量比および排ガス温度が一定のもとでは、ガス滞留時間と投入電力の影響は、エネルギー密度で一般的に整理できることがわかる。当量比が増加すると、Fig.7 から想像できるように、Fig.8 の特性曲線は低エネルギー密度側にシフトする傾向となる。例えば、 $\phi = 0.05$ 、排ガス温度 80 °C の時、 $E_p = 4.4$ J/cm³ で水素転換率 100% であるが、 $\phi = 1.0$ とすると $E_p = 3.4$ J/cm³ で水素転換率 100% が得られる。

実際の FCV 水素オフガスは窒素希釈である。窒素希釈ガスでは電子エネルギーは高くなりにくい [19]、アルゴン希釈に比較して H ラジカルや O ラジカルの生成量が減少し、Fig.8 で示された関係は、高エネルギー密度側にシフトすると予想できる。すなわち、窒素希釈の場合、エネルギー密度を大きくとるために、滞留時間を十分とれる反応器の設計が必要であることがわかる。

本実験装置においてプラズマが点灯する最小電圧は、 $R_R = 10$ kHz のときアルゴン希釈の水素・酸素混合ガスの場合 22.0 kV、窒素希釈の水素・酸素混合ガスを用いた場合は 32.0 kV であった。窒素希釈およびアルゴン希釈の混合ガスのプラズマ点灯電圧の比 (32.0/22.0 kV) から単純に考えると、窒素希釈混合ガスの水素酸化処理には、アルゴン希釈の約 1.45 倍のエネルギー密度が必要となると予想される。これから、窒素希釈で水素転換率 100% を得るための投入電力は約 1.0 kW と見積もられるが、緒言で述べたように、この値は消費エネルギーの観点で十分実用化の可能

Table 2 Hydrogen combustion mechanism of Li et al. [23] in the form $k = AT^n \cdot \exp(-E/RT)$. Units are cm, moles, s, cal, and K.

No.	Reaction	A	n	E
R1	$H + O_2 = O + OH$	3.547×10^{15}	-0.406	16599
R2	$O + H_2 = H + OH$	0.508×10^{05}	2.67	6290
R3	$H_2 + OH = H_2O + H$	0.216×10^{09}	1.51	3430
R4	$O + H_2O = OH + OH$	2.970×10^{06}	2.02	13400
R5	$H_2 + M = H + H + M^a$	4.577×10^{19}	-1.40	104380
R6	$O + O + M = O_2 + M^a$	6.465×10^{15}	-0.50	0
R7	$O + H + M = OH + M^a$	4.714×10^{18}	-1.00	0
R8	$H + OH + M = H_2O + M^a$	3.800×10^{22}	-2.00	0
R9	$H + O_2 + M = HO_2 + M^b$	k_∞ k_0	0.60 -1.72	0 524.8
		1.475×10^{12}	0.60	0
		6.366×10^{20}	-1.72	524.8
R10	$HO_2 + H = H_2 + O_2$	1.660×10^{13}	0.0	823
R11	$HO_2 + H = OH + OH$	7.079×10^{13}	0.0	295
R12	$HO_2 + O = O_2 + OH$	0.325×10^{14}	0.0	0
R13	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	2.890×10^{13}	0.0	-497
R14	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	4.200×10^{14}	0.0	11982
	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	1.300×10^{11}	0.0	-1629.3
R15	$H_2O_2 + M = OH + OH + M^c$	k_∞ k_0	0.0 0.0	48430 45500
		1.202×10^{17}	0.0	45500
R16	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	0.241×10^{14}	0.0	3970
R17	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	0.482×10^{14}	0.0	7950
R18	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$	9.550×10^{06}	2.0	3970
R19	$H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$	1.000×10^{12}	0.0	0
	$H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$	5.800×10^{14}	0.0	9557

^a Third body enhancement factors : $H_2 = 2.5, H_2O = 12$.
^b Third body enhancement factors : $H_2 = 2, H_2O = 11, O_2 = 7.8$; Troe parameter: 0.8
^c Third body enhancement factors : $H_2 = 2.5, H_2O = 11$; Troe parameter: 0.5

