

プラズマ触媒反応を用いたメタン改質における触媒表面化学種解析

Analysis of catalyst surface chemical species for plasma catalytic methane reforming

北大工¹, 東工大工², °(PC)亀島 晟吾¹, 野崎 智洋², 佐々木 浩一¹

Hokkaido Univ.¹, Tokyo Tech.², °(PC)Seigo Kameshima¹, Tomohiro Nozaki², Koichi Sasaki¹

E-mail: kameshima.s@qe.eng.hokudai.ac.jp



非平衡プラズマ中では、10000 K に達する高エネルギー電子との衝突により、ガス分子は低温（数百 K）においてもラジカルや振動励起種といった高い反応性を有する粒子が生成される。この特徴を利用し、触媒と非平衡プラズマを重量させ、触媒に非平衡プラズマが生成する活性種を供給することで低温において触媒反応を促進するプラズマ触媒反応が研究されている[1-3]。本研究では、メタンのドライ改質 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) を対象にプラズマ触媒反応を行い、非平衡プラズマにより触媒上に形成および消費される表面活性種を観察することで、プラズマ触媒反応による反応促進過程の解明を目的とした。

真空容器内に誘導結合プラズマ（13.56 MHz）を形成し、プラズマ中に触媒を設置した。カーボンテープを用いて La-Ni/Al₂O₃ 触媒（直径 10 mm、厚み 1.5 mm）を固定した石英基板を真空容器中に設置したヒーターに固定している。触媒表面を Raman 分光法（励起レーザー波長 532 nm、レーザー出力 0.1 W）により分析した。

600 °C において CO₂ を 50 sccm の流量で供給し、圧力を 6.7 Pa の条件下で 150 W の放電を 60 min 間形成した後 CO₂ の供給を止め真空中（< 1 mPa）で室温まで冷却し、触媒表面の Raman 分光分析を行った（Fig. 1）。Fig. 1 を見ると 4400 cm⁻¹ の位置に鋭いピークが確認できる。なお、このピークがどの物質に起因するか、現在のところ同定できていない。その後、300 °C に昇温し、CH₄ を 50 sccm、6.7 Pa の下で 150 W の放電を 12 min 行った（Fig. 2）。12 min の放電後、真空中（< 1 mPa）で室温まで冷却し、Raman 分光分析を行った。比較のため、CH₄ を 50 sccm、6.7 Pa の下で放電を行わず 60 min 熱処理をした触媒の Raman 分光分析も行った（Fig. 3）。Figs. 2, 3 より、4400 cm⁻¹ のピークを示す物質はプラズマ処理を行った場合にのみ減少していることが分かる。すなわち、触媒表面に熱反応では反応できないような反応性の低い副生成物が形成されるものの、プラズマ触媒反応ではそれらを中間体とした新たな反応経路が形成されたと考えられる。

本研究は JSPS 科研費（JP19J00517）の助成を受けて行われた。亀島は JSPS により特別研究員 PD に採用され援助を受けた。

[1] S. Kameshima *et al.*, *J. Phys. D*, 51 (2018) 114006; [2] A. Bogaerts *et al.*, *J. Phys. D*, 53 (2020) 443001; [3] Z. Sheng *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 399 (2020) 125751.

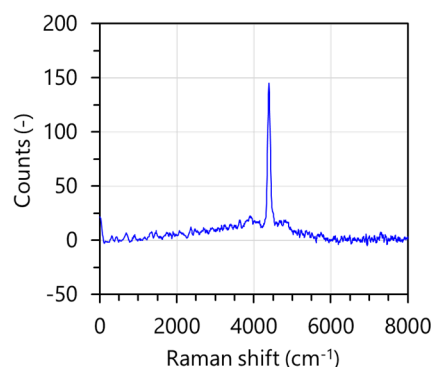


Fig. 1: Raman spectrum after 60 min plasma treatment under CO₂ flow.

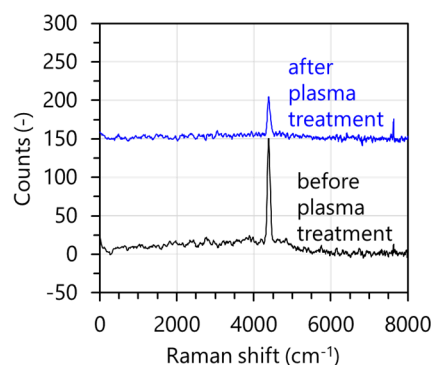


Fig. 2: Raman spectrum after 12 min plasma treatment under CH₄ flow.

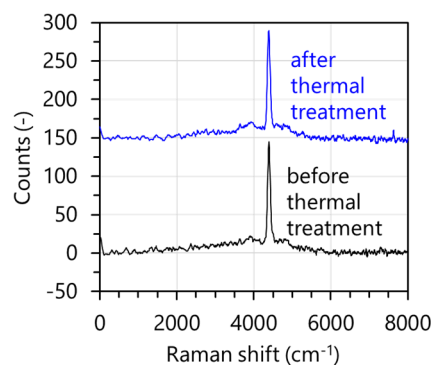


Fig. 3: Raman spectrum after 60 min thermal treatment under CH₄ flow.