

「放電プラズマによるCO₂還元・分解反応の基盤研究開発」 成果報告

国立大学法人 東海国立大学機構 岐阜大学
澤藤電機株式会社 川田工業株式会社



テーマ概要

プラズマでCO₂を還元・分解し、生成物（COおよびカーボン）を効率良く得ることを目的とする。

プラズマでのCO₂還元・分解反応挙動を明らかにし、CO₂/NH₃/H₂O等共存下でのCO₂還元・分解反応メカニズムを解明する。また、CO₂を効率よく還元・分解するための高電圧パルス電源の開発と最適化およびプラズマリアクターの開発と最適化を行う。

一方、カーボンを効率良く析出させる電極材質や粒子について探索を行ない、プラズマへの適用を検討する。

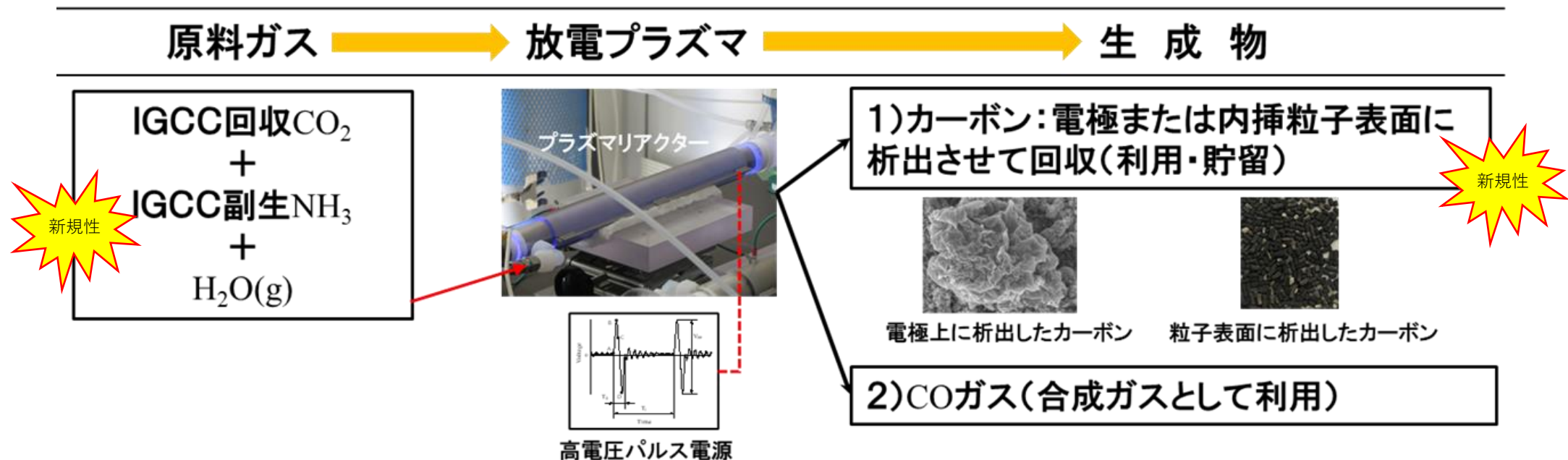
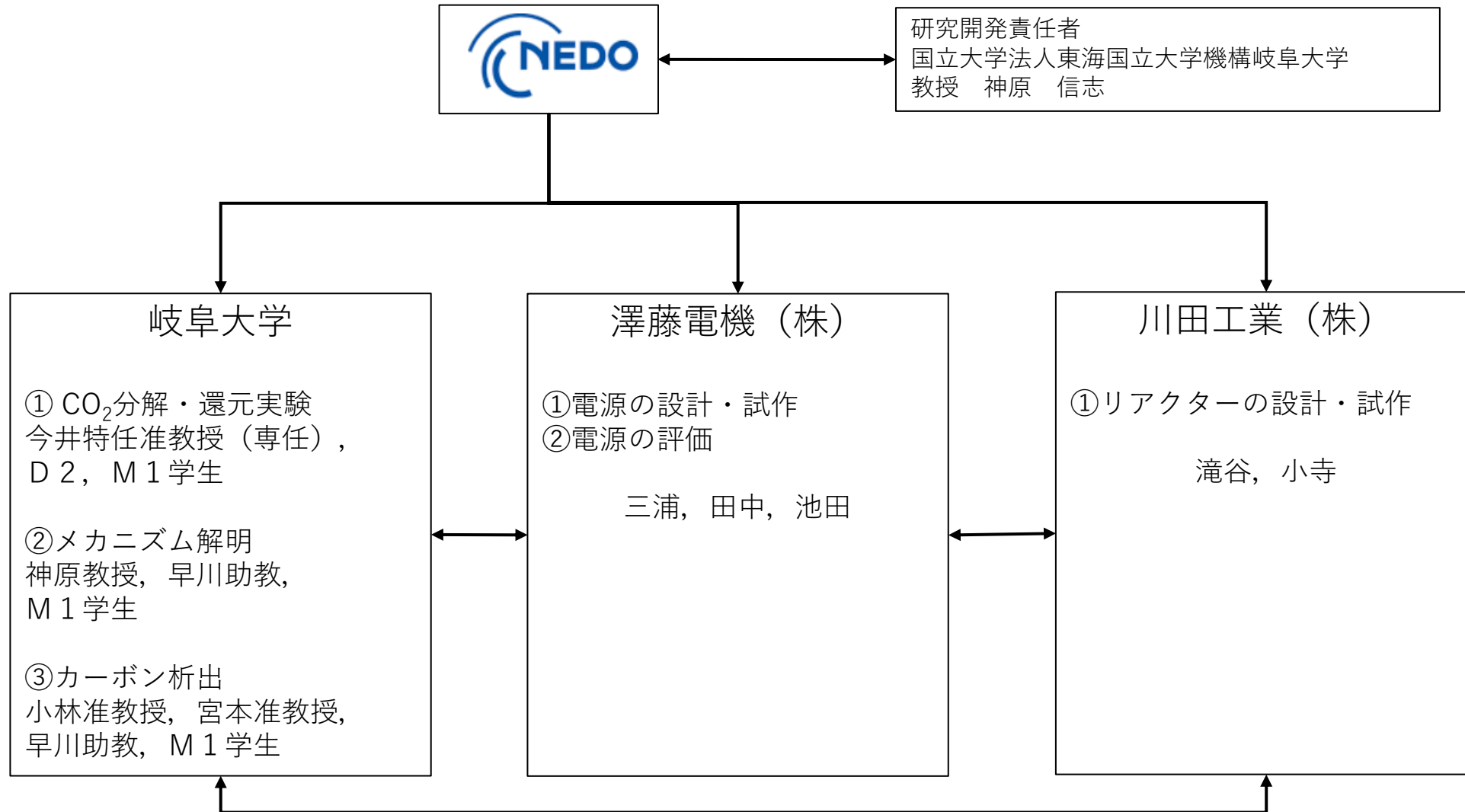


図 放電プラズマによるCO₂還元・分解反応法の開発 (研究テーマ概要)

研究開発の工程

研究開発項目	2020年度 (2020.9~2021.3)	2021年度 (2021.4~2022.3)
1. 大気圧プラズマによる反応条件探索と反応メカニズム解明 (岐阜大学)	①CO ₂ 分解・還元実験 ②メカニズム調査 ③カーボン析出実験 年度予算：29,439千円	①CO ₂ 分解・還元最適化 ②メカニズム解明 ③カーボン析出実験 年度予算：22,101千円
2. 高電圧パルス電源の開発と最適化 (澤藤電機)	①電源#1の設計・試作 ②電源#1の評価 年度予算：13,503千円	①電源#2の設計・製作 年度予算：13,213千円
3. 大気圧プラズマリアクターの開発と最適化 (川田工業)	①リアクター#1の設計・試作 年度予算：19,239千円	①リアクター#2の設計・試作 年度予算：8,954千円

