

MOSFET を用いた放電時間幅制御による メタン分解水素生成反応の時間発展計測

日大生産工(院) ○黒川 紀哉
日大生産工 秋濱 一弘, 高橋 栄一

1. まえがき

近年, 二酸化炭素を排出しないエネルギー源として水素が注目されている。水素の生成方法は様々なもののが存在するが, メタンの直接熱分解による方法(ターコイズ水素)は, 再生可能エネルギーによる水の電気分解と比較して低コストであることから近年注目が集まっている¹⁾

ターコイズ水素の生成には, アーク放電法や溶融金属法などが知られている。一方で, 室温・大気圧下で形成された放電によってターコイズ水素を得ることができれば, 起動・停止が容易であるため, 変動の大きい再生可能エネルギーの利用に適している。さらに, オンサイトでの水素生成が可能となることから, 水素の輸送・貯蔵問題の解決策となる可能性を有する。

前報にてイグニッションコイルを用いた誘導性放電をメタンガス中に形成することによる水素生成実験について報告した²⁾。イグニッションコイルは誘導性電源であり, 入力パルスの周波数によって放電周波数を, そのパルス幅(dwell time)によってコイルへの充電時間, すなわち放電エネルギーを制御可能である。Fig. 1にイグニッションコイルの放電波形の例を示す。放電開始直後の高電圧・大電流・短時間の部分は容量性放電によるものであり, それに続いて数百マイクロ秒を有する誘導性放電が形成される。前報で水素生成量とdwell timeの依存性実験を実施し, 水素生成量との相関が見ら

れた。しかし, Fig. 1に示した放電波形のdwell time依存性が表す様に, dwell timeの増大は放電時間と電流の双方の増加につながるため, 何が水素生成に寄与しているのかの判別には至っていなかった。基本的には放電の各時刻で発生する水素生成率を $R_{H_2}(t)$ と表すと, ガスクロマトグラフィーで計測している水素濃度 n_{H_2} との関係は以下の式(1)で表される。

$$n_{H_2} = A \int R_{H_2}(t) dt \quad (1)$$

ここで, 積分は放電時間全体に渡って実施し, A は比例定数を表している。放電時間中に時々刻々と変化する $R(t)$ を評価することができれば水素生成メカニズムの解明に有効であると考えられる。

もし, 放電を任意の時刻 t_i で停止させることができれば, それまでの放電で得られた水素濃度 $n_{H_2}^{t_i} = A \int_0^{t_i} R_{H_2}(t) dt$ から, その前の時刻 t_{i-1} で停止して得られた水素濃度 $n_{H_2}^{t_{i-1}} = A \int_0^{t_{i-1}} R_{H_2}(t) dt$ ($t_{i-1} < t_i$)を引き算することで R_{H_2} の $t_{i-1} \sim t_i$ の時間幅の平均値を求めることができる。その様な実験の実現は, 高速でスイッチングが可能な高電圧用MOSFETを用いることで可能であるという着想に至った。

そこで, 本研究では高電圧スイッチを用いて放電時間幅を変化させながら水素とアセチレンの生成量を計測した実験を実施し, メタン分解・生成反応の時間発展を評価することとする。

以下, 第2節では具体的な実験方法と反応の時間発展の算出方法, 第3節では評価された水素, アセチレンの生成率などの時間依存性に関する結果について述べる。

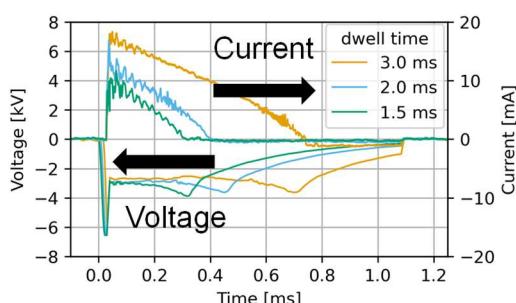


Fig. 1 イグニッションコイルの放電波形

Time-Resolved Measurement of Methane Decomposition for Hydrogen Production Using Discharge Pulse Width Control by HV MOSFET

