

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360345

研究課題名(和文)炭素質多孔体誘起マイクロ波プラズマ非平衡反応による環境・エネルギープロセス

研究課題名(英文)Environment and Energy Processes by Microwave Non-equilibrium Plasma Reactions Induced by Porous Carbon

研究代表者

板谷 義紀 (Itaya, Yoshinori)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：50176278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円、(間接経費) 4,290,000円

研究成果の概要(和文)：炭素質多孔体にマイクロ波を照射した場合、大気圧非平衡プラズマが容易に生じる。このような現象をタール成分の分解など環境エネルギープロセスへの応用を目的に基礎的試験を実施した。その結果、1)ベンゼンを模擬タール成分に用いる分解試験から、マイクロ波出力400Wで分解率が75%以上、2)フェロセンを触媒として導入すると、副生成物はチューブ状であり、その径は1.1nm程度であることがラマン分析から確認、3)プラズマ温度は分光学的計測から7600Kから8000K程度、4)プラズマの高速度ビデオ観察から、マイクロ波出力の増大に伴いプラズマがダイナミックになり、反応活性が増大するなどの知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Non-equilibrium plasma under atmospheric pressure takes place easily when microwave power is irradiated to porous carbon. The present study aimed to apply this phenomenon into environmental energy processes such as tar decomposition, and the fundamental examination was performed. It was resulted in that 1) decomposition of benzene as a modeled tar achieved to the conversion over 75% in microwave power 400 W, 2) byproduct of carbon nano-tube yielded by introduction of ferrocene as a catalyst and the size was estimated as a level of 1.1 nm from Raman spectroscopic analysis, 3) plasma temperature was 7,600 to 8,000 K from emission spectra, and 4) observation by high speed video revealed a dynamic behavior of plasma generated with increase in microwave power, whose phenomena contributes to enhancement of reaction activity.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：反応・分離工学 マイクロ波プラズマ エネルギー効率化 環境技術 ナノ材料 タール分解 非平衡反応活性

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波は熱伝導や対流加熱と異なり、内部の直接加熱による急速加熱が可能のため、民生用のみならず工業プロセスとして食品加熱・解凍・殺菌・乾燥をはじめとして、その他の乾燥熱源、ゴム加熱・加硫、セラミック焼結など多岐にわたって利用されている[1]。マイクロ波の量子エネルギーは周波数が数 100MHz~数 GHz 程度と、通常の分子振動エネルギーに比較して極めて低いにもかかわらず、最近では無機系や有機系反応速度の促進や活性化エネルギーの低下現象など、マイクロ波電界作用と考えられる非熱効果が観察され [例えば 1, 2]。種々の反応系についてのマイクロ波効果が研究されている [3]。一方、非平衡プラズマは一般に電子温度が中性粒子に比べて著しく高いため、エッチング、薄膜形成、固体表面改質、CVD など固体表面に対する加工用反応性プラズマとしての利用が図られている [4]。気相反応に対してもプラズマで励起されたラジカル種的作用による反応活性化効果が研究されており、例えばメタンからエチレン、アセチレン生成などのカップリング反応や、メタンと炭酸ガスまたは水蒸気との改質反応などで高い収率が得られることが示されている [5-7]。また、石炭にプラズマを照射することにより、低温下でタールフリーの熱分解、ガス化の可能性が指摘されている [8]。当該申請者らは、これらに関連する研究としてこれまでに以下のような研究を行ってきている。1) メタン-空気燃焼場にマイクロ波照射した場合、気体分子の振動モードが励起作用を受け、ガス輻射スペクトルが影響される [9]。2) 塩化ビニルをマイクロ波照射した場合、熱分解温度より低温で選択的な脱塩素分解が生じる [10]。3) 樹脂塗膜や成形された粘土の乾燥に対して 3次元熱・物質移動モデルに基づく解析と実験との両面からマイクロ波加熱による著しい乾燥時間の短縮効果を実証 [11]。4) 木質バイオマス粉末の気流層高温ガス化により、高いガス化効率で熔融炭酸塩型燃料電池用の燃料合成が可能 [12]。5) 鉄担持三元触媒や尿素還元剤による脱硝機構の解明 [13,14]。6) 燃料過濃燃焼場に芳香族や不飽和炭化水素と鉄系触媒を導入することによりカーボンナノチューブが生成。

