

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：34412

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13712

研究課題名(和文) 密閉型気液界面プラズマ反応を用いた二酸化炭素の過ギ酸への変換とその高効率化

研究課題名(英文) Plasma chemical conversion of carbon dioxide to performic acid by water-sealed dielectric barrier discharge

研究代表者

中村 敏浩 (Nakamura, Toshihiro)

大阪電気通信大学・工学部・准教授

研究者番号：90293886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素と水から成る気液界面を利用した大気圧プラズマにより、二酸化炭素から過ギ酸などの有機過酸化物への変換が可能であることを見出した。この物質変換プロセスの高効率化を目指し、波長可変半導体レーザー吸収分光法などの分光学的手法を駆使して、その反応機構を解析し、気液界面近傍の水分子の密度が、有機過酸化物の生成過程に影響を与えていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Water-sealed dielectric barrier discharge in carbon dioxide under atmospheric pressure affords a carbon fixation pathway to peroxide products such as a performic acid. The chemical mechanisms of the catalyst-free carbon fixation were analyzed by several spectroscopic methods with the aim of improving the efficiency of the selective generation of performic acid. We measured water molecule density in dielectric barrier discharges with a gas-water interface by tunable diode laser absorption spectroscopy. The water molecule density at the gas-water interface has a significant influence on the generation of peroxide products.

研究分野：プラズマ化学

キーワード：気液界面プラズマ 誘電体バリア放電 有機過酸化物 過ギ酸 二酸化炭素固定化

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の大規模消費に伴う大気中CO₂濃度は近年増加の一途をたどり、2015年現在における全世界の平均濃度はすでに400ppmを超えるレベルに近づいている。二酸化炭素の削減法としては排出抑制と地中などへの大規模隔離が有効であるが、CO₂をより積極的に物質合成に利用する技術として、植物の光合成反応を模した人工光合成技術の進歩にも大きな注目が集まっている。しかし低分子の中でとりわけ熱力学的に安定なCO₂分子を人工的に活性化して他の有用物質に変換するためのハードルは学術的にも非常に高く、現在知られている技術では例外なく均一もしくは不均一系触媒の利用が不可欠である。触媒は永続的には機能せず、また強い熱線に伴う太陽光の直下で長期に安定動作する実用的な物質変換デバイスをこうした従来技術の枠内で実現することは極めて現実性に乏しい。これらに代わる画期的な手法の開発が求められている。また、高効率化を追求する一方で、高い付加価値をもつ反応生成物(有機過酸化物を含む低分子有機化合物など)を生み出す新しい技術の開発にも高い関心が寄せられている。

2. 研究の目的

二酸化炭素(CO₂)の削減・固定化に向けて、人工光合成や電気化学還元法に代表される様々な技術開発の必要性が高まっている。我々は、気液界面プラズマを活用することによって、無触媒・中性pHの条件でCO₂から低分子有機化合物の一つである過ギ酸への変換が可能であることを見出した。本研究では、その機構を解明していくことによって、さらに高エネルギー効率で過ギ酸を合成する革新的プラズマ技術を開発する。さらに過酸化物の中でも秀でた酸化力をもつ過ギ酸の特性を活用した殺菌・滅菌などの医療応用への可能性を探求する。

これまでに、二相混合ヘテロ媒質でのマイクロ放電プラズマ生成技術の発展として、密閉型CO₂(気)/水(液)界面プラズマ反応を利用したCO₂固定化を考案し、無触媒・中性pHの条件で過酸化物として工業的・商業的価値が高い過ギ酸水溶液を選択的に合成できることを見出した(図1)。熱力学的に安定な分子を活性化する手法としては光励起、活性吸着場の利用、電気化学反応、プラズマ放電など各種の方法があるが、CO₂に関しては実用性と反応選択性の両方を満たすものは皆無であった。プラズマ法は実用性に勝るが、さまざまな荷電粒子とラジカルの混在で合成目的にかなう選択性を担保することは困難であった。CO₂を過ギ酸に変換する密閉型気液界面プラズマ反応法は、その高い反応選択性において、画期的技術としてプラズマ科学の新たな展開を促す可能性を有する。その反応機構を明らかにし、さらなる高効率化

を実証することは、CO₂を過ギ酸以外の有用物質に変換する新たな道の開拓にもつながる。また、従来の化学合成法で過ギ酸は強酸性下の平衡混合物としてしか生成できなかったが、中性下での合成を可能にした本方法の類稀な特徴を活かせば、医歯学系への応用が展開でき、学際的な研究連携やその実用的成果の社会還元に大きな意義が期待される。

