

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	非平衡プラズマ触媒による非熱的CO2転換の基礎研究
Title(English)	
著者(和文)	齋藤 敦史
Author(English)	Atsushi Saito
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12118号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野崎 智洋,平田 敦,伏信 一慶,齋藤 卓志,赤坂 大樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12118号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士学位論文

非平衡プラズマ触媒による
非熱的 CO₂ 転換の基礎研究

齋藤 敦史

東京工業大学

工学院

機械系エネルギーコース

目次

第1章 緒言	4
1.1 研究背景	4
1.2 本研究の目的と意義	21
1.3 本論文の構成	22
1.4 参考文献	24
第2章 <i>In situ</i> Raman 分光分析による CO ₂ /CH ₄ の表面反応解析	30
2.1 はじめに	30
2.2 実験方法	31
2.2.1 プラズマ照射中の <i>in situ</i> Raman 分光分析	31
2.2.2 DFT 計算による Raman スペクトルの解析	33
2.3 結果と考察	35
2.3.1 使用した Cu/ZnO タブレットの評価結果	35
2.3.2 XPS による吸着物の評価	38
2.3.3 プラズマ照射中の <i>in situ</i> Raman 分光分析結果	40
2.3.4 反応機構の考察	50
2.4. まとめ	52
2.5 参考文献	53
第3章 <i>In situ</i> TIR 分光分析による CO ₂ の水素化反応解析	58
3.1 はじめに	58
3.2 実験方法	59
3.2.1 プラズマ照射中の <i>in situ</i> TIR 分光分析	59
3.3 結果と考察	60
3.3.1 使用した ZnO タブレットの評価結果とプラズマ特性評価結果	60
3.3.2 プラズマ照射中の <i>in situ</i> TIR 分光分析結果	63
3.3.3 DFT 計算による <i>in situ</i> TIR スペクトルの帰属	70
3.3.4 反応機構の考察	73
3.4 まとめ	76
3.5 参考文献	77
第4章 DFT による反応経路解析	80
4.1 はじめに	80
4.2 吸着エネルギーからの反応機構の考察	80
4.3 ポテンシャルエネルギーからの構造変化の考察	82

4.4 反応エネルギーからの反応経路の考察.....	84
4.5 まとめ.....	86
4.6 参考文献.....	87
第 5 章 結言.....	88
5.1 総括.....	88
5.2 展望.....	91
謝辞.....	94

第1章 緒言

1.1 研究背景

「世界の二酸化炭素に対する対応状況」

地球温暖化問題を含む気候変動問題は世界各国にとって共通の問題であり、解決に向けた急ぎの対応が必要な状況である。そのため、1995年から国連気候変動枠組条約締約国会議(COP)が開催されており、その中で気候変動の要因である温室効果ガスについて、排出量を削減するための議論が行われている。このような取り組みの中で、2015年にパリで開催された第21回国連気候変動枠組条約締約国会議(COP21)でパリ協定が採択され、具体的には2020年以降の温室効果ガス排出削減等のための新たな国際枠組みとして、すべての国で解決に向けた取り組みが実施されることとなった[1]。

また、国連サミットで採択された「Sustainable Development Goals(SDGs)」にもエネルギー関連、環境関連のテーマがそれぞれ設定されている[2][3]。このような状況のため、各国の長期戦略、各社の中長期開発計画として、最終目標としての「脱炭素社会」を掲げ、再生可能エネルギーのコストを下げることによるエネルギーの転換や、温室効果ガスを発生しない産業の実現に向けて、投資および開発が行われている。これらの施策は、今世紀後半の可能な限り早期実現をターゲットとして設定されており、これまでにはない規模とスピードで実行されている。

実際のCO₂排出量を見てみると、現在の世界のCO₂排出量は年間約328億トンである。そのうち日本は3.4%であり、中国28.2%、アメリカ14.5%、インド6.6%、ロシア4.7%に次ぐ5番目の排出国となっている。

日本の具体的なCO₂の排出に関して、日本全体で約11億3800万トンの排出があり、エネルギー部門4.6億トン(40.1%)、産業部門2.7億トン(25%)、運輸部門2億トン(17.8%)、家庭0.5トン(4.6%)となっている。エネルギー部門においては、化石燃料から再生可能エ

エネルギーへの転換が進められている。産業部門に着目してみると、2.7億トンの内、鉄鋼部門が1.4億トン、化学・窯業が0.68億トンとなっている[4]。具体的なCO₂削減に対する取り組みとしては、生産プロセス革新による排出量の低減、CO₂削減に貢献できる製品の開発、次世代エネルギー開発に貢献する製品の開発などが挙げられている。

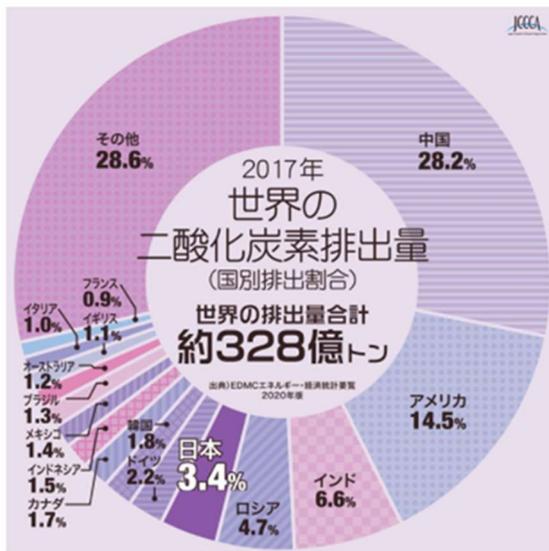


Fig.1. Global CO₂ emissions [4]

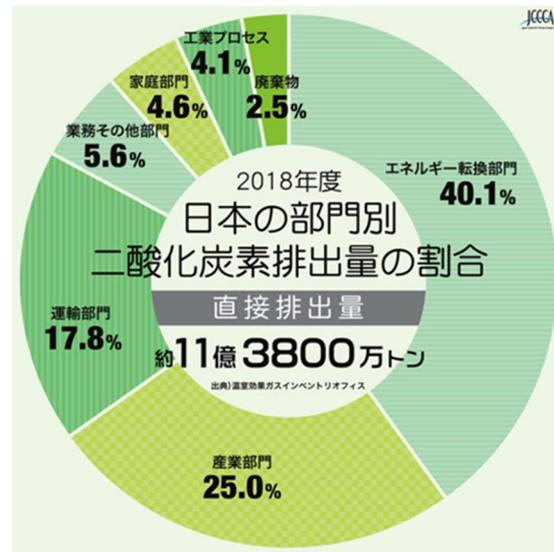


Fig.2. CO₂ emissions by industry in Japan [4]

「CO₂の排出量削減に向けた取り組み」

CO₂ 排出量を削減するために、カーボンリサイクルに基づく技術開発が活発化している [5][6]。CO₂ を有価物へ変換するため触媒プロセスが検討されており、CH₄ と CO₂ を反応させて、CO および H₂ を合成する検討がされている [7][8]。このガスは、合成ガスと呼ばれ、燃料として使用される。また、メタノールなどの合成化学原料としても使用される。この反応に使用される CH₄ においては、天然ガスの他にバイオガスとしても排出される温室効果ガスであり、CO₂ よりも温室効果係数が大きい。そのため、このプロセスは温室効果ガスである CO₂ と CH₄ それぞれの排出量の削減に貢献することが可能である。しかし、この

プロセスは高温の反応場が必要であり、プロセスを維持するために、燃焼による熱エネルギーの供給が必要となる。結果として CO₂ ガスを排出してしまう状況にあり、このプロセスはカーボンリサイクルの観点からは適切でない[9]。

そのため、再生可能エネルギーを使用して CO₂ 排出量を削減するプロセスの研究が進んでいる。これらのプロセスは、ほとんどが電気化学反応に基づいている[10]。最近、太陽エネルギーを直接使用する光化学および光電気化学プロセスが報告されている[11]。また、再生可能エネルギーによる非熱プラズマの利用も検討されている。このような新しいプロセスの中で、有望な技術として、非熱プラズマと触媒のハイブリッド反応を利用したプラズマ触媒プロセスがある[12][13]。

「プラズマ触媒プロセスについて」

プラズマ触媒は、プラズマ励起された CO₂ または H₂ を不均一系触媒と作用させ、低温で CO₂ を有価物に変換することが可能である[12][13]。プラズマ触媒作用として現在開発中のプロセスには、CO₂ による CH₄ の改質[14]や、直接還元による CO₂ 変換などがある[15][16]。プラズマ触媒作用では、ガスが直接活性化され、反応が進行する。したがって、水の電気分解などによって生成された H₂ を、このプロセスでは必ずしも必要としない。さらに、メタン化[17]、メタノール合成[18]、および水性ガスシフト反応[19]なども検討されている。プラズマ触媒は、CO₂ や CH₄ などの温室効果ガスの低減の他に、アンモニアの合成[20]や NO_x など公害物質の分解などへの応用も期待されている[21]。

プラズマ触媒プロセスについて、誘電体バリア放電 (DBD) を使用したパックスドベッド型リアクター[22][23]の使用を例に下記に実行手順を示す。

1. 反応器に、粉末状もしくはペレット状に成型された触媒をセットする。
2. 反応器に反応ガスを通す。

3. 反応器内部電極と外側電極の間に高電圧を印加し、プラズマを発生させ、触媒表面に作用させる。
4. 熱による反応アシストが必要な場合は、反応器外側のヒーターにより加熱する。
5. ガス出口側より、生成、分解されたガスを捕集する。

このようにして、生成したガスを四重極質量分析計で、定性、定量評価を実施し、反応効率アップに向けた開発が実施されている[23][24]。

「プラズマについて」

プラズマとは物質にエネルギーを印加した際に、電子の他に、イオンやラジカル、高エネルギー状態に励起された分子などが発生し、これらが動きまわっている状態であり、全体として電気的には中性の状態にある[25]。

産業で主に利用されているプラズマは、プロセス容器内にガスを満たし、電圧を印加することによりプラズマを発生させており、半導体デバイス、電子デバイス、液晶ディスプレイや太陽電池などの表面加工（エッチング）[26]や、電極のための金属膜や絶縁膜、半導体材料の薄膜形成[27][28][29]、または各工程における基板の表面改質や洗浄などに利用されている。これらのプラズマは主に真空雰囲気（0.1～100Pa 程度）でのプロセスであり、生産ラインで使用する装置の大型化に伴い、真空排気系の大型化含めコストの面で問題となっている。また大型化はクリーンルームなどの設置スペースの面でも課題の一つになっている。昨今、大気圧もしくは大気圧近傍で発生するプラズマ源およびプラズマプロセスの開発が行われており、その発生方法やプラズマ特性の計測について研究が進んでいる[30][31][32]。

プラズマの特性を表すパラメーターとして、電子温度 T_e 、イオン温度 T_i 、ガス温度 T_g があるが、ここでは $T_i \doteq T_g$ とし、 T_e と $T_g(=T_i)$ とプロセス圧力の関係について示す。

産業に利用されるプラズマは前述のとおり真空雰囲気で使用されており、反応容器内を真空排気後にガスを導入し、真空状態で高電圧を印加することにより加速された電子が、ガスと衝突しプラスイオンを生成することにより発生する。

真空雰囲気での現象のため、電子と粒子の相互作用の頻度は少ないため、電子のエネルギーは粒子に移動しにくく、 $T_e \gg T_g$ となる。このように熱的に非平衡な状態であるため非平衡プラズマと呼び、ガス温度が低いため低温プラズマや非熱プラズマと呼ばれることもある。

圧力が高くなってくると電子と粒子の衝突頻度が増えてくるため、電子のエネルギーがガスに移り $T_e \approx T_g$ となる。大気圧で発生するプラズマとして一般的なプラズマは、溶接に使用されるアークプラズマである。アークプラズマは、電子温度 T_e とガス温度 T_g が同程度 (10^4 K 程度) の熱平衡プラズマであり、熱プラズマと呼ばれる[33]。

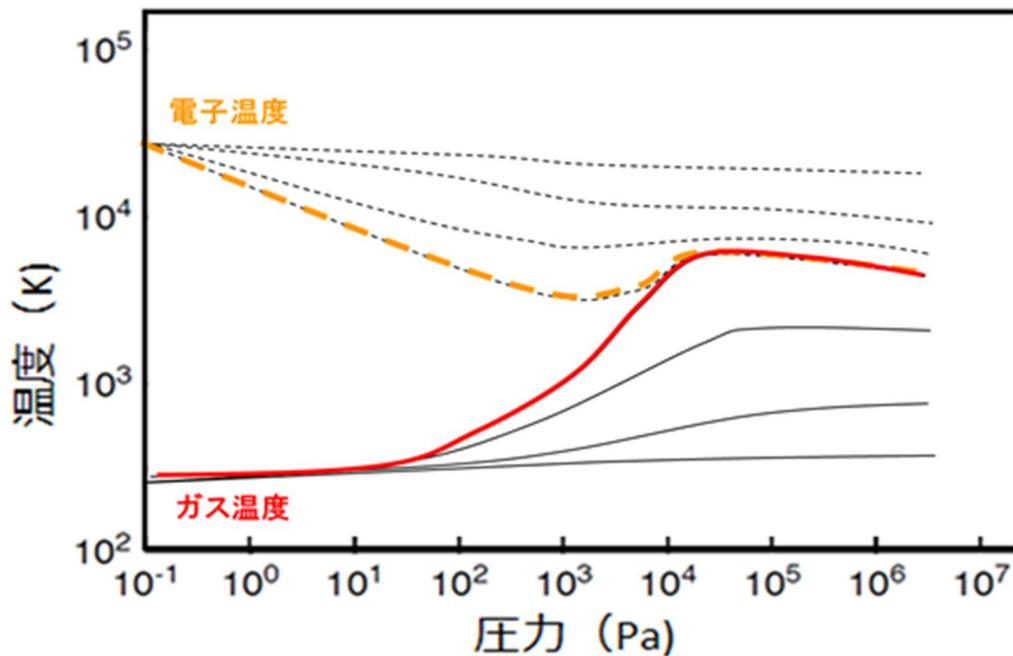


Fig. 3. Pressure dependence of electron temperature and gas temperature

このように大気圧近傍では熱プラズマの状態となりやすいが、大気圧近傍のプラズマでも

非平衡なプラズマ生成について検討がなされている。具体的には、導入ガスの流量を多くし電極を冷やす、電極とプラズマ発生部を誘電体で遮断し又は回路内にバラスト抵抗を組み込みアークへの移行を抑制する、または針状電極による不均一電界の形成や印加電圧のパルス化による電力の制限などが挙げられる[34]。

このようにして生成した低温の大気圧プラズマは、熱ダメージを嫌う樹脂の表面改質や、ライフサイエンスや食品向けのプロセス、例えば医薬品の合成や殺菌などの応用の検討がされている。その他に、圧力が高いプロセスであることが起因する高密度活性種の反応場を利用した処理速度の向上なども期待され、表面処理の他に材料合成なども行われている[33]。

「プラズマ触媒で使用するプラズマについて」

プラズマ触媒で使用するプラズマは主に電子温度が高く、ガス温度が低い非平衡プラズマである。前述のように非平衡プラズマ（非熱プラズマ）と対照的なプラズマとして熱プラズマがあるが、熱プラズマは電子エネルギーがガス温度に移行するため、ガス温度が高温となる。非平衡プラズマ（非熱プラズマ）は電子エネルギーが大きいいため、容易に分子の結合を切断することが可能であり、またラジカル生成や分子を高エネルギー状態に励起することが可能であり、一般的に熱プラズマよりも低電力での駆動が可能となる[15][35]。

プラズマ触媒で使用される非平衡プラズマは、グライディングアーク[36]、コロナ放電[37]、誘電体バリア放電[38]がある。特に、プラズマが作用するエリアを広くすることができ、且つアークに移行しにくいいため高電圧を印加でき種々のガスでプラズマを発生することが容易な誘電体バリア放電が多く検討されている。

「グライディングアーク」 [39]

グライディングアークの様子を Fig.4 に示す。弓状の電極間に高電圧を印加すると、電極間距離が最短の位置において放電着火が起こり、電極の広がりに沿ってプラズマが伝搬していく。写真では上部からガスを流しているが、ガスが無くても放電自体は発生し、熱対流で上部に移動することもある。放電自体は低電圧、高電流のアーク放電に近いので、電極からの熱電子放出も大きく、ガス温度が高くなりやすい。また、電極の消耗も起こるため、プロセスへの電極汚染の懸念もあるが、汚染を気にしないプロセスやガス分解などでは、プラズマ源および電源が安価なため、応用が進められている。



Fig. 4. Gliding arc

「コロナ放電」 [40]

コロナ放電は、針状電極と平板電極、針金電極と平板電極、もしくは同軸円筒電極などの電極構造において、不平等電界が生じることにより局所的に強い電界のところで部分的に

起きる放電である。針金電極と平板電極におけるコロナ放電の様子を Fig. 5 に示す。平板電極に対して、針金電極に高電圧を印加すると、針金の周りに電気力線が集中し、電場が強くなる。そのため、局所的に電離が起こり、プラズマの発光も局所的に発光される。流れる電流は微弱であり、短時間のパルスを繰り返している状態となるため不安定ではあるが、低電流のためガス温度が低いという特徴がある。また、写真からも分かるように、局所的な放電ではあるものの針金全長に渡りプラズマを発生させることが可能であるため、ガラスや樹脂基材の表面洗浄などの使用されている。



Fig. 5. Corona discharge

「誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge; DBD)」 [37][41]

誘電体バリア放電の様子を Fig. 6 に示す。誘電体バリア放電は、電極間に誘電体を挟んだ構造となっている。電極両方に誘電体を設置してもよいし、片側だけでもよい。電極間に交流電圧をかけた場合にギャップ間で生じる放電である。ギャップ間で発生するため、その間隔は ~ 5 mm程度である。放電自体はフィラメント上の放電が数十 ns 程度の短時間でランダムに発生する。これは誘電体に電荷が蓄積されて、逆電界が生じ外部電界を打ち消す

ために放電が停止するためである。そのため、アークへの移行が抑えられ、安定した放電が可能となる。



Fig. 6. Dielectric Barrier Discharge

「プラズマジェット」 [42]

プラズマジェットの写真を Fig. 7 に示す。プラズマジェットは、管内でプラズマを発生させ、速い流速のガス流によりプラズマを外に噴き出している。ここで示す写真は、管内で DBD を発生させ、Ar ガスによりジェット状に噴き出しているものである。φ6 mm の石英管の周りにアノードとなる金属メッシュを巻いている。石英管内部には高電圧印加用の棒電極がセットされていて、石英管を挟んだ 2 電極間に交流電圧を印加し DBD を発生させている。構造も非常に簡単であり、プラズマの発生も容易という特長があるが、処理エリアが 5 mm 未満であり、生産技術としては向いていないプラズマ源である。一方、ガス種、電極配置を変えることによりプラズマ特性を制御しやすく、プロセス開発やプラズマの研究によく利用されている。

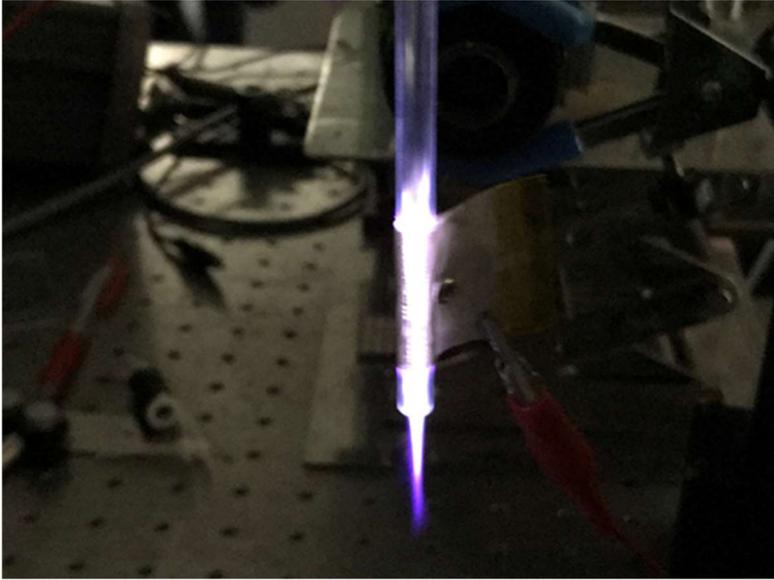


Fig. 7. DBD-plasma jet

「Transmission infrared (TIR) 分光分析と Raman 分光分析の相互補完関係について」
[43][44][45]

今回の研究では、プラズマ照射中の *in situ* 分光分析により、プラズマ触媒反応の表面反応機構の解明を目的としている。TIR 分光分析と Raman 分光分析は、検出する表面官能基の振動情報がそれぞれ相互補完関係にある場合がある。ここでは、TIR 分光分析と Raman 分光分析のスペクトル取得の原理について述べ、相互補完関係の具体的な点について示す。

TIR 分光分析では赤外領域の光に関して、物質の吸収について計測し、TIR スペクトルを得る。TIR スペクトルには振動情報が現れ、物質の同定が可能となる。

ここで物質の赤外光の吸収について示す。物質が赤外光を吸収する場合、分子振動のエネルギー準位の離散的な値 E_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) に対して、吸収される赤外光の振動数との関係は、

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1)$$

$$hc\tilde{\nu} = E_j - E_i \quad (2)$$

となり、 λ は波長、 h はプランク定数、 c は光速、 $\tilde{\nu}$ は波数であり、赤外光を吸収して、振動状態が基底状態 i から励起状態 j に遷移したことを表している。この状態を量子論で示すと、分子の状態を波動関数 ψ とし、 ψ_i から ψ_j への遷移を

$$\int \varepsilon(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 N_A \tilde{\nu}}{\ln 10 \varepsilon_0 hc} \left| \left(\int \psi_f^* \boldsymbol{\mu} \psi_i d\tau \right) \cdot \mathbf{e} \right|^2 \quad (3)$$

と表せ、 N_A はアボガドロ数、 ε_0 は真空中の誘電率、 $\boldsymbol{\mu}$ は電気双極子モーメントでベクトル量、 \mathbf{e} は電場の方向の単位ベクトル、 $d\tau$ は体積、 $\int \psi_f^* \boldsymbol{\mu} \psi_i d\tau$ は遷移モーメントでベクトル量である。 $\boldsymbol{\mu}$ は電子基底状態における電気双極子モーメントであるが、分子振動で変化するので、基準座標 Q の関数であり、下記のように展開できる。

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots \quad (4)$$

$\boldsymbol{\mu}_0$ は平衡構造での電気双極子モーメントであり、 Q は振動による微小変化の第二項まで表すと、下記となる。

$$\int \psi_f^* \boldsymbol{\mu} \psi_i d\tau = \boldsymbol{\mu}_0 \int \psi_f^* \psi_i d\tau + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q} \right)_0 \int \psi_f^* Q \psi_i d\tau \quad (5)$$

この振動を調和振動と仮定すると、 ψ_f と ψ_i は直交するので右辺第一項はゼロ、第二項は

$$f = i \pm 1 \quad (6)$$

の場合のみゼロではない。また、調和振動では

$$\int \psi_{i+1}^* Q \psi_i d\tau = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}}} \sqrt{i+1} \quad (7)$$

となり、上式の基底状態から励起状態の遷移は、

$$\int \varepsilon(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \frac{N_A}{4 \ln 10} \left| \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q} \right)_0 \cdot \mathbf{e} \right|^2 \quad (8)$$

と導ける。この時、電気双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の基準位置での振動の微分がゼロで無いことが、赤外吸収が観測されることの条件となる。つまり、

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_0 \neq 0 \quad (9)$$

であるときに、赤外活性であると言える。

Raman 分光分析では、対象となる物質に光を照射した際の散乱光と入射光の振動数のシフトに対して散乱光強度を測定し、Raman スペクトルを得る。Raman スペクトルは、前述の TIR スペクトルと同様に振動情報が得られるが赤外吸収と選択律が異なるため、相対振動強度に違いがでる。場合によっては Raman スペクトルでは得られた振動情報が、TIR スペクトルでは得られない状況もあり、また逆の場合もある。そのため、Raman 分光分析と TIR 分光分析は、相互補完的な情報が得られる関係にある。

物質に単一の振動数 ν_0 の光を照射すると、反射、屈折、吸収の他に、散乱と呼ばれる現象が起こる。この時、散乱光は

$$\nu_0, \nu_0 \pm \nu_1, \nu_0 \pm \nu_2, \dots, \nu_0 \pm \nu_k \quad (10)$$

の状態となり、入射光と同じ振動数の散乱光をレイリー散乱光、入射光と異なる振動数の光を Raman 散乱光と呼び、なかでも入射光よりも低い振動数($\nu_0 - \nu_1$)に観測されるピークをストークス Raman 散乱、入射光よりも高い振動数($\nu_0 + \nu_1$)に観測されるピークをアンチストークス Raman 散乱と呼ぶ。ストークス散乱とアンチストーク散乱は、レイリー散乱の振動数を中心として対称的にシフトしている位置に現れる。散乱光の強度については、レイリー散乱光は非常に強いが、Raman 散乱光は弱く、アンチストークス散乱はストークス散乱よりも弱いので、Raman 分光法はストークス Raman 散乱光の強度を計測し、Raman スペクトルを得ることが一般的である。

