

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：57301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18031

研究課題名(和文)ナノ秒パルス放電プラズマによる超小型水素製造装置の開発

研究課題名(英文)Development of Micro Hydrogen Production Apparatus by using Nanosecond Pulsed Discharge Plasma

研究代表者

猪原 武士 (IHARA, Takeshi)

佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・助教

研究者番号：30634050

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は持続可能な水素生成を確立するために、ナノ秒パルス放電プラズマを用いて水を原料とした超小型の水素製造装置の開発を行うものである。本研究期間においては、印加パルス電圧特性および水の状態が水素生成に与える影響について調べた。その結果、溶液の電気導電率を変化させた場合の水素生成特性および電圧電流特性より、気液界面に生成されたパルス放電プラズマ(ストリーマ放電)が水素生成に対して大きく影響していることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Micro hydrogen production apparatus using nanosecond pulsed discharge plasma has developed for establish a sustainable hydrogen production method. In this research, effects of applied pulsed voltage and water conditions on the hydrogen characteristics are investigated. As results of hydrogen production and voltage and current characteristics, it is shown that streamer discharges generated between gas-liquid play an important role for the hydrogen production characteristic.

研究分野：パルスパワー工学

キーワード：パルスパワー 水素生成 気液界面

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の実現に向けた取り組みが盛んに行われている。現在の主な水素製造法は、炭化水素の水蒸気改質法や水の電気分解である。これらの方法は技術的に確立しており安価に水素を製造することができる。しかしながら、これらの方法は、化石燃料を原料に用いるため調達を海外に依存している点や高額な電極材料が必要であるなどの問題をそれぞれ抱えている。そのため、資源の乏しい我が国においては持続可能な手法による水素製造法の確立が急務である。

一方で、近年では放電プラズマを用いた新しい水素生成法も検討されている。炭化水素のプラズマ改質や廃油での液中プラズマを用いた方法、水のプラズマ電解による方法などが検討されている。しかしながら現在のところ、実用化には至っていない。

2. 研究の目的

本研究は、気液界面に生成されたナノ秒パルス放電プラズマを用いて水を原料とした超小型の水素生成装置を開発するものである。ここで気液界面プラズマは直接液中で放電プラズマを生成する場合と比べて高いエネルギー効率でプラズマ反応を行うことができることが知られている。本水素製造装置の開発のために、本研究期間において次の目的で研究を実施した。

- (1) 印加パルス電圧特性が水素生成特性に与える影響を明らかにする。
- (2) 水の状態(電気導電率や pH)が水素生成特性に与える影響を明らかにする。
- (3) 発光分光法を用いて気液界面におけるナノ秒パルス放電プラズマ中の化学活性種を特定する。
- (4) 上記の成果を基に水素生成機構を検討し、水素生成に必要な要因を特定する。

3. 研究の方法

本実験の概略図を図1に示す。本実験は、観測窓付反応容器、パルス電源、デジタルオシロスコープ(帯域 500 MHz)、高電圧プローブ(Tektronix, P6015A)、電流モニター(MAGNELAB, CT -B0.25)および熱伝導度型ガスクロマトグラフ(GC-8A)によって構成されている。反応容器内には、気相に多針電極および液相に接地電極がそれぞれ配置されている。容器内に原料となる水溶液を注入し、針電極から水面の距離を 5 mm と設定した。溶液の導電率は、塩化カリウムによって調整された。容器内を真空引きし容器内の大気を排気後、アルゴンガスを流量 50 mL/min. で供給した。反応によって生成された気体は、1 mL サンプラーによって採取され熱伝導度型ガスクロマトグラフによって分析された。検出された水素は、検量線を用いて定量的に測定された。

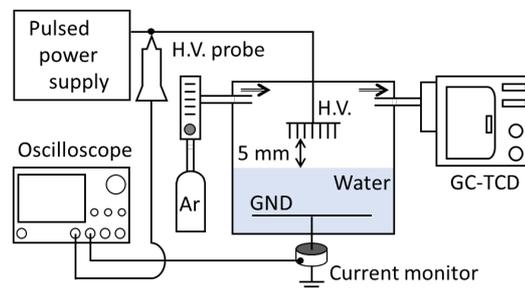


図1. 実験概略図

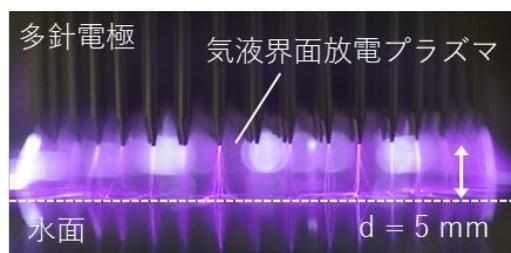


図2. 気液界面放電プラズマの様子(印加電圧 25 kV, 繰り返し数 100 pps, 露光時間 1 s, 水の導電率 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

本実験に用いた印加パルス電圧は、最大波高値 25 kV, パルス幅(半値全幅)約 200 ns および最大繰り返し数 100 pps のものを用いた。印加パルス電圧極性は、パルストランスによって正負両極性を設定することができる。図2に気液界面に生成された放電プラズマの様子を示す。図から多針電極から水面上に向けて多数の放電プラズマが発生していることが分かる。