Kazuya KUROKAWA, Kazuhiro AKIHAMA and Eiichi TAKAHASHI

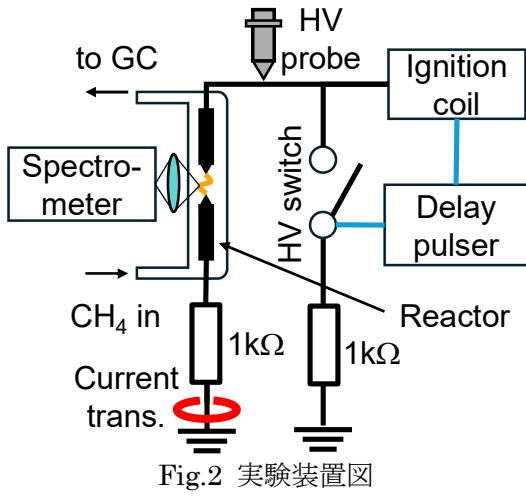


Fig.2 実験装置図

2. 実験方法

Fig.2に用いた実験システム全体の概略図を示す。放電に関わる高電圧電源の配線を黒色線、制御に関する信号配線を水色線で示した。本研究では純メタンガス中で放電を形成し、生成されたガスはガスクロマトグラフィー(GC: GC3210, GL Sciences)とTCD検出器を用いて分析した。電源にはイグニッショングループ(90919-02217, DENSO)を用いた。また、高電圧スイッチには(HTS161, Behlke)を用いた。放電周波数は遅延パルス発生装置を用いて制御した。放電の電圧、電流波形は高電圧プローブ(TT-HVP-2739, Testec)と電流トランス(CT-B0.5-BNC, MAGNELAB)を用いて計測し、オシロスコープ(MDO3054, Tektronix)を用いて記録した。また併せて放電の発光分光分析を実施した。分光器には(SR-303i, ANDOR)を用い、ファイバーケーブルを用いてプラズマからの発光を分光器に導入した。本実験ではCH分子の発光スペクトル($C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$)を観測し、取得されたスペクトルはLIFBASE2.1³⁾を用いて回転温度と振動温度を求めた。

次に本研究で考案した回路の短絡による放電時間幅制御と差分の評価に関する概要をFig.3に示す。まず(a)は時刻 t_{i-1} で短絡した放電電流波形である。点線は回路を短絡しない時のイグニッショングループの波形を表している。次に t_{i-1} よりも長い時刻 t_i で短絡された放電波形を(b)に示す。式(1)を用いて差分を算出すると

$$n_{H_2}^{t_i} - n_{H_2}^{t_{i-1}} = A \int_{t_{i-1}}^{t_i} R(t) dt = \\ = \overline{AR(t_{i-1/2})}(t_i - t_{i-1}) \quad (2)$$

と表される。(ここで $\overline{R(t_{i-1/2})}$ は $t_{i-1} \sim t_i$ の平均量を表す。)従って、

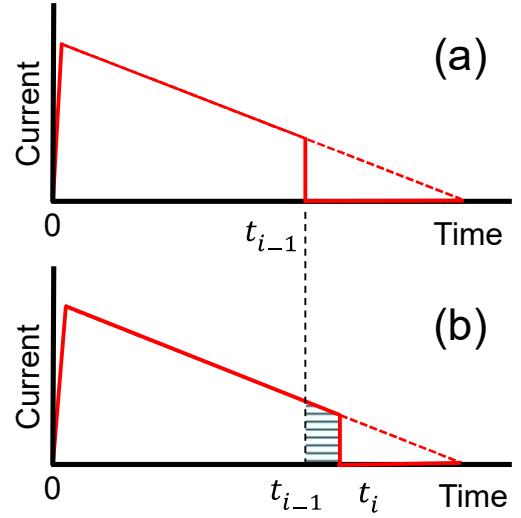


Fig.3 短絡回路による放電波形制御と差分

- (a) 時刻 t_{i-1} で短絡した波形、
- (b) 時刻 t_i で短絡した波形と差分領域

$$\overline{R(t_{i-1/2})} = \frac{n_{H_2}^{t_i} - n_{H_2}^{t_{i-1}}}{A(t_i - t_{i-1})} \quad (3)$$

と表すことができる。

具体的な短絡時刻は誘導放電の放電期間において放電開始時刻から30 μsの時刻より、1000 μsに至る間を11分割して設定した。いずれの放電も繰り返し周波数を10 Hz、dwell timeを3 ms、メタンの流量は毎分20 mLとした。生成ガス中の水素・アセチレン生成量はGCで計測した。各放電において放電エネルギー、分光計測を実施した。

また、変換されたメタンの割合を x 、比水素変換エネルギーを Specific Energy Consumption (SEC)とし、以下式(2), (3)のように定義した。

$$x = \frac{F_{CH_4}^{in} - F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{in}} \quad (2)$$

$$SEC \left[\frac{kJ}{NL} \right] = E_{eng}/V_{H_2} \quad (3)$$

ここで $F_{CH_4}^{in}$ は流入するメタンのモル数、 $F_{CH_4}^{out}$ は未反応のまま流出したメタンのモル数である。 E_{eng} は放電波形から算出された放電エネルギーであり、 V_{H_2} は生成された水素の体積である。また、今回の実験では生成ガス中にメタン、水素、アセチレン以外の、エタン等C2炭化水素、あるいはプロパン等のC3炭化水素の割合は極めて低かった。そこで反応を以下の2化学反応で近似し、メタンから水素への反応割合を α_C 、アセチレンへの反応割合を

