

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22612002

研究課題名（和文）

プラズマ触媒反応場による炭素固定水素製造プロセスの高効率化

研究課題名（英文）

Development of a high energy efficient process in a plasma-catalyst reaction field for a hydrogen production without carbon dioxide emission

研究代表者

杉本 敏司 (SUGIMOTO SATOSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70187665

研究成果の概要（和文）：天然ガスからの炭酸ガスの放出が無い新規水素ガス製造法の開発を目的として、放電プラズマと化学触媒を組み合わせた反応プロセスの開発を行った。効率の改善は、励起源のパルス制御による低電力化、並びに触媒の超微粒子化による反応温度の低温化により行った。その結果、各条件における水素の生成効率  $\eta$  を得た。実用には更なる効率の改善が必要であるが、効率化のための方策の妥当性を検証したこと、水素分圧測定法・その場ラマンシフト分光装置などの計測法を開発したことが本研究の成果である。

研究成果の概要（英文）：A high energy efficient process in a plasma-catalyst reaction field has been developed in order to produce hydrogen gas without carbon dioxide emission to the atmosphere. An inverter plasma with a high electrical efficiency and chemical catalysts for depositing carbons in a lower temperature were employed for improving process energy efficiencies. From the experimental results, the process energy efficiency values were evaluated for the plasma discharge parameter settings and the catalyst reaction conditions. Then, the characteristics of the methane reforming plasma process with the catalyst of superfine Fe particles were elucidated and useful modified measurement methods for monitoring the developed process reaction were also demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,700,000 | 510,000 | 2,210,000 |
| 2011年度 | 800,000   | 240,000 | 1,040,000 |
| 2012年度 | 500,000   | 150,000 | 650,000   |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：プラズマ応用技術

科研費の分科・細目：バイオマスエネルギー

キーワード：天然ガス高度利用，地球温暖化，炭酸ガス排出削減，炭素ナノ材料，鉄超微粒子触媒，ラマンスペクトル，その場測定

## 1. 研究開始当初の背景

近年、環境負荷を軽減するために、バイオ

マス由来のエネルギーを用いる要望が高まっていて、バイオ燃料やメタンガスなどの燃料の各種のプラントが稼働しつつある。さら

に、バイオ由来の燃料を水素ガスに転化することができれば、将来に予想される水素エネルギー社会にマッチするとともに、高効率の燃料電池による発電電力の獲得が期待できる。ただし、水素ガスを得るためとして、従来の熱分解法は熱源として炭素を燃やすため、多量のCO<sub>2</sub>ガスを排出していた。

これに対しプラズマを利用するプロセスは、炭素を燃やさずに高純度での固体物として除去(固定)してCO<sub>2</sub>ガスを一切排出しないことが大きなメリットである。また、プラズマは電気的な放電で発生させるため制御性が良く、小規模なプラントに適合しやすい。さらに、排出炭素はバイオ由来のためそのまま環境に無害であり、精製せずに安価に加工して活性炭素材などとして有効利用が可能である。

そこで、研究代表者らは、プラズマによる水素製造方式を検討し、予備的な実験を行った[杉本他, 2007年春応用物理学会予稿集29aC7, No. 1, p. 181]。しかし、メタンを分解する反応の活性化エネルギーを直接プラズマから与える方式だったため転化効率が悪かった。そして、鉄触媒を併用する技術を導入したが反応温度として600°C以上の雰囲気が必要でその加熱エネルギーのために、かえって効率は悪化し、さらなる反応プロセスの改良を行うべく研究を進めていた。

## 2. 研究の目的

メタンガスからの新規水素ガス製造法の開発を目的として、放電プラズマと化学触媒を組み合わせた反応プロセスの改良を行う。

まず、反応温度の低温化をめざす。そのために、プラズマ-触媒反応(場)法を検討し、触媒をその場で生成・供給する方法を提案した。低温化には、触媒(Fe)表面の清浄性と触媒の粒子サイズが重要で、その場での微粒化と供給が有効とされているからである。そこで、触媒の生成・供給には、アーク・プラズマ・ガン(APG)を採用する。これは、カーボン・ナノチューブ(CNT)の研究において反応の低温化に実績がある方法であり、本研究においても同種の反応が起こる基板の加熱用ヒーター温度を低下(低電力化)させることが目標である。