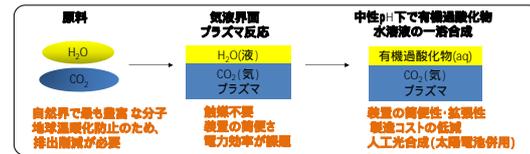


図1 気液界面プラズマによる有機過酸化物の合成

3. 研究の方法

本研究で用いた水中密閉型誘電体バリア放電(Ws-DBD: Water-Sealed Dielectric Barrier Discharge)装置の概略図を図2に示す。定常的に供給された気体(CO₂)の流れはプラズマ圧力と共同して水相を放電ギャップ空間に隣接した多数の貫通孔(ハニカム電極内)上部に持ち上げ、水相をあたかも電極とするかのような形式で、準静的なCO₂バリア放電空間と対峙させている。CO₂気体の放電状態は気液界面の反応とは独立に制御でき、CO₂分子の振動状態が優先的に励起される(CO₂分子の解離が抑制される)放電条件を用いることが大きな特徴である。

Ws-DBD装置を用いた気液界面プラズマによって、CO₂と水(H₂O)だけから有機物である過ギ酸を合成する反応機構としては、H₂Oの解離によって生成されるHラジカルとOHのラジカルが、振動励起されたCO₂^{*}(ν)と逐次反応するモデルを提案してきた(図3)。その反応機構を検証していくためには、まず放電プラズマ中でのH₂O分子の密度についての知見を得ることが必要である。そこで、波長可変半導体レーザー吸収分光(TDLAS: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy)法を用いて、気液界面近傍のH₂O分子密度を測定した。

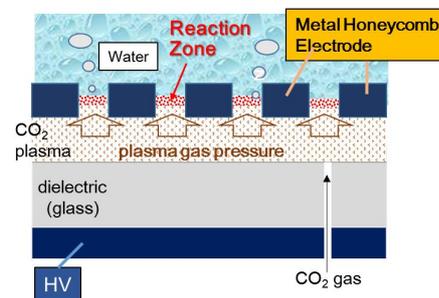


図2 水中密閉型誘電体バリア放電(Ws-DBD)装置の概略図

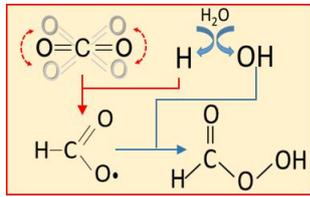


図3 過ギ酸合成反応機構のモデル

4. 研究成果

WS-DBD 装置では、気液界面が反転した構造である（メッシュ状の上部金属電極の上に水が担持され、下部の誘電体被覆電極の脇の細孔から導入された CO₂ ガスの圧力と水の表面張力によってメッシュ直下に気液界面が形成されている）が、そのままでは気液界面近傍に計測用レーザー光を通すことができない。そこで図4に示す新しい方式の実験装置を考案し、ガス流によって窓のパーズを兼ねることができるように工夫した。図5にTDLAS 法による H₂O 分子密度計測システムの概略を示す。また、上下が反転していない通常の誘電体バリア放電（N-DBD：Normal Dielectric Barrier Discharge）装置（図6）においても同様の測定を行った。

