

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654198

研究課題名(和文)低温プラズマ・ラジカル誘導炭酸ガス還元法による低次有機化合物合成の基礎過程

研究課題名(英文)Basic process of lower-order organic compound synthesis via carbon dioxide reduction induced by low temperature plasma radical reactions

研究代表者

飯塚 哲 (Iizuka, Satoru)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20151227

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：地球温暖化の原因物質とされる炭酸ガスの環境への放出抑制は急務の課題である。一方、メタンやメタノールなどの低次有機化合物は種々の化学工業の原料のみならず、代替エネルギー物質として重要視されている。

本研究では、炭酸ガス及び水蒸気を独立にプラズマ中で分解し、生成される一酸化炭素/水素ラジカルを低温プラズマ、もしくはプラズマフリー空間内で反応・還元させることにより、メタンやメタノールなどの再生利用可能な低次有機化合物を誘導・合成するための基礎過程を究明する。高効率で低次有機化合物を合成するための放電、ラジカル反応の物理的・化学的機構を解明する。

研究成果の概要(英文)：Suppression of carbon dioxide emission into the environment, which has been thought as a cause of global warming, is an urgent issue. Moreover, lower order organic compounds containing fewer carbons such as methane or methanol were important reusable energy source as alternative energy materials, as well as the raw material of chemical industry. In this study, basic physical and chemical mechanisms of radical reactions of carbon monoxide and hydrogen, generated in plasma-free space or cold plasma by decomposing water vapor and carbon dioxide, were investigated for synthesizing reusable lower order organic compounds such as methane and methanol.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：二酸化炭素還元 ラジカル照射 低温プラズマ メタン メタノール 二酸化炭素削減 インパルス放電 重合反応

1. 研究開始当初の背景

炭酸ガス CO_2 の環境への放出は、地球温暖化や異常気象の原因として問題視されている。また、化石燃料の枯渇問題も深刻である。このため、太陽光や風力発電への移行、バイオマス燃料の導入など、環境・エネルギー問題の解決が急務の課題となっている。

さらに東日本大震災、原発事故により電力エネルギー問題が極めて深刻になり、原発に代わるガスタービン発電などに使われるメタンガスの重要性が増してきた。メタンは天然ガス、バイオマスガス、メタンハイドレートの主成分であり、都市ガスなどのエネルギー源として様々な用途で利用されている。しかし結果として、二酸化炭素の排出量が増加し続けており、それに起因する環境問題が深刻になってくる。化石燃料は世界のエネルギー需要の 8 割以上を賄っているが、限りのある資源であるため近い将来には枯渇すると言われている。そのため、再生可能エネルギーによるエネルギー循環システムの構築が急務の課題となる。

自然界のエネルギー循環システムには、植物の光合成がある。この光合成を人工的に行い、これらの解決を目指すことで、二酸化炭素の環境への放出削減、及び代替エネルギー生成が可能になり、エネルギー環境問題の解決につながる。植物の光合成は、水から水素を作り出す過程と、その水素と二酸化炭素から有機物を作り出す、二つの過程がある。本研究では後者の二酸化炭素を水素を用いて分解し、有機物を再合成させる過程に対応する。有機物として最も簡単なメタンを考えた。しかし、メタンは常温 1 気圧で気体であり、その輸送には液化、長距離ガスパイプラインや圧力タンクが不可欠となる。一方、メタノールは常温 1 気圧で液体であり、容器に詰めて輸送ができ、エネルギー密度も高く輸送に便利で扱いが容易である。

以上の背景により、環境へ放出される二酸化炭素をメタンに、さらにはメタノールなどの低次炭素化合物に変換する基礎過程の解明は、再生可能エネルギーの創製への応用のために極めて重要と考えられる。

2. 研究の目的

これまで $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスの大気圧バリア放電などで、メタンやメタノール等の生成が試みられていたが、低い収率(数%以下)に課題があった。本研究では、 CO_2 の還元 H_2 (H_2O) を用いる。ここでは、多様な反応形態、反応生成物を作る混合ガス方式から脱却し、分離ガス方式を新しく提案し、反応の選択性と制御性を高める。すなわち、 CO_2 と H_2 (H_2O) を別々に分解し、 CO/H ラジカル等を生成し、低温プラズマ/プラズマフリー(無)空間で反応させ、再生可能エネルギー物質である CH_4 や CH_3OH などの低次有機化合物合成の基礎過程を明らかにする。高効率で低次有機化合物を合成するための放電、ラジカル

