

大気圧プラズマを利用する 新規CO₂分解・還元プロセスの研究開発

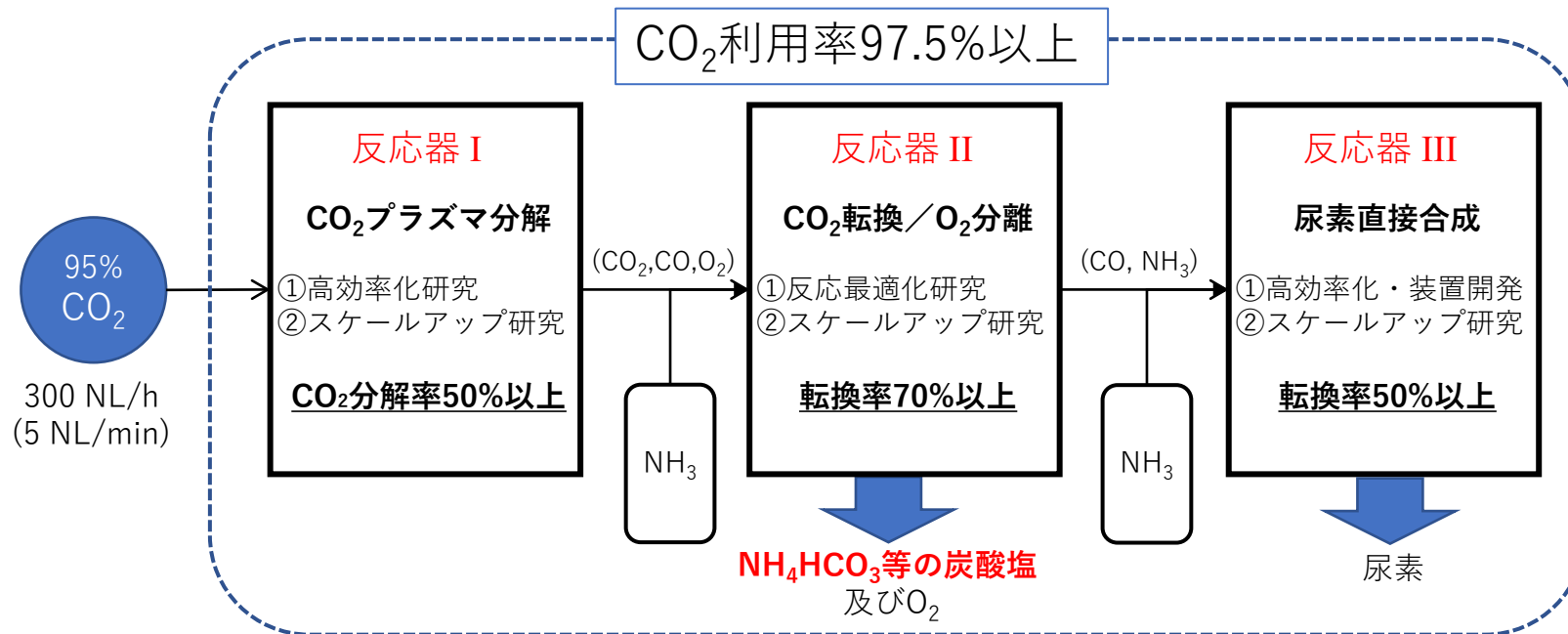
2025年 1月28日 (火)
国立大学法人東海国立大学機構 岐阜大学
副学長／教授 神原 信志
kambara.shinji.g3@f.gifu-u.ac.jp

研究開発内容

<概要> CO₂分解, 炭酸塩生成, 尿素生成反応器で構成するCO₂分解・還元プロセスの開発

<事業期間> 2022年4月～2025年3月

<委託先> 国立大学法人東海国立大学機構 岐阜大学・川田工業株式会社



<実施内容>

本研究では、3つの反応器から成る新規CO₂分解・還元プロセスを開発する。

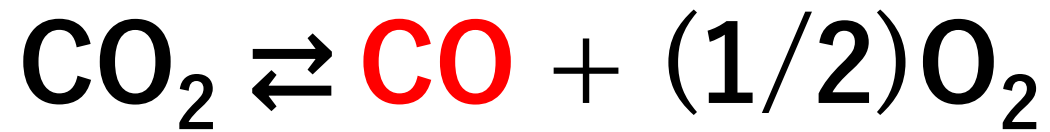
- 技術課題① CO₂プラズマ分解リアクターの開発（高効率化およびスケールアップ）
- 技術課題② CO₂転換・O₂分離リアクターの開発（反応最適化およびスケールアップ）
- 技術課題③ CO転換リアクターの開発（高効率化と最適装置開発およびスケールアップ）

1. プラズマでCO₂を分解する

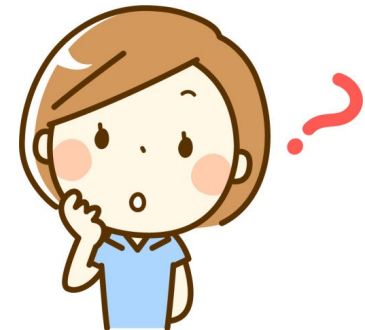
研究のアイデア

CO₂を分解して、COにする。

COは様々な化学物質の原料となる。(C₁ケミストリー)