性があると評価できる。

4. 反応経路と反応機構の考察

DBD による水素酸化メカニズムを解明することは、反応器設計の最適化に有効であり非常に重要である。残念ながら、本実験における反応場のメカニズム解析においては、DBD 領域における H ラジカルや O ラジカルに関する電離、励起、再結合の反応速度の決定など、さらなる研究が必要であり、総合的な解析を行うことは困難である。しかしながら、DBD によって H ラジカルや O ラジカルが反応場に供給されたと仮定した時の水素酸化反応について、その主要な反応経路を把握することは、今後計測すべきラジカル種の特長や実験条件の設定に有効である。幸い、水素-酸素反応系における素反応メカニズムについては、比較的多くの報告がなされている[20-26]。これらの報告のなかで、最近 Li ら[23]は、Mueller ら[22]のメカニズムを再検討し、温度、圧力、当量比について幅広い条件に適用できる 19 の素反応式とその速度定数を決定した (Table 2)。また、その有効性は Ströhle ら[27]によって検証されている。そこで、Li らの素反応メカニズムをもとに、H ラジカルや O ラジカルが存在する時の素反応計算を行い、支配的な反応経路について検討した。計算には、反応経路解析が可能な詳細化学反応機構解析ソフトウェア DARS-BASIC (CD-adapco JAPAN) を用いた。

4.1. 計算条件

本実験条件における反応器内の流れは層流であること、また滞留時間によって水素転換率が変化する Fig.6 の結果

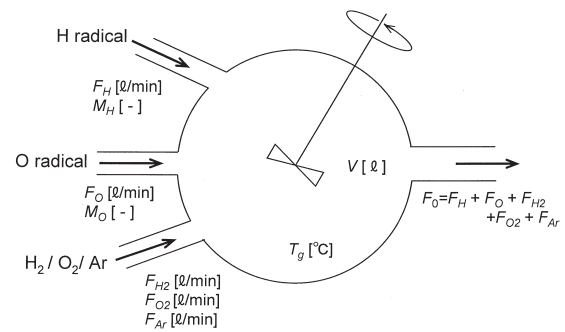


Fig.9 Sketch diagram of the continuous-flow stirred-tank reactor (CSTR) model.

を考慮すると、反応器モデルとしては、プラグ流反応器 (PFR) が適当である。しかしながら、前述のように、DBD 領域における反応速度情報が不足しているため、PFR での解析は困難である。Li and Liu [28]はこの問題に対して、連続槽型反応器モデル (CSTR) [29]により、プラズマで生成させた種々のラジカルが反応率に及ぼす影響を評価できることを示した。本実験系に適用した CSTR モデルを Fig. 9 に示す。DBD で生成される H ラジカルと O ラジカルはそれぞれ流入速度 F_H, F_O で、また水素、酸素、アルゴンの混合ガスはそれぞれ流入速度 F_{H_2}, F_{O_2}, F_{Ar} で体積 V の反応器に流入し、大気圧、ガス温度 (等温) T_g で Table 2 の素反応式に従って反応し、総流量 F_0 で流出する。

計算においては、 $T_g = 20 - 100$ °Cと変化させ、総流量 $F_0 = 8$ l/min, $\phi = 0.05$ 一定とした。 V は実験装置の DBD 領域の体積 (109 cm³) であるが、滞留時間の影響を計算する場合は V を変化させた。

ここで、DBD によって発生する H ラジカルのモル分率 M_H および O ラジカルのモル分率 M_O の値を見積もる。H₂ の解離エネルギーは 4.478 eV であるが、これは 19.3 J/cm³ のエネルギー密度に相当する。これより、1 J/cm³ のエネルギー密度においては、100% の H₂ のうち 5.2% が解離することになる。同様に、O₂ (解離エネルギーは 5.12 eV) の場合は、1 J/cm³ あたり 4.5% が解離する。本実験条件でのエネルギー密度 E_p は、1.5 - 9.5 J/cm³ の範囲にあるが (Fig.8), 例えば $E_p = 2.7$ J/cm³ の時、14.0% の H₂ あるいは 12.2% の O₂ を解離させるエネルギーをもち、模擬ガス中の H₂ と O₂ のほとんどが解離するエネルギー密度である。しかし、投入エネルギーのすべてが解離エネルギーとして使われるわけではない。Penetrante ら[30]は、大気圧非平衡プラズマ内で生成するラジカルの個数を実験とシミュレーションにより確認し、投入電子エネルギー 100 eV あたりに生成するラジカルの個数 (G-Value) を様々な化学種について求めた。G-Value は、投入エネルギー、化学種、混合ガス組成、電子平均エネルギーによって変化するが、Penetrante の計算結果[31]から、H ラジカルおよび O ラジカルの G-Value を、それぞれ 13.2, 2.57 と見積もった。DBD によって発生す