反応の物理的・化学的機構を解明する。

3. 研究の方法

二酸化炭素を原料とする CH_3OH の生産は、化学工業では 50-100 気圧、250-300 という高気圧・高温の環境下で、金属酸化物などの触媒を介して行うため、大規模である。本研究ではプラズマの高解離性と高反応性を利用するため、触媒を用いず、1 気圧またはそれ以下の圧力で、加熱することなく達成できる。システムのコンパクト性、かつ省エネルギー

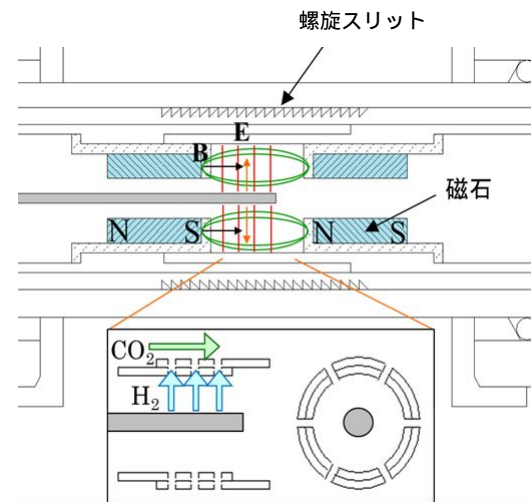


図 1 分離型有磁場実験装置

性に対応している新技術である。新しい原理・斬新な着想と方法、卓越した成果が期待できる。本研究で示した方法は、各分子の反応と結合エネルギーの特質を深く考慮した原理に基づき、分解反応と還元合成反応を完全に切り離し、 CO_2 と H_2 (H_2O) 分解反応は高温プラズマで高効率に行い、 CH_4 や CH_3OH などの低次有機化合物の合成反応は、低温プラズマ/プラズマフリー空間のラジカル反応で達成しようとする斬新な着想と方法に基づいている。

実験装置構成の 1 例を図 1 に示す。反応容器は二重管となっており、内側の高温プラズマ部と外側の低温プラズマラジカル反応部をもつ。 CO_2 や H_2 (H_2O) の分解は内側で、 CH_3OH や CH_4 の合成は外側で行い、両者を分離し、独立に行う。内側と外側はオリフィスで接続する。内側で生成された CO や H 等のラジカルは、オリフィスを通して外側合成部に導入される。オリフィスは内側の高温プラズマを遮断し、外側に低温プラズマを生成する。この 2 段階プロセス法は新規である。オリフィスは原料ガスと生成ガスの相互の混入・逆流を防ぐため、圧力差によりガスに 1 方向の流れをつける。外側流路にはらせん状のスリットが設置され、ガスの滞在時間を延ばして、反応を起こさせ易くなっている。放電電源としてはパルス電源(負矩形電圧パル

ス幅 5 μ s, 繰り返し周波数 1.25 kHz, または 1 周期サイン波形電圧周期 10 μ s, 繰り返し周波数 10kHz) を用いた。比較のために直流電源も使用した。

原料は CO₂ と H₂, または CH₄ と H₂O のみであり, 他の排出物も O₂ と H₂O なので環境浄化に寄与できる。放電の電力も最終的には太陽光発電などで賄うので, 極めて環境に優しい画期的な技術となり得る。CO₂ ゼロエミッションの閉じたエネルギーサイクルシステムが構築できる。

研究のポイントは, オリフィス設計やラジカル導入方法の最適化などに集約される。主に実験は, CO₂ と H₂ の混合ガスを放電する混合法, H₂ のみを放電させ水素活性種を CO₂ と衝突させることで反応を進行させ, メタンの選択率を向上させる分離法, さらにエネルギー効率やプラズマ密度の観点から, 磁場を使った方式に分けられる。これらの方式において, 流量, 放電印加電圧など様々なパラメータを設定し, 実験を行った。

4. 研究成果

実験の測定は主に FTIR (フーリエ変換赤外分光器) を用いて, CO₂ の分解量, メタンやメタノールの生成量等を調べた。そのときの典型的なスペクトルを図 2 に示す。二酸化炭素が分解され, メタンや一酸化炭素, メタノールや水が生成されていることが分かる。

