

低温プラズマと触媒の相互作用の探求と応用

Understanding of the Interaction of Nonthermal Plasma and Catalyst and its Application

金 賢夏
Hyun-Ha Kim

(国研) 産業技術総合研究所
AIST

はじめに

大気圧低温プラズマは高い電子温度（～10 eV）に対してイオンやガス温度は低い非熱平衡状態のプラズマである。プラズマ中に生成されるラジカル種は高い反応活性を有するものの、反応の選択性の制御が難しく、触媒との複合などが検討されてきた。低温プラズマと触媒が有するそれぞれの特徴を相補的に複合することにより個々の単独プロセスとは異なる反応条件が実現できるため、既存の化学反応を超える新規プロセスの開拓と体系化への展開が期待される[1-4]。プラズマ触媒複合プロセスは、高電圧工学、ナノ材料、表面化学、流体力学、計測・分析、反応工学などが関連する分野であり、システムとしての最適化には多岐に渡る分野横断的な検討が必要である。

著者らは、現在までに触媒と低温プラズマを一段に組み合わせたプラズマ駆動触媒反応 (plasma-driven catalysis、以下PDC)とプラズマの後段に触媒を配置する二段式複合法について研究開発を進めてきた。ここでは一段式のプラズマ駆動触媒反応器を中心に紹介することとし、二段式については他の文献を参照されたい。

プラズマ駆動触媒反応器は熱の代わりに低温プラズマにより触媒活性を引き出すことを特徴とする。プラズマによる触媒の低温活性化と触媒による反応選択性の向上を相補的に結合させることで高い反応性と選択性を有する低温酸化技術が可能となる。図 1 には、従来の熱触媒法とプラズマ触媒法の動作温度と最適な運転温度を示す。低温プラズマと触媒の複合化における重要な特徴の一つとして相補的カップリングが挙げられる。従来触媒の活性化には熱が必要であり、その温度下限以下（ライトオフ温度）では活性を示さない。一方で、プラズマ触媒プロセスでは低温プラズマが有する触媒

単独のライトオフ温度よりも低い温度で動作できることが大きな特徴となっている。これは、プラズマ触媒法ではライトオフの温度制限から離脱できるため、従来の触媒法とは全く異なる低温反応場が構築できる。従来の触媒設計では高い活性と反応温度の低温化のため、実用上環境触媒では貴金属 (Rh, Pd, Pt) に頼るケースが多いが、プラズマ触媒では脱貴金属も重要な開発目標となっている。

ここでは、プラズマ触媒の一段式複合技術を用いたVOC分解技術などの環境浄化技術とアンモニア合成などエネルギー変換技術などへの今後の展望について紹介する。また、触媒の低温活性化の機構解明の一環として、ICCDカメラ、アイソトープで標識した酸素などを用いた最新の研究成果についても紹介する。

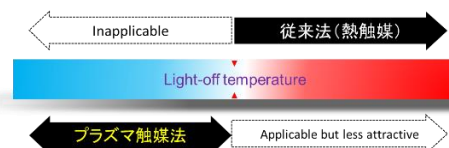


Fig 1.熱触媒法とプラズマ触媒法における動作温度と最適領域の関係

プラズマ触媒法の特徴

プラズマ触媒を用いた化学プロセスの研究は対象ガスと用いる触媒が多岐に及んでおり、報告されたシナジー効果の内容も様々である。また、反応器の形態も一段式、二段式、多段式、サイクルシステムなどターゲット物質と目的によって様々である。触媒に対するプラズマの利用法も、触媒の調製、失活した触媒の再生、反応の促進、反応経路の制御による選択性の向上などが検討されている。一例として、高温では粒子径成長のため熱処理が適用できないAuナノ粒子触媒を室温でプラズマにより低温再生する技術は、新しい触媒再生法

として期待される。触媒のスクリーニングには担体とそれに担持する活性金属の種類と担持量の最適化の二本立で行うのが主流である。最近は、担持する金属成分の複合化(合金)なども盛んに研究されている。