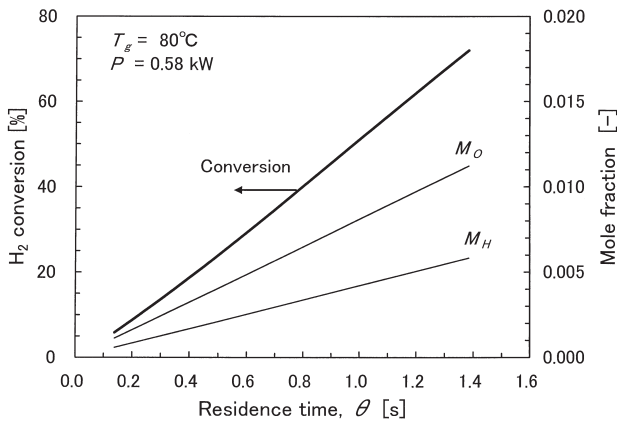


Fig.10 Effect of gas residence time on hydrogen conversion at the discharge power of 580 W. M_H and M_O are estimated by eq. (7).

る i 成分のラジカル濃度 C_i [mol] は次式で求められる。

$$C_i = \frac{G_i}{N_0} (6.24 \times 10^{16}) (P \times 10^3) \cdot m_i \cdot \theta \quad (7)$$

ここで、 G_i , m_i はそれぞれ i 成分の G-Value [1/100 eV], モル分率 [-], P は投入エネルギー [kW], θ はガス滞留時間 [s], N_0 はアボガドロ数 [1/mol] である。

ここでは、滞留時間および投入電力に対する M_H と M_O の変化および水素転換率の変化を計算し、その反応経路と反応機構について考察する。

4.2. 滞留時間の影響

Fig.10 は、 $T_g = 80^\circ\text{C}$, $P = 0.58 \text{ kW}$ における滞留時間に対する M_H と M_O の変化および水素転換率の変化を計算した結果である。 $\theta = 1.4$ の時、 $M_H = 0.006$, $M_O = 0.011$ となり、供給 H_2 の 29.1% が H ラジカルに、供給 O_2 の 5.7% が O ラジカルに転換する結果となった。滞留時間の増加によって M_H と M_O は徐々に増加し、それによって水素転換率も増加する傾向は、Fig.6 に一致する。ただし、計算で得られた水素転換率は、実験結果と比較して低い値である。この理由は 4.4 項で考察する。

4.3. 反応経路

Fig.11 には、H および O ラジカルが存在する時の水素酸化の反応経路を示す。最終生成物である H_2O の生成には OH が重要な役割を果たすが、OH の生成には、R2 および HO_2 を経由する R9, R11, R12 の反応において H ラジカルと O ラジカルが関与することがわかる。しかし、R2 の反応速度定数は、他に比較して $10^5 - 10^7$ 程度小さいため、OH を生成する主な反応経路は、R9, R11, R12 である。

実際の FCV 水素オフガスには水蒸気も含まれるが、もし水蒸気により OH の生成量が増加するならば[32], それによって水素転換率が増加することが示唆される。

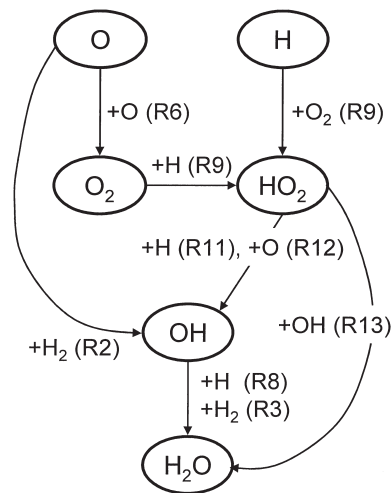


Fig.11 A reaction flow diagram for hydrogen oxidation in both H and O radical additives ($T_g = 80^\circ\text{C}$, $M_H = 0.0046$ and $M_O = 0.0157$).

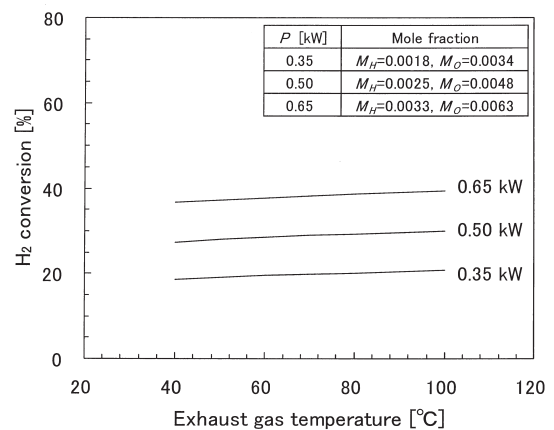


Fig.12 Effect of gas temperature on hydrogen conversion at the different discharge power ($T_g = 80^\circ\text{C}$).

