

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：13701

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19044

研究課題名(和文) 過熱水蒸気による水放電分解水素製造法の開発

研究課題名(英文) Hydrogen production from superheated steam by dielectric barrier discharge

研究代表者

神原 信志 (Kambara, Shinji)

岐阜大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80362177

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：水素製造コストが安価な革新的なCO<sub>2</sub>フリー水素製造装置の開発が望まれている。本研究は、水蒸気プラズマと水素分離膜で構成する革新的低コスト水素製造デバイスの開発を目的として、平板型プラズマメンブレンリアクターを開発した。しかし、過熱水蒸気の水素製造エネルギー効率は非常に低いレベル(0.0009 L/Wh)であった。

4%アンモニアを過熱水蒸気に混合すると、水素製造エネルギー効率は大きく増加した(0.138 L/Wh)。アルカリ水電解法の0.167 L/Whには達しなかったが、安価な装置コストおよび小型化については見通しがたった。水蒸気からプラズマ分解によって水素が生成する反応メカニズムも検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CO<sub>2</sub>フリー水素の製造法は、再生可能エネルギーによる水の電気分解(水電解法)が主流であり、すでに商品化がなされている。しかし、再生可能エネルギーのコストおよび水電解装置コストを要因として水素単価は非常に高く、自立的エネルギーシステムの構築は困難な状況にある。

Power to Hydrogenという学術分野で水電解法と異なる原理の方向性をもつ平板型プラズマメンブレンリアクターは、挑戦的研究として学術的・社会的に大いに意義がある。また、提案する過熱水蒸気プラズマは新規反応場であり、他に類がない先駆けとしての学術的特色がある。

研究成果の概要(英文)：In order to control global warming, it is desired to develop a CO<sub>2</sub>-free hydrogen production device with low hydrogen cost. The objective of this research is to develop an innovative low-cost hydrogen production device consisting of steam plasma and hydrogen separation membrane. A Pd-40%Cu hydrogen separation membrane was combined with the plasma reactor. When superheated steam was used as the raw material, the energy efficiency of hydrogen production was extremely low (0.0009 L/Wh). 4% ammonia was mixed with saturated steam to improve electrical conductivity and feed molecule number. As a result, the hydrogen production energy efficiency increased significantly (0.138 L/Wh). Although it did not reach 0.167 L/Wh of the alkaline water electrolysis method, it is a bright prospect for the development of a small hydrogen production device at a low equipment cost. The reaction mechanism of hydrogen generation from steam by plasma decomposition was investigated.

研究分野：化学工学

キーワード：水素製造 プラズマ 水素分離膜 過熱水蒸気

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

岐阜大学では2015年に次世代エネルギー研究センターを設置し、地域的に特色あるエネルギーシステム「地産地消のCO<sub>2</sub>フリー水素エネルギーシステム」を構想し、これまで岐阜県および地域企業と連携しながらその実現に向けて研究活動を行ってきた。このエネルギーシステムは、オフグリッドのバイオマス発電電力を水素に転換し、移動式水素ステーションおよび民生用燃料電池に供給する特色ある計画であり、自立的なシステムとするために、これまでの水電解水素製造技術を大きく転換する低コスト水素製造法を着想するに至った。

この立案には、これまで開発してきた円筒型プラズマメンブレンリアクターの研究が基盤となっている。アンモニアから水素を製造するプラズマメンブレンリアクターは、直径5 cm、長さ40 cmの小型反応器により、エネルギー効率約90%で500 L/hの水素を製造でき、従来の触媒分解水素製造法を大きく変革した。この知見をもって本提案に着手できれば、世界初の革新的な「水放電分解水素製造装置」の開発基盤を確立できる。

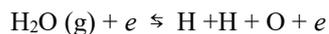
自立的な地産地消型CO<sub>2</sub>フリー水素エネルギーシステムを実現した例は皆無であり、本提案はわが国の分散型水素エネルギーシステムの様態を大きく転換する潜在性をもつ。

### 2. 研究の目的

CO<sub>2</sub>フリー水素エネルギーシステムは、CO<sub>2</sub>排出量低減に大きく寄与するとともに、再生可能エネルギー普及拡大の要である。従来技術(太陽光発電電力を用いて水電解法で水素を製造)では、水素コストが非常に高く、自立的な水素エネルギーシステムを実現することは困難な状況にある。本提案は水電解法に代わる革新的な低コスト水素製造法の開発を目的とする。本研究はわが国の水素エネルギー社会実現を加速しうる挑戦的研究として、可能性をもつ。