このような背景に基づき、石炭やバイオマスガス化で生成するタール成分の直接分解、水蒸気改質、機能性カーボンナノ材料合成のようなアップグレード化に寄与しうる環境・エネルギープロセスへのプラズマ活用の有効性に着目した。ただし、低圧気相中での放電、高周波、マイクロ波による通常の非平衡プラズマとは異なり、ここでは活性コークス、チャーのような導電性の炭素質多孔体充填層にマイクロ波を照射し、細孔内の微細構造空間や多孔体粒子間隙の電磁誘導効果で誘起される大気圧プラズマを利用する。当該申請者らは最近、このような現象が低出力で

も生じることを実証し、例えば一酸化窒素が還元剤を用いずに無触媒で分解することを明らかにした。このようなプラズマから、Fig. 1 に示すような比較的低温雰囲気中で局所的に誘起される高いエネルギー状態のラジカルの生成およびその非平衡反応活性作用を利用して、上記反応系の環境・エネルギープロセスにも有効な技術を確立しうるものと確信し、本研究課題を着想するに至った。

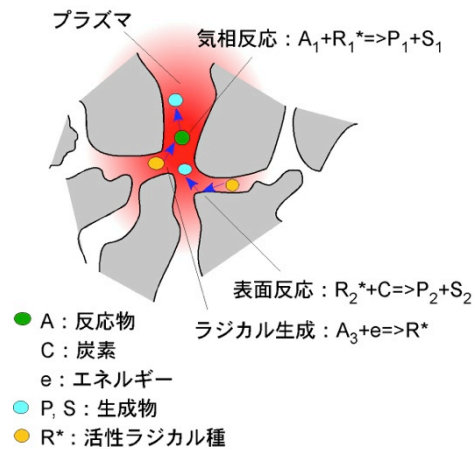


Fig. 1 Reaction activation mechanism of plasma

2. 研究の目的

活性コークスなどの炭素質多孔体にマイクロ波を照射した場合、導電性の細孔構造内部での電磁誘導効果で、微孔空間や粒子間隙で誘起された大気圧非平衡プラズマが生じる。このときラジカル注入に伴う反応の非平衡化による気相反応活性が著しく向上する。このような機能に着目して、活性コークスなどの炭素質多孔体充填層を誘起源とするマイクロ波プラズマを利用して、タール成分のアップグレード化に寄与できる以下の反応試験を実施し、反応活性増大効果を反応動学的に解明した。

- (1) バイオマスや石炭ガス化生成ガス中に含まれるタール成分の分解処理と水蒸気改質。
- (2) タール成分からの機能性カーボンナノ材料合成。
- (3) 合成カーボンナノ材料の評価試験。
- (4) プラズマ発光の分光学的計測からのプラズマ発生挙動。

また、これらの炭素質多孔体誘起マイクロ波プラズマ効果を利用して、環境・エネルギー関連プロセスへの展開および炭素固定による低炭素化システム構築の展望について検討を行った。

3. 研究の方法

Fig. 2にマイクロ波プラズマ反応試験装置の概略図を示す。マイクロ波照射特殊キャビティー部に石英製反応管を挿入し、活性コークスを充填した。使用した活性コークスは石炭由来 (C: 82 %, O (diff): 4.14 %, N: 1.19 %, H: 0.6 %, S: 0.49 %)、細孔比表面積 235 m²/g

