

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	プラズマと触媒の複合反応を利用したCO2水素化反応に関する基礎研究
Title(English)	
著者(和文)	李鳴
Author(English)	Ming Li
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12894号, 授与年月日:2024年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野崎 智洋,末包 哲也,齊藤 卓志,笹部 崇,長澤 剛
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12894号, Conferred date:2024/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

プラズマと触媒の複合反応を利用した CO<sub>2</sub> 水素化  
反応に関する基礎研究

李鳴

指導教員：野崎 智洋 教授

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究の背景.....	1
1.1.1 地球温暖化問題の現状と課題.....	1
1.1.2 CO <sub>2</sub> 排出削減技術の重要性.....	2
1.2 CO <sub>2</sub> の有効利用技術.....	2
1.2.1 CCU (Carbon Capture and Utilization) の概念.....	2
1.2.2 CO <sub>2</sub> 水素化反応の意義と課題.....	3
1.3 触媒反応の基本原則と CO <sub>2</sub> 水素化への適用.....	5
1.3.1 触媒反応の基礎.....	5
1.3.2 CO <sub>2</sub> 水素化反応に用いられる触媒.....	5
1.3.2.1 金属系触媒.....	5
1.3.2.2 酸化物系触媒.....	6
1.3.3 触媒反応における CO <sub>2</sub> 活性化メカニズム.....	6
1.4 プラズマ技術の概要と応用.....	7
1.4.1 プラズマの基本特性.....	7
1.4.2 非平衡プラズマ.....	8
1.4.3 非平衡プラズマの化学反応への応用.....	9

1.4.3.1 誘電体バリア放電 (DBD) .....	9
1.4.3.2 グライディングアーク放電 (GAD) .....	10
1.4.3.3 DBD と GAD における CO <sub>2</sub> 水素化の違い .....	11
1.4.4 DBD と GAD における CO <sub>2</sub> 水素化の課題 .....	12
1.5 プラズマと触媒の複合反応システム .....	12
1.5.1 CO <sub>2</sub> 水素化におけるプラズマ触媒の利点 .....	13
1.5.2 既存研究の課題と限界 .....	13
1.6 本研究の目的 .....	14
1.7 論文構成 .....	14
1.8 参考文献 .....	15
第 2 章 誘電体バリア放電による Ni 合金触媒のスクリーニング .....	20
2.1 要旨 .....	20
2.2 序言 .....	20
2.3 触媒の組成 .....	21
2.4 実験方法 .....	23
2.4.1 Packed bed における DBD 反応器の構築 .....	23
2.4.2 <i>In-situ</i> TIR 測定システムの構築 .....	24
2.5 Packed bed で触媒性能を評価 .....	25

2.6 <i>In-situ</i> TIR で触媒挙動を確認.....	28
2.7 まとめ.....	29
2.8 参考文献.....	30
第3章 グライディングアーク放電によるプラズマ触媒反応の促進効果.....	33
3.1 要旨.....	33
3.2 序言.....	33
3.3 実験方法.....	35
3.3.1 触媒調製.....	35
3.3.2 実験システムと条件.....	35
3.4 実験結果と考察.....	37
3.4.1 GAD の電圧および電流波形分析.....	37
3.4.2 CO <sub>2</sub> 水素化反応.....	42
3.5 結論.....	54
3.6 参考文献.....	55
第4章 結論.....	59
付録.....	60
謝辞.....	69

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

本章では、CO<sub>2</sub>転換における再生可能エネルギーを利用したプラズマへの期待と、その中で本研究が果たす役割に関して述べる。

1 節では CO<sub>2</sub> の削減の重要性に関して述べる。2 節では本研究で研究対象としている CO<sub>2</sub> 水素化に関して述べる、3 節では、CO<sub>2</sub> 水素化を促進する触媒に関して述べる。4 節では本研究で使用した二種類のプラズマに関して述べる。5 節ではプラズマ触媒の先行研究と課題に関して述べる。6 節では本研究で明らかにする内容を述べ、また本論文の構成を説明する。

### 1.1.1 地球温暖化問題の現状と課題

地球温暖化は 21 世紀において最も重要な環境問題である。産業革命以降、人類の経済活動拡大に伴い、大気中の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 濃度は急激に増加している。気候変動に関する政府間パネル (IPCC) の第 6 次評価報告書によると、2019 年の大気中 CO<sub>2</sub> 濃度は約 410 ppm に達し、過去 80 万年間で最高レベルを記録した[1]。この上昇は主に化石燃料の燃焼、森林伐採、セメント生産などの人間活動に起因する。

CO<sub>2</sub> をはじめとする温室効果ガスの増加は、地球の平均気温上昇を引き起こしている。IPCC の報告によれば、産業革命前と比較して、2011 年から 2020 年の間に地球の平均気温は約 1.09 °C 上昇した[1]。この温暖化傾向は、極端な気象現象の増加、海面上昇、生態系の変化、農業生産への影響など、広範囲にわたる環境問題を引き起こしている。

これらの問題に対処するため、CO<sub>2</sub> 排出量の削減は急務である。各国は、自国の状況に応じて温室効果ガス削減目標 (NDC) を設定し、その達成に向けて取り組んでいる。例えば、日本は 2030 年度に 2013 年度比で 46% の温室効果ガス削減を目指し、2050 年までにカーボンニュートラルを実現する目標を掲げている[2]。

また、2015 年に国連で採択された「持続可能な開発目標 (SDGs)」の中でも、気候変動対策は重要な位置を占めている。特に目標 13「気候変動に具体的

な対策を」は、気候変動とその影響に立ち向かうための緊急策を求めている。これは、気候変動問題が単なる環境問題ではなく、持続可能な社会の実現に向けた包括的な課題であることを示している。このような国際的な取り組みの中で、CO<sub>2</sub>排出量削減技術の開発と実装が非常に期待されている[3]。

### 1.1.2 CO<sub>2</sub> 排出削減技術の重要性

CO<sub>2</sub>排出削減は地球温暖化対策の中核を成す重要課題であり、様々な技術的アプローチが開発・実装されてきた。既存のCO<sub>2</sub>削減技術には、エネルギー効率の改善、再生可能エネルギーの導入、原子力発電、燃料転換、炭素回収・貯留（CCS）、森林保全と植林、省エネルギー技術、CO<sub>2</sub>の有効利用（CCU）などが挙げられる。これらの技術は、それぞれ固有の利点と課題を持ち、単一の技術ではなく、複数の技術を組み合わせた総合的なアプローチが必要とされる[4][5][6]。

しかし、既存のCO<sub>2</sub>削減技術は様々な技術的課題や限界に直面している。具体的には、高コスト、エネルギー密度と間欠性の問題、技術的成熟度の不足、インフラストラクチャーの制約、資源の制約、スケーラビリティの問題、エネルギー効率の限界、副次的環境影響、社会的受容性の問題、長期的な持続可能性への疑問などが挙げられる[7][8][9][10]。

これらの課題を克服し、効果的かつ持続可能なCO<sub>2</sub>削減を実現するためには、技術革新だけでなく、政策的支援、経済的インセンティブ、社会システムの変革など、多面的なアプローチが必要である。また、複数の技術を適切に組み合わせ、相互補完的に活用していくことが重要である。

このような背景のもと、新たなCO<sub>2</sub>削減技術の開発と既存技術の改善が継続的に求められている。本研究で焦点を当てるCO<sub>2</sub>の有効利用技術、特にプラズマと触媒を組み合わせたCO<sub>2</sub>水素化反応は、これらの課題に対する新たなアプローチとして期待されている。

## 1.2 CO<sub>2</sub> の有効利用技術

### 1.2.1 CCU（Carbon Capture and Utilization）の概念

CCUは、CO<sub>2</sub>を資源として活用し、有用な製品や材料に変換する技術である。この概念は、CO<sub>2</sub>排出量の削減と資源の有効利用を両立させ、持続可能な社会

の実現に貢献する重要なアプローチである[11]。主な利点に、CO<sub>2</sub>排出量の削減、資源の有効活用、経済的価値の創出、およびエネルギー貯蔵への応用が挙げられる。この利点について、より詳細に述べれば、まず、CO<sub>2</sub>の回収・利用は、大気中へのCO<sub>2</sub>放出抑制を促し、化石資源の使用量を削減につながる。また、CO<sub>2</sub>の有価値製品への変換は経済的インセンティブを生み出し、再生可能エネルギーの余剰電力を用いたCO<sub>2</sub>の燃料化は間接的なエネルギー貯蔵を可能にする[12]。

CCUは主に化学的転換法と生物学的転換法の二つの主要アプローチがある。化学的転換法では、CO<sub>2</sub>の水素化反応[13]、電気化学的還元[14]、人工光合成[15]などが研究されている。CO<sub>2</sub>の水素化反応は、メタノールやメタンなどの有用化合物を生成し、本研究の主要テーマである。電気化学的還元には、CO<sub>2</sub>の電解還元、固体酸化物電解セルによる還元、光電気化学的還元がある。人工光合成は太陽光エネルギーを利用してCO<sub>2</sub>を有機化合物に変換する。これらの転換法の課題に、高い活性化エネルギー、選択性の制御、触媒の開発、エネルギー効率の向上などが挙げられる。生物学的転換法は、微生物や藻類を利用してCO<sub>2</sub>を有機物に変換する技術である[16][17]。具体的な技術としては、微細藻類によるバイオ燃料生産、シアノバクテリアによる化学品生産、メタン生成古細菌によるメタン生産、酢酸生成細菌によるアセテート生産などが挙げられる。この方法は常温・常圧で反応が進行し、太陽光エネルギーを直接利用できる利点がある一方、反応速度が遅く、大規模化が難しいなどの課題がある。本研究で焦点を当てるプラズマと触媒を組み合わせたCO<sub>2</sub>水素化反応は、これらの既存技術の課題を克服し、より効率的かつ選択的なCO<sub>2</sub>転換を実現する可能性を持つ新しいアプローチである。

### 1.2.2 CO<sub>2</sub>水素化反応の意義と課題

Fig.1.1にCO<sub>2</sub>の水素化反応と関連プロセスを示す。CO<sub>2</sub>水素化反応は、環境に優しい再生可能エネルギー源（太陽光、風力、水力など）を活用しつつ、CO<sub>2</sub>を有用な化学品や燃料に変換する重要な技術である。主な反応経路と生成物は以下の通りである：

サバティエ反応：CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>からメタン（CH<sub>4</sub>）を生成。

逆水性ガスシフト反応（RWGS）：CO<sub>2</sub>からCOへの変換。

メタノール合成：CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>からメタノール（CH<sub>3</sub>OH）を生成。

ジメチルエーテル (DME) 合成：メタノールから脱水して DME を生成。  
 フィッシャー・トロプシュ (FT) 合成：CO と H<sub>2</sub> から炭化水素類を生成。  
 直接 CO<sub>2</sub> 水素化：CO<sub>2</sub> から直接炭化水素類 (オレフィン, LPG, ガソリン, 芳香族など) を合成

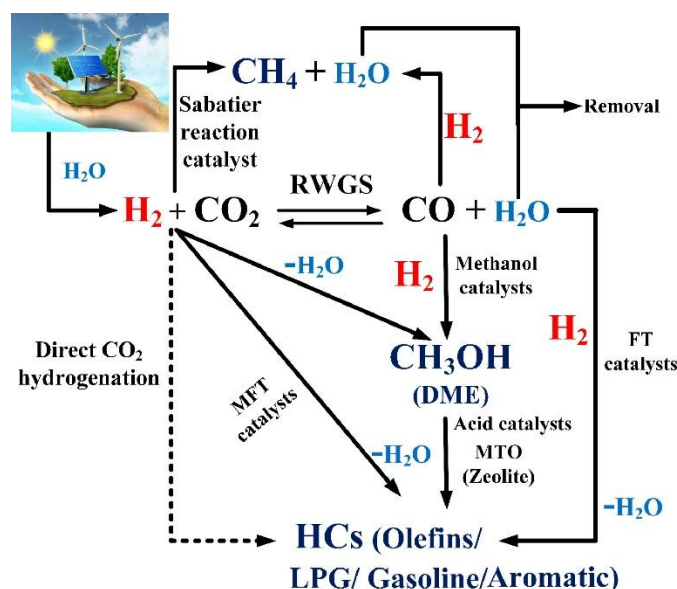


Fig.1.1 CO<sub>2</sub> 水素化プログラムの概略図[18]

しかし、CO<sub>2</sub> 水素化反応の実用化には依然として多くの課題が存在する。第一に、反応における高い活性化エネルギーに起因する効率的な反応進行の困難さがあり、高温・高圧条件や高性能触媒の必要性が指摘されている。第二に、反応の選択性制御が挙げられ、目的生成物以外の副生成物の生成を抑制するための反応条件の最適化や高度な触媒設計が求められている。第三に、再生可能エネルギーを用いた水素製造のコスト高が経済性の面で障壁となっている。第四に、実験室レベルから工業規模へのスケールアップに伴う熱・物質移動の問題や触媒劣化などの工学的課題が存在する[18]。

これらの課題に対処するため、新規触媒の開発、反応条件の最適化、プロセス工学的アプローチなど、多面的な研究が進められている。本研究で焦点を当てるプラズマと触媒を組み合わせたアプローチは、これらの課題の一部を解決し、より効率的かつ選択的な CO<sub>2</sub> 水素化反応を実現する可能性を持つ新しい技術である。CO<sub>2</sub> 水素化反応における触媒反応の基本原理については次節で詳しく解説する。触媒技術は、CO<sub>2</sub> 水素化反応の効率向上と選択性制御において中

心的な役割を果たすため、その理解は本研究の基盤となる重要な要素である。

## 1.3 触媒反応の基本原則と CO<sub>2</sub> 水素化への適用

### 1.3.1 触媒反応の基礎

触媒反応は、触媒を用いて反応を促進する現象である。触媒は反応の活性化エネルギーを低下させることで反応速度を向上させるが、反応の前後で消費されることはない。この特性により、触媒は化学プロセスの効率化や選択性の向上に重要な役割を果たしている。触媒反応のメカニズムは、一般的に以下のステップで進行する：

1. 反応物の吸着：反応物が触媒表面に吸着する。
2. 表面反応：触媒表面上で反応物が活性化され、反応が進行する。
3. 生成物の脱離：生成物が触媒表面から離れる。

これらのステップが繰り返されることで、触媒上で反応サイクルが形成される。触媒反応の効率は、各ステップの速度と全体のバランスに依存する[19]。

触媒の種類は多岐にわたり、均一系触媒と不均一系触媒に大別される。均一系触媒は反応物と同じ相（通常は液相）であり、不均一系触媒は反応物とは異なる相（通常は固相）である。CO<sub>2</sub> 水素化反応においては、主に不均一系触媒が用いられている。

### 1.3.2 CO<sub>2</sub> 水素化反応に用いられる触媒

CO<sub>2</sub> 水素化反応には、様々な触媒が研究・開発されている。これらの触媒は、目的生成物や反応条件によって適切に選択される必要がある。以下、主要な触媒について詳述する。

#### 1.3.2.1 金属系触媒

金属系触媒は、CO<sub>2</sub> 水素化反応において広く用いられている。主な金属系触媒には、ニッケル (Ni)，銅 (Cu)，鉄 (Fe)，コバルト (Co)，貴金属 (Ru, Rh, Pd, Pt) などが挙げられる[20]。ニッケル触媒は、特に CO<sub>2</sub> のメタン化反応（サバティエ反応）に高い活性を示す。また、ニッケルは比較的安価

で、高い活性を持つため、工業的にも広く利用されている。しかし、高温での炭素析出による触媒劣化が課題となっている[21]。銅触媒は、CO<sub>2</sub>のメタノール合成に適しており、特に ZnO や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との複合触媒として用いられる。Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は、工業的なメタノール合成プロセスで広く利用されている[22]。鉄触媒は、逆水性ガスシフト反応（RWGS）やフィッシャー・トロプシユ合成と組み合わせた CO<sub>2</sub> からの炭化水素合成に用いられる。鉄は安価で豊富に存在するため、大規模プロセスへの適用が期待されている[23]。貴金属触媒は、高い活性と選択性を示す。特に、ルテニウム（Ru）は CO<sub>2</sub>メタン化に高い活性を示し、ニッケル触媒の代替として研究されている[24]。一方で高コストが課題である。

### 1.3.2.2 酸化物系触媒

酸化物系触媒は、金属酸化物単独または複合酸化物として用いられる。これらの触媒は、高い熱安定性や特異的な電子構造を持つことから、CO<sub>2</sub>水素化反応において重要な役割を果たす。セリア（CeO<sub>2</sub>）は、その酸素貯蔵能力と酸化還元特性から、CO<sub>2</sub>活性化に有効な触媒として注目されている[25]。ペロブスカイト型酸化物（ABO<sub>3</sub>）は、その構造の柔軟性と多様な元素置換が可能であることから、CO<sub>2</sub>水素化反応用の触媒として研究が進められている。LaCoO<sub>3</sub>やLaNiO<sub>3</sub>などが代表的な例である[26]。スピネル型酸化物（AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）も、CO<sub>2</sub>水素化反応に有効な触媒として研究されている。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などが、高い活性と安定性を示すことが報告されている[27]。

これらの酸化物系触媒は、単独で用いられるだけでなく、金属触媒の担体としても重要な役割を果たす。担体は、触媒の分散性、安定性、反応性に大きな影響を与える[20]。

### 1.3.3 触媒反応における CO<sub>2</sub>活性化メカニズム

CO<sub>2</sub>水素化反応における最も重要なステップの一つは、CO<sub>2</sub>の活性化である。CO<sub>2</sub>分子は非常に安定であるため、その活性化には大きなエネルギーが必要となる。触媒は、この CO<sub>2</sub>活性化のエネルギー障壁を低下させる重要な役割を果たす。CO<sub>2</sub>の活性化メカニズムは、触媒の種類や反応条件によって異なるが、一般的に以下のようなパスウェイが提案されている：

解離吸着：CO<sub>2</sub>が触媒表面で解離し、COとOに分かれる。このメカニズムは主に金属表面で観察される[28]。

炭酸塩形成：CO<sub>2</sub>が触媒表面の酸素と反応して炭酸塩を形成する。これは主に酸化物表面で観察される[29]。

ギ酸塩中間体形成：CO<sub>2</sub>が水素と反応してギ酸塩中間体を形成する。このメカニズムはメタノール合成などで重要とされる[30]。

酸素欠陥との相互作用：還元された酸化物触媒の酸素欠陥サイトがCO<sub>2</sub>を活性化する。セリアなどの還元性酸化物で観察される[25]。

これらの活性化メカニズムの理解は、より効果的な触媒の探索に不可欠である。特に、CO<sub>2</sub>の吸着強度と解離のバランス、水素の解離吸着との相互作用、中間体の安定性などが、触媒性能に大きな影響を与える。なお、CO<sub>2</sub>活性化後の水素化過程も重要である。活性化されたCO<sub>2</sub>種と吸着水素との反応経路や、生成物の脱離過程なども、触媒の選択性や活性に大きく影響する。

## 1.4 プラズマ技術の概要と応用

### 1.4.1 プラズマの基本特性

プラズマは、物質の第四の状態と呼ばれ、気体が高いエネルギーを受けて電離した状態を指す。これにより、電子、イオン、ラジカル、励起種、中性種、および紫外線から赤外線までの範囲の光子を含む高反応性環境が作り出され、通常の熱化学反応では起こりにくい反応を可能にする。

プラズマは、その生成方法や特性に基づいて複数の種類に分類される。CO<sub>2</sub>水素化反応に関連する主なプラズマ種には熱プラズマと非平衡プラズマがある。熱プラズマは、数千度以上の高温で電子、イオン、中性粒子がほぼ熱平衡状態にあり、アーク放電やプラズマトーチで生成される。一方、非平衡プラズマは気体温度が比較的低温（室温～数百度）だが電子温度が高い非平衡状態にあり、グロー放電、誘電体バリア放電、マイクロ波放電などで生成される。また、プラズマの挙動は圧力に関与し、大気圧プラズマは大気圧下で生成され、プロセスの連続化や大規模化に適している。低圧プラズマは減圧下で生成され、高い制御性と均一性を特徴とする。

## 1.4.2 非平衡プラズマ

プラズマ中のエネルギー流れと非平衡状態の形成過程は、プラズマを用いた  $\text{CO}_2$  の化学反応の理解に不可欠である。Fig.1.2 はプラズマ中の  $\text{CO}_2$  のエネルギー交換プロセスの概略図を示す。プラズマが高電場で生成されると、非平衡状態が形成される。この状態では、エネルギーは最初に電磁場から電子に伝達され、重いイオンにはあまり伝わらない。その結果、電子温度 ( $T_e$ ) が非常に高くなる一方、イオン温度 ( $T_i$ ) は比較的低下する。エネルギーは電子から重粒子へと流れるが、各自由度 (振動、回転、並進) への緩和速度が異なる。特に、振動エネルギーの並進エネルギーへの緩和 (VT 緩和) に時間がかかるため、振動温度 ( $T_{\text{vib}}$ ) がガス温度 ( $T_{\text{gas}}$ ) より高くなる。 $\text{CO}_2$  分子の場合、非対称伸縮振動モード ( $\nu_1$ ) と結合した曲げおよび対称振動モード ( $\nu_2$ ) では緩和過程の速度が異なり、 $\nu_1 > \nu_2$  となる。一方、回転エネルギーの並進エネルギーへの緩和 (RT 緩和) は非常に速いため、回転温度 ( $T_{\text{rot}}$ ) はほぼガス温度と等しくなる[31][32]。

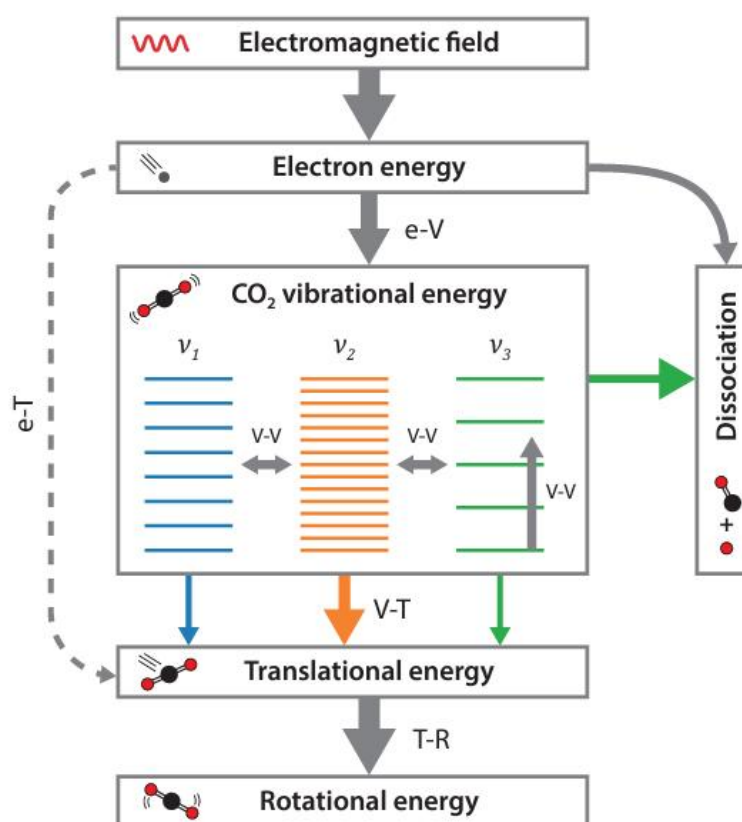


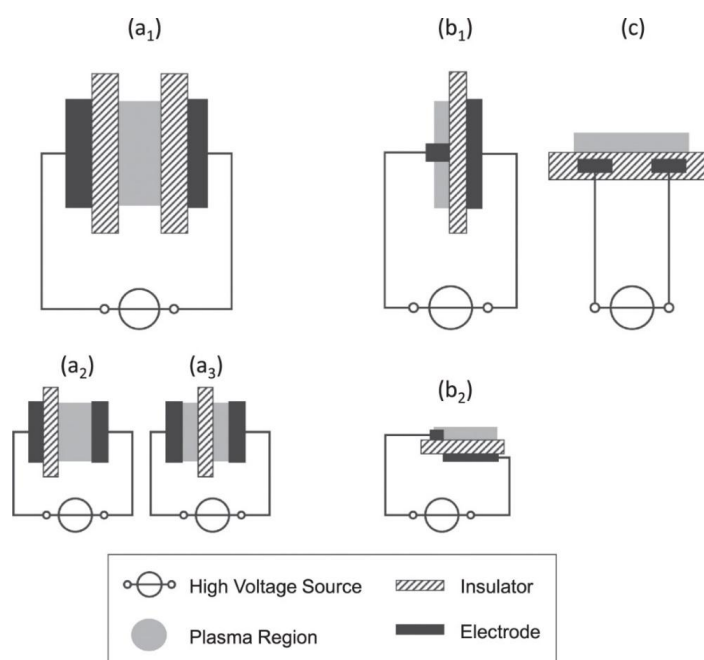
Fig.1.2 プラズマ中の  $\text{CO}_2$  のエネルギー交換プロセスの概略図[32]

