プラズマが作用した触媒表面の in situ ラマン計測

In situ Raman Spectroscopy of plasma-catalyst interfaces

東工大 [1]，AGC [2]　○齋藤 敦史 [1, 2]，野崎 智洋 [1]

[1]Department of Mechanical Engineering, Tokyo Institute of technology, [2]AGC Inc.

Atsushi Saito[1,2], Tomohiro Nozaki[1]

E-mail: atsushi.saito@agc.com

1. はじめに　近年，プラズマを触媒微粒子に作用させることにより，低温での表面反応促進や活性化エネルギーの低減といった現象を有するプラズマ触媒化学の研究が活発に行われている[1,2]。我々は，CO_2 を水素化して有価物質に転換することを目的に，誘電体バリア放電（DBD）を TiO_2 や ZnO などの酸化物半導体触媒に作用させた状態で，触媒に吸着した物質やその反応性を in situ 計測する研究を実施している。今回，in situ ラマン分光法，X 線光電子分光法（XPS），および分子軌道計算を用いてプラズマ触媒反応を評価した結果を報告する。

2. 実験方法　ZnO 微粒子を直径 10 ㎜ 厚み 1 ㎜のペレットに成型後 Au や Cu ナノ粒子を触媒金属として担持し反応器にセットした。プラズマ源は内径 2 ㎜ 外径 3 ㎜の石英管の外側にアース電極を巻き付け，内部に直径 1.5 ㎜のタングステン電極を設置した構造であり，タングステン電極に 16 kHz, 5 $kV_{p\text{-}p}$ の電圧を印可し DBD により Ar, CO_2, CH_4, H_2, H_2O をプラズマ化し，ジェット状にして触媒表面に常温で作用させた。触媒表面へのプラズマ照射と同時に 532 nm の励起レーザーを用いてラマン散乱信号を得た。また，プラズマ照射後のペレットを XPS で分析し，触媒の状態及び付着生成物を調べた。得られた結果は, Gaussian16 により分子軌道計算からの考察も行った。

3. 結果と考察　ZnO ペレットへのプラズマ照射により得たラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。プラズマを照射により 1480, 1650, 305cm^{-1} にピークが現れた。また，プラズマ照射後の Ar 雰囲気下において 2250cm^{-1} に新しいピークが出現した。これらの挙動により，プラズマ照射中と照射後では表面反応速度の違いによる異なる化学種が形成されていることが示唆される。今回検出した化学種は，分子軌道計算やラマンスペクトルよりカルボキシル基を有する可能性が考えられ，構造の詳細や反応中間体，反応経路について考察する。

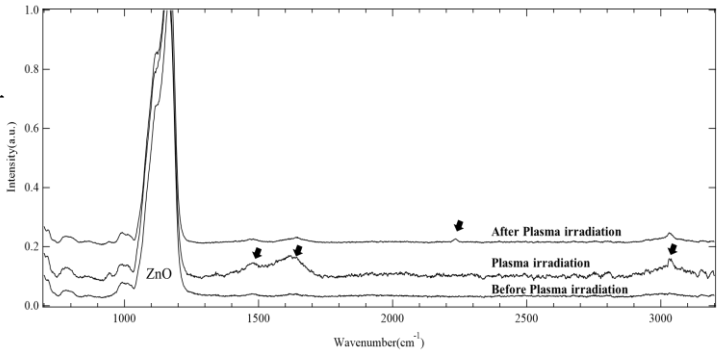

Fig.1 Change of Raman spectrum by plasma irradiation.

[1] A Dimas, Z Sheng and T Nozaki, *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, **14**, e01003(9pp), 2020.

[2] Z Sheng, Y Watanabe, H-H Kim, S Yao, T Nozaki, *Chemical Engineering Journal*, **399**, 125751, 2020