### 3. 研究の方法

これまで、アンモニアを放電分解して高純度水素を得る独創的な反応器「円筒型プラズマメンブレンリアクター」を研究開発してきた。本提案では、これまでの知見をもとに過熱水蒸気を原料とする「流路付き平板型プラズマメンブレンリアクター」を着想した。誘電体に過熱水蒸気の流路をつくり、偏流を防いで安定な誘電体バリア放電を発生させ、電子エネルギー $e$ により、



なる解離反応で生成したHを水素分離膜で分離することで、逆反応を抑制しつつ高純度H<sub>2</sub>を連続的に生成する原理である。

本研究では、流路付き平板型プラズマメンブレンリアクターを製作したのち、過熱水蒸気の温度、流量、印加電圧、流路幅、流路深さを変化させて水素転換率を実測し、高純度水素を高効率に得る反応条件と流路構造を探索する。

### 4. 研究成果

#### 4.1 平板型プラズマメンブレンリアクターの開発

誘電体バリア放電は、ギャップ長が短いほど安定的なプラズマを形成できることが知られている。したがって、前項で述べた円筒型プラズマメンブレンリアクターのギャップ長を狭くしたリアクターをつくるのが一案となるが、リアクター本体に石英ガラスを使用しているため寸法誤差が大きく、狙い通りのリアクターを製作することが困難である。また、円筒型プラズマメンブレンリアクターは、水素分離膜を円筒加工するために時間とコストを要するという欠点もある。このような背景から、細い流路をもった平板型プラズマメンブレンリアクターを新たに発想し、開発した。

図4-1に製作した平板型プラズマリアクターの構造図を示す。図上部から順に、高電圧電極

(SUS316 メッシュ, W=45 mm, H=45 mm), 石英ガラス (W=70 mm, H=70 mm, D=2 mm), 流路付平板 (SUS316, W=1 mm, D=4.5 mm, 1.0 mm 流路は全長 1010 mm のサーペンタイン状の溝), 接地電極を兼ねる Pd- 40%Cu 合金の水素分離膜 (W=50 mm, H=50 mm, 厚さ 20  $\mu\text{m}$ ), 水素分離膜支持板 (SUS316, W=50 mm, H=50 mm, D=3 mm), スペーサー (SUS316, W=50 mm, H=50 mm, D=3 mm), 水素出口金属板 (SUS316, W=100 mm, H=100 mm, D= 12.5 mm) で構成されている。接地電極に水素分離膜を用いることで、分解した水素を高純度にすることができる。

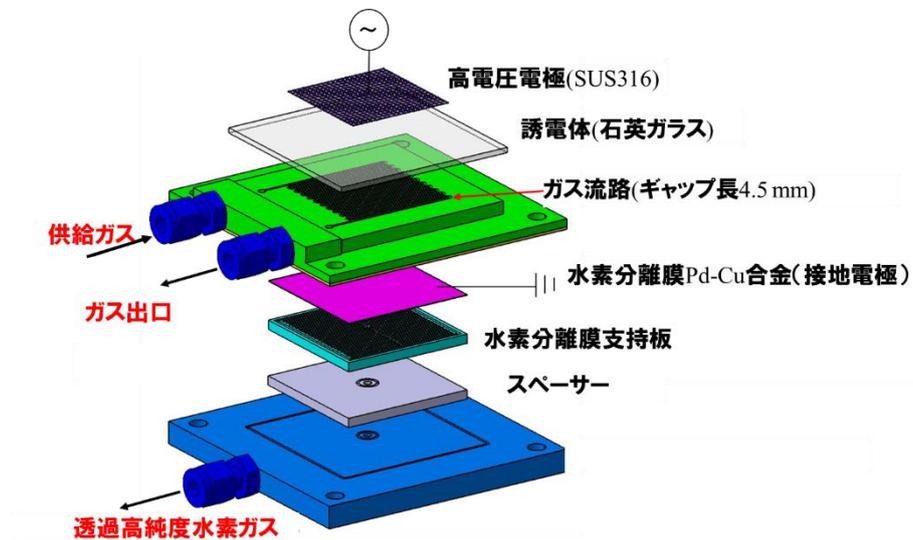


図 4-1. 平板型プラズマメンブレンリアクター  
(外形 : 100 mm 角, 流路部: 50 mm 角, 流路幅 1.0 mm)

