

非平衡プラズマによる Ni 触媒の酸化・還元機構解明

Ni catalyst oxidation/reduction mechanism by nonthermal plasma

東工大 ○(D)亀島 晟吾, (M2)山崎 匠, 野崎 智洋*

Tokyo Tech. ○(D)Seigo Kameshima, (M2)Takumi Yamazaki, Tomohiro Nozaki*

*E-mail: tnozaki@mech.titech.ac.jp

非平衡プラズマによる触媒反応の低温・高速化は広く研究されており、革新的物質・エネルギー転換を実現する技術として期待される[1]。触媒は一般的に $1\ \mu\text{m}$ 以下の細孔を有するが、細孔内部ではプラズマの形成が困難であることが知られている[2]。すなわち、プラズマによる反応促進作用が期待されるのは多孔質触媒の外表面に担持される微量な触媒粒子のみである。本研究では、環境・エネルギー分野で注目されるドライメタン改質 (Dry methane reforming; DMR: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) を、DBD と多孔質球状 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (12 wt.%; Süd-Chemie, 粒径 3 mm) のハイブリッド反応により低温 ($465\ ^\circ\text{C}$) でを行い、多孔質触媒の外表面と細孔における反応を分離することでプラズマにより誘起されるユニークな反応パスを抽出し、そのメカニズムを解明した。なお、比較のため、温度、圧力同条件の下、熱反応も行っている。

DBD・触媒ハイブリッド反応器 (Fig. 1) において、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 333/667\ \text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ($25\ ^\circ\text{C}$, $101.3\ \text{kPa}$ 換算) を供給し 60 分間改質を行った。印加電圧は $16\ \text{kV}_{\text{p-p}}$, $12\ \text{kHz}$ であり、放電電力は $77\ \text{W}$ である。DMR では個体炭素の析出が避けられず ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$)、電気伝導性を有する個体炭素が析出すると安定に DBD を形成することができなくなる。そこで、DBD の有無にかかわらず圧力を $5\ \text{kPa}$ 一定として改質実験を行った。Fig. 2 は改質後の触媒ペレットを分割し、その断面を電子プローブマイクロアナライザ (EPMA; JXA-8200, JEOL Ltd.) により炭素マッピングを行った結果である。Fig. 2 より、プラズマの形成が困難な多孔質触媒の細孔における炭素析出が著しく減少していることが分かる。これは、DBD により触媒外表面における反応が促進され、 CH_4 が細孔内部に拡散するよりも速く酸化されたことを示唆している[3]。

多孔質触媒外表面における酸化の促進を確認するため、 $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 50/450\ \text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ($25\ ^\circ\text{C}$, $101.3\ \text{kPa}$ 換算), $5\ \text{kPa}$, $500\ ^\circ\text{C}$ において 60 分間 DBD を形成し ($16\ \text{kV}_{\text{p-p}}$, $12\ \text{kHz}$, $70\ \text{W}$)、触媒の酸化状態を調べた。Fig. 3 は触媒断面の NiO の Raman スペクトル ($532\ \text{nm}$, NRS-4100, JASCO Co.) である。Fig. 3 中の Surface は触媒外表面, $x\ \mu\text{m}$ は触媒外表面 ($x = 0$) から中心に向かって $x\ \mu\text{m}$ の位置における結果である (中心: $x = 1500\ \mu\text{m}$)。熱反応では触媒が酸化されないが、DBD を重畳させると触媒外表面から約 $20\ \mu\text{m}$ の深さまで酸化されていることが確認できる。一般に、 CO_2 は Ni と Al_2O_3 の界面、または Al_2O_3 に吸着して解離し、 O 原子を生成する[4,5]。 O 原子は表面を拡散し Ni へ到達するが、表面拡散過程は低温では非常に遅い[4]。そのため、低温 DMR では Ni 上で CH_4 の脱水素が選択的に進行し、個体炭素が析出する。一方、DBD により活性化された CO_2 は Ni を酸化することが実験により確認された (Fig. 3)。これは、遅い表面拡散過程を経ず、 Ni 触媒に酸素を供給できることを意味する。そのため低温 DMR においても CH_4 の酸化が促進されたと考えられる (Fig. 4)。

本研究は NEDO および JSPS 科研費 (JP16J09876) の助成により行われた。EPMA および Raman 分析は東京工業大学大岡山分析部門の支援により行われた。亀島は JSPS により特別研究員 DC1 に採用され援助を受けた。

[1] E.C. Neyts *et al.*, *Chemical Reviews*, **115** (2015) 13408–13446. [2] H.-H. Kim *et al.*, *Catalysis Today*, **256** (2015) 13–22. [3] S. Kameshima *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, submitted. [4] Y. Cui *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, **318** (2007) 79–88. [5] N.A.K. Aramouni *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **82** (2018) 2570–2585.

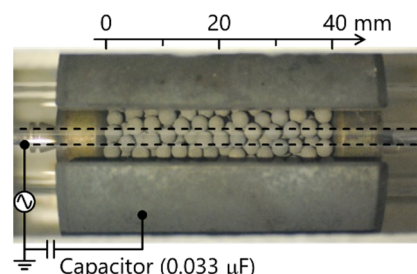
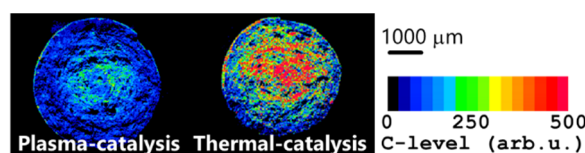
Fig. 1: DBD and $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hybrid reactor.

Fig. 2: Coke distribution over the cross-section of catalyst pellet.

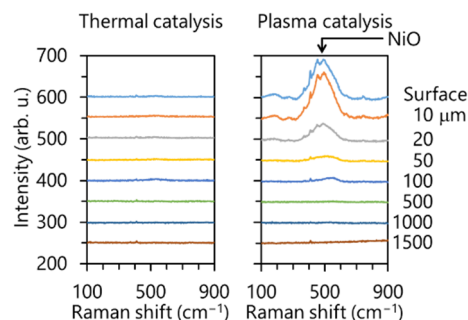


Fig. 3: Catalyst oxidation by DBD.

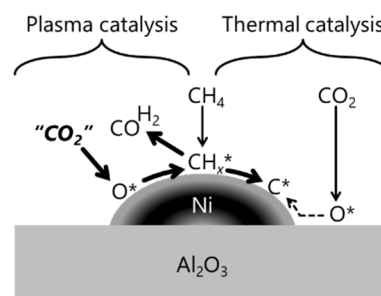


Fig. 4: Tentative mechanism of coking suppression by DBD. “*”: excited species. *: adsorbed species.