研究体制



成果報告：1 - ①既存プラズマリアクター・既存電源を用いた CO₂還元・分解反応速度の測定試験

○ CO₂還元分解試験 概要

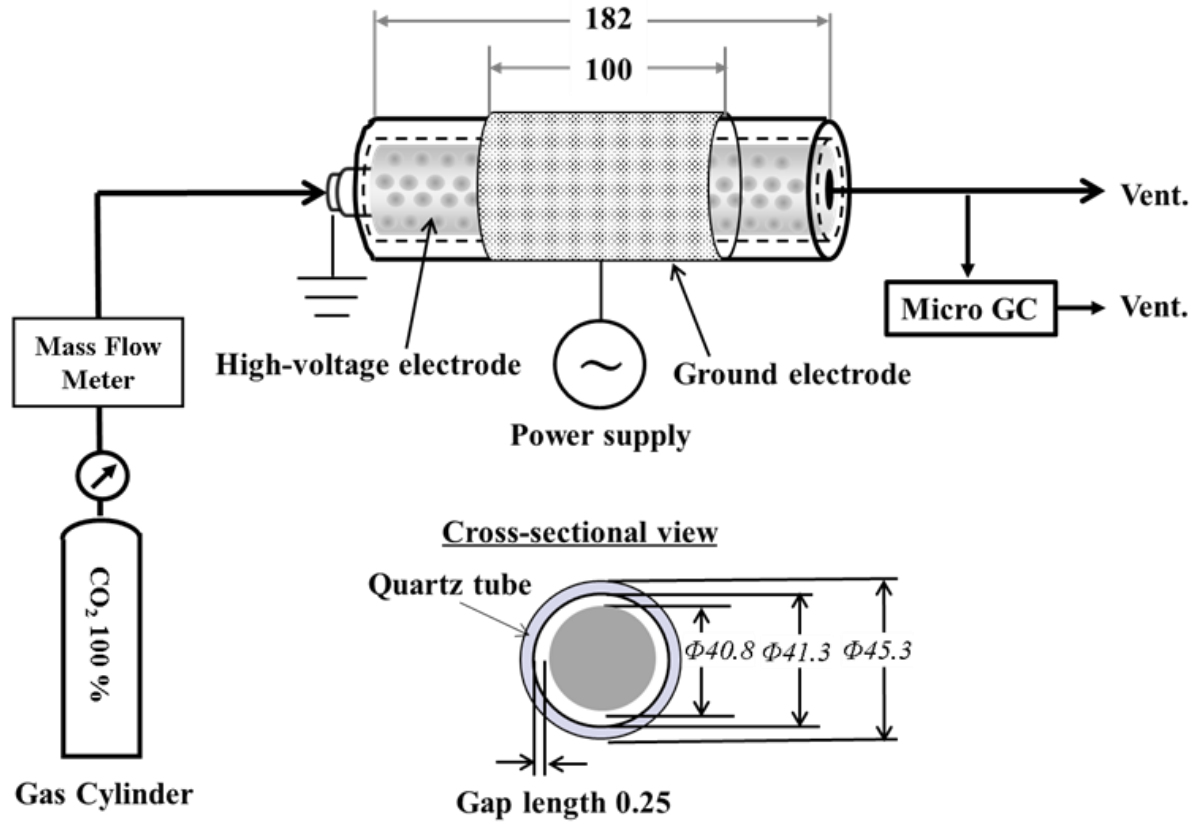


図 既存プラズマリアクターによるCO₂還元分解試験装置図



図 既存プラズマリアクター #1 外観写真

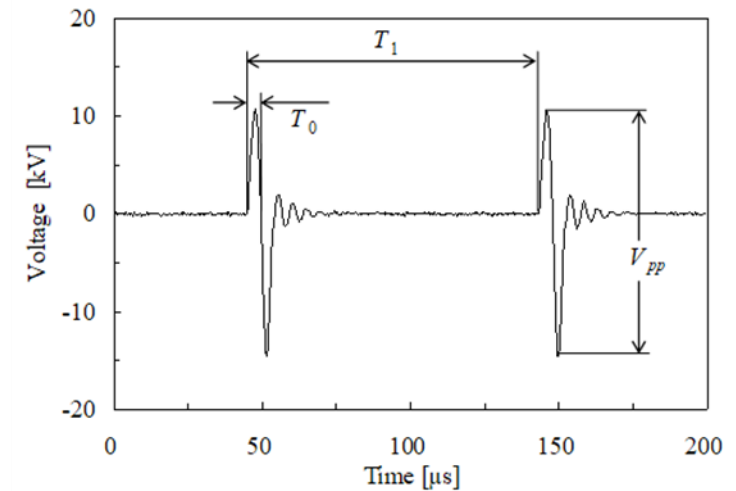


図 既存プラズマ電源の電圧波形

成果報告：1 - ①既存プラズマリアクター・既存電源を用いた CO_2 還元・分解反応速度の測定試験

○ 既存プラズマリアクターによる CO_2 還元分解特性

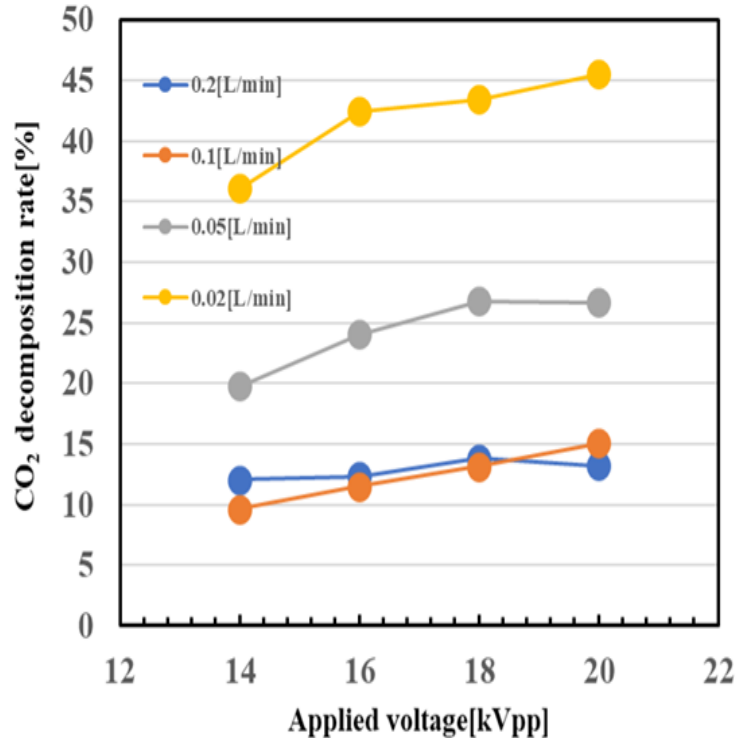


図 印加電圧が CO_2 分解率に与える影響

- ✓ 印加電圧の上昇に伴い、 CO_2 分解率は向上
- ✓ 流量の上昇に伴い、 CO_2 分解率は低下

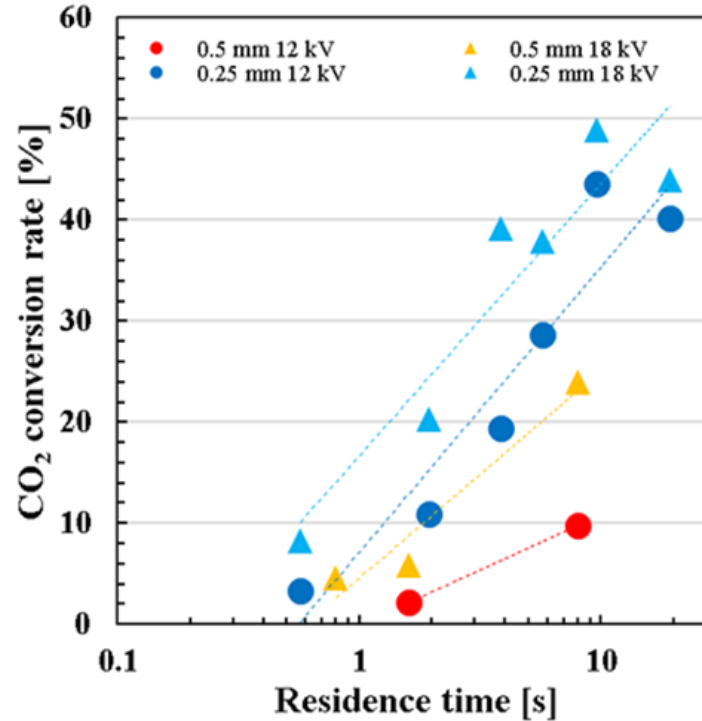


図 滞留時間が CO_2 分解率に与える影響

- ✓ プラズマによる CO_2 の放電分解は滞留時間に比例した
- ✓ 最大で48.3%の CO_2 分解率を得られた

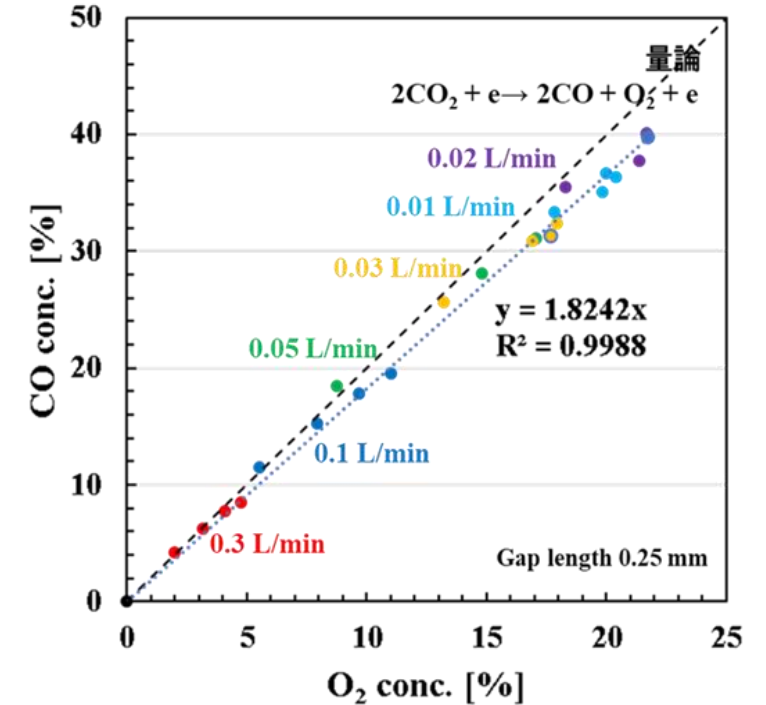


図 リアクター出口ガス組成の挙動

- ✓ CO_2 を放電分解した際の生成物はそのほとんどがCOであった
- ✓ わずかにカーボン粒子の析出も確認

成果報告：1 - ①既存プラズマリアクター・既存電源を用いた CO₂還元・分解反応速度の測定試験

○ NH₃によるプラズマCO₂還元の可能性調査

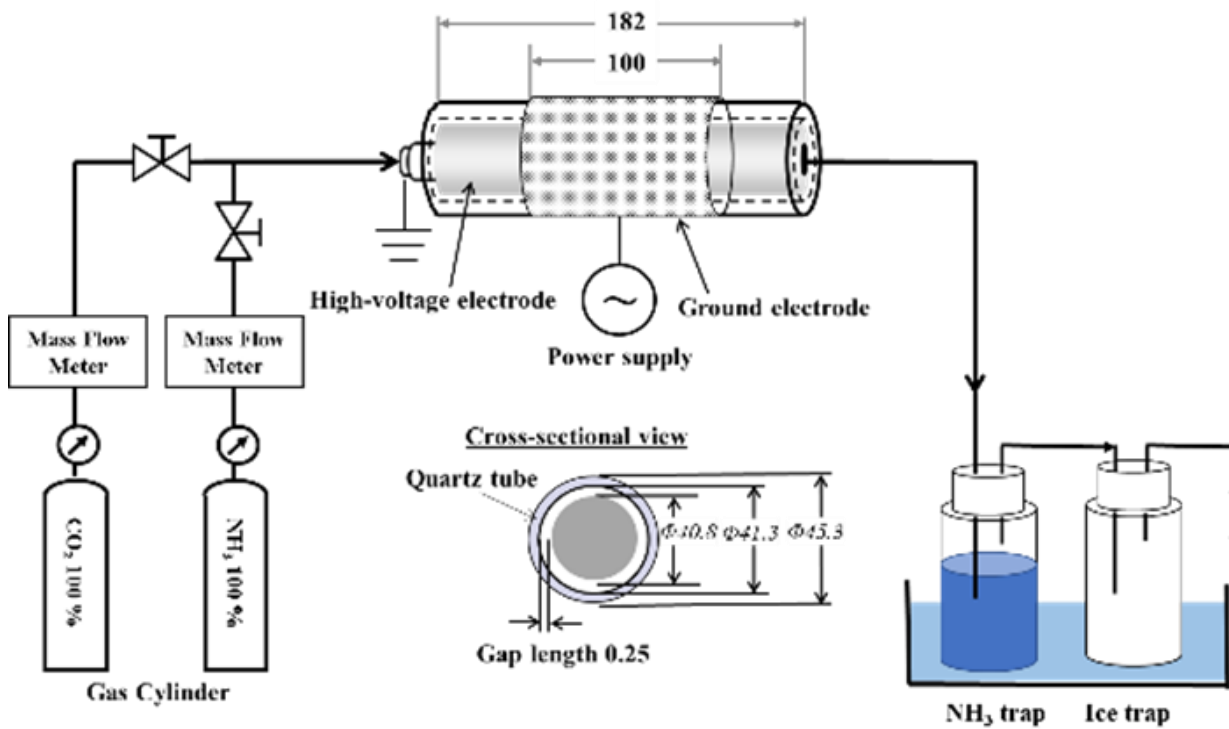


図 NH₃+CO₂還元分解試験装置図

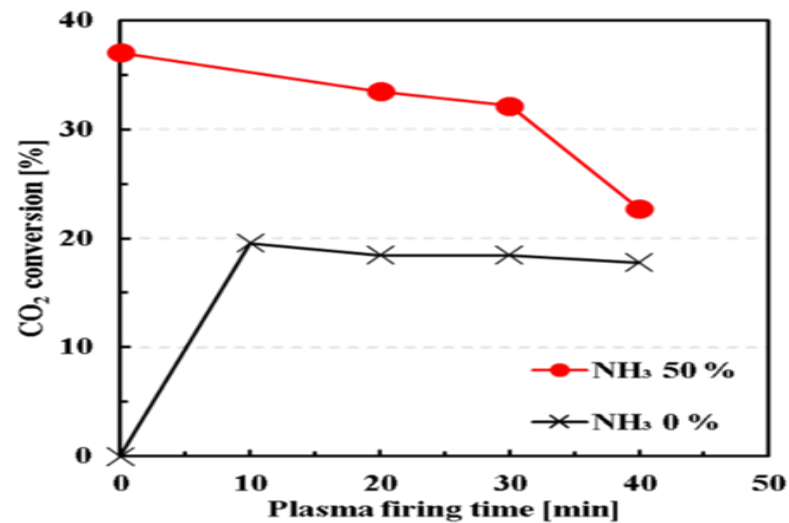
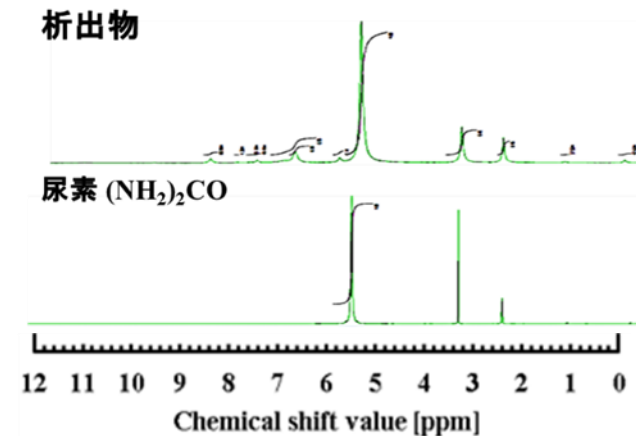