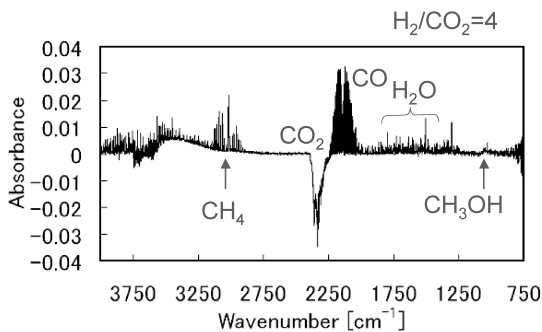


図 2 典型的な FTIR スペクトル

具体的な実験の評価項目としては, CO₂ の投入量に対する分解率, 含有炭素生成物のうち CH₄ の割合であるメタン選択率, エネルギー効率として 1 kWh の投入電力に対するメタンの生成量 (L) を [L/kWh] で表し, これらの 3 項目の向上を具体的な目標とする。

(1) メタン生成実験結果 [1][4]

H₂ と CO₂ の混合法で, 特に有用な結果の得られた流量依存性のグラフを図 3 に示す。これによって, 混合放電の場合, 二酸化炭素の流量に対して 4 倍以上の H₂ 流量がある場合にのみ, メタンが生成されることが分かる。これは化学式が下式のように,



となっていることによるものと考えられる。すなわち, 反応部においてメタンが生成されるには, 常に CO₂ に対し 4 倍以上の H₂ が必

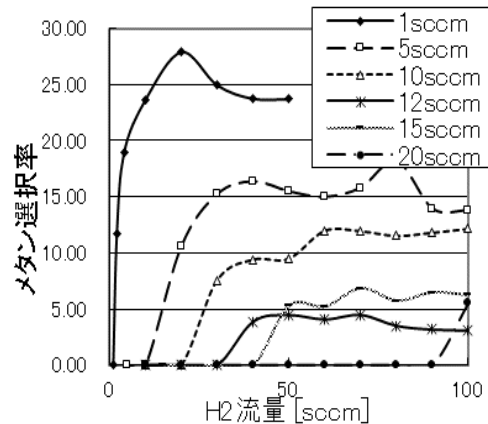


図 3 混合放電時の H₂ 流量依存性

要であることが分かる。これはメタン生成において重要なパラメータである。

また, 混合法ではプラズマ密度, エネルギー効率の向上を狙い, 図 1 のように磁場を印加した E×B 放電を行った。このとき, 特にエネルギー効率について顕著な上昇が得られた。結果の 1 例を図 4 に示す。磁場印加により 2 倍以上のエネルギー効率が達成された。この原因として, 磁場による電子の閉じ込めによるプラズマ密度の増加などが考えられる。

また有磁場, かつ分離法での結果を図 5 に

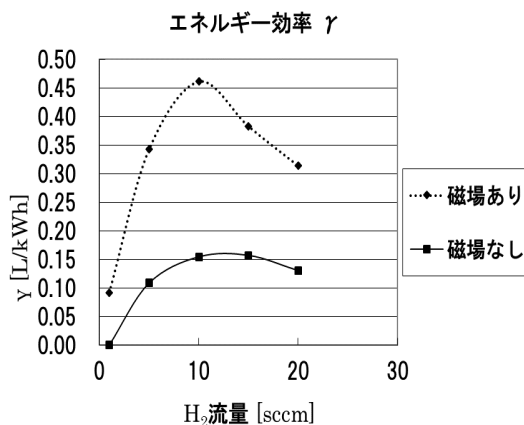


図 4 エネルギー効率の H₂ 流量依存性

示す。分離法とは, 図 1 のように上流部で水素を放電させ, 水素活性種 H* や H₂* などを下流の反応部に入射させ, 二酸化炭素に衝突させることで, 還元反応を進行させるという独自の反応方法である。この装置コンセプトは, 二酸化炭素や一酸化炭素の結合に比べてメタンは結合が弱く, 放電によって分解され