図 4-2 左は、ガス流路部の写真である。誘電体ガラスの下にサーペンタイン上の溝があり、この流路を供給ガスが流れる仕組みとなっている。このような形状は平板構造なため加工しやすい。特に薄膜である水素分離膜を溶接加工する必要がない点はコスト的に大きな利点となる。この流路を構想したことによりガス流れが制御され、均一なガス流れ、均一なプラズマの発生ができると考えた。

流路付き平板型プラズマメンブレンリアクター (ギャップ長 : 4.5 or 1.0 mm) を用いて飽和水蒸気を流した時のプラズマ点灯状態を図 4-2 右に示す。プラズマが流路に沿って均一に発生していることが確認できた。

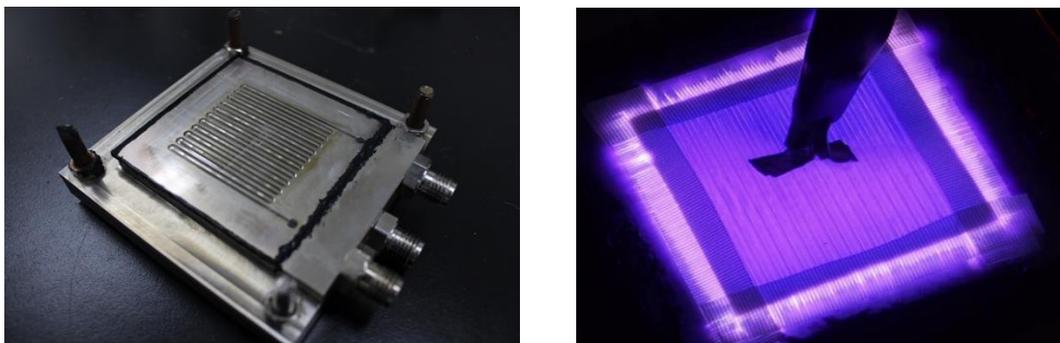


図 4-2. 平板型プラズマメンブレンリアクターの流路部およびプラズマ点灯状態

#### 4.2 平板型プラズマリアクターによる過熱水蒸気からの水素製造

流路付き平板型プラズマメンブレンリアクターを用いて、まず飽和水蒸気の水蒸気分解による水素製造を試みた。実験装置(図 4-3)は平板型プラズマリアクター、過熱水蒸気発生装置、マスフローコントローラー、Ar ガス供給系、高電圧パルス電源、アイストラップ、ガスクロマトグラフィー、水上置換装置で構成した。過熱水蒸気および 100% Ar ガスと過熱水蒸気の混合ガスを流路付き平板型プラズマリアクターに流し、プラズマを発生させて、分解して生成した水素の流量を調べた。未反応の過熱水蒸気はアイストラップにより温度を下げて、水の状態で排出した。生成水素の濃度をガスクロマトグラフィーにより測定し、水上置換により測定された流量と掛け合わせたものを水素流量とした。また平板型プラズマリアクターに供給される過熱水蒸気から理論的に分解してできる理論最大水素流量と実際に生成した水素流量の割合を水素転換率として算出した。