この非平衡状態が生じる主な理由は、電子と重粒子の質量差によりエネルギーが電子に優先的に分配されること、振動エネルギーの並進エネルギーへの緩和が比較的遅いこと、CO<sub>2</sub>分子の異なる振動モード間で緩和速度が異なること、そして回転-並進緩和が非常に速いことにある。これらの要因により、非熱プラズマでは一般的に  $T_e > T_{vib} (T_3 > T_{12}) > T_{rot} \approx T_i \approx T_{gas}$  という温度階層が形成される。この非平衡状態は、特定のエネルギーチャネル（例えば振動励起）に選択的にエネルギーを注入することを可能にし、CO<sub>2</sub>の効率的な振動励起など、様々な応用につながる重要な特性となっている。

### 1.4.3 非平衡プラズマの化学反応への応用

#### 1.4.3.1 誘電体バリア放電 (DBD)

DBDは、Fig.1.3の図に示すように少なくとも一方の電極が誘電体で覆われた電極間で生成されるプラズマであり、現在のプラズマ触媒分野における主な研究対象である。



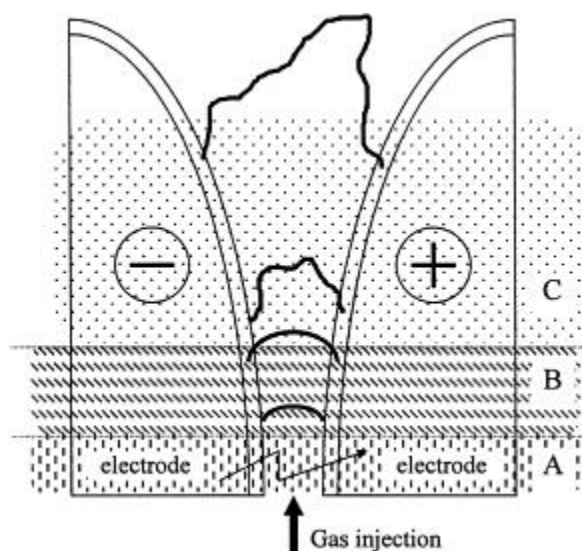
**Fig.1.3 DBD** の基本的な平面構成： (a) 容積 DBD (1-対称型, 2-非対称型, 3-浮遊誘電体)； (b) 表面 DBD (1-対称型, 2-非対称型「アクチュエータ」設計)； (c) 共面放電[33]。

この放電形式の採用理由としては、大気圧下での安定な放電が挙げられる。誘電体が電極を保護し、アーク放電への移行を防ぐことで、大気圧環境下でも安定したプラズマを維持できる。また、DBDは低温プラズマを生成するため、ガス温度が低く保たれ、熱に弱い物質の処理にも適している。さらに、均一な放電が特徴的で、微小放電の集合体として均質なプラズマを形成できる。

加えて、短時間の放電により高エネルギーの電子を生成できる点も重要な特徴である。これらの特徴により、DBDはオゾン生成、排ガス処理、表面改質など、様々な分野で応用されている。CO<sub>2</sub>水素化反応においても、DBDの活用が期待されており、特に触媒との組み合わせによる相乗効果が注目されている。

#### 1.4.3.2 グライディングアーク放電 (GAD)

GADは、発散型の電極間で生成される非平衡プラズマの一種である。GADは、高いエネルギー密度と非平衡プラズマの特性を併せ持つ独特のプラズマ生成技術であり、大気圧下で安定に動作し、連続処理が可能という利点を有する。また、プラズマが電極に沿って移動するため、比較的広い領域で反応が進行する特徴がある。さらに、Fig.1.4に示すように高温のアーク部分と低温の後流部分が共存することで、多様な反応場を提供し、高い反応性を示す。



**Fig.1.4** グライディングアーク発生 の段階: (A) ガスの分解, (B) アーク放電段階, (C) 非平衡プラズマ段階[34]。

これらの特徴により、GADは有機物の分解、ガス改質、ナノ材料合成など、幅広い応用分野で研究されている。特にCO<sub>2</sub>水素化反応においては、GADの高いエネルギー密度と反応性を活用した研究が進展しており、効率的なCO<sub>2</sub>変換プロセスの開発に向けて期待が寄せられている。

#### 1.4.3.3 DBD と GAD における CO<sub>2</sub> 水素化の違い

DBD と GAD は、CO<sub>2</sub> 水素化に用いられる代表的なプラズマ源であるが、その特性は大きく異なる。Fig.1.5 に示すのは、DBD、マイクロ波 (MW)、およびグライディングアーク (GA) 放電の E/N 領域における CO<sub>2</sub> 励起状態へのエネルギー分布である。E/N は還元電界と呼ばれ、電場強度 E と粒子数密度 N の比で表される重要なパラメータである。この値によって、プラズマ中の電子エネルギー分布関数 (EEDF) が決定され、結果として CO<sub>2</sub> 分子の励起状態への選択性が変化する [35]。

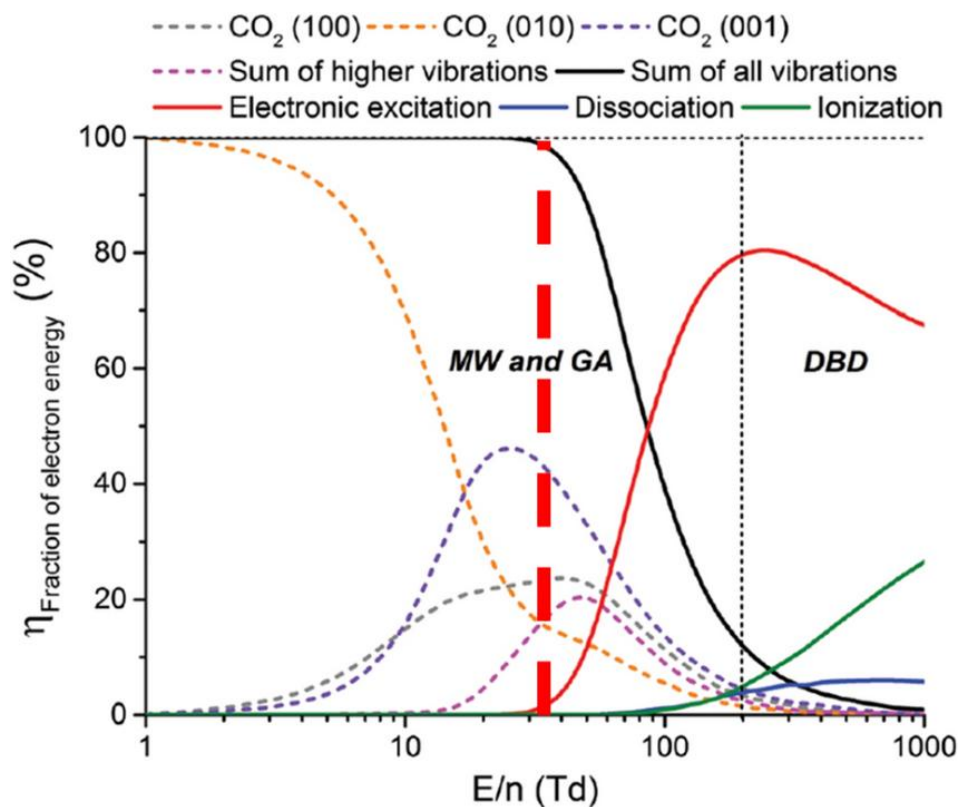


Fig.1.5 DBD と GAD の E/N 領域における CO<sub>2</sub> の励起状態へのエネルギー分布 [37]。

DBD は比較的高い E/N 領域（通常 100-200 Td）で動作し、主に電子衝突による直接解離や電子励起が支配的となる。Fig.1.5 から分かるように、DBD の E/N 領域では電子励起や電離のエネルギー分率が高く、振動励起の割合は比較的低い。これは、DBD において高エネルギー電子が多数存在することを示している。一方、GAD は低い E/N 領域（通常 10-50 Td）で動作し、振動励起が主要なエネルギー移行経路となる。Fig.1.5 では、GAD の E/N 領域において振動励起へのエネルギー分配が顕著に高くなっていることが確認できる。本研究の第 3 章で使用した GAD の換算電界強度の位置付けを明確にするため、我々はオシロスコープを用いて GAD 発生時の電極間電圧を測定した。この測定結果から、電場強度の具体的な値を直接決定することは困難であったが、電圧の最大値と最小値から電場強度の範囲を推測することが可能となった。この推定された電場強度の範囲を、Fig.1.5 の赤色の破線の左側に示している。

#### 1.4.4 DBD と GAD における CO<sub>2</sub> 水素化の課題

触媒を用いない場合、DBD と GAD はそれぞれ異なる課題に直面する。DBD は高い E/N により電子温度が高くなるが、電子密度が低いため、エネルギー効率と CO<sub>2</sub> 転換率が低くなる傾向がある。これは、高エネルギー電子による直接解離が主要な反応経路となるためである。一方、GAD は電子温度が比較的低いものの、電子密度が高いため CO<sub>2</sub> の水素化する際に必要な振動励起に有利である。しかし、GAD の高いガス温度は振動励起の緩和（焼入れ）を促進し、振動エネルギーを効率的に CO<sub>2</sub> 解離に利用することを難しくする[36]。これらの課題に対処するため、DBD と GAD に触媒を併用する研究が進められている。

### 1.5 プラズマと触媒の複合反応システム

プラズマと触媒を組み合わせた複合反応システムは、両者の長所を活かしつつ短所を補完することで、CO<sub>2</sub> 水素化反応の効率と選択性を向上させる可能性を持つ。この相互作用は、プラズマ中の活性種と触媒表面との間で生じる複雑な物理化学プロセスであり、主に以下の要素から構成される：プラズマ中の高エネルギー電子や活性種が触媒表面に衝突することで、触媒表面の電子状態が変化し、活性サイトが生成される。また、プラズマによる表面クリーニング効

果や、ナノ構造の形成なども触媒活性の向上に寄与する。一方、触媒の存在がプラズマの電場分布や放電特性に影響を与え、活性種の生成や分布を変化させる。また、触媒表面はプラズマ中で生成された反応中間体を吸着・安定化し、さらなる反応を促進する。熱的には、プラズマによる局所的な加熱が触媒活性を向上させつつ、触媒が熱散逸を促進してプラズマの熱的安定性を向上させる[38]。これらの複雑な相互作用により、従来の熱触媒反応やプラズマ単独の反応とは異なる反応経路や効率が実現され、CO<sub>2</sub>転換プロセスの性能向上が期待される。

### 1.5.1 CO<sub>2</sub>水素化におけるプラズマ触媒の利点

プラズマ触媒は、CO<sub>2</sub>水素化反応の効率と選択性を大幅に向上させる可能性を示している。この手法の主な利点として、CO<sub>2</sub>活性化の促進、水素の活性化、反応選択性の向上、低温での反応促進、エネルギー効率の向上、および触媒性能の向上が挙げられる。プラズマ中の高エネルギー粒子がCO<sub>2</sub>と水素分子を活性化し、触媒表面での反応を促進する[39]。一方、プラズマと触媒の相互作用により特定の反応中間体が安定化され、目的生成物への選択性が向上する[40]。さらに、プラズマの非平衡性を利用することで、低温でも効率的な反応が可能となり、触媒の焼結や炭素析出などの問題も軽減される。プラズマエネルギーの効率的な利用と触媒表面の連続的な活性化により、全体のエネルギー効率と触媒性能が向上する[41]。これらの相乗効果により、プラズマ触媒は従来の方法と比較して、より効率的かつ選択的なCO<sub>2</sub>水素化反応プロセスの実現を可能にする。

### 1.5.2 既存研究の課題と限界

プラズマ触媒に関する研究は着実に進展しているが、依然として多くの課題と限界が存在する。当研究室の先行研究により、DBDがPd触媒におけるCO<sub>2</sub>の転換を促進することが明らかになった[42]。この現象の背景には、DBDによるCO<sub>2</sub>の振動励起が活性化エネルギーを低減させる効果があると考えられる。しかしながら、このメカニズムの詳細な解析は未だ不十分であり、さらなる研究が必要である。

また、触媒の選定に関しても課題が残されている。プラズマ環境下で高い活

性と安定性を示す最適な触媒組成の特定は容易ではなく、系統的な研究アプローチが求められる。特に、プラズマによる触媒表面の変質や、長期的な性能維持の観点から、より深い理解と最適化が必要である。

一方、GAD は高いエネルギー密度を持ち、DBD より  $\text{CO}_2$  を振動励起しやすいが、触媒との併用には課題がある。GAD の高温環境下では触媒へのダメージが懸念され、触媒の劣化が起りやすい。このため、GAD と触媒を効果的に組み合わせるためには、耐熱性の高い新規触媒材料の開発や、プラズマと触媒の接触方法の工夫が必要となる。

なにより、プラズマ-触媒相互作用のメカニズム解明は重要な課題である。プラズマによる触媒の活性化機構や、触媒表面での反応経路の詳細な理解が不可欠であり、これらの知見なしには効率的なプロセス設計が困難である。

## 1.6 本研究の目的

本研究では、誘電体バリア放電およびグライディングアーク放電を用いたプラズマ触媒複合システムを開発し、 $\text{CO}_2$  水素化反応の効率の向上を目指す。幅広く研究された DBD は、従来の Ni 触媒に遷移金属を添加し、 $200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  で  $\text{CO}_2$  の水素化を行うことで、 $\text{CO}_2$  水素化反応に最適な触媒のスクリーニングを目的とする。一方、従来研究では触媒と併用しない GAD を用いた  $\text{CO}_2$  メタン化反応では、組成がシンプルな Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を用いて、固定した温度条件 ( $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) で反応を行うことで、GAD と触媒の相乗効果による  $\text{CO}_2$  活性化の確認を目指す。これにより、プラズマ触媒相互作用の本質的な理解を深め、高効率な  $\text{CO}_2$  転換プロセスの開発に貢献することを目的とする。

## 1.7 論文構成

上記の目的達成のために本研究では大きく 2 種類の実験を行い、それぞれが一つの章を構成している。本論文の構成は下記の通りである。

第 1 章「緒論」では、本論文で対象とした  $\text{CO}_2$  水素化反応に関して説明し、プラズマ触媒反応を援用する意義と研究目的を述べる。

第 2 章「誘電体バリア放電による Ni 合金触媒のスクリーニング」では、DBD を用いたプラズマ触媒反応による  $\text{CO}_2$  水素化の基本特性を理解するために、

Packed bed を用いて様々な Ni 合金触媒のスクリーニングを行う。また, *in-situ* フーリエ変換赤外分光法を用いて, 反応中の活性種や中間体を観察し, DBD により反応が促進される過程を同定する。これらの結果に基づき, DBD による反応促進モデルを構築する。

第 3 章「グライディングアーク放電によるプラズマ触媒反応の促進効果」では, GAD を用いたプラズマ触媒複合システムを構築し, CO<sub>2</sub> のメタン化反応に焦点を当てる。FTIR セルを用いた小型化 GAD 反応器と電気回路を開発し, オシロスコープにより生成された GAD の放電特性を確認する。さらに, *in-situ* フーリエ変換赤外分光法により反応中の活性種や中間体を観察し, GAD とプラズマ触媒相互作用が CO<sub>2</sub> メタン化に与える影響を明らかにする。

第 4 章「結論」では各章で得られた結果をまとめ, 本論文の総括を行う。

## 1.8 参考文献

- [1] “AR6 Synthesis Report: Climate Change 2023 — IPCC.” Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-cycle/>
- [2] “日本の排出削減目標,” Ministry of Foreign Affairs of Japan. Accessed: Jun. 29, 2024.[Online].Available:[https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w\\_000121.html](https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000121.html)
- [3] “| Sustainable Development.” Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://sdgs.un.org/>
- [4] J. D. Ogland-Hand, J. M. Bielicki, and T. A. Buscheck, “The Value of CO<sub>2</sub>-Bulk Energy Storage to Reducing CO<sub>2</sub> Emissions,” *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 6886–6892, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1830.
- [5] E. A. Kocs, “The global carbon nation: Status of CO<sub>2</sub> capture, storage and utilization,” *EPJ Web Conf.*, vol. 148, p. 00002, 2017, doi: 10.1051/epjconf/201714800002.
- [6] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins, and E. Kakaras, “The CO<sub>2</sub> economy: Review of CO<sub>2</sub> capture and reuse technologies,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 132, pp. 3–16, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2017.07.029.
- [7] F. D. Doty, G. N. Doty, J. P. Staab, and L. L. Holte, “Toward Efficient Reduction of CO<sub>2</sub> to CO for Renewable Fuels,” doi: 10.1115/ES2010-90362.
- [8] Y. Chen, N. S. Lewis, and C. Xiang, “Operational constraints and strategies for

- systems to effect the sustainable, solar-driven reduction of atmospheric CO<sub>2</sub>,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 12, pp. 3663–3674, Nov. 2015, doi: 10.1039/C5EE02908B.
- [9] E. Luna-Ortiz, “Reusing Existing Infrastructure for CO<sub>2</sub> Transport: Risks and Opportunities,” Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://dx.doi.org/10.4043/31457-MS>
- [10] C. Peng, G. Reid, H. Wang, and P. Hu, “Perspective: Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to solar fuels over semiconductors,” *J. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 3, p. 030901, Jul. 2017, doi: 10.1063/1.4985624.
- [11] X. Zhang, J.-L. Fan, and Y.-M. Wei, “Technology roadmap study on carbon capture, utilization and storage in China,” *Energy Policy*, vol. 59, pp. 536–550, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.enpol.2013.04.005.
- [12] J. F. D. Tapia, J.-Y. Lee, R. E. H. Ooi, D. C. Y. Foo, and R. R. Tan, “A review of optimization and decision-making models for the planning of CO<sub>2</sub> capture, utilization and storage (CCUS) systems,” *Sustain. Prod. Consum.*, vol. 13, pp. 1–15, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.spc.2017.10.001.
- [13] “CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis | Nature Communications.” Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-13638-9>
- [14] S. Zhang, Q. Fan, R. Xia, and T. J. Meyer, “CO<sub>2</sub> Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 53, no. 1, pp. 255–264, Jan. 2020, doi: 10.1021/acs.accounts.9b00496.
- [15] “Water splitting–biosynthetic system with CO<sub>2</sub> reduction efficiencies exceeding photosynthesis | Science.” Accessed: Jun. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aaf5039>
- [16] I. S. Thakur, M. Kumar, S. J. Varjani, Y. Wu, E. Gnansounou, and S. Ravindran, “Sequestration and utilization of carbon dioxide by chemical and biological methods for biofuels and biomaterials by chemoautotrophs: Opportunities and challenges,” *Bioresour. Technol.*, vol. 256, pp. 478–490, May 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.02.039.
- [17] W. Y. Cheah, T. C. Ling, J. C. Juan, D.-J. Lee, J.-S. Chang, and P. L. Show, “Biorefineries of carbon dioxide: From carbon capture and storage (CCS) to

- bioenergies production,” *Bioresour. Technol.*, vol. 215, pp. 346–356, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.04.019.
- [18] S. Saeidi *et al.*, “Recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 85, p. 100905, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.pecs.2021.100905.
- [19] P. Jiang, X. Bao, and M. Salmeron, “Catalytic Reaction Processes Revealed by Scanning Probe Microscopy,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, no. 5, pp. 1524–1531, May 2015, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00017.
- [20] S. Kattel, P. Liu, and J. G. Chen, “Tuning Selectivity of CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 29, pp. 9739–9754, Jul. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b05362.
- [21] R. C. Cammarota *et al.*, “A Bimetallic Nickel–Gallium Complex Catalyzes CO<sub>2</sub> Hydrogenation via the Intermediacy of an Anionic d<sup>10</sup> Nickel Hydride,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 40, pp. 14244–14250, Oct. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b07911.
- [22] C. M. Zall, J. C. Linehan, and A. M. Appel, “A Molecular Copper Catalyst for Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formate,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 9, pp. 5301–5305, Sep. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01646.
- [23] C. Ziebart *et al.*, “Well-Defined Iron Catalyst for Improved Hydrogenation of Carbon Dioxide and Bicarbonate,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 51, pp. 20701–20704, Dec. 2012, doi: 10.1021/ja307924a.
- [24] C. Zhan, D.-Y. Kim, S. Xu, H.-H. Kim, and T. Nozaki, “Nonthermal plasma catalysis of CO<sub>2</sub> methanation over multi-metallic Ru based catalysts.” *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, 2022. doi: 10.34343/ijpest.2022.16.e03006.
- [25] Z. Zhang *et al.*, “Support-dependent rate-determining step of CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid on metal oxide supported Pd catalysts,” *J. Catal.*, vol. 376, pp. 57–67, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.06.048.
- [26] K. Wang, W. Li, J. Huang, J. Huang, G. Zhan, and Q. Li, “Enhanced active site extraction from perovskite LaCoO<sub>3</sub> using encapsulated PdO for efficient CO<sub>2</sub> methanation,” *J. Energy Chem.*, vol. 53, pp. 9–19, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.05.027.
- [27] L. Liu, Y. Cheng, Z. Liu, M. N. Ha, Q. Guo, and Z. Zhao, “Thermochemical

- conversion of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> using oxygen deficient NiFe<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub> with unique selectivity,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 87, pp. 83814–83819, Sep. 2016, doi: 10.1039/C6RA20473B.
- [28] X. Wang, J. Pan, H. Wei, W. Li, J. Zhao, and Z. Hu, “CO<sub>2</sub> activation and dissociation on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) supported Pd<sub>n</sub>Pt(4–n) (n = 0–4) catalysts: a density functional theory study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 19, pp. 11557–11567, May 2021, doi: 10.1039/D1CP01015H.
- [29] H. Tsuji, A. Okamura-Yoshida, T. Shishido, and H. Hattori, “Dynamic Behavior of Carbonate Species on Metal Oxide Surface: Oxygen Scrambling between Adsorbed Carbon Dioxide and Oxide Surface,” *Langmuir*, vol. 19, no. 21, pp. 8793–8800, Oct. 2003, doi: 10.1021/la0342666.
- [30] P. Wu and B. Yang, “Significance of Surface Formate Coverage on the Reaction Kinetics of Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Cu,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 10, pp. 7187–7195, Oct. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01910.
- [31] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. doi: 10.1017/CBO9780511546075.
- [32] N. Britun, T. Silva, G. Chen, T. Godfroid, J. van der Mullen, and R. Snyders, “Plasma-assisted CO<sub>2</sub> conversion: optimizing performance via microwave power modulation,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 14, p. 144002, Mar. 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aab1ad.
- [33] R. Brandenburg, “Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, no. 5, p. 053001, Apr. 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa6426.
- [34] A. Fridman, S. Nester, L. A. Kennedy, A. Saveliev, and O. Mutaf-Yardimci, “Gliding arc gas discharge,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 25, no. 2, pp. 211–231, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0360-1285(98)00021-5.
- [35] A. W. van de Steeg, “Insight into CO<sub>2</sub> Dissociation Kinetics in Microwave Plasma using Laser Scattering,” Phd Thesis 1 (Research TU/e / Graduation TU/e), Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2022.
- [36] T. Nozaki, D.-Y. Kim, and X. Chen, “Plasma-enabled electrification of chemical processes toward decarbonization of society,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 3, p. 030101, Mar. 2024, doi: 10.35848/1347-4065/ad280f.