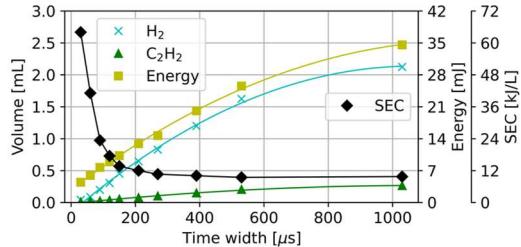
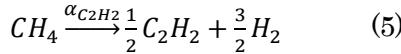
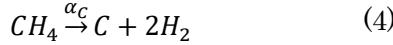


Fig.4 水素とアセチレンの生成量と放電エネルギー, SECの放電時間幅依存性
 $\alpha_{C_2H_2}$ とし, 次の式(4), (5)のように定義した.



これら反応割合は計測された水素濃度, およびアセチレン濃度から連立方程式を解くことで求めた.

3. 実験結果および考察

まず水素とアセチレンの生成量, 放電エネルギー, 及びSECの放電時間幅依存性をFig.4に示す. 特に変化量が大きいと想定された放電初期は, 細かい時間幅で実験を行った. 図に示す様に水素とアセチレンの生成量, 放電エネルギーは時間幅と比例して増大したが, 1000 μsでは線形な増大から外れる傾向を示したがこれは放電エネルギーが時間的に減少していることによるものと考えられる. SECは200 μs付近まで急激に低下し, その後は一定値に収束した.

次にFig.4に示したデータから, 先述の方法に従い差分から水素, アセチレン生成率の時間変化を求めた. その結果をFig.5に示す. 横軸の誤差棒は差分により求めた平均時間幅を表している. アセチレンの生成率は縦軸を2倍に拡大表示している. また図中の近似曲線は傾向

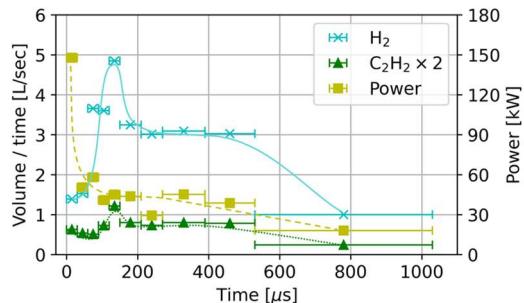


Fig.5 水素とアセチレンの生成率と放電パワーの時間変化

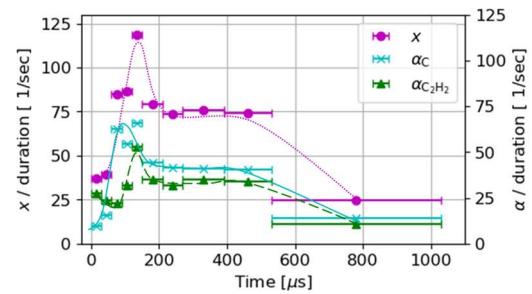


Fig.6 メタン変換率 x と反応率割合 $\alpha_c, \alpha_{C_2H_2}$ の時間変化

がわかりやすい様に手書きにより描画した. この様に各時刻の生成率を評価することができた.

放電パワーは放電開始直後の容量成分を含む時間帯が最も高く, その後は低下の傾向を示した. 一方, 水素とアセチレンは150 μs付近に生成率のピークがあり, その後は低下の傾向を示した. しかし, 放電開始直後の方が投入パワーは大きいにも関わらず, 水素・アセチレンとともに生成率は低いため, パワー以外の要因が生成率に寄与している可能性があることが分かった.

次にFig.5のデータから導かれたメタン変換率 x と反応割合 α の時間変化をFig.6に示す. 近似曲線はFig.5と同様に傾向がわかりやすい様にフリーハンドで描いた. 特筆すべき点は放電開始30~50 μsの間で反応割合が逆転している点である. これは先行研究で課題とされていた, ナノ秒スケールの短い放電時間幅を用いたメタン分解において水素の濃度が低くアセチレンが多く生成される報告⁴⁾と同様な傾向を示している結果と考えられる. また, 反応割合のピークは水素に比べアセチレンは30 μsほど遅く, 変換率 x に関しても同様であった.