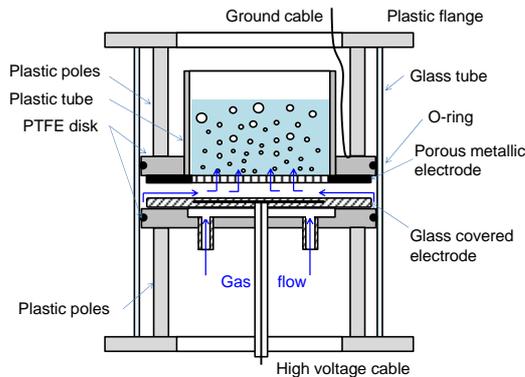


図4 レーザー分光診断に用いた気液界面反転型誘電体バリア放電装置

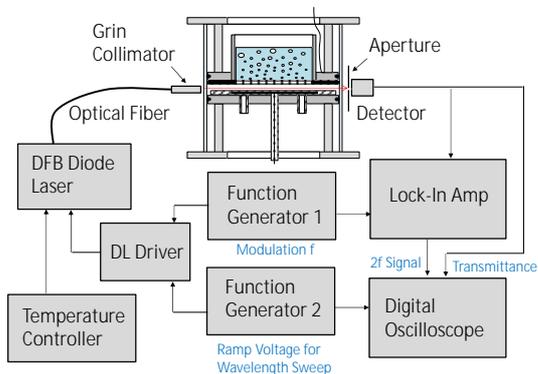


図5 TDLAS 法による H₂O 分子密度計測システムの概略

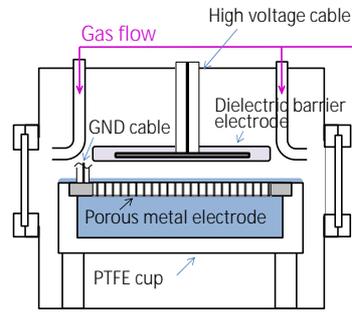


図6 気液界面が反転していない通常型の誘電体バリア放電装置

H₂O 分子は赤外域に振動回転遷移による吸収を有するが、適度な吸収強度とレーザー波長の関係から、1.4 μm 帯での吸収が用いられている例が多い。本研究では、その中で波長 1.3925 μm の $(v_1, v_2, v_3) = (0,0,0) \rightarrow (1,0,1)$, $(J, K_a, K_c) = (1,0,1) \rightarrow (3,0,3)$ の振動回転線を選択して測定を行った。図7に吸収スペクトル例として、H₂O 分子の赤外吸収スペクトル線形のガス種依存性を示す。希ガスに比べて、分子種がほぼすべてを占める混合ガスである空気の方が、吸収線の線幅が広がっていることが確認された。H₂O 分子との間の分子間相互作用（ファン・デル・ワールス相互作用）が、希ガスに比べて空気の方が大きいことによるものと考えられる。

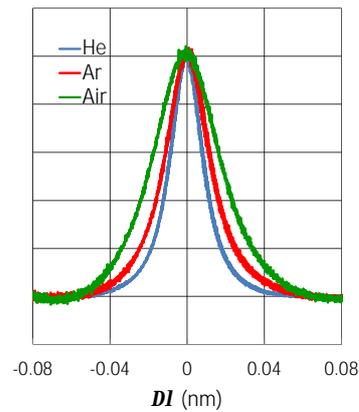


図7 H₂O 分子の赤外吸収スペクトル線形のガス種依存性

WS-DBD 装置と N-DBD 装置において、さまざまな種類のガスを用いた気液界面プラズマ中の H₂O 分子密度 N_w の放電時間依存性を、図8に示す。WS-DBD 装置では、気液界面プラズマ中の H₂O 分子密度が、N-DBD 装置のおよそ半分程度と小さいことがわかった。上下反転した WS-DBD 装置では、非反転の N-DBD 装置に比して、下からのガス流によって水蒸気が上部電極に向かって押し上げられるため、H₂O 分子密度が低下しているものと考えられる。そのことにより、WS-DBD 装置を用いることにより、過酸化水素の生成が低減され、相対的に過ギ酸濃度を高めることができるものと考えられる。

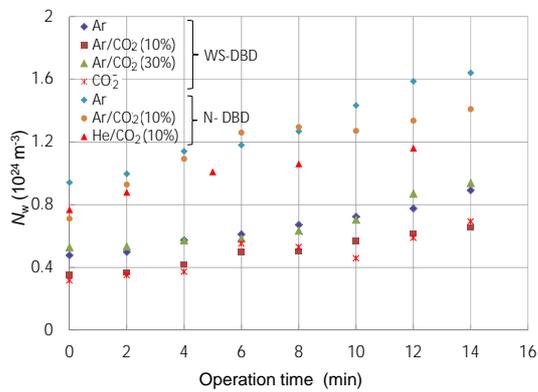


図8 WS-DBD 装置と N-DBD 装置における H₂O 分子密度の放電時間依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

K. Tachibana, T. Nakamura, M. Kawasaki, T. Morita, T. Umekawa and M. Kawasaki; Measurements of water molecule density by tunable diode laser absorption spectroscopy in dielectric barrier discharges with gas-water interface, *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(1) (2018) 0102BB-1-7. (査読有)
DOI: 10.7567/JJAP.57.0102BB

M. Kawasaki, T. Nakamura, T. Morita, and K. Tachibana; Catalyst-free One-pot Plasma Chemical Conversion of Carbon Dioxide to Performic Acid by Water-sealed Dielectric Barrier Discharge, *Plasma Processes and Polymers*, 13(12) (2016) 1230-1241. (査読有)
DOI: 10.1002/ppap.201600025

K. Tachibana, T. Nakamura, and H. Motomura; Monolithic structure of integrated coaxial micro-hollow dielectric barrier discharges: characterization for environmental and biomedical applications, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(7S2) (2016) 07LB01-1-8. (査読有)
DOI: 10.7567/JJAP.55.07LB01

〔学会発表〕(計1件)

橋 邦英, 中村敏浩, 川崎三津夫, 森田達夫; 「過ギ酸生成用気液界面誘電体バリア放電プラズマ中の水蒸気密度測定」第64回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜(2017年3月14日~17日)

6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 敏浩 (NAKAMURA, Toshihiro)

大阪電気通信大学・工学部・准教授

研究者番号：90293886

(2)研究分担者

橋 邦英 (TACHIBANA, Kunihide)

大阪電気通信大学・工学部・客員研究員

研究者番号：40027925

(3)連携研究者

高橋 一也 (TAKAHASHI, Kazuya)

大阪歯科大学・歯学部・准教授

研究者番号：10236268

小正 聡 (KOMASA, Satoshi)

大阪歯科大学・歯学部・助教

研究者番号：70632066