- [37] T. Nozaki, X. Chen, D.-Y. Kim, and C. Zhan, “Combination of DBD and Catalysts for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> Conversion: Basics and Applications,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 43, no. 6, pp. 1385–1410, Nov. 2023, doi: 10.1007/s11090-023-10382-3.
- [38] R. Snoeckx and A. Bogaerts, “Plasma technology – a novel solution for CO<sub>2</sub> conversion?,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 19, pp. 5805–5863, Oct. 2017, doi: 10.1039/C6CS00066E.
- [39] K. M. Bal, S. Huygh, A. Bogaerts, and E. C. Neyts, “Effect of plasma-induced surface charging on catalytic processes: application to CO<sub>2</sub> activation,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, no. 2, p. 024001, Feb. 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aaa868.
- [40] A. Parastaev, W. F. L. M. Hoeben, B. E. J. M. van Heesch, N. Kosinov, and E. J. M. Hensen, “Temperature-programmed plasma surface reaction: An approach to determine plasma-catalytic performance,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 239, pp. 168–177, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.08.011.
- [41] Z. Wang *et al.*, “Catalyst Preparation with Plasmas: How Does It Work?,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 3, pp. 2093–2110, Mar. 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b03723.
- [42] D.-Y. Kim *et al.*, “Cooperative Catalysis of Vibrationally Excited CO<sub>2</sub> and Alloy Catalyst Breaks the Thermodynamic Equilibrium Limitation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, no. 31, pp. 14140–14149, Aug. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c03764.

## 第2章 誘電体バリア放電による Ni 合金触媒の スクリーニング

### 2.1 要旨

本章では、誘電体バリア放電 (DBD) を用いた  $\text{CO}_2$  水素化反応における触媒のスクリーニングを行った。異なる Ni 基合金触媒 ( $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiGa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を対象に、充填層反応器と *in situ* 赤外分光法 (FTIR) を用いて、DBD プラズマ環境下での触媒性能と表面反応挙動を詳細に調査した。実験結果から、DBD プラズマが  $\text{CO}_2$  水素化反応に及ぼす影響が触媒組成によって顕著に異なることが明らかとなった。特に、 $\text{NiZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒は  $350^\circ\text{C}$  において DBD 環境下で  $\text{CO}_2$  転化率が熱触媒条件と比較して約 35% 上昇し、約 5 倍の性能向上を示した。一方、他の触媒では DBD による転化率の向上は 10% 以内にとどまった。*In-situ* FTIR 分析により、 $\text{NiZn}$  触媒表面上でのギ酸塩中間体と一酸化炭素の形成が DBD 環境下で顕著に促進されることが確認された。これは、 $\text{CO}_2$  の活性化と解離が効果的に進行していることを示唆している。また、 $\text{NiGa}$  と  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  触媒が他の触媒よりも若干優れた性能を示したことから、Ga の添加がプラズマ環境下での触媒活性に正の影響を与える可能性が示唆された。これらの結果は、プラズマ支援触媒反応における触媒設計の重要性を強調するとともに、 $\text{CO}_2$  水素化反応に適した新規触媒開発の方向性を示唆している。本研究で得られた知見は、プラズマ-触媒複合システムの最適化と、 $\text{CO}_2$  の効率的な変換に向けた触媒設計指針の確立に貢献するものである。

### 2.2 序言

地球温暖化対策として、大気中の  $\text{CO}_2$  濃度を低減することは喫緊の課題となっている。 $\text{CO}_2$  の有効利用技術の一つとして、 $\text{CO}_2$  のメタン化反応が注目されている。この反応は、再生可能エネルギーによって生成された水素と  $\text{CO}_2$  を反応させ、メタンを生成するものであり、Power-to-Gas 技術の重要な要素として期待されている[1][2][3]。

従来の CO<sub>2</sub>メタン化反応は、主に熱触媒プロセスによって行われてきた。一般的に、Ni系触媒が高い活性と選択性を示すことが知られているが、この反応は高温を必要とし、エネルギー効率の観点から課題が残されている[4][5][6]。また、触媒の劣化や炭素析出による性能低下も問題となっている[7]。

これらの課題に対して、非平衡プラズマ（NTP）技術の応用が新たなアプローチとして注目を集めている[8][9][10]。NTPは非平衡特性と高エネルギー密度を有し、従来の熱化学プロセスでは実現困難な反応条件を提供する。特に、減圧下での誘電体バリア放電（DBD）は、CO<sub>2</sub>メタン化反応の研究において重要な利点を持つ。減圧状態でのプラズマ発生は、寄生放電の回避、熱暴走の最小化、均一なガス絶縁破壊など、より制御された実験環境を可能にし、反応メカニズムの詳細な解析を促進する。

近年、CO<sub>2</sub>メタン化におけるプラズマニッケル系触媒の応用が広く研究されている。B. Alrafeiらは、ニッケル-コバルト（Ni-Co）合金触媒を用いることで、Ni単独触媒よりも高いCO<sub>2</sub>転換率とCH<sub>4</sub>選択性を達成した[11]。X. Zhangらは、プラズマ処理時間がNi触媒の性能に与える影響を調査し、長時間のプラズマ処理により触媒表面に活性サイトが形成され、性能が向上することを見出した[12]。また、当研究室の先行研究により、DBDがPd触媒におけるCO<sub>2</sub>の転換を促進することが明らかになった[13]。それはDBDによるCO<sub>2</sub>の振動励起が活性化エネルギーを低減させる効果があると考えられる。これらの研究は、プラズマ-触媒相互作用の複雑性と、触媒組成や処理条件の最適化の重要性を示唆している。

しかしながら、プラズマ-ニッケル相互作用のメカニズムや可能な相乗効果については、まだ十分に解明されていない。この背景を踏まえ、本研究ではDBD環境下でのCO<sub>2</sub>メタン化における異なるニッケル合金触媒（NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiGa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, およびNiIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）によるCO<sub>2</sub>の活性化の違いを、Packed bedでの触媒スクリーニングとin situ フーリエ変換赤外分光法（FTIR）を用いて詳細に調査することを目的とした。

### 2.3 触媒の組成

本章で使用したNi合金の合金元素の組み合わせは、二つの観点から決定した：異なる金属への期待と合金形成能力の影響である。

まず、異なる金属への期待については、Ni金属の特性と他の金属の補完的役

割を考慮した。Ni は水素に対して強い活性化能力を持つことが知られている。これは、CO<sub>2</sub> 水素化反応において重要な役割を果たす。一方、他の合金元素の選択は、CO<sub>2</sub> の吸着と活性化を促進することを目的とした。特に、金属-酸素結合能力が高い金属を選択することで、CO<sub>2</sub> 分子の活性化を効果的に行うことができると考えた。例えば、Zn や Ga などの金属は、その酸化物形成傾向から、CO<sub>2</sub> との相互作用が期待される。これらの金属の組み合わせにより、水素の活性化と CO<sub>2</sub> の活性化のバランスを取ることを目指した。

次に、合金形成能力の影響については、主に原子半径を考慮した。Ni と安定な合金を形成するためには、適切な原子半径を持つ金属を選択する必要がある。原子半径が近い金属同士は、より均一な合金を形成しやすい傾向がある。例えば、Cu や Zn は Ni と近い原子半径を持ち、安定した合金を形成しやすい。これらの考慮により、NiCu, NiZn, NiGa, Ni<sub>3</sub>Ga, NiIn などの合金組成を選択した。各合金は、Ni の水素活性化能力を維持しつつ、CO<sub>2</sub> の吸着と活性化を促進する可能性を持つ。同時に、これらの合金は安定した構造を形成し、触媒としての耐久性も期待できる。

これらの触媒はすべてアルミナ ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99.9%) を担体とし、各触媒の金属成分は 6wt% の Ni を基準としている。それぞれの触媒の具体的な組成を Table 2.1 に示す。

**Table 2.1** 触媒の組成

触媒	Ni (wt%)	合金元素 (wt%)
NiCu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	6.48
NiZn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	6.67
NiGa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	7.11
Ni <sub>3</sub> Ga/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	2.37
NiIn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	11.71

## 2.4 実験方法

### 2.4.1 Packed bed における DBD 反応器の構築

実験装置の概略図を Fig.2.1 に示す。総厚約 32 mm の触媒ペレットを、内径 20 mm の石英管からなる充填層誘電体バリア放電 (PB-DBD) 反応器の放電領域 (長さ 40 mm) に充填した。高電圧電極 (直径 3 mm) を管の中心に、接地電極を管の外側に配置した。DBD は充填層領域に高電圧を印加することで生成された。

本章で維持された約 20 W の放電電力は、電圧-電荷リサージュ解析により決定された。各触媒実験の前に、触媒を反応器に充填し、触媒体積を確認後、500 °C で 10 vol% H<sub>2</sub>/Ar 流を用いて 1.5 時間還元した。触媒実験は、固定圧力 15 kPa, 電気炉温度 200 °C から 500 °C の範囲で実施された。反応温度は赤外線サーモグラフィ (TH5104; NEC Sanei Instrument Ltd.) で測定し、温度制御器を備えた電気炉により 6 °C/min の一定加熱速度で制御された。H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> は、H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> モル比 4:1 で、総流量 500 cm<sup>3</sup>/min で混合された。ガス分析には四重極質量分析計 (QMS: PrismaPlus; Pfeiffer Vacuum GmbH) を使用した。

触媒間の性能比較の正しさを確保するため、気体空間速度 (GHSV) を統一し、3000 h<sup>-1</sup> に維持した。気体空間速度 (GHSV; h<sup>-1</sup>) は以下の式で定義される、ここで、V と F はそれぞれ触媒の体積とガス総流量を表す：

$$\text{GHSV} = V/F \quad \text{Eq.2.1}$$

CO<sub>2</sub> メタン化における各種の転化率と選択性は、式(Eq.2.2- Eq.2.4)により計算された。ここで、F<sup>in</sup> と F<sup>out</sup> はそれぞれ反応器入口と出口での各ガスの流量 (sccm/s) を表す。

$$\text{CO}_2 \text{ conversion \%} = \frac{F_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \times 100 \quad \text{Eq.2.2}$$

$$\text{CH}_4 \text{ selectivity \%} = \frac{F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{F_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}} \times 100 \quad \text{Eq.2.3}$$

$$\text{CO selectivity \%} = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{out}}}{F_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}} \times 100 \quad \text{Eq.2.4}$$

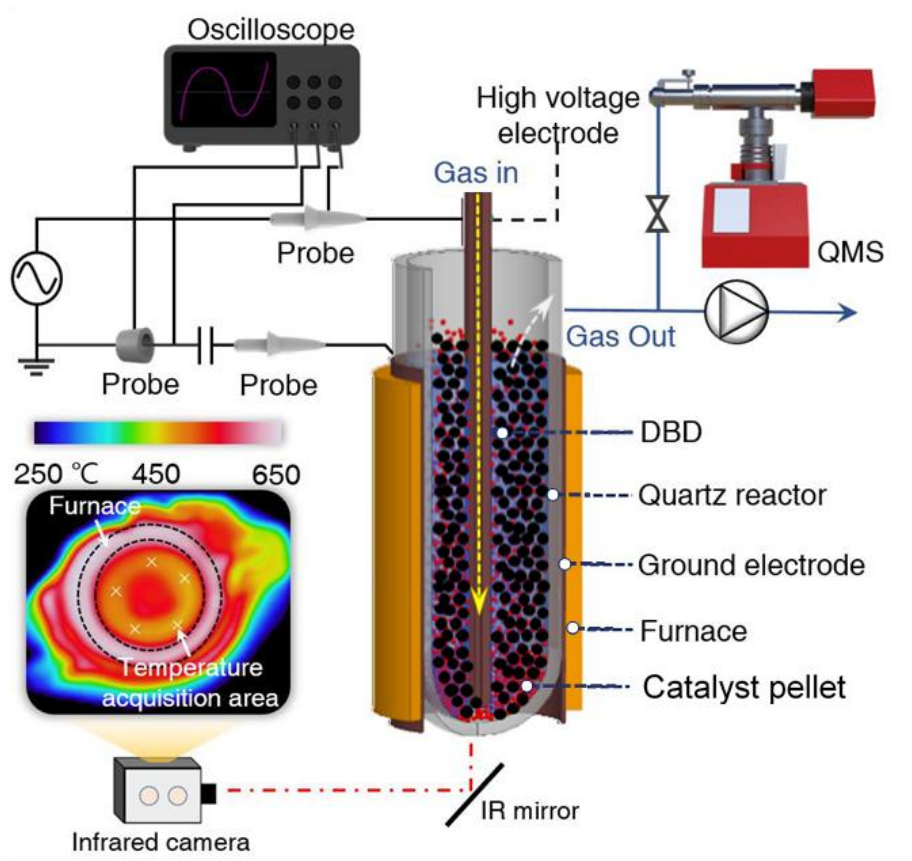


Fig.2.1 実験装置の概略図

#### 2.4.2 *In-situ* TIR 測定システムの構築

本研究では、*in situ* FTIR 測定 (JASCO 6600) を行うために特別に設計された TIR セルを使用した。装置の構成図は Fig.2.2 に示す。このセルは、最大 80 kPa までの静的条件下での処理を可能にし、ペレット近くに配置された熱電対により温度制御が行われる。測定前に、還元されたサンプルを 500 °C で 1.5 時間、10%水素中で還元処理した。

CO<sub>2</sub> 水素化反応は、CO<sub>2</sub> (10 mL min<sup>-1</sup>) と H<sub>2</sub> (40 mL min<sup>-1</sup>) を Ar (100 mL min<sup>-1</sup>) で希釈して流すことで行った。さらに、熱条件と DBD 条件下での触媒表面に吸着した表面種の転換に関する知見を得るために、H<sub>2</sub>/Ar と CO<sub>2</sub>/Ar を交替に流す過渡実験を行った。Ar は反応ガスを希釈し IR スペクトルの信号飽和を避けるためのバランスガスとして使用された。また、同じ条件下でブランク測定も行った。

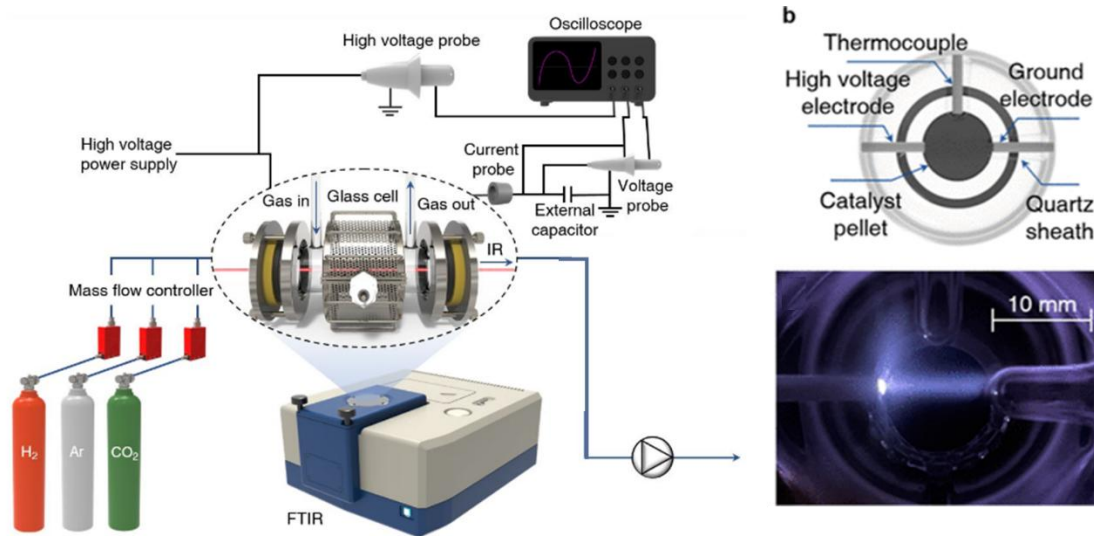


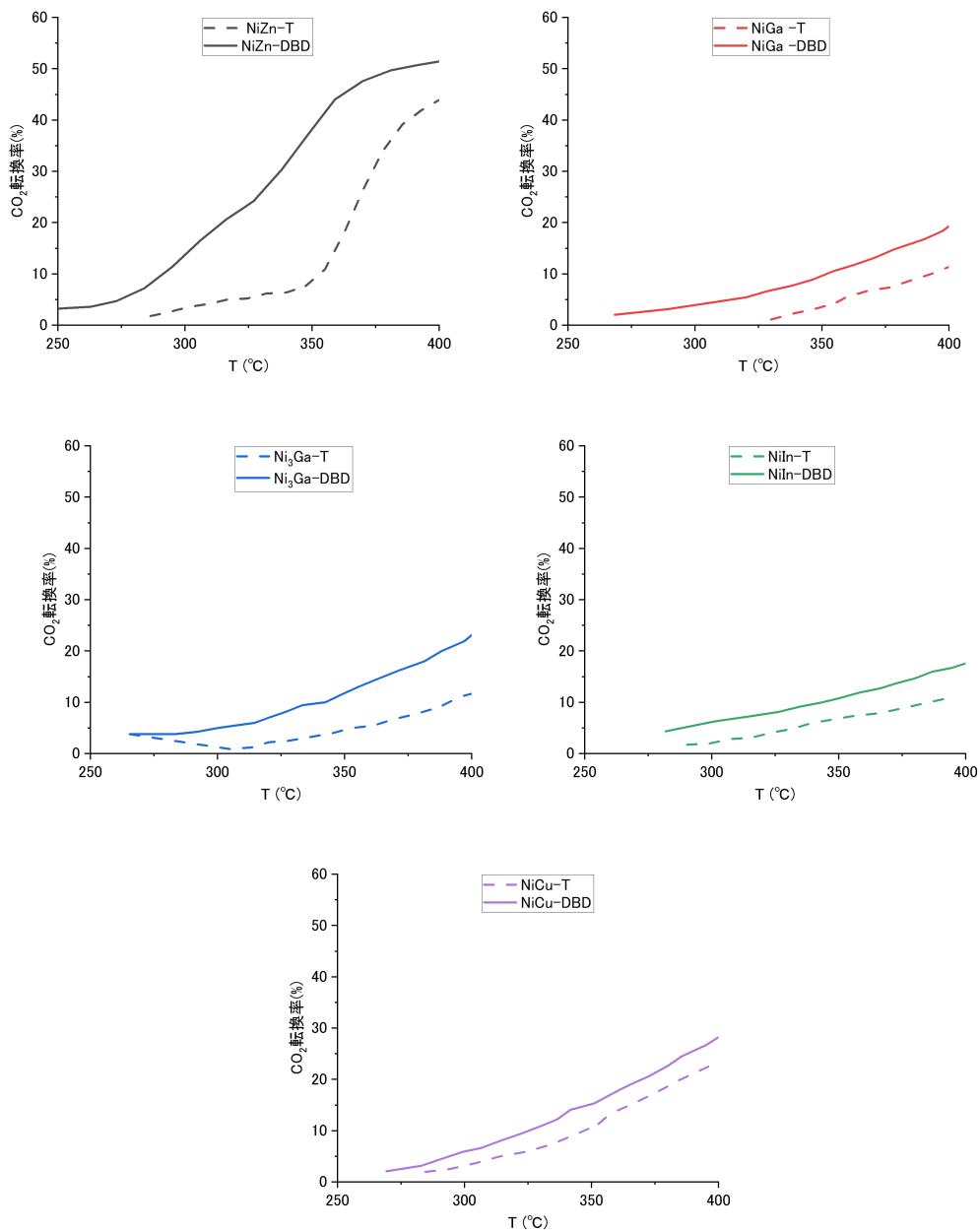
Fig.2.2 in situ TIR 装置の構成図 (a) 装置の構成図 (b) TIR セルの断面図  
(c) DBD 発生中の写真

## 2.5 Packed bed で触媒性能を評価

Fig.2.3 は、異なる触媒を用いた熱触媒条件と DBD 環境下での  $\text{CO}_2$  水素化反応の転化率を示している。これらの結果は QMS 信号から算出された。結果から、NiCu, NiGa,  $\text{Ni}_3\text{Ga}$ , NiIn の 4 種類の合金触媒において、DBD の適用により  $\text{CO}_2$  転化率がある程度向上することが確認された。しかし、これらの触媒の基本的な転化率は比較的 low、DBD による転化率の向上も 10%以内にとどまった。

一方、NiZn 触媒に関しては、DBD による  $\text{CO}_2$  水素化反応の促進効果が顕著であった。比較を容易にするため、 $350\text{ }^\circ\text{C}$  における転化率を選択し、異なる触媒の性能を比較した結果を Fig.2.4 に示した。

Fig.2.4 から、NiZn 触媒は  $350\text{ }^\circ\text{C}$  において、熱触媒条件と比較して DBD 環境下で転化率が約 35% 上昇し、相対的に熱触媒の約 5 倍の向上を示したことが明らかとなった。他の触媒の転化率向上は 10% 以内にとどまり、その中でも NiGa と  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  が NiIn と NiCu よりも優れた性能を示した。

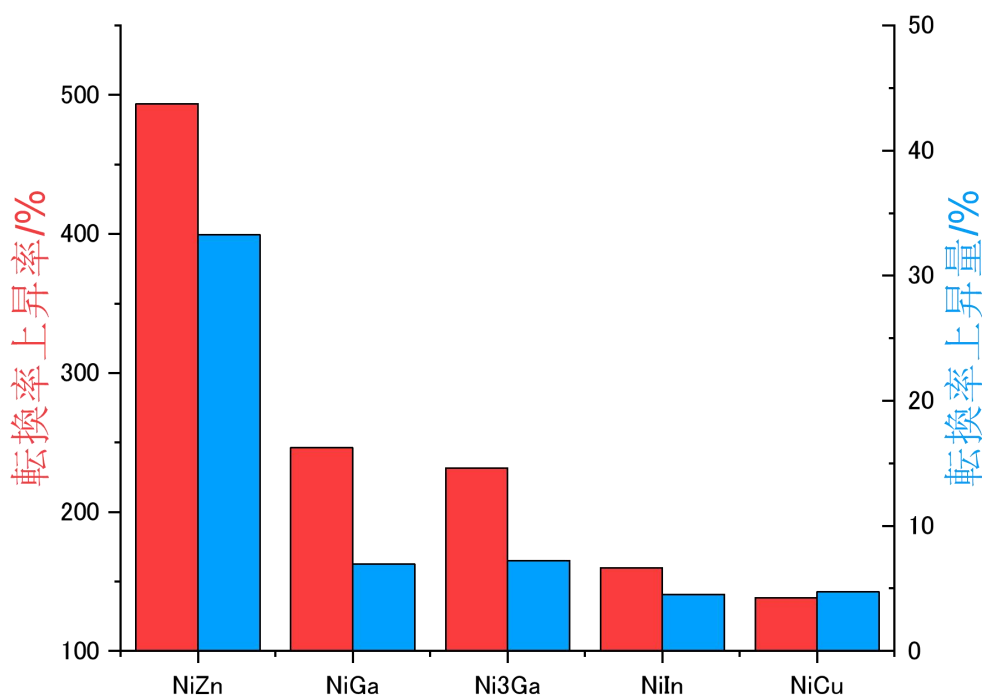


**Fig.2.3** 異なる触媒を用いた熱触媒条件と DBD 環境下での CO<sub>2</sub> 水素化反応の転化率

これらの実験結果は、DBD プラズマが CO<sub>2</sub> 水素化反応に及ぼす影響が触媒組成によって著しく異なることを明確に示している。特に注目すべき点は、NiZn 触媒が DBD 環境下で顕著な性能向上を示したことである。

NiZn 触媒の場合、350 °C において DBD の適用により転化率が約 35% 上昇し、熱触媒条件と比較して約 5 倍の向上を示した。この顕著な性能向上は、NiZn 触

媒と DBD プラズマの間に特異的な相互作用が存在することを示唆している。考えられるメカニズムとしては、DBD によって生成される活性種（例えば、振動励起された  $\text{CO}_2$  分子や原子状水素）と NiZn 触媒表面との効果的な相互作用が挙げられる。また、プラズマによる触媒表面の連続的な活性化や、局所的な加熱効果も性能向上に寄与している可能性がある。