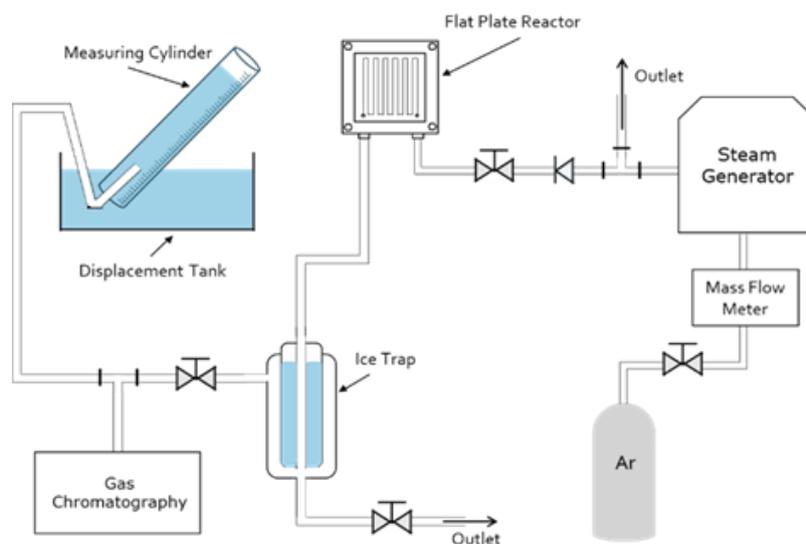


図 4-3 過熱水蒸気の水蒸気分解水素製造実験装置のフロー

流路付き平板型プラズマメンブレンリアクターを用いて過熱水蒸気をプラズマ分解し、生成する水素量を調査した。図 4-4 は、過熱水蒸気流量を  $0.075 \text{ mol/min}$ ~ $0.125 \text{ mol/min}$  をリアクターに供給し、印加電圧  $10\sim 18 \text{ kV}$  としたときの生成水素流量である。同様に、図 4-5 は水素転換率を示す。このときの過熱水蒸気の設定温度は  $250^\circ\text{C}$  である。

両図から、過熱水蒸気をプラズマ分解することにより水素を生成し分離できることがわかった。また、生成水素流量・転換率は印加電圧を高くすることで増加した。これは電子密度が印加電圧を高くすることで増加し、過熱水蒸気が電子エネルギーによって H ラジカルと OH ラジカルに分解しやすくなったためだと考えられる。また供給する過熱水蒸気流量が大きくなることでも水素流量は増加した。これは供給する過熱水蒸気量が多い分、分解できる過熱水蒸気量も多くなったためだと考えられる。水素流量は過熱水蒸気  $0.125 \text{ mol/min}$ , 印加電圧  $18 \text{ kV}$  のとき  $0.220 \text{ mL/min}$  で最大となった。水素転換率は過熱水蒸気  $0.125 \text{ mol/min}$ , 印加電圧  $18 \text{ kV}$  のとき  $0.00732\%$  で最大となった。