ここで、物質の光散乱について、エネルギーの観点から示す。光散乱は、光子と物質の衝突と考えると、散乱前後で振動数が変わらない、つまりエネルギーが変わらないレイリー

散乱は弾性散乱と考えることができる。一方、ストークス散乱、アンチストークス散乱の Raman 散乱は、衝突前後で振動数が変わるため、非弾性散乱である。

エネルギー保存則より、ストークス Raman 散乱は入射光が失うエネルギーと、物質が得るエネルギーが等しいので、

$$h\nu_0 - (h\nu_0 - h\nu_k) = h\nu_k = E_f - E_i \quad (11)$$

また、アンチストークス Raman 散乱においては、光が得るエネルギーが物質が失うエネルギーと等しいため、

$$(h\nu_0 + h\nu_k) - h\nu_0 = h\nu_k = E_f - E_i \quad (12)$$

と表せる。両式より、どちらも物質のエネルギー準位の差が Raman シフトとして示されることが分かる。

次に散乱が起こる状況について、物質内の電気双極子より考えてみる。

光の電場 \mathbf{E} により物質内の正電荷と負電荷が平均的な位置からずれ、電気双極子 \mathbf{p} が誘起され、

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E} \quad (14)$$

となる。 $\boldsymbol{\alpha}$ は分極率テンソルであり、

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (15)$$

となるが、光の電場は振動しているので、誘起される電位双極子も振動する。

ここで、Raman 散乱強度は

$$I = \frac{\pi^2 N_i}{\varepsilon_0^2 c^4} (\nu_0 \pm \nu)^4 I_0 \langle (\alpha_{\rho\sigma}^R)^2 \rangle \quad (16)$$

となる。 I_0 は、入射光の強度、 $\langle \rangle$ は空間の平均、 $\alpha_{\rho\sigma}^R$ はで表される Raman テンソルであり、

$$\alpha_{\rho\sigma}^R = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q} \right)_0 Q^0 \quad (17)$$

と表せる。 $\alpha_{\rho\sigma}$ は、 $(\rho, \sigma: x, y, z)$ の分極率テンソル $\rho\sigma$ 成分であり、 Q は基準座標、 Q^0 は基準振動の振幅、 $\left(\frac{\partial}{\partial} \right)_0$ の下付きの $_0$ は平衡核配置を示しており、その位置での微分について表している。これより、Raman 散乱は分極テンソルの位置変化が関係していることが分かる。つまり Raman 散乱を検出するためには、微分分極テンソルがゼロでないことが必要であり

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 (\rho, \sigma: x, y, z) \quad (18)$$

であるときに Raman 活性があると言える。

以上をまとめると、赤外吸収活性な条件は、

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 \quad (19)$$

であり、Raman 活性な条件は、

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 (\rho, \sigma: x, y, z) \quad (20)$$

となる。この結果を、 CO_2 と H_2O の振動において比較すると下図のようになり、それぞれの分光法により活性、不活性の状況にある。

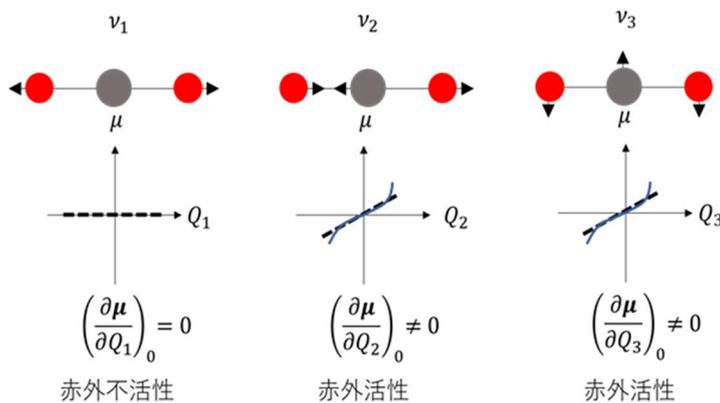


Fig. 8. Infrared active vibration of CO_2

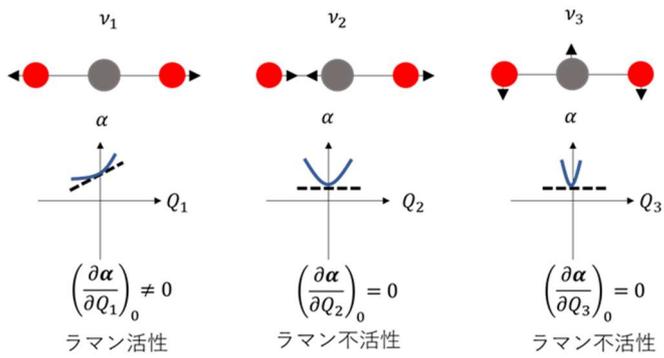


Fig. 9. Raman active vibration of CO₂

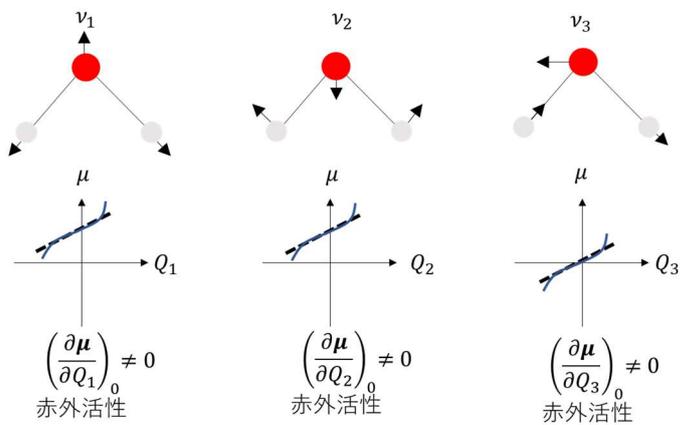


Fig. 10. Infrared active vibration of H₂O

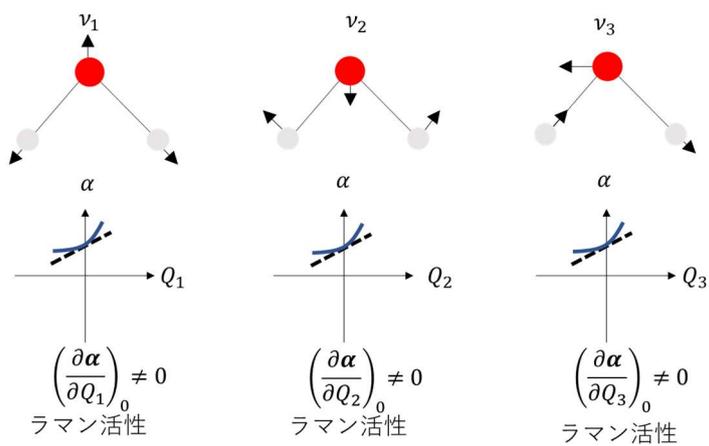


Fig. 11. Raman active vibration of H₂O

以上のような Raman 分光分析と TIR 分光分析の相互補完の特長をプラズマ照射中の *in situ* 計測に応用し、表面反応を検証した。

「DFT 計算について」 [46]

本研究では、プラズマ照射中の触媒表面を *in situ* Raman 分光分析および *in situ* TIR 分光分析を用いて評価するが、どちらも過去に例が無い。そのため、ピークの同定においては、文献からの帰属には限界がある。今回、文献からは帰属できないピークについて、量子化学計算から考察した。

量子化学計算は、Schrödinger 方程式を解くことより得られる波動関数を用いて物質中の電子の量子状態を解析できる。Schrödinger 方程式は下記として表すことができ、

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (21)$$

$$\hat{H} = -\sum_i^{e^{\pm}} \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_k^N \sum_i^{e^{\pm}} \frac{Z_k e^2}{r_{ki}} + \sum_i^{e^{\pm}} \sum_j^{e^{\pm}} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (22)$$

となる。 \hat{H} はハミルトン演算子、 ψ は電子の波動関数、 E はエネルギー固有値、(22)式の第一項は電子の運動エネルギー、第二項は原子と電子の静電ポテンシャル、第三項は電子間の静電ポテンシャルである[47]。

原子および分子の電子軌道をすべて理論計算する非経験的分子軌道法があり、代表的な手法として Hartree-Fock 法がある。特徴として、計算負荷を減らすための近似はあるものの、すべての電子軌道を計算するため、結果の精度は良い反面、計算コストが高いという状況にある。また、電子相関の効果を含まないという問題がある。一方、密度汎関数法 (Density Functional Theory; DFT 法) は、系全体の電子密度の空間分布からエネルギー状態を確定する手法であるため、計算結果の妥当性と計算コストの両方を満足できる手法として、広く研究に使用されている。また、電子相関効果を含んでいるが、計算コストは

Hartree-Fock 法よりも小さいというメリットもある。

DFT 計算で使用するモデルとして、周期境界モデル、クラスターモデルがある。

周期境界モデルは、設定した表面が 2 次元方向に広がっているように設定し、計算を実行できるので、最表面端部を構成する原子の電子状態の影響を受けないメリットがある。一方、計算する原子の数が増えるため計算負荷が大きく、設定原子個数にもよるが後述するクラスターモデルと比較して、数倍から数十倍に計算コストとなる。

クラスターモデルは、計算原子数を少なく設定することが可能であり、計算コストを低減できる。また、表面反応解析においては、最表面層の自由度をあげるために、原子位置を固定せず、また反応に寄与しないと推定されるバルクの原子については原子位置を固定して計算することにより、計算コストの低減の他、計算精度の向上についても対応できる特徴がある。一方、表面吸着エリアが限られるため、最表面端部の原子の電子状態が、現実と大きく異なっていると、結果の精度が落ちる懸念がある。今回の研究では、クラスターモデルを採用したが、多数の原子個数 54 個と、具体的な考察を進めた原子個数 20 個で、端部の影響が無いこと及び結果に差異が無いことを事前に確認し検証を進めた。

クラスターモデルを用いて触媒表面および吸着官能基の構造最適化として、ポテンシャルエネルギーの原子位置変化の一次微分が下に凸でゼロになる点を探索し構造最適化としていく。構造最適化後に振動解析計算を実施し、本研究で得た Raman スペクトルおよび TIR スペクトルの考察を行った。振動解析計算は下記よりポテンシャルエネルギーの原子座標での 2 次微分ということが分かる。2 原子 m_1 と m_2 、そのばね定数を k とすると、調和振動子モデルのポテンシャル面 $V(x)$ と振動数 ν を、

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (x = R - R_e) \quad (23)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad \left(M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) \quad (24)$$

と表せる。 R は原子間距離、 R_e は平衡核間距離、 M は換算質量であり、平衡核間距離では k はゼロとなる。 $V(x)$ をテイラー展開すると、

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \dots \quad (25)$$

となり、最適化の構造では $\frac{dV}{dx}$ はゼロとなる。そして、三次以上の高次の項は無視できるので

$$V(x) = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 \quad (26)$$

$$\frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 \quad (27)$$

となり、この手順で振動解析計算が実施されている[48]。

生成物質や出発物質などの安定構造探索においては、上記手順で行われるが、遷移状態は若干異なる。遷移状態の構造を得るために、ポテンシャルの一次微分をゼロにする点では同じであるが、遷移状態はポテンシャル面が上凸となる。そのため、原子座標を動かしながら、一次微分がゼロになる点を探している途中で、結局安定な（エネルギーの低い）方向に動いてしまう。これが、遷移状態探索の難点の一つである。

1.2 本研究の目的と意義

CO₂ の削減のため、CO₂ を水素化し CH₃OH 等への有価物への変換を目的にプラズマ触媒プロセスの開発が進められているが、プラズマを触媒に作用させるプロセスであるため、現象の理解が難しく、反応機構の解明が困難であるという状況にある[18]。その理由としては、下記が挙げられる。

- ・平均自由行程が真空プラズマと比べて極端に短くなるため、気相で生成する高エネルギー粒子の挙動が複雑である。

- ・触媒表面での反応の他に、気相での反応もあり、反応経路が多岐にわたる。
- ・プラズマにより触媒表面の高活性箇所が生成しても、高活性で反応性が高い故に、一般的な評価手法では、検出できない。例えば、大気に曝した途端に表面状態が変わる。さらに劇的な変化状況としては、プラズマ照射からプラズマをオフにした途端に表面状態が変わってしまう（元に戻ってしまう）。

これらの理由により反応機構詳細の理解が難しいため、プラズマ触媒に適した触媒の材料探索および設計が手探りの状況となっており、また最適なプラズマ触媒プロセス自体の反応パラメーターの確定にも障壁が存在していた。

そこで我々は、プラズマ触媒での反応機構を解明するため、プラズマ照射中の触媒表面を評価する手法として、プラズマ照射中に計測可能な *in situ* TIR 分光分析と *in situ* Raman 分光分析を開発し、研究を行った。*In situ* TIR 分光分析と *in situ* Raman 分光分析から得られる表面官能基の振動情報は、相互補完的な関係にあるため、それぞれが不足している情報を補うことが可能となり、結果として表面反応の理解を深めることができる[43]。一方、プラズマ照射中の高活性な触媒表面の *in situ* 評価の事例は無いため、表面吸着種の官能基の帰属を文献からだけでは行えない状況である。そのため、DFT 計算[49]による構造最適化および振動計算による量子化学計算からも考察を行った。さらに、DFT 計算により化学種の吸着エネルギーや反応エネルギーを算出し、エネルギーからの反応経路の考察を行った。

プラズマ照射中の *in situ* 分光分析は新しいアプローチであり、プラズマ触媒プロセスにおいて、触媒設計やプロセスパラメーター決定において重要な知見を得られ、結果として、CO₂の水素化による有価物への変換を通して、CO₂削減に貢献できると考えられる。

1.3 本論文の構成

本論文は、5章から構成されている。本章ではCO₂に対する世界の状況、日本の状況につ

いて示し、CO₂削減に向けた取り組みについて紹介した。その中で、プラズマ触媒について説明し、現状のメリット及び課題について述べた。この課題とは、プラズマ触媒の表面反応詳細の理解が難しく、反応機構の解明が不十分な点である。この課題に対して、プラズマ照射中の *in situ* 分光分析による検証を提案し、本研究の意義と目的について述べた。第2章では、プラズマ触媒による Cu/ZnO での CO₂ と CH₄ からの有価物への変換について、*in situ* Raman 分光分析により反応機構を明らかにする。CO₂ の水素化による有価物への変換の取り組みにおいて、CH₃OH を目標物質に設定しているグループもあり、使用している触媒は Cu/ZnO 複合体である。今回、ZnO に Cu ナノ粒子を担持したタブレットを触媒として CH₃OH 生成プロセスにおける反応機構解明を目標にした。また、CO₂ と CH₄ の副生成物である H₂ と H₂O の反応への影響を調べるため、プロセス中に積極的に添加した際の効果を検証した。表面吸着物およびその官能基の振動について、DFT 計算による構造最適化および振動解析も含めて考察を行った。なお、今回の研究全体を通して採用している計算モデルの採用根拠についても、本章で説明する。Cu/ZnO の生成物については、*in situ* Raman 分光分析による評価の他、一度大気に取り出すことにはなるが、XPS による評価結果も示し、*in situ* Raman 分光分析の結果と比較する。

第3章では、プラズマ触媒による ZnO での CO₂ の水素化について、反応機構を明らかにすることを目的としており、熱反応とプラズマ触媒反応における *in situ* TIR 分光分析の違いを示し、プラズマ触媒特有の表面反応について考察する。第2章の研究で、Cu/ZnO 上での CO₂/CH₄ の反応において Cu 上、ZnO 上それぞれで特異的な反応が起こっていることが分かった。特に吸着の開始は Cu 上で起こるが、最終吸着状態は ZnO 上であるという状況であった。そのため、第3章では、触媒を ZnO だけとし、その表面反応を *in situ* TIR 分光分析で評価するものとした。*In situ* TIR 分光分析におけるピーク位置の帰属については、第2章と同様に文献からの帰属の他に DFT 計算からの考察も行った。

第 4 章では、DFT 計算により吸着エネルギーを算出し、またポテンシャルエネルギー含めて反応機構を考察する。第 2 章、第 3 章では、*in situ* Raman 分光分析と *in situ* TIR 分光分析のそれぞれのスペクトルの条件依存性より反応経路を考察するが、本章では吸着エネルギーよりプラズマ照射中の表面反応の状況を考察する。また、CH₃OH への反応中間体と考えられる Formate (HCOO)の吸着について、本研究での結果が単座配位の Monodentate ではなく、二座配位の Bidentate であることを構造変化におけるポテンシャルエネルギーの推移より考察した。さらに算出した反応エネルギーから熱反応とプラズマ反応の違いを考察し、プラズマ反応特有の反応経路について議論する。

第 5 章では、プラズマ触媒による CO₂ の有価物への変換プロセスについて、本研究で得られた研究成果についてまとめる。また、今後の研究課題について展望も含めて述べ、本論文を総括する。

1.4 参考文献

- [1] S. Balibar, “Energy transitions after COP21 and 22,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 18, no. 7–8, pp. 479–487, 2017, doi: 10.1016/j.crhy.2017.10.003.
- [2] D. Wuebben, J. Romero-Luis, and M. Gertrudix, “Citizen science and citizen energy communities: A systematic review and potential alliances for SDGs,” *Sustain.*, vol. 12, no. 23, pp. 1–24, 2020, doi: 10.3390/su122310096.
- [3] F. F. Adedoyin, A. A. Alola, and F. V. Bekun, “The alternative energy utilization and common regional trade outlook in EU-27: Evidence from common correlated effects,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 145, no. June 2020, p. 111092, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111092.
- [4] <https://www.jccca.org/download/13327>.
- [5] E. A. Quadrelli, G. Centi, J. L. Duplan, and S. Perathoner, “Carbon dioxide recycling: Emerging

- large-scale technologies with industrial potential,” *ChemSusChem*, vol. 4, no. 9, pp. 1194–1215, 2011, doi: 10.1002/cssc.201100473.
- [6] M. He, Y. Sun, and B. Han, “Green carbon science: Scientific basis for integrating carbon resource processing, utilization, and recycling,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 37, pp. 9620–9633, 2013, doi: 10.1002/anie.201209384.
- [7] R. G. Grim, A. T. To, C. A. Farberow, J. E. Hensley, D. A. Ruddy, and J. A. Schaidle, “Growing the Bioeconomy through Catalysis: A Review of Recent Advancements in the Production of Fuels and Chemicals from Syngas-Derived Oxygenates,” *ACS Catal.*, vol. 9, no. 5, pp. 4145–4172, 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b03945.
- [8] T. Hanaoka, S. Hiasa, and Y. Edashige, “Syngas production by gasification of aquatic biomass with CO₂/O₂ and simultaneous removal of H₂S and CoS using char obtained in the gasification,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 59, pp. 448–457, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.08.017.
- [9] J. O. Pou, C. Colominas, and R. Gonzalez-Olmos, “CO₂ reduction using non-thermal plasma generated with photovoltaic energy in a fluidized reactor,” *J. CO₂ Util.*, vol. 27, no. July, pp. 528–535, 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.08.019.
- [10] M. Le, M. Ren, Z. Zhang, P. T. Sprunger, R. L. Kurtz, and J. C. Flake, “Electrochemical Reduction of CO₂ to CH₃OH at Copper Oxide Surfaces,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 5, p. E45, 2011, doi: 10.1149/1.3561636.
- [11] W. H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, and E. Fujita, “CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 23, pp. 12936–12973, 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00197.
- [12] H. Kim, A. A. Abdelaziz, Y. Teramoto, T. Nozaki, and K. Hensel, “Interim report of plasma catalysis : Footprints in the past and blueprints for the future,” vol. 15, pp. 1–39, 2021, doi:

- 10.34343/ijpest.2021.15.e01004.
- [13] A. Bogaerts *et al.*, “The 2020 plasma catalysis roadmap,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 44, 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab9048.
- [14] Z. Sheng, Y. Watanabe, H. H. Kim, S. Yao, and T. Nozaki, “Plasma-enabled mode-selective activation of CH₄ for dry reforming: First touch on the kinetic analysis,” *Chem. Eng. J.*, vol. 399, no. May, p. 125751, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125751.
- [15] D. Adrianto, Z. Sheng, and T. Nozaki, “Mechanistic study on nonthermal plasma conversion of CO₂,” *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–9, 2020, doi: 10.34343/ijpest.2020.14.e01003.
- [16] D. Mei, X. Zhu, C. Wu, B. Ashford, P. T. Williams, and X. Tu, “Plasma-photocatalytic conversion of CO₂ at low temperatures: Understanding the synergistic effect of plasma-catalysis,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 525–532, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.052.
- [17] M. Kano, G. Satoh, and S. Iizuka, “Reforming of carbon dioxide to methane and methanol by electric impulse low-pressure discharge with hydrogen,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 32, no. 2, pp. 177–185, 2012.
- [18] L. Wang, Y. Yi, H. Guo, and X. Tu, “Atmospheric Pressure and Room Temperature Synthesis of Methanol through Plasma-Catalytic Hydrogenation of CO₂,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 1, pp. 90–100, 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b02733.
- [19] L. Liu *et al.*, “Low temperature catalytic reverse water-gas shift reaction over perovskite catalysts in DBD plasma,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 265, no. October 2019, p. 118573, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118573.
- [20] X. Hu, X. Zhu, X. Wu, Y. Cai, and X. Tu, “Plasma-enhanced NH₃ synthesis over activated carbon-based catalysts: Effect of active metal phase,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 17, no. 12,

- pp. 1–9, 2020, doi: 10.1002/ppap.202000072.
- [21] I. Jögi, K. Erme, E. Levoll, J. Raud, and E. Stamate, “Plasma and catalyst for the oxidation of NO_x,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, no. 3, 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aaae3c.
- [22] T. Nozaki and K. Okazaki, “Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications,” *Catal. Today*, vol. 211, pp. 29–38, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2013.04.002.
- [23] Z. Sheng *et al.*, “Factors determining synergism in plasma catalysis of biogas at reduced pressure,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 41, 2019, doi: 10.1088/1361-6463/ab2d36.
- [24] S. Kameshima, K. Tamura, Y. Ishibashi, and T. Nozaki, “Pulsed dry methane reforming in plasma-enhanced catalytic reaction,” *Catal. Today*, vol. 256, no. Part 1, pp. 67–75, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.05.011.
- [25] E. P. Velikhov, V. S. Golubev, and S. V. Pashkin, “Glow discharge in a gas flow,” *Sov. Phys. - Uspekhi*, vol. 25, no. 5, pp. 340–358, 1982, doi: 10.1070/PU1982v025n05ABEH004552.
- [26] R. P. H. Chang, C. C. Chang, and S. Darack, “Hydrogen Plasma Etching of Semiconductors and Their Oxides,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 45–50, 1982, doi: 10.1116/1.571307.
- [27] H. Huang *et al.*, “Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 435–436, pp. 453–459, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.07.015.
- [28] D. Depla, S. Mahieu, and J. E. Greene, *Sputter Deposition Processes*, Third Edit. Elsevier Ltd., 2010.
- [29] A. Stoffel, A. Kovács, W. Kronast, and B. Müller, “LPCVD against PECVD for micromechanical applications,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 6, no. 1, pp. 1–13, 1996, doi: 10.1088/0960-1317/6/1/001.

- [30] E. Stoffels, Y. Sakiyama, and D. B. Graves, “Cold atmospheric plasma: Charged species and their interactions with cells and tissues,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 36, no. 4 PART 2, pp. 1441–1457, 2008, doi: 10.1109/TPS.2008.2001084.
- [31] D. Braný, D. Dvorská, E. Halašová, and H. Škovierová, “Cold atmospheric plasma: A powerful tool for modern medicine,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 21, no. 8, 2020, doi: 10.3390/ijms21082932.
- [32] M. J. Shenton and G. C. Stevens, “Surface modification of polymer surfaces: Atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 18, pp. 2761–2768, 2001, doi: 10.1088/0022-3727/34/18/308.
- [33] 日本学術振興会プラズマ材料化学第153委員会, 大気圧プラズマ 基礎と応用 .
- [34] 八木重典, バリア放電.
- [35] A. H. Khoja, M. Tahir, and N. A. Saidina Amin, “Process optimization of DBD plasma dry reforming of methane over Ni/La₂O₃[SbNd]MgAl₂O₄ using multiple response surface methodology,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11774–11787, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.059.
- [36] Z. A. Allah and J. C. Whitehead, “Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric pressure AC gliding arc discharge,” *Catal. Today*, vol. 256, no. P1, pp. 76–79, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.040.
- [37] Y. Wan, X. Fan, and T. Zhu, “Removal of low-concentration formaldehyde in air by DC corona discharge plasma,” *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 1, pp. 314–319, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.04.011.
- [38] I. Michielsen *et al.*, “CO₂ dissociation in a packed bed DBD reactor: First steps towards a better understanding of plasma catalysis,” *Chem. Eng. J.*, vol. 326, pp. 477–488, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.177.