4.4. 反応機構

Fig.12 に、投入電力を変化させた時の水素転換率に及ぼすガス温度の影響を示す。投入エネルギーが増加すると H および O ラジカルの生成量が増加し、水素転換率は増加するという傾向は実験結果と一致するものの、Fig.4 と比較すると、計算で得られた水素転換率は実験結果と比較して低いこと、またその温度依存性は極めて小さいことがわかる。

実験結果に対して水素転換率の計算結果が低い値となる理由として、実際の H, O ラジカルの生成濃度は計算値よりも高い濃度である可能性が考えられる。DBD 領域で生成するラジカルは、(7) 式で示した分子の解離によるもののほかに、例えば H_2 については次のような中性粒子解離反応によっても生成する。





この他, 電離, 再結合, 電荷交換などの反応の結果, G-Value のみによる推算値よりも高い濃度のラジカルが生成するものと考えられる。これは, 当量比の影響 (Fig.7) をみた実験結果からも示唆される。当量比が増加すると酸素濃度は減少するため, (7) 式に従い O ラジカル濃度は減少し, 水素転換率も減少するはずであるが, 実験結果は逆であり, 直接解離以外の反応によるラジカル生成が支配的である可能性もある。これらの反応メカニズムについては, 今後, さらなる研究が必要であるが, Fig.11 の反応経路から, その考察には OH 濃度の計測が一助となるものと思われる。

温度依存性についての実験結果と計算結果の違いの理由としては, DBD 内反応場のガス温度が測定温度以上に上昇していることが考えられる。Nozaki ら[33]は, 非平衡プラズマ内のメタンの水蒸気改質反応場のガス温度を計測し, ガス温度は約 300 °C 上昇することを明らかにした。温度依存性を明らかにするためには, 本実験においても反応場の温度測定が重要となる。一方, 前述した中性粒子解離反応などの活性化エネルギーは, 一般に非常に低いとされており, たとえこれらの反応がラジカル生成に対し支配的だとしても, 温度依存性を説明することはできないであろう。

5. 結言

FCV 水素オフガスを無触媒で安全・安価に処理する DBD 装置を設計することを目的として, アルゴンガスで希釈した水素・酸素混合ガスを DBD で処理したときの水素酸化特性を調べた。水素濃度 2.0 vol%, 印加電圧 31 kV 一定のもと, ガス温度 (25 - 100°C), 当量比 ($\phi = 0.05 - 2.0$), ガス滞留時間 ($\theta = 0.43 - 1.61$ s), 繰返し数 ($R_R = 7 - 15$ kHz) が水素転換率に及ぼす影響を調べた。

DBD 処理によって, 反応器出口ガス温度が 100 °C 以下の低温で水素を完全に酸化できることが明らかとなった。例えば, 当量比 0.05, 排ガス温度 80 °C の時, エネルギー密度 4.4 J/cm³ で水素転換率 100 % が得られた。水素転換率は, ガス温度, 当量比, ガス滞留時間, 繰返し数の増加によって増加した。ガス滞留時間と繰返し数の影響は, エネルギー密度によって整理することができた。DBD による FCV 水素オフガスの水素処理は, 投入電力の観点から十分実用化の可能性があると評価された。

DBD による水素酸化の反応経路およびその反応機構を考察するために, H ラジカルおよび O ラジカルの生成量を推定し, Li らの水素酸化メカニズムを用いて, 連続槽型反応器モデルにより反応解析を行った。DBD による H ラジカルおよび O ラジカルの生成量の増加は, 水素の酸化反応に重要な役割を果たす OH を増加させ, ひいては水素転換率を増加させる。しかし, 水素転換率の計算結果は実験結

果と比較して低い結果となり, また, 実験で得た温度依存性を表現できなかった。この理由として, DBD 内での中性粒子解離反応などによるラジカル濃度の増加の可能性および投入エネルギーによるガス温度上昇の可能性が考えられた。