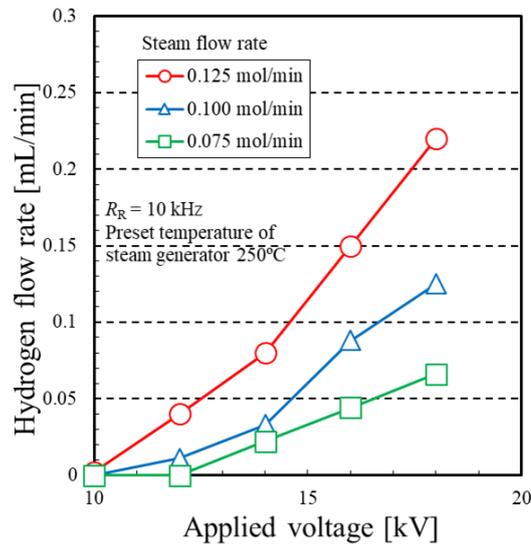


図 4-4. 平板型プラズマメンブレンリアクターによる過熱水蒸気からの水素生成

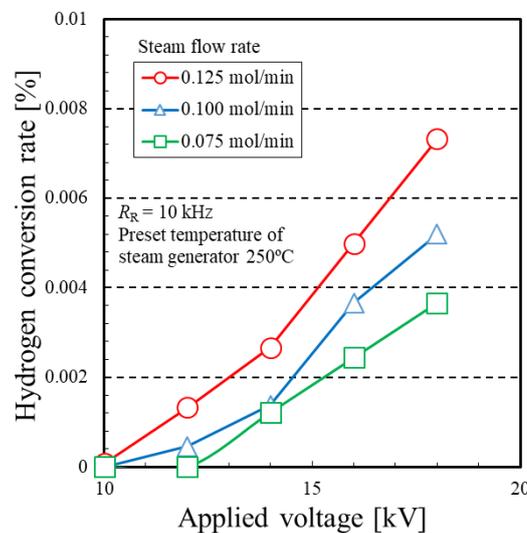


図 4-5. 平板型プラズマメンブレンリアクターによる過熱水蒸気からの水素転換率

### 4.3 まとめ

水素製造コストが安価な革新的な CO<sub>2</sub>フリー水素製造装置の開発が望まれている。本研究は、水蒸気プラズマと水素分離膜で構成する革新的低コスト水素製造デバイスの開発を目的として、平板型プラズマメンブレンリアクターを製作した。水素分離膜は、温度 250°C、圧力 0.1 MPa、印加電圧 16 kV のプラズマ状態で水素を 100%透過した。しかし、過熱水蒸気が原料の場合、その水素製造エネルギー効率は非常に低いレベル (0.0009 L/Wh) であった。

電気伝導度を改善するために 4%アンモニアを過熱水蒸気に混合すると、水素製造エネルギー効率は大きく増加 (0.138 L/Wh) した。アルカリ水電解法の 0.167 L/Wh には達しなかったが、安価な装置コストおよび小型化については見通しがたった。

水蒸気からプラズマ分解によって水素が生成する反応メカニズムも検討した。素反応シミュレーションによって、6つの素反応メカニズムで水素が生成することを説明できた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 El-Shafie Mostafa, Kambara Shinji, Hayakawa Yukio	4. 巻 7
2. 論文標題 Hydrogen Production Technologies Overview	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power and Energy Engineering	6. 最初と最後の頁 107 ~ 154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.4236/jpee.2019.71007">https://doi.org/10.4236/jpee.2019.71007</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Mostafa El-Shafie, S. Kambara, Y. Hayakawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Study of the plasma and heating effect on hydrogen permeation through Pd0.60-Cu0.40 membrane in a micro-channel plate reactor,	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Int. J. Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.216">https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.216</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mostafa El-Shafie, S. Kambara, Y. Hayakawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Experimental analysis of plasma and heating effect on H2 permeation behavior through Pd-Cu40% membranes in 1 mm gap length plate reactor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Int. J. Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.138">https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.138</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mostafa El-Shafie, S. Kambara, Y. Hayakawa	4. 巻 149
2. 論文標題 A comparison between GDP and PDP experiments of hydrogen permeation through 15 μm Pd60-Cu40% membrane thickness in a micro channel plate type reactor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Fusion Engineering and Design	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.111320">https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.111320</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mostafa El-Shafie, S. Kambara, Y. Hayakawa, T. Miura	4. 巻 44
2. 論文標題 Preliminary results of hydrogen production from water vapor decomposition using DBD plasma in a PMCR reactor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Int. J. Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 20239-20248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.199">https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.199</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mostafa El-Shafie, S. Kambara, Y. Hayakawa	4. 巻 14
2. 論文標題 One-dimensional simulation of hydrogen production kinetic models by water vapor plasmolysis in a DBD plate reactor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Theoretical & Applied Physics	6. 最初と最後の頁 181-194,
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1017/s40094-020-00376-3">https://doi.org/10.1017/s40094-020-00376-3</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 S. Wakazono
2. 発表標題 Hydrogen separation in a plasma membrane reactor
3. 学会等名 9th Int. Conf. on Hydrogen Production (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Hayakawa
2. 発表標題 Development of Plate Type Plasma Reactor with a Flow Channel
3. 学会等名 28th Annual Meeting of MRS-Japan 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤大貴
2. 発表標題 流路付きプラズマメンブレンリアクターの開発
3. 学会等名 第50回化学工学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Md Hadi Iskandar
2. 発表標題 Hydrogen production from superheated steam decomposition by plasma reactor
3. 学会等名 The 7th East Asia Joint Symposium on Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Applications (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T, Sato
2. 発表標題 Hydrogen permeation characteristics of plate-type plasma membrane reactor
3. 学会等名 Int. Workshop on Environmental Engineering 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Kanayama
2. 発表標題 Hydrogen production from steam using plasma membrane reactor with a flow channel
3. 学会等名 Int. Workshop on Environmental Engineering 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金山治樹
2. 発表標題 平板型プラズマリアクターによる水蒸気の放電分解挙動と水素生成挙動
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳永憲哉
2. 発表標題 水蒸気プラズマを用いた水素製造デバイスの開発
3. 学会等名 第29回環境工学総合シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考