図 NH₃添加時のCO₂分解挙動



尿素の析出を確認



成果報告：1 - ③カーボン析出触媒の開発と評価

○ 触媒反応装置 概要

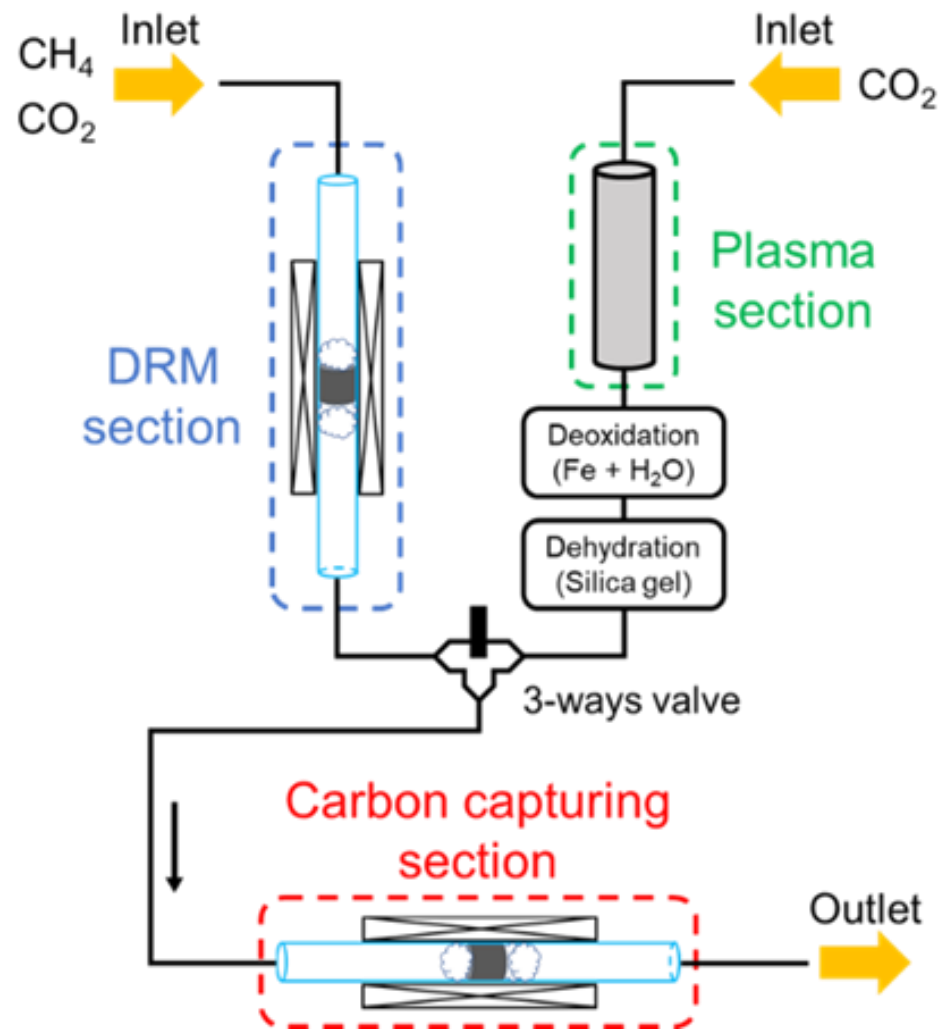


図 触媒による炭素析出試験装置図

○ 触媒による炭素回収実験条件

	DRM	Carbon capturing
CO ₂ flow rate [mL _{-STP} /min]	20	—
CH ₄ flow rate [mL _{-STP} /min]	20	—
Catalyst Mass [g]	1.0	0.1
W/F [g _{-cat} min/mol]	1120	56
Temperature [°C]	700	500
	Plasma	Carbon capturing
Applied voltage [kVpp]	14 ~ 20	—
CO ₂ flow rate [mL _{-STP} /min]	10 ~ 50	—
Catalyst Mass [g]	—	0.1
W/F [g _{-cat} min/mol]	—	45 ~ 224
Temperature [°C]	—	400 ~ 600

成果報告：1 - ③カーボン析出触媒の開発と評価

○ DRMガスを用いた炭素回収

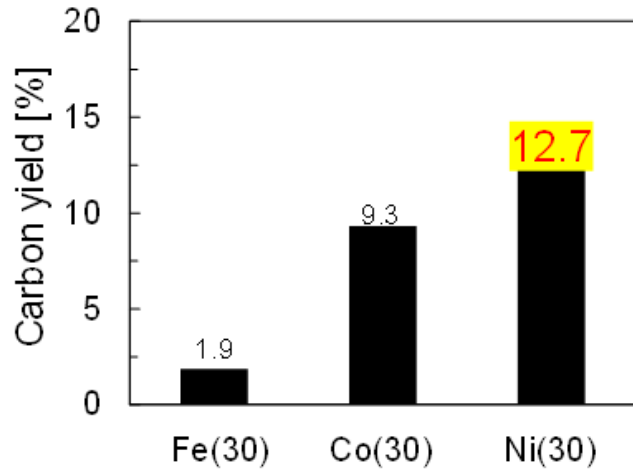


図 触媒種による炭素回収率への影響

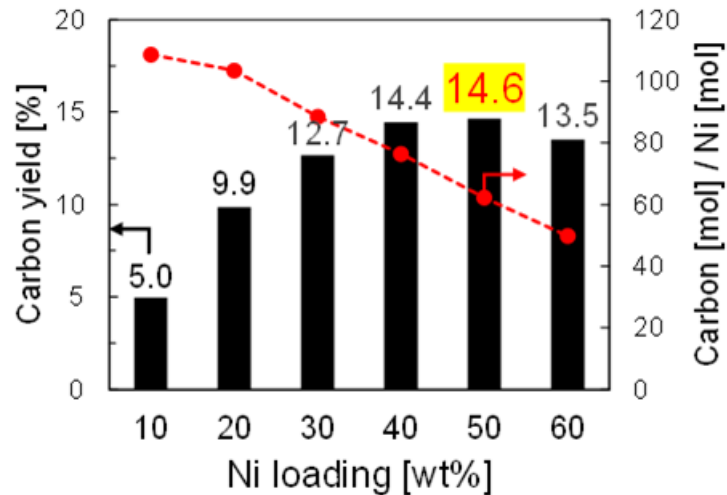


図 Ni担持率による炭素回収率への影響

$$\text{Carbon yield [\%]} = \frac{\text{Captured carbon [mol]}}{(F_{\text{CO}_2, \text{in}} [\text{mol/min}] + F_{\text{CH}_4, \text{in}} [\text{mol/min}]) \times \text{Reaction time [min]}} \times 100$$

図 DRMガス処理時の出口ガス組成

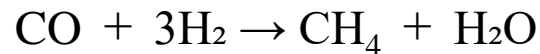
Reaction	Composition of outlet gas [mol %]				
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
DRM	25.6	18.8	34.0	16.2	5.4
DRM + CC [Fe(30)/SiO ₂]	16.9	26.9	26.6	25.6	4.0
DRM + CC [Co(30)/SiO ₂]	20.3	25.8	11.0	31.3	11.6
DRM + CC [Ni(30)/SiO ₂]	21.9	27.8	9.3	28.2	12.8

(1) COの不均化反応

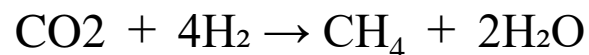


$$\Delta H_{298.15}^0 = -172 \text{ kJ/mol}$$

(2) メタネーション反応 (Co, Ni)

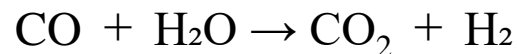


$$\Delta H_{298.15}^0 = -206 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298.15}^0 = -165 \text{ kJ/mol}$$

(3) 水性ガスシフト反応 (Fe)



$$\Delta H_{298.15}^0 = -41 \text{ kJ/mol}$$

成果報告：1 - ③カーボン析出触媒の開発と評価

○ プラズマ処理CO₂をガスを用いた炭素回収

表 プラズマ出口ガス処理時の炭素回収率

Reaction	CO in outlet gas [%]		Carbon yield [%]
	None	Carbon capturing	
DRM + CC [Ni(50)/SiO ₂]	34.0	11.0	14.6
Plasma + CC [Ni(50)/SiO ₂]	35.3	19.4	3.4

※ CO₂ plasma decomposition rate = 30%
Carbon capturing temperature = 500°C

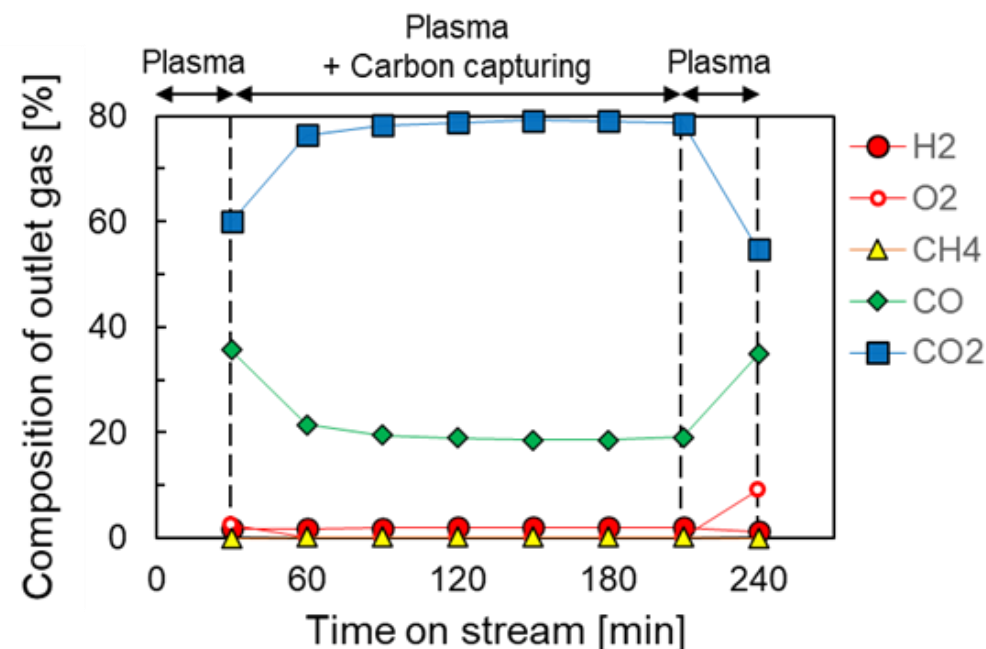


図 プラズマ出口ガス処理時の出口ガス組成

✓ プラズマ処理されたCO₂ガスを用いて、カーボン析出試験を行うとDRMガスの結果と比較して10%程度低下する

→ プラズマ処理ガスにはO₂が共存するため、炭素析出を抑止している可能性あり

酸素除去工程の導入が必要となる

成果報告：1 - ③カーボン析出触媒の開発と評価

○ 析出したカーボンのキャラクタリゼーション

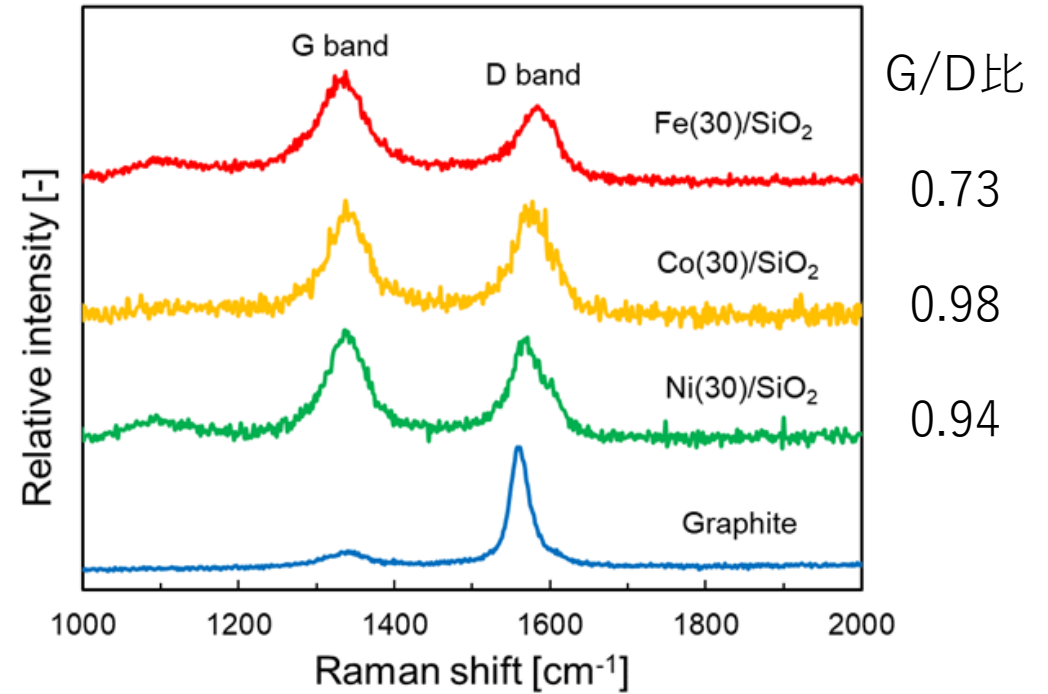
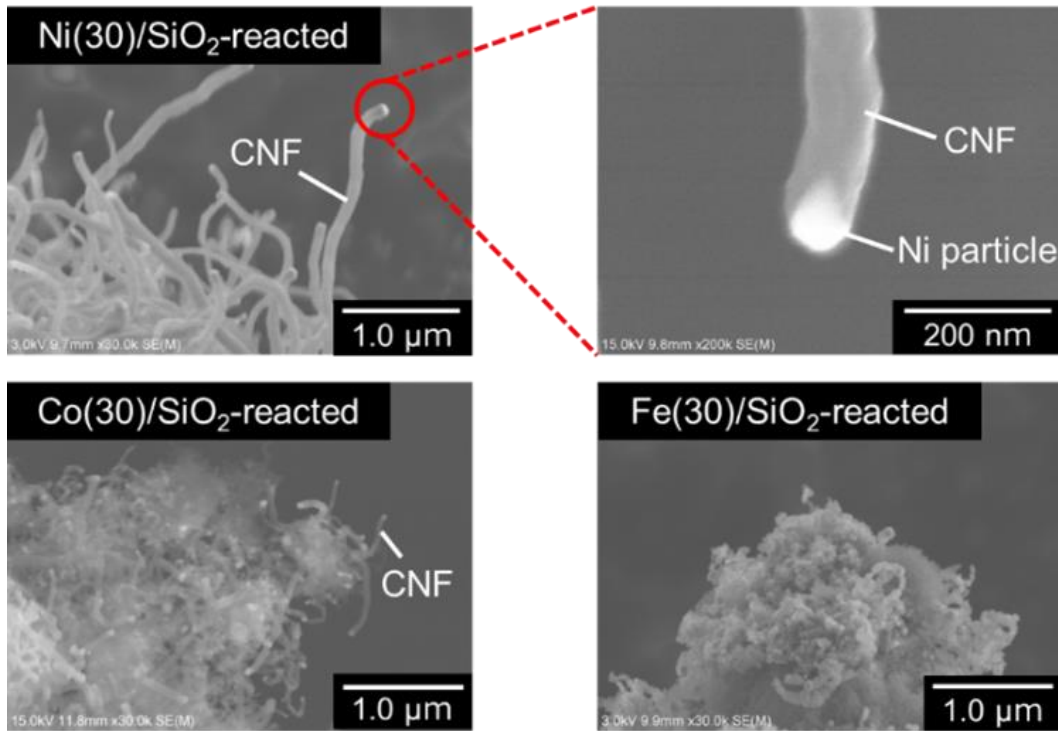