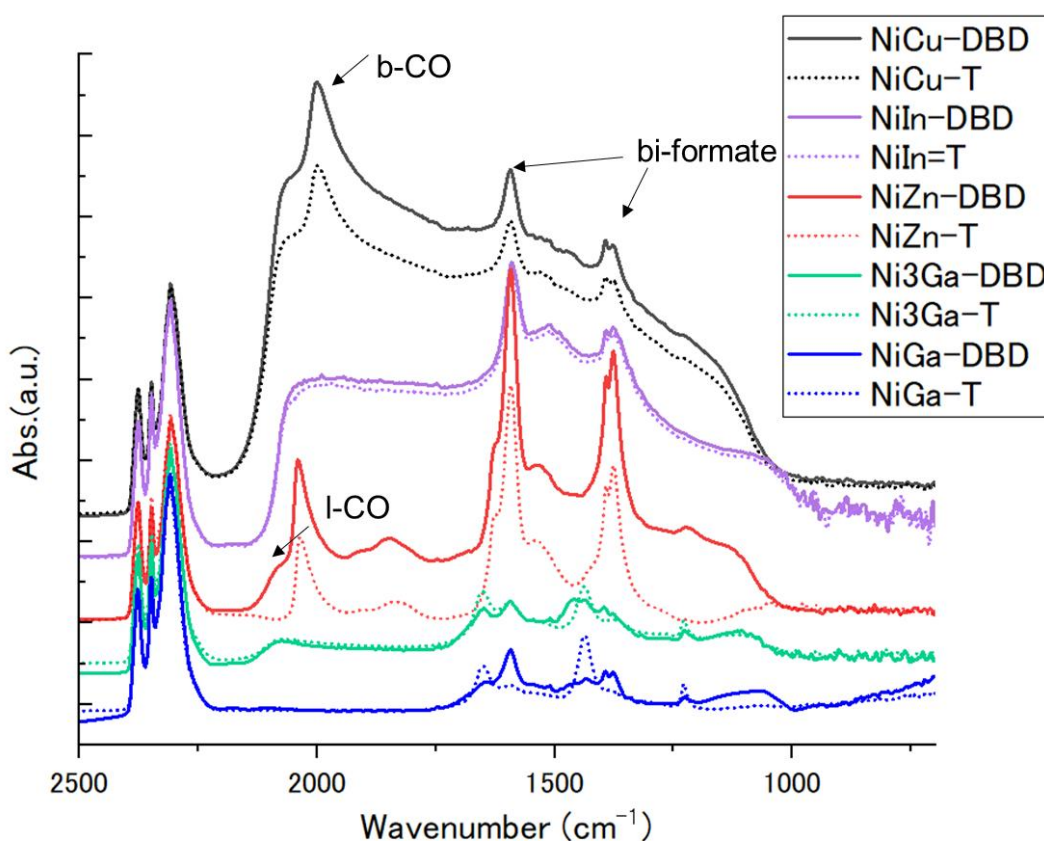
**Fig.2.4** 350 °Cにおける異なる触媒を用いた熱と DBD 環境下での  $\text{CO}_2$  水素化反応の転化率

一方、NiCu, NiGa, Ni<sub>3</sub>Ga, NiIn 触媒では、DBD による転化率の向上は 10% 以内にとどまった。これらの触媒では、プラズマ誘起の効果が比較的小さいことが示唆される。このような触媒間の差異は、各触媒の電子構造、表面特性、あるいはプラズマ環境下での安定性の違いに起因すると考えられる。

特に、NiGa と Ni<sub>3</sub>Ga が他の触媒よりも若干優れた性能を示したことは、Ga の添加がプラズマ環境下での触媒活性に正の影響を与える可能性を示唆している。これは、Ga が Ni 触媒の電子状態を修飾し、 $\text{CO}_2$  の解離吸着や水素化反応の活性化エネルギーを低下させている可能性がある。

## 2.6 *In-situ* TIR で触媒挙動を確認

Fig.2.5 は、異なる触媒を用いた熱触媒条件と DBD 環境下での  $\text{CO}_2$  水素化反応時の触媒の吸収スペクトルを示している。2023 と  $1920\text{ cm}^{-1}$  に IR ピークが現れており、これらはそれぞれ Ni サイトでの直線および架橋結合  $\text{CO}$  (I-CO と b-CO) に帰属される [14] [15] [16]。1596, 1392, 1376  $\text{cm}^{-1}$  に観察される追加のピークは、ビデンテートギ酸塩 (bi-formate) の吸着ピークに帰属される [17] [18] [19]。



**Fig.2.5** 異なる触媒の  $\text{CO}_2$  水素化反応における IR スペクトルの結果

スペクトル解析から、他の触媒と比較して、NiZn 触媒表面のギ酸塩の吸着ピークが DBD 環境下で顕著に増加していることが観察された。さらに、NiZn 表面では直線状の一酸化炭素吸着も確認された。これは、DBD プラズマが NiZn 触媒上での  $\text{CO}_2$  活性化とギ酸塩中間体の形成を促進していることを示唆している。さらに、NiZn 表面上で観察された線形の一酸化炭素吸着は、 $\text{CO}_2$  の解離が促進

されていることを示唆しており、これも DBD プラズマの効果によるものと考えられる。

一方、他の触媒に関しては、DBD による変化は比較的小さかった。特に NiIn と NiCu 触媒では、DBD 環境下の吸着ピークが熱環境下とほぼ同じであった。また、NiZn と NiCu 触媒において、2000 から 1200  $\text{cm}^{-1}$  の波数範囲で吸光度の全体的な上昇が観察された。この局所的な吸光度変化は、一部の半導体材料の特性に起因する可能性がある。例えば、酸化チタンのような半導体材料の FTIR 研究において、同様の局所的な吸光度変化が観察されることがある。しかし、NiCu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  と NiZn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  に関して、DBD 環境下でどのような結晶構造やバンドギャップの変化が生じ、局所的な吸光特性の変化をもたらしたかについては、現時点では不明である。。

これらの結果から、DBD は還元プロセス中に  $\text{CO}_2$  からギ酸の形成を促進するが、ギ酸のさらなる還元には特定の特性を持つ触媒が必要であると結論づけられる。

## 2.7 まとめ

本章では、誘電体バリア放電 (DBD) を用いた  $\text{CO}_2$  水素化用触媒のスクリーニングを行い、異なる Ni 基合金触媒 (NiCu, NiGa,  $\text{Ni}_3\text{Ga}$ , NiIn, NiZn) の性能評価を実施した。実験結果から、DBD プラズマが  $\text{CO}_2$  水素化反応に及ぼす影響が触媒組成によって顕著に異なることが明らかとなった。

主な知見は以下の通りである：

NiZn 触媒は、350  $^{\circ}\text{C}$  において DBD 環境下で  $\text{CO}_2$  転化率が熱触媒条件と比較して約 35% 上昇し、約 5 倍の性能向上を示した。この顕著な性能向上は、NiZn 触媒と DBD プラズマの間に特異的な相互作用が存在することを示唆している。NiCu, NiGa,  $\text{Ni}_3\text{Ga}$ , NiIn 触媒では、DBD による転化率の向上は 10% 以内にとどまった。これは、これらの触媒ではプラズマ誘起の効果が比較的小さいことを示している。

*In-situ* TIR 分析により、NiZn 触媒表面上でのギ酸塩中間体と一酸化炭素の形成が DBD 環境下で顕著に促進されることが確認された。これは、 $\text{CO}_2$  の活性化と解離が効果的に進行していることを示唆している。

## 2.8 参照文献

- [1] C. Bassano, P. Deiana, L. Lietti, and C. G. Visconti, “P2G movable modular plant operation on synthetic methane production from CO<sub>2</sub> and hydrogen from renewables sources,” *Fuel*, vol. 253, pp. 1071–1079, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.05.074.
- [2] W. J. Lee *et al.*, “Recent trend in thermal catalytic low temperature CO<sub>2</sub> methanation: A critical review,” *Catal. Today*, vol. 368, pp. 2–19, May 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.02.017.
- [3] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, and P. Antonucci, “Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: A Review,” *Catalysts*, vol. 7, no. 2, Art. no. 2, Feb. 2017, doi: 10.3390/catal7020059.
- [4] D. H. Moon, S. M. Lee, J. Y. Ahn, D. D. Nguyen, S. S. Kim, and S. W. Chang, “New Ni-based quaternary disk-shaped catalysts for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation: Fabrication, characterization, and performance,” *J. Environ. Manage.*, vol. 218, pp. 88–94, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.034.
- [5] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim, and E. D. Park, “CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalysts,” *Catal. Today*, vol. 293–294, pp. 89–96, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.12.036.
- [6] P. Da Costa, G. Hasrack, J. Bonnetty, and C. Henriques, “Ni-based catalysts for plasma-assisted CO<sub>2</sub> methanation,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 32, p. 100540, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.cogsc.2021.100540.
- [7] I. S. Thakur, M. Kumar, S. J. Varjani, Y. Wu, E. Gnansounou, and S. Ravindran, “Sequestration and utilization of carbon dioxide by chemical and biological methods for biofuels and biomaterials by chemoautotrophs: Opportunities and

- challenges,” *Bioresour. Technol.*, vol. 256, pp. 478–490, May 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.02.039.
- [8] A. George *et al.*, “A Review of Non-Thermal Plasma Technology: A novel solution for CO<sub>2</sub> conversion and utilization,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 135, p. 109702, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.109702.
- [9] F. Ahmad *et al.*, “Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation: Synergistic Effects in Plasma-Ni Hybrid Catalytic System,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 4, pp. 1888–1898, Feb. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06180.
- [10] B. Ashford, Y. Wang, C.-K. Poh, L. Chen, and X. Tu, “Plasma-catalytic conversion of CO<sub>2</sub> to CO over binary metal oxide catalysts at low temperatures,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 276, p. 119110, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119110.
- [11] B. Alrafei, I. Polaert, A. Ledoux, and F. Azzolina-Jury, “Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO<sub>2</sub> methanation,” *Catal. Today*, vol. 346, pp. 23–33, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.03.026.
- [12] X. Zhang, W. Sun, and W. Chu, “Effect of glow discharge plasma treatment on the performance of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst in CO<sub>2</sub> methanation,” *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 96–101, Jan. 2013, doi: 10.1016/S1872-5813(13)60012-2.
- [13] D.-Y. Kim *et al.*, “Cooperative Catalysis of Vibrationally Excited CO<sub>2</sub> and Alloy Catalyst Breaks the Thermodynamic Equilibrium Limitation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, no. 31, pp. 14140–14149, Aug. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c03764.
- [14] T. Wadayama, N. Todoroki, Y. Yamada, T. Sugawara, K. Miyamoto, and Y. Iijama, “Oxygen reduction reaction activities of Ni/Pt(111) model catalysts fabricated by molecular beam epitaxy,” *Electrochem. Commun.*, vol. 12, no. 8, pp. 1112–1115, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.05.042.

- [15] D. G. Blackmond and E. I. Ko, “Structural sensitivity of CO adsorption and H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> Coadsorption on NiSiO<sub>2</sub> Catalysts,” *J. Catal.*, vol. 96, no. 1, pp. 210–221, Nov. 1985, doi: 10.1016/0021-9517(85)90374-4.
- [16] M. Primet, J. A. Dalmon, and G. A. Martin, “Adsorption of CO on well-defined Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts in the 195–373 K range studied by infrared spectroscopy and magnetic methods,” *J. Catal.*, vol. 46, no. 1, pp. 25–36, Jan. 1977, doi: 10.1016/0021-9517(77)90132-4.
- [17] M. G. Sibi *et al.*, “Synthesis of Monocarboxylic Acids via Direct CO<sub>2</sub> Conversion over Ni–Zn Intermetallic Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 11, no. 13, pp. 8382–8398, Jul. 2021, doi: 10.1021/acscatal.1c00747.
- [18] R. Zhou, N. Rui, Z. Fan, and C. Liu, “Effect of the structure of Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst on CO<sub>2</sub> methanation,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22017–22025, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.093.
- [19] S. Dey, G. C. Dhal, D. Mohan, and R. Prasad, “Advances in transition metal oxide catalysts for carbon monoxide oxidation: a review,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 626–656, Dec. 2019, doi: 10.1007/s42114-019-00126-3.

# 第3章 グライディングアーク放電によるプラズマ 触媒反応の促進効果

## 3.1 要旨

本研究では、熱触媒条件とグライディングアーク放電（GAD）プラズマ条件下での Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒による二酸化炭素メタン化反応の触媒性能を調査した。in situ 透過赤外（TIR）吸収分光法と四重極質量分析計（QMS）を用いて、反応メカニズムを分析し、CO<sub>2</sub> 水素化からメタン化に至る中間体種の動的変化を観察した。研究結果は、プラズマが触媒表面上の吸着種の迅速な変換を促進することにより、CO<sub>2</sub> の活性化を改善し、従来の熱的手法と比較して CO<sub>2</sub> 転換率とメタン生成を大幅に向上させることを実証した。

## 3.2 序言

持続可能なエネルギー生産と効果的な温室効果ガス管理の喫緊の課題は、革新的な技術的解決策の探求を促進してきた。その中で、触媒プロセスを通じた二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）のメタン化は、CO<sub>2</sub> の隔離と多目的で価値の高い燃料であるメタンの生成を同時に実現する有望な戦略として注目されている[1][2][3]。近年のプラズマ支援触媒技術の進歩、特にグライディングアーク放電（GAD）の応用は、CO<sub>2</sub> 転換に対する新しいアプローチを提供し、高いエネルギー電子出力による CO<sub>2</sub> 活性化の向上により、従来の方法を効率面で上回る可能性を示している[4][5][6][7][8][9]。

従来の熱触媒システムにおいて、CO<sub>2</sub> メタン化は熱力学的に実現可能であるが、低温域での反応速度の遅さが課題となっている[10][11]。特に 200°C 以下の温度帯では、高い CO<sub>2</sub> 転換率の可能性がありながら、反応速度の制約からメタン化に適さないとされてきた。この制約を克服する手段として、プラズマ技術の活用が進められている[12]。

非熱プラズマである誘電体バリア放電（DBD）は、低温での CO<sub>2</sub> メタン化を可能にし、エネルギー効率の向上に貢献している[12][13][14][15][16]。一方、

GAD は熱プラズマと非熱プラズマの特性を併せ持つ「温プラズマ」として、より高度な CO<sub>2</sub> 活性化の可能性を示している[7]。GAD の特徴は、高温のアーク部分と低温の後流部分が共存する多様な反応場の提供にある。

GAD を用いた CO<sub>2</sub> 転換研究は近年急速に発展しているが、いくつかの重要な課題に直面している。エネルギー効率の更なる向上、選択性の精密制御、スケールアップに伴う技術的問題の解決などが主要な課題として挙げられる。特に、GAD の高エネルギー密度環境下での触媒の安定性維持は、実用化に向けた重要な研究テーマとなっている。GAD は低い E/N 領域で作動し、CO<sub>2</sub> 分子の振動励起へのエネルギー分配を効率的に行う。この振動励起は、CO<sub>2</sub> の水素化反応において極めて重要な役割を果たす[18][19]。しかし、GAD の高いエネルギー密度は、プラズマと触媒の直接的な相互作用による触媒の不活性化のリスクが高いため、CO<sub>2</sub> メタン化への応用は制限されてきた[21][22]。この課題に対し、本研究ではプラズマ生成部と触媒部を空間的に分離する反応器設計を採用し、触媒へのダメージを回避する上で GAD の活性化効果の確認を図っている。

また、GAD プラズマの特性と触媒表面での反応メカニズムの詳細な解明も課題となっている。プラズマによって生成される活性種と触媒表面との相互作用、振動励起 CO<sub>2</sub> 分子の触媒表面での挙動、中間体の形成と変換過程など、多くの未解明点が残されている。これらの理解には、高度な *in situ* 観察技術や理論計算との融合が不可欠である。

さらに、ニッケル触媒は触媒活性、コスト、加工性、環境適合性のバランスが取れているため、CO<sub>2</sub> のメタン化に広く利用されている。ニッケルベースの触媒に関する広範な研究は、メタン化プロセスにおける GAD の役割を理解する上でも重要である。これらの触媒は費用対効果が高いだけでなく、低温での CO<sub>2</sub> 転換率とメタン収率において顕著な性能を示し、メタン化反応の動力学的制限を考慮すると重要な側面である。

本研究では、これらの課題に取り組むため、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用い、減圧条件（80 kPa, 40 kPa, 10 kPa）下で熱触媒と GAD 触媒の両方の触媒性能を比較した。*in situ* 透過赤外吸収分光法(TIR)と四重極質量分析計(QMS)を駆使し、反応メカニズムの解明とプロセス中の動的変化の把握を試みた。本研究は、革新的なアプローチを用いて従来の制限を克服し、GAD 触媒による CO<sub>2</sub> メタン化の可能性を探求することを目的としている。

GAD を用いた CO<sub>2</sub> 転換技術は、その高いエネルギー効率と反応選択性の可能

性から、今後の CO<sub>2</sub> 削減戦略において重要な役割を果たすことが期待されている。しかし、その実用化には上述の課題解決が不可欠である。本研究は、これらの課題に対する新たな知見を提供し、持続可能なエネルギーシステムの構築に向けた重要な一歩となることを目指している。

### 3.3 実験方法

#### 3.3.1 触媒調製

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は以下の方法で調製した。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%, Kojundo Chemical Lab) と Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99%, FUJIFILM Wako) の水溶液を激しく攪拌しながら、尿素の水溶液を徐々に添加した。混合物は均一な混合を確保するために密封し、ホットプレート上で 90°C で 5 時間加熱攪拌した。その後、上澄み液を除去し、得られた固体を脱イオン水で 3 回洗浄した。洗浄後の固体は室温で減圧乾燥させた。得られた粉末を 500°C で 1 時間焼成し、最後に 600°C で 1 時間、水素ガス流量 50 mL/min で還元して活性触媒を形成した。

#### 3.3.2 実験システムと条件

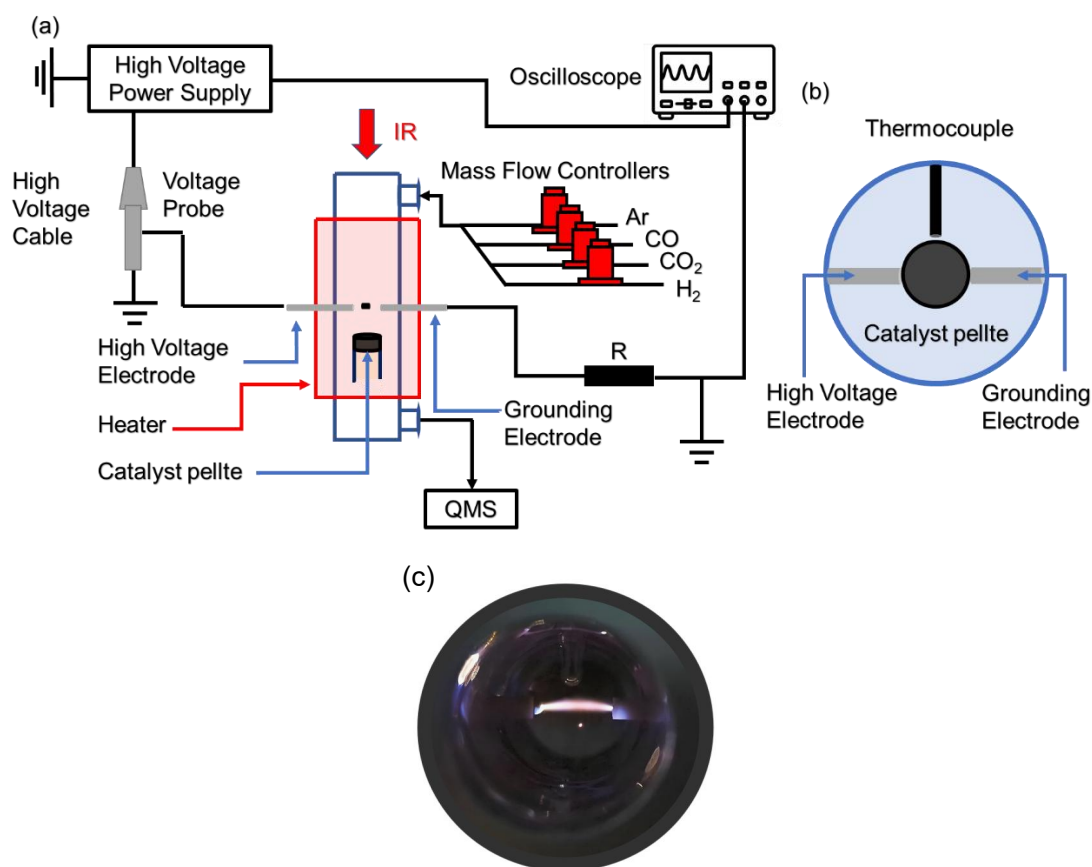
CO<sub>2</sub> の水素化は、Fig.3.1 に示すように、in situ TIR 反応器内で行った。この反応器は、GAD を生成するための金属電極セットを備えている。反応器は円筒形の石英管と電気炉で構成され、K 型熱電対（外径 1 mm）を設置して反応器内の温度を連続的に監視した。

高電圧電極と接地電極（直径 1 mm）を反応器に挿入し、電極間隔は約 10 mm とした。GAD の電気パラメータは、オシロスコープを用いて監視し、電子ネオントランスフォーマー（Lecip Co. ALPHA NEON M-5）により電圧波形のピーク間値を 9 kV に設定した。

25-30 mg の触媒粉末をディスクキットに均一に分散させ、プレスで圧縮して小さなペレット（直径 10 mm, 厚さ 1 mm）を形成した。触媒はガラス支持体に固定し、放電領域の 5 mm 下流に配置した。

In situ TIR スペクトルは、水銀カドミウムテルル（MCT）検出器を備えたフ

ーリエ変換赤外分光計 (FTIR, JASCO FTIR-6600 Type A) を用いて収集した。スペクトルは  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  の範囲で 44 回スキャンし、スペクトル分解能は  $4\text{ cm}^{-1}$  とした。スペクトルは 30 秒ごとに記録した。



**Fig.3.1** 装置の構成図 (a): in situ TIR 反応器および電極配置の概略図(b): 反応器の断面図 (c):  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 10/40/110\text{ mL/min}$  の条件下での GAD 写真

反応前に、触媒を  $9\%\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $110\text{ mL/min}$ ) の流れで、 $30^\circ\text{C/min}$  の加熱速度で  $600^\circ\text{C}$  まで昇温し、この温度で 1 時間保持して還元した。反応器を  $250^\circ\text{C}$  まで冷却後、典型的な供給ガス混合物 ( $\text{CO}_2$ :  $10\text{ mL/min}$ ,  $\text{H}_2$ :  $40\text{ mL/min}$ ,  $\text{Ar}$ :  $110\text{ mL/min}$ ) を導入して  $\text{CO}_2$  水素化を行った。

さらに、熱条件と GAD 条件下での触媒表面に吸着した種の進化をより理解するために、 $\text{H}_2/\text{Ar}$  と  $\text{CO}_2/\text{Ar}$  の流れを交替に切り替える過渡実験を実施した。Ar はバランスガスとして使用し、反応ガスを希釈して IR スペクトル信号の飽和を防いだ。

ガス流量は質量流量コントローラーで制御した。反応器の流出物は四重極質

量分析計 (QMS: PrismaPlus, Pfeiffer Vacuum GmbH) を用いて分析した。表面反応を調査するために、触媒を 600°C で還元し、Ar でパージした後、上記と同様に 250°C まで冷却した。その後、反応ガスの CO<sub>2</sub> を触媒表面に最初に吸着させた。サンプルを再び Ar (110 mL/min) で 10 分間パージして弱く吸着した種を除去し、気相反応を防止した。その後、別の反応ガスを導入してプラズマの有無による表面反応を開始し、反応生成物を QMS と in situ TIR で検出した。