- [39] A. Fridman, S. Nester, L. A. Kennedy, A. Saveliev, and O. Mutaf-Yardimci, "Gliding arc discharges," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 25, pp. 211–231, 1999,
- [40] J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona Discharge Processes," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, no. 6, pp. 1152–1166, 1991, doi: 10.1109/27.125038.
- [41] S. Ghosh *et al.*, "Atmospheric-pressure dielectric barrier discharge with capillary injection for gas-phase nanoparticle synthesis," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 31, 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/31/314003.
- [42] X. Lei and Z. Fang, "DBD plasma jet in atmospheric pressure neon," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 39, no. 11 PART 1, pp. 2288–2289, 2011, doi: 10.1109/TPS.2011.2148179.
- [43] 日本分光学会, 赤外・ラマン分光法.
- [44] 濱口宏夫, 岩田耕一, ラマン分光法.
- [45] Peter J. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy*. .
- [46] 常田貴夫, 密度汎関数法の基礎.
- [47] 廣田穰, 分子軌道法.
- [48] 沢川内進, 電子構造論による化学の探求.
- [49] N. E. Mircescu, M. Oltean, V. Chis, and N. Leopold, "FTIR, FT-Raman, SERS and DFT study on melamine," *Vib. Spectrosc.*, vol. 62, pp. 165–171, 2012, doi: 10.1016/j.vibspec.2012.04.008.

第2章 *In situ* Raman 分光分析による CO₂/CH₄ の表面反応解析

2.1 はじめに

この研究では、プラズマ触媒プロセスにおける CO₂ と CH₄ による有価物への変換において、*in situ* Raman 分光分析により表面反応ダイナミクスを検証した。検証に使用したプラズマは、大気圧で生成可能であり且つ非熱プラズマ源としてよく使用される誘電体バリア放電 (DBD) をジェット状に生成した[1][2]。CO₂ の水素化による CH₃OH の生成においては、触媒材料として、金属触媒、酸化物触媒、および金属と酸化物の複合材料が検討されている。その中で、Cu との複合材料は担持体として ZnO が検証されている。

プラズマ触媒での表面吸着物を特定し反応機構を解明するために、*in situ* 赤外分光分析によって分析されており、赤外分光分析の中でも拡散反射赤外フーリエ変換分光法 (DRIFTS) を用いた評価が主に実施されている[3][4][5]。しかし、反応器を大気暴露することなく、プラズマを照射下で評価しないと、反応性の高い表面反応の詳細を理解することは困難である。

今回の研究では、プラズマ照射中のプラズマ触媒での表面反応を計測するために *in situ* Raman 分光分析装置を開発した。これは、プラズマが照射された表面を大気に曝すことなく評価できるだけでなく、プラズマ照射中の表面も測定できる独自のシステムである。これまでにあった *in situ* Raman 分光分析の研究は、プラズマ照射中の評価ができないものであった[6]。今回の研究では、ZnO に担持した Cu ナノ粒子に DBD で活性化 CO₂ と CH₄ を照射して、表面反応を計測した。また、CO₂ と CH₄ のプラズマ中で生成する副生成物としての H₂、H₂O の影響を調べるために、それぞれをプラズマに添加し検証した。

Raman 分光分析の特徴として、装置構成の観点からは可視光領域の Raman 励起レーザーを使用するため、プラズマリアクターと光学システムは石英窓などの標準的な材料で構築できるメリットがあり、容易に散乱光を収集して分光計に導入することができ、装置構成は

in situ 評価システムとしてシンプルである。したがって、複数本のプラズマ源の組み込むことも可能である。さらに重要なこととして、赤外分光法で得られる振動情報と補完的な表面の振動情報が得られることが挙げられる[7]。そのため、3章で実施する *in situ* TIR 分光分析データと相互比較できる Raman 分光分析データが得られる *in situ* Raman 分光分析は、プラズマ触媒の表面反応解析に非常に有用である。表面吸着種については、論文からの帰属の他に DFT 計算を使用した振動分析からも同定し、不安定な化学種と反応経路について考察した。

2.2 実験方法

2.2.1 プラズマ照射中の *in situ* Raman 分光分析

ZnO 粉末 (関東化学 48044-13) を 1.5 MPa で圧縮し、厚さ 1mm の直径 10mm の錠剤を得た。Cu ナノ粒子は ZnO タブレットに直接スパッタリングし形成した。Cu のスパッタリングは、無加熱で 0.6 Pa のプロセス圧力で成膜し、Cu ナノ粒子のサイズはスパッタリング時間によって制御した。Fig.1(a) は反応器の概略図を示し、Fig.1 (b) はプラズマと Raman 励起レーザーを同時に照射している写真である。

反応容器は石英ガラス製であり、内部にセットしたサンプルと対向する形で石英窓がある。プラズマジェットは直径 6 mm の石英管内で生成される。この石英管の内部の高電圧印加電極を設置し、石英管の周りに接地電極を巻き付けている。プラズマジェットへの印加電圧は 8~15 kVp-p で調整し、交流周波数は 15kHz であった。

Ar、CO₂、CH₄、および H₂ は、マスフローコントローラー (MFC) より反応器に導入した。使用したガスは G1 grade であり、純度は Ar >99.9999 vol.%、CO₂ >99.995 vol.%、CH₄ >99.999 vol.%、H₂ >99.99999 vol.% である。また、H₂O タンクを Ar でバブリングすることにより H₂O を導入した。ヒーターで加熱し、タンク内の H₂O の温度を 75 °C に設定した。

ZnO を反応器内にセットした後、Ar を導入して 10 分間流した。まずはレーザー照射無し
の状態では信号を取得し、バックグラウンドとした。

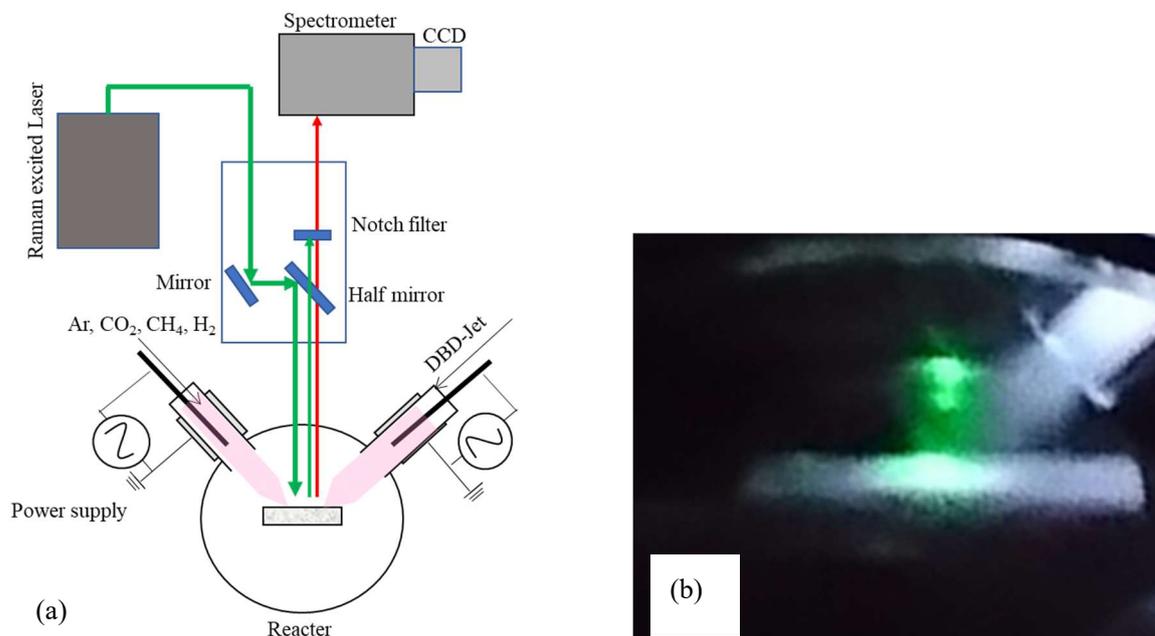


Fig. 1. (a) Schematic of the *in situ* Raman system and (b) photograph of simultaneous dielectric barrier discharge (DBD) irradiation and laser emission.

またプラズマ照射中の ZnO の温度について、サーモカメラを用いて確認した。プラズマ照射中のサーモカメラ像を Fig. 2 に示す。プラズマ源内部(a)の温度は 120~130 °C程度あるが、継ぎ手部(b)で 100 °C程度、プラズマ出口(c)で 100 °C程度であることが分かった。しかし、ZnO(d)の温度計測においては、プラズマ出口の温度表示と同じであり、結果として ZnO の表面温度は 100°C未満であることを確認した。今回使用したプラズマ種は、DBD であり、且つジェット状に噴き出すために、導入ガス量が多いため流速が速くなり、結果としてプラズマのガス温度が低く、サンプル温度も上昇しなかったと考えられる。そのため、今回のプラズマ照射で得られる吸着化学種や表面状態は、熱反応ではなくプラズマの効果で生成しているとして議論していく。

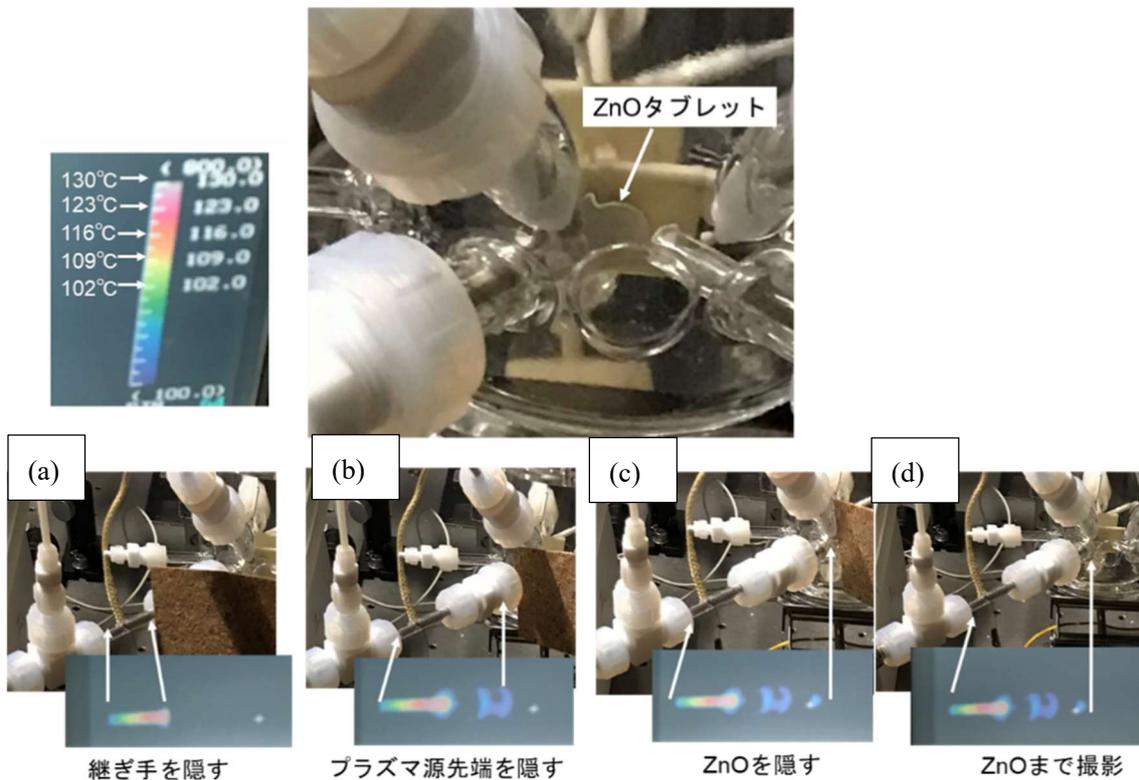


Fig. 2. Thermo camera image during plasma jet irradiation

2.2.2 DFT 計算による Raman スペクトルの解析

DFT による振動解析は、クラスターモデルを採用して実施した。ガス吸着は主に立方晶の Cu(111)と六方晶の ZnO(100)の表面で発生することが知られている[8]。次節 2.2.3 では XRD により、立方晶の Cu と六方晶の ZnO が生成していることがわかり、ZnO においては、SEM 像からも ZnO(100)面が明確に確認できる[9]。したがって、六方晶の ZnO の(100)を表面とする 2 層クラスターモデルで DFT 計算を実施した。

今回の研究では、Cu ナノ粒子を ZnO 上に堆積しているが、Cu ナノ粒子上の吸着物に対する Raman スペクトルの考察は実績が豊富であり、文献やスペクトル集から帰属できない

ものはなかった。そのため、ZnOのみで2層クラスターモデルを作製しDFT計算を行った。化学種は、ZnOの2層クラスターモデルの最表面に配置した。ZnOの第2層を固定し、化学種とZnOの第1層の原子座標は固定せず計算を行った。一部の表面吸着種については、振動計算において、虚数振動が現れた。しかし、それらはいずれも第1層ではなく第2層のZnOに由来しており、振動解析により考察する官能基の振動数への影響は少ない状況であった。DFT計算はGaussian 16 [10]を使用して密度汎関数としてB3LYP [11]/6-31G** [12]を設定して計算を行い[13][14][15]、振動解析は構造最適化の後に行った。2層クラスターモデルの懸念として、クラスター端部の電子状態の影響を受けて、シミュレーション結果が変わってしまうことが挙げられる。そこで、HCOOについて、ZnOの原子の個数を54個と20個で比較した。原子の個数が少ない計算コストを抑えた20個の構造では、HCOOが端部に吸着している。一方、モデル妥当性検証の54個の構造では中央に吸着している。結果として、20個のクラスター時の端部吸着と54個のクラスターでの中央吸着において、計算した振動数に差異が無いことを確認できた。結果をTable.1に示す。そのため、これ以降のDFTでの検証では、ZnOの原子の個数は20個のクラスターモデルで行った。



Fig. 3. Optimized structure when verifying the integrity of the two-tier cluster model

Table 1. Comparison of HCOO on ZnO wavenumber (cm ⁻¹) calculated by DFT		
	Number of ZnO atoms used in the calculation	
	20 atoms	54 atoms
O–C–O bending (in-plane, sym.)	726	730
H–C bending (out-of-plane)	1025	1027
O–C–O stretching (sym.)	1336	1342
H–C–O bending (in-plane, asym.)	1372	1363
O–C–O stretching (asym.)	1585	1578
H–C stretching	2918	2942

2.3 結果と考察

2.3.1 使用した Cu/ZnO タブレットの評価結果

Cu / ZnO の走査型電子顕微鏡 (SEM、SU8030、日立ハイテク) を用いて、加速電圧 1.5 kV の条件で観察した。その SEM 写真を Fig. 4 に示す。X 線回折 (XRD; Smart Lab、Rigaku) の結果を Fig. 5 (a)、(b) に示す。XRD の測定は CuK α 線 (管電圧 40 kV、管電流 30 mA) を X 線源として使用し、Ni 箔をフィルターとし K β 線を除去して行った。(b) は (a) を拡大したものであり、Cu ナノ粒子についての情報が得られる。SEM 像より、Cu ナノ粒子のサイズは約 10nm であることが分かる。結晶構造に関しては、Cu は立方晶であり、ZnO は六方晶結晶であることが確認できた[9]。また、Fig. 6 に Cu 微粒子堆積時の ZnO 表面の光吸収評価結果について示す。赤破線は処理無しの ZnO であり、これと比較すると Cu 微粒子堆積時には散乱による反射率の低下を確認した。一方、今回懸念している Raman 励起

レーザーの 532nm の波長の吸収に対して、3%程度吸収があることが分かった。これはその他 Au/ZnO や Au/TiO₂ 時の吸収である 25%程度の吸収と比べると、明らかに低い値であることが分かる。プラズマ無しのガス導入のみでレーザー照射し Raman スペクトルを取得しても、プラズマ照射時のようなピークは確認できなかった(次節 Fig.9)。これより、Cu/ZnO の表面は、Cu 微粒子による表面プラズモンの効果が若干あるが[16]、今回のプラズマの効果検証においては、影響を考えなくてよいことが言える。

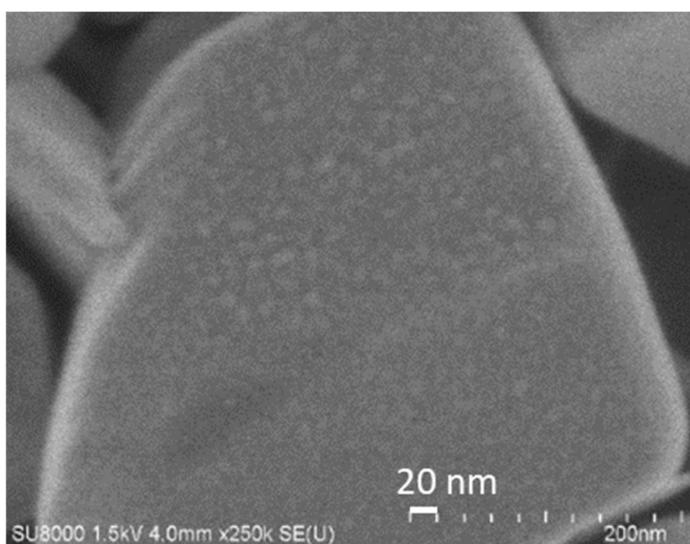


Fig. 4. Scanning electron microscopy (SEM) image of Cu nanoparticles on ZnO.

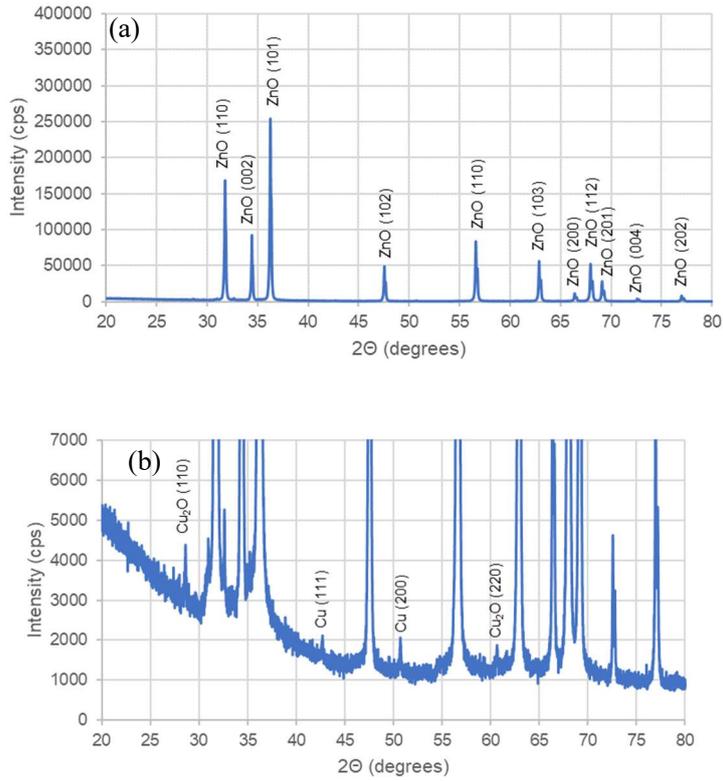


Fig. 5. X-ray diffraction (XRD) spectrum of (a) Cu nanoparticles on ZnO. (b) Enlarged image of the spectrum shown in (a).

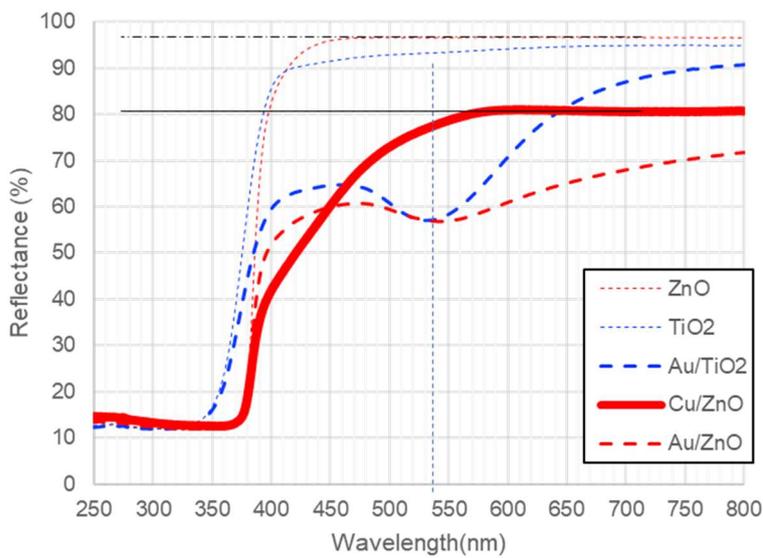
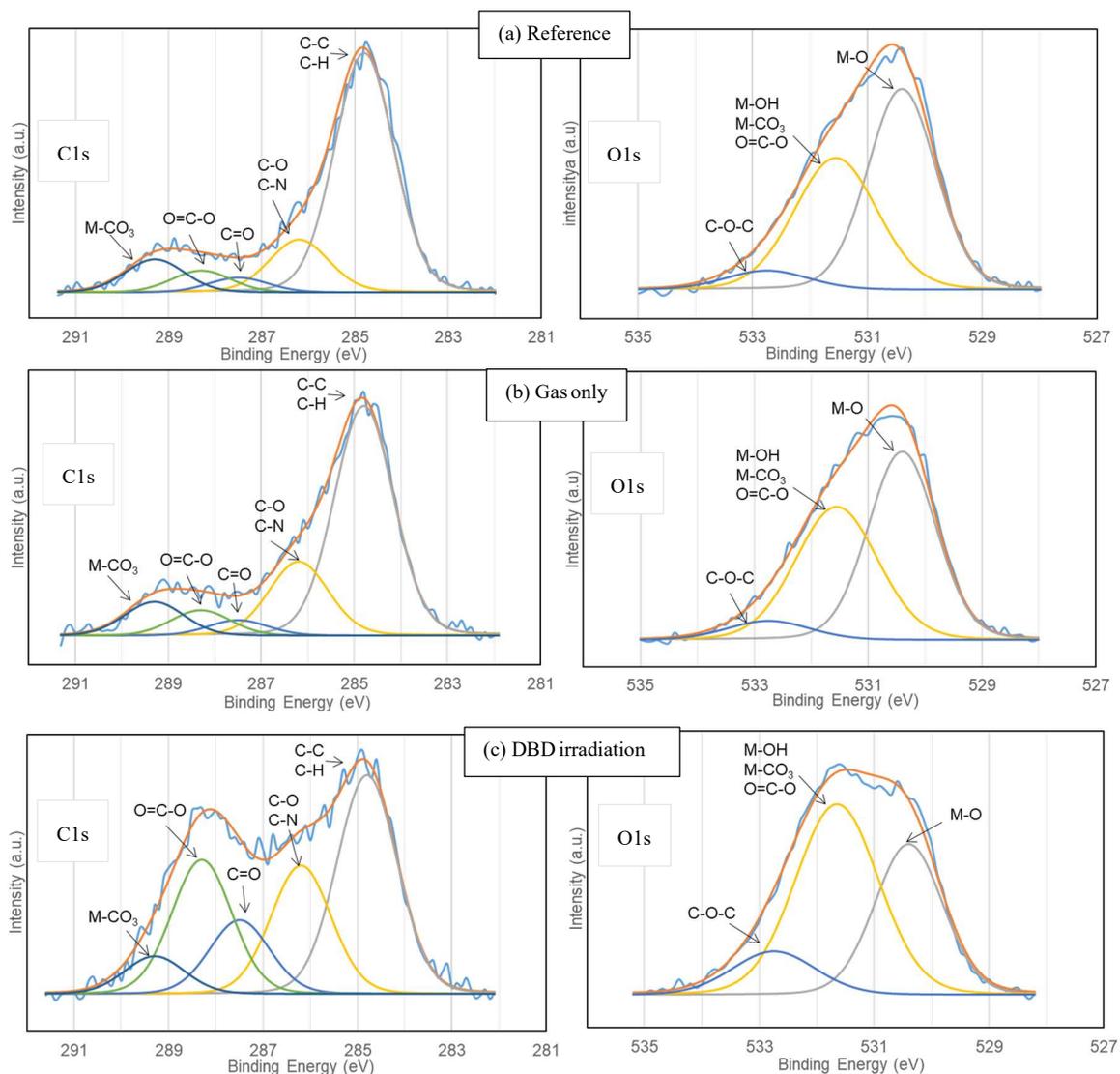


Fig. 6. UV-VIS spectrum for Raman laser (532nm) absorption verification

2.3.2 XPS による吸着物の評価

X線光電子分光法 (XPS; Quantera SXM、ULVAC PHI) により、DBD 照射後の ZnO 表面の変化について検証した。測定条件としては、X線源は単色化 Al (1486.6 eV)で行い、検出領域 ϕ 100 μ m、検出深さ 4~5 nm (取出角 45°)で実施した。プラズマ照射時間は 10 分である。これは、次節 2.3.3 で示す *in situ* Raman 分光分析評価実験のプラズマ照射時間および Raman 信号積算時間に合わせたものである。この評価では、XPS 装置にサンプルをセットする前に、大気に触れてしまう状況であり、ここでの結果は必ずしもプラズマ照射中の *in situ* Raman 分光分析の結果をサポートするものではないが、本研究のセットアップ、特に DBD プラズマジェットにより表面吸着物が生成しているかを確認するために行った。

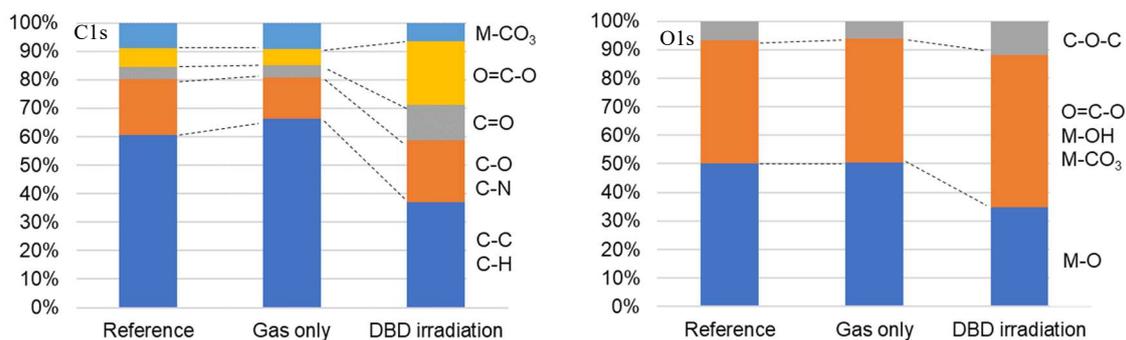
結果を Fig. 7 に示す。XPS 分析は、(a) Reference (未処理)、(b) Gas only (Ar / H₂ / CH₄ / CO₂ ガスのみの導入で DBD 無し)、および (c) DBD irradiation (Ar / H₂ / CH₄ / CO₂ の導入でプラズマ有り)の 3 つのサンプルに対して評価した。さらに、Fig. 8 は、Fig. 7 を Peak Fitting し計算された表面官能基の定量分析を示している。結果として、(a)未処理品と (b)ガスのみ導入品の比較では差異は無いが、プラズマの照射によって明確な差異が確認でき、C=C-O、C=O、および C-O-C の結合ピーク強度が増加することが分かった [17][18]。これらは、プラズマで活性化された CO₂、CH₄、および H₂ により反応物が生成していることを示している。



*Reference is as-prepared Cu/ZnO catalyst.