図 触媒反応による析出炭素のラマンスペクトル

- ✓ Ni(30)およびCo(30)では、触媒上にカーボンナノファイバー（CNF）が形成していることを確認した
- ✓ NiとCoのいずれもCNFの先端に金属粒子が確認されており、CNFはtip-growthによって生成
- ✓ Feを活性金属に用いた場合は、CNFは確認できず不定形の炭素が形成していた
- ✓ Fe(30)はG/D比も他と比べて低く、アモルファスカーボンが多く含まれている

成果報告：1 - ④カーボン析出電極の探索と評価

○ プラズマジェットによるCO₂/CO炭素からの析出試験

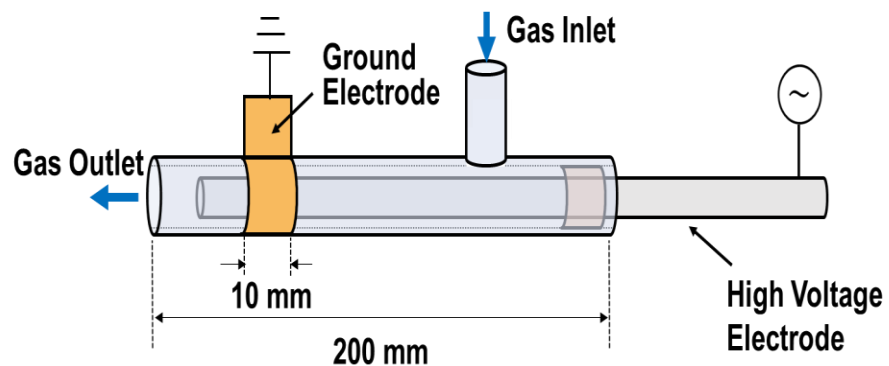


図 プラズマジェットリアクター概要

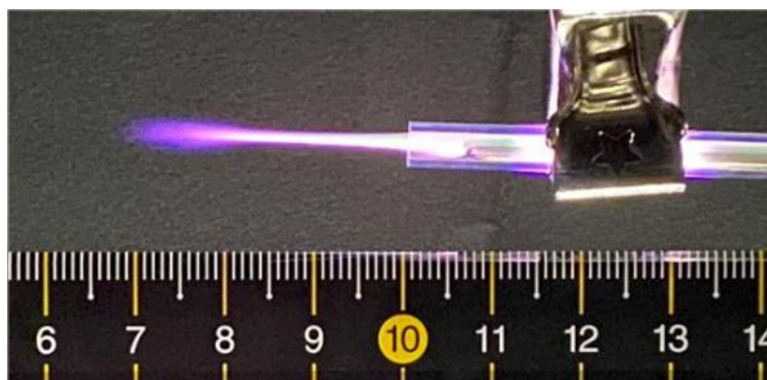


図 Arプラズマジェット写真

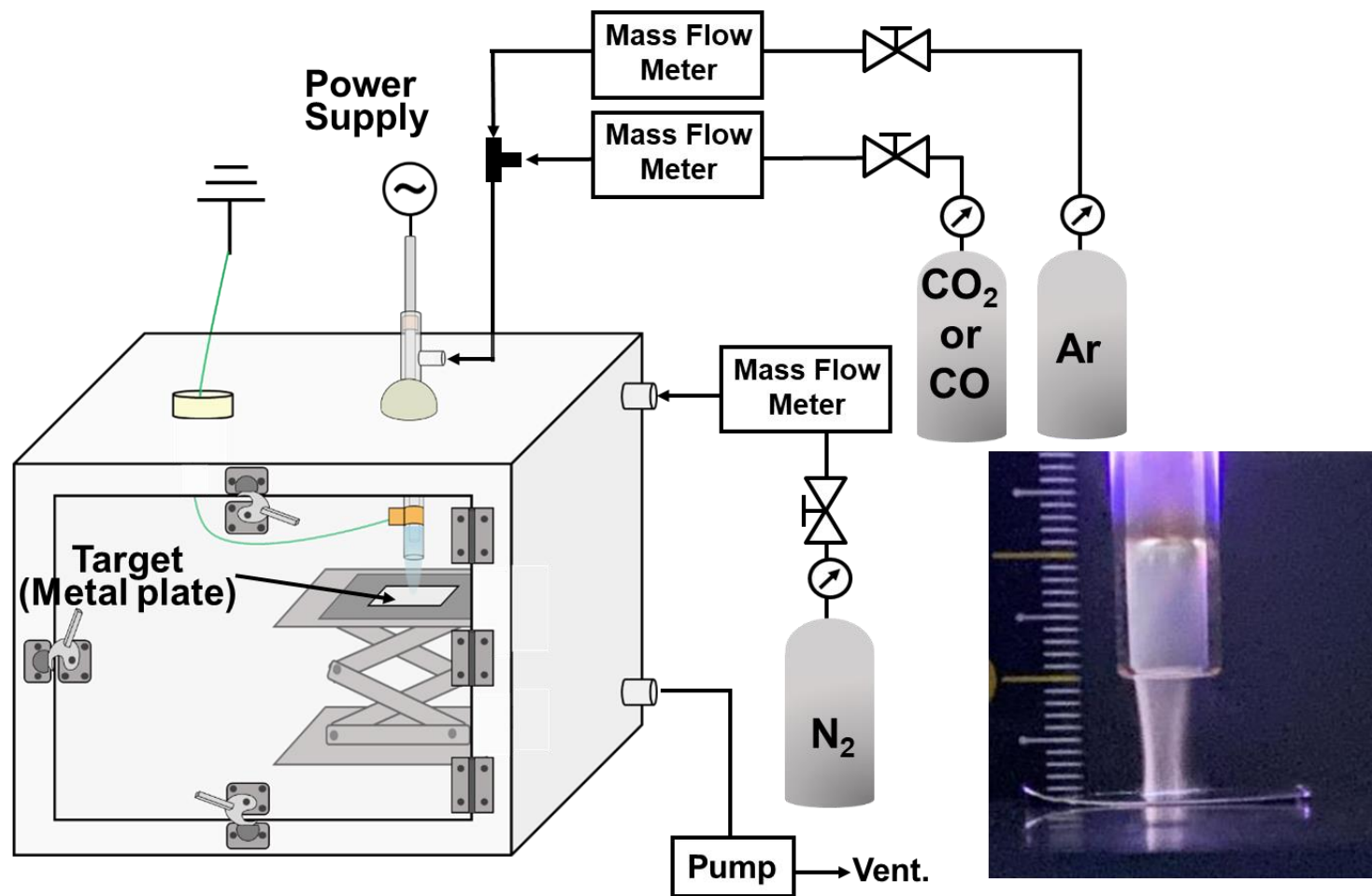
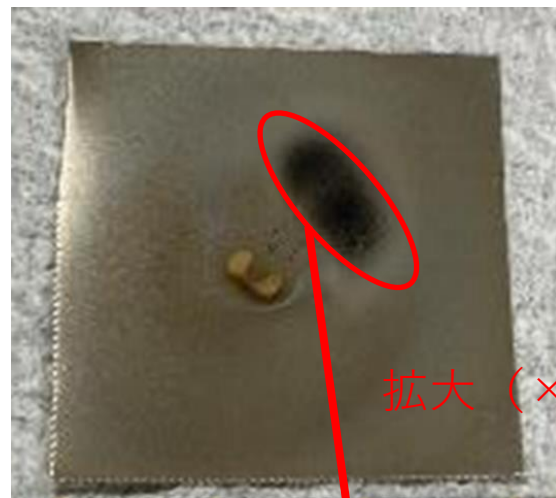


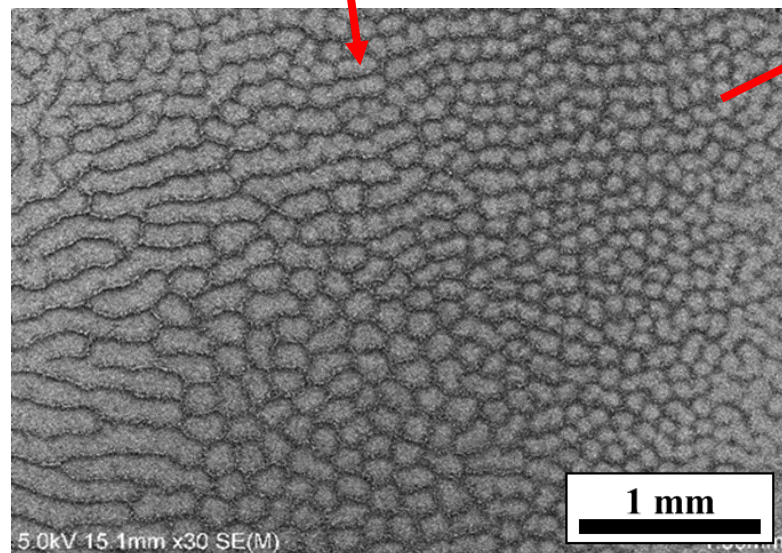
図 プラズマジェットリアクターによる炭素析出試験 装置概要

成果報告：1 - ④カーボン析出電極の探索と評価

○ プラズマジェットによるCO₂/CO炭素からの析出挙動



拡大 (×30)



拡大 (×5000)

