

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18754

研究課題名(和文)精密制御プラズマ・触媒反応場の創成

研究課題名(英文)Precise control plasma-catalyst interaction

研究代表者

古閑 一憲 (Koga, Kazunori)

九州大学・システム情報科学研究所・教授

研究者番号：90315127

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)：CO₂メタン化がCO₂削減法として期待され、H₂とCO₂からCH₄を生成するサバティエ反応が用いられている。ここではH₂/CH₄プラズマと触媒の併用により、従来にない高スループット反応を低温で実現することを目指している。ここでは、以下の成果を得た。(1) 低圧H₂/CH₄プラズマと触媒を併用したCO₂メタン化プロセスにおける反応律速段階が触媒温度により、低温では気相反応、高温では表面反応律速であることを明らかにした。(2) ガス流速や水素濃度、パルス放電のduty比が重要な放電パラメータであることを明らかにし、気相反応の促進により表面反応が活性となる温度を低減可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本のCO₂排出量を2050年までに80%削減する目標が設定される中、カーボンリサイクルによるエネルギー貯蔵が注目を集めている。その中でCO₂の水素化は水素貯蔵プロセスとして特に重要視されている。従来の触媒を利用したサバティエ反応によるCO₂メタン化では、触媒表面におけるカーボン析出により触媒活性が失われること、触媒法は200℃以上のプロセス温度が必要であるがサバティエ反応は発熱反応であるためプロセス温度が容易に上昇し期待しない副反応の促進や触媒失活を招くことが課題である。本研究により、プラズマと触媒の併用プロセスが従来の触媒法を補完する技術として期待できることを示した。

研究成果の概要(英文)：The methanation of CO₂ attracts attention as the ways of CO₂ reduction. The Sabatier reaction has been employed to generate CH₄ from CO₂ and H₂. In this research, we aim to realize high throughput in low temperature condition using non-thermal H₂/CH₄ plasma with catalyst. We obtained the following results. (1) We studied rate-limiting steps of CO₂ methanation in the plasma-catalytic process. From the catalyst temperature dependence of CH₄ yield, there are two rate-limiting region; gas-phase reaction at the low temperature region and surface reaction at the high temperature. (2) We found gas flow rate, H₂ concentration and duty ratio in pulse discharge are important parameters. The start temperature of surface reaction can be decreased by enhancing gas-phase reaction. The plasma is promising to reduce the period to start the catalytic reaction.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：プラズマ 触媒 CO₂メタン化 サバチエ反応 水素貯蔵

1. 研究開始当初の背景

日本の CO₂ 排出量を 2050 年までに 80%削減する目標が設定される中、カーボンリサイクルによるエネルギー貯蔵が注目を集めている。その中で CO₂ の水素化は水素貯蔵プロセスとして特に重要視されている。従来の触媒を利用したサバティエ反応による CO₂ メタン化では、触媒表面におけるカーボン析出により触媒活性が失われること、触媒法は 200 以上のプロセス温度が必要であるがサバティエ反応は発熱反応であるためプロセス温度が容易に上昇し期待しない副反応の促進や触媒失活を招くことが課題である。気体分子への電子衝突により発生する非平衡プラズマは、ガス温度は室温で電子のみが 0.1-10eV と高いため高い活性化エネルギーの化学反応を室温で実現できる特長を持つ。最近研究代表者は、CO₂+H₂ プラズマを用いた CO₂ メタン化において、以下の成果を得た。

(1) ヘリコンプラズマを用いた CO₂ メタン化実験を行い、CO₂ がどれ位の割合分解したかを示す CO₂ 変換率と、反応生成物の内 CH₄ が占める割合を示す CH₄ 選択率を調べた所、室温で 90%の CO₂ 変換率、35%の CH₄ 選択率を実現した。この結果は、プラズマ中で電子衝突による励起分子によるメタン生成を室温で実現した事を示す。