これらの時間変化とプラズマの温度との相関を検討するために, 放電の発光分光分析を実施した. 今回, $CH(C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_g)$ のスペクトルを観測した. これはメタン CH_4 の振動準位の対称伸縮振動モード $\nu_1 = 2917\text{ cm}^{-1}$ であるのに対して, CH は $\nu = 2858\text{ cm}^{-1}$ と近くメタン分子の振動温度と CH 分子の振動温度が近いと考えられたためである⁵⁾. Fig.7に観測されたスペクトルとLIBRARYを用いてシミュレーションしたスペクトル例を示す. 両者は良い一致を示していることがわかる.

Fig.8に分光から求められた CH 分子の振動, 回転温度の時間変化を示す. 放電開始直後は, 振動温度は20000 K, 回転温度も4000 K付近まで加熱されていることが分かる. これは容量

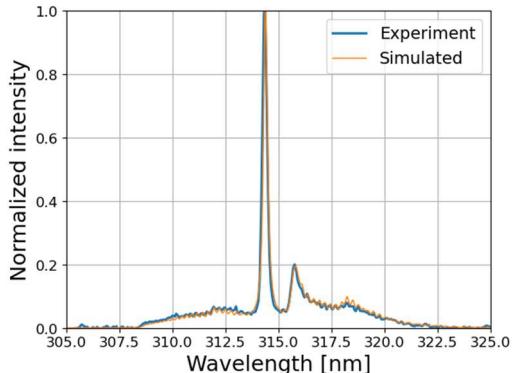


Fig.7 $\text{CH}(\text{C}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi_r)$ 発光スペクトル
例. $T_{vib} = 9000\text{K}$, $T_{rot} = 2800\text{K}$

性放電の特徴である短時間、大電流の加熱に起因するものと考えられる。その後、振動温度は $100\text{ }\mu\text{s}$ 付近まで 7000 K と半分以下にまで低下している。この $100\text{ }\mu\text{s}$ までに現象が変化したという観点では Fig.5, Fig.6 で見られた水素とアセチレンの生成率が増加した傾向と共通している。更にこの温度は $800\text{ }\mu\text{s}$ まで緩やかな低下ながらも継続されており、水素生成率やSECとも類似した傾向を示している。

しかし、計測された振動、回転温度は時間的に単調減少しているにも関わらず、水素やアセチレン反応率はピークを有しておりウォームプラズマの温度だけがメタン分解、水素生成に寄与しているわけでは無いことが示唆される。よりガス温度の評価に近いことが予想される N_2 2nd-Positiveによる回転温度の評価⁶⁾も検討したい。

4. まとめ

誘導性放電により形成されたウォームプラズマのメタン分解および水素生成メカニズムを明らかにするため、高電圧スイッチを用いて放電時間幅を制御する実験を考案した。放電時間幅を変化させた実験を実施し、得られた水素およびアセチレン生成量の時間差分から、メタン分解反応における各生成種の時間発展の評価を可能にした。

またそれらから、以下の知見を得た。

- 容量成分の放電時間帯ではアセチレンの生成率が高いこと
- 水素やアセチレンの生成率は放電開始後から次第に増大し、 $100\text{ }\mu\text{s}$ 付近にピークを持つこと

謝辞

本研究はJSPS科研費JP23K03370により実施された。

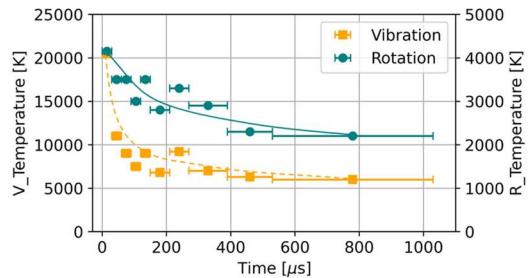


Fig.8 $\text{CH}(\text{C-X})$ 発光から評価された CH 分子の振動・回転温度の時間変化

参考文献

- 1) J.Diab et al., "Why turquoise hydrogen will be a game changer for the energy transition". Int. J. Hydro. Eng., 47 (2003) 25831-25848
- 2) 黒川 紀哉,高橋 栄一：イグニッショングイルの放電を用いたメタンの分解と水素生成. 第48回静電気学会論文集,(2024) 101-104
- 3) LIFBASE2.1
<https://www.sri.com/platform/lifbase-spectroscopy-tool/> (参照2025-10-09)
- 4) Raja, R. et al., "Selective production of hydrogen and solid carbon via methane pyrolysis using a swirl-induced point-plane non-thermal plasma reactor." Energy & Fuels 36.2 (2022): 826-836.
- 5) NIST Chemistry WebBook
- 6) Bruggeman,P.J.,et al. "Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review." Plasma Sources Science and Technology 23(2)(2014): 023001