プラズマプロセスに触媒反応を組合せ、触媒のその場生成・供給法をメタン転化反応に応用するのは本研究が初めてであり、反応の低温化や高効率化は水素製造の実用化に貢献することはもちろん、プラズマ-触媒反応場の今後の研究に資するものと思われる。

次に、プラズマの低電力化を実験的に確認する。本研究で用いるプラズマはインバータープラズマと呼び、代表者が大阪大学で開発した独自のインバーター電源を利用したパルス励起プラズマで、放電効率の最適化がしやすく、プラズマ応用の実証につながる。

また、本研究を遂行して得られるのは初期実験的な研究結果であるが、これを元に、バイオマスの研究領域はもちろん、今後のプラズマ工学、触媒工学、水素エネルギー工学(分離・貯蔵)等の領域に対して新たな実用研究の提案に進めると期待できる。

## 3. 研究の方法

全体で3年の計画であり、初年度は、鉄触媒を併用してのメタンガスからの水素生成実験を行った。現有のプラズマ装置に、触媒のその場供給のための部品を組み込みつつ、反応温度の低温化実験を行った。次年度は、ラマンプローブを設置して反応中の触媒/堆積炭素の状態を観察し、各温度条件でのプロセスを推定した。その後、反応ガス圧力の大気圧化実験を行った。最終年度は、各種実験データを総合的に評価し、最適プロセス条件テーブルの作成およびプロセス/反応機構のモデル化を行い総括した。

以下に、各項目ごとに分けて本研究の方法について説明する。

- (1) 現有のプラズマ成膜装置にAPGを装着し、メタン解離・水素生成反応装置を構成した。その場での触媒(超微粒子)生成・供給を可能とした(図1)。
- (2) 図1に示す装置を用いて、水素生成実験を行った。炭素堆積用にSUS304メッシュ板を装着した。実験条件は、反応場温度 $T_c = 300 \sim 600$  °C, CH<sub>4</sub>ガス圧 $10^3 \sim 10^4$  Paとした。熱伝導式水素分圧計により水素分圧を測定した。そして、反応温度を段階的に低下させ水素の生成量を実験的に測定した。
- (3) 堆積炭素重量の測定、並びにSEM観察を

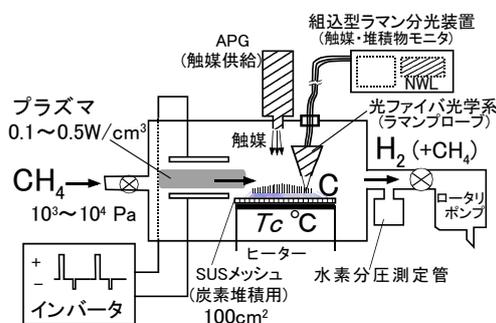


図1 試作実験装置の配置と反応のスキーム

行い、生成物の形状(直径・長さ)と形成密度を記録した。

(4) ラマン分光をその場で行うために、狭線幅レーザー光源[備品購入]と分光器を組み合わせ、組込型ラマン分光装置を組立て、性能を試験した。

(5) 以上の各実験データを評価し、プラズマ生成条件と試料の表面状態との相関を考慮しながら、低温(300~400 °C)でのプロセスを推定し、プラズマ触媒反応機構について検討を行った。

(6) 炭素の堆積と触媒の状態をリアルタイムで計測するための、ラマン(分光)プローブを設置し性能試験を行った。

(7) CH<sub>4</sub>ガスの解離は、プラズマ中の高エネルギー自由電子による衝突およびラジカルの衝突と考えられる。これに対して、Cの堆積は触媒表面でのラジカル反応によると考えられている。すなわち、プラズマは常には必要ではなく、生成がパルス的でも、ラジカル反応は連続的に進むことが想定できるので、パルス化によりプラズマ生成に必要な電力を低減させる実験を行った。