*M in the graph indicates metal (Zn or Cu).

Fig. 7. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis results of Cu/ZnO. The graphs on the left display the C1s spectra, whereas those on the right display the O1s spectra. (a) *Reference* indicates as-prepared catalyst sample, (b) *Gas only* indicates no DBD activation, and (c) *DBD irradiation* indicates activated gas irradiation for Cu/ZnO. The gases introduced were Ar/CO₂/CH₄/H₂ = 100/180/40/40 cm³/min, the input voltage was 9 kVpp, and the alternating-current frequency was 15 kHz.



*Reference is as-prepared Cu/ZnO catalyst.

*M in the graph indicates metal (Zn or Cu).

Fig. 8. Quantitative evaluation of surface functional groups via XPS. *Reference* indicates as-prepared catalyst sample, *Gas only* indicates no DBD activation, and *DBD irradiation* indicates activated gas irradiation for Cu/ZnO. The gases introduced were Ar/CO₂/CH₄/H₂ = 100/180/40/40 cm³/min, the input voltage was 9 kV_{pp}, and the alternating-current frequency was 15 kHz.

2.3.3 プラズマ照射中の *in situ* Raman 分光分析結果

2.3.3.1 Cu/ZnO に作用する CO₂、CH₄ へのプラズマの影響

Fig. 9 は 2.3.1 節 Fig.6 で検証した Raman 励起レーザーの光吸収による表面反応有無の確認を目的とした検証の結果であり、プラズマを照射せずに、ガスだけ導入した際の Raman スペクトルである。どのガス条件でも、ZnO 以外のピークは現れなかった。これは、Fig. 6 のレーザーと同波長の吸収が 3%程度と小さく、Cu/ZnO 表面においては光反応は起こっていないことを示している。

Fig. 10 には、Cu/ZnO に DBD で活性化した Ar / CO₂ / CH₄ の照射に関して CH₄ の流量依存性の *in situ* Raman 分光分析の結果を示している。CH₄ の量を増やすと、3030 cm⁻¹ に新しいピークが出現し、CH 振動と帰属できる。CH₄ の流量をさらに増やすと、1550 cm⁻¹ 付近に新しいピークが現れた。これは、アモルファスカーボンなどの炭素薄膜の堆積による D バンドのピークに起因する可能性があるが、ガスを Ar に切り替えると消失した。アモルフ

アスカーボンは安定しているため、Ar 雰囲気中での消失は考えられない。したがって、このピークは炭素薄膜でないといえる。文献により、このピークは吸着された炭化水素に関連していると考えられる [19]。

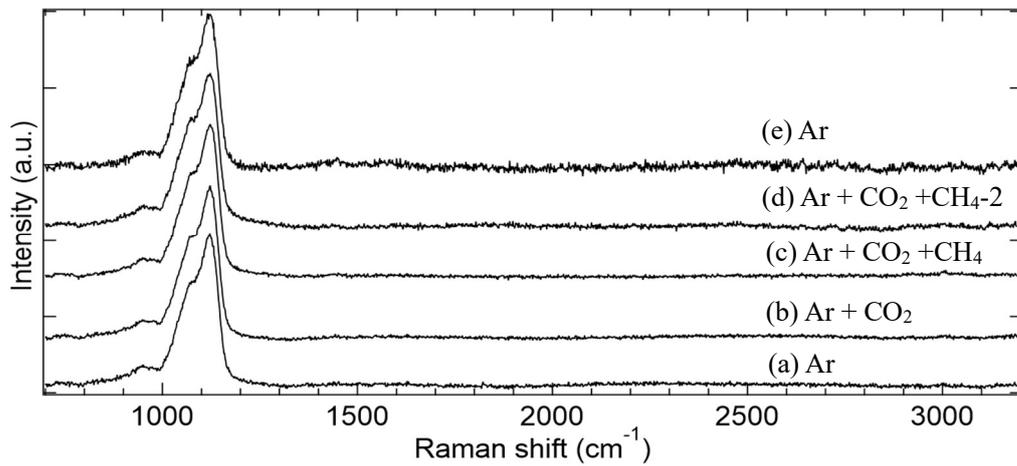


Fig. 9. Raman spectrum for verification of the presence or absence of photoreaction by Raman laser. (a) is Ar 100 cm³/min, (b) is Ar 100 cm³/min and CO₂ 80cm³/min, (c) is Ar 100 cm³/min, CO₂ 80cm³/min and CH₄ 30cm³/min, (d) is Ar 100 cm³/min, CO₂ 80cm³/min and CH₄ 50cm³/min, (e) is Ar 100 cm³/min

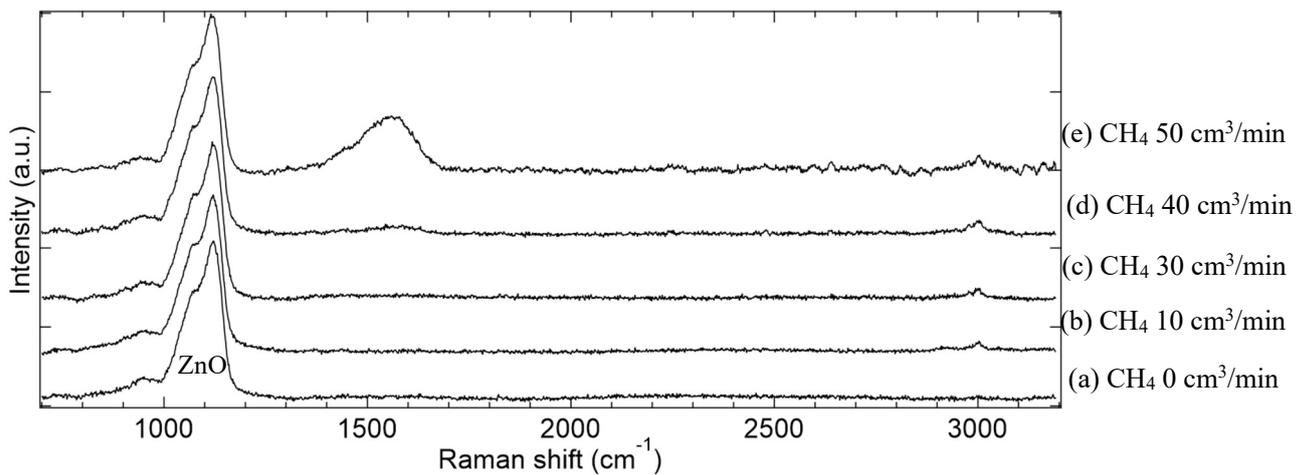


Fig. 10. Effect of CH₄ flow rate on the formation of adsorbed species with DBD-activated Ar/CO₂/CH₄ irradiation on Cu/ZnO tablets. The Ar and CO₂ flow rates are 100 and 80 cm³/min,

respectively. The applied voltage is 9 kV_{pp}, and the alternating-current frequency is 15 kHz. The CH₄ flow rate of (a), (b), (c), (d), and (e) are 0, 10, 30, 40, and 50 cm³/min, respectively.

Fig.10 の Cu/ZnO へのプラズマ照射で出現したピークが、気相反応後に触媒表面に堆積した化学種なのか、表面反応で生成した化学種なのかを検証するために、明らかに触媒活性の無い触媒構造：アルミナ板に Cu 微粒子を堆積させたサンプルにプラズマを照射した。プラズマ照射条件は、Fig.10(e)と同条件であり、結果を Fig.11(b)に示す。Fig.11(a)はプラズマ無し、つまりガスのみを照射した時の結果である。結果として、アルミナ板上の Cu 微粒子では、1030 cm⁻¹に Cu 上に吸着したと CO₃ と帰属できるピークが確認できたが、1550 cm⁻¹ 付近にピークは得られず触媒に依存する結果であり、気相の状態に起因していないことがわかった。そのため、この反応はプラズマにより励起されたガスが、触媒表面に到達して起こる表面反応が支配的であるといえる。

また、Fig.10(e)と Fig.11(b)を比較すると、気相の状態は同じであるが出現するピークが異なることより、プラズマから発光が信号として混入している状況ではなく、Raman 信号のみを検出しているということも確認できた。

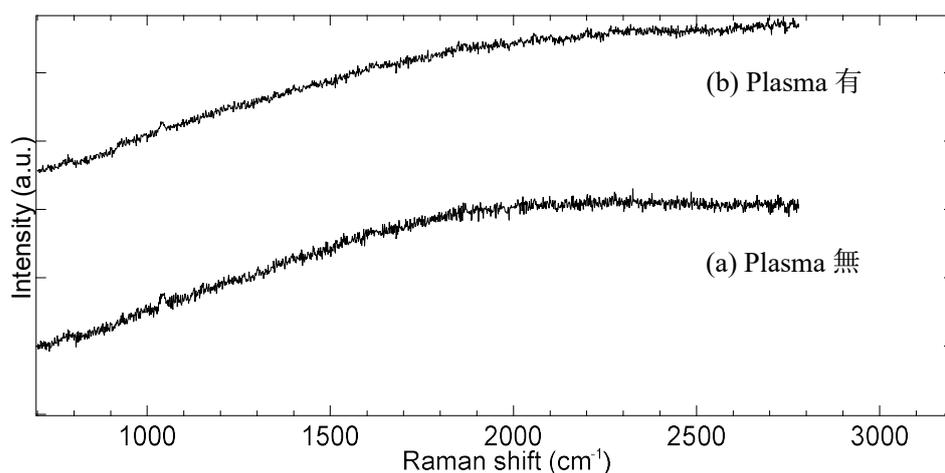


Fig.11. Results of irradiation of Cu deposited on the alumina plate: A configuration with clearly different catalytic performance was prepared for comparison with Fig.10.

2.3.3.2 プラズマ中の CO₂ と CH₄ から発生する副生成物としての H₂ 影響の検証

Fig. 12 は、Cu / ZnO に活性化した Ar / CO₂ / CH₄ / H₂ の照射における H₂ 流量依存性の *in situ* Raman 分光分析の結果を示している。H は CH₄ を分解することでも得られるが、水素化の効果を検証するために添加ガスとして H₂ を導入した。10 cm³ / min の H₂ を追加すると約 1550 cm⁻¹ のピークが大幅に増加する。これは、活性化された H₂ が、ZnO に吸着している CO₂ と反応し、その反応中間体が表面の CH_x 種と反応したと考えられる。一方、過剰な H₂ が導入されると、ピーク強度が低下する。これは、H₂ と CO₂ の間の反応に複数の反応中間体が存在することを示唆している。活性化された CH₄ は CH₃ として Cu に吸着する [20]。CH₄ はプラズマによりで振動励起され [21]、続いて Cu に吸着したと考えられる。Fig. 10 (b) – (d) および Fig. 12 (a) に示されている 3030 cm⁻¹ のピークは、文献より CH₃ の CH 伸縮振動と帰属した [22]。

CH₄ を導入すると 1550 cm⁻¹ にピークが現れた (Fig.10)。振動で励起された CO₂ は、酸化物上の酸素アニオン (O²⁻) と反応して Carbonate (CO₃²⁻) を形成することが知られている。吸着した CH₃ は Cu または CO₃²⁻ と反応し、1550 cm⁻¹ の化学種が形成されたと考えられる [21][23]。さらに、それらは CH₃ と振動励起された CO₂ との直接反応によって形成されたと考えることもできる。

Fig.12 (b) および (c) に示すように、1550 cm⁻¹ のピークが H₂ の添加によって生成した。Cu および ZnO への H₂ の吸着は、プラズマによる活性化によって促進された。ZnO の表面には、ダングリングボンドと H が O に結合した Zn が形成され、表面欠陥が生成したと考えることができる。この構造に由来するピークは *in situ* Raman 分光分析では検出できなかったが、3 章の *in situ* TIR 分光分析で検出できている [24]。 *In situ* Raman 分光分析で検出できなかった理由として、このピークは 1000 cm⁻¹ 前後に出現するため ZnO の骨格振動と重

なってしまうことが考えられる。このピークは活性化された CO_2 が ZnO の酸素アニオン (O^{2-}) に吸着され、 CO_3^{2-} を形成し、その後 Cu に吸着した CH_3 と反応したと考えられ、この反応は Langmuir-Hinshelwood 機構と考察した。一方、活性化された CO_2 が、 CH_3 と直接反応して中間生成物を形成することも考えられ、これは Eley-Rideal 機構によるものということもできる。

活性化された CH_4 が ZnO 上の CO_3^{2-} と直接反応して中間生成物を形成する可能性があるが、このピークは Cu の無い表面、つまり ZnO だけの表面では観察されない。したがって、Eley-Rideal 機構を介した CO_3^{2-} または CH_4 との反応は起こらない。 CO_2 はプラズマ内で電子衝突によって振動励起され、その後 H_2 が導入されると、振動励起 CO_2 は気相で活性化した H_2 と反応して CO を生成する。そのため、表面吸着種の生成に必要な振動励起 CO_2 が過剰な活性化 H_2 によって減少してしまい、結果として 1550 cm^{-1} 現れる吸着種が減少したことが考えられる。

Fig.13 は、Fig.12 (b) の $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ でのピーク分離の結果を示している。結果は、 1341 、 1441 、および 1555 cm^{-1} の3つの成分に分解できる。これらのピークに対応する吸着種は、文献[25][26]でアセテート (CH_3COO) と帰属できた。この文献値のデータは、DFT 計算の結果とよく一致しており、今回の計算モデルで議論できると言える。Table. 2 は、実験結果、引用文献、および DFT 計算の比較を示している。

また、 3000 cm^{-1} 付近もピーク分離を試みたが、強度及び S/N 比が小さいためピーク分離できなかった。

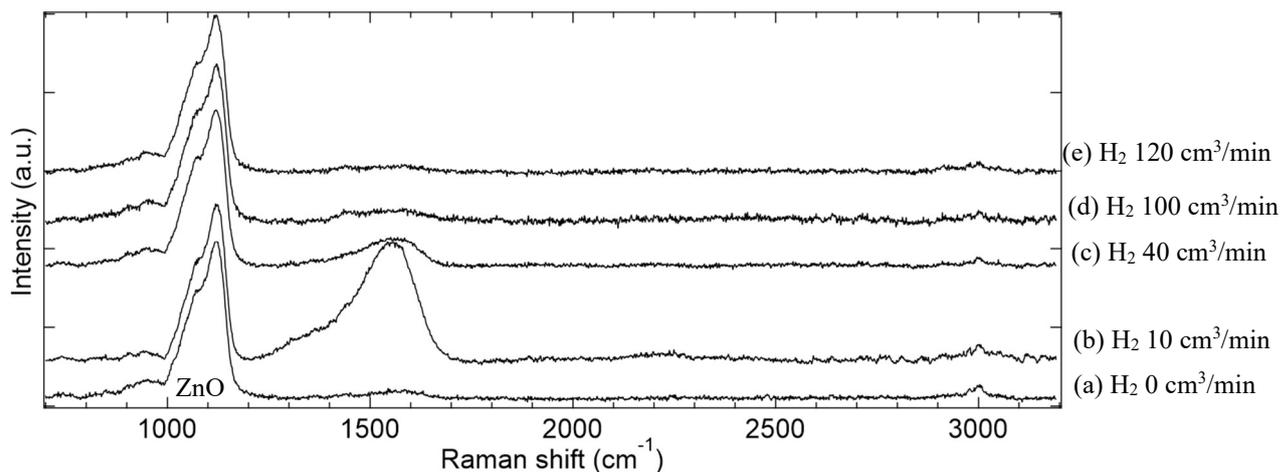


Fig. 12. Effect of H₂ flow rate upon *in situ* Raman spectroscopy results of dielectric barrier discharge (DBD)-activated Ar/CO₂/CH₄/H₂ irradiation on Cu/ZnO tablets. The Ar, CO₂, and CH₄ flow rates are 100, 80, and 40 cm³/min, respectively. The applied voltage for DBD is 9 kV_{pp}, and the alternating-current frequency is 15 kHz. The H₂ flow rates of (a), (b), (c), (d), and (e) are 0, 10, 40, 100, and 120 cm³/min, respectively.

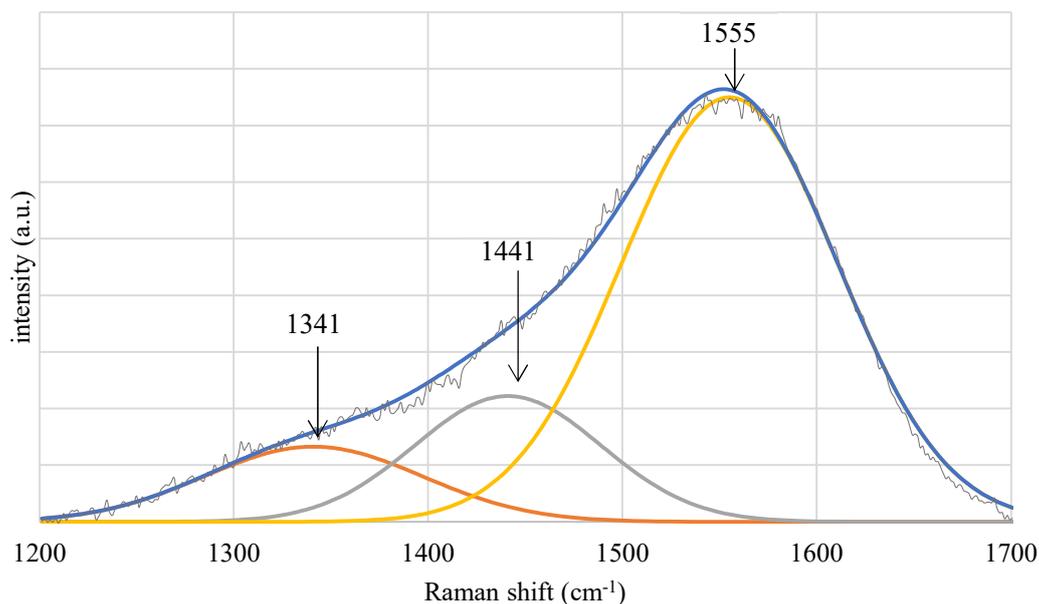
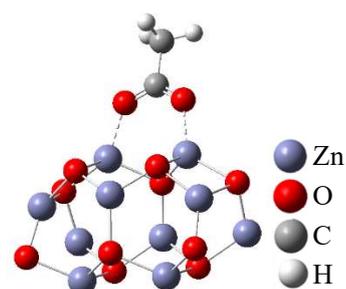


Fig. 13. Peak separation results in the 1200–1700 cm⁻¹ region of Fig. 7(b).

Table 2. Comparison of wavenumber (cm^{-1}) of *in situ* Raman spectroscopy experimental values, density functional theory (DFT) calculations, literature values for various vibrational modes, and the structural optimization in DFT calculations of CH_3COO on ZnO .

<i>In situ</i> Raman spectroscopy	DFT	literature	Vibrational mode
1341	1334		CH_3 bending-1 (out-of-plane, sym.)
1441	1400	1414	CH_3 bending-2 (out-of-plane, sym.) and C–C stretching
	1418	1430	CH_3 bending-3 (out-plane, asym.)
	1440	1443	CH_3 bending-4 (out-plane, asym.)
1555	1556	1578	O–C–O stretching (asym.)
3030	2943	2936	CH_3 stretching-1 (sym.)
	3015	2989	CH_3 stretching-2 (asym.)
	3052		CH_2 stretching (asym.)



2.3.3.3 プラズマ中の CO₂ と CH₄ から発生する副生成物としての H₂O 影響の検証

CO₂/CH₄反応の生成物として H₂O が考えられる。そのため、前節で議論した吸着種 CH₃COO に対して、DBD で活性化 H₂O の影響および更なる還元について検証した。DBD で活性化された H₂ による水素化では、前節に示すように、H₂ の反応性が高いためにピークが減少する。そこで、還元能力の低い H₂O[27]を用いて反応の詳細を調べた。H₂O は水を 75 °C に加熱し Ar バブリングすることによって導入した。DBD で活性化された H₂O の効果を Fig. 14 に示す。Fig. 14 (b) に示すように、DBD なしで H₂O を導入してもスペクトルの変化は見られなかった。また、Fig. 14 (c) から、1580 cm⁻¹ 付近のピークが狭くなっており、また高波数にシフトしていることが分かる。Fig. 15 は、Fig. 14 (c) に対応する 1200~1700 cm⁻¹ でのピーク分離の結果を示す。これには、1601 cm⁻¹ に別のピークが含まれていることが分かった。これは、前節で CH₃COO と帰属した 1555 cm⁻¹ のピークとは異なる。さらに、1305、1425、1720、1824、1913、2950、および 3068 cm⁻¹ に新しいピークが現れた。DBD によって活性化 H₂O は、振動励起 H₂O と考えることができる。

DFT 計算から、1305、1425、1601、2950、および 3068 cm⁻¹ に現れたピークは、アセトアルデヒド (CH₃CHO) と帰属した。Table. 3 は、実験結果と DFT 計算の比較を示す[28]。1720、1824、および 1913 cm⁻¹ のピークは、DFT 計算の振動解析でも帰属できなかった。この領域に現れたピークは文献より H の吸着[29]を示していることが考えられ、DBD で活性化された H₂O の分解によって生成された H の吸着に起因しているものと考えている [27]。

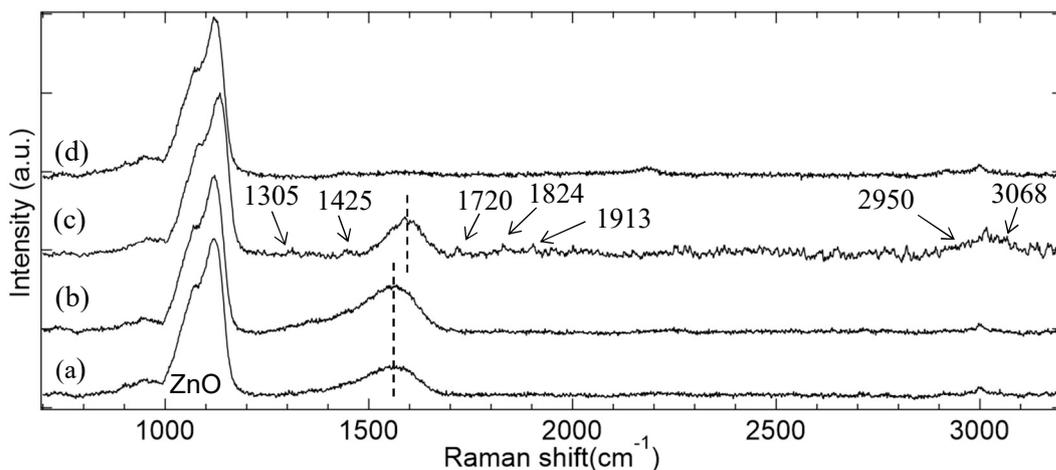


Fig. 14. Effect of H₂O irradiation on the surface of Cu/ZnO tablets after Ar/CO₂/CH₄/H₂ plasma treatment measured *via in situ* Raman spectroscopy. (a) Spectrum irradiated with dielectric barrier discharge (DBD)-activated Ar/CO₂/CH₄/H₂. (b) Result of irradiating H₂O after treatment of (a). (c) Result of irradiating DBD-activated H₂O after treatment of (b). (d) Result of maintaining an Ar atmosphere after processing (c). H₂O is introduced by bubbling Ar, maintaining the water tank at 348 K. The Ar flow rate for bubbling is 100 cm³/min. The Ar, CO₂, CH₄, and H₂ flow rates are 100, 80, 40 and 40 cm³/min, respectively. The applied voltage for DBD is 9 kV_{pp}, and the alternating-current frequency is 15 kHz.