(2) 電子温度が 6eV と 3eV のプラズマを用いた場合の CO₂ 変換率を調べた所、それぞれ 90% と 60%であった。この結果は電子温度の制御による励起・解離状態を選択可能である事を示す。以上の成果から、非平衡プラズマで選択生成した励起分子を用いて、所望の反応に最適な励起分子と触媒の組み合わせを探索するとともに、組み合わせの選択指針を明らかにすることで「精密制御プラズマ・触媒反応場」の創成が可能であると着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、材料分子の分解状態・励起状態をプラズマで制御しこれを触媒と反応させることで従来にない低活性化エネルギー・高スループット反応を実現する『精密制御プラズマ・触媒反応場』の創成を CO₂ メタン化を対象に行うものである。ここでは、CO₂ メタン化反応であるサバティエ反応を対象に、非平衡プラズマで選択生成した分子と触媒の反応機構を明らかにして、触媒の性能を最大限に発揮し低活性化エネルギー・高スループットを可能とする「精密制御プラズマ・触媒反応場」を創成する。

3. 研究の方法

本研究で使用した容量結合型プラズマ装置の概要を図 1 に示す。内径 95 mm、高さ 145 mm のステンレス製容器内部に設置した平行平板電極は、上側電極がパワー電極、下側電極がグラウンド電極で、電極直径は 34 mm、電極間距離は 10 mm である。H₂ と CO₂ を 6 対 1 の割合で装置内に導入し、ガス圧力は 750Pa とした。プラズマを生成するため、パワー電極に 60MHz の高周波電圧を印加した。触媒を併用する実験の際は、電極に触媒を設置した。

プラズマ状態の評価のため、分光器(Ocean Optics ,FLAME-S-XR1-ES ,FLAME-S)を用いて発光分光計測を行った。CO₂ メタン化の変換効率を議論するため、CO₂ 変換率、CH₄ 収率、CH₄ 選択率を評価した。CO₂ 変換率は実験装置に投入した CO₂ が別の物質に変換した割合を示す。CH₄ 収率は、投入した CO₂ に対して生成した CH₄ の比を示す。CH₄ 選択率は CO₂ から変換した生成物の内 CH₄ の割合を示す。これらの指標を得るため、四重極質量分析計(Stanford Research Systems , QMS 300 Series)を用いて残留ガスを計測した。

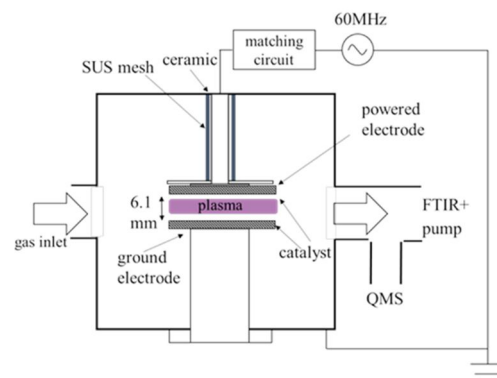


図 1 . 容量結合型プラズマ装置。

4. 研究成果

・メタン生成律速段階の同定

プラズマ - 触媒反応系におけるメタン生成の律速段階を検討するため、まずプラズマの発光スペクトルを計測した。スペクトルから、CO 由来のピークである CO angstrom system と CO third positive system が観測される一方、CH や C₂ swan system が検出されなかったことから、CH₄ の分解ではなく、主に CO₂ の分解により CO が生成したと考えられる。つまり、CO₂ から CO への反応速度に比べて CO から CH₄ への反応速度が低く、CO から CH₄ への反応が律速段階であると考えられる。したがって、本研究におけるプラズマ - 触媒反応系の反応律速段階は、触媒法と同様に CO の解離または C の水素化である。