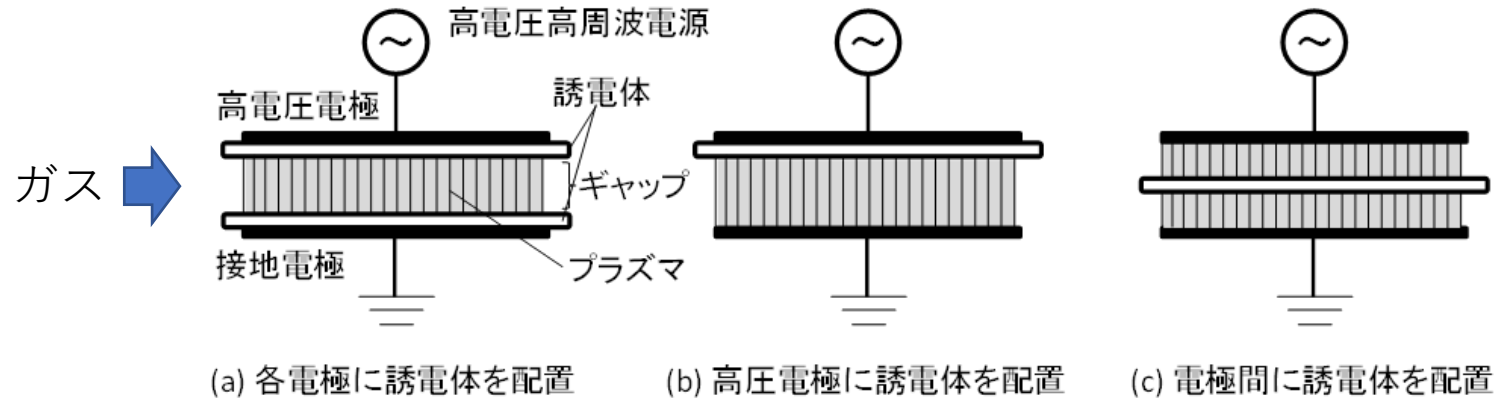


どうやって、CO₂を分解する？

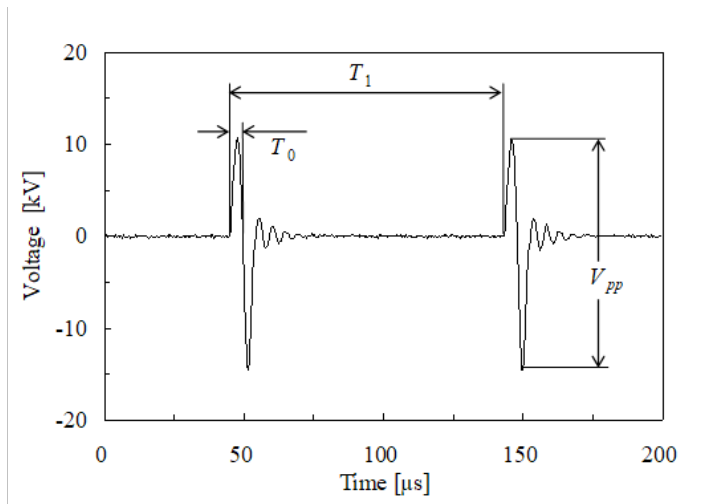


2. 大気圧プラズマの基礎知識

■ 誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge: DBD) 無声放電ともいう

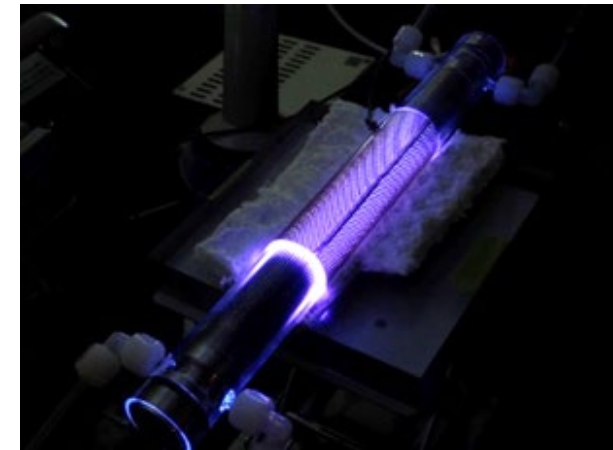


■ 高電圧パルス電源

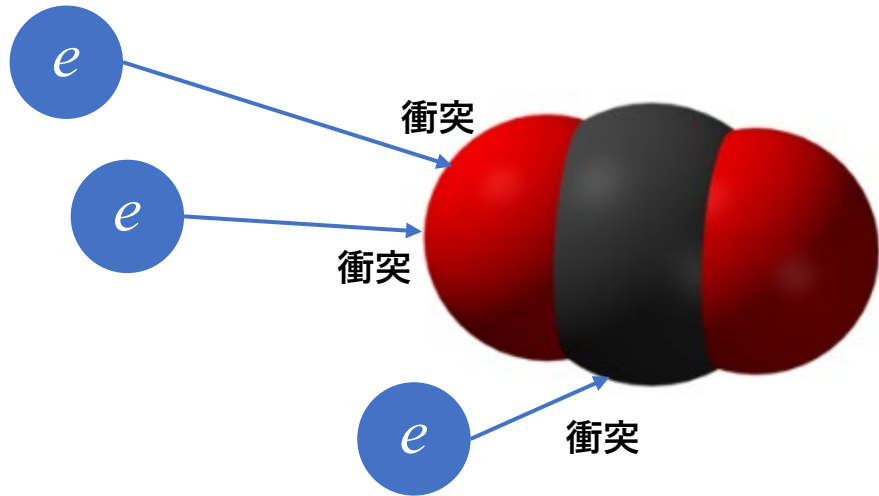


本研究では,
 $T_1 = 100 \mu\text{s}$ (10 kHz)
印加電圧 $V_{pp} = 12 \sim 25 \text{ kV}$

(3) 大気圧プラズマの外観

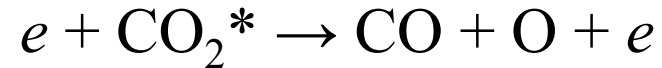
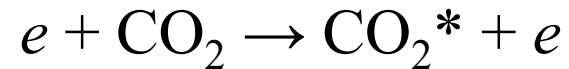


■大気圧プラズマ内での化学反応の特徴



大気圧プラズマで発生した**電子エネルギー e** が、分子に次々と衝突する現象が起こる。

一般に、
(1個の電子エネルギー) \ll (分子の電離エネルギー)
であるが、**電子が衝突すると、分子は励起**される (分子の内部エネルギーは基底状態よりも高くなる)。
励起された分子に、次々と電子エネルギーが衝突すると、**電子エネルギーの累積により**、分子の電離エネルギーを超え、ついには**分子は電離 (分解)**する。
これを化学式で書くと、



CO_2^* は、励起した CO_2 分子。

すなわち、**大気圧プラズマでは、温度や圧力をかけることなく、分子を電離 (分解) したり、活性種 (ラジカル) を生成したり、化学反応を起こすことができる**特徴がある。