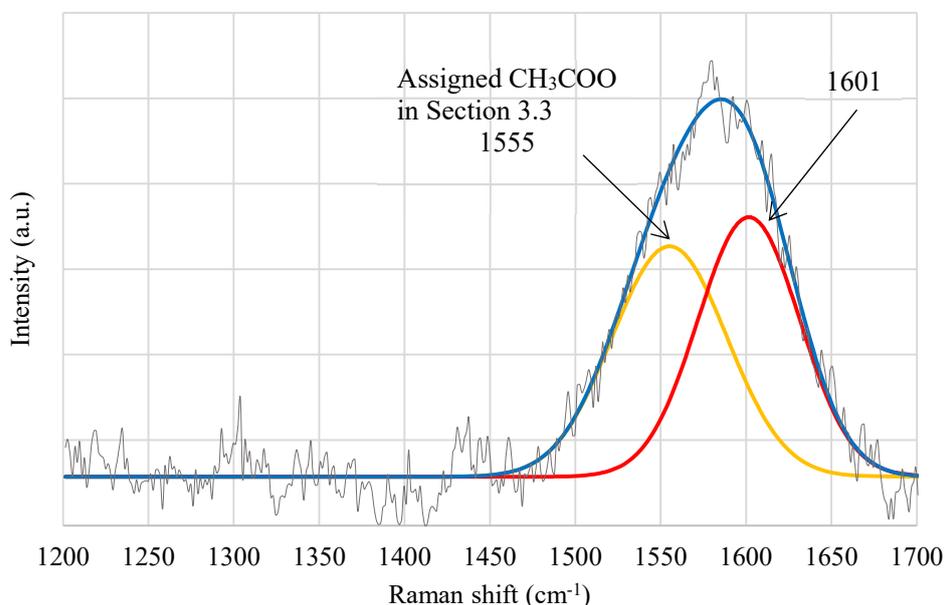
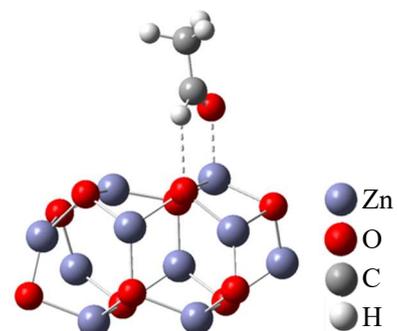


Fig. 15. Peak-separation results in the 1200–1700 cm⁻¹ region of Fig. 9(c).

Table 3. Comparison of wavenumber (cm^{-1}) of *in situ* Raman spectroscopy experimental values, density functional theory (DFT) calculations for various vibrational modes, and the structural optimization in DFT calculations of CH_3CHO on ZnO .

<i>In situ</i> Raman spectroscopy	DFT	Vibrational mode
1305	1337	CH_3 bending-1 (out-of-plane, sym.)
1425	1395	H-C-C bending (in-plane)
	1409	CH_3 bending-2 (out-plane, asym.)
	1418	CH_3 bending-3 (out-plane, asym.)
1601	1669	CO stretching
2950	2898	CH stretching
	2922	CH_3 stretching-1 (sym.)
	2978	CH_2 stretching (asym.)
3068	3046	CH_3 stretching-2 (asym.)

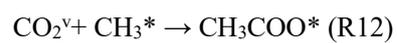
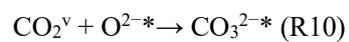
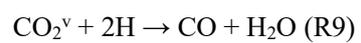
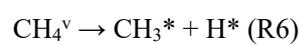
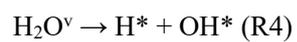
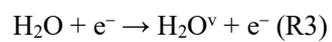
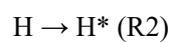
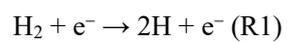


2.3.4 反応機構の考察

DBD で活性化された Ar / CO₂ / CH₄ / H₂ と ZnO 上の Cu ナノ粒子間の反応は次のように考察した。表面に吸着した活性種は「*」、振動励起状態は「v」とし、反応 (R1~R14) として以下に示す。H はプラズマ中でラジカルとなり (R1) と、ZnO や Cu に吸着し H* となる (R2)。H₂O は電子によって振動励起されて H₂O^v (R3) を生成し、H* と OH* が表面 (R4) に生成する[40]。さらに、電子は CH₄ と衝突して CH₄^v (R5) を生成し[21][30]、CH₄^v は Cu 上に吸着し CH₃* と H* として分解される (R6)。CO₂ は電子衝突により CO (R7) [31] と CO₂^v (R8) の状態となる。CO₂^v は H と反応して CO と H₂O (R9) を形成する一方で、ZnO 上の O²* と結合して CO₃²* を形成する (R10) [32]。

ZnO 上の CH₃* と CO₃²* は、CH₃COO* と O²* (R11) を形成するが、振動励起された CH₄ と CO₃²* からの CH₃COO* を生成は起こらない。これは、前節に記述したように Cu なしでは CH₃COO が生成されなかったことより考察できる。つまり CH₃COO* の生成には、Cu (R6) に吸着した CH₃* が必要であるということであり、これと CO₂^v の反応により CH₃COO* (R12) が形成されたこととなる。表面の H と CO₃²* が HCOO* を形成することが文献で報告されている[21]。さらに、CO₂^v は H* と反応して、HCOO* を形成する [32][33]。CH₄^v と CO₂^v はそれぞれ、表面種と直接相互作用することが考えられ、Eley-Rideal 機構が示唆される。

前節の Fig.14 (c) に示すように、H₂O^v が CH₃COO* と反応すると CH₃CHO* が生成したが、DBD で活性化された H₂ から生成された H または H* からは起こらなかった反応であり、むしろ過剰な H₂ 導入により CH₃COO が減少してしまった。そのため CH₃CHO は H₂O^v から生成された H* と CH₃COO* (R13) の反応によって生成され、この反応は Langmuir-Hinshelwood 機構で進行していると考えられる。Fig.16 に本章で同定した反応パスについて示す。



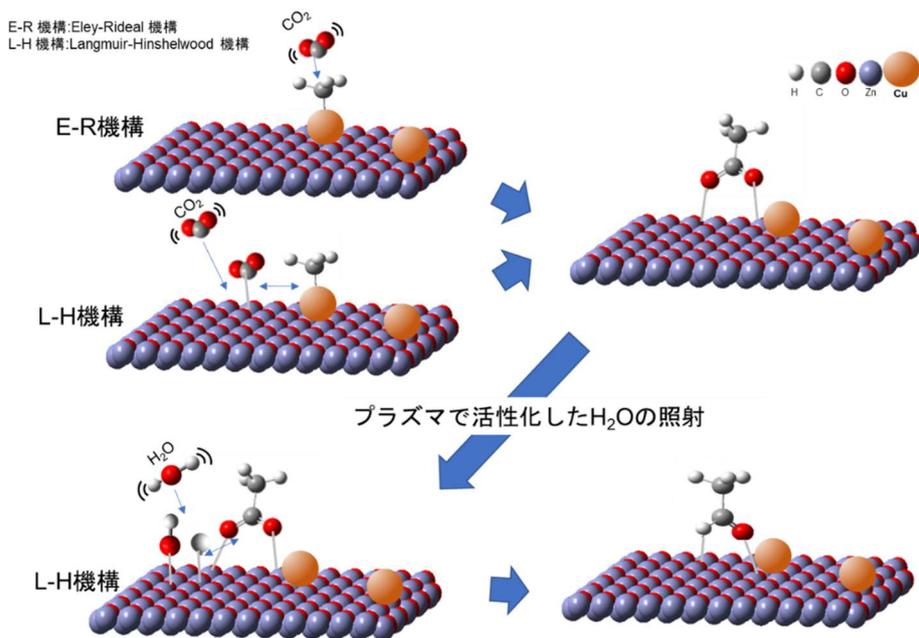


Fig.16. Reaction mechanism identified in this study

2.4. まとめ

この研究では、プラズマ触媒において、活性化された CO_2 と CH_4 が Cu/ZnO 表面上に生成する吸着種に対して、*in situ* Raman 分光分析および DFT 計算により考察し、反応経路を同定した。活性化された CO_2 と CH_4 により CH_3COO が生成される、H の導入により生成が加速されるが、過剰な H の導入では減少する状況であった。これは H の導入により Cu/ZnO への H の吸着により活性点が形成される反面、振動励起状態 CO_2 が気相の H と反応することにより減少することを示しており、 CH_3COO の生成には H の吸着点および振動励起状態 CO_2 が重要であると言える。 CH_3COO 生成後、DBD で活性化 H_2O を照射したところ CH_3CHO の生成が確認できた。これは CH_3COO に H_2 から生成した H では生成できなかったものであり、振動励起 H_2O から生成した表面吸着 H による水素化により生成したことが分かり、Langmuir-Hinshelwood 機構で生成していると考えられる。

特徴的な反応として、 CH_3COO は DBD によって振動励起された CO_2 と CH_4 によって生成され、同様に、 CH_3CHO は、 CH_3COO で振動励起された H_2O によって生成された。これは、プラズマ照射中の *in situ* 計測にだからこそ得られた知見であると言える。一般的に触媒性能を示すのは、金属と考えられていて酸化物は担持体と認識されているが、今回の検証では Cu が反応初期点となるが、最終的な吸着点は ZnO 表面上であることが分かった。これは、触媒設計における新しい知見となる可能性がある。

2.5 参考文献

- [1] J. Li, C. Ma, S. Zhu, F. Yu, B. Dai, and D. Yang, “A review of recent advances of dielectric barrier discharge plasma in catalysis,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, pp. 1–34, 2019, doi: 10.3390/nano9101428.
- [2] T. Nozaki, Y. Miyazaki, Y. Unno, and K. Okazaki, “Energy distribution and heat transfer mechanisms in atmospheric pressure non-equilibrium plasmas,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 23, pp. 3383–3390, 2001, doi: 10.1088/0022-3727/34/23/310.
- [3] H. Lu *et al.*, “Mechanism on the plasma-catalytic oxidation of graphitic carbon over Au/ γ - Al_2O_3 by *in situ* plasma DRIFTS-mass spectrometer,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 396, no. April, p. 122730, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122730.
- [4] L. Mino, G. Spoto, and A. M. Ferrari, “ CO_2 capture by TiO_2 anatase surfaces: A combined DFT and FTIR study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 43, pp. 25016–25026, 2014, doi: 10.1021/jp507443k.
- [5] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, and T. F. Jaramillo, “New insights into the electrochemical

- reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces †,” doi: 10.1039/c2ee21234j.
- [6] M. A. Vuurman and I. E. Wachs, “*In situ* Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts,” *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 12, pp. 5008–5016, 1992, doi: 10.1021/j100191a051.
- [7] Peter J. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy*.
- [8] B. Meyer and D. Marx, “Density-functional study of Cu atoms, monolayers, films, and coadsorbates on polar ZnO surfaces,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 69, no. 23, pp. 1–7, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.235420.
- [9] W. Raza, S. M. Faisal, M. Owais, D. Bahnemann, and M. Muneer, “Facile fabrication of highly efficient modified ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic, antibacterial and anticancer activity,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 82, pp. 78335–78350, 2016, doi: 10.1039/c6ra06774c.
- [10] 2016. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani, G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz, *Gaussian16*.
- [11] P. J. Stephen, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627, 1994.
- [12] “<https://www.basissetexchange.org/>.”
- [13] J. M. Azpiroz and F. De Angelis, “DFT/TDDFT study of the adsorption of N₃ and N719 dyes on ZnO(1010) surfaces,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 31, pp. 5885–5893, 2014, doi: 10.1021/jp501058x.
- [14] K. Fink, “Ab initio cluster calculations on the electronic structure of oxygen vacancies at the

- polar ZnO(0001) surface and on the adsorption of H₂, CO, and CO₂ at these sites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 13, pp. 1482–1489, 2006, doi: 10.1039/b515907e.
- [15] V. Staemmler *et al.*, “Stabilization of Polar ZnO Surfaces: Validating Microscopic Models by Using CO as a Probe Molecule,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 10, p. 4, 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.90.106102.
- [16] Z. jun Wang *et al.*, “Photo-assisted methanol synthesis via CO₂ reduction under ambient pressure over plasmonic Cu/ZnO catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 250, no. February, pp. 10–16, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.03.003.
- [17] B. Shi, “A nanocomposite prepared from copper(II) and nitrogen-doped graphene quantum dots with peroxidase mimicking properties for chemiluminescent determination of uric acid” *Microchimica Acta*, 186: p397, 2019
- [18] L. Collado *et al.*, “Unravelling the effect of charge dynamics at the plasmonic metal/semiconductor interface for CO₂ photoreduction,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07397-2.
- [19] H. Ye, W. Na, W. Gao, and H. Wang, “Carbon-Modified CuO/ZnO Catalyst with High Oxygen Vacancy for CO₂ Hydrogenation to Methanol,” *Energy Technol.*, vol. 8, no. 6, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1002/ente.202000194.
- [20] M. Sharifi, M. Haghghi, F. Rahmani, and S. Karimipour, “Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol-gel methods,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 21, pp. 993–1004, 2014, doi: 10.1016/j.jngse.2014.10.030.

- [21] Z. Sheng, H. H. Kim, S. Yao, and T. Nozaki, "Plasma-chemical promotion of catalysis for CH₄ dry reforming: Unveiling plasma-enabled reaction mechanisms," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 34, pp. 19349–19358, 2020, doi: 10.1039/d0cp03127e.
- [22] A. Ben Rhaïem, F. Hlel, K. Guidara, and M. Gargouri, "Vibrational study of [(CH₃)₄N]₂Cu_{0.5}Zn_{0.5}Cl₄," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 66, no. 4–5, pp. 1107–1109, 2007, doi: 10.1016/j.saa.2006.05.020.
- [23] T. Shido and Y. Iwasawa, "Reactant-promoted reaction mechanism for water-gas shift reaction on ZnO, as the genesis of surface catalysis," *J. Catal.*, vol. 129, no. 2, pp. 343–355, 1991, doi: 10.1016/0021-9517(91)90040-B.
- [24] M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon, "Theory of Fe, Co, Ni, Cu, and their complexes with hydrogen in ZnO," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 15, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.155108.
- [25] P. Petersen and W. Krasser, "Surface enhanced Raman scattering from a ternary catalyst Cu/ZnO/Al₂O₃ under reaction conditions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 103, no. 1, pp. 91–100, 1996, doi: 10.1016/0169-4332(96)00472-2.
- [26] L. Z. Gao and C. T. Au, "CO₂ Hydrogenation to Methanol on a YBa₂Cu₃O₇ Catalyst," *J. Catal.*, vol. 189, pp. 1–15, 2000.
- [27] I. B. Cohen and S. E. Morison, "References and Notes," *Some Early Tools Am. Sci.*, vol. 344, no. May, pp. 177–190, 2014, doi: 10.4159/harvard.9780674368446.c10.
- [28] Z. Riguang, L. Hongyan, L. Lixia, L. Zhong, and W. Baojun, "A DFT study on the formation of CH₃O on Cu₂O(111) surface by CH₃OH decomposition in the absence or presence of oxygen,"

- Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 9, pp. 4232–4238, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.026.
- [29] M. Cardona, “Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering,” *Physycal Review B*, vol. 16, no. October 1977, 2000.
- [30] Z. Sheng, Y. Watanabe, H. H. Kim, S. Yao, and T. Nozaki, “Plasma-enabled mode-selective activation of CH₄ for dry reforming: First touch on the kinetic analysis,” *Chem. Eng. J.*, vol. 399, no. May, p. 125751, 2020, doi: 10.1016/j.ccej.2020.125751.
- [31] L. D. Pietanza, G. Colonna, G. D’Ammando, A. Laricchiuta, and M. Capitelli, “Electron energy distribution functions and fractional power transfer in ‘cold’ and excited CO₂ discharge and post discharge conditions,” *Phys. Plasmas*, vol. 23, no. 1, 2016, doi: 10.1063/1.4940782.
- [32] J. Quan *et al.*, “Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surfaces via Eley–Rideal-type mechanism,” *Nat. Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 722–729, 2019, doi: 10.1038/s41557-019-0282-1.
- [33] J. Quan, T. Kondo, G. Wang, and J. Nakamura, “Energy Transfer Dynamics of Formate Decomposition on Cu(110),” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, no. 13, pp. 3496–3500, 2017, doi: 10.1002/anie.201611342.

第3章 *In situ* TIR 分光分析による CO₂ の水素化反応解析

3.1 はじめに

CO₂ の水素化反応による有機物変換として、Cu/ ZnO 複合触媒を使った CH₃OH への変換プロセスの開発が進められている。第2章で、Cu ナノ粒子を堆積した ZnO 上での CO₂/CH₄ の反応において、CH₃COO や CH₃CHO などの吸着物が生成することが分かった。特に反応パスとして、振動励起 CH₄ の Cu への吸着が重要なポイントであるが、最終的には Cu 上ではなく ZnO 上に吸着していることが分かった。そのため、第3章では、ZnO を検証モデル場として、ZnO 表面での反応機構解明を目的に研究を行った。検証したプロセスは CO₂ の水素化反応である。CO₂ 還元によるメタノールの生成に関して、HCOO は反応中間体として知られている。ただし、プラズマの存在下での他の反応中間体の形成と詳細なメカニズムは不明な状況である。そこでプラズマ照射中の表面反応を評価するために、*in situ* TIR 分光分析を用いて検証を行った。第2章でも述べたように、プラズマ照射中の *in situ* 分光法は、これまで実績がなかった。*In situ* 赤外分光分析のほとんどは、拡散反射赤外フーリエ変換 (DRIFT) 分光分析であり[1]、TIR 分光分析によるプラズマ照射中の測定は行われていない。DRIFT 分光分析は拡散反射であるため信号強度が弱いことが懸念であり、再現性を得ることが難しい状況であった。一方、TIR 分光分析は、赤外光がサンプルを透過した際の光吸収により吸着種の信号を得るため、信号強度が強く少量の化学種でも検出できる。

今回の研究ではプラズマ照射中の *in situ* TIR 分光分析により、Ar / CO₂ / H₂ プラズマを触媒に作用させ、その触媒の表面反応について調べ、CO₂ 由来の活性種の触媒表面での反応機構を解明した。また、*in situ* TIR スペクトルについては、文献からの帰属の他、文献では帰属できないピークについては、DFT 計算による構造最適化および振動解析を行い、反応経路について考察した[2][3]。

3.2 実験方法

3.2.1 プラズマ照射中の *in situ* TIR 分光分析

第2章と同様に、触媒サンプルは ZnO 粉末（関東化学 48044-13）を 1.5 MPa で圧縮し、厚さ 1mm の ϕ 10mm のタブレットを得た。FTIR（JASCO Corporation : V650）の検出器は液体窒素で冷却した水銀-カドミウム-テルル（MCT）を使用した。分解能は 4 cm^{-1} で、スペクトルは 1 分間毎に積算し、25 分間計測した。Fig. 1 (a)は反応器の概略図を示し、Fig. 1 (b)はプラズマ発光の様子の写真である。

反応セルは石英ガラスで構成され、ガラス反応器の両端にセレン化亜鉛（ZnSe）の窓とした。サンプルを加熱するために、電気ヒーターを反応器の外側に取り付け、サンプル温度計測のためサンプル上部に熱電対を設置してある。マスフローコントローラー（MFC）により Ar $150\text{ cm}^3/\text{min}$ 、 H_2 $30\text{ cm}^3/\text{min}$ を導入し、反応器内圧力を 10 kPa に調整し、サンプル温度 $450\text{ }^\circ\text{C}$ で維持し 60 分間前処理を行った。その後、サンプル温度が $150\text{ }^\circ\text{C}$ になるようにヒーター温度を設定し、実験を行った。*In situ* TIR 分光分析のバックグラウンドは、Ar $100\text{ cm}^3/\text{min}$ で導入し反応器内圧力を 80 kPa とし、バックグラウンド測定を実施した。DBD を生成するために、直径 1 mm の高電圧印加電極に対向するよう石英ガラスで覆われたグラウンド電極を設置した。DBD の入力電圧は 8~15 kVp-p で、交流周波数は 15kHz とした。

表面反応を検証するため、導入ガスとして Ar、 H_2 の他に CO_2 を導入した。導入量は、Ar $100\text{ cm}^3/\text{min}$ 、 H_2 $60\text{ cm}^3/\text{min}$ 、 CO_2 $20\text{ cm}^3/\text{min}$ である。ガスの grade はすべて G1 であり、純度は Ar >99.9999 vol.%、 H_2 >99.99999 vol.%、 CO_2 >99.995 vol.%を使用した。

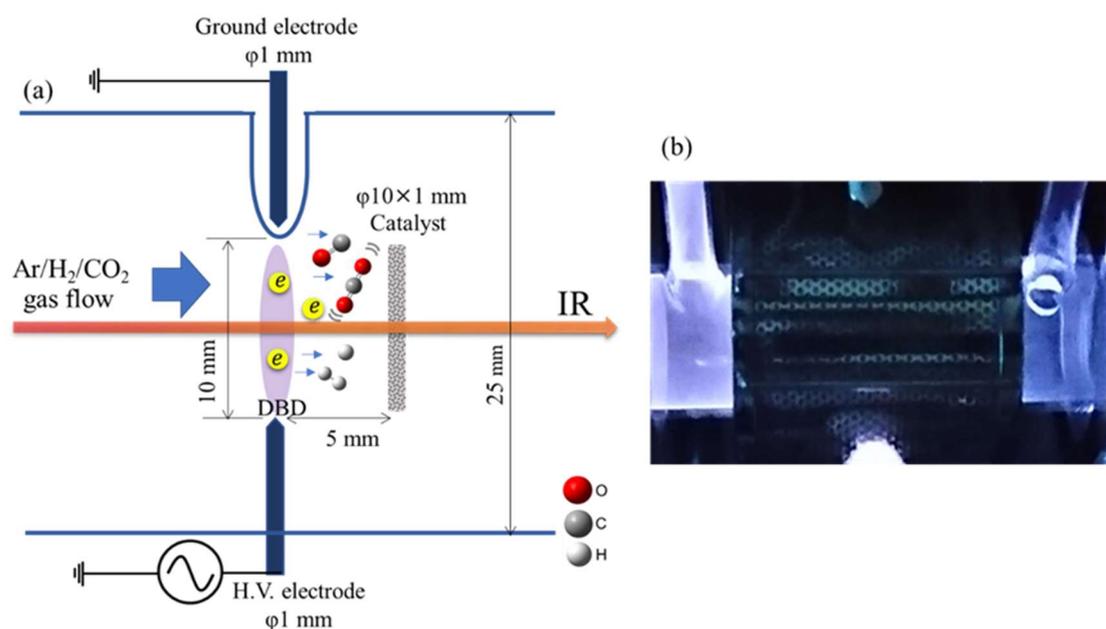


Fig. 1. Schematic of the *in situ* TIR system (a) and an image of plasma emission (b).

3.3 結果と考察

3.3.1 使用した ZnO タブレットの評価結果とプラズマ特性評価結果

Fig.2 にサンプルの SEM 像、Fig.3 に XRD を示す。SEM は加速電圧 1.5 kV の条件で観察した。XRD の測定は CuK α 線 (管電圧 40 kV、管電流 30 mA)を X線源として使用し、Ni 箔をフィルターとし K β 線を除去して行った。この結果に示されるように使用した ZnO は六方晶であり、第 2 章と同じ結晶構造であることが分かる。

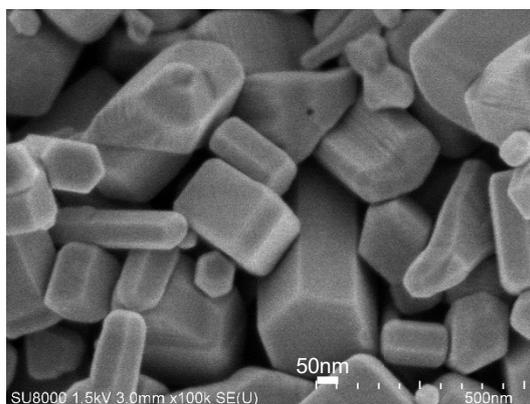


Fig. 2. SEM image of the surface of a ZnO tablet.

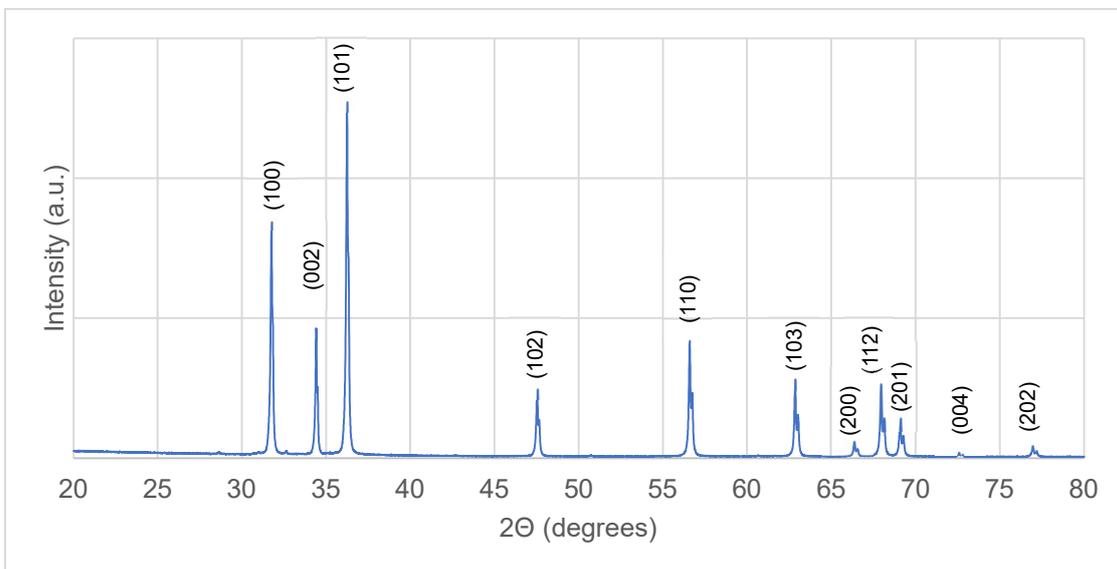


Fig. 3. XRD results for a ZnO tablet.