であり、ハンマーで粉碎した後、粒径が+1.0-3.2 mmとなるようふるい操作によって分級したものをを用いた。石英製反応管は内径28mm、長さ750mmで、下部から350mmの高さに焼結板、焼結板から55mm上部側壁に内径6mmの枝管が設置されている。またキャビティ終端は、無反射ターミナルを用いることでマイクロ波の反射を防ぎ、定常波の形成を避けるように配慮した。Fig. 2の右図は、キャビティ内部の詳細図である。反応管下部からキャリアガスとしてアルゴンガスを流通した状態でマイクロ波を活性コークスに照射することでプラズマを発生させ、枝管から模擬タール成分として用いたベンゼンを供給し分解を行う。模擬タール分解試験では、マイクロ波出力を200~400 Wに変化させ実験を行い、カーボンナノ材料合成の実験では、マイクロ波出力を200 Wで固定して実験を行った。また、キャビティ部の観察孔と石英管上部から高速度カメラでマイクロ波プラズマの挙動を確認した。

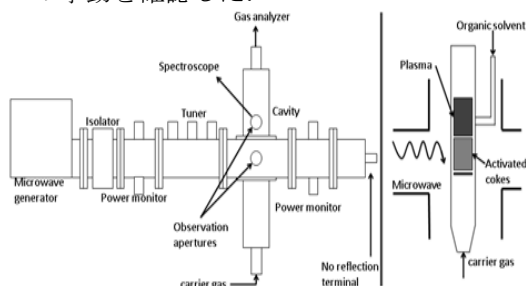


Fig. 2 Microwave plasma experimental setup

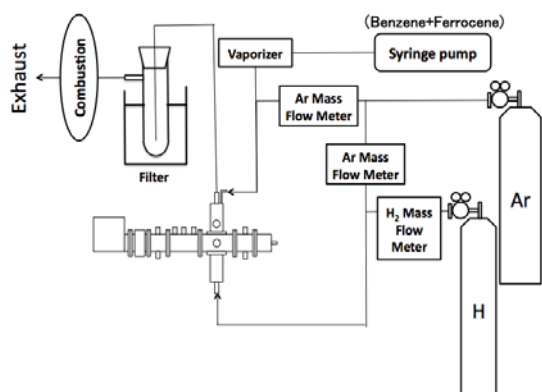


Fig. 3 Outline of experimental apparatus

Fig. 3に、カーボンナノ材料合成実験装置全体の概略図を示す。本実験では模擬タール成分としてベンゼンまたはヘキサンを用いた。キャリアガスは、反応管下部からアルゴンを1.5L/minで供給した。枝管からはアルゴン0.3 L/minにベンゼンまたはヘキサン3.0 mL-liquid/hを気化器で混合させた試料ガスを供給した。このとき枝管内のベンゼン濃度は約5%に相当する。鉄系触媒にはフェロセンを用い、ベンゼンとフェロセンが質量比93.5:6.5となるように溶解させ、反応器へ供給した。なお、鉄系触媒の活性を高めるために、水素ガスを加えることにより、金属

鉄微粒子への還元を促進するよう配慮した。また、水素は流量が大きすぎるとプラズマが消失するため、今回は0.07~0.115 L/minの低流量で流通した。生成したすすの構造解析にはラマン分光法を採用した。Fig. 4にオープン系のラマン分光器（日本分光製RMP-200）の概略図を示す。固定した試料に半導体レーザー（日本レーザー製CYAN488-T15W）を照射することで得られるラマン散乱光スペクトルを分光器で検出して、そのスペクトルからススの結晶構造を検討した。また、SEM写真を撮影することによる形状観察も行った。