やすいので、放電部とメタンの生成部を分離することによって、放電によるメタンの再分解を防ぐというものである。これによって、メタンの選択率が混合法では 40 %程度であったが、本方式の分離法では 55 %近くまで向上している。さらに磁場を用いることで、プラズマ密度を上昇させ、さらに二酸化炭素の滞留部をスパイラル流路に工夫することで、滞在時間を長くした。その結果、図 5 に示すように選択率が今までの 55 %を大きく上回り、75 %近くまで向上した。これは、CO₂ と水素活性種の相互作用長を長く設定することが出来たため、副生成物の CO の生成を抑えられたことによると考えられる。

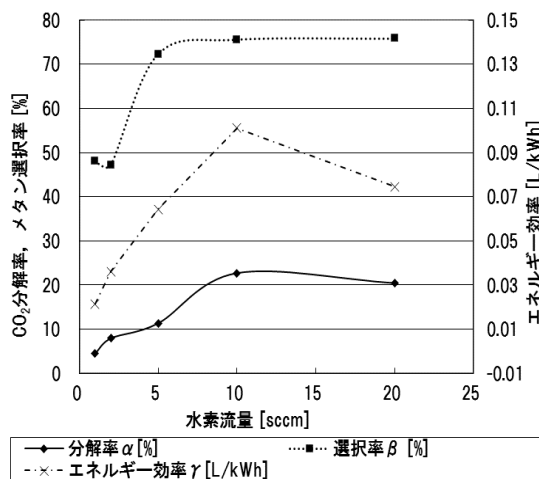


図 5 , , の H₂ 流量依存性

CO₂ から CH₄ の生成までの過程は、混合法による発光スペクトル解析や生成物による結果により、CO₂ は放電や H ラジカルとの衝突により、一度 C 原子にまで分解された後に、H 原子、または分子と結合することで、メタンへの変換が進行していると考えられる。すなわち、反応を進行させるには、効率よく C と O の結合を分解することが重要であることが分かる。

一方、分離法では顕著な C 原子の発光が観測されず、CO₂ は原子状態までは分解されないことが分かった。すなわち、C と O の結合の切断にはプラズマ電子による解離ではなく、H₂* ラジカルによる還元反応が支配的であると考えられる。CO 結合を切るには大きなエネルギーが必要なため、エネルギー効率の向上のためには、この結合を切らずに反応を進行させるラジカル反応は有効な方法と言える。

(2)メタノール生成実験結果[2][3][5]

CO₂/H₂ 系では図 2 に示すように、メタンが高い選択率で生成されるがメタノール生成量は極わずかである。また、図 2 に示すように、実際の実験系である CO₂/H₂ 系では水

蒸気が発生する。これは化学反応式 によってメタンが生成される際の副産物として水蒸気が発生するためである。

そこで本実験では、メタノールを多量に生成するには、生成されたメタンをメタノールに変換するための第 2 ステップが必要であると考え、その方法として水蒸気とメタンの反応によるメタノールの生成の基礎過程を検証した。反応式を に示す。



実験では水蒸気を発生させるために真空容器内部に水の容器を置き、メタンを真空容器内に導入し、水面と真上に設置したステンレス管電極との間で放電を行った。実験パラメータとしては、電極と水面の距離、メタンの流量、放電電源の種類と放電パワーであり、評価項目としてはメタンの分解率、メタノールの生成割合であるメタノール選択率、投入電力 1kWh に対するメタノールの生成量 L をエネルギー効率 (L/kWh) として求めた。

放電電源としてインパルス電圧を用いた場合、メタノールが効率よく生成されることが分かった。図 6 に導入メタン流量を変化させた場合の、 , , × 積の変化を示す。