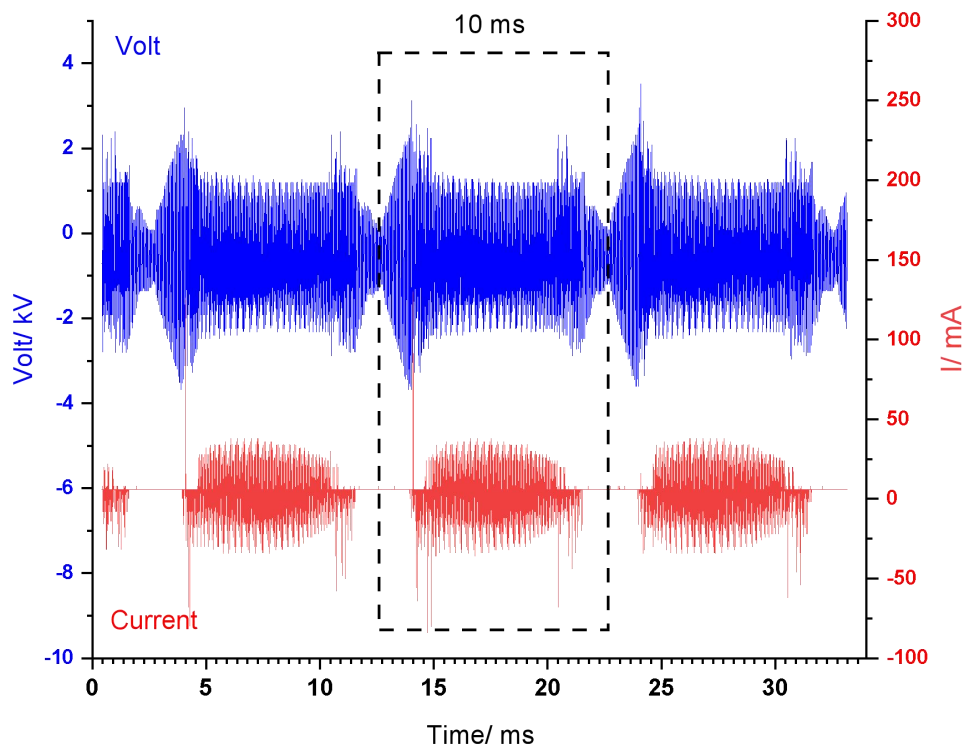
### 3.4 実験結果と考察

#### 3.4.1 GAD の電圧および電流波形分析

GAD の動的特性を明らかにするために、オシロスコープを用いて GAD の電気信号を捕捉し、放電チャンネルの形態変化と電気信号の変動の関係を分析した。Fig.3.2 は、二酸化炭素メタン化の気体条件下で、励起電圧 60 V (高電圧電源の入力電圧) における GAD の電圧-電流波形を示している。図の破線で示すように、一周期の最初には電圧が上昇してアーク放電を開始する初期段階である。その後、比較的一定の電圧と電流を維持する。最後に、アークが消滅し、電圧がベースラインに戻る。

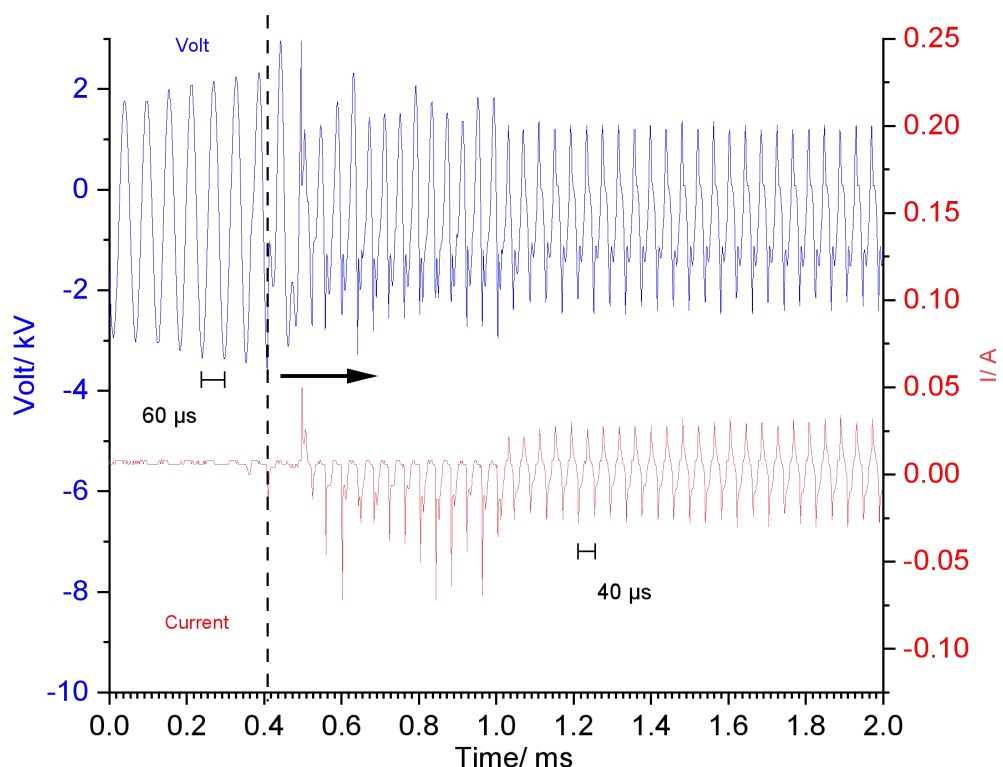
GAD の放電電圧は、初期放電段階では約 2 kV、その後 1.5 kV 下がることが観察された。初期放電段階は時々 100 mA を超える電流ピークが確認でき、その後約 6 ms の間で 30 mA まで安定する。この周期は 100 Hz となっている理由は、本研究では、気体流量が小さい (160 sccm) TIR 反応器内で点对点電極を用いて GAD を生成するため、特殊な電源回路構成を採用した。具体的には、電子式ネオントランスを電源として使用し、50Hz の交流電源を供給した。この構成において、高周波出力の前段階で 50Hz 交流は全波整流により 100Hz 直流に変換され、その後、高周波スイッチング回路を経て高周波交流に変換される。結果として、100Hz の周期が観察される。

この特殊な回路構成により、点对点電極間に GAD と同様の自発的放電-消滅サイクルを持つプラズマを生成することが可能となった。このプラズマの特性が GAD と類似していることから、本研究ではこのプラズマを GAD と定義している。この手法は、従来の GAD 生成方法とは異なるアプローチであるが、小型の TIR 反応器内で GAD 様のプラズマを実現する上で効果的であった。



**Fig.3.2** CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 10/40/110 mL/min の条件下で作動させた GAD の電圧-電流波形

なお、本研究で使用したオシロスコープの分解能の制約により、単一の全体波形から詳細な電圧・電流変化を分析することは困難であった。そのため、測定範囲を調整し、異なる時間帯における電圧-電流波形を取得した。初期放電段階からの 2 ms の範囲拡大図を Fig.3.3 に示す。図から分かるのは、電圧上昇段階において、電圧波形は標準的な正弦波を示し、その周期は 60 $\mu$ s (16.7 kHz) である。この段階では、現在の分解能下で顕著な電流信号は検出されていない。電圧が約 2 kV (約 0.4 ms 付近) に達すると、最初の電流スパイクが発生し、同時に電圧が急激に低下する。その後、電圧が再び上昇するにつれて、別の電流スパイクが引き起こされる。

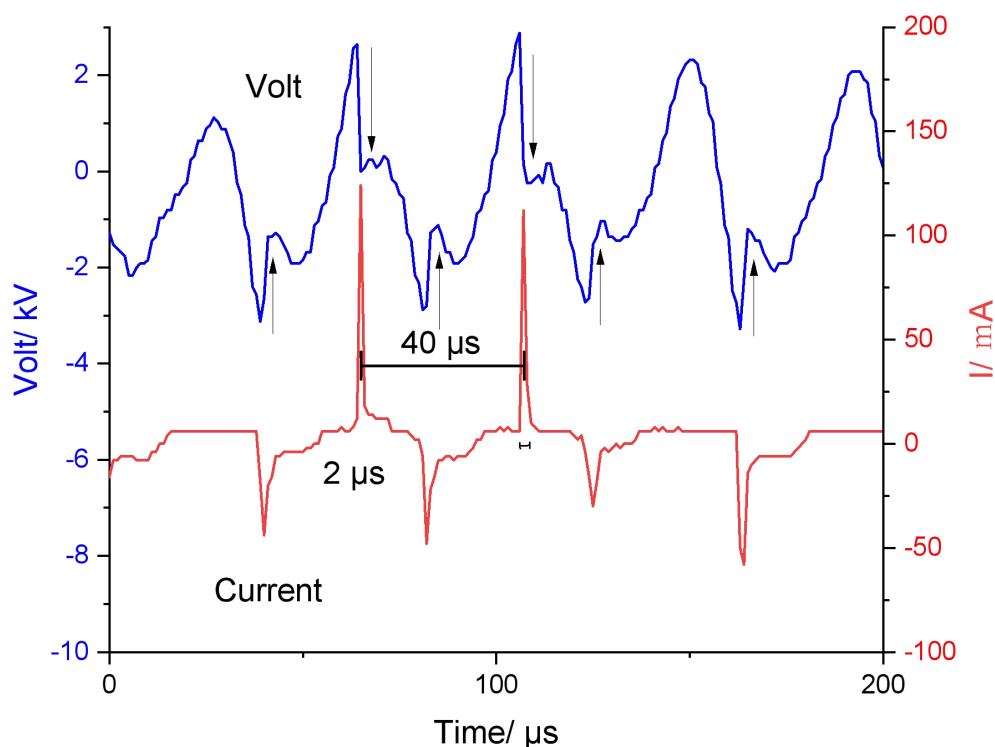


**Fig.3.3**  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 10/40/110 \text{ mL/min}$  の条件下で作動させた GAD の電圧-電流波形の拡大図

注目すべき点として、電流スパイクが連続的に発生するにつれ、電圧の周期が  $40\mu\text{s}$  ( $25 \text{ kHz}$ ) に短縮されることが観察される。この現象は、放電により気体の導電性が向上し、回路の共振特性またはインピーダンスが変化したことによるものと考えられる。その後、電圧と電流は減少し、安定化する傾向を示す。これも同様に、導電性の向上によりプラズマの発生と維持がより容易になり、電極間の電界強度が低下したためと解釈できる[23]。結果として、より低い  $E/N$  値でプラズマを生成することが可能となる。このような条件は、 $\text{CO}_2$  の振動励起に有利であると考えられる。

Fig.3.4 は、Fig.3.3 の 0.4 ミリ秒以降に相当する電圧-電流波形を示している。この波形には 6 つの電流スパイクが観察され、その大きさは  $150 \text{ mA}$  から  $50 \text{ mA}$  の範囲で変動している。電流スパイクの発生に伴い、電圧曲線に特徴的な変化が見られる。具体的には、1 周期または半周期 ( $40\mu\text{s}$  または  $20\mu\text{s}$ ) ごとに急激な電圧降下が発生している。この現象は、アーク放電が瞬間的に絶縁破壊を起

こしたことを示唆している。このような電流スパイクは 10 ms の周期内で約 40 回行う。

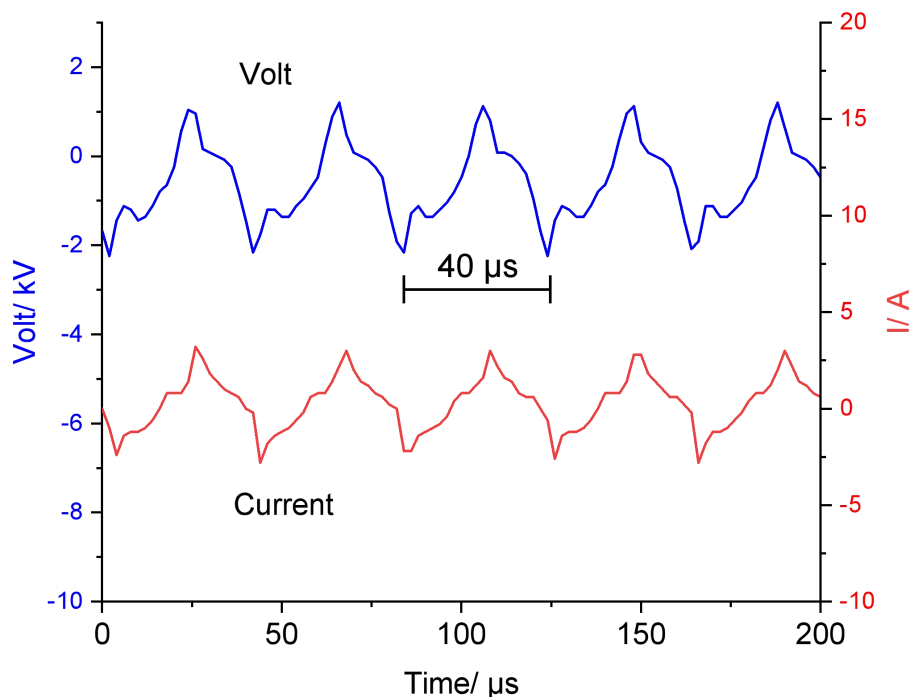


**Fig.3.4 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 10/40/110 mL/min の条件下で作動させた GAD 絶縁破壊時の電圧-電流波形**

Fig.3.5 は Fig.3.3 の 1 ミリ秒以降に相当する電圧-電流波形を示している。電圧波形は約 25 kHz の周波数を持つ周期的な正弦波信号を示し、ピーク間電圧は比較的一定である。電流波形は全体的に安定しており、わずかなのこぎり波の変動が見られ、電流変動の振幅は約 0-2 A である。Fig.3.4 とは異なり、電流信号にスパイク状のパルス信号は見られない。

これらの結果は、本実験条件下で生成された GAD の特徴的な挙動を示している。10 ミリ秒の周期の初期段階で約 20 回の絶縁破壊現象が発生した後、徐々に安定したアークチャンネルが形成されることが観察された。低速気流がアークチャンネル周囲の電離した電子やイオンの拡散に及ぼす影響は少ない、電源から供給されるエネルギーがアークチャンネルの散逸エネルギーを上回ることによって、アークの持続的な存在が維持される。その後、電源特性によりアークの維持が困難

になり、消散と絶縁破壊のサイクルが再び現れる。この過程が繰り返されることで、GAD の特徴的な周期的挙動が実現される。



**Fig.3.5 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 10/40/110 mL/min の条件下で作動させた GAD 放電持続時の電圧-電流波形**

本研究で観察された V-I 波形を、Fig.3.6 で他の研究で使用されている一般的な高周波 GAD の V-I 波形と比較した[24]。一般的な高周波 GAD には、Fig.3.6(b-i) に示すスパーク放電モードと Fig.3.6(b-ii) に示すグロー放電モードの 2 つの状態が存在する。本研究で観察された V-I 波形においても、Fig.3.4 と Fig.3.5 のように 2 つの状態が確認されたが、全体的放電電流が 1 A 未満のため、グロー放電モードに特徴づけられる。また、本研究で観察された放電周期は約 100Hz であり、これは一般的な GAD の放電周期とほぼ一致している。なお、放電開始時の電圧も比較的近い値を示した。これらの類似点から、TIR セル内の点对点電極で生成された放電が GAD と類似の特性を有していると結論付けた。

しかしながら、本研究で用いた放電生成方法は従来の GAD 生成方法とは異なる点もある。Fig.3.6 の GAD は、特殊な電極構造と十分な気体流量（17.5 L/min の気体を 3 mm の小孔から流す）によって電弧を移動させ、自発的に周期性を

生み出している。本実験では、FTIR セル内の点对点電極で十分な気体流量を提供することができないため (0.16 L/min, 電極間距離 10 mm), 特殊な電源と回路を用いて電弧に周期性を持たせている。この方法の違いにもかかわらず、生成されたプラズマはGADと同様の特性を示しており、本研究の目的に適したものであると考えられる。

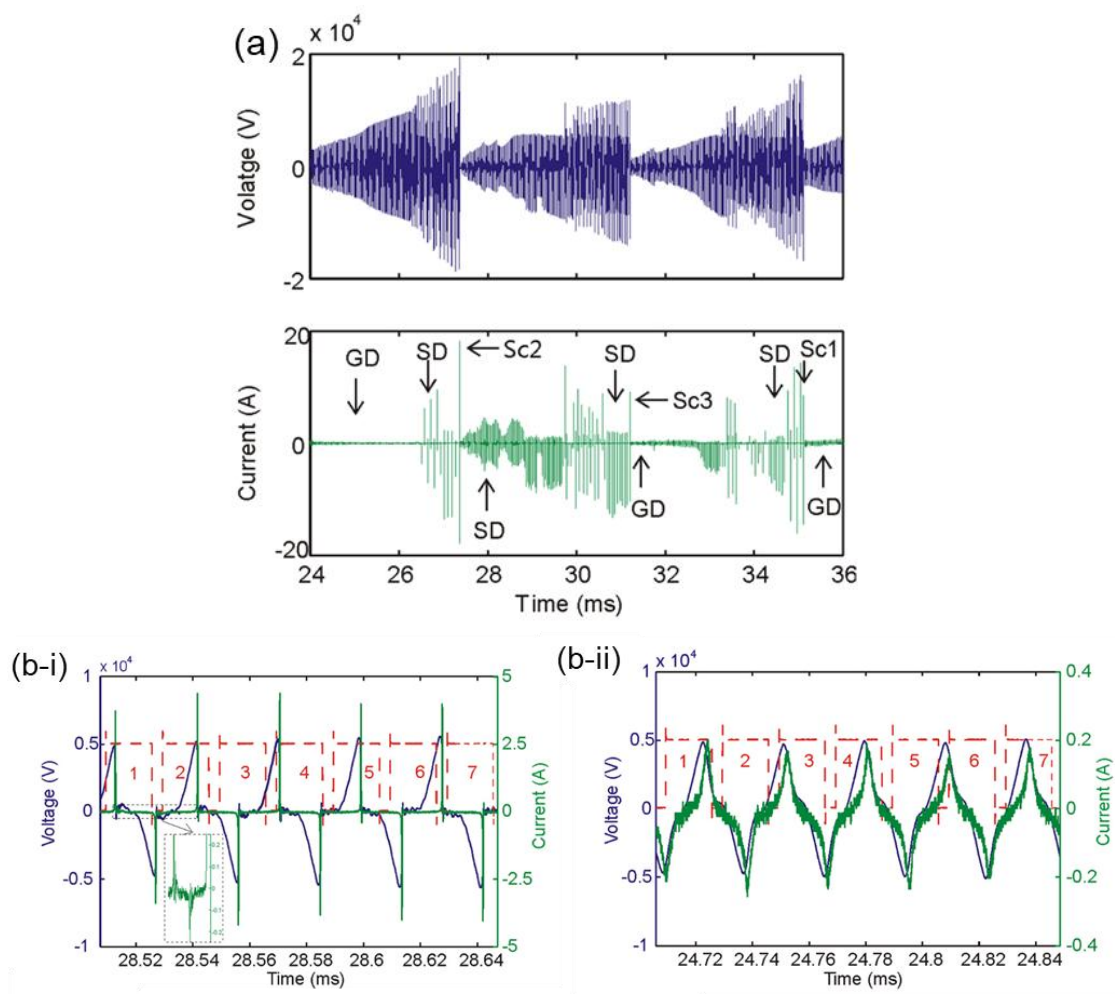
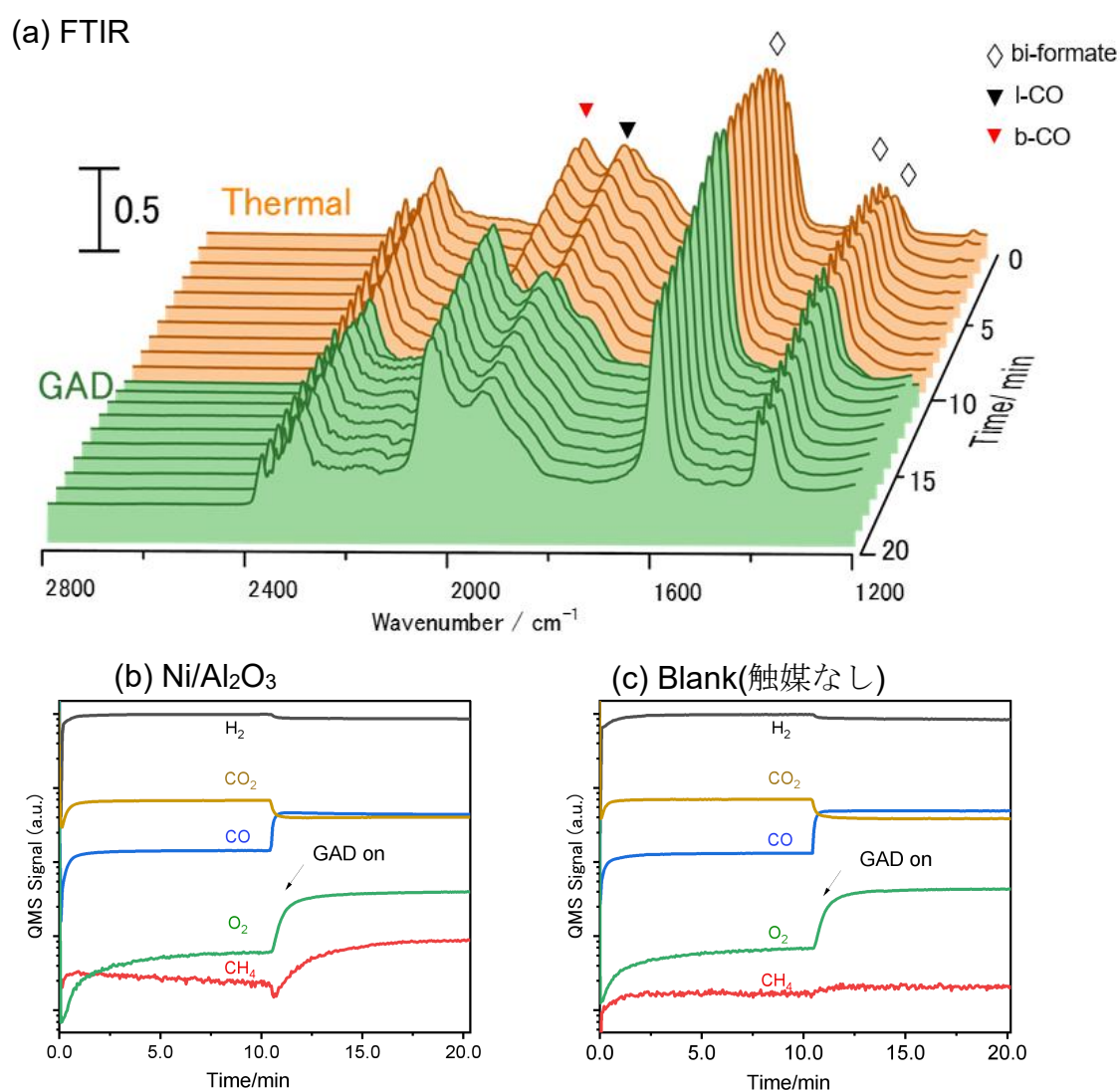


Fig.3.6 一般的な GAD の V-I 波形。 (a) 全体図, (b) 拡大図

### 3.4.2 CO<sub>2</sub> 水素化反応

Fig.3.7 (a)と(b)は、それぞれ Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上での熱条件とプラズマ条件下での二酸化炭素水素化の in situ TIR と QMS 結果を示している。CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスを一定流

量で導入し、反応条件を 10 分後に熱条件から GAD 条件に切り替えた。比較のため、Fig.3.7(c)は触媒なしのブランク参照の QMS 結果を示している。Fig.3.7 (a)では、2023 と 1920  $\text{cm}^{-1}$  に IR ピークが現れており、これらはそれぞれ Ni サイトでの直線および架橋結合 CO(l-CO と b-CO)に帰属される[25][26][27]。1596, 1392, 1376  $\text{cm}^{-1}$  に観察される追加のピークは、ビデンテートギ酸塩(bi-formate)の吸着ピークに帰属される[28][29][30]。



**Fig.3.7** プラズマによる  $\text{CO}_2$  水素化反応の促進効果の *in situ* TIR および QMS による解析。(a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の表面種の *in situ* TIR スペクトル。(b) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた QMS 信号。(c) Blank 条件の QMS 信号。