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。ここに記し謝意を表する。

References

1. Arakawa, H., *J. Jpn. Inst. Energy* (in Japanese) 85: 757-761 (2006).
2. Ishitani, H., *J. Chem. Eng. Jpn.* (in Japanese) 71: 111-114 (2007).
3. Omata, T., *J. Jpn. Inst. Energy* (in Japanese) 82: 242-245 (2003).
4. Minato, K., *J. Soc. Automotive Eng. Jpn.* (in Japanese) 59: 4-9 (2005).
5. Andou, Y., Kuramoto, K., *J. Jpn. Inst. Energy* (in Japanese) 85: 499-509 (2006).
6. Nakao, Y., *J. Jpn. Inst. Energy* (in Japanese) 85: 752-756 (2006).
7. NEDO: <http://www.nedo.go.jp/iinkai/gijutsu/gijutsu/roadmap/2/kakuron1.pdf>
8. Mitsuishi, H., *Jidousya-gijyutsu* (in Japanese) 27: 287-292 (2005).
9. Toyota Motor Co., Ltd., *Tokkyo Kokai Koho* (in Japanese) 2005-108805 (2005).
10. Nissan Motor Co., Ltd., *Tokkyo Kokai Koho* (in Japanese) 2005-174702 (2005).
11. Sanyo Electric Co., Ltd., *Tokkyo Kokai Koho* (in Japanese) H10-162849 (1998).
12. Sadakata, M., Kawasaki, M., *Kagaku-kogaku* (in Japanese) 54: 635-640 (1990).
13. Chang, J. S., *Sci. Tech. Advanced Materials* 2: 571-576 (2001).
14. Nozaki, T., Okazaki, K., *J. Jpn. Inst. Energy* (in Japanese) 84: 462-467 (2005).
15. Kambara, S., Kumano, Y., Moritomi, H., Nagao, I., Yamamoto, K., Yukimura, K., Maruyama, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 44: 1427-1430 (2005).
16. Yukimura, K., Hitamatsu, T., Murakami, H., Kambara, S., Moritomi, H., Yamashita, T., *IEEE Trans. Plasma Sci.* 34: 235-241 (2006).
17. Mizuno, A., Rajanikanth, B. S., Shimizu, K., Kinoshita, K., Yanagihara, K., Okumoto, M., Katsura, S., *Combust. Sci. Tech.* 133: 49-63 (1998).

18. Yamamoto, T., Rajanikanth, B. S., Okubo, M., Kuroki, T., Nishino, M., *IEEE Tans. Ind. App.* 39: 1602-1607 (2003).
19. Ogoma, M. (Ed.), *Taikiatsu plasma no seisei-seigyō to ouyou-gizyutsu* (in Japanese) Science & Technology, Tokyo, Japan: 20-23 (2006).
20. Miller, J. A., Bowman, C. T., *Prog. Energy Combust. Sci.* 15: 287-338 (1989).
21. Yetter, R. A., Dryer, F. L., Rabitz, H., *Combust. Sci. Tech.* 79: 97-128 (1991).
22. Mueller, M. A., Kim, T. J., Yetter, R., Dryer, F., *Int. J. Chem. Kinetics.* 31: 113-125 (1999).
23. Li, J., Zhao, Z., Kazakov, A., Dryer, F., *Int. J. Chem. Kinetics.* 36: 566-575 (2004).
24. O'Conaire, M., Curran, H. J., Simmie, J. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., *Int. J. Chem. Kinet.* 36: 603-622 (2004).
25. Del Álamo, G., Williams, F. A., Sánchez, A. L., *Combust. Sci. Technol.* 176: 1599-1626 (2004).
26. Davis, S., Joshi, A., Wang, H., Egolfopoulos, F., *Proc. Combust. Inst.* 30: 1283-1292 (2005).
27. Strohle, J., Myhrvold, T., *Combust. Flame.* 144: 545-557 (2006).
28. Li, R., Liu, X., *Chem. Eng. Sci.* 55: 2481-2489 (2000).
29. Gray, P., Griffiths, J. F., Scott, S. K., *Proceedings of the Royal Society of London A.* 394: 243-258 (1984).
30. Penetrante, B. M., Hsiao, C., Merritt, B. T., Vogtlin, G. E., Wallman, P. H., Neiger, M., Wolf, O., Hammer, T., Broer, S., *Appl. Phys. Lett.* 68: 3719-3721 (1996).
31. Penetrante, B. M., *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Springer-Verlag, Berlin GDR, 65-89 (1993).
32. Takiyama, K., Namba, S., Yamasaki, T., Shoji, A., Kwon, J. H., Park, R. E., Nojima, H., *Jpn. J. Appl. Phys. Part I* 45: 8260-8263 (2006).
33. Nozaki, T., Unno, Y., Miyazaki, Y., Okazaki, K., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34: 2504-2511 (2001).