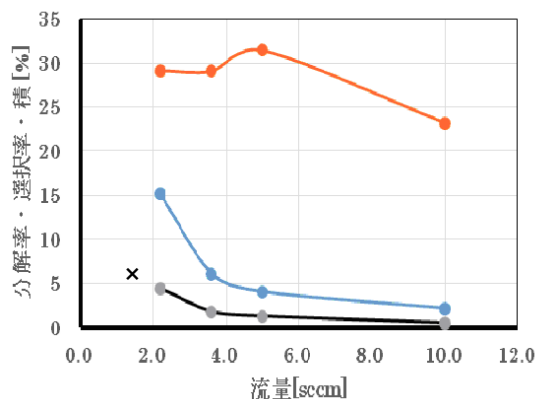


図 6 , , × 積の CH₄ 流量依存性

低流量のとき、 , , × 積が増大することが分かった。逆にメタン量を増加させるとメタンの分解率は減少し、エタンなどの重合化合物が増加していくことが分かった。

一方、直流電源を用いた場合、負電圧印加よりも正電圧印加のほうがメタノールの生成量が増えた。この原因としては、極性による放電構造の変化が考えられる。負電圧を印加するとステンレス電極全体に放電が分布し、プラズマ領域が水面から離れる。しかし、正電圧を印加すると直下の水面との放電が支配的になり、効率的なガスの分解が行われたと考えられる。結果として、正及びインパルス電圧を印加した場合には、メタノールの収量が大きく向上した。

インパルス放電出力電力変化によるメタノールの選択率，および他のガスであるエタン，エチレン，一酸化炭素の選択率の変化を図7に示す．これらの結果から次のことが分かる．すなわち，より低い電力ではメタン分解率は低いメタノール選択率は高くなっている．一方，より高い電力では分解率は高く，メタノール選択率は低い．ここで得られた知見は将来的には



の反応によるメタノール生成実現のための基礎となり得る．

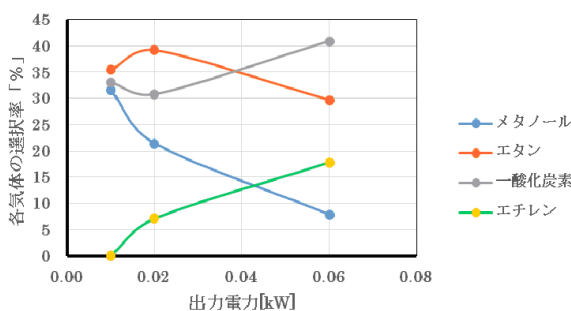


図7 各ガス選択率の出力電力依存性

メタノール生成のエネルギー効率は低パワーほど良く，インパルス放電 10W のとき，メタン分解率 = 5.0%，メタノール選択率 = 31.5%， = 0.47L/kWh が得られた．

(3)まとめ

二酸化炭素を再利用可能なエネルギー物質であるメタンやメタノールに変換するために，低圧放電を用いた低温プラズマ・ラジカル誘導炭酸ガス還元法を新たに開発し，二酸化炭素をメタンやメタノールなどの低次有機化合物合成に変換するための基礎過程を検証した．水素ラジカル照射により選択的にメタンが生成できることが分かった．この基礎過程として水素ラジカル照射による二酸化炭素の還元が実証された．効率向上のためにはオリフィス構造が重要であることが分かった．本研究により，二酸化炭素のメタンへの高効率，高選択率での変換に成功した．また，副産物の水蒸気を用いてメタンをメタノールに変換するための新しい方法を提案し，実際にメタノールの生成を観測した．その基礎過程としてOHラジカルの重要性を明らかにした．

二酸化炭素のメタンへの変換における具体的な成果として，CO₂ 分解率 約 40 %，CH₄ 選択率 約 75 %，メタン生成のエネルギー効率 約 0.51 L/kWh を達成した．また，メタンのメタノールへの変換を水蒸気メタ

ンプラズマにより達成した．これによりメタン分解率 = 5.0%，メタノール選択率 = 31.5%，メタノール生成のエネルギー効率 = 0.47L/kWh が達成された．

(4)引用文献

本研究成果の内容は以下の学士論文，修士論文，またはその一部として纏められており，適宜引用した．

- [1]有田圭祐，低圧水素プラズマによる二酸化炭素のメタンへの変換，修士学位論文，東北大学大学院工学研究科，2014年3月．
- [2]丹野貴文，水蒸気メタンプラズマによるメタノールの生成，学士論文，東北大学工学部，2104年3月．
- [3]相馬宗敏，水蒸気プラズマアシスト法によるメタンのメタノールへの変換，学士論文，東北大学工学部，2103年3月．
- [4]有田圭祐，水素プラズマによる二酸化炭素のメタンへの変換，学士論文，東北大学工学部，2012年3月．
- [5]土屋貴之，低圧プラズマを用いたメタンの炭素系機能物質への変換，修士学位論文，東北大学大学院工学研究科，2012年3月．

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 9 件)