。

熱環境での水素化反応は、ギ酸塩の蓄積をもたらし、同時に明確な一酸化炭素ピークが観察される。これはNiと錯体を形成した一酸化炭素ガスの特徴である。環境がGADに切り替わると、プラズマ励起下でギ酸塩吸着の急速な減少が観察され、同時に一酸化炭素ピークの増加と、Fig.3.7(b)のQMS結果に示されるメタン収率の増加が見られる。

プラズマ放電の開始時にメタン収率の一時的な減少が見られるが、これは気相での激しい反応（逆水性ガスシフト反応またはCO<sub>2</sub>の直接分解）による炭素源の不足に関連している可能性がある[31]。Fig.3.7(c)の結果と合わせると、これらの強い気相反応はプラズマのみに関連しており、同じ条件下でほぼ等量のCOガスを生成し、CO<sub>2</sub>転換率は約40%である。

COの生成に加えて、気相反応は酸素濃度の増加ももたらし、これがさらにCO<sub>2</sub>のメタン化を阻害する可能性がある。表面でのギ酸塩被覆が安定すると、メタン収率も安定する[32]。

圧力の影響を調査するために、80、40、10 kPaでの比較実験を行った。Fig.3.8(a)はプラズマ触媒のin situ TIRスペクトル、Fig.3.8(b)は熱触媒のin situ TIRスペクトル、Fig.3.9(a)と(b)はそれぞれの対応するQMS結果を示している。QMSの結果から計算したCO<sub>2</sub>の転換の結果をTable 3.1に示す。80 kPaでのCO<sub>2</sub>転換率が最も高く（約42%）、圧力が低下するにつれて9.8%、3.4%に減少する。

**Table 3.1** プラズマ触媒と熱触媒における異なる圧力下でのCO<sub>2</sub>転換率。

Pressure (kPa)	CO <sub>2</sub> conversion (%)	
	Plasma catalysis	Thermal catalysis
80	41.2	1.9
40	10.7	2.3
10	4.4	2.1

しかし、80 kPaでのCO<sub>2</sub>転換率が40 kPaの4倍であるにもかかわらず、メタン生産はほぼ一定である。圧力がさらに10 kPaに低下した場合のみメタン収率が減少する。これは、本研究で使用した特定の反応器構成に起因する可能性がある（反応ガスは触媒と接触せず周りの隙間を通して反応器から出す可能性）。

さらに、3つの圧力条件下で供給されるガス流量は同じであるが、圧力変化により反応器内のガスの実際の滞留時間が異なることに注意が必要である。10

kPaでの滞留時間は80 kPaの約1/8である。このため、80 kPaでのメタン生成率を基準 ( $r_{80 \text{ kPa}} = 1$ ) とすると、40 kPaでの相対速度は2.09、10 kPaでは2.54となる。

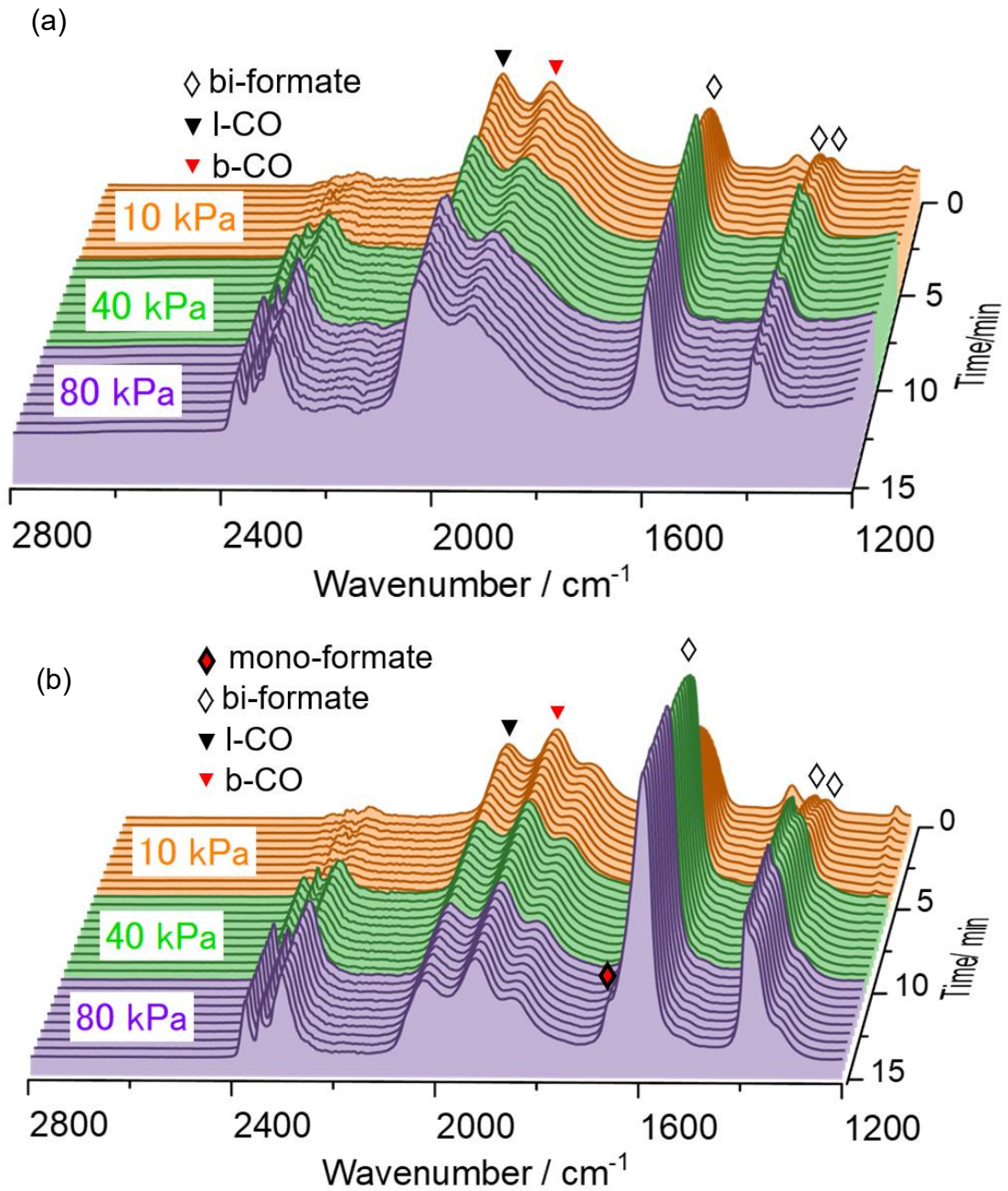


Fig.3.8 異なる圧力(80, 40, および 10 kPa)で実施された CO<sub>2</sub>メタン化の in situ TIR スペクトル(a) プラズマ触媒反応, (b) 熱触媒反応。

熱触媒反応では、Fig.3.8(b)で観察されるように、COとビデンテートギ酸塩の同じ吸着が起こるが、 $1670\text{ cm}^{-1}$ にモノデンテートギ酸塩(m-HCOO)に起因する新しいIRピークが現れる[33][34]。圧力が高くなるにつれて、ビデンテートギ酸塩の表面への蓄積が続き、モノデンテートギ酸塩の蓄積とともに80 kPaでピークに達することが観察される。Fig.3.8(a)と比較すると、これはモノデンテートギ酸の最初の出現であり、その強度はプラズマ触媒の場合よりもはるかに高い。

Fig.3.9 (b)によると、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ の3圧条件下での熱触媒反応では、十分なメタン生成は達成されず、二酸化炭素転化率は2%未満にとどまっている。表面にギ酸塩と一酸化炭素の吸着物が多量に存在するにもかかわらず、水素化反応の進行に必要な活性化エネルギーを克服するには、周囲温度ではまだ不十分である。このことは、熱触媒反応中、表面水素と表面モノデンテートギ酸塩の結合に続く急速な分解により、一酸化炭素の吸着が最初にかかることを示している。表面水素が不足すると、モノデンテートギ酸はビデンテートギ酸に遷移し、触媒表面に徐々に蓄積する[19]。反応時間が長くなると、表面のビデンテートギ酸が飽和し、モノデンテートギ酸のIRピークが観測できるようになる。第二に、プラズマの助力により、触媒表面に大量の活性水素が存在するため、モノデンテートギ酸が急速に分解し、ビデンテートギ酸に変換する量はわずかである。したがって、プラズマ条件下では、触媒表面にビデンテートギ酸が連続的に蓄積することはない。

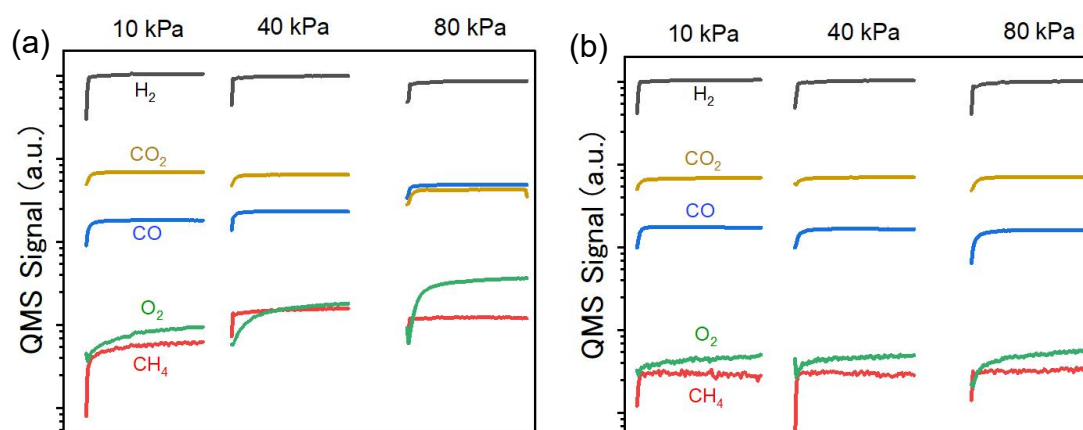


Fig.3.9 異なる圧力(80, 40, および 10 kPa)で実施されたCO<sub>2</sub>メタン化のQMSシグナル(a) プラズマ触媒反応, (b) 熱触媒反応。

これらの結果は、より高い圧力が一般的にメタン化プロセスに有利であるが、メタン生成に影響を与える複雑な気相反応も引き起こす可能性があることを示している。逆に、低圧力でプラズマ誘起気相反応を抑制することで、実際にはメタン生成速度を向上させることができる。

### 3.4.3 触媒表面での吸着種の挙動

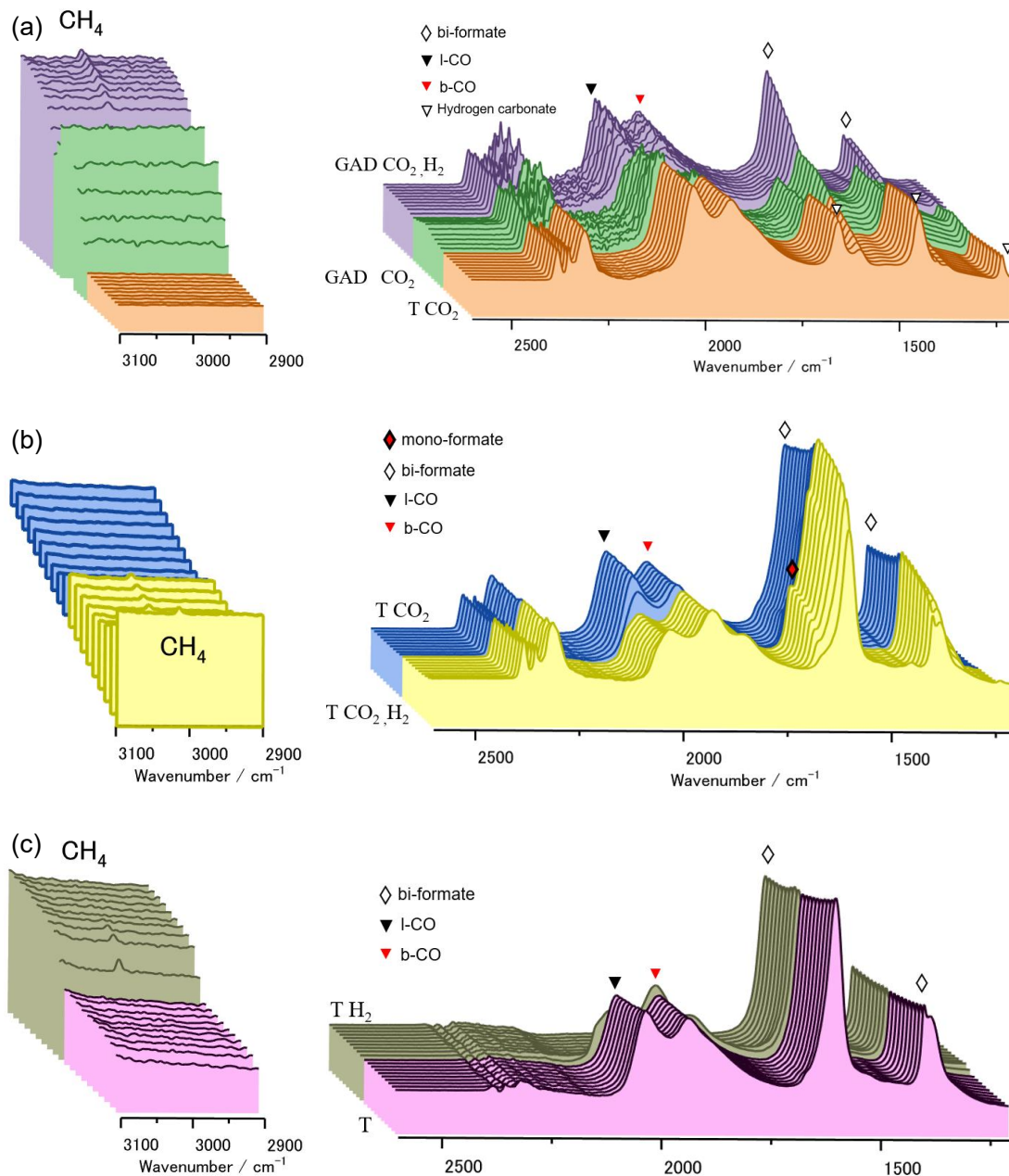
触媒表面における異なる吸着種の反応への寄与を確認するため、ガス条件および触媒条件の切り替え実験を実施した。Fig.3.10 は、250 °C、80 kPa の条件下で、GAD の有無を交替に切り替えながら異なるガスを供給した際の表面吸着ピークの変化を示しており、気相メタン吸収ピーク領域と併せて考察を行った。反応条件の切り替え詳細は Table3.2 に示す通りである。モノデンテート型ギ酸塩に関する重要な発見を強調するため、図の視点を反転させた。

**Table 3.2** 反応条件の切り替え

番号	ガス組成	反応環境
1	CO <sub>2</sub>	熱(T)
2	CO <sub>2</sub>	GAD
3	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	GAD
4	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	T
5	CO <sub>2</sub>	T
6	ない	T
7	H <sub>2</sub>	T

Fig.3.10(a)に示すように、熱環境下で二酸化炭素のみを導入した場合、触媒表面に明確な一酸化炭素吸着と炭酸水素塩が現れ、同時に少量のビデンテート型ギ酸塩の蓄積が始まった。炭酸水素塩の形成は、二酸化炭素が還元時に触媒表面に形成された水酸基と結合したためと考えられる。一酸化炭素の生成は、同様に二酸化炭素が触媒表面に存在する少量の活性水素と反応して還元されたためである。この過程ではメタンの吸収ピークは観察されなかった。GAD の発生に伴い、吸収スペクトルにノイズが増加し、一酸化炭素と炭酸水素塩の吸収ピーク強度がわずかに低下した。これはGADが吸着種の脱離を促進し、反応速度を向上させたと考えられるが、メタンの生成は観察されなかった。水素の添

加により、炭酸水素塩は急速に消失し、一酸化炭素強度が回復、ギ酸塩が表面に蓄積し続けた。同時に明確なメタンの吸収ピークが観察された。



**Fig.3.10** 異なるガス成分と反応環境における CO<sub>2</sub> 水素化の in situ TIR スペクトル。(a) 条件 1-3, (b) 条件 4-5, (c) 条件 6-7

ここまでの結果から、二酸化炭素と活性水素が炭酸水素塩に変換され、水素存在下で急速にギ酸塩または一酸化炭素に変換されると推測できる。その後、

これらの種がさらに還元されてメタンになる。Fig.3.10(b)に示すように、GADを停止して熱触媒に切り替えると、ギ酸塩が触媒表面に急速に蓄積し、直線吸着の一酸化炭素強度が低下した。それに続いてモノデンテート型ギ酸塩が出現した。反応速度の低下により、メタンの吸収ピークも減少した。この状態で水素供給を停止すると、モノデンテート型ギ酸塩の急速な消失と直線吸着の一酸化炭素の急増が観察された。ビデンテート型ギ酸塩はわずかに分解したが、メタンの吸収ピークは観察されなかった。

250℃の熱環境下では、ビデンテート型ギ酸塩の高い安定性がメタンへのさらなる還元を妨げていると考えられる。触媒表面のモノデンテート型ギ酸塩の分解が一酸化炭素を生成し、この過程には水素の関与が不要であると推測される。したがって、炭酸水素塩または二酸化炭素が触媒表面で先にモノデンテート型ギ酸塩に部分的に変換され、その分解により一酸化炭素が生成されると考えられる。一方、ビデンテート型ギ酸塩に変換された部分は、その高い安定性により触媒表面に蓄積し続ける。

最後に Fig.3.10(c)を見ると、全ての反応ガス供給を停止した際、熱環境下で表面の一酸化炭素吸着ピークとビデンテート型ギ酸塩は非常に安定で、ほとんど脱離の兆候が見られなかった。再度水素を導入すると、一酸化炭素の吸着ピークが急速に減少し、同時にメタンピークが出現した。一酸化炭素が完全に消費されると、メタン生成も停止した。この過程でギ酸塩の減少は観察されず、初期にはわずかな増加さえ見られた。

したがって、250℃の熱触媒過程において、メタンの生成は表面の一酸化炭素の直接水素化によるものであり、一酸化炭素の生成はモノデンテート型ギ酸塩の分解によるものと考えられる。これまでをまとめた反応経路を Fig.3.11 に示す。

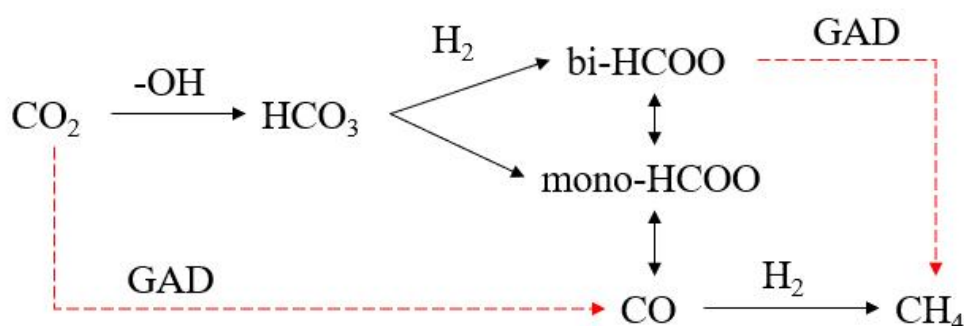


Fig.3.11 CO<sub>2</sub>メタン化における反応経路の予測

Fig.3.11 に示された反応経路は、各吸着種の表面での変換を示している。熱環境により吸着種の転換は従来研究で実証できるが、GAD の寄与についてはまだ議論の余地がある。これらは図中で赤色の破線で表され、一つは GAD により CO<sub>2</sub> の直接分解、もう一つはギ酸塩転換の促進。

GAD の吸着種への影響をさらに確認し、ガス切り替え時の残留反応ガスの影響を排除するため、二酸化炭素と水素の実験を行い、ガス切り替え時に Ar パージを加えた。二酸化炭素と水素の交替実験における FTIR 測定結果を Fig.3.12 にまとめた。実験開始前、触媒は還元後 Ar ガスでパージされた。異なる条件下での一酸化炭素生成量を Fig.3.13 に示す。Fig.3.13 については一酸化炭素の脱離挙動に焦点を当てて議論する。

Fig.3.12(a)では、実験前の Ar パージ後、二酸化炭素を導入しても Fig.3.10 のような大量の一酸化炭素吸着は生じなかったが、表面には多量の炭酸水素塩が生成した。これは還元過程で生成された水酸基吸着種の安定性が高いため、二酸化炭素と反応して炭酸水素塩を形成できるが、表面の活性水素原子数が少ないため、ギ酸塩や一酸化炭素への更なる変換が困難なためである。その後、ガスを水素に切り替えると、炭酸水素塩が急速に変換され、表面に一酸化炭素吸着種が生成し、すぐに消費された。この過程でメタンの生成が検出されたが、Fig.3.13 から、ガス条件を水素に切り替えた際の一酸化炭素ガスは検出されなかった。これは、一酸化炭素吸着種が熱還元下で水素により直接メタンに還元されるという前の結論と一致する。

次に、ガス条件を水素から再び二酸化炭素に切り替えると、Ar パージ後に二酸化炭素を導入する時と異なり、表面に大量の一酸化炭素吸着種が現れた。これは水素導入段階で触媒表面に蓄積された活性水素の作用により、炭酸水素塩がギ酸塩、もしくは一酸化炭素に変換されたと考えられる。観察されたビデンテート型ギ酸塩の蓄積がこのプロセスの根拠にもなる。

触媒条件を熱触媒から GAD に切り替えると、このプロセスに変化が見られた。Fig.3.12(b)はこの変化を示している。まず、二酸化炭素のみ導入する場合、初期段階で触媒表面に熱触媒よりも多くの一酸化炭素吸着が観察され、Fig.3.13 でもこの差異が一酸化炭素生成量の違いとして現れている。熱環境と比較して、GAD は二酸化炭素の直接分解を可能にし、一酸化炭素を生成するが、生成量から換算すると約 3%と少ない。同時に、反応時間の経過とともに一酸化炭素の吸着ピークが減少したが、メタンの生成は観察されなかった。