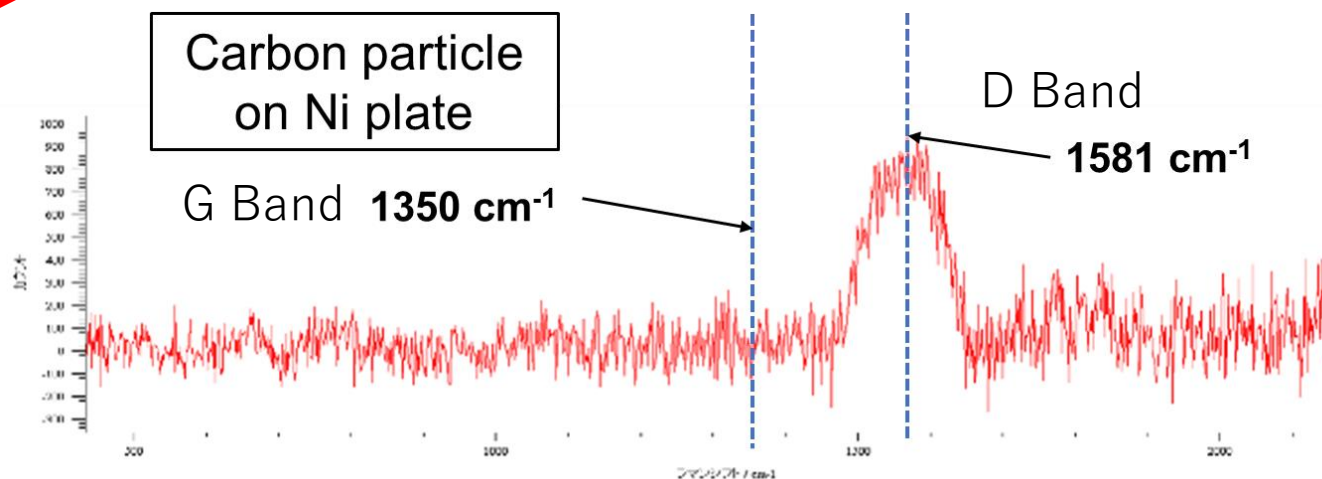
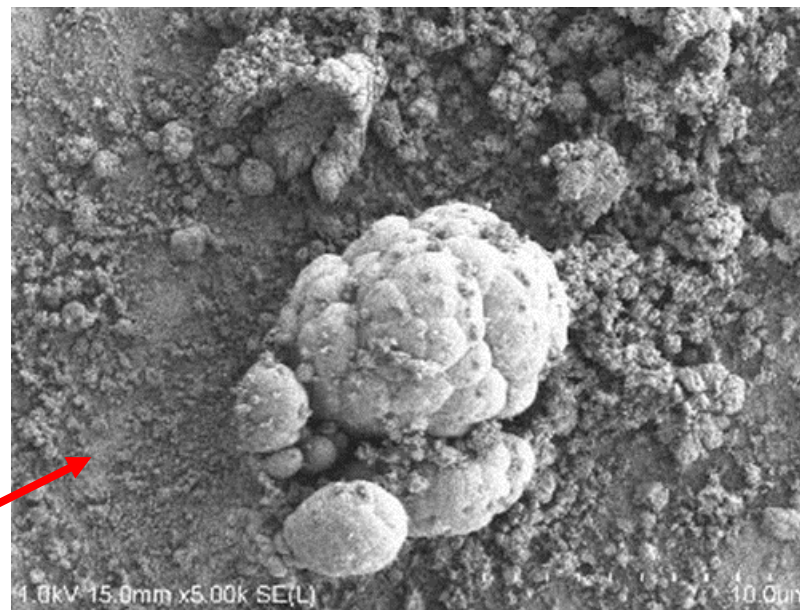
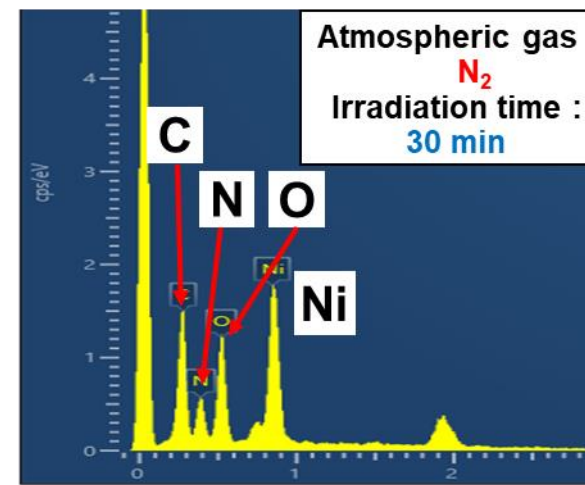
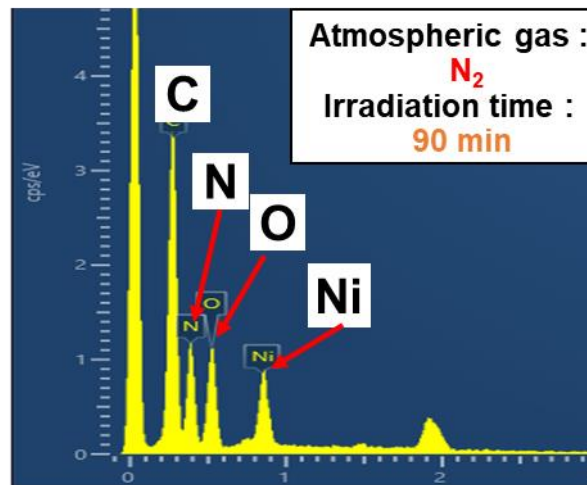
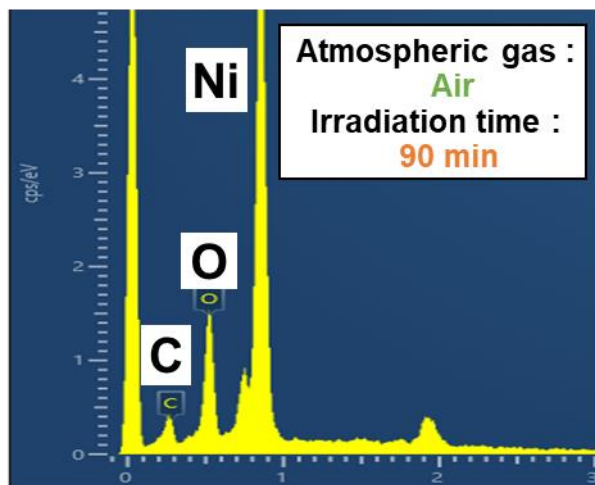
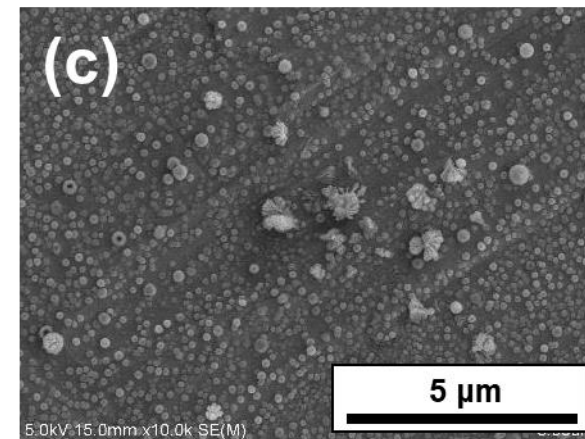
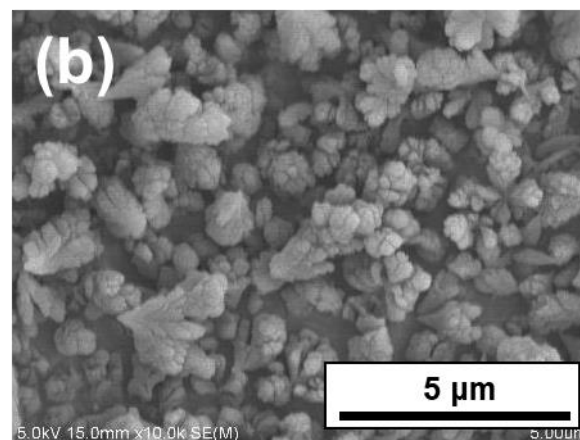
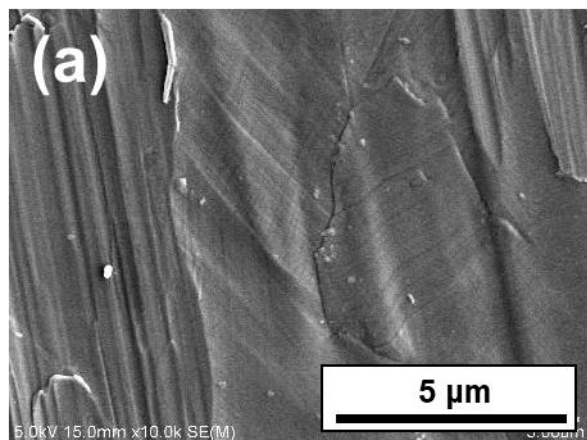


図 プラズマジェットによる析出炭素のラマンスペクトル

成果報告：1 - ④カーボン析出電極の探索と評価

○ プラズマジェットによる炭素析出に影響を与える因子調査



- ✓ プラズマジェット照射時間を長くすると、炭素析出量が増加する
- ✓ 雰囲気中にO₂を含むと炭素は析出しない → O₂がプラズマ励起されて、活性酸素が発生するため

成果報告：1 - ⑤CO2還元・分解反応メカニズムの解明研究

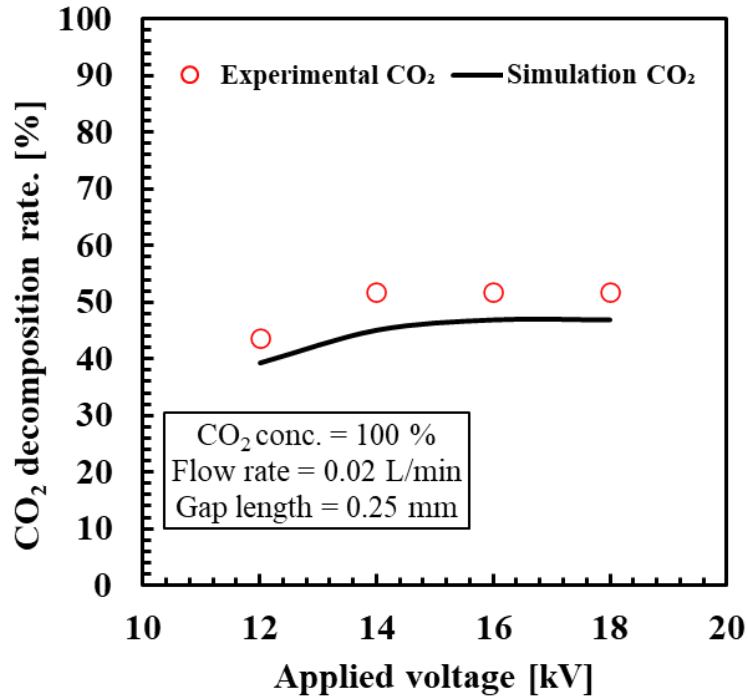
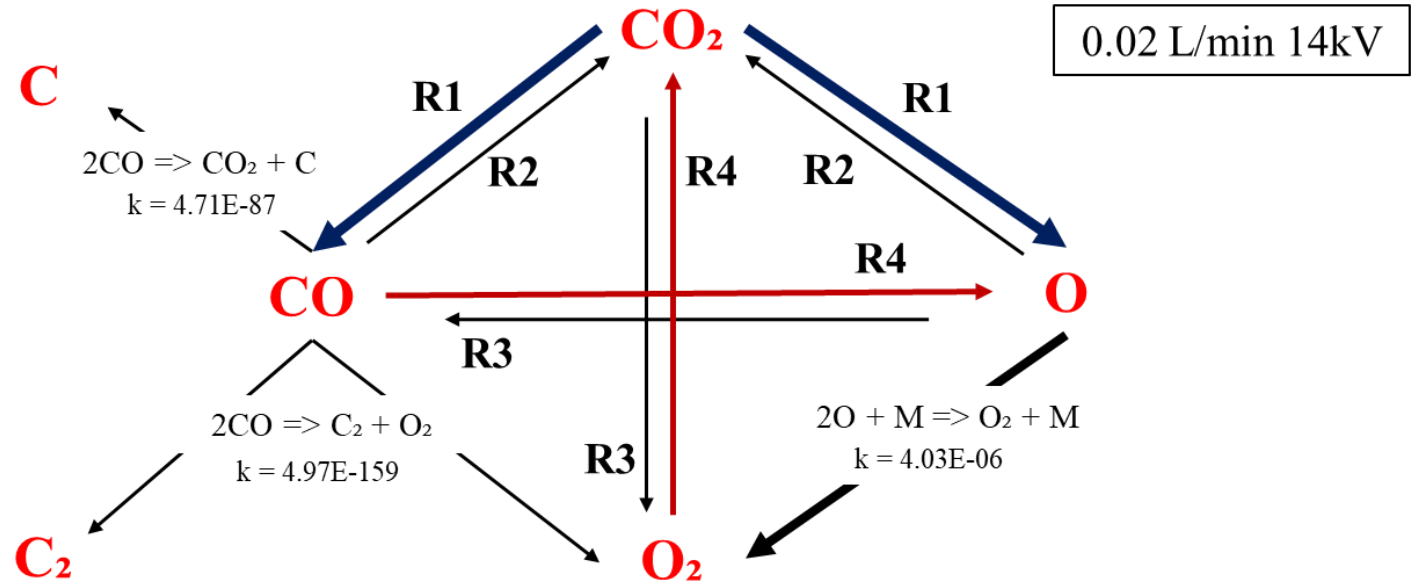


図 CO2放電分解 解析結果



CO2分解経路		
R1	$E + CO_2 \Rightarrow E + CO + O$	$k = 6.60E-04$
R3	$O + CO_2 \Rightarrow CO + O_2$	$k = 3.57E-24$

CO2再生成経路		
R2	$CO + O (+M) \Rightarrow CO_2 (+M)$	$k = 5.99E-04$
R4	$CO + O_2 \Rightarrow CO_2 + O$	$k = 1.82E-23$
	$2CO \Rightarrow CO_2 + C$	$k = 4.71E-87$
	M = 第三体	