3. 大気圧プラズマによるCO₂の分解実験

様々な長さでギャップ長の大気圧プラズマリアクターを製作した。
流量と印加電圧を変えて実験（ガス滞留時間，入力エネルギーが変化）。

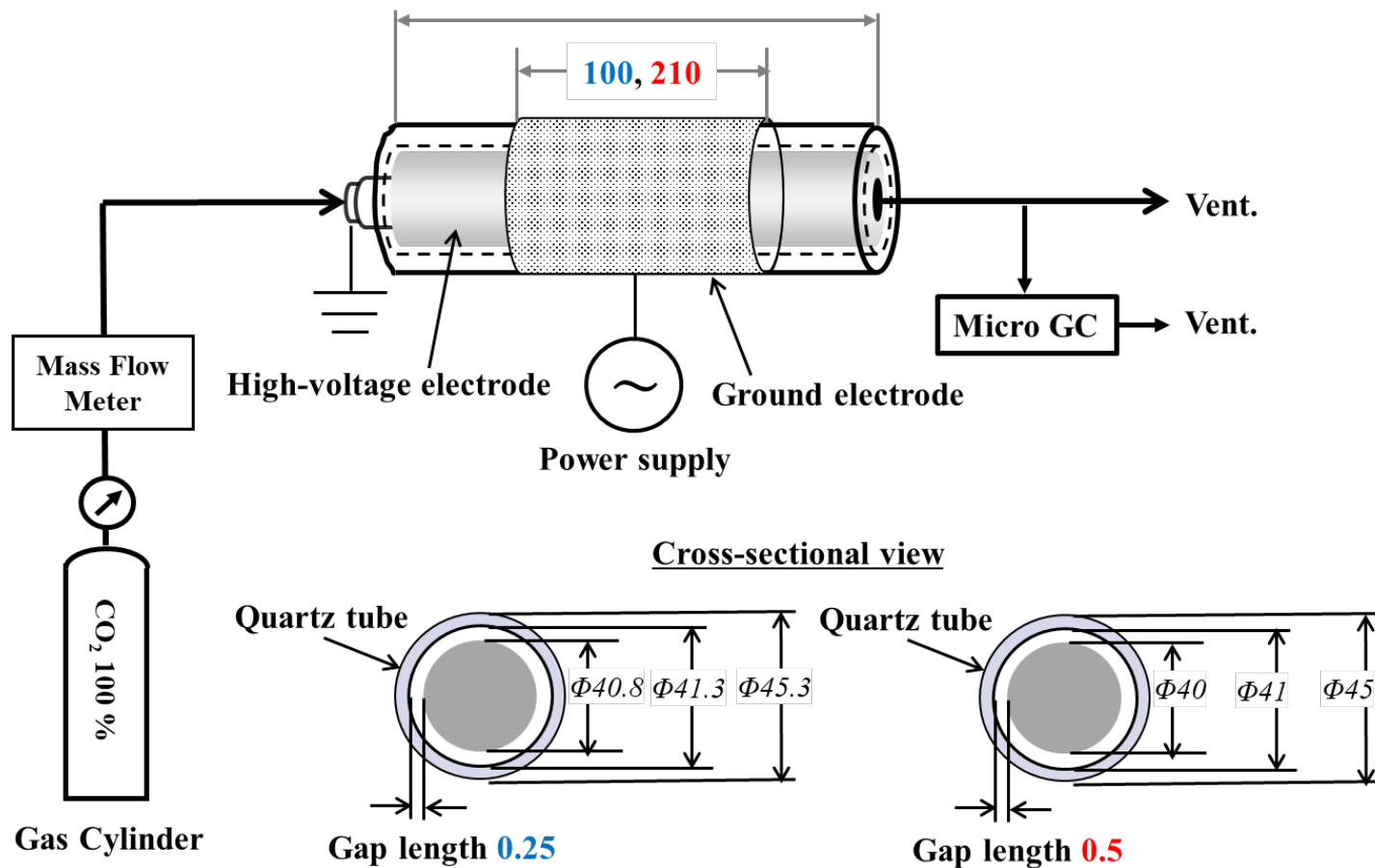


図1 CO₂プラズマ分解実験装置

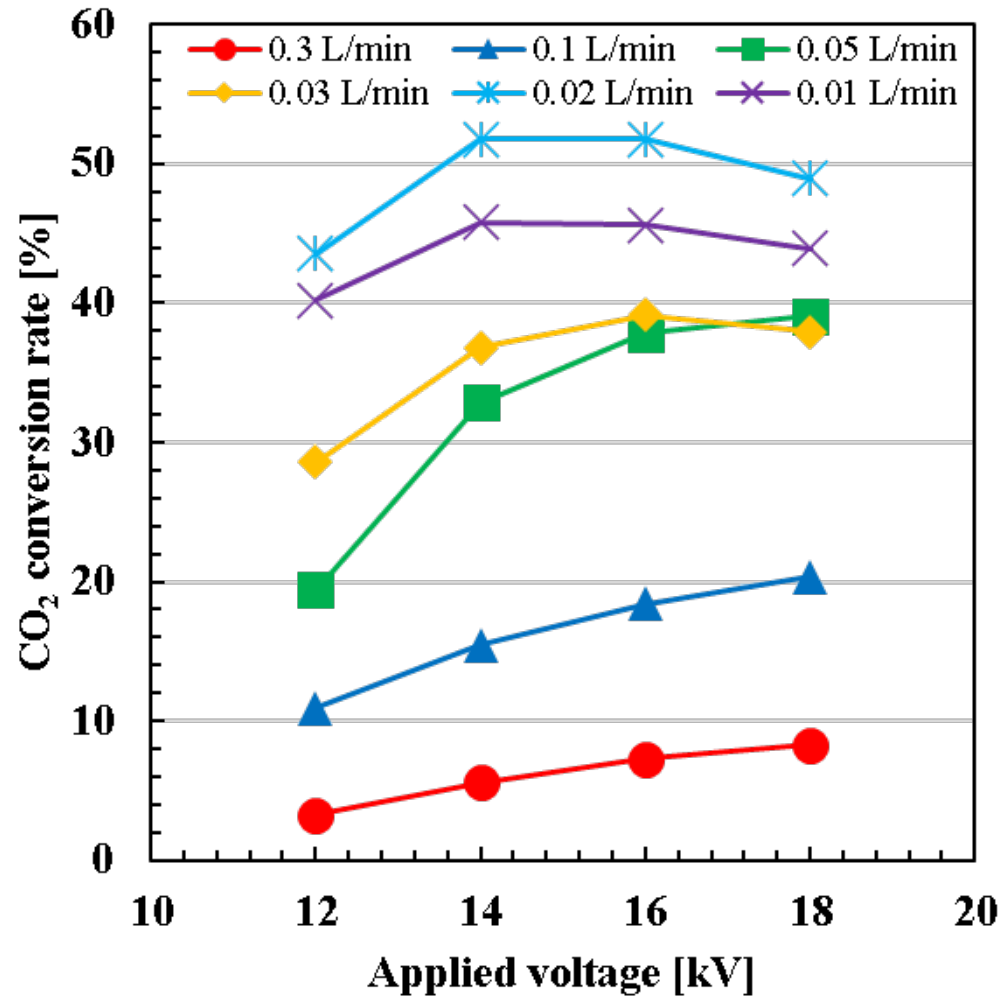


図2 CO₂プラズマ分解実験装置

表1 CO₂プラズマ分解実験条件

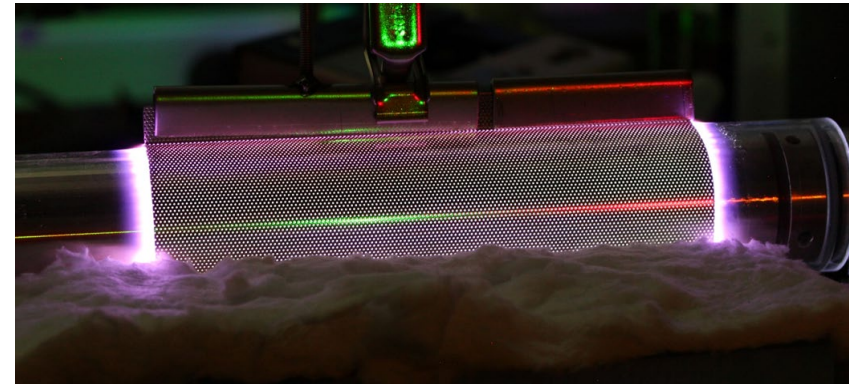
Supply gas	[—]	CO ₂
Gas flow rate	[L/min]	0.01—1.0
Gap length	[mm]	0.5, 0.25
Repetition rate	[kHz]	10
Applied voltage	[kV]	12—18

■印加電圧の影響



・CO₂供給流量 0.02 L/min, 印加電圧14 kVのとき、
最大転換率**51.8 %**を達成(世界最高レベル)

・印加電圧が高いところで、転換率が減少するケースがある。



CO₂大気圧プラズマの様子

図2 印加電圧・流量変化に対するCO₂分解率の変化 (ギャップ長=0.25 mm)

■類似研究との比較