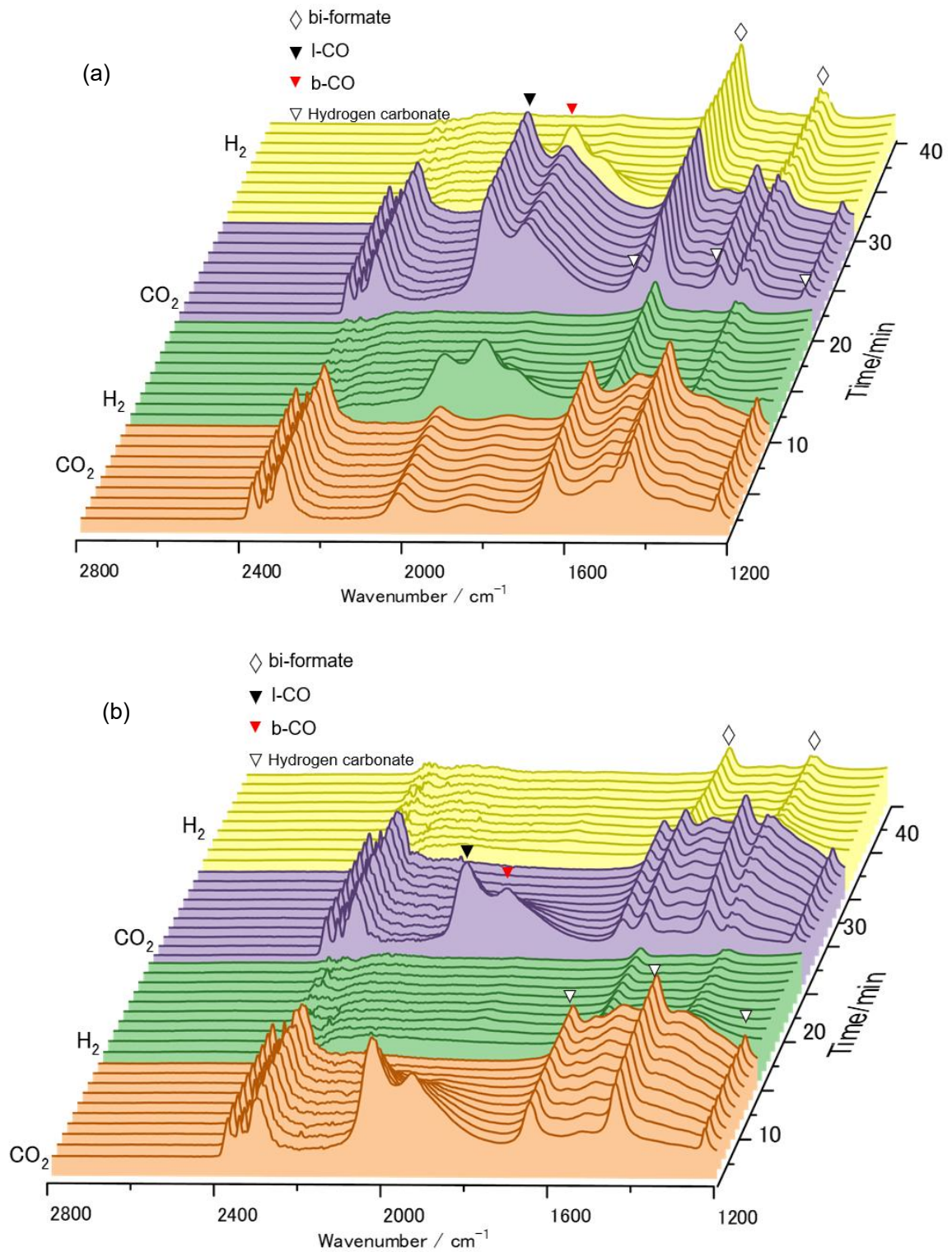


Fig.3.12 二酸化炭素と水素の交替実験の in situ TIR スペクトルによる CO 脱離挙動の考察。(a) 熱環境, (b) GAD 環境

しかし、Fig.3.13 では一酸化炭素の生成量が徐々に増加していることが分かる（赤色の陰影で強調）。これはGAD表面で一酸化炭素がより脱離しやすくなったためと考えられ、反応活性の向上と直接関連している。

同時に、炭酸水素塩の吸着ピーク間に、比較的ブロードな炭酸塩の吸着ピークが観察された。これは二酸化炭素の分解時に生成される酸素イオンと炭酸水素塩の反応に関連しており、このプロセスは触媒が二酸化炭素のGAD環境下で酸化し始めていることを示している。しかし、この酸化プロセスは同時に触媒の一酸化炭素変換と吸着にも影響を与え、ガス条件を二酸化炭素から水素に切り替えた際、(a)で見られたような一酸化炭素吸着の増強は観察されなかった。これは水素が炭酸塩との反応で消費され、同時にメタンの生成も観察されなかったためである。これは酸化が触媒活性に負の影響を与えていることを示している。

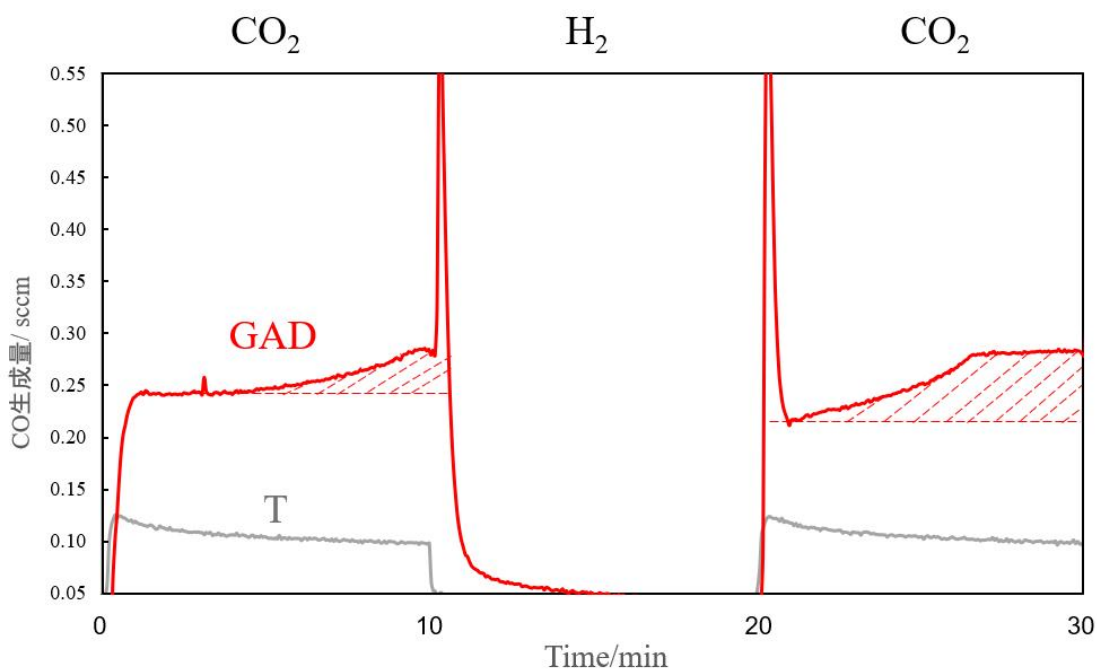
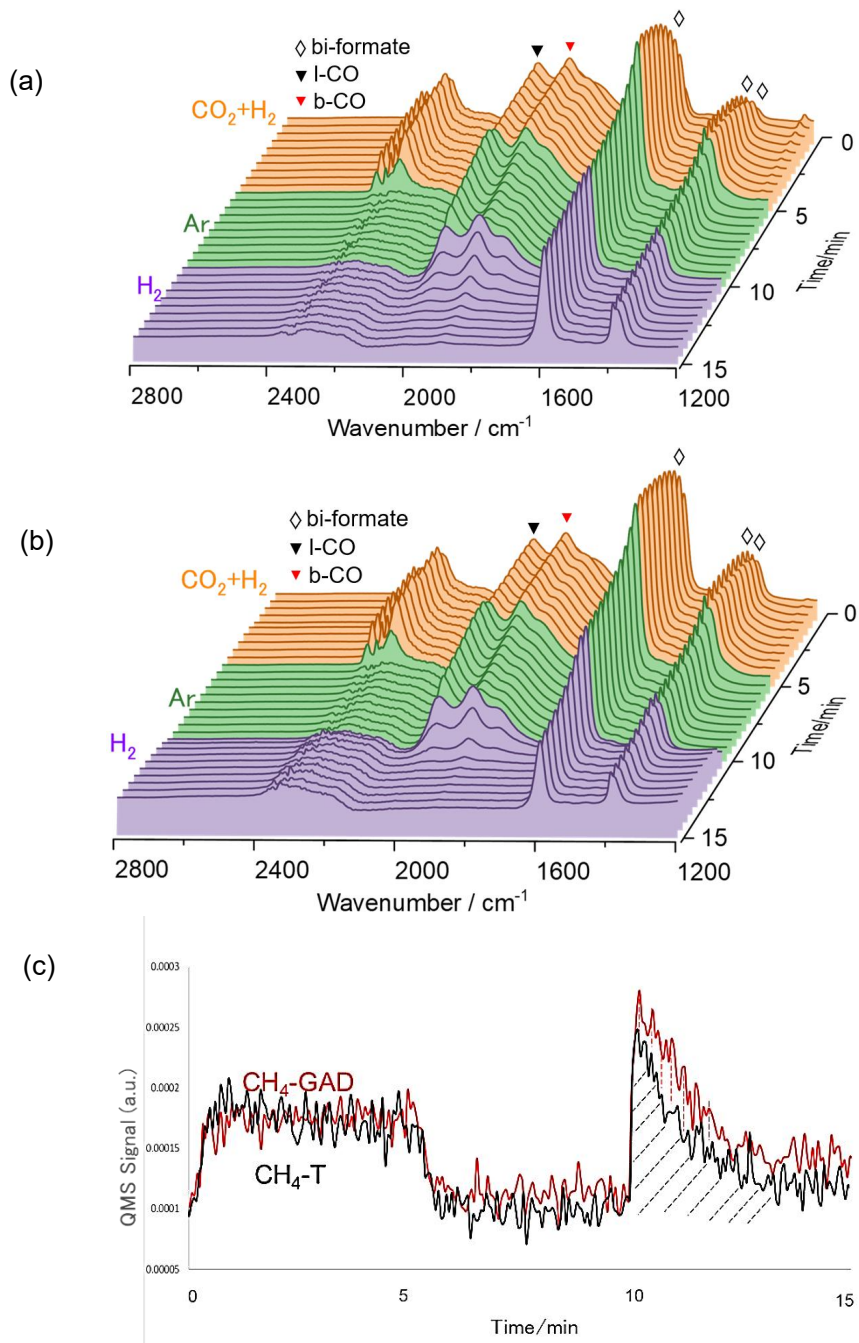


Fig.3.13 二酸化炭素と水素の交替実験中のCO生成量

以上の議論により、GADの一酸化炭素生成と脱離への影響が明らかになった。しかし、ギ酸塩への影響についてはまだ深く理解されていない。そこで、GADのギ酸塩への影響を探るため、熱触媒時のメタン化反応で触媒表面にギ酸塩を蓄積させ、Ar パージを利用して、メタン生成観察時の残留ガスの影響を排除し

た。実験結果を Fig.3.14 に示す。ビデンテート型ギ酸塩の変換反応挙動を明確にするため、時間軸を反転させた。



**Fig.3.14 In situ TIR スペクトルによるギ酸塩転換挙動の考察。**

(a) 熱環境, (b) GAD 環境, (c) メタンの QMS シグナル

Fig.3.14(a)は熱触媒反応時の結果を示している。熱環境下で、触媒表面にメ

タン化反応を通じて十分な量のギ酸塩が蓄積した後、二酸化炭素と水素の供給を停止し、Arで触媒表面をパージすると、ビデンテート型ギ酸塩の吸着ピークの減少と同時に一酸化炭素の吸着ピークの増強が観察された。この過程ではメタンの生成は観察されなかった。Arパージ後に水素を導入すると、表面の一酸化炭素が急速に減少し、同時に Fig.3.14(c)で確認できるようにメタンが生成した。しかし、残存するビデンテート型ギ酸塩は非常に安定であった。これは先の結論、すなわち熱触媒過程では一酸化炭素の水素化がメタンの主要経路であることと一致する。

GADが関与する触媒過程では、この経路に変化が生じた。Fig.3.14(b)を見ると、Arパージ段階でのビデンテート型ギ酸塩の挙動は熱触媒と同じだが、水素を導入した場合、ビデンテート型ギ酸塩の吸着ピークが顕著に減少し、メタンの生成量は熱触媒反応を超えることを確認した。したがって、GADの作用下でビデンテート型ギ酸塩の反応性が向上し、メタンへの変換が促進されたと推測される。

以上をまとめると、交替実験を通じてGADの反応経路への影響を詳細に検討し、Fig.3.11の反応経路をさらに改良した。その結果をFig.3.15に示す。

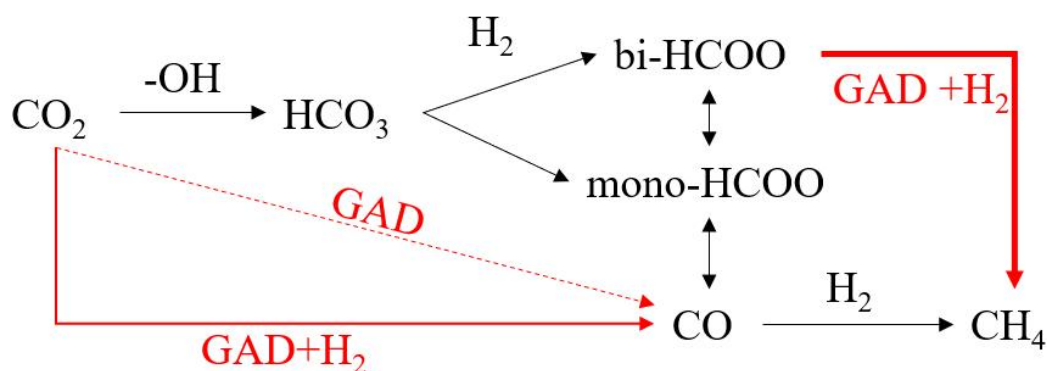


Fig.3.15 GADによるCO<sub>2</sub>メタン化の促進経路

### 3.5 結論

本研究は、GADプラズマを用いたNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒上でのCO<sub>2</sub>メタン化反応の促進の検討を行った。それによって得られた結論を以下にまとめる。

まず、点对点電極を用いた小型TIR反応器内でのグライディングアーク放電

(GAD) の生成に成功し、その特性を明らかにした。GAD は 100 Hz の周期で動作し、各周期は初期放電、安定放電、消滅の 3 段階に分けられる。初期段階では約 2 kV の高電圧と 100 mA を超える電流スパイクが観察され、その後 1.5 kV まで電圧が低下し、電流は 30 mA 程度で安定する。この周期的な挙動は、CO<sub>2</sub> 分子の効果的な振動励起と活性化に寄与すると考えられる。

次に、GAD が CO<sub>2</sub> メタン化反応の性能に与える影響を検討した。GAD の導入により、CO<sub>2</sub> 転換率が大幅に向上し、最大で 42% に達した。また、反応圧力がメタン生成に複雑な影響を与えることが明らかになった。高圧条件 (80 kPa) では CO<sub>2</sub> 転換率は高いものの、気相反応の影響によりメタン選択性が低下する傾向が見られた。一方、低圧条件 (10 kPa) では、気相反応が抑制され、相対的にメタン生成速度が向上することが分かった。

最後に、GAD による CO<sub>2</sub> 転化促進メカニズムを解明した。GAD は主に 3 つの経路で CO<sub>2</sub> 転化を促進する：(1) CO<sub>2</sub> の直接分解による CO 生成、(2) 触媒表面での CO<sub>2</sub> 活性化の促進、(3) 表面吸着種、特にビデンテート型ギ酸塩の反応性向上。また、GAD により触媒表面での吸着種の脱離が促進され、反応サイトの再生が速やかに行われることも明らかになった。これらの相乗効果により、GAD は CO<sub>2</sub> メタン化反応の効率を大幅に向上させることが示された。

### 3.6 参考文献

- [1] W. K. Fan and M. Tahir, “Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable methane: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105460, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105460.
- [2] W. Wei and G. Jinlong, “Methanation of carbon dioxide: an overview,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 2–10, Mar. 2011, doi: 10.1007/s11705-010-0528-3.
- [3] D. Lach, J. Polanski, and M. Kapkowski, “CO<sub>2</sub>—A Crisis or Novel Functionalization Opportunity?,” *Energies*, vol. 15, no. 5, Art. no. 5, Jan. 2022, doi: 10.3390/en15051617.
- [4] J. Feng *et al.*, “Plasma-Assisted Reforming of Methane,” *Adv. Sci.*, vol. 9, no. 34, p. 2203221, 2022, doi: 10.1002/advs.202203221.
- [5] J. Zhou, T. Wei, and X. An, “Combining non-thermal plasma technology with photocatalysis: a critical review,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 25, no. 3, pp.

1538–1545, Jan. 2023, doi: 10.1039/D2CP04836A.

- [6] P. Mehta, P. Barboun, D. B. Go, J. C. Hicks, and W. F. Schneider, “Catalysis Enabled by Plasma Activation of Strong Chemical Bonds: A Review,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 1115–1133, May 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b00263.
- [7] T. Nozaki, D.-Y. Kim, and X. Chen, “Plasma-enabled electrification of chemical processes toward decarbonization of society,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 3, p. 030101, Mar. 2024, doi: 10.35848/1347-4065/ad280f.
- [8] H.-H. Kim *et al.*, “Interim report of plasma catalysis: Footprints in the past and blueprints for the future.” *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, 2021. doi: 10.34343/ijpest.2021.15.e01004.
- [9] A. Bogaerts *et al.*, “The 2020 plasma catalysis roadmap,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 44, p. 443001, Aug. 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab9048.
- [10] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, and S. Kawi, “A review of recent catalyst advances in CO<sub>2</sub> methanation processes,” *Catal. Today*, vol. 356, pp. 471–489, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.023.
- [11] Y. Jiang, J. Lang, X. Wu, and Y. H. Hu, “Electronic structure modulating for supported Rh catalysts toward CO<sub>2</sub> methanation,” *Catal. Today*, vol. 356, pp. 570–578, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.01.029.
- [12] S. Ullah *et al.*, “Recent Trends in Plasma-Assisted CO<sub>2</sub> Methanation: A Critical Review of Recent Studies,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 43, no. 6, pp. 1335–1383, Nov. 2023, doi: 10.1007/s11090-023-10417-9.
- [13] S. Saeidi *et al.*, “Recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 85, p. 100905, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.pecs.2021.100905.
- [14] M. Biset-Peiró, R. Mey, J. Guilera, and T. Andreu, “Adiabatic plasma-catalytic reactor configuration: Energy efficiency enhancement by plasma and thermal synergies on CO<sub>2</sub> methanation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 393, p. 124786, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124786.
- [15] C. J. Lee, D. H. Lee, and T. Kim, “Enhancement of methanation of carbon dioxide using dielectric barrier discharge on a ruthenium catalyst at atmospheric conditions,” *Catal. Today*, vol. 293–294, pp. 97–104, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.022.

- [16] Q. Huang *et al.*, “Carbon Dioxide Conversion Synergistically Activated by Dielectric Barrier Discharge Plasma and the CsPbBr<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> Photocatalyst,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 13, no. 10, pp. 2418–2427, Mar. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcclett.2c00253.
- [17] R. Snoeckx and A. Bogaerts, “Plasma technology – a novel solution for CO<sub>2</sub> conversion?,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 19, pp. 5805–5863, Oct. 2017, doi: 10.1039/C6CS00066E.
- [18] Z. Sheng, H.-H. Kim, S. Yao, and T. Nozaki, “Plasma-chemical promotion of catalysis for CH<sub>4</sub> dry reforming: unveiling plasma-enabled reaction mechanisms,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 34, pp. 19349–19358, Sep. 2020, doi: 10.1039/D0CP03127E.
- [19] D.-Y. Kim *et al.*, “Cooperative Catalysis of Vibrationally Excited CO<sub>2</sub> and Alloy Catalyst Breaks the Thermodynamic Equilibrium Limitation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, no. 31, pp. 14140–14149, Aug. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c03764.
- [20] 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, pp. 76–79, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.040.
- [21] Young. N. Chun, Y. C. Yang, and K. Yoshikawa, “Hydrogen generation from biogas reforming using a gliding arc plasma-catalyst reformer,” *Catal. Today*, vol. 148, no. 3, pp. 283–289, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.09.019.
- [22] C. Zhan, D.-Y. Kim, S. Xu, H.-H. Kim, and T. Nozaki, “Nonthermal plasma catalysis of CO<sub>2</sub> methanation over multi-metallic Ru based catalysts.” *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, 2022. doi: 10.34343/ijpest.2022.16.e03006.
- [23] Y. Li, J. Wang, C. Wang, Z. An, S. Hou, and F. Xing, “Properties of surface arc discharge in a supersonic airflow,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, no. 2, p. 025016, Mar. 2010, doi: 10.1088/0963-0252/19/2/025016.
- [24] J. Zhu *et al.*, “Spatiotemporally resolved characteristics of a gliding arc discharge in a turbulent air flow at atmospheric pressure,” *Phys. Plasmas*, vol. 24, no. 1, p. 013514, Jan. 2017, doi: 10.1063/1.4974266.
- [25] T. Wadayama, N. Todoroki, Y. Yamada, T. Sugawara, K. Miyamoto, and Y. Iijama, “Oxygen reduction reaction activities of Ni/Pt(111) model catalysts fabricated by molecular beam epitaxy,” *Electrochem. Commun.*, vol. 12, no. 8, pp. 1112–1115,

Aug. 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.05.042.

- [26] D. G. Blackmond and E. I. Ko, “Structural sensitivity of CO adsorption and H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> Coadsorption on NiSiO<sub>2</sub> Catalysts,” *J. Catal.*, vol. 96, no. 1, pp. 210–221, Nov. 1985, doi: 10.1016/0021-9517(85)90374-4.
- [27] M. Primet, J. A. Dalmon, and G. A. Martin, “Adsorption of CO on well-defined Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts in the 195–373 K range studied by infrared spectroscopy and magnetic methods,” *J. Catal.*, vol. 46, no. 1, pp. 25–36, Jan. 1977, doi: 10.1016/0021-9517(77)90132-4.
- [28] M. G. Sibi *et al.*, “Synthesis of Monocarboxylic Acids via Direct CO<sub>2</sub> Conversion over Ni–Zn Intermetallic Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 11, no. 13, pp. 8382–8398, Jul. 2021, doi: 10.1021/acscatal.1c00747.
- [29] R. Zhou, N. Rui, Z. Fan, and C. Liu, “Effect of the structure of Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst on CO<sub>2</sub> methanation,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22017–22025, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.093.
- [30] S. Dey, G. C. Dhal, D. Mohan, and R. Prasad, “Advances in transition metal oxide catalysts for carbon monoxide oxidation: a review,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 626–656, Dec. 2019, doi: 10.1007/s42114-019-00126-3.
- [31] R. Chaudhary, G. van Rooij, S. Li, Q. Wang, E. Hensen, and V. Hessel, “Low-temperature, atmospheric pressure reverse water-gas shift reaction in dielectric barrier plasma discharge, with outlook to use in relevant industrial processes,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 225, p. 115803, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115803.
- [32] J. Gałuszka, J. R. Chang, and Y. Amenomiya, “Disproportionation of carbon monoxide on supported nickel catalysts,” *J. Catal.*, vol. 68, no. 1, pp. 172–181, Mar. 1981, doi: 10.1016/0021-9517(81)90050-6.
- [33] Y. Yang *et al.*, “Isotope Effects in Methanol Synthesis and the Reactivity of Copper Formates on a Cu/SiO<sub>2</sub> Catalyst,” *Catal. Lett.*, vol. 125, no. 3, pp. 201–208, Oct. 2008, doi: 10.1007/s10562-008-9592-4.
- [34] Y. Yang, C. A. Mims, R. S. Disselkamp, J.-H. Kwak, C. H. F. Peden, and C. T. Campbell, “(Non)formation of Methanol by Direct Hydrogenation of Formate on Copper Catalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 40, pp. 17205–17211, Oct. 2010, doi: 10.1021/jp104068k.