成果報告：1 - ⑤CO₂還元・分解反応メカニズムの解明研究

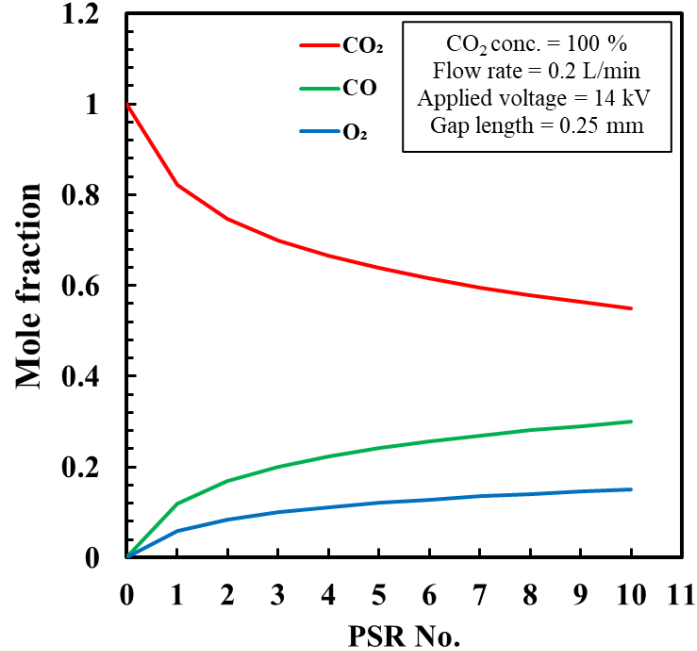


図 プラズマリアクター内ガス組成変化計算

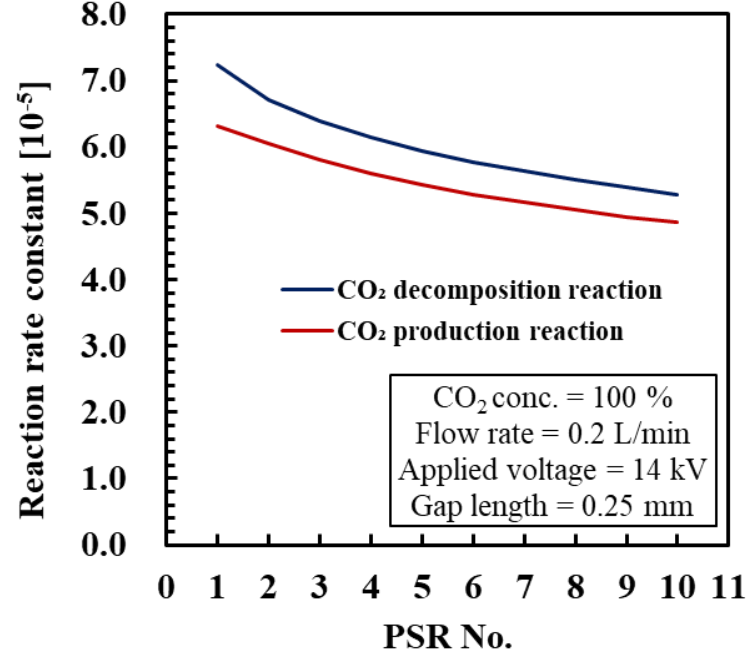


図 反応速度定数数の計算結果

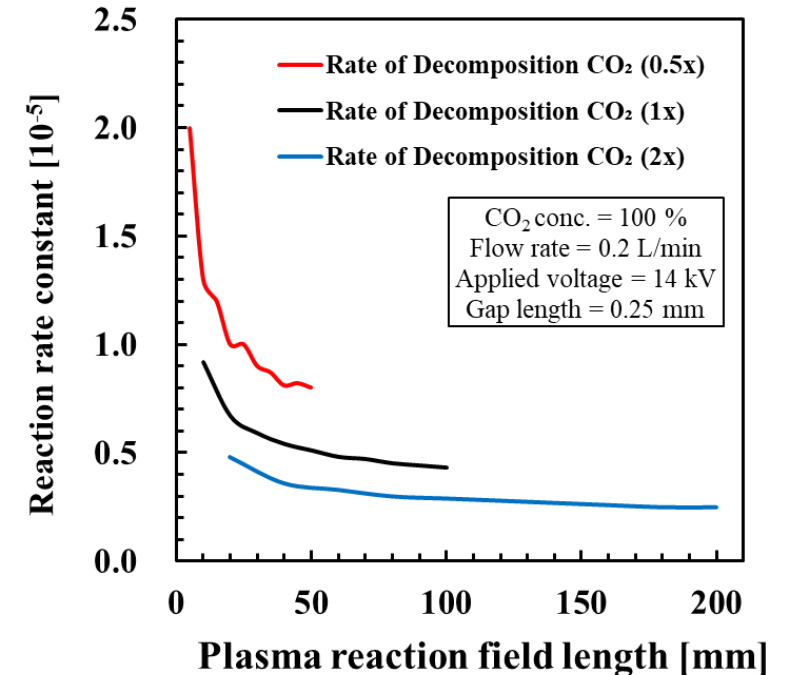


図 反応場長さを変化させた際の影響

- 反応が進むにつれて分解率は減少した
- 初期段階での反応速度が速く，その後低下することが判明

- ✓ 反応場が短いほど CO₂分解率は高い結果となった

課題

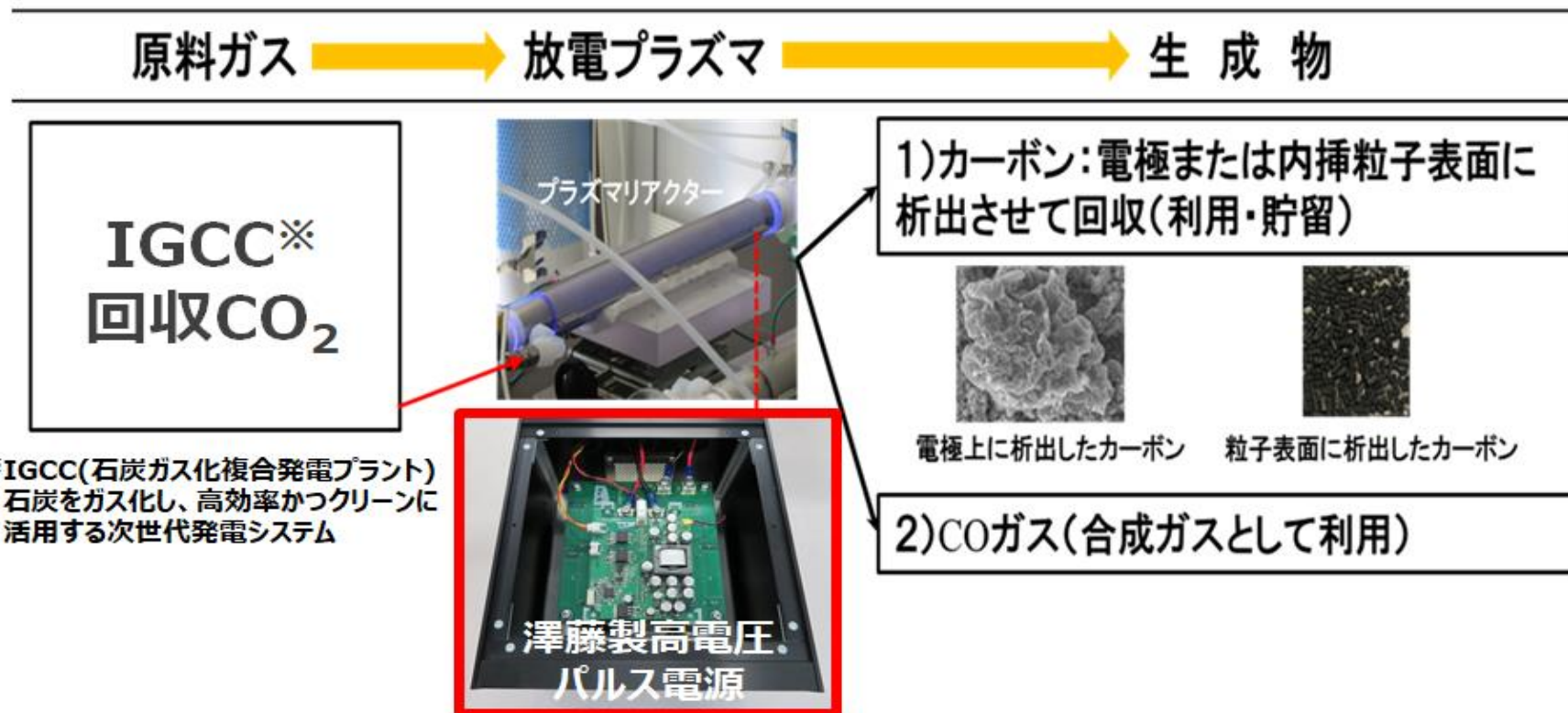
反応場体積の最適化が必要であることが示唆された



研究開発項目 2 : プラズマ用電源の開発 (澤藤電機)