またプラズマの特性およびプラズマに印加されている電力を把握するため、オシロスコープにより電圧、電流計測を行った。電流電圧特性について Fig.4 に示す。さらに、そこから描いたリサージュ図を Fig.5 (a)に、Fig.5 (b)にはリサージュ図の説明および電力算出方法について説明のための例を示す。

Fig.4にあるように $40\mu\text{s}$ 付近の電流がスパイク状になっており、細かい放電が繰り返される誘電体バリア放電であることが分かる。さらに特徴的なのは、電流が 4 mA 程度と小さく、一方電圧は 7 kV と非常に高いことが分かった。

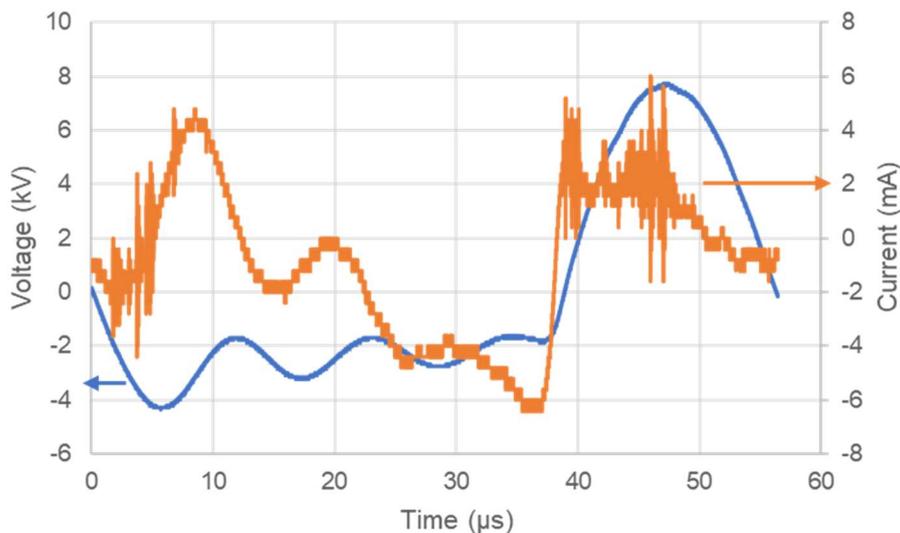


Fig. 4. Voltage-current characteristics of the DBD

また、描いたリサージュ図よりプラズマに印加されている電力を算出した。

Fig.5(b)に示すリサージュ図を、DBDでの電気特性、電力算出の参考例として示す[4]。

典型的な DBD のリサージュ図であるが、1 サイクルの放電状況を表しており、AB、DC が誘電体への充電となり、BC、DA が放電をとる。横軸が印加電圧、縦軸が電荷量となり、描かれるリサージュ図の面積 $\oint Q dU$ は 1 サイクル中の放電エネルギー[J]となり、これに電源周波数 f を掛けると

$$P_L = f \oint Q dU$$

放電中の電力を算出できる。

また、放電維持電圧 U_{sus} も評価することができる。

一方、実測データである Fig.5(a)を見てみると、典型的な DBD のリサージュ図とは異なり、対称性や形状が大きく異なっている。これは、プラズマ発生部の体積が小さくまた、誘電体の厚みも薄いため、流れる電荷量が小さいためである。またプラズマの形状自体が非対称であることも関係している。そのため、放電維持電圧の正確な算出はできないが、面積

から電力の算出はできる。算出した結果としてプラズマへの印加電力は 35 mW と非常に小さいことが分かった。これらの結果よりプラズマの電気特性としては、低電流、高電圧、低電力のプラズマであり、熱による反応への寄与よりも、高エネルギーの電子により反応が起こっていることが示唆されている。

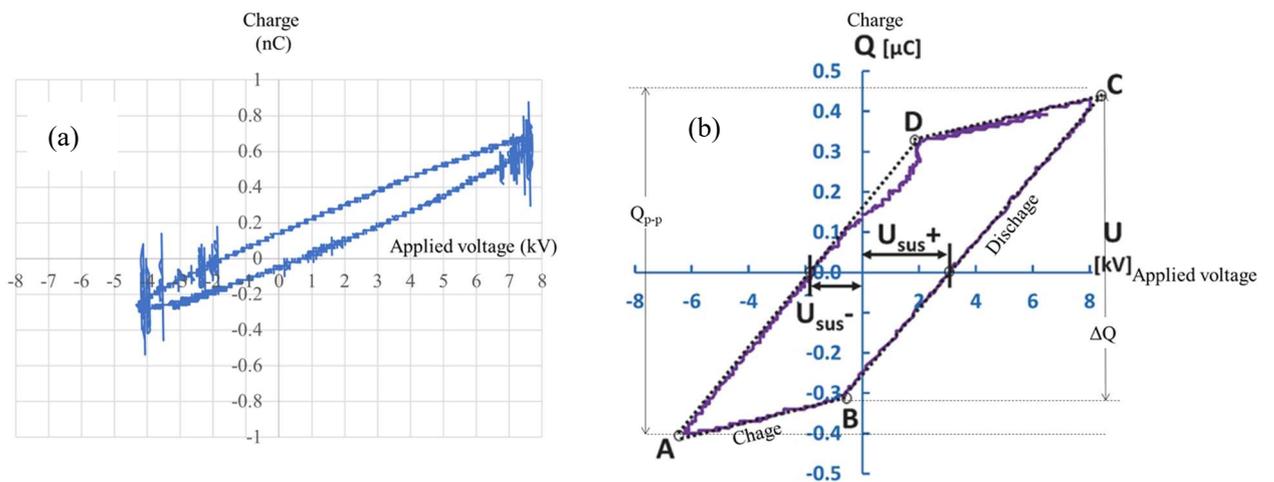


Fig.5 Lissajpus diagram under the DBD. (a) is actual measurement data, and (b) is a reference from the literature.

3.3.2 プラズマ照射中の *in situ* TIR 分光分析結果

3.3.2.1 ZnO に作用する H₂ と CO₂ へのプラズマの影響

ZnO に作用したプラズマの効果を検証した結果を Fig. 6 に示す。

スペクトルは合計 25 分間取得し、1 分毎に積算した。取得したスペクトルは下から上へと表示しており、最下部のスペクトルが開始 1 分間、最上部がプロセス 25 分目の 1 分間のスペクトルを示している。黒のスペクトルはプラズマ無しの Ar だけ導入した時のスペクトル

であり電圧は印加していないので、プラズマは発生していない。青と赤のスペクトルは、各ガス条件でプラズマを発生させたときの結果であり、青は Ar/H₂ プラズマ、赤は Ar/H₂/CO₂ プラズマを照射した時のスペクトルとなる。結果として、プラズマを照射すると、新しいピークが得られ表面反応が起こっていることがわかる。

また、反応時間として、1分間では表面状態が定常状態にはならないものの、5分程度照射すると定常状態になることも確認できた。

そのため、これ以降の結果においては、スペクトルを考察しやすくするために、定常状態のスペクトルのみを示し議論していく。Fig.7 は Fig.6 の定常状態のスペクトルのみを示したものである。

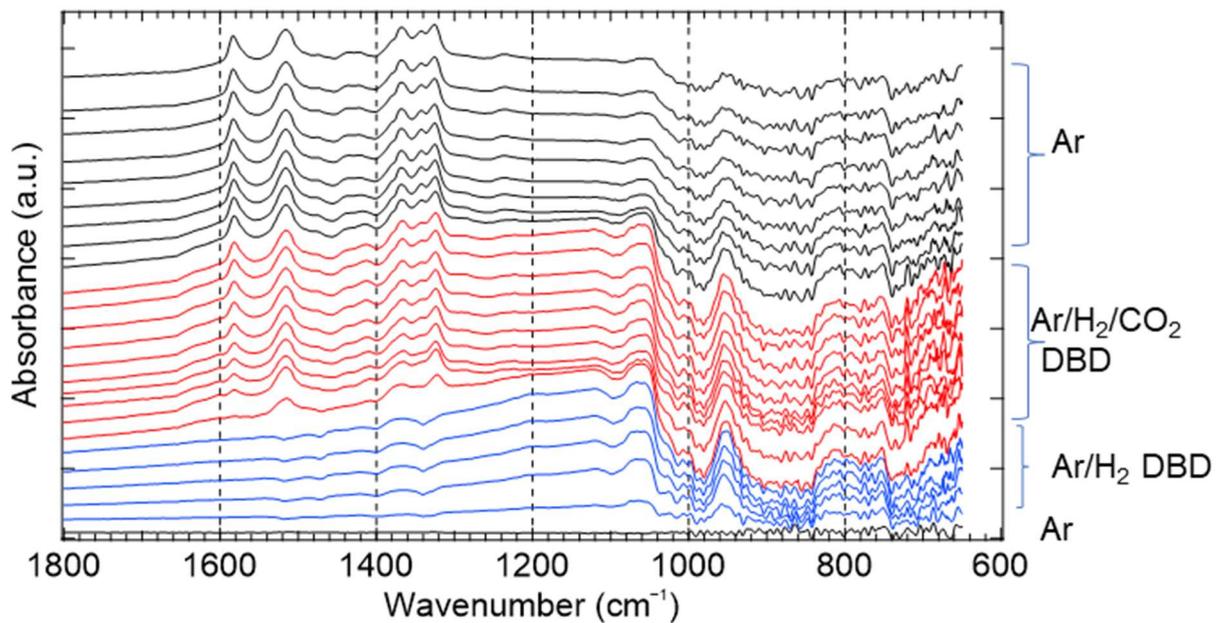


Fig. 6. Comparison of *in situ* TIR spectra under various gas conditions for ZnO and Results of surface state change and steady state confirmation. (a) Plasma irradiation, (b) no plasma irradiation (gas flow only). The spectra were acquired during the last minute of processing.

Fig. 7 (b)は、プラズマを発生させない状態、つまり熱反応での Ar と H₂の導入では、ピーク変化はなかった。一方、プラズマを生成すると、Fig. 7 (a)に示すように、670、685、750、800、952、1000、1025、および 1060 cm⁻¹に新しいピークが現れた。これらのピークは Ar 雰囲気では消失し、プラズマで作用している時にのみ出現する。この状況から、このピークは非常に反応性が高い表面状態もしくは官能基であることを示している。これらのピークは DBD で活性化した H₂の作用から生じているため、H が ZnO に結合している構造、または ZnO が還元されている構造を想定できる。これらのピークのうち、952、1000、1025、および 1060 cm⁻¹のピークは、Ar および H₂ プラズマ照射による Zn-O 結合の切断によって生成された O への H の付着に対応し、ダングリングボンドを含む Zn と OH が生成された構造と帰属できる[5]。それは欠陥として振る舞い、ダングリング結合のために非常に反応性が高いと考えられる。670、685、750、および 800 cm⁻¹の他のピークは、文献から帰属できなかった。したがって、次節 3.3 で、DFT 計算により帰属した。

プラズマ無しで CO₂を導入すると、Fig.7(b)に示すように、698、720、および 740 cm⁻¹に新しいピークが現れた。これらのピークは、プラズマの存在下だけでなく熱反応でも現れたことになる。これらのピークは、文献により帰属することはできなかった。さらに、これらのピークは、次節で議論する DFT 計算では帰属できなかった。これらのピークは、Fig. 7(a)、(b)に示すように、ZnO に結合した CO の 2075cm⁻¹のピークと同じような挙動を示した。したがって、CO が吸着している ZnO 格子の振動がこのピークの原因である可能性があるが、明確に帰属できなかった。そのため、将来的には別の方法を用いたさらなる評価が必要である。

Fig.7 (a) に示すように、1300~1700 cm⁻¹の範囲にいくつかのピークが現れ、プラズマの存在下でそれらの強度が増加した。1425 cm⁻¹のピークは Carbonat (CO₃²⁻)と帰属でき、1325、1371、1579、および 2878cm⁻¹のピークは HCOO [6][7]と帰属できる。2878 cm⁻¹のピークの

スペクトルは、Fig. 8 に示す。1340、1475、1512、および 1630 cm^{-1} の他のピークは、以前に報告されていないため、次節での DFT 計算によって同定した。これらのピークの強度は、プラズマをオフにし Ar のみに保持した後でも増加したため、プラズマ中での活性化により表面に吸着した化学種同士の反応と考えられる。プラズマの作用下でのこれらのピーク強度の増加は、振動励起 CO_2 によるものと考えることができ、ZnO 表面に吸着し、その後反応していると考えられることができる。

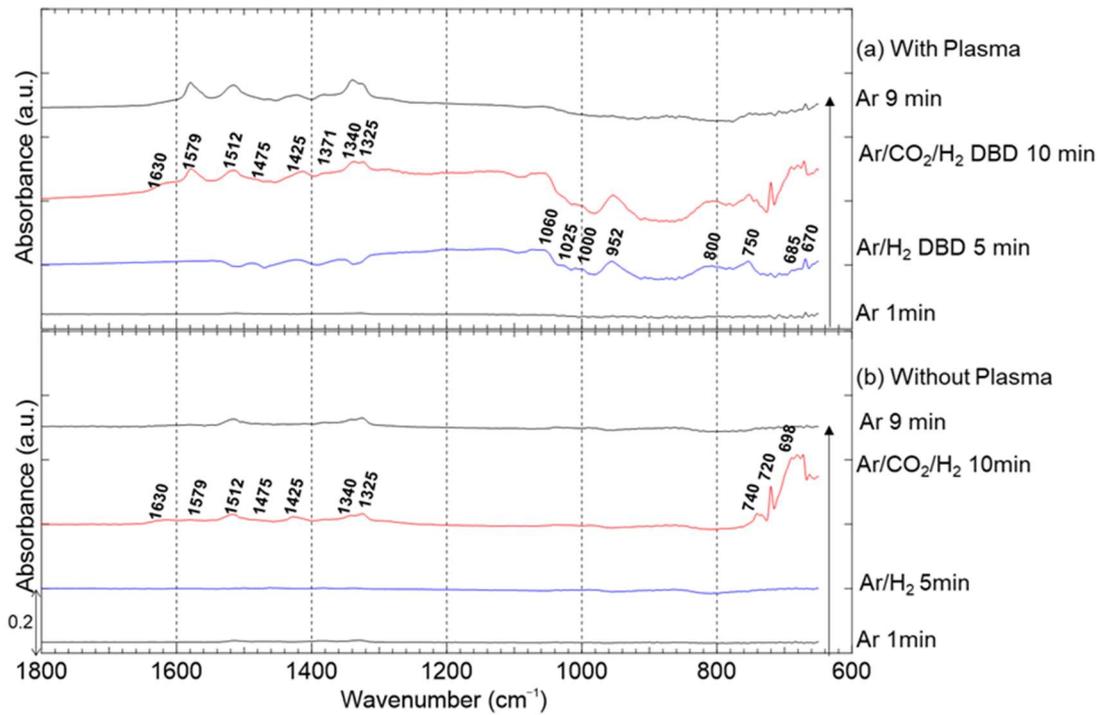


Fig. 7. Comparison of *in situ* TIR spectra under various gas conditions for ZnO. (a) Plasma irradiation, (b) no plasma irradiation (gas flow only). The spectra were acquired during the last minute of processing.

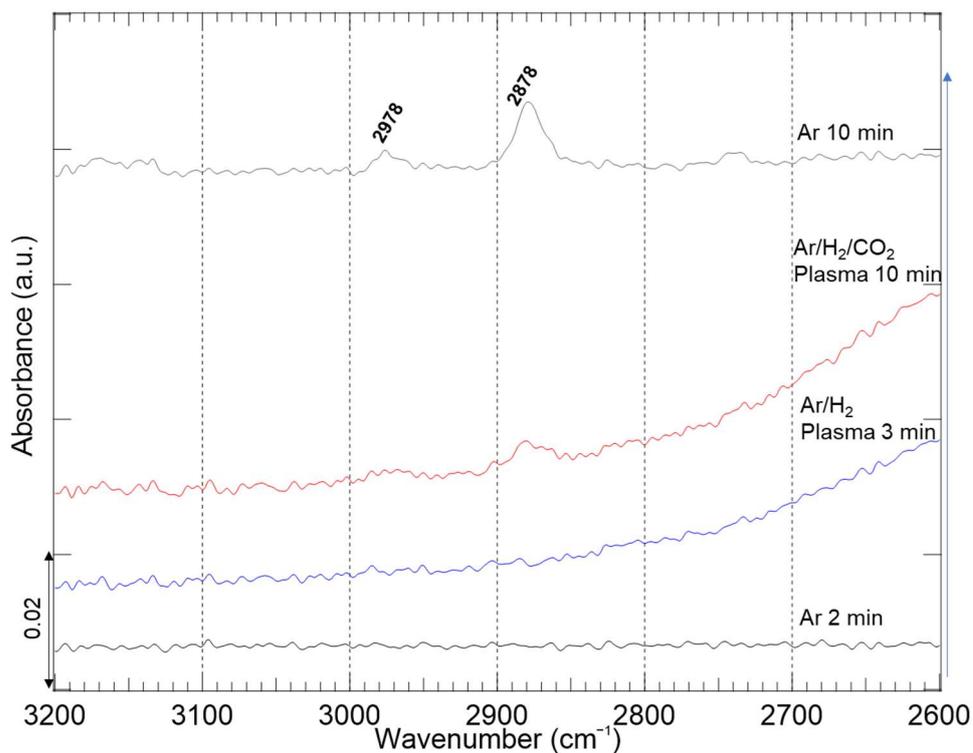


Fig. 8. *In situ* TIR spectra of high wave number region obtained for plasma irradiation of a ZnO tablet. The spectra were acquired during the last minute of processing.

3.3.2.2 H₂をD₂に置換した振動数からの帰属

Fig. 9には、吸着Hの帰属について検証するために、導入ガスをH₂からD₂に変更した実験結果を示す。表面に吸着するHがDに置換されると3500 cm⁻¹から2800 cm⁻¹にシフトすることが知られている。この領域は他の官能基と重ならないため、評価を明確にすることができる。Fig. 8(a)に示すように、プラズマで活性化されたD₂は、2667、2702および2780 cm⁻¹にピークが出現するが、これはプラズマなしの熱反応では得られなかった。これらのピークは、OD伸縮振動のピークと帰属できる[8]。したがって、プラズマの影響により、HまたはDがZnOの表面Oに吸着されることが明らかとなり、前節で示した帰属を裏付けている。

さらに、プラズマによる CO_2/D_2 の活性化においては、プラズマなしでは得られない 2172 cm^{-1} のピークが現れた。このピークは CD の伸縮振動であり[9][10]、活性化 CO_2 に由来する表面化学種に由来すると考えられる。これらの結果は、プラズマの影響により ZnO の表面に OD (OH) が形成され、表面の OD (OH) が活性化 CO_2 と反応して表面化学種を生成すると考えられる。

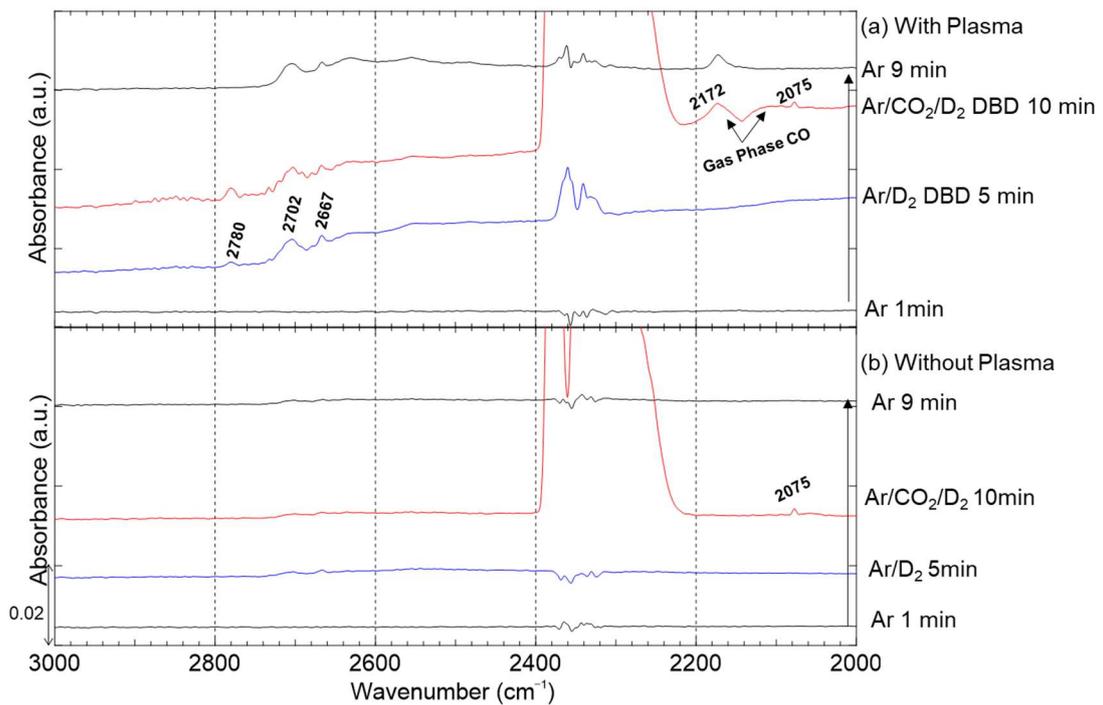


Fig. 9. Spectrum under the condition of changing from H_2 to D_2 . (a) presents the results obtained with the plasma, while (b) shows the results obtained without the plasma. The spectra were acquired during the last minute of processing.

3.3.2.3 CO の生成と表面吸着について

Fig.10 (a)、(b)に示すように、 2075 cm^{-1} のピークは CO_2 の存在下でも現れ、 ZnO への CO 吸着と考えることができる。このピークは、DBDの有無に関係なく現れた。この結果より、 CO は熱反応による触媒反応でも吸着・発生していると考えられる。一方、プラズマが作用すると $2100\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークが出現するが、これは気相の CO と帰属できる[10][11]。Arで希釈した 0.3% CO ガスを ZnO に導入し、*in situ* TIR分光分析の結果、気相 CO と ZnO に吸着した CO が確認された(Fig. 11)。

今回の検証では、プラズマの影響により気相中の CO が増加するが、吸着された CO [12]はプラズマの有無にかかわらず変化しない状況であり、3.2.1節のFig.6 (a)で議論したプラズマ固有のピークは、 CO_2 の ZnO への分解によって生成された CO の吸着が起因となって生成しているのではないということが分かる。

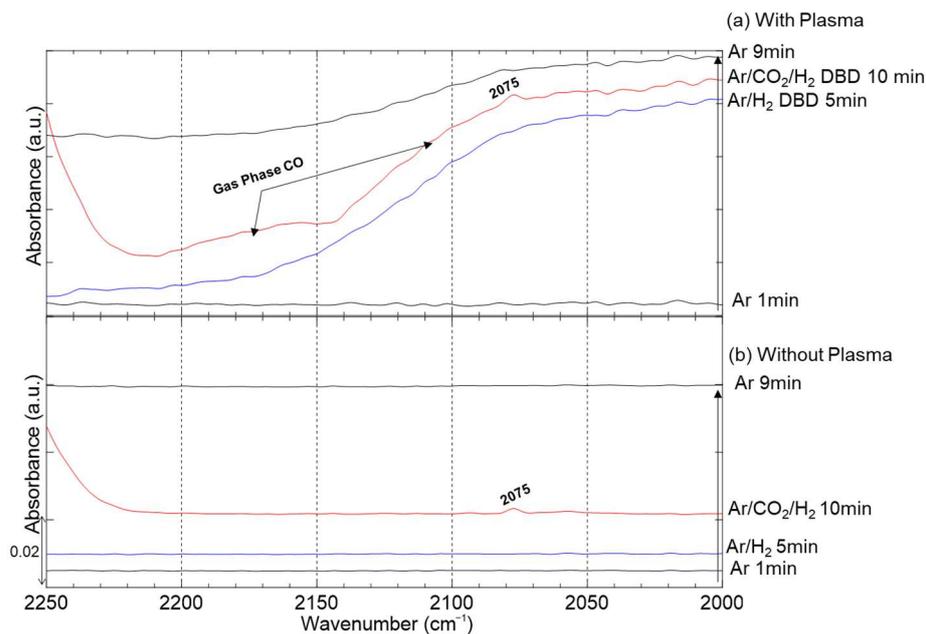


Fig. 10. Comparison of *in situ* TIR spectra for CO vibration region under various gas conditions for ZnO . (a) presents the results obtained with the plasma, while (b) shows the results obtained without the plasma. The spectra were acquired during the last minute of processing.