4. 研究成果

(1) 印加パルス電圧特性が与える影響

正極性パルス電圧を印加した際の異なる電圧強度および繰り返し数における水素生成量の時間特性について調べた。異なる印加電圧強度における水素生成特性を図3に示す。図より時間の経過とともに生成される水素量は増加することが確認され、高い印加パルス電圧強度の場合、水素生成量が増加することも確認できた。また、パルス繰り返し数を変化させた場合も同様の傾向を示した。

印加パルス電圧の極性効果を調べるために、負極性パルス電圧を用いて水素生成特性を調べた。その結果、正極性パルス電圧を用いた場合が負極性の場合と比べて水素生成量が多いことが確認できた。放電様の観測実験から負極性よりも正極性の方が水面上に広がる放電の面積が大きい(放電進展長が長い)ことが確認できた。これによって、水面上を進展する放電プラズマと水界面の接触面積が水素生成に対して重要であることが示唆された。

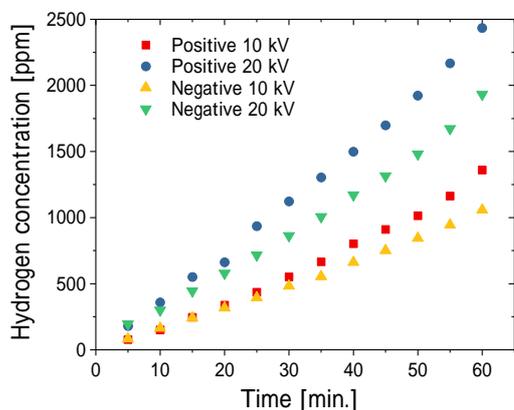


図3．異なる印加電圧強度における水素生成特性（パルス繰返し数 100 pps，水の導電率 3 uS/cm（蒸留水））

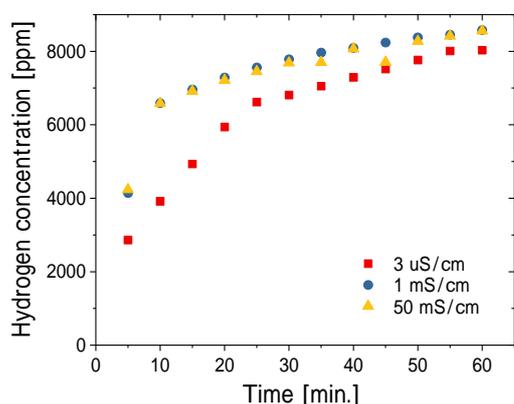


図4．電気導電率を変化させた場合の水素生成特性（V=20 kV，繰返し数 100 pps）

(2) 水の状態が与える影響

水の状態が水素生成に与える影響を調べるために、溶液の電気導電率および pH を変化した場合の水素生成量を調べた。印加パルス電圧は、正極性 25 kV 繰返し数 100 pps で実施した。電気導電率を変化させた場合の水素生成特性の結果を図4に示す。この結果より、実験開始時の水素生成量の増加率は、電気導電率が高い方が急峻であるが、時間の経過とともに導電率による差異は小さくなり、約1時間後にはすべての条件で、同程度の水素生成が得られた。次に、溶液の pH を pH 緩衝液を用いて pH=4, 7, 9 と変化した場合についても同様の実験を行った。その結果、異なる pH においても、一定時間経過後の水素生成量は、おおよそ同じ値を示した。これらの成果より、本手法は、溶液の状態による影響をあまり受けることがなく水素を生成できる可能性があることが分かった。

(3) 発光分光法を用いた気液界面におけるナノ秒パルス放電プラズマの化学活性種の系時観測

モノクロメータと光電子増倍管を組み合わせた分光測定を用いて気液界面におけるナノ秒パルス放電プラズマ中の化学活性種

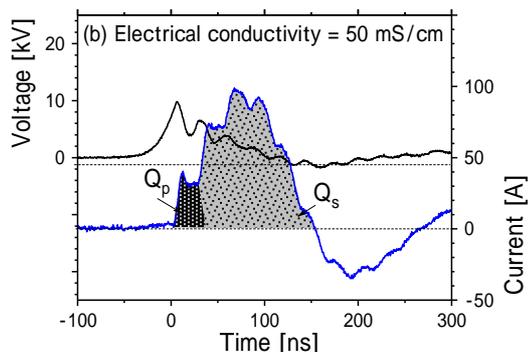
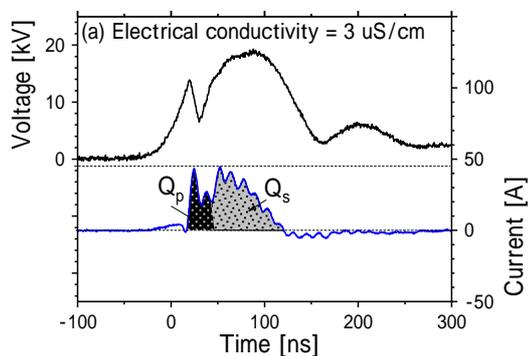