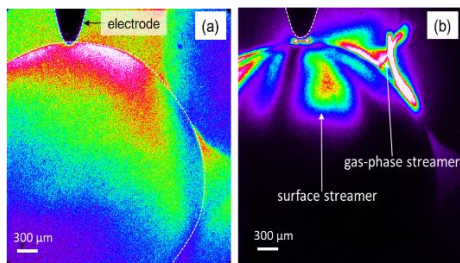


Fig 2. アルミナビーズ表面における沿面ストリーマの計測例 (ICCDカメラのゲートタイム10 ns)

プラズマ触媒プロセスは熱による触媒活性が発現しない温度条件下で運転されるケースが多い。特に、大気圧プラズマ中に生成されるラジカル種の拡散長はおよそ50 μm 前後であるため[1]、プラズマを触媒表面と接触させる必要がある。図2にはアルミナ表面で形成される正極性ストリーマのICCDイメージを示す。パルス高電圧を印加した針電極から放電が開始され、アルミナビーズの表面をなぞるようにサーフェスストリーマが進展する。また、針電極と接触するビーズに隣接するビーズとのギャップ間で気相のストリーマも同時に観察される。このギャップ間で発生する気相のストリーマは直径130 μm 程度の円柱である。一方で、触媒表面を進展するストリーマは幅が広い薄い膜のような形状をしていることが分かる。また、気相のストリーマの進展速度($\sim 1000 \text{ km s}^{-1}$ for primary streamer)の半分程度($\sim 600 \text{ km s}^{-1}$)である。誘電率が高い材料の場合、ビーズ接触点付近で部分放電と称される極小的な放電となるため沿面ストリーマのように触媒表面を横断することはない[8]。このようなプラズマ進展特性はVOC分解反応における CO_2 の収率および炭素収支なども密接に関連していることも分ってきた。

終わりに

触媒表面で形成されるストリーマは一段式プラズマ触媒の反応活性に大きく関与しており、これは従来の熱触媒とは全く異なる設計項目である。また、担体の表面に修飾する遷移金属のナノ粒子は、それ自

身が反応活性サイトになるだけでなく、サーフェスストリーマの進展特性にも影響を及ぼすことも分ってきた。

触媒の細孔付近におけるプラズマの生成特徴、活性種の拡散挙動などについては実験による解明が難しく、シミュレーションによる検討を同時に行うことでより詳細な検討が行われるようになっている。基礎研究成果の積み重ねが大切であることは言うまでもなく、これによって目的反応にフィチューニングされたプラズマ触媒反応システムの提案が可能となり一層幅広い応用へ展開できると期待される。

謝辞

本研究はJSPS科研費JP1801208の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) H. H. Kim, Y. Teramoto, N. Negishi, A. Ogata.: Catal. Today, 256, 13-22 (2015)
- 2) H.H. Kim, Y. Teramoto, T. Nanba, H. Takagi, A. Ogata, Plasma Processing Plasma Chemistry, 36, 45-72 (2016)
- 3) H.H. Kim, Y. Teramoto, T. Sano, N. Negishi, A. Ogata, Appl. Cat. B: Environ., 166-167, 9-17 (2015)
- 4) H.H. Kim, Y. Teramoto, A. Ogata, H. Takagi, T. Nanba, Plasma Process & Polymers, 14, 1600157 (2017)
- 5) H. H. Kim, Y. Teramoto, A. Ogata. J. Phys D: Appl. Phys, 49(41) 415204 (2016)
- 6) H. H. Kim, Y. Teramoto, A. Ogata, W.S. Kang, M. Hur, Y.H. Song, J. Phys D: Appl. Phys, 51, 244006 (2018)
- 7) W.S. Kang, H.H. Kim, Y. Teramoto, A. Ogata, J. Y. Lee, D. W. Kim, M. Hur, Y.H. Song, Plasma Source Sci. Technol., 27, 015018 (2018)
- 8) W. Wang, H.H. Kim, K. Van Laer, A. Bogaerts Chemical Eng. Journal, 334, 2467-2479 (2018)