Reactor type	Maximum CO ₂ conversion			Maximum energy efficiency			Ref.
	SEI	CO ₂ conversion	Energy efficiency	SEI	CO ₂ conversion	Energy efficiency	
	[kJ/L]	[%]	[%]	[kJ/L]	[%]	[%]	
DBD	154.74	51.42	4.15	25.26	19.08	9.43	this study
DBD	120	27.2	2.8	24	20.0	10.4	mei2017
DBD	229	35	2	25	3.1	8	aert2015
DBD	60	18	1.7	20.6	9.6	3.8	duan2015
DBD	602.01	53.70	1.11	156.25	33.30	2.66	uytdenhou wen2018
ZrO ₂ Packed- bed DBD	240	42	4.7	36	10	9.6	vanlaer201 5
ZrO ₂ -CeO ₂ Packed- bed DBD	330	64.38	2.44	18	12.62	8.76	li2020

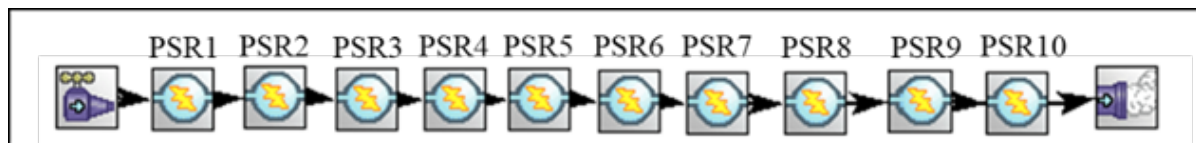
成 果

- ・ 100%CO₂ を, 51.4%分解できた。
- ・ 1.2 LのCO₂ (2.4g) を, 52 W*で分解できた。

