

水中密閉型気液界面プラズマ反応による CO₂ から過ギ酸の合成 (I)

Performic Acid Synthesis by Water-Sealed Plasma-Liquid Interface Reaction of CO₂ (I)

○橋 邦英¹、川崎三津夫^{1,2}、中村敏浩¹、森田達夫³

(1. 大阪電通大、2. 京大工、3. PMディメンションズ(株))

○Kunihide Tachibana¹, Mitsuo Kawasaki^{1,2}, Toshihiro Nakamura¹, Tatsuo Morita³

(1. Osaka Electro-Communication Univ., 2. Kyoto Univ., 3. PM Dimensions, Corp.)

E-mail: kunihide@isc.osakac.ac.jp

1. 緒言 大気中二酸化炭素 (CO₂) 濃度の増加は地球規模で近年大きな環境問題となり、その削減・固定化に向けた様々な試みに注目が集まっている。特に CO₂ を安価な原料としてこれを有用物質に変換するための技術は、人工光合成の分野を中心に研究が進んでいる。低分子の中でとりわけ熱力学的に安定な CO₂ 分子および水 (H₂O) を出発物質として人工的な物質変換のプロセスを構築するためのハードルは非常に高く、物理と化学の両分野に跨る学際的研究テーマの一つである。大気圧非平衡プラズマ反応は、触媒反応という一般的な化学手法に頼らずにこの目的を達成するための有用な方法論に発展する可能性を有するが、反応選択性という観点からは不利な面が多い。本報では、この障害を取り除き、CO₂ と H₂O から、有機過酸化物としての実用的な価値も高い過ギ酸 (PFA) を選択的にプラズマ合成するための新規な手法¹⁾として、密閉型 CO₂(気)/水(液)界面プラズマ反応とその原理について報告する。

2. 実験方法 本方法は広い意味で水中プラズマ放電の一つであるが、従来法にはない様々な特徴を備えている (Fig. 1)。定常的に供給された気体 (CO₂) の流れはプラズマ圧力と共同して水相を放電ギャップ空間 (厚み約 5 mm) に隣接した多数の貫通孔 (ハニカム電極内) 上部に持ち上げ、水相をあたかも電極とするかのような斬新な形式で、準静的な CO₂ バリアー放電空間と対峙させている。CO₂ 気体の放電状態は気液界面の反応とは独立に制御され、CO₂ 分子の振動状態が優先的に励起される (CO₂ 分子の解離が抑制される) 放電条件を用いることが大きな特徴である。

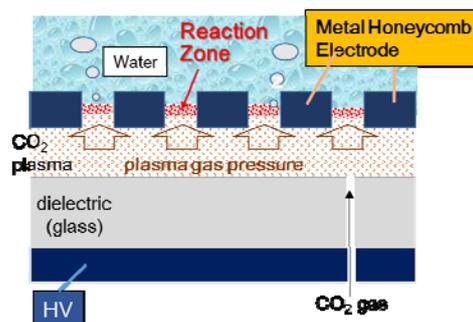


Figure 1. Schematic illustration of water-sealed dielectric barrier discharge in atmospheric CO₂.

3. 結果と考察 反応過程としては、気液界面に存在する高密度水蒸気はプラズマ電子との効率的な非弾性衝突によって H 原子と OH 分子に解離し、これらがプラズマ本体から供給される振動励起 CO₂ 分子と、Fig. 2 に示した推定経路で反応することで PFA が生成される、と考えている。PFA はその後自動的に水中に輸送・貯蔵され、放電時間により任意濃度の純度の高い PFA 溶液が中性 pH 条件で合成できる。全ての流れが単一の反応容器内で合目的に進行する新規なプラズマ化学合成法 (One-Pot Plasma-Chemical Conversion) として位置付けられる。プラズマ発光分光や Boltzmann 解析などに基づいて、この反応機構を検証した。

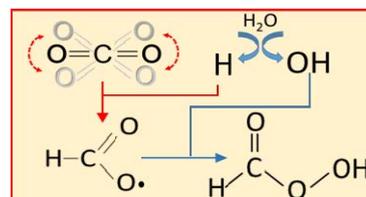


Figure 2. Proposed reaction pathways from CO₂ and water to performic acid.

1) M. Kawasaki, T. Morita and K. Tachibana, *Sci. Rep.* **5**, 14737 (2015).