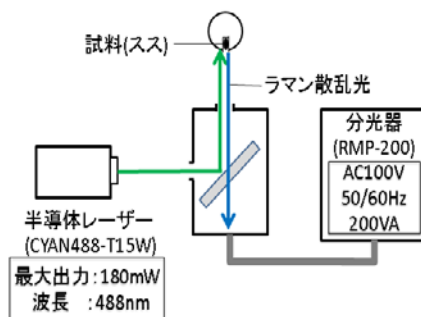


Fig. 4 Raman spectroscopic analysis system

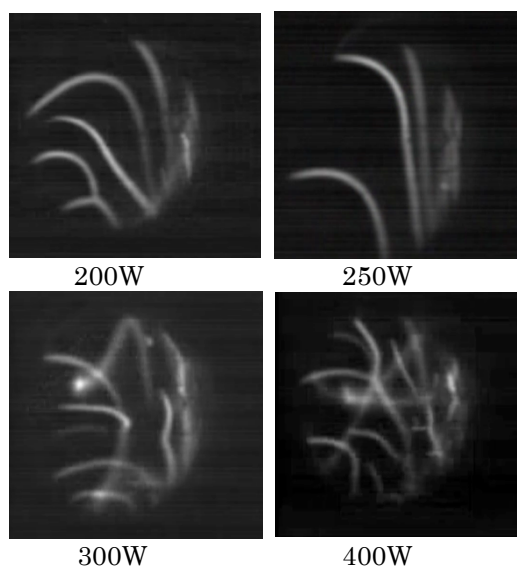


Fig. 5 High-speed camera photo (From the side)

4. 研究成果

(1) マイクロ波プラズマ挙動

高速度ビデオで撮影したマイクロ波プラズマの写真をFigs. 5および6に示す。それぞれマイクロ波出力を200~400 Wに変化させ、側部の観察孔と上部から撮影したものである。側部、上部ともにマイクロ波出力が300 Wから400 Wに変化するとプラズマの密度が高くなり、動きも活発に変動する様子が観察された。また側部の写真から、マイクロ波出力を大きくすると、プラズマの枝分かれが顕著になっている。プラズマの動きは右下から左上に向かうような挙動を示した。

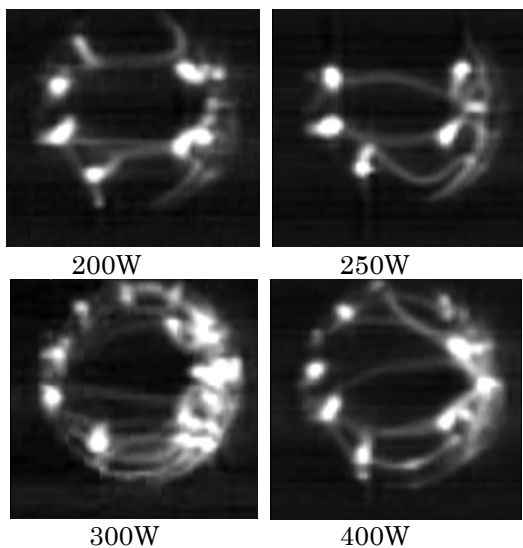
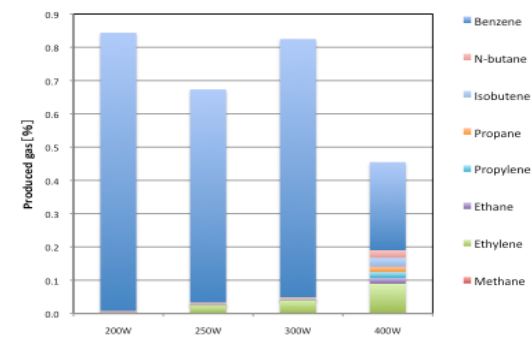
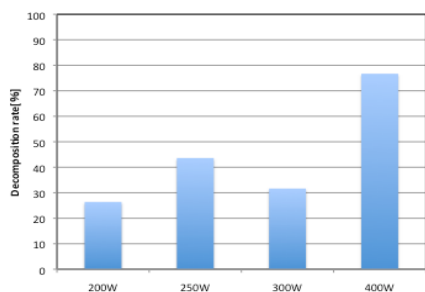


Fig. 6 High-speed camera photo (From the top)

上部から撮影した写真からは、プラズマの発生部が中心付近ではなく側壁近傍に集中していることがわかる。また、300 W 以上でプラズマの発生部がやや右側に偏っているのは、この写真では左側に枝管が接続されており、そこから流入するガスが影響していると考えられる。