*蛍光灯 (FPL55EXN, 長さ56cm) の消費電力

4. プラズマ素反応シミュレーション

●プラズマリアクターのネットワークモデルを作成 (ANSYS Chemkin)



●文献により素反応と速度パラメータを調査

Modified Arrhenius equation

$$k = A T_e^\beta \exp\left(-\frac{E}{k_B T_e}\right)$$

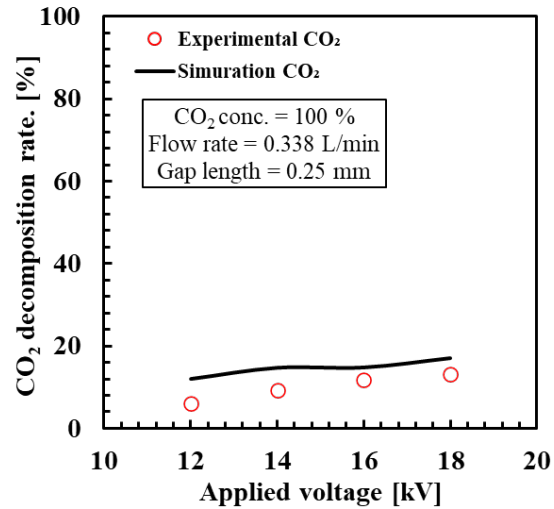
k: Reaction rate constant
A: Pre-exponential factor
 β : Temperature exponent [$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
E: Activation energy [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
R: Gas constant [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
T_e: Electron temperature [K]
k_B: Boltzmann's constant [J/K]