- [1] 土屋貴之，飯塚哲，Conversion of methane to methanol by a low-pressure steam plasma, Journal of Environmental Engineering and Technology, 2, No.3, 35-39, 2013, 査読有．
- [2] 有田圭介，飯塚哲，Plasma-assisted conversion of carbon dioxide to methane by low-pressure pulse discharges, 31th International Conference on Phenomena of Ionized Gases, P1-104-1-6, 2013, 査読有．
- [3] Keisuke Arita, Satoru Iizuka, Conversion of carbon dioxide to methane by low-pressure pulse discharge, 30th Symposium on Plasma Processing, 203-204, 2013, 査読無．
- [4] 有田圭介，飯塚哲，水素プラズマ改質による二酸化炭素のメタンへの変換，化学工業，63，No.12, 41-45, 2012, 査読無．
- [5] Junichi Emi, Satoru Iizuka, Diamond particle deposited among nickel/copper particles in energy controlled CH₄/H₂ rf discharge plasma, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2, 158-162, 2012, 査読有．
- [6] Toshitsugu Gunji, Satoru Iizuka, Conversion of CO₂ to methane by a low-pressure hollow-cathode discharge, Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG 2012), P1.1.2.1-2, 2012, 査読有．
- [7] Masaki Kano, Genki Satoh, Satoru Iizuka, Reforming of carbon dioxide to methane and

methanol by electric impulse low-pressure discharge with hydrogen, Plasma Chemistry and Plasma Processing, DOI 10.1007/s11090-011-9333-0, 9 pages, 2011, 査読有 .

[8] Takayuki Tsuchiya, Satoru Iizuka, Conversion of methane to gaseous and/or solid carbon materials by control of plasma reaction in RF discharge, 30th International Conference on Phenomena of Ionized Gases, D13-061-1-6, 2011, 査読有 .

[9] Takayuki Tsuchiya, and Satoru Iizuka, Reforming of Methane to Methanol by a Low-Pressure Steam Plasma, Plasma Conference 2011, 22G6-1-2, 2011, 査読無 .

〔学会発表〕(計 10 件)

[1] 有田圭佑, 飯塚哲, 水素プラズマと二酸化炭素の接触によるメタンの生成, 第 30 回プラズマ・核融合学会年会, 2013 年 12 月 4 日, 東京工業大学 .

[2] 有田圭佑, 飯塚哲, 水素プラズマによる二酸化炭素分解とメタンへの変換, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 17 日, 同志社大学 .

[3] 有田圭介, 飯塚哲, Plasma-assisted conversion of carbon dioxide to methane by low-pressure pulse discharges, 31th International Conference on Phenomena of Ionized Gases, 14-19 July, 2013, Granada, Spain .

[4] 有田圭佑, 飯塚哲, 低圧矩形波パルス放電による二酸化炭素のメタンへの変換, 第 60 回応用物理学会学術講演会, 27p-PA4-9, 2013 年 3 月 27 日, 神奈川工業大学 .

[5] 有田圭佑, 飯塚哲, Conversion of carbon dioxide to methane by low-pressure pulse discharge, 30th Symposium on Plasma Processing, 2013 年 1 月 21 日, アクトシティ浜松研修交流センター .

[6] 有田圭佑, 飯塚哲, 水素プラズマ改質による二酸化炭素のメタンへの変換, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 13 日, 愛媛大学 .

[7] Toshitsugu Gunji, Satoru Iizuka, Conversion of CO₂ to methane by a low-pressure hollow-cathode discharge, Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG 2012), 10-14 July, 2012, Viana do Castelo, Portugal .

[8] Takayuki Tsuchiya, Satoru Iizuka, Synthesis of methanol by a low-pressure steam-methane plasma, International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy (ISNTP-8), 25-29 June, 2012, Camaret Sur Mer, France .

[9] 土屋貴之, 飯塚哲, 低圧水蒸気プラズマを用いたメタンガスのメタノールへの変換, Plasma Conference 2011, 2011 年 11 月 22 日, 石川県立音楽堂 .

[10] Takayuki Tsuchiya, Satoru Iizuka, Conversion of methane to gaseous and/or solid carbon materials by control of plasma reaction in RF discharge, 30th International Conference on Phenomena of Ionized Gases, Aug 28-Sep 2, 2011, Belfast, Great Briton .

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯塚 哲 (IIZUKA, SATORU)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 20151227

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し