(a) Composition of yields



(b) Conversion of decomposition
Fig. 7 Tar decomposition behavior

(2) タール分解率

ベンゼンの分解率と分解生成ガス組成を Fig. 7 に示す。マイクロ波の出力が 300 W 以下のときの分解率は約 30 % とあまり高くないが、400 W になると約 80 % まで分解率が向上した。これは先述したようにプラズマの高速ビデオ観察から、マイクロ波出力の増大に伴いプラズマの生成およびその動きが

ダイナミックになり、反応ガスとプラズマとの接触時間または効率が高くなったためと考えられる。その結果、300 W 以下では分解生成物としてほとんど見られなかった C2~C4 系の低分子炭化水素の生成も、400 W の場合には顕著となった。

(3) すず生成物評価試験

ベンゼンのマイクロ波プラズマ分解過程に生成したすずのラマン分光分析を行った。レーザーには最大出力 180mW、波長 488 nm の半導体レーザーを用いた。Fig. 8 は、ベンゼンに鉄系触媒としてフェロセンを添加して生成したすずを示したものである。Figs. 9~11 は得られた試料のラマンスペクトルを示したものである。



Fig. 8 Soot products

Figs. 9~11 を比較すると、水素流量が 0.07 L/min のとき、他の 2 つと比べてピークが不明瞭なスペクトルとなった。これは 0.07 L/min のとき、触媒である鉄の還元が不十分だったため、金属触媒活性が十分に得られなかったのが原因と考えられる。水素の流量が 0.09 L/min と 0.115 L/min のスペクトルには、大差が見られなかったことから、水素流量が 0.09 L/min 以上で十分鉄が還元され、触媒活性が得られたものと考えられる。そこで Fig. 10 のスペクトルを詳細に検討すると、1590 cm⁻¹ 領域でグラファイト構造に起因する G バンドと考えられるピークが観察され、結晶性炭素の生成を示唆する結果が認められた。また、400~1200 cm⁻¹ の領域のピークは中間周波数モード (IFM) であると考えられる。さらに、200cm⁻¹ 領域にはラジアルブリージングモード (RBM) と呼ばれるピークが認められ、チューブ状の炭素であることを示唆する結果が得られた。この RBM からは、チューブの直径 d_t を次式により計算することができる [15]。

$$d_t = 248/\nu \quad (1)$$

ここで、 ν は RBM のラマンスペクトルのピークである。

Table 1 に、ラマンスペクトルから Eq. (1) で試算したチューブ径を示す。表より、本研究で得られたチューブ径は約 1.1 nm であると考えられる。一般的にカーボンナノチューブの直径は、0.4~50 nm の範囲であることが知られているが、今回得られた直径はその範囲に入っている。ただし、これは本研究で用いた波長 488 nm のレーザー光に共鳴する

チューブの RBM から算出したものであるため、今回得られたもの以外の直径を持つチューブも生成されている可能性があること付記しておく。

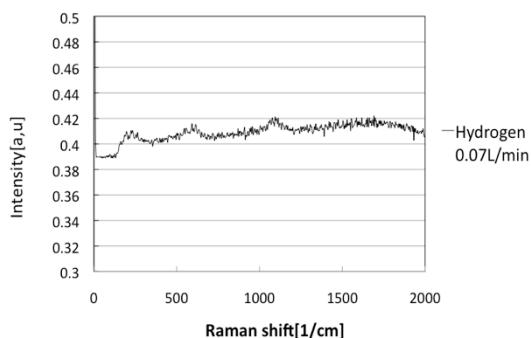


Fig. 9 Raman spectrum of soot product (Hydrogen 0.07L/min)

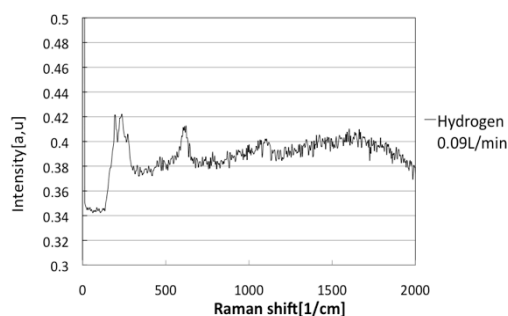


Fig. 10 Raman spectrum of soot product (Hydrogen 0.09 L/min)