	支配的な反応	<i>A</i>	β	<i>E</i>
R1	$e + \text{CO}_2 \rightarrow e + \text{CO} + \text{O}$	5.0E+1	2.75	1000
R2	$\text{CO} + \text{O} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (+\text{M})$	1.8E+10	0.0	2380

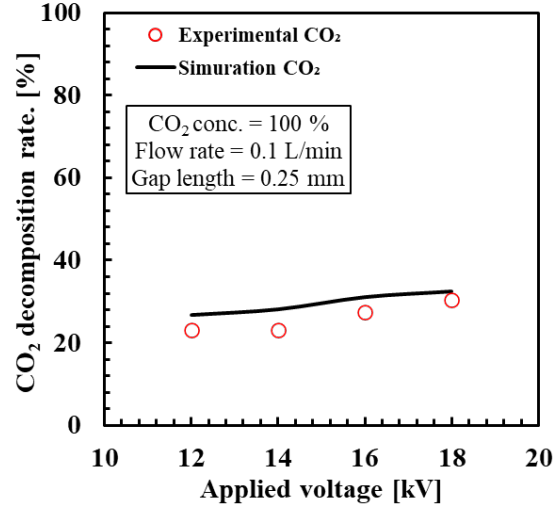
No.	化学反応式	頻度因子 <i>A</i> [cm^3/s]	温度指数 <i>b</i> [-]	活性化エネルギー <i>E_a</i> [cal/mol]	補足
1	$\text{E} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{E} + \text{CO} + \text{O}$	5.00E+00	2.5	0.0	
2	$\text{CO}_2 + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{CO}_2$	4.39E-07	0.0	128.6	
3	$\text{CO}_2 + \text{CO} \Rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{CO}$	4.39E-07	0.0	128.6	
4	$\text{CO}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{O}_2$	3.72E-10	0.0	119.6	
5	$\text{CO} + \text{O} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2$	6.54E-36	0.0	4.3	
6	$\text{CO} + \text{O} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2$	6.54E-36	0.0	-3.7	DUPPLICATE
7	$\text{CO} + \text{O} + \text{CO} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}$	6.54E-36	0.0	4.3	
8	$\text{O} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$	7.77E-12	0.0	33.0	順反応
9	$\text{CO} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	1.23E-12	0.0	25.2	逆反応
10	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	8.14E-09	0.0	118.6	
11	$\text{O}_2 + \text{O} \Rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$	2.00E-08	0.0	114.9	
12	$\text{O}_2 + \text{CO} \Rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{CO}$	2.40E-09	0.0	118.0	
13	$\text{O}_2 + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{CO}_2$	2.57E-09	0.0	111.5	
14	$\text{O} + \text{O} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	6.80E-34	0.0	0.0	
15	$\text{O} + \text{O} + \text{O} \Rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	2.19E-33	0.0	-4.5	
16	$\text{O} + \text{O} + \text{CO} \Rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}$	2.75E-34	0.0	0.0	
17	$\text{O} + \text{O} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2$	2.75E-34	0.0	0.0	
18	$\text{CO}_2 + \text{C} = \text{CO} + \text{CO}$	6.00E+08	0.0	0.0	
19	$\text{C}_2 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{CO}$	5.00E+13	0.0	0.0	
20	$\text{O} + \text{O} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}$	2.90E+17	-1.0	0.0	低圧極限
21	$\text{E} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{E}$	1.41E-04	-1.5	11594.0	
22	$\text{E} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O} + \text{O}^* + \text{E}$	4.52E-13	0.9	51069.0	
23	$\text{E} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + 2\text{E}$	3.99E-14	1.1	137580.0	
24	$\text{E} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O} + \text{O}^-$	3.60E-08	-0.5	57440.0	
25	$\text{E} + \text{O} \Rightarrow \text{O}^* + \text{E}$	4.30E-07	-0.3	38431.0	
26	$\text{E} + \text{O} \Rightarrow \text{O} + \text{E}$	1.24E-09	0.0	60440.0	
27	$\text{E} + \text{O} \Rightarrow \text{O} + 2\text{E}$	1.95E-11	0.6	165410.0	
28	$\text{E} + \text{O}^* \Rightarrow \text{O} + 2\text{E}$	1.95E-11	0.6	140000.0	
29	$\text{E} + \text{O}^- \Rightarrow \text{O} + 2\text{E}$	2.10E-10	0.5	39434.0	
30	$\text{E} + \text{E} + \text{O} \Rightarrow \text{O}^- + \text{E}$	1.00E-30	0.0	0.0	
31	$\text{O}^- + \text{O}_2 + \text{O} = \text{O} + \text{O}_2$	2.80E-07	0.0	0.0	
32	$\text{O}^- + \text{O} + \text{O} = 2\text{O}$	2.80E-07	0.0	0.0	
33	$\text{O}^- + \text{O} \Rightarrow \text{O}_2 + \text{E}$	1.40E-10	0.0	0.0	
34	$\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{O}$	2.10E-11	0.0	0.0	
35	$\text{O}^* + \text{O}_2 = \text{O} + \text{O}_2$	3.20E-11	0.0	-67.0	
36	$\text{O}^* + \text{O} = \text{O} + \text{O}$	4.00E-11	0.0	0.0	
37	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{O}_2$	4.38E+18	-0.5	0.0	高圧極限
38	$\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{M} \Rightarrow 2\text{O}_2 + \text{M}$	1.70E+29	-2.5	0.0	高圧極限
39	$\text{O} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	4.17E+18	-0.5	0.0	高圧極限
40	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$	1.70E+29	-2.5	0.0	高圧極限