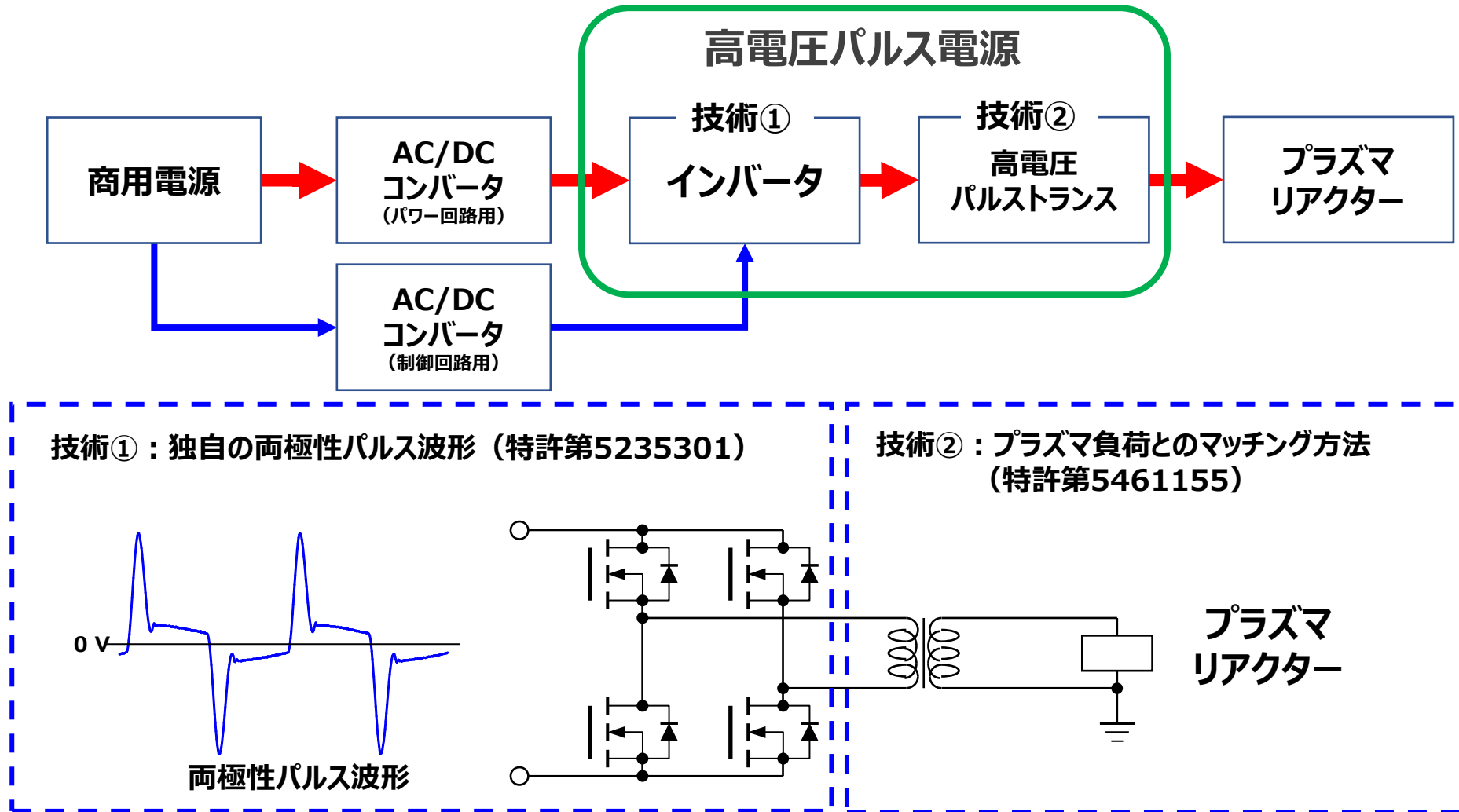
目的

プラズマでCO₂を還元・分解し、生成物 (COおよびカーボン) を効率良く得る



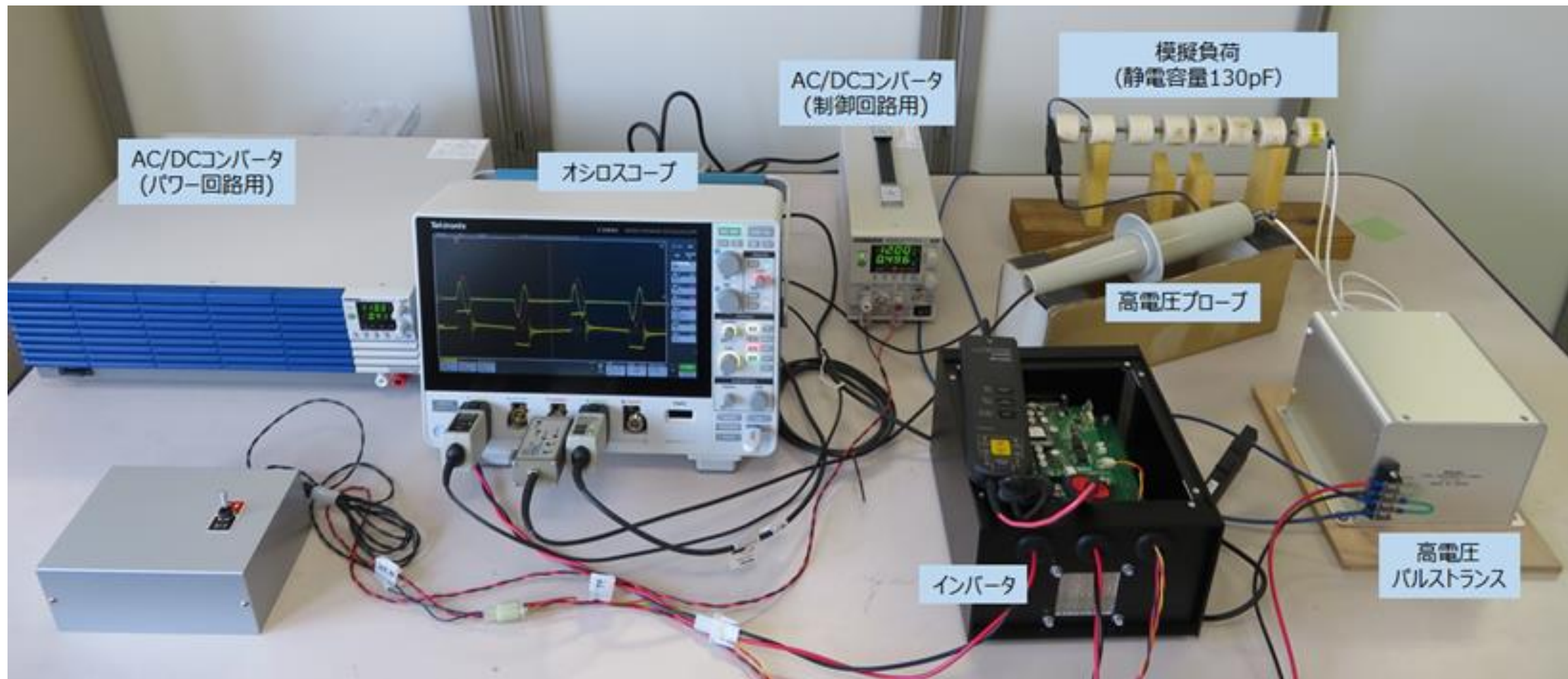
澤藤は高電圧パルス電源の開発と最適化を担当

成果報告：2-①プラズマ用電源の設計：CO₂放電分解用パルス電源 概要



20年度に試作納入し、岐阜大学、川田工業で評価試験実施

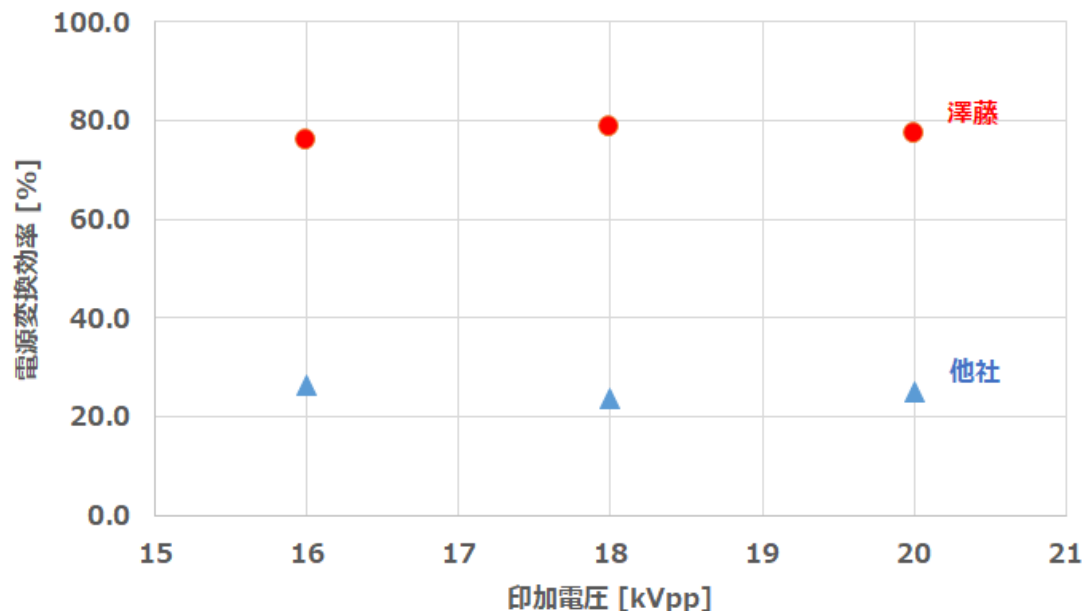
成果報告：2-①プラズマ用電源の製作：CO₂放電分解用パルス電源 写真



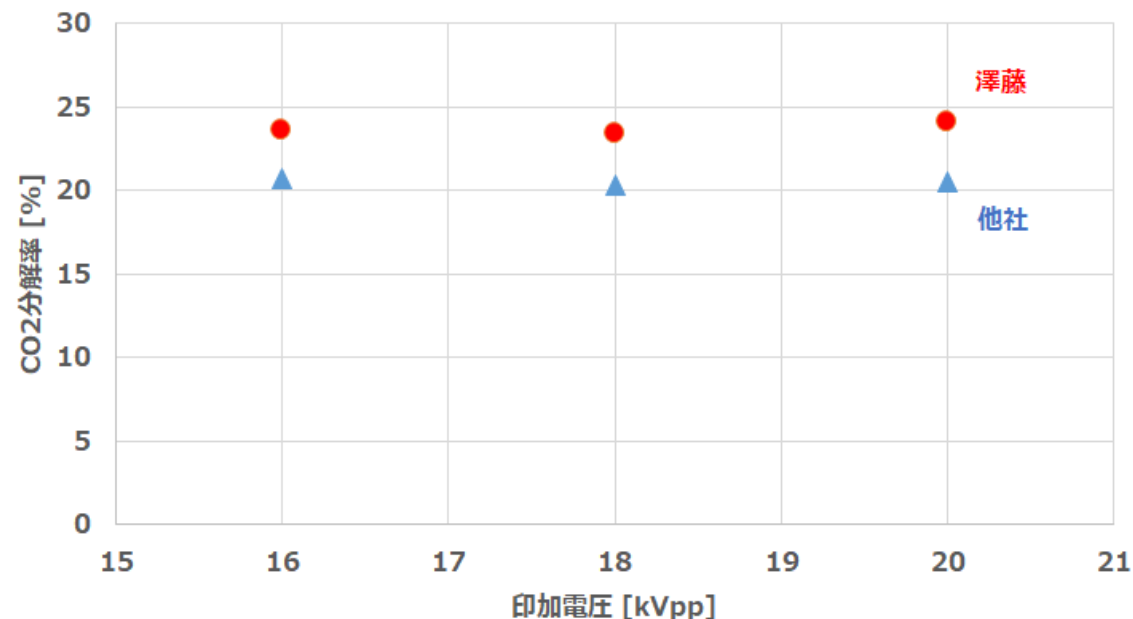
成果報告：2 - ③ プラズマ用電源の評価：澤藤電機社製パルス電源の評価

実負荷（川田工業製プラズマリアクター）で、他社製電源と澤藤製電源を比較した結果、澤藤製電源は、電源効率、CO₂分解率が高いことがわかった。

印加電圧と電源変換効率の関係



印加電圧とCO₂分解率の関係



印加電圧 [kVpp]	入力電力 [W]		プラズマ消費電力 [W]		電源変換効率 [%]		CO ₂ 分解率 [%]	
	他社製電源	澤藤製電源	他社製電源	澤藤製電源	他社製電源	澤藤製電源	他社製電源	澤藤製電源
16	300	113	79	86	26.3	76.1	20.67	23.5
18	380	127	90	100	23.7	78.7	20.27	23.4
20	425	150	107	116	25.2	77.3	20.55	24.1

研究開発項目 3 : プラズマリアクターの開発と最適化 (川田工業)

円筒型外電極タイプ



耐圧性や耐熱性、拡張性に問題がある

問題: 耐熱性不足



問題: 外殻(石英ガラス)の耐圧不足



問題: 気密性の問題(パッキンの破損)

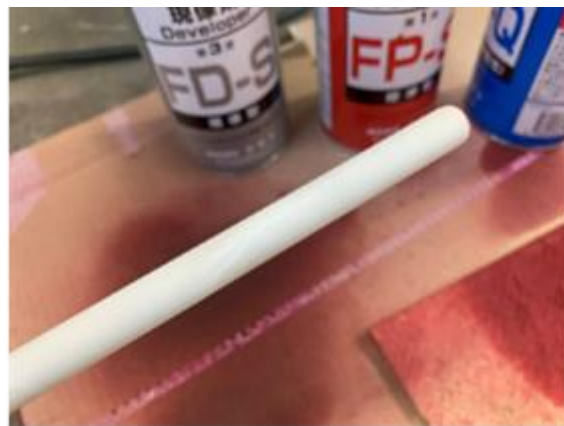


問題: スケールアップが困難

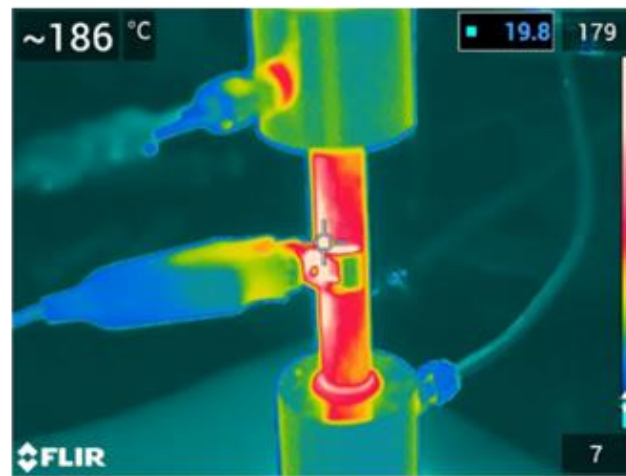


(現状で研究用に使用されているのは、ほぼこの形状)

成果報告：3 - ② 密着型電極の耐久性試験



長時間（120時間）の連続放電試験後に割れやヒビがないかを確認



耐圧試験や放電時の異常発熱がないことを確認

成果報告：3 - ③ プラズマリアクターの最適化

○ CO₂分解率向上における因子検討

電極材質		CO ₂ 分解率	
		印可電圧 18 kV	印可電圧 20 kV
SS	400	35.2	39.2
SUS	304	28.6	36.0
	403	43.1	41.3
	430	41.6	44.1
	630	43.4	45.5
Cu		33.3	0.1
Carbon		0.3	0.1

電極材質	流量 [mL/min]	電極長 [mm]	印可電圧 [kV]				
			12	14	16	18	20
SUS630	20	50	27.0	36.1	42.5	43.4	45.6
	50		12.9	19.8	24.1	26.8	26.7
	100		5.8	10.6	13.7	15.8	16.2
	20	100	32.4	41.6	45.1	48.4	46.8
	50		12.5	21.3	26.9	30.0	31.9
	100		7.3	11	14.6	17.2	19.2

電極焼付温度 [°C]	印可電圧 [kV]			
	14	16	18	20
未処理	36.1	42.5	43.4	45.5
500	34.0	42.0	41.8	44.0
600	40.6	45.9	43.0	38.2
700	37.9	37.7	38.0	40.6

- ✓ CO₂放電分解の電極材料にはSUS630が適する
- ✓ 電極表面を焼付処理をすることで、CO₂分解率がわずかに増加する
- ✓ 電極長を長くすることでCO₂分解率は向上する

- 成果報告： 1 - ② 新型プラズマリアクター・プラズマ用電源を用いたCO₂還元・分解反応速度の測定試験
 3 - ① 密着型電極用低融点金属の適性試験およびプラズマリアクターの設計・製作