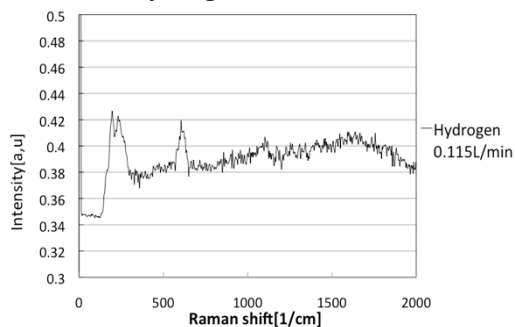


Fig. 11 Raman spectra of soot product (Hydrogen 0.115 L/min)

Table 1 Diameter of carbon nano-tubes calculated by RBM

Raman shift [cm ⁻¹]	d_t [nm]
192	1.292
197	1.259
223	1.112
236	1.051
271	0.915

Figs. 12 および 13 は、生成したすすの SEM 写真を示したものである。Figs. 12 は倍率 1500 倍、Figs. 13 は同一場所を 1 万倍の倍率で撮影したものである。この SEM 観察から、繊維状の形状と考えられるすすが認められた。

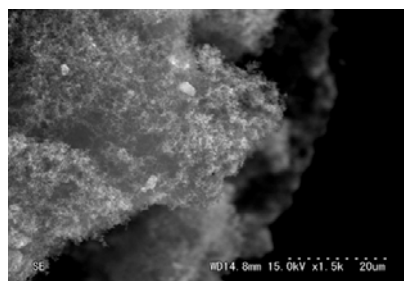


Fig.11 SEM photograph (×1.5 k)

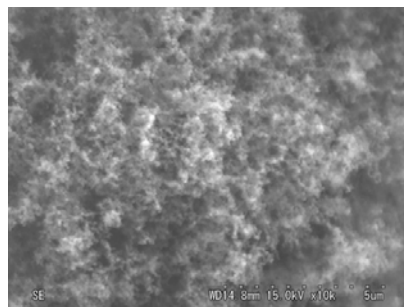


Fig. 12 SEM photograph (×10 k)

引用文献

- 1) 越島哲夫編：マイクロ波加熱技術集成，NTS (2004)
- 2) Gedyne, R. N. et al.: The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens, *Can. J. Chem.*, 66(1), 17-26 (1988)
- 3) Lidstrom, P. et al.: Microwave assisted organic synthesis – a review, *Tetrahedron*, 57, 9225-9283 (2001)
- 4) 電気学会編：プラズマ工学，電気学会 (1997)
- 5) Kado, S. et al.: Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature, *Fuel*, 82(18), 2291-2297 (2003)
- 6) Fan, W. Y. et al.: A diode laser and modeling study of mixed (CH₄-H₂-O₂) AC plasmas, *J. Phys. Chem. A*, 103(20), 4118-4128 (1999)
- 7) Kado, S. et al.: Low temperature reforming of methane to synthesis gas with direct current pulse discharge method, *Chem. Commun.*, 2001(5), 415-416 (2001)
- 8) 岡崎健：NEDO 平成 18 年度クリーン・コール・テクノロジー推進事業報告書「革新的非平衡プラズマラジカル系を用いた高効率石炭利用技術に関する調査」(2006)
- 9) E. F. Cabrido et al.: Determination of population inversion in microwave enhanced combustion of methane-air mixture in ceramic burner, *J. Chem. Eng. Japan*, 34(1), 87-90 (2001)
- 10) Kobayashi, J. et al.: Selective dechlorination of polyvinyl chloride by microwave irradiation of PVC fluidized bed, *Thermal Science & Engineering*, 12(4), 123-124 (2004)
- 11) Y. Itaya et al.: Internal heating effect and enhancement of drying of ceramics by microwave heating with dynamic control, *Transport in Porous Media*, 66(1-2), 29-42 (2007)
- 12) N. Kobayashi et al.: High temperature air-blown woody biomass gasification model for the estimation of an entrained down-flow gasifier, *Waste Management*, 29(1), 245-251 (2009)
- 13) M. Takei et al.: NO reduction and the

formation of nitrogen compounds over a metal-supported three-way catalyst, Fuel, 77(9/10), 1027-1031 (1998)