(1) CO₂分解率シミュレーション結果

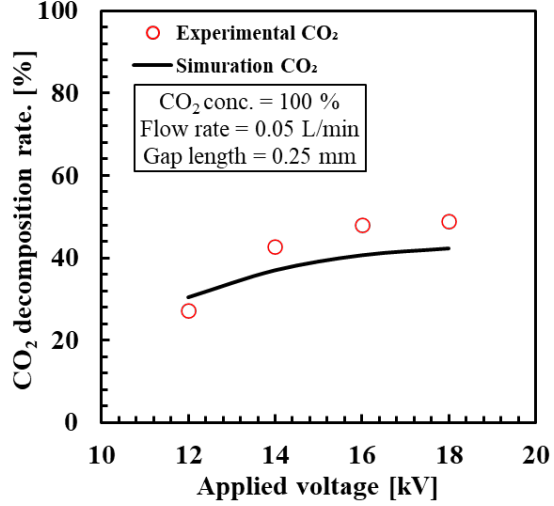
0.3 L/min



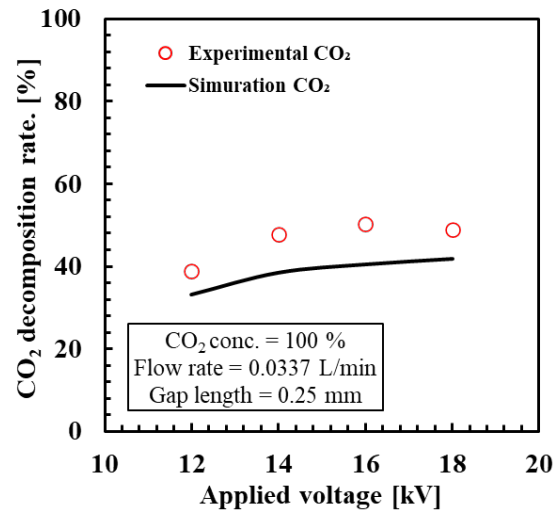
0.1 L/min



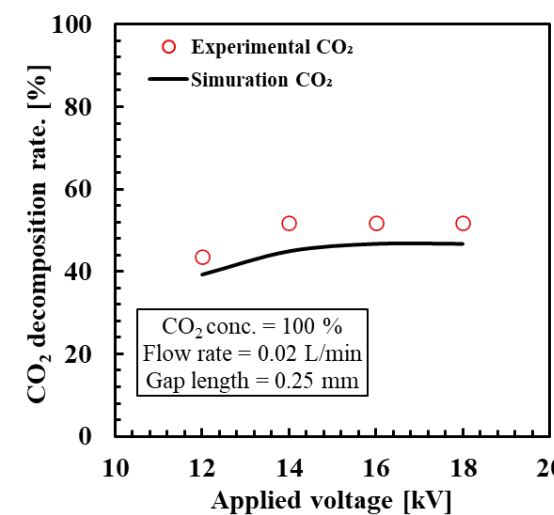
0.05 L/min



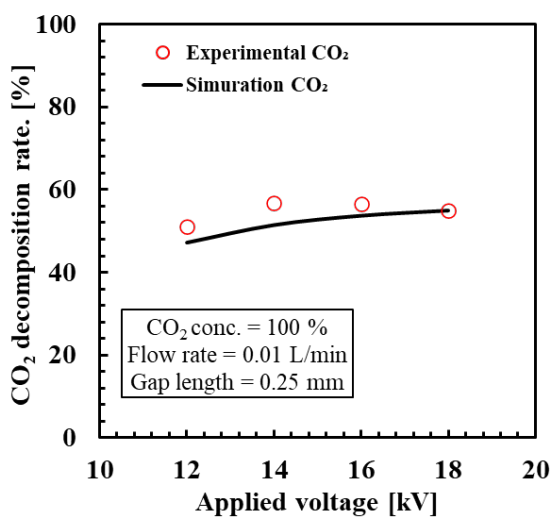
0.03 L/min



0.02 L/min