(8) ここまでの実験は減圧状態でっており、ロータリーポンプ等に必要電力が全体の効率を悪化させていた。なるべく大気圧に近い圧力で反応させたいが、プラズマが不安定になる。そこで本研究では、圧力を割り増しするためのガスを混合する方法で、大気圧化が可能かどうか確かめる実験を行った。割り増しガスには、効果が確認されている He ガスとし、それ以外の条件は前述の実験方法と同じとした。

(9) 以上の実験から得た各種実験データを評価し、プラズマ生成条件と試料の表面状態との相関を考慮しながら、インバータープラズマにより触媒表面で進行する炭素の堆積過程を推定し、プロセス/反応機構をモデル化した。

(10) 最適プロセス条件表を作成し、高効率化への指標を見出した。実用装置に関する設計指標の導出を試みた。

#### 4. 研究成果

(1) 鉄薄膜・鉄微粒子を付着させて加熱等の処理を行った基板を作成するとともに、構成した実験装置を用いてインバータープラズマによるメタンガスの分解実験を行い、水素ガス生成量と基板温度との依存性に関する実験データを収集した。

(2) 同時に基板温度と炭素堆積量との関係および炭素生成物の形状に関するデータを得た。(図 2)

(3) 水素生成のプロセスモデルの改良をおこない、水素生成プロセスのエネルギー効率(反応効率  $\eta$ )を定義すると共に、実際の水素

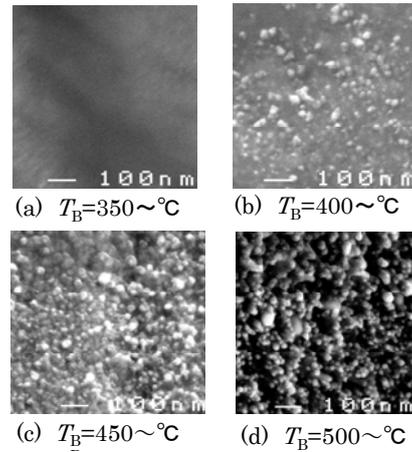


図 2 インバータープラズマを用いた CH<sub>4</sub>ガスの改質実験結果 各基板温度  $T_B$  で改質処理を行った後の SUS 基板表面の SEM 像

生成実験データを当てはめるための準備を行った。反応効率の改善のための実験と分析、そして改善法の策定を計画しており、それらが円滑に進むと期待できる。(図 3)

(4) 改良してきた水素生成のプロセスモデルに関する測定データから、各条件における水素の生成量および反応効率  $\eta$  を計算した。その結果、 $\eta$  に関しては、各実験条件に対して最大  $\eta = 0.2$  を得た。(図 4)

(5) 触媒の状態をその場測定するためのラマンシフトスペクトル分光装置を試作し(図 5)、触媒の鉄の酸化状態を既設ラマン散乱装置で測定して校正用データを得た。これにより、プロセス中の触媒の状態の判別が可能になった。

(6) 研究期間の途中で気づいたこととして、

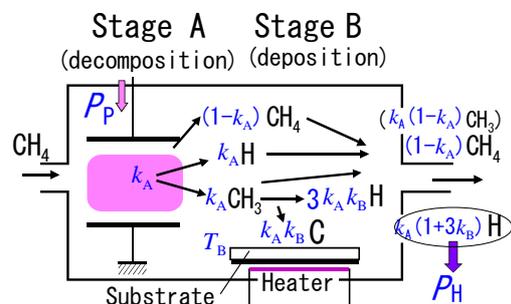


図 3 CH<sub>4</sub>ガスの改質プロセスのモデル 左から、CH<sub>4</sub>ガスの供給→放電→炭素固定( $T_B$ )→水素(メタン混合)ガスの取出し、を示す。