生成反応過程の詳細を検討するため、放電電力をパラメータとして CO₂ 変換率と CH₄ 収率の

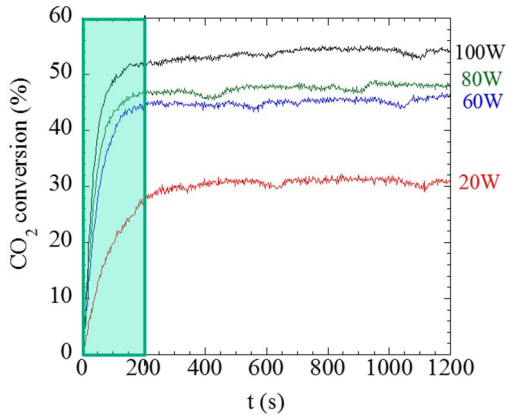


図2．放電電力をパラメータとした放電開始からのCO₂変換率の時間変化。

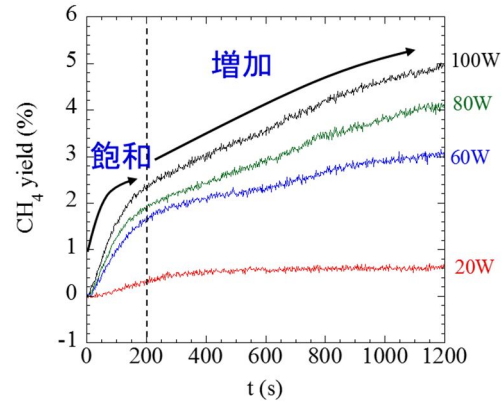


図3．放電電力をパラメータとした放電開始からのCH₄収率の時間変化。

時間変化を調べた。結果を図2と図3に示す。図2より、CO₂変換率は放電開始後200秒まで増加し、200秒程度以降ほぼ一定の値となる。加えて放電電力の増加とともにCO₂変換率は増加する。これに対して、図3のCH₄収率の時間変化では、増加率が放電開始後200秒を境に変化し、放電電力60W以上では200秒以降も緩やかに増加する一方放電電力20Wでは200秒以降一定となる。CH₄収率の変化を検討するため、触媒温度の時間変化を計測し、CH₄収率の触媒温度依存性を調べた。結果を図4に示す。時間設置電極温度依存性を示す。CH₄収率の温度依存性は、放電電力にかかわらず同じ傾向を示す。放電開始後200秒までの触媒温度は370K程度であり、触媒表面における反応速度は無視できると考えられ、370Kまではプラズマ中の反応によるCH₄生成が中心となる気相反応律速領域であり、放電電力60W以上の場合200秒以上で触媒温度は370以上となり、触媒反応によるCH₄生成が中心となる表面反応律速（温度律速）領域であると考えられる。つまり、触媒温度で律速領域が分けられることを明らかにした。

・反応促進の検討

CH₄収率増加を目指し、各律速領域における反応促進に重要なパラメータを調べた。まず表面反応律速領域では、ガス流量の効果を調べた。ガス流量をパラメータとしてCH₄収率の温度依存性を計測した結果を図5に示す。ガス流量の低下とともにCH₄収率は増加する。ガス流量の低下つまりガス滞在時間の増加により、電子とガス分子の衝突頻度が増加し、解離の増加つまり励起分子密度が増加すると考えられる。これを検証するため、CO angstrom system, H_α, H_βの発光強度のガス滞在時間依存性を調べたところ、ガス滞在時間の増加とともに、CO発光強度は単調増加する一方、H系の発光はガス滞在時間に依存しない。加えて発光分光とCH₄収率の結果から、CH₄収率がCO発光強度と相関することを明らかにした。要因として、励起状態のCO密度の増加によりサバティエ反応促進しCH₄収率が増加した、CO同士の衝突によりCO解離が促進したことが考えられる。