電極に溶融金属を採用

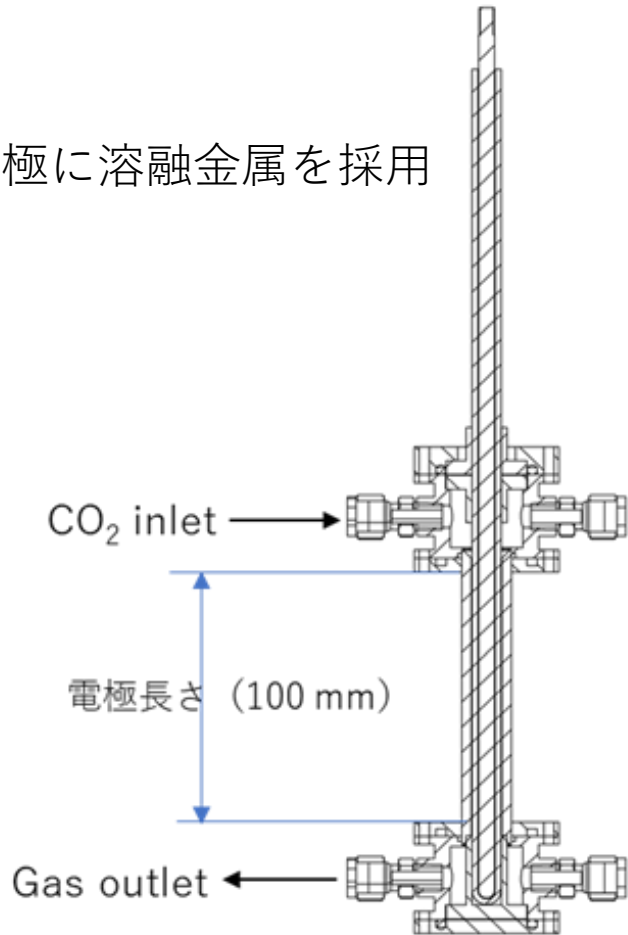


図 既存プラズマリアクター # 2 外観写真

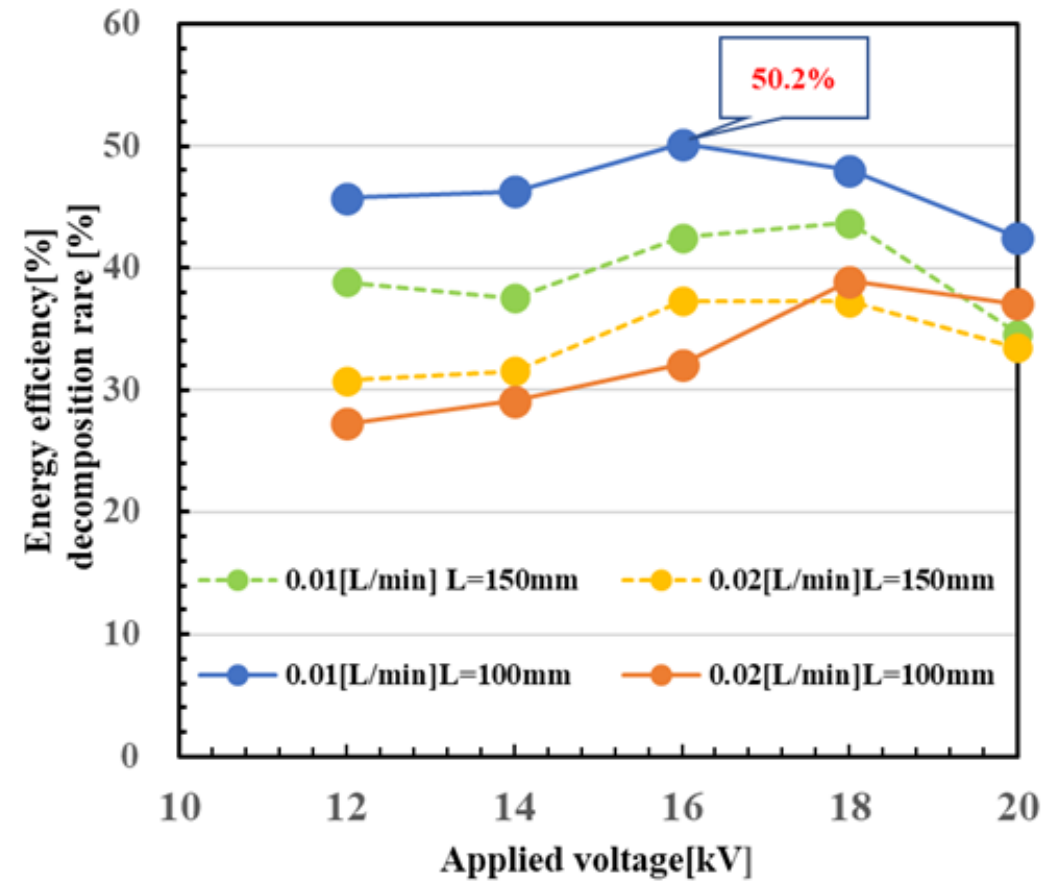


図 リアクター # 2 による放電分解試験結果

成果報告：1 - ②新型プラズマリアクター・プラズマ用電源を用いたCO₂還元・分解反応速度の測定試験

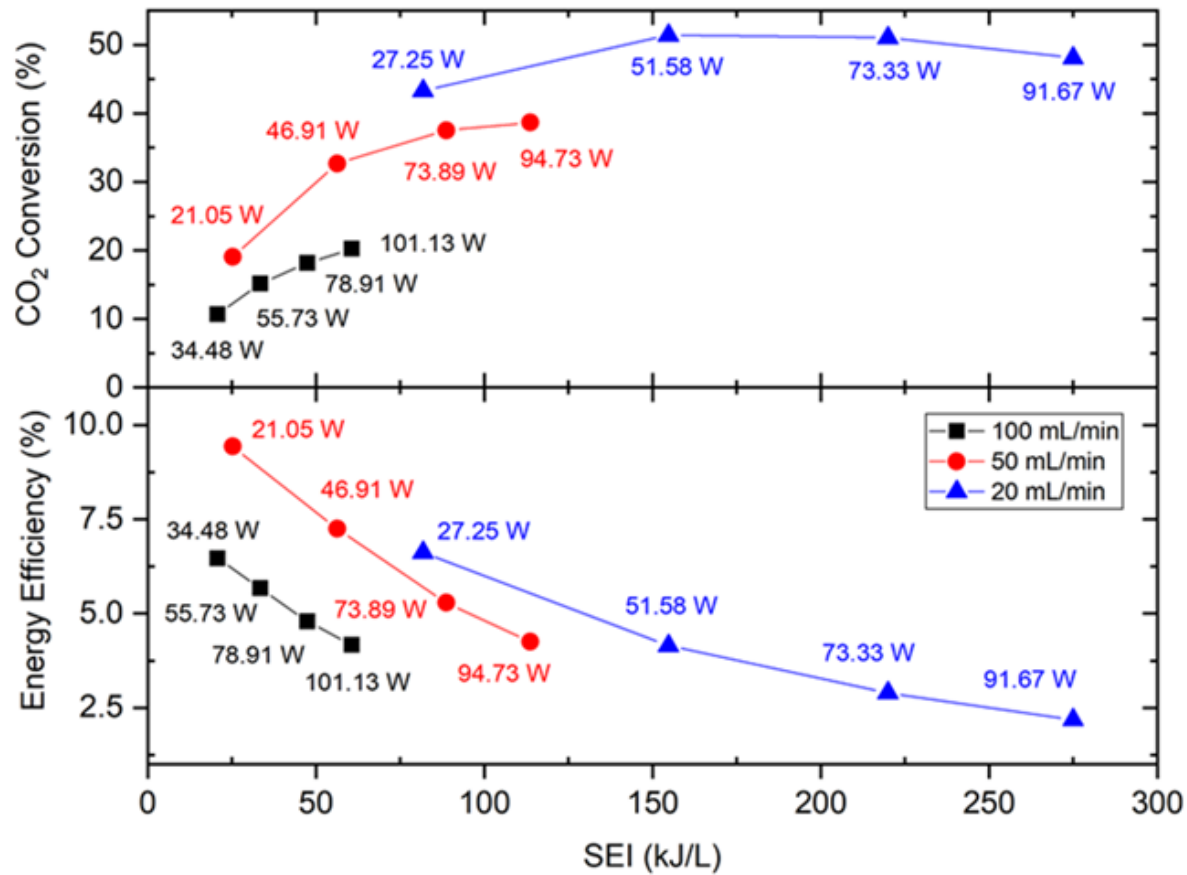


図 リアクター #2における分解率と分解効率の関係

✓ 最大CO₂分解率は51.4%, (エネルギー効率 4.15%, SEI=154.7 kJ/mol)

✓ 他の強豪県と比較しても, 分解率は世界トップレベル (分解効率も高い)

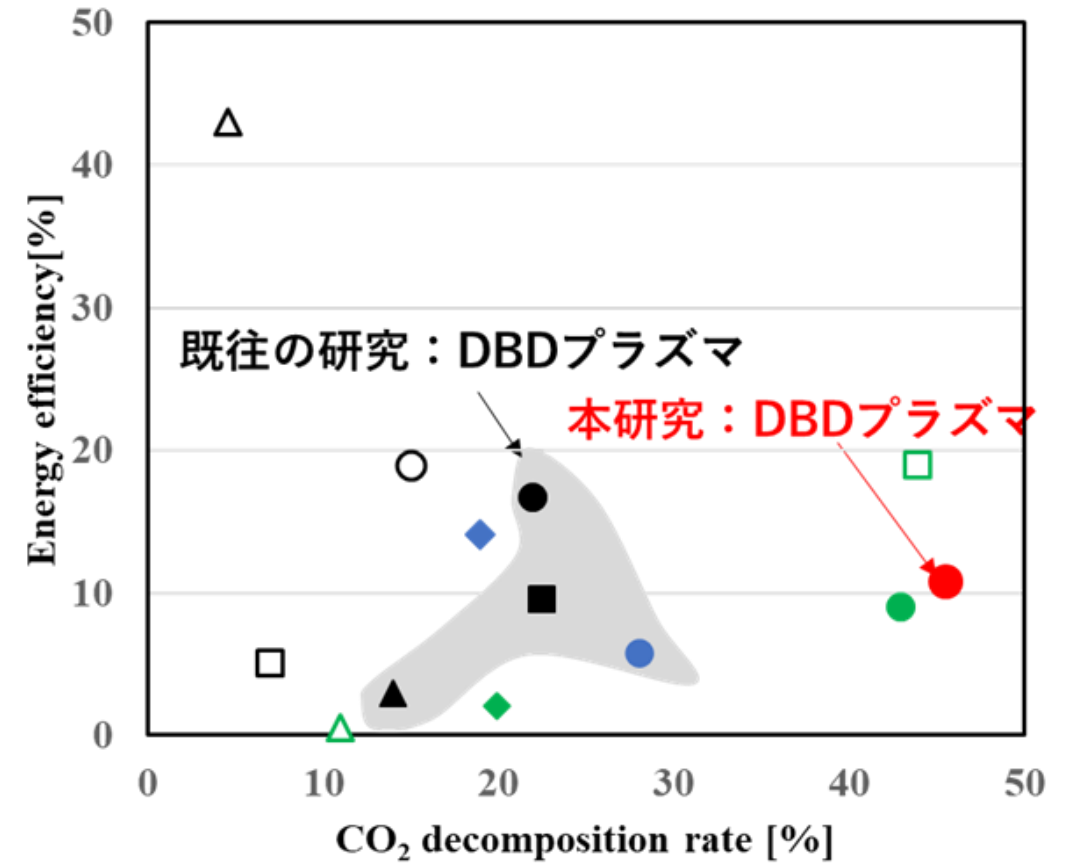
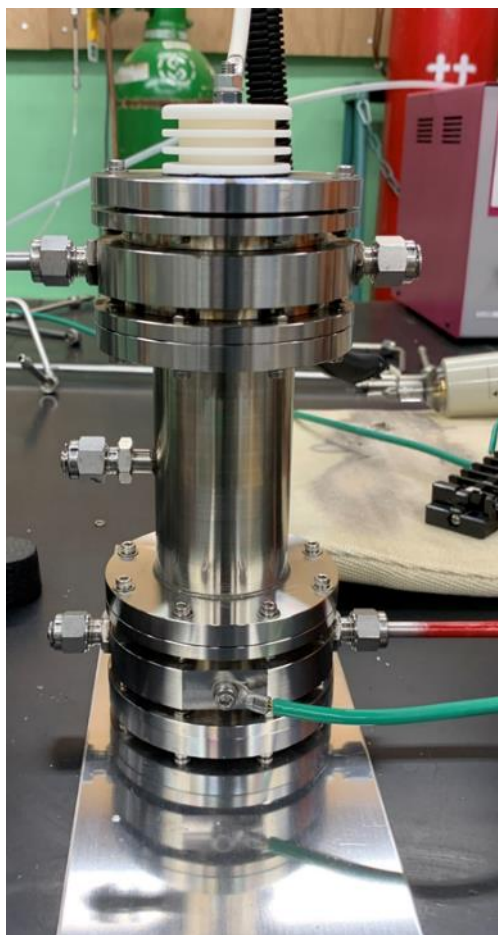


図 競合研究との性能比較

成果報告：3-④ プラズマリアクターのスケールアップ



プラズマリアクターのスケールアップを実施

静電容量

2 : 52 pF (管内径 10.5 φ)



3 : 188 pF (管内径 41.7 φ)

図 新型プラズマリアクター # 2

図 スケールアップリアクター # 3

今後の展開

本研究成果をもとに、プラズマ分解リアクターのスケールアップ研究に展開するとともに、チルドアンモニアプロセス、プラズマ還元リアクターおよびCO₂フリー発電システムから成るプロセス開発を目指す。CO₂利用率90%以上を目標値とする。