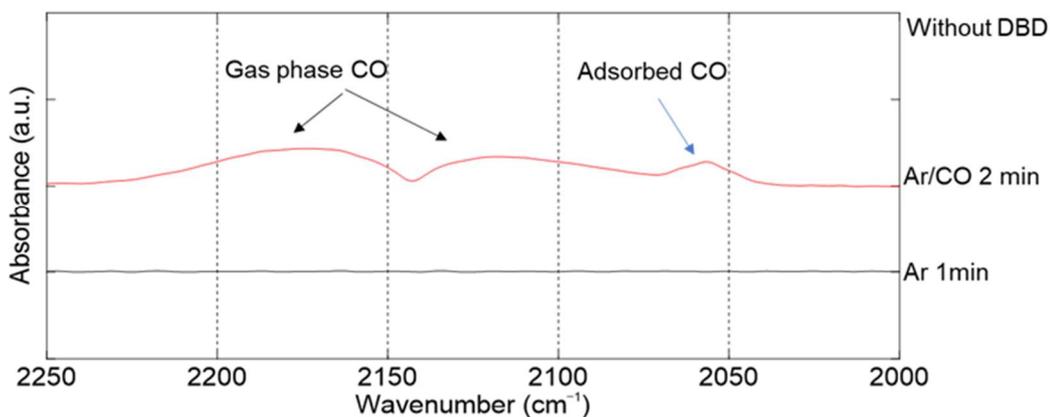


Fig. 11. *In situ* TIR spectra showing CO adsorption of a ZnO tablet. The spectra were acquired during the last minute of processing.

3.3.3 DFT 計算による *in situ* TIR スペクトルの帰属

第 2 章と同様に文献で帰属できなかったピークについては、DFT 計算により帰属した。DFT 計算による振動計算のために ZnO 表面クラスターモデルにより構造最適化を行った。CO_xH_y 候補種として、CO₂ から還元における酸化数の減少に応じた HCOO、HCOOH、HCO、H₂CO において構造最適化し振動計算を行った。このうち HCOOH は ZnO への吸着種として構造最適化できず、HCOO と H に分解する計算結果となった。Fig.12 は、DFT 計算によって最適化された構造を示した。クラスターモデルに関する計算の詳細については第 2 章に示している。Table.1 と Table.2 は、それぞれ TIR 分光分析で測定された振動数と DFT 計算により得た振動数をまとめたものである。Table. 1 は、Ar / H₂ プラズマの照射時に現れるピークに対応する領域の結果を示し、Table. 2 は Ar / H₂ / CO₂ プラズマによる ZnO への吸着種の振動に対応する範囲を示している。3.3.2.1 節で議論したように、1325、1371、1579、および 2878 cm⁻¹ は、文献によると HCOO [6][7] に起因する可能性があり、この DFT 計算によく合致している。

Table. 1 に示すピークは、Ar / H₂ プラズマの照射で出現し、3.3.2.1 節で文献より帰属できなかった 670、685、750 および 800cm⁻¹ について検討した結果である。750cm⁻¹ は、ZnO 中の O と結合した H の振動と帰属できる。このピークに対応する DFT 計算のピークは 723 cm⁻¹ である。また、685 および 800 cm⁻¹ のピークは、ZnO 上の OH 振動と帰属でき、DFT 計算結果は 717 と 816 cm⁻¹ である。次に、Ar / H₂ / CO₂ プラズマ活性化によって生成された 1340、1512、1475、1630 および 2978 cm⁻¹ のピークを帰属した。2978 cm⁻¹ のピークを含む 2600～3200 cm⁻¹ の範囲は、Fig. 8 に示した。Table. 2 に示すように、1340 および 1512 cm⁻¹ の実験ピークは、1347 および 1569 cm⁻¹ の DFT 計算ピークに対応する HCO と考えられる。さらに、1475 および 1630 cm⁻¹ の実験ピークは、1453 および 1680 cm⁻¹ の DFT 計算ピークに対応する H₂CO と帰属した。

HCO および H₂CO の DFT 計算ピークである 2970 および 2982 cm⁻¹ は近接しているため、実験で得られた 2978 cm⁻¹ を HCO または H₂CO と確定できなかった。

Fig.13 にこれまでに分かった、熱反応とプラズマ反応の違いを示す。プラズマ反応では、ZnO 上への H の吸着もしくは欠陥の生成が起こり、それを起点として HCOO が多く生成することが分かった。

Table 1. DFT-calculated and experimental TIR wavenumber (cm⁻¹) of infrared active vibrational modes for H and OH on ZnO.

	(a) OH		(b) (O)-H	
	DFT	TIR	DFT	TIR
H-O bending (out-of-plane)	717	685	723	750
H-O bending (in-plane)	816	800		
H-O stretching	3691		3659	

Table 2. DFT-calculated and experimental TIR wavenumber (cm^{-1}) of infrared active vibrational modes for H_2CO , HCO , and HCOO on ZnO .

	(c) H_2CO		(d) HCO		(e) HCOO	
	DFT	TIR	DFT	TIR	DFT	TIR
O–C–O bending (in-plane, sym.)			734		726	
H–C bending (out-of-plane)			1030		1025	
H–C–H bending (out-of-plane, sym.)	1201					
H–C–O bending (in-plane, asym.)	1242					
C–O stretching			1275			
O–C–O stretching (sym.)					1336	1325
H–C–O bending (in-plane, asym.)			1347	1340	1372	1371
H–C–H bending (in-plane, sym.)	1453	1475				
O–C–O stretching (asym.)			1569	1512	1585	1579
O–C stretching + H–C–O bending (in-plane, sym.)	1680	1630				
H–C–H stretching (sym.)	2862					
H–C stretching			2970	2978*	2916	2878
H–C–H stretching (asym.)	2982	2978*				

“*” corresponds to the frequency of 2978 cm^{-1} , which is listed for both H_2CO and HCO because these peaks cannot be distinguished using the experimental results.

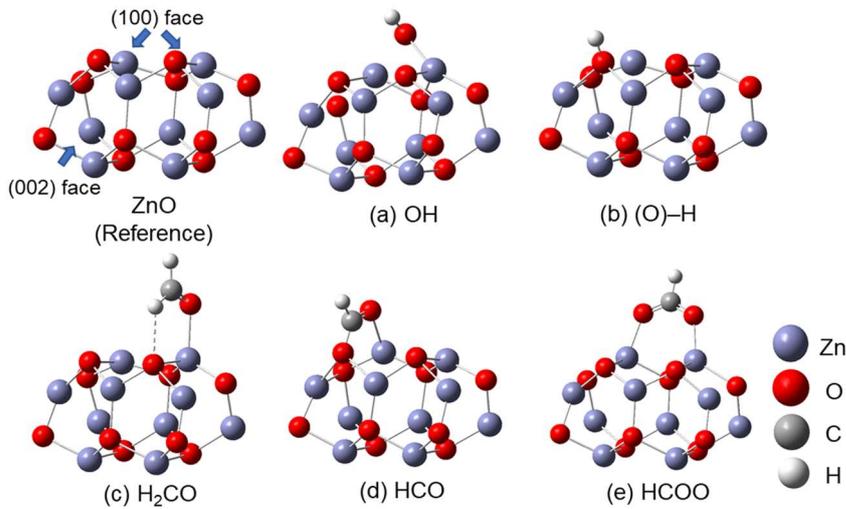


Fig. 12. Geometries optimized via DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d,p) level.

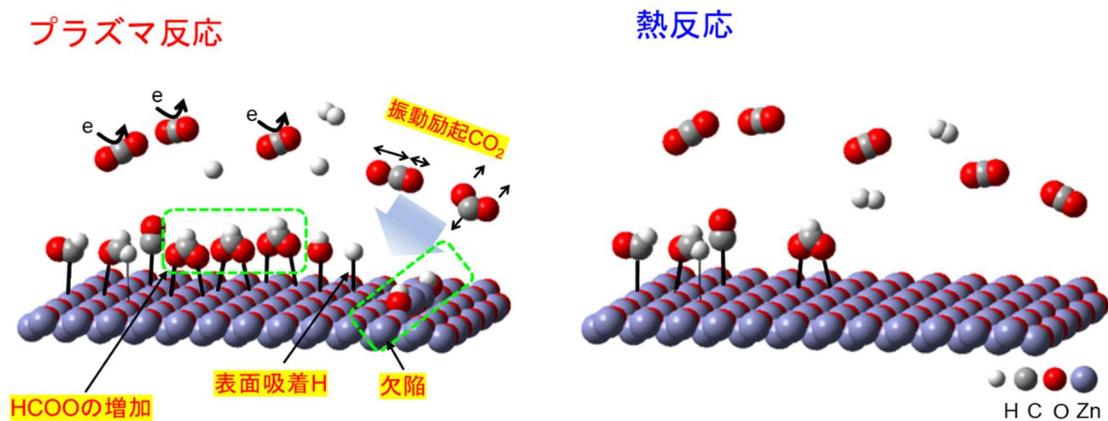


Fig. 13. Schematic diagram of the difference between plasma reaction and thermal reaction

3.3.4 反応機構の考察

前節 3.3.3 より DBD で励起した H_2 および CO_2 と ZnO の反応について以下のような素反応を考察した。 ZnO の表面に吸着した化学種は「*」で示し、振動励起状態の化学種は「v」で示す。 H_2 は ZnO の表面に吸着され、H (R1) に分解することが考えられる。反応自体

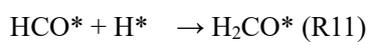
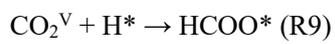
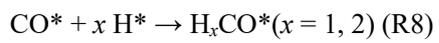
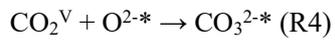
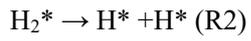
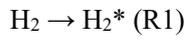
は、プラズマの有無にかかわらず発生する[13]。しかし、プラズマ特有の反応として、ZnOにダングリングボンドが生成する。H₂の吸着が促進され、Hへの分解が促進されるパスが考えられる(R2)。一方、気相中でのHへの分解も考えれるが、現状どちらが支配的は分かっていない。CO₂に関しては、プラズマ内の電子衝突により、CO₂^v(R3)またはCO(R5)が生成される。CO₂^vは、ZnOの表面の酸素アニオンサイト(O²⁻)と結合して、CO₃^{2-*}(R4)を形成する。一方、COはZnO表面(R6)[14]とカルボニル結合を形成する。しかし、この反応は3.3.2.3節で示すようにプラズマ特有の反応ではない。プラズマの効果により生成したH*とCO₃^{2-*}はHCOO*(R7)[15]を生成し同様に、xH*とCO*はH_xCO*(x=1, 2)(R8)を形成し、CO₂^vはH*と反応してHCOO(R10)[16]となることが考えられる。HCOO*さらにH*と反応してHCO*(R10)を生成し、HCO*はさらにH*と反応してH₂CO*(R11)[17]を生成することが考えられる。これらの反応は、吸着種同士の反応となるためLangmuir-Hinshelwood機構と考えることができる。

CO*とH*(R8)の反応については、プラズマがなくてもCO*(R6)が生成されるため、プラズマによる特異な反応ではないことがわかる。(R7)、(R9)、(R10)および(R11)の反応については、プラズマの効果で生成が促進されるH*およびCO₃²⁻の生成を促進するため、プラズマの効果によると考えられる。

HCOO*(R9)[18]の生成においてはH*とCO₂^vの反応によるEley-Rideal機構の可能性もある。CO₂の電子衝突による反応では、振動励起CO₂^v(R3)[19]の生成とCO(R6)の生成が考えられる。CO₂^vはHCOO(R9)[16]の生成に重要であることが知られている。

HCOO*、HCO*、およびH₂CO*の*in situ* TIRスペクトルの強度は、プラズマ照射後、Ar雰囲気中で約1.2倍に増加した。さらに、CO₃^{2-*}の強度は25%減少し(R7)、H*は消失した(R7、R10、R11)。これは吸着種同士の反応により現れた現象でありEley-Rideal機構ではなくLangmuir-Hinshelwood機構と考えられる。Fig.14に本章で同定した反応パスについて

示す。



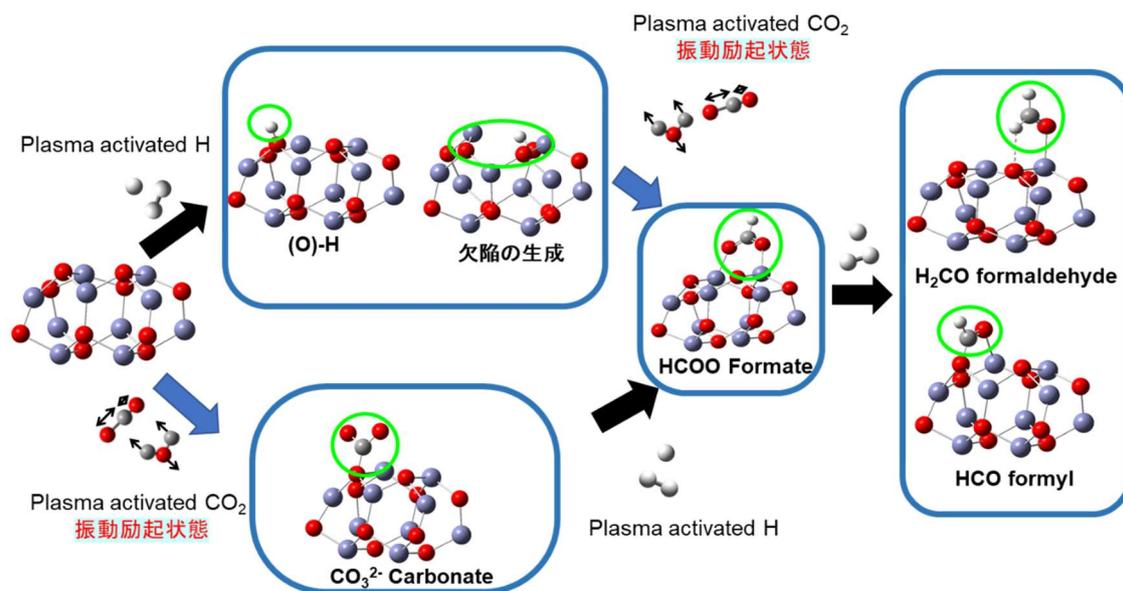


Fig. 14. Schematic diagram of surface plasma reaction

3.4 まとめ

本研究では、第2章で見出した Cu/ZnO 触媒の担持体である ZnO 上にも種々の反応および吸着種が生成することに関して、ZnO 上での反応詳細を検証するために、*in situ* 分光分析で検証した。プラズマ触媒における CO₂ の水素化による有機物への変換において、ZnO 触媒の吸着物と反応経路を *in situ* TIR 分光分析および DFT 計算によって明らかにした。活性化された H₂ により Zn-O の結合が切断され、ダングリングボンドを持つ Zn と OH が形成される。この箇所は、反応性が高いため、今回開発した *in situ* TIR 分光分析により初めて検出できた。

活性化された CO₂ と H₂ により、HCOO、HCO、H₂CO および CO₃²⁻ が生成することが分かった。これらを生成するための反応経路には、活性化した CO₂ から生成する CO は寄与せず、振動励起 CO₂ が寄与していることが分かった。そのため、ZnO 上での CO₂ 還元による有機物の変換において重要な点は、活性化した H₂ が ZnO に吸着した活性点の生成と、振動励起 CO₂ の反応であると結論付けた。これらの結果は、H 吸着点が表面に組み込まれている触

媒構造が設計指針となる重要な情報である。

さらに、この情報はプラズマによる H 吸着点の生成と振動励起 CO₂ の制御の観点から、プラズマ触媒プロセスの条件を設定するためのガイドラインとして非常に重要である。

3.5 参考文献

- [1] Z. Sheng, Y. Watanabe, H. H. Kim, S. Yao, and T. Nozaki, “Plasma-enabled mode-selective activation of CH₄ for dry reforming: First touch on the kinetic analysis,” *Chem. Eng. J.*, vol. 399, no. May, p. 125751, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125751.
- [2] X. Li and J. Paier, “Vibrational properties of CO₂ adsorbed on the Fe₃O₄ (111) surface: Insights gained from DFT,” *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 10, 2020, doi: 10.1063/1.5136323.
- [3] E. Kucharska, J. Hanuza, A. Ciupa, M. Mączka, and L. Macalik, “Vibrational properties and DFT calculations of formamidine-templated Co and Fe formates,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 75, pp. 45–50, 2014, doi: 10.1016/j.vibspec.2014.09.001.
- [4] Dimas. Adrianto, Zunrong. Sheng, Tomohiro. Nozaki, “ Mechanistic study on nonthermal plasma conversion of CO₂,” *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* vol. 14 e01003 (9pp) ,2020
- [5] M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon, “Theory of Fe, Co, Ni, Cu, and their complexes with hydrogen in ZnO,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 15, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.155108.
- [6] J. Nakamura, Y. Choi, and T. Fujitani, “On the issue of the active site and the role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 22, no. 3–4, pp. 277–285, 2003, doi: 10.1023/A:1023588322846.
- [7] E. Andrews *et al.*, “ Electrochemical Reduction of CO₂ at Cu Nanocluster / (10 $\bar{1}$ 0) ZnO Electrodes ,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 11, pp. H841–H846, 2013, doi: 10.1149/2.105311jes.

- [8] J. E. Bateman, R. D. Eagling, B. R. Horrocks, and A. Houlton, "A deuterium labeling, FTIR, and ab initio investigation of the solution-phase thermal reactions of alcohols and alkenes with hydrogen-terminated silicon surfaces," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 23, pp. 5557–5565, 2000, doi: 10.1021/jp000080t.
- [9] S. Chen and A. Chen, "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Au Nanoparticles: An *in situ* FTIR Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 39, pp. 23898–23906, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b04080.
- [10] A. M. Abdel-Mageed, A. Klyushin, A. Rezvani, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, and R. J. Behm, "Negative Charging of Au Nanoparticles during Methanol Synthesis from CO₂/H₂ on a Au/ZnO Catalyst: Insights from Operando IR and Near-Ambient-Pressure XPS and XAS Measurements," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 58, no. 30, pp. 10325–10329, 2019, doi: 10.1002/anie.201900150.
- [11] J. Schumann, J. Kröhnert, E. Frei, R. Schlögl, and A. Trunschke, "IR-Spectroscopic Study on the Interface of Cu-Based Methanol Synthesis Catalysts: Evidence for the Formation of a ZnO Overlayer," *Top. Catal.*, vol. 60, no. 19–20, pp. 1735–1743, 2017, doi: 10.1007/s11244-017-0850-9.
- [12] A. Penkova, O. H. Laguna, M. A. Centeno, and J. A. Odriozola, "CO-induced morphology changes in Zn-modified ceria: A FTIR spectroscopic study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5747–5756, 2012, doi: 10.1021/jp210996b.
- [13] X. Lü, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Heterolytic adsorption of H₂ on ZnO(1010) surface: An ab initio SPC cluster model study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 14, pp. 2689–2695, 1999, doi: 10.1021/jp981309w.
- [14] F. Boccuzzi and A. Chiorino, "FTIR study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over copper supported on ZnO and TiO₂. 1," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 9, pp.

- 3617–3624, 1996, doi: 10.1021/jp950542g.
- [15] Z. Sheng, H. H. Kim, S. Yao, and T. Nozaki, “Plasma-chemical promotion of catalysis for CH₄ dry reforming: Unveiling plasma-enabled reaction mechanisms,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 34, pp. 19349–19358, 2020, doi: 10.1039/d0cp03127e.
- [16] J. Quan *et al.*, “Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surfaces via Eley–Rideal-type mechanism,” *Nat. Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 722–729, 2019, doi: 10.1038/s41557-019-0282-1.
- [17] R. Yang, Y. Zhang, and N. Tsubaki, “Rideal-type reaction of formate species with alcohol: A key step in new low-temperature methanol synthesis method,” *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 11, pp. 1829–1833, 2007, doi: 10.1016/j.catcom.2007.02.025.
- [18] Z. Li *et al.*, “Adsorption and Diffusion of CO on Clean and CO₂-Precovered ZnO(10 $\bar{1}$ 0),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 16, pp. 8919–8924, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b00039.
- [19] L. D. Pietanza, G. Colonna, G. D’Ammando, A. Laricchiuta, and M. Capitelli, “Electron energy distribution functions and fractional power transfer in ‘cold’ and excited CO₂ discharge and post discharge conditions,” *Phys. Plasmas*, vol. 23, no. 1, 2016, doi: 10.1063/1.4940782.

第4章 DFTによる反応経路解析

4.1 はじめに

第2章、第3章において、プラズマ照射中の *in situ* 分光分析において、Raman 分光分析、TIR 分光分析それぞれの文献から帰属できないピークについて、DFT 計算により構造最適化、振動解析を行っていた。本章では、DFT 計算により、想定される吸着種のポテンシャルエネルギーを算出し吸着状況、構造変化、反応経路についてエネルギーの面から考察し、実験だけでなく量子化学計算からのアプローチにより反応経路の同定を目的として検証をおこなった。

4.2 吸着エネルギーからの反応機構の考察

吸着エネルギー算出の手順を下記に示す。

1. DFT 計算により構造最適化し、各吸着種のポテンシャルエネルギーを算出する[1]。

これを E_1 とする。

2. 吸着前の化学種の構造をそれぞれ DFT で構造最適化しポテンシャルエネルギーを算出する。これを E_2 とする。

3. 化学種が吸着する前の ZnO について構造最適化し、ポテンシャルエネルギーを算出する。これを E_3 とする。

4. 吸着エネルギーを E_x として、

$$E_x = E_1 - (E_2 + E_3) \quad (1)$$

より算出する[2][3]。

上記手順により算出した各官能基毎の吸着エネルギーの結果を Fig.1 に示す。

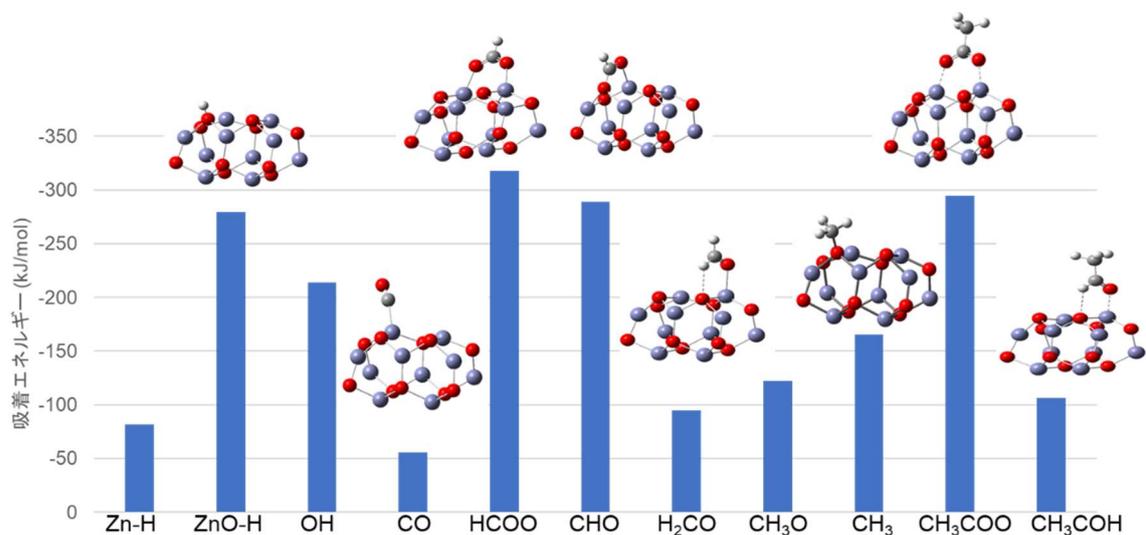


Fig. 1. Adsorption energy calculated by DFT calculation

第 2 章、第 3 章の *in situ* 分光計測により考察した吸着種(ZnO)-H (Zn の O に H が吸着)、HCOO、CHO と CH₃COO については、上記実験においても生成量が多く安定性も高いことが分かっているが、吸着エネルギーが $-280 \sim -320$ kJ/mol であり、一度表面で反応・吸着すると、脱離しにくく安定であることが分かった。

一方、CO については -55 kJ/mol 程度であり、吸着エネルギーが小さく、すぐに脱離することが考えられる。これは、第 3 章で示した CO₂ がプラズマにより分解し、気相に CO が生成されるが、表面に吸着する量は熱反応と大差はなかったことと整合が取れる結果である。

H₂CO、CH₃CHO については、そもそも安定構造の化学種であり、吸着エネルギーも HCOO、CHO、CH₃COO ほど大きくは無い。そのため、表面に生成後、脱離することも考えられるが、今回の検証では検出することができた。これは、プラズマ照射の *in situ* 分析であったからこそ捕捉できたものであると考えられる。

4.3 ポテンシャルエネルギーからの構造変化の考察

本節では、表面反応から中間構造を経て、最終吸着構造への構造変化より、反応経路を考察した。

検証した吸着種は、HCOO である。HCOO は、CO₂ の水素化反応で CH₃OH を合成する際に、その反応の中間体として目標物質と考えられている。また第 3 章で同定した反応では、ZnO の O に吸着した H を起点に振動励起 CO₂ は反応していくことが考えられるが、その時に生成される HCOO は、HCOO の O が Zn に結合している構造であり、構造変化自体のパスが不明であった。また、HCOO の吸着においては、*in situ* TIR 分光分析の実験結果では、Bidentate の HCOO と考えることができるが、なぜ Monodentate として安定化しなかったのかについても考察する必要がある[4][5]。そこで、本節では HCOO の ZnO 上での構造変化について DFT 計算より反応エネルギーを算出し検証した。なお、今回の考察には活性化エネルギーからの議論は含まれていない。