気相反応律速領域では、CO₂流量を固定し、H₂流量の効果を調べた。水素流量とともにCH₄選択率は単調増加する。この結果は、水素濃度の増加による電子温度上昇が原因の一つであると考えられる。加えて、CH₄収率は材料ガス1molあたりの投入エネルギーと相関することを明らかにした。

以上の結果より、メタン化反応は気相反応律速領域と表面反応律速領域に分けられるが、気相反応の促進により表面反応の活性となる温度を低減できる可能性が示唆された。

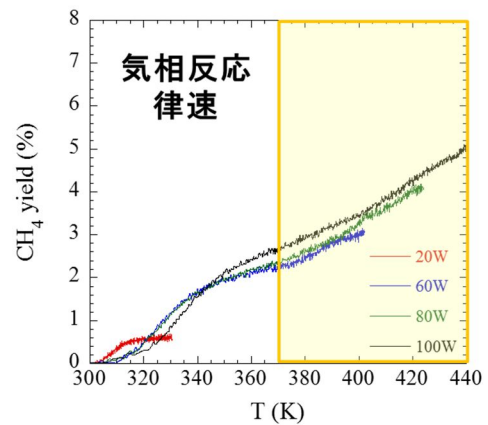


図4．放電電力をパラメータとしたCH₄収率の触媒温度依存性。

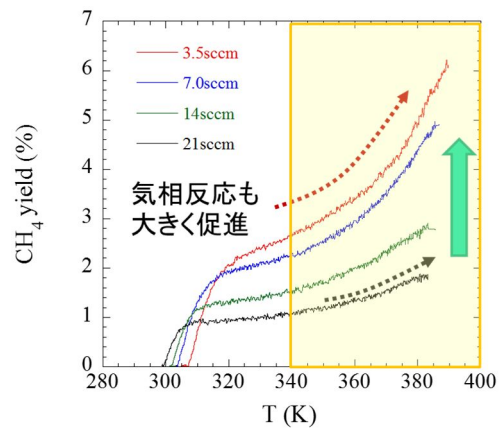


図5．ガス流量をパラメータとしたCH₄収率の温度依存性。

・パルス放電を用いた CO₂ メタン化

パルス変調プラズマを用いた CO₂ メタン化においてメタン化特性の duty 比および周波数の効果を調べた。duty 比をパラメータとして CH₄ 収率の触媒温度依存性を調べたところ (図 6) duty 70% かつ約 50 以上ではメタン化反応が開始され CH₄ の生成とともに材料となる CO 関連分子の消費が始まり、表面反応を示唆するメタン生成の二段階反応が起きることを明らかにした。発光強度の時間変化計測から、duty 比 50% 以上では、放電開始 200 秒付近でピークが現れた (図 7)。ピーク位置は触媒温度 50 に対応する。duty 比の増加により電子密度が増加すると考えられる。電子密度の増加による CO 励起種の密度が増加したことが、触媒表面反応を活性化し同じ温度において duty 比の増加とともに CH₄ 収率が増加を示す原因になったと考えられる。加えてパルス放電の周波数とともに CH₄ 収率が単調に増加する (図 8)。

従来の触媒法では触媒温度が 200 程度で反応が開始されるが、プラズマを併用した場合、電子衝突による CO₂ の解離がある程度進んだところ (ここでは duty 比 50% より大) で、低い温度からも触媒反応が開始されることを示唆している。従来触媒法でも反応開始の温度にいたるまでの時間の短縮が課題であり、プラズマは新しい反応開始時間短縮法としても期待できる。