14) 大屋 鋪卓也ら：尿素を還元剤とする無触媒 NO 還元反応機構の数値計算による検討, 化学工学論文集, 27(5), 616-623 (2001)

15) A. Jorio, et al: Structural (*n,m*) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering, Physical Review Letters, 86(6), pp. 1118-1121 (2001)

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 5 件)

① N. Kobayashi, H. Iwatsu, S. So, N. Watanabe, T. Sasaki, Y. Tanabe, Y. Itaya and G. Piao: High Temperature Gasification Behavior of Sludge in the Entrained Down Flow Gasifier, Journal of Japan Institute of Energy, 92, 936-944 (2013) 査読有

② 田中良, 今幸亮介, 山本剛, 板谷義紀: 分光計測による非平衡プラズマ支援燃焼の燃焼温度評価, 化学工学論文集, 39(4), 331-336 (2013) <http://dx.doi.org/10.1252/kakoronbunshu.39.331> 査読有

③ Y. Itaya, F. Kosaka and N. Kobayashi: Radiation Properties of Coal Char Particle Cloud, Journal of Chemical Engineering of Japan, 46(1), 63-69(2013) <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.12we124> 査読有

④ 平松大輝, Montazeri Najafabadi Hoda, 小林信介, 板谷義紀: 活性コークスで誘起される大気圧マイクロ波プラズマによる無触媒脱硝特性, 化学工学論文集, 38(6), 397-402 (2012) <http://dx.doi.org/10.1252/kakoronbunshu.38.397> 査読有

⑤ 田中良, 山本剛, 板谷義紀: 減圧下での非平衡プラズマ支援燃焼による廃油の直接処理, 化学工学論文集, 37(5), 408-412 (2011) <http://dx.doi.org/10.1252/kakoronbunshu.37.408> 査読有

[学会発表] (計 6 件)

① 杉浦和宏, 板谷義紀, 小林信介: 炭素質多孔体誘起マイクロ波プラズマによるカーボンナノ材料合成, 化学工学会第 79 年会, 岐阜大学, 3 月 18~20 日 (2014)

② 松原和音, 板谷義紀, 小林信介: 活性コークス誘起マイクロ波プラズマの分光学的温度計測, 化学工学会第 45 回秋季大会, 岡山大学, 9 月 16~18 日 (2013)

③ 田中良, 山本剛, 板谷義紀: プラズマ支援燃焼を用いた PCB 含有絶縁油処理の安全性評価, 化学工学会第 45 回秋季大会, 岡山大学, 9 月 16~18 日 (2013)

④ 原啓太, 板谷義紀: 炭素質多孔体誘起マイクロ波プラズマによる炭素材料合成, 化学工学会第 45 回秋季大会, 岡山大学, 9 月 16~18 日 (2013)

⑤ 原啓太, 板谷義紀: 炭素質多孔体誘起マイクロ波プラズマによるタール分解・炭素材料合成, 化学工学会第 44 回秋季大会, 東北大学, 9 月 19~21 日 (2012)

⑥ 平松大輝, 小林信介, 田邊靖博, 板谷義紀: 活性コークスで誘起される大気圧マイクロ波プラズマによる無触媒脱硝特性, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2011, 静岡大学, 10 月 29~30 日 (2011)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

<https://aris2.gifu-u.ac.jp/profile/ja.q97h85.html#research>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板谷 義紀 (ITAYA YOSHINORI)
岐阜大学・工学部・教授
研究者番号: 50176278

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

宮田 康史 (YASUSHI MIYATA)
名古屋市工業研究所・電子情報部・講師
研究者番号: 50446697