0.01 L/min



(2) CO₂分解率を向上するためのケーススタディ

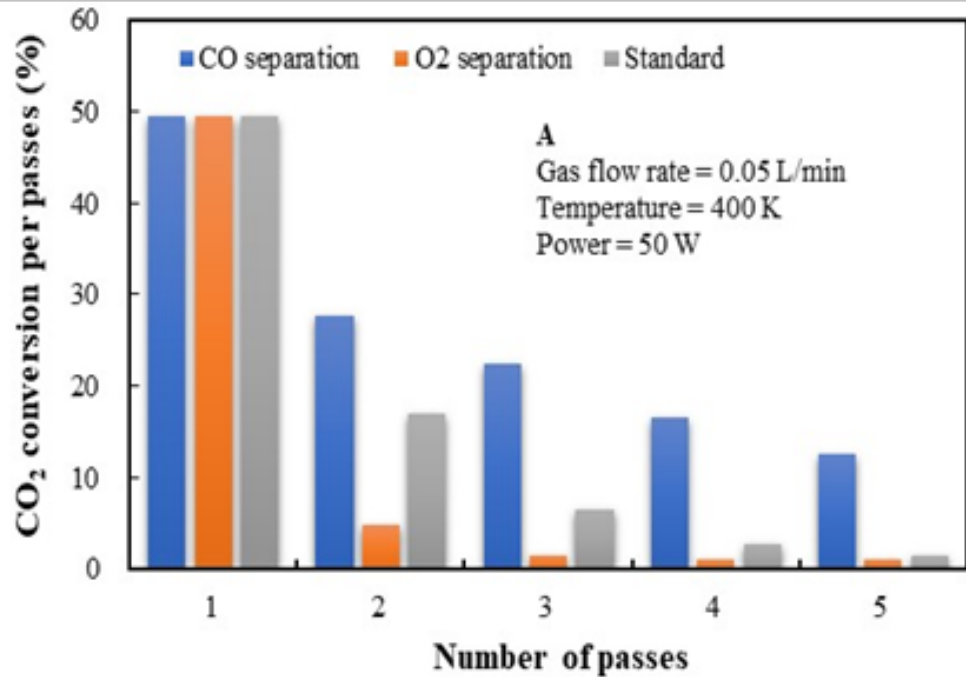
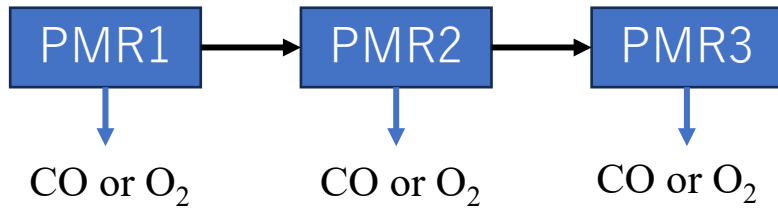


図 CO/O₂分離膜を用いたCO₂分解率の変化 (シミュレーション)

CO₂再生成には、O₂ではなく、COが関与

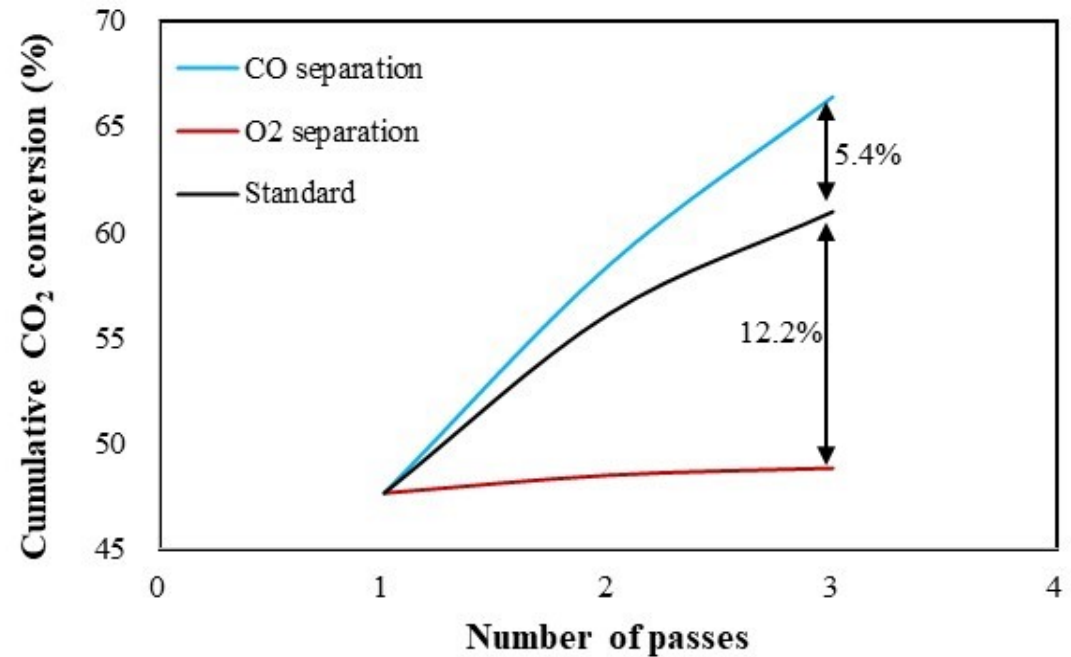


図 CO/O₂分離膜を用いたCO₂分解率の変化 (シミュレーション)