## 第4章 結論

本研究では、プラズマ触媒を用いた CO<sub>2</sub> 水素化反応の効率向上と反応メカニズムの解明を目的として、誘電体バリア放電 (DBD) とグライディングアーク放電 (GAD) を用いた実験を行った。その結果得られた知見を下記にまとめる。

第2章では、プラズマを用いた CO<sub>2</sub> 水素化用触媒のスクリーニングを目的とした。そのため、幅広く応用された DBD を用いて、パックスドベッド型反応器で様々な Ni 合金触媒の性能評価を実施し、*in-situ* フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) により反応中間体の観察を行った。その結果、NiZn 合金触媒が CO<sub>2</sub> 水素化反応に対して高い活性を示すことが明らかとなった。特に、FTIR による解析から、ほかの遷移金属と比べて、Zn 添加により DBD 環境下では触媒表面での CO<sub>2</sub> 活性化が促進され、ギ酸塩中間体の生成と分解が加速されることが示唆された。

第3章では、第2章で明らかになったプラズマの効果をさらに向上し、DBD より CO<sub>2</sub> の振動励起しやすい GAD に焦点を置き、GAD により触媒へのダメージを回避し、メタン化反応の促進メカニズムについて詳細な検討を行った。そのために小型化 GAD 反応器と TIR セルを組み合わせたシステムを開発し、反応中の表面吸着種と気相成分の同時観察を可能にした。オシロスコープによる放電特性の解析から、自発的に放電と消滅のサイクルを繰り返すため、多様な反応環境を提供することでメタン生成を促進する。CO<sub>2</sub> メタン化反応においては、250 °C 下での熱触媒は僅か 2% の転換率だが、GAD の導入により最大 42% の CO<sub>2</sub> 転換率が達成された。反応条件を交替することで、IR スペクトルの変化から詳細な反応解析を行った。その結果、GAD は CO<sub>2</sub> の直接分解、触媒表面での CO<sub>2</sub> 活性化促進、表面吸着種 (特にビデンテート型ギ酸塩) の反応性向上という 3 つの主要な経路で CO<sub>2</sub> 転化を促進することが示された。また、反応圧力がメタン生成に複雑な影響を与えることも明らかとなった。高圧での GAD により激しい気相反応があるが、減圧することで、気相反応を抑制し、メタン化反応との両立を達成した。

## 付録

本附録では、博士論文審査会において審査員から提起された質問と、それに対する解答を記載する。これらの質疑応答は、本研究の更なる理解を深めるものである。

質問 1: 第 2 章および第 3 章を踏まえて、異なる 2 種類のプラズマに対して、反応への効果の違いを説明する。

解答: プラズマの CO<sub>2</sub> 転換における役割は主に 4 つの機能（電子励起、電離、気体解離、振動励起）に分類される。これらの中で、CO<sub>2</sub> の振動励起が活性化エネルギーの低下に効果的のため、重要である。DBD と GAD の顕著な違いは、CO<sub>2</sub> の振動励起へのエネルギー分配率の差異に起因する。この違いは、Fig.1.5 に示す換算電界強度 (E/N) と各エネルギー分配経路のグラフによって説明できる。DBD は誘電体バリアの存在により、比較的高い E/N 領域で動作する。この条件下では、電子励起や電離が主な反応経路となる。一方、GAD は低い E/N 領域で動作し、CO<sub>2</sub> の振動励起に特に効果的である。この E/N の違いが、両プラズマの反応効果の差異を生み出している。GAD は CO<sub>2</sub> の振動励起を効率的に行うため、第 3 章で示したように高い CO<sub>2</sub> 転換率を達成した。

質問 2: 本研究で GAD と DBD で体積的な観点から反応への効果を比較と今後の改善について。

解答: 本研究の序論部分でも言及したように、DBD と GAD には放電形態の違いによる反応効果の差異が存在する。DBD は電極間に細かい糸状の放電を生成し、これが電極空間全体に拡散する特徴を持つ。一方、従来の GAD、および本研究で採用した点对点電極間で生成される GAD は、アーク状の放電であるため、反応ガスとの接触が不十分になりがちで、結果として比較的低い転化率をもたらす傾向がある。本実験の主目的は GAD の可能性を探索し、*in situ* FTIR を用いて中間生成物の変化を観察することにあった。そのため、点对点電極の使用が必要不可欠であった。しかしながら、我々は点对点電極の限界性を認識してお

り、この課題に対応するための方策を検討している。具体的には、円錐形の高電圧電極と管状の接地電極を組み合わせ、さらに接線方向のガス導入を行うことで回転する GAD を生成する方法を検討している[1]。この手法により、ガスとプラズマの接触効率を向上させ、より高い性能を達成することが期待される。

質問 3: プラズマ触媒システムのエネルギー効率と低コスト化への貢献。

解答: プラズマ触媒システムのエネルギー効率を議論する上で、まず CO<sub>2</sub> 水素化反応におけるエネルギー効率の定義を明確にする必要がある。CO<sub>2</sub> 水素化には主に二つの反応経路があり、それぞれメタン化反応と RWGS 反応である。これらの反応のエネルギー効率は以下のように定義される[2]:

RWGS 反応 (吸熱反応) のエネルギー効率: エネルギー効率 = 反応熱 / エネルギー消費量

$$\eta = \frac{X_{CO_2} \cdot F_{CO_2}^{in} \cdot \Delta H_{RWGS}^{\circ}}{P} \quad (A1)$$

メタン化反応 (発熱反応) のエネルギー効率: エネルギー効率 = 出力エネルギー / 入力エネルギー (入力エネルギーは水素の燃焼熱と電力の合計, 出力エネルギーはメタンの燃焼熱にする)

$$\eta = \frac{X_{CO_2} \cdot F_{CO_2}^{in} \cdot \Delta H_{CH_4}^{\circ}}{4 \cdot (X_{CO_2} \cdot F_{CO_2}^{in}) \cdot \Delta H_{H_2}^{\circ} + P} \quad (A2)$$

ここでは、 $X_{CO_2}$ : CO<sub>2</sub> 転換率、 $F_{CO_2}^{in}$ : CO<sub>2</sub> 流量、 $\Delta H_{RWGS}^{\circ}$ : RWGS 反応熱、 $\Delta H_{CH_4}^{\circ}$ : CH<sub>4</sub> 燃焼熱、 $\Delta H_{H_2}^{\circ}$ : H<sub>2</sub> 燃焼熱に定義する。

本研究で用いた 20 W の DBD システムにおいて、NiZn 触媒を使用した場合、主生成物はメタンであり、計算されたエネルギー効率は約 55.9%であった。一方、GAD システムについては、正確な消費電力の測定が困難であったが、絶縁破壊時の電力を基に推定した結果、点对点電極間の GAD の消費電力は約 2.61 W であった。GAD システムでの主生成物は CO であり、計算されたエネルギー効率は約 50.4%であった。これらのエネルギー効率が経済的に十分であるかどうかは、現段階の実験室レベルでは判断が難しい。しかし、従来考えられていたような「プラズマは消費エネルギーが大きく、効率が低い」という認識は正

しくないことが示された。さらに、DBD と NiZn 触媒を組み合わせた系では、反応温度が約 75 °C 低下することが観察された。これは熱力学的により高い化学平衡の可能性を示唆するとともに、設備をより安全な温度で運転できることを意味する。結果として、設備コストの低減や生成物分離の簡略化につながる可能性がある。

質問 4: 第 3 章で示した GAD の V-I 波形の中で反応をより促進する領域について。

解答: Fig.A1 に示された V-I 波形には、二つの異なる放電領域が観察される。現時点では、どちらの領域が反応促進に対してより強い効果を持つかを明確に特定することは困難である。しかしながら、放電電圧の比較から以下の考察が可能である：(b-ii)で示される維持段階の電圧が、他の段階と比較して低いことが観察される。低い電圧は換算電界強度の低下を意味し、これは CO<sub>2</sub> の振動励起にとって有利な条件である。第 3 章で議論したように、低 E/N 領域での CO<sub>2</sub> 振動励起は、CO<sub>2</sub> 転換反応の効率向上に寄与する。維持段階 (b-ii) は、全放電周期の中で比較的長い時間を占めている。

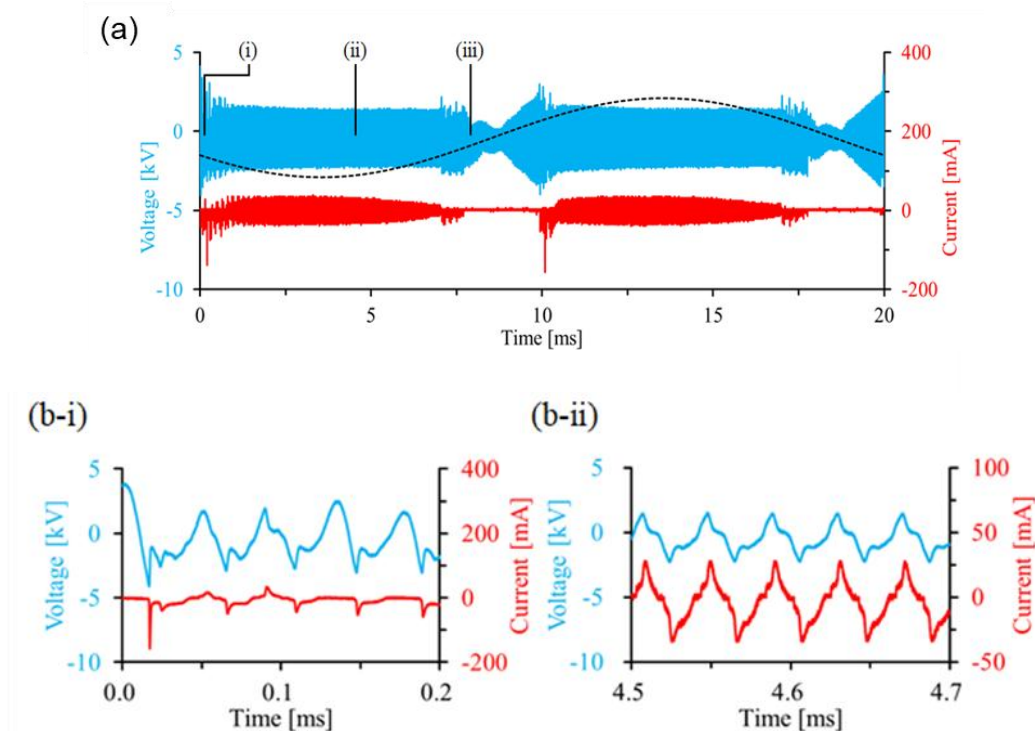
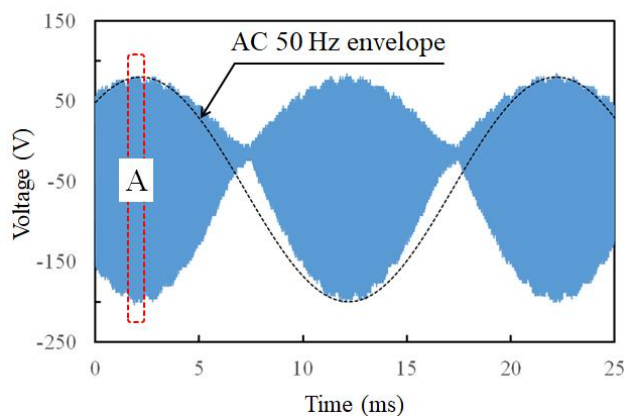


Fig.A1 第 3 章で使用した GAD の V-I 波形。(a) 全体図、(b) 拡大図

これらの観察結果から、維持段階 (b-ii) が CO<sub>2</sub> 転換に対してより大きな貢献をしている可能性が高いと推測される。

質問 5: 電圧-電流波形から、整流作用が認められるが、これはプラズマによる効果か、回路の特性によるものか。また、放電の方向性の影響について。

解答: Fig.A1 に示された V-I 波形において、絶縁破壊時でマイナス方向の電流のみが観察される整流作用が認められる。この現象の原因を探るため、電極を抵抗に置き換えて測定を行った。その結果を Fig.A2 に示す。抵抗を用いた測定においても、マイナス方向の印加電圧がより強いことが確認された。このことから、以下のメカニズムが推測される：マイナス方向の電圧印加時に放電が発生しやすく、電流がマイナス方向に集中する。放電に伴い電圧が降下するため、プラス方向の電圧印加時には反応ガスを絶縁破壊するのに十分な電圧が供給されない。次のマイナス方向の電圧印加時に再び十分な電圧が蓄積され、絶縁破壊が起こる。これらの観察結果から、観察された整流作用は回路の特性に起因すると結論付けられる。



**Fig.A2 GAD の電極を抵抗に置き換えて測定した V-I 波形**

また、マイナス方向の放電とプラス方向の放電では、反応促進効果に差異はないと考えられる。その理由は CO<sub>2</sub> 分子の振動励起は、電子エネルギーから CO<sub>2</sub> 分子へのエネルギー移動に起因する。また、触媒は両電極間の中間に位置しており、電極からの距離が等しい。したがって、放電の方向性は振動励起やそれに伴う反応促進効果に直接的な影響を与えないと推測される。

質問 6: 第 3 章で使用した反応器でプラズマと触媒距離を 5 mm にした理由。

解答: 第 3 章で使用した反応器におけるプラズマと触媒の距離設定には、複数の要因を考慮した。まず、実験装置の設計上、触媒ホルダーの位置が複数段階で設定されたが、製造面で可能な最短距離が 5 mm であった。また、プラズマと触媒間の距離が長くなるほど、プラズマ効果が弱まることが予想される。これは主に、プラズマ生成活性種の寿命が限られており、拡散効果により活性種濃度が触媒に到達する前に低下することに起因する。したがって、可能な限り短い距離を選択することで、プラズマの効果を最大限に活用することができる。一方で、5 mm の距離を保つことで、放電現象の観察を通じてプラズマが触媒と直接接触しないことを確認でき、これにより触媒へのダメージを回避し、長期的な安定性を確保することができた。

質問 7: 第 3 章で減圧することで、気相での CO 生成を抑制できるが、 $\eta$  への影響について説明。

解答: 減圧条件下での CO<sub>2</sub> 水素化反応におけるエネルギー効率の評価は、現段階では正確な定量化が困難である。これは主に、異なる圧力条件下でのプラズマ消費電力の精密な測定方法が確立されていないためである。そのため、異なる圧力条件間でのエネルギー効率 ( $\eta$ ) の直接比較は現時点では困難である。

しかしながら、40 kPa での QMS の結果から、メタン生成量の増加が観察された。このことから、メタン生成に関するエネルギー効率に限定して考察すると、40 kPa の条件下でより高いエネルギー効率が達成されていると推測される。

質問 8: 第 2 章の温度と CO<sub>2</sub> 転化率のグラフは条件によってプロットされている温度の範囲が異なる理由。

解答: 第 2 章で示した温度と CO<sub>2</sub> 転化率のグラフにおいて、異なる条件下でプロットされている温度範囲が異なる理由は、主に QMS を用いた転化率測定の特徴と、反応開始温度の違いに起因する。QMS を用いた CO<sub>2</sub> 転化率の測定は、生成ガス中の CO<sub>2</sub> の電流値と参照ガスとの差分を計算することで行われる。特に熱触媒反応の低温領域では、ほとんど反応が進行しないため、QMS のノイズが選

択性の計算結果に大きな変動をもたらす。このような低信頼性のデータを除外し、信頼性の高い転化率が算出可能な温度範囲のみをプロットに使用した。同時に、異なる条件下での反応開始温度の変化を比較するため、正確な転化率計算が可能な部分を選択した。したがって、グラフに示された温度範囲の違いは、各条件下での反応開始温度の違いも反映している。

質問 9: 第 2 章の CO<sub>2</sub> 転化率のグラフのエラーバー表示または QMS の誤差範囲について。

解答: Fig.A3 は、DBD 条件下での NiZn 触媒を用いた異なる温度における CO<sub>2</sub> 転化率の結果を 2 回の実験で示す。温度測定は赤外線カメラを用いて手動で行われたため、異なる実験間で完全に同一の温度条件を再現することが困難であった。そのため、特定の温度における誤差棒を計算することは適切ではない。ただし、二回の結果から見ると全体の誤差は合理的な範囲内にあると判断できる。

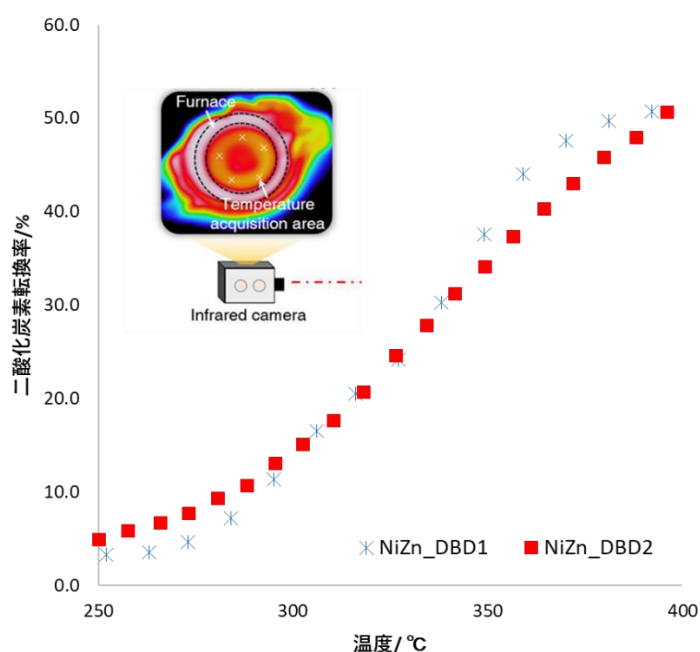


Fig.A3 NiZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた DBD 環境下での CO<sub>2</sub> 水素化反応の転化率

質問 10: 第 2 章で赤外線カメラを用いて反応器の下側の温度を測定する理由。

解答: 第 2 章の実験において、赤外線カメラを用いて反応器の下側の温度を測

定した理由は、この部分が反応の代表的な温度を最も適切に反映すると考えられるためである。反応器の下方は反応ガスの入口部分に相当し、メタン化反応の進行に伴う反応熱の発生により、この領域の温度上昇が最も顕著になる。高い反応温度と高濃度の反応物の存在により、この入口領域が反応全体の律速部分となる。反応器の他の部分でも反応は進行するが、入口領域の温度を用いて転化率を評価することが、反応全体の挙動をより適切に代表すると判断した。

質問 11: 第2章で反応促進効果が小さい NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にも、吸着種が増加する傾向が見られる理由。

解答: Fig.A4 に示された NiZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の二種類の触媒の FTIR 結果を分析すると、DBD 条件下で 2000 から 1000 cm<sup>-1</sup> の波数範囲において吸光度の全体的な上昇が観察された。しかし、この上昇は必ずしも吸着種の増加を意味するものではない。この広範囲の吸光度変化の影響を除外し、ギ酸塩吸着ピークの DBD 条件下での吸光度増加量を計算すると、NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 6.4% の増加にとどまったのに対し、NiZn では 24.5% の増加が見られた。この結果は、NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の反応促進効果が比較的小さい理由を説明している。

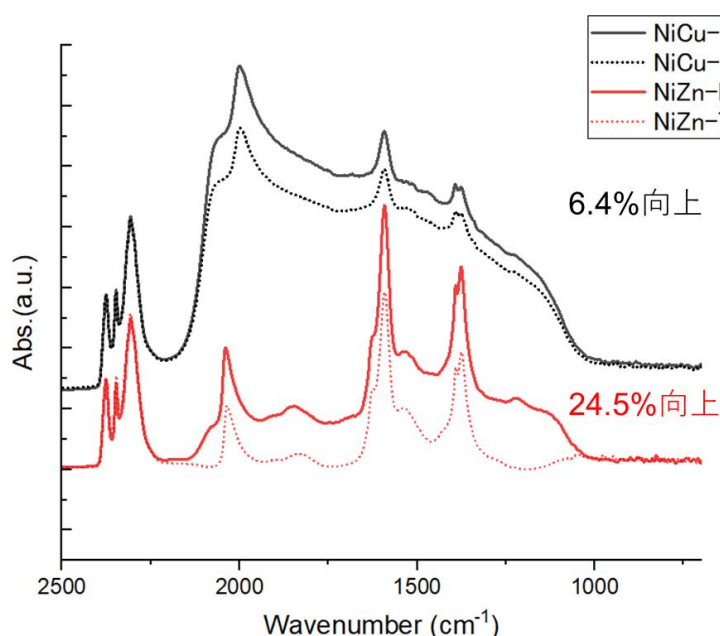


Fig.A4 NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と NiZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の CO<sub>2</sub> 水素化反応における IR スペクトルの結果

質問 12: 第 2 章で NiGa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は DBD 条件では反応中間体のピークがシフトしているように見える。この違いの考察について。

解答: 第 2 章の FTIR 結果において、NiGa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の吸着種が DBD 環境下で変化していることを確かに観察した。主な変化として、重炭酸塩の分解とギ酸塩の生成が見られたが、これらの変化は非常に微小であった。転化率の結果と合わせて考察すると、NiGa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の DBD 環境下での促進効果は NiZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較して顕著に小さいことが分かる。このため、我々は表面吸着種が DBD 環境下で変化しているものの、その影響は比較的小さいと判断した。第 2 章の主な目的が触媒のスクリーニングであったため、議論の簡潔さを保つために、NiGa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に関する詳細な考察は省略した。

質問 13: 第 2 章の温度と CO<sub>2</sub> 転化率のグラフについては、Ni 単体の結果の添加について。

解答: 本研究において、温度と CO<sub>2</sub> 転化率のグラフに Ni 単体の結果を含めなかった理由は、研究の主目的と実験リソースの効率的な利用に基づいている。確かに、Ni 単体の結果を含めることで、より体系的な比較が可能になったであろう。しかし、本研究の目的は、様々な Ni 合金触媒と DBD との相乗効果を探求することにあった。特に、我々は異なる金属添加が DBD との相乗効果をどのように示すかを明らかにすることに注目していた。これらの実験結果は、将来の Ni 合金触媒の詳細な研究のための基礎データとして位置づけられている。

質問 14: 第 2 章の Packed-bed 実験において、各触媒の性能は、350 °C についてのみ棒グラフで比較する理由について。

解答: 第 2 章の Packed-bed 実験において、各触媒の性能を 350 °C に限定して棒グラフで比較した理由は、この温度が最も顕著な性能差を示し、触媒間の比較に最適であると判断したためである。この選択には以下の考慮が含まれる：まず、低温領域では反応がほとんど進行せず、触媒間の性能差を明確に観察することが困難である。一方、高温領域では反応が化学平衡に近づき、DBD 条件と熱条件の間に明確な差異が見られなくなる傾向がある。350 °C という温度は、最も高い性能を示した NiZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が DBD 環境下と熱環境下で最大の差異を示した温度である。この温度で比較することで、異なる触媒間の性能差をより明確に識

別することが可能となる。特に、プラズマ効果の触媒依存性を評価する上で、この温度が最適であると判断した。

## 参考文献

- [1] S. Choi, H. Kang, K.-T. Kim, Y.-H. Song, and D. H. Lee, “Ignition Process of Diesel Spray Based on Behavior of Rotating Gliding Arc in Plasma Reformer,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 41, no. 4, pp. 1021–1037, Jul. 2021, doi: 10.1007/s11090-021-10164-9.
- [2] T. Nozaki, D.-Y. Kim, and X. Chen, “Plasma-enabled electrification of chemical processes toward decarbonization of society,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 3, p. 030101, Mar. 2024, doi: 10.35848/1347-4065/ad280f.

## 謝辞

本論文の執筆にあたり、多くの方々から多大なるご指導とご支援を賜りましたことを、ここに記して深く感謝申し上げます。

指導教員の野崎智洋教授には、研究の開始から論文の完成に至るまで、終始懇切丁寧なご指導を賜りました。先生の深い学識と豊富な経験に基づく的確なご助言なくして、本研究を遂行することはできませんでした。また、奨学金申請の際には多大なるご支援をいただき、心より感謝申し上げます。さらに、私の人生の重要なところにおいて婚姻届の証人をお引き受けいただいたことは、生涯忘れることのできない光栄です。先生のご厚意に対し、心より御礼申し上げます。

また、末包哲也教授、斎藤卓志教授、笹部崇教授、長澤剛教授には、ご多忙の中、本論文の審査委員を引き受けていただき、貴重なご意見とご指摘を賜りましたことに深く感謝いたします。先生方のご指導により、本論文の質を大きく向上させることができました。

北京工業大学からの訪問学者である Fan 先生には、1年間の滞在期間中、私の実験に対して多くの貴重な助言をいただきました。先生との議論を通じて、研究に対する新たな視点や深い洞察を得ることができ、大変多くのことを学ばせていただきました。心より感謝申し上げます。

野崎研究室の先輩の Chen さん、Zhan さん、Kim さん、後輩の中尾君、民部君、Zhang 君には、日々の研究活動において多大なる協力をいただきました。特に、Chen さん、Kim さんには実験やデータ解析の面で多くの助言をいただき、心より感謝申し上げます。また、共に中国から来日した友人たちには、互いに支え合い、励まし合うことで、異国の地での研究生活を乗り越えることができました。皆様との絆に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、東京工業大学高度人材育成博士フェローシップと次世代フロントランナー育成プログラムから研究助成金を賜りましたことに、深く感謝いたします。この支援により、充実した研究環境で研究に専念することが

できました。

最後に、長年にわたり私の研究生活を物心両面で支えてくれた家族に心からの感謝を捧げます。特に、この3年間、常に私の側で支えとなり、励まし続けてくれた妻の陳さんに深い感謝の意を表します。多くの困難に直面した時も、常に私のそばにいてくれたことは、何物にも代えがたい力となりました。彼女の理解と忍耐、そして愛情なくして、この研究を完遂することはできませんでした。

2024年8月

李鳴