図5．異なる電気導電率における電圧電流波形

の測定を行った。現時点では、パルス放電による電磁ノイズによって精密な時間変化の計測には至っていないが、H および OH の発光スペクトルがナノ秒パルス放電プラズマに伴う電流とともに観測された。今後は、より詳細な観測を通じて電流と発光強度の定量的な分析を行う予定である。

(4) 本手法による水素生成メカニズム

水素生成特性と電圧電流測定に基づいてナノ秒パルス放電プラズマによる水素生成機構を考察した。図5に電気導電率 3 uS/cm（純水）および 50 mS/cm（海水程度）における電圧電流波形を示す。図より電圧が閾値（=パルス放電開始電圧）を超えると、急峻な立ち上がりを持った電流パルスが生じていることが分かる。このパルス電流は、急峻な立ち上がり後、水溶液の導電率によってそのピーク値が変化した。本研究では、このパルス電流を図5に示すように二つの領域 Q_p および Q_s に区別し、それぞれの電荷量を電流値の時間積分によって求めた。図6に導電率を変化させた場合の電荷量を示す。図より、電気導電率が増加しても電荷量 Q_p はあまり変化していないことが分かる。このときの電荷量から電子数を算出した。その結果、導電率の大きさに関わらず、約 10^{12} 個程度の電子数が含まれていることが明らかになった。よって電荷量 Q_p 値は、ストリーマ転換条件を満たしていることより、針先端から発生した一次ストリーマによるものだと推測される。それに対して、電荷量 Q_s は電気導電率の増加に伴い増加していることが確認できる。

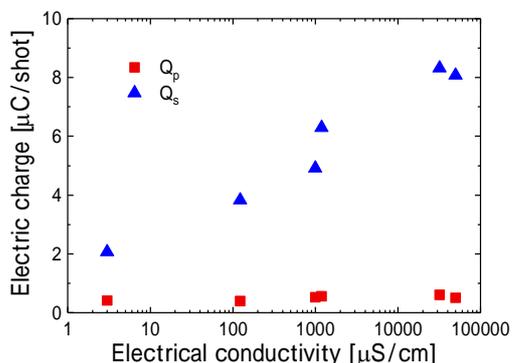


図6．異なる電気導電率における1ショットあたりの放電より求めた電荷量

放電様の時間分解観測は行えていないが、この電流は、上記一次ストリーマが水面上を進展した後に成長する二次ストリーマによるものであると推測される。ここで、パルス電流による水の電気分解の可能性を検討するために、針電極を溶液に浸した状態でパルス通電を行ったが、水素の検出はほとんどされなかった。これらの成果より、本手法による水素生成においては、気液界面に生成されるナノ秒パルス放電プラズマ（パルスストリーマ放電）が大きく影響している可能性があることが示された。

本研究の成果から、水面上を進展するストリーマ放電が水素生成に影響を与えていることが示唆された。今後、より生成エネルギー効率を向上させるために、気液界面における放電機構をより詳しく理解し、水素生成に必要な要因を特定する予定である。

5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

T. Ihara, H. Nagata, Y. Yagyu, T. Ohshima, H. Kawasaki and Y. Suda, "Hydrogen Production from Water by Using Hybrid Gas-Liquid Nanosecond Pulsed Discharge", IEEE proceedings of Pulsed Power Conference 2015, ISBN: 978-1-4799-8403-9, (2015), 査読有

[学会発表](計5件)

T. Ihara, Y. Ide, H. Nagata, Y. Yagyu, T. Ohshima, H. Kawasaki and Y. Suda, "Influence of electrical conductivity and pH on hydrogen production using pulsed discharge over the water surface", IEEE International Conference on Plasma Science, June 22 2016, Banff, Canada

井手裕介, 猪原武士, 長田秀夫, 柳生義人, 大島多美子, 川崎仁晴, "水面上パルス放電による水を原料とした水素生成における pH の影響", 平成28年度応

用物理学九州支部学術講演会, 2016年12月3日, 対馬市交流センター, (長崎・対馬)

松永拓也, 猪原武士, 長田秀夫, 柳生義人, 大島多美子, 川崎仁晴, 須田義昭, "パルス放電による水を原料とした水素生成 電極配置の影響", 平成27年度電気・情報関係学会九州支部連合大会, 2015年9月26日, 福岡大学(福岡)

井手裕介, 猪原武士, 長田秀夫, 柳生義人, 大島多美子, 川崎仁晴, 須田義昭, "パルス放電による水を原料とした水素生成 印加パルス電圧極性の影響", 平成27年度電気・情報関係学会九州支部連合大会, 2015年9月26日, 福岡大学(福岡)

T. Ihara, H. Nagata, Y. Yagyu, T. Ohshima, H. Kawasaki and Y. Suda, "Hydrogen Production from Water by using Hybrid Gas-Liquid Nanosecond Pulsed Discharge", IEEE Pulsed Power Conference, June 2 2015, Austin TX USA

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

6．研究組織

(1)研究代表者

猪原 武士 (IHARA, Takeshi)

佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・助教

研究者番号: 30634050