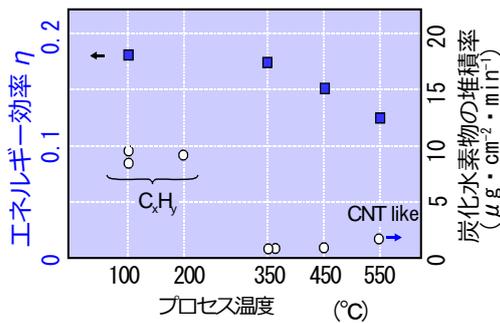
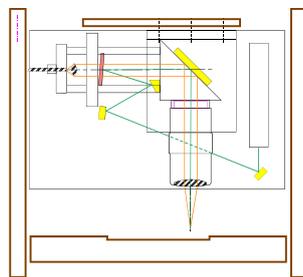
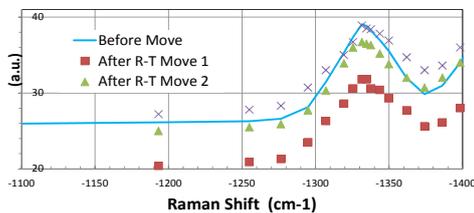


図 4 プラズマプロセスによる水素発生反応時のエネルギー効率の測定結果 横軸はプロセス温度を示す。350°Cで $\eta \approx 0.2$ が得られたが今後も改善の余地がある。低温(100°C)では堆積物に水素を含むため実際の効率は良くない。



(a)



(b)

図 5 (a)試作したその場ラマンスペクトル測定装置のチャンバ内移動式測定部の構成図 (b)同測定部を用いた性能試験における測定例(移動前後での測定位置精度の比較) 試料:ダイヤモンド

生成した水素がプラズマ化して装置部材の水素化が生じ、安全性への影響が考えられた。そこで急遽、検証実験を行った。その結果、高分子樹脂の種類によりかなりの深さまで水素(原子)が拡散浸透し、深さ数10nm~1 $\mu$ m程度の表面浸食が生じることが分かった(雑誌論文①)。

(7) 固定される炭素に平面構造を持つグラフェンが生じることが分かりプロセス条件の探査の進展と新規ナノ材料合成の期待の両面からの成果として報告した(学会発表②)。

最後に、本研究で反応効率 $\eta$ 値を各条件で

測定できたことにより、3.で述べた方策の妥当性が検証されたと考えられる。今後、実用的な水素製造法としては、さらに $\eta$ 値の改善の研究継続が必要で、その際には、本研究で得られた方策、加えて、開発した水素分圧測定法・その場ラマンシフト分光装置などの計測法は有用に活用できると期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① S. Yoshimura, Y. Tsukazaki, M. Kiuchi, S. Sugimoto, and S. Hamaguchi, "Sputtering yields and surface modification of poly(methyl methacrylate) (PMMA) by low-energy Ar<sup>+</sup> / CF<sub>3</sub><sup>+</sup> ion bombardment with vacuum ultraviolet (VUV) photon irradiation", J. Phys. D: Appl. Phys., 査読有, vol. 45 (2012) 505201 (10pp).

[学会発表] (計 6 件)

① Satoshi Sugimoto, Yasushi Matsuda, "Natural gas reforming process using an inverter plasma and a catalyst", the 11th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST) and 25th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM), 2012.10.4, Kyoto University.

② 杉本敏司, 片山 広, インバータプラズマ成膜法を用いたグラフェンの低温形成実験, 2012 年 スマートプロセス学会 秋季学術総合講演会, 2012.11.4, 大阪大学.

③ 吉村智, 塚崎 泰裕, 杉本敏司, 木内正人, 浜口智志, 低エネルギーイオンビーム照射によるPMMA エッチングイールドの測定と水素プラズマ暴露のエッチングイールドへの影響17p-a7-1, 春季第59回応用物理学関係連合講演会, 2012.3.17, 早稲田大学.

④ Satoshi Sugimoto, Yasushi Matsuda, Natural gas reforming process using an inverter plasma 23P015-O, Plasma Conference 2011, 2011. 11.23, Kanazawa-shi, Ishikawa.

⑤ 杉本敏司, 松田恭司, 森 秀夫, インバータプラズマを用いた天然ガスの改質技術の開発 I—ステンレス鋼基材触媒との併用プロセス法—26a-CF-10, 第 58 回応物関係連合講演会, 2011.3.26, 神奈川工科大学.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 敏司 (SATOSHI SUGIMOTO)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70187665