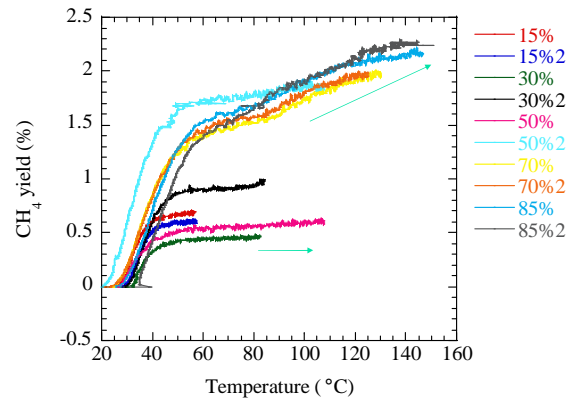


図 6 . パルス duty 比をパラメータとした CH₄ 収率の触媒温度依存性。

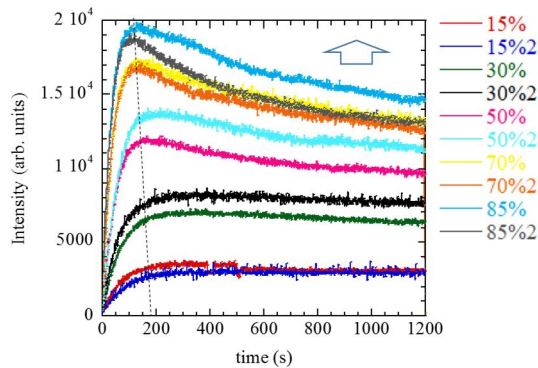


図 7 . パルス duty 比をパラメータとした CO 発光の時間発展。

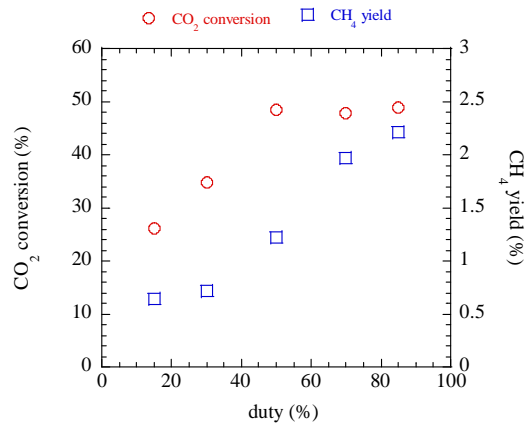


図 8 . CH₄ 収率と CO₂ 分解率の duty 比依

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toko Susumu, Katayama Ryu, Koga Kazunori, Leal-Quiros Edbertho, Shiratani Masaharu	4. 巻 10
2. 論文標題 Dependence of CO ₂ Conversion to CH ₄ on the CO ₂ Flow Rate in a Helicon Discharge Plasma	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 655 ~ 659
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1166/sam.2018.3141	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 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 都甲将, 谷田知史, 山本瑛久, 古閑一憲, 白谷正治
2. 発表標題 プラズマ・触媒併用型二酸化炭素メタン変換における律速段階
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Yamamoto, S. Tanida, S. Toko, K. Koga, M. Shiratani
2. 発表標題 Effect of gas flow rate on plasma-catalytic methanation reaction
3. 学会等名 29th Symposium on Plasma Physics and Technology (SPPT) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷田知史, 山本瑛久, 古閑一憲, 白谷正治
2. 発表標題 銅電極を用いた低圧放電によるCO ₂ のメタン変換
3. 学会等名 放電/プラズマ・パルスパワー合同研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷田知史, 山本瑛久, 古閑一憲, 白谷正治
2. 発表標題 CO ₂ のCH ₄ 化のための低圧高周波プラズマの分光計測
3. 学会等名 第35回プラズマ・核融合学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Tanida, A. Yamamoto, K. Koga, and M. Shiratani
2. 発表標題 Approaches to increase throuput of Plasma- Catalytic CO ₂ methanation
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 A. Yamamoto, S. Tanida, K. Koga, and M. Shiratani
2. 発表標題 CO ₂ hydrogenation by plasma catalytic method: pressure dependence
3. 学会等名 28th Annual Meeting of MRS-Japan 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

プラズマ工学研究室 http://plasma.ed.kyushu-u.ac.jp/index.html
--

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
--	---------------------------	-----------------------	----