計算手順としては下記である。

1. 各中間構造のポテンシャルエネルギー計算
2. ZnO の O に H が吸着した構造および CO₂ が近傍にある構造のポテンシャルエネルギー 0 kJ/mol として算出した反応エネルギーを比較した。結果を Fig.2 に示す。

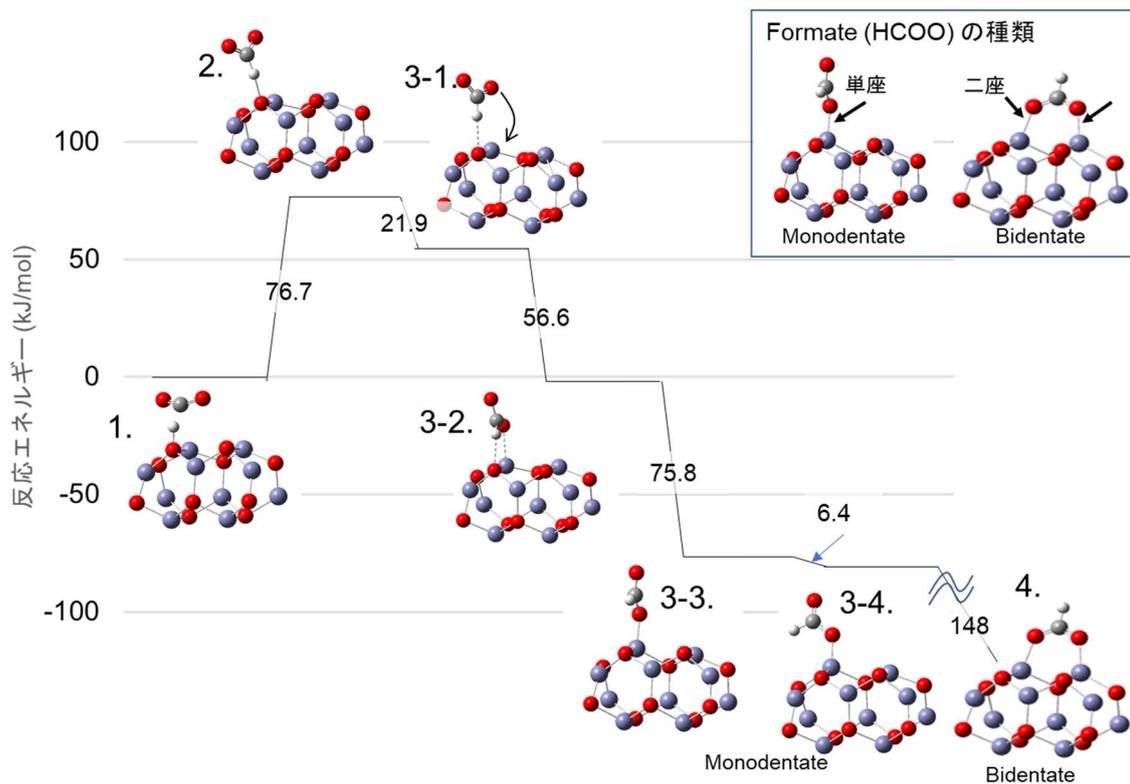


Fig.2. Relationship between structural change of HCOO and reaction energy

今回の検証より同定した HCOO の構造変化の経路は下記である。

1. プラズマの効果により ZnO の O に H が吸着
2. 振動励起 CO₂ が 1 の ZnO-H と反応し、ZnO-H-CO₂ が形成させる。
3. 2 の ZnO-H-CO₂ は相対エネルギーが +75 kJ/mol であり、非常に不安定であるため、構造変化を起こす。その時、CO₂ の O が対向する Zn を結合する。
(Zn)-O-H-C-O-Zn の環状の構造が形成されるが、3-2 で五員環の構造のためひずみが生じる。
- 3-3 で初期に吸着していた H が O から離れ、Zn-O-C-O を形成するようになる。
4. Zn-O-C-O の末端 O がさらに Zn と結合するため、回転し Zn-O-C-O-Zn を形成できる配置となる。

5. Zn-O-C-O-Zn は下部に ZnO の O が存在しているため、六員環の構造となる。そのため、ひずみが緩和され、結果として Bidentate の構造となる。反応エネルギーより考察すると、Bidentate の構造になると、148 kJ/mol 程度安定となり、今回の研究で DFT 計算した構造の中で、最安定であることが分かった。

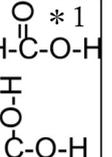
4.4 反応エネルギーからの反応経路の考察

本節では実験から同定した吸着種に加え、CO₂ の還元における炭素数 C1(C₁H_xO_y) の酸化数に応じた取りうる化学種を考慮し、DFT 計算を行い、算出した反応エネルギーより反応経路を考察した。

Table.1 に DFT 計算した化学種を示す。吸着不可については、ZnO 上での吸着配置で構造最適化できなかった化学種、もしくは分解した構造で安定化した化学種である。

ギ酸 HCOOH(*1)においては、HCOOH 単体では構造最適化できるが、ZnO 上での吸着においては、H と HCOO に分解し吸着したほうが安定であることが分かった。

Table.1 DFT-calculated chemical species as adsorption species to ZnO and whether or not they can be adsorbed

	酸化数								
	+IV	+III	+II	+I	±0	-I	-II	-III	-IV
吸着可									
吸着不可									

吸着可の化学種については、構造最適化できたため、ポテンシャルエネルギーより反応エネルギーを算出した。Fig.3 に酸化数に応じた構造とそれぞれのポテンシャルエネルギーを示す。第3章の *in situ* TIR で検出し、反応経路として同定した吸着種の反応エネルギーについて黄色線で表記し、未検出もしくは微量検出であり反応経路には含めていない化学種については青線で表記している。

まず、ギ酸 HCOOH については、前述のとおりであり ZnO に吸着しない状態であれば安定であるが、吸着すると H と HCOO に分解してしまう。Fig.3 に記載している反応エネルギーは吸着していない HCOOH である。結論としては、HCOOH は ZnO 上には反応中間体として生成されていないと考察できる。

CO については第3章 3.3.3.3 節で議論したように熱反応でも生成・吸着する化学種であり、プラズマ特有の吸着種ではないことが分かっている。

また、酸化数 < -I の吸着種においては、第3章で検出できなかったが、その前段階にある HCHO が表面に留まりにくく、還元反応が進まず検出できなかったと考察できる。

これらの考察より赤矢印で示すパスがプラズマ特有の反応パスであり、第3章の CO₂ の水素化反応の実験からの考察で同定した反応経路をサポートする結果となった。

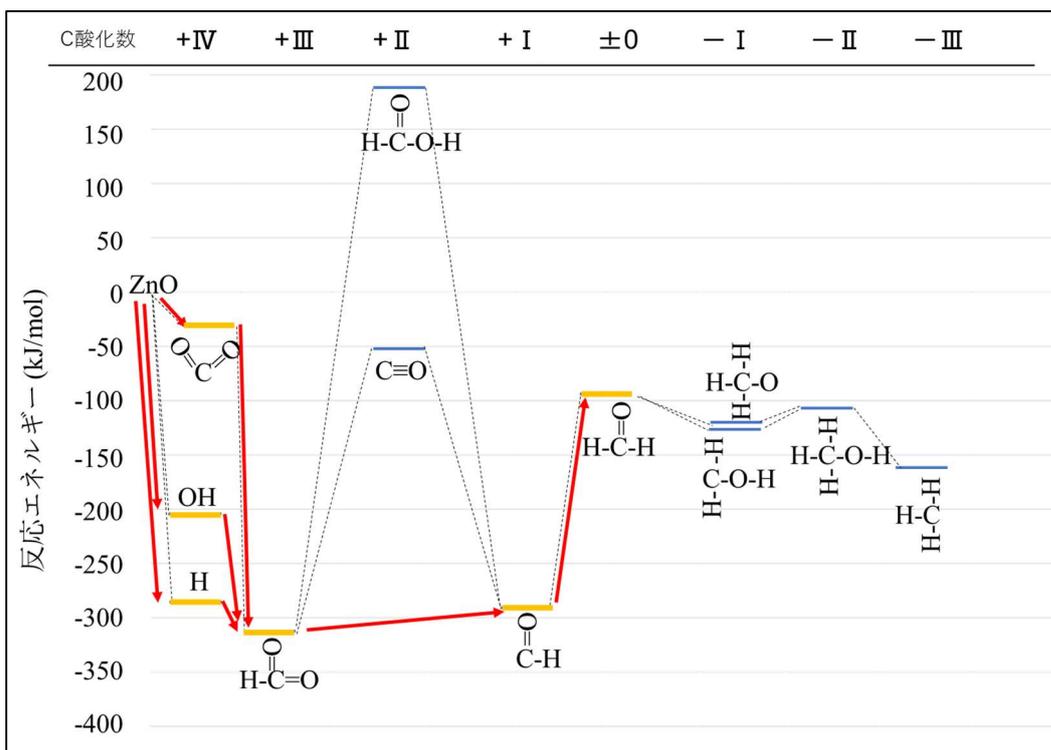


Fig.3. Structure according to oxidation number and reaction energy

4.5 まとめ

第4章「DFT計算によるZnO表面でのプラズマ触媒反応の反応経路解析」では、第2章、第3章で行った吸着化学種の振動解析とは別に、ポテンシャルエネルギーの観点から反応機構を説明することを目的とした。

今回の研究は、CO₂の還元と、CO₂とCH₄の反応に着目しているため、酸化数より候補物質を挙げ、DFT計算を行った。各構造のポテンシャルエネルギーより吸着エネルギーを算出した結果、COは吸着エネルギーが約56kJと小さいため、生成しても離脱しやすく反応に寄与しないことが分かり、実験結果からも同様のことが言える。一方、中間体としての目的物質であるHCOOやCH₃COOからの還元生成物であるH₂COやCH₃CHOについては、約100kJと極端に吸着しやすい構造ではないが、今回検出できたのは、プラズマ照射中の*in situ*計測であったからと考えられる。

また、振動励起 CO₂ と ZnO の吸着 H の反応による HCOO の生成においては、HCOO の構造変化をポテンシャルエネルギーの推移より考察し、C と H の結合の後に、単座配位を経て二座配位に構造変化する反応経路であることが分かり、3章で示した振動励起 CO₂ と ZnO 吸着 H の反応機構の考察は、DFT 計算からもサポートできると言える。

さらに、CO₂ の還元に伴う炭素数 C₁(C₁H_xO_y)の酸化数に応じた全ての化学種を DFT 計算し、吸着可否判定後反応エネルギーを算出し反応経路を考察したところ、プラズマの効果として、HCO を中間体とする HCOO から H₂CO への反応経路が同定でき、これは熱反応では得られないパスであることが示された。これは第3章で同定した反応経路をサポートするものである。

これらの構造変化や反応経路に関する量子化学からの考察は、実験での同定を十分にサポートするものであり、第2章、第3章の考察を補完し、複雑なプラズマ触媒の表面反応の同定について、実験と理論計算の両面からサポートしていると言える。

4.6 参考文献

- [1] 常田貴夫, 密度汎関数法の基礎.
- [2] Nugraha *et al.*, “Selectivity of CO and NO adsorption on ZnO (0002) surfaces: A DFT investigation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 410, pp. 373–382, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.009.
- [3] A. Hamed Mashhadzadeh, M. Fathalian, M. Ghorbanzadeh Ahangari, and M. H. Shahavi, “DFT study of Ni, Cu, Cd and Ag heavy metal atom adsorption onto the surface of the zinc-oxide nanotube and zinc-oxide graphene-like structure,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 220, no. September, pp. 366–373, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.09.016.
- [4] Z. Li, H. Yuan, Y. Sun, J. Zhang, Z. Li, and X. Shao, “Dissociative adsorption and linear organization of formic acid on ZnO(10–10) surface,” *J. Catal.*, vol. 390, pp. 109–116, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.07.026.
- [5] M. Buchholz *et al.*, “The Interaction of Formic Acid with Zinc Oxide: A Combined Experimental and Theoretical Study on Single Crystal and Powder Samples,” *Top. Catal.*, vol. 58, no. 2–3, pp. 174–183, 2015, doi: 10.1007/s11244-014-0356-7.

第5章 結言

5.1 総括

本研究では、非平衡プラズマ触媒プロセスによる CO₂ の有価物への変換において反応機構解明を目的としたものであり、プラズマ照射中に *in situ* 分光分析が可能なシステムを構築し、Raman 分光分析および TIR 分光分析により検証を行った。また、文献から帰属できない表面吸着種の帰属や表面状態および反応経路を考察するために、DFT 計算からのアプローチも行った。本章では本研究で得られた知見について総括する。

第1章では、CO₂ 削減に対する世界状況および日本企業の対応状況について説明し、CO₂ の有価物への変換プロセスについて示した。その中で、今回研究対象としたプラズマ触媒について意義について述べた。

CO₂ の有価物への変換は、触媒プロセスが検討されているが、高温反応場を必要とし、CO₂ を排出してしまう問題があることから、カーボンリサイクルの観点より考えると懸念が残る。その他に研究が進められているプロセスとして、電気化学的なアプローチ、光化学的なアプローチが検討されている。その中で、プラズマと触媒を組み合わせたプラズマ触媒は、プラズマの電子で駆動するプロセスであり、反応場の低温化、活性化エネルギーの低減などの特徴があるため、再生可能エネルギーによるプロセスが実現できる。このような理由により、カーボンリサイクルの観点からも適した環境貢献プロセスといえる。しかし、プラズマ触媒は、プラズマを触媒に作用させるプロセスであり、プラズマの挙動に不明な点も多く、反応機構の解明、現象の理解が難しい状況にある。

本研究では、触媒へのプラズマ照射中の *in situ* 分光分析により表面反応吸着物を計測することにより、反応機構を解明することを目的とした。本研究で分光法として、Raman 分光分析と TIR 分光分析を使用した。この二つの分光法は、表面官能基について相互補完的な振動情報を得ることができる。

そのため、プラズマ照射中の *in situ* TIR 分光分析及び *in situ* Raman 分光分析ができる装置を開発し、プラズマ触媒の反応機構解明を目的に研究を行った。

第2章「*In situ* Raman 分光分析による CO₂/CH₄ の表面反応解析」では、Cu ナノ粒子を ZnO 上に堆積し触媒として用いて、CO₂ と CH₄ からの有価物を生成するプラズマ触媒について、プラズマ照射中の *in situ* Raman 分光分析により、反応中間体の帰属および反応機構の解明を目的とした。Cu/ZnO 触媒を用いた CO₂ の水素化反応により CH₃OH を得るプロセスの開発が進んでいる。今回、Ar/CO₂/CH₄ を DBD でプラズマ化ジェット状にして吹き付け、Cu/ZnO に作用させることにより、反応中間体として吸着種を生成し、反応メカニズム詳細を検証した。また、CO₂ と CH₄ プラズマの副生成物として生成される H₂、H₂O の影響を調べるため、活性化した H₂、H₂O を照射し効果を調べた。結果として、Ar/CO₂/CH₄ プラズマにより CH₃COO が吸着物として生成することが分かった。また、CH₃COO に活性化した H₂O を作用させることにより、CH₃CHO に還元されることが分かった。反応経路として、振動励起 CH₄ が Cu へ CH₃ として吸着し、それと振動励起 CO₂ が反応したと考えられる。また、振動励起 CO₂ と ZnO の O²⁻ との反応で生成した CO₃²⁻ と Cu に吸着している CH₃ との反応についても考えることができる。しかし、振動励起 CH₄ と CO₃²⁻ の反応パスは見られず、Cu への CH₃ の吸着が重要であることが分かった。また、CH₃COO の CH₃CHO の還元においては、表面吸着 H との反応であり、表面吸着種同士の反応により生成していることが分かった。これにより、CH₄ を含む反応では初期反応は、Cu に対して振動励起された CH₄ の吸着が起点となり、中間体の最終的な吸着は ZnO 上で起こることが判明した。そのため、Cu/ZnO 系触媒においては、CH₄ の吸着サイトとしての金属 Cu と中間体吸着サイトとしての ZnO 表面が触媒設計としては好ましいと言える。

第3章「*in situ* TIR 分光分析による CO₂ の水素化反応解析」では、プラズマ照射中の *in situ* 評価により、ZnO 上での CO₂ から CH₃OH への変換において、反応中間体生成の表面反応

機構の解明を目的とした。第 2 章の研究で、Cu 上だけではなく、ZnO 表面でも種々の反応、吸着が起こっていることが分かった。これは、プラズマ触媒プロセスの触媒として、初期吸着サイトとして機能する金属表面だけでなく、担持体としての役割を持つ ZnO も重要であることを示唆している。そこで、ZnO 表面でのプラズマ触媒反応の反応メカニズムを解明するために、*in situ* TIR 分光分析を用いて、評価、検証を行った。

ZnO 上に作用するプラズマの効果により、表面に吸着する化学種を *in situ* TIR 分光分析により評価し、文献および DFT 計算により帰属を行った。プラズマは、Ar/H₂ と Ar/H₂/CO₂ を DBD により発生させ、ZnO に作用させた。その結果、活性化した H₂ の効果により、ZnO 表面へのダングリングボンドの形成と H 吸着と、そこに作用する振動励起 CO₂ の反応により、CO₃²⁻、HCOO、HCO、H₂CO が生成することが分かった。活性化した H₂ で形成されるダングリングボンドと H 吸着のピークは、Ar 雰囲気では減少するため、反応性が高いと考えられる。また、HCOO、HCO、H₂CO は Ar/H₂/CO₂ プラズマ停止後の Ar 雰囲気において増加したことから、気相からの直接反応だけではなく、表面吸着種同士の反応も混在していることが示唆された。今回得られた知見は、第 2 章の *in situ* Raman 分光分析からは得られなかった振動情報に基づくものであり、TIR 分光分析と Raman 分光分析の相互補完関係を生かした結果となる。今回得た知見は、ZnO だけでも触媒として機能し、プラズマ作用特有の表面反応であることが分かった。第 2 章の成果とともに考えると、Cu と ZnO の機能を分けて評価でき、且つそれぞれがプラズマ触媒プロセスに有用であることが分かった。

第 4 章「DFT による反応経路解析」では、第 2 章、第 3 章で行った吸着化学種の振動解析とは別に、ポテンシャルエネルギーの観点から反応機構を解明することを目的とした。ポテンシャルエネルギーから吸着エネルギーを算出し、安定性について考察することにより、第 2 章、第 3 章での考察を量子化学計算から検証した。

また、表面反応における官能基の構造変化についても、ポテンシャルエネルギーの変化か

ら検証し、中間生成物として吸着している構造の理由について考察した。

今回の研究は、CO₂ の還元と、CO₂ と CH₄ の反応に着目しているため、酸化数より候補物質を挙げ、DFT 計算を行った。各構造のポテンシャルエネルギーより吸着エネルギーを算出した結果、CO は吸着エネルギーが約 56 kJ/mol と小さいため、生成しても離脱しやすく反応に寄与しないことが分かり、実験結果からも同様のことが言える。一方、中間体としての目的物質である HCOO や CH₃COO からの還元生成物である H₂CO や CH₃CHO については、約 100 kJ/mol と極端に吸着しやすい構造ではないが、今回検出できたのは、プラズマ照射中の *in situ* 計測であったからと考えられる。

さらに、振動励起 CO₂ と ZnO の吸着 H の反応による HCOO の生成においては、C と H の結合の後に、単座配位を経て二座配位に構造変化する反応経路であることが分かり、第 3 章で示した振動励起 CO₂ と ZnO 吸着 H の反応機構の考察は、DFT 計算からもサポートできると言える。また、炭素数 C1 に応じた吸着種の反応エネルギーより反応経路を考察し、プラズマ特有の反応経路の同定とし、この結果は第 3 章の実験結果からの考察をサポートされる結論であることがわかった。

第 4 章での量子化学計算からの検証を通して、実験データおよび考察をサポートした。

これにより、プラズマ触媒プロセスにおける運転条件の最適化や触媒設計指針構築がより精度良く実現できることになることが推察される。

5.2 展望

・定量的な考察の必要性

本研究では、プラズマ触媒プロセスにおける触媒表面反応の定性的な面に着目し、反応機構を明らかにした。一方、今後触媒性能やプロセスの優位性を検証するために、生成物の定量的な評価が必要になる。そこで、今回の研究で使用した、*in situ* TIR 分光分析や *in*

in situ Raman 分光分析の反応容器に四重極質量分析計(quadrupole mass spectrometer: QMS)を直接接続し、オペランドの状態で気相生成物を定量評価することが必要になってくる。

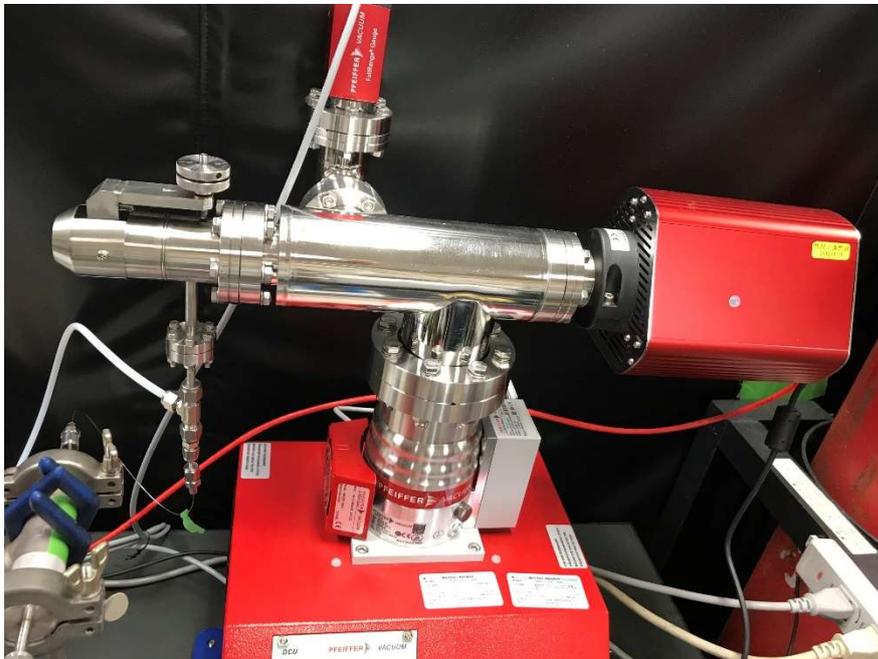


Fig. 1. QMS for operando measurement with *in situ* TIR spectroscopy and Raman spectroscopy

- ・プラズマ照射中の触媒自体の評価の必要性

本研究では、プラズマ照射中に *in situ* 分光分析できる Raman 分光分析装置、TIR 分光分析を開発し、反応機構を解明した。しかし、これらの手法は表面官能基の分析が主であり、一部触媒表面、骨格に関する情報も得られるが、表面官能基について得られる情報に比べて圧倒的に少ない状況である。そこで、我々は現在、プラズマ照射中の触媒自体の変化を検証するために、プラズマ照射中の X 線回折(X-ray diffraction: XRD)分析が可能な *in situ* XRD システムの開発を行い、検証を開始している。プラズマ照射中の XRD 分析の様子を Fig.2 に示す。プラズマ照射中の表面官能基だけでなく、触媒自体の状態も評価できるため触媒に着目した考察が可能となり、より有用な触媒設計が可能となる。



Fig. 2. *In situ* XRD during plasma irradiation

謝辞

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたり、非常に多くの方々にご協力いただきました。ここに、皆様へ心からの感謝を申し上げます。

本研究の指導教授として、本研究の遂行並びに本論文の作成にあたり、終始懇切丁寧なご指導、ご助言及びご鞭撻を賜りました東京工業大学 工学院 機械系 野崎教授に心から感謝の意を表します。

本論文の審査の労をお取りいただいた東京工業大学 工学院 機械系 平田敦教授、伏信一慶教授、齊藤卓志准教授、赤坂大樹准教授に心より感謝を申し上げます。

また、野崎研究室の学生の方々には東京工業大学での研究生生活を送る上で多大なるご協力を賜りました。深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり AGC 株式会社でともに仕事を行う上司、先輩、同僚、後輩の皆様にも多くのご協力を賜りました。社会人ドクターとしての研究の機会を与えてくださり、本研究の遂行にあたり、多くのご助言を賜った AGC 株式会社 技術本部 先端基盤研究所 フェロー 林泰夫氏に心から感謝の意を表します。本研究における DFT 計算に関し、多くの議論の機会を設けてくださり、貴重なご助言を賜りました今村穰氏に厚く御礼申し上げます。本論文の執筆にあたり、多くの有益なご助言と励ましの言葉を賜りました井川信彰氏、宮坂聡史氏、小高秀文氏に深く感謝を申し上げます。本研究の実験、分析を進めるにあたり、多大なご協力を賜りました中尾圭介氏、小林達也氏、橋本真成氏に厚く御礼申し上げます。

最後に、私が社会人として博士課程に進学して、仕事と研究に臨む意思を尊重し、いつも応援してくれた家族に心からの感謝を表し、謝辞といたします。

2021 年 8 月