

令和3年度

修士論文

コロナ放電とナノポーラス金属を組み合わせたガス触媒評価

Evaluation of gas catalysts using a combination of corona discharge and
nanoporous metals

高知工科大学

工学研究科基盤工学専攻 マテリアル工学コース

藤田研究室 所属

学籍番号 1245105

今田 翔太

内容

第1章 序論.....	1
1.1 背景.....	1
1.2 乾式メタン転換(DRM)反応の反応機構.....	1
1.3 一酸化炭素(CO)酸化反応の反応機構.....	2
1.4 コロナ放電.....	3
1.5 研究目的.....	3
第2章 実験方法.....	5
2.1 実験装置の構成.....	5
2.2 板状ナノポーラス金(NPG)の作製.....	5
2.2.1 3電極法.....	5
2.3 粉末NPGの作製.....	6
2.4 ナノポーラスニッケル、ナノポーラス銅の作製.....	6
2.5 CO酸化反応及びDRM反応による触媒評価.....	6
第3章 CO酸化反応.....	9
3.1 作製した試料の観察.....	9
3.2 触媒の違いによるCO転換率の変化.....	18
3.3 反応管径の違いによるCO転換率の変化.....	18
3.4 触媒形状の違いによるCO転換率の変化.....	22
3.5 電極間距離の変化によるCO転換率の変化.....	22
3.6 電荷の正負によるCO転換率の変化.....	22
3.7 ガス流量の違いによるCO転換率の変化.....	26
3.8 ナノポーラス金属3種類におけるCO転換率の変化.....	26
第4章 DRM反応.....	29
4.1 流量の違いによるDRM反応効率の変化.....	29
4.2 電荷の正負におけるDRM反応効率の変化.....	30
4.2.1 反応中の発熱及び反応前後の触媒外観・ナノ構造.....	31
4.3 触媒量及び触媒形状の違いによるDRM反応効率の変化.....	33
4.4 触媒物質の違いによるDRM反応効率の変化.....	34
4.4.2 反応前後の外観及びナノ構造.....	35
第5章 装置改良.....	37
5.1 電極(反応管側)の絶縁処理.....	37
5.2 電極を絶縁体で覆った場合のDRM反応効率の変化.....	39
第6章 結論.....	40
謝辞.....	41

参考文献.....	42
研究業績.....	43
口頭発表.....	43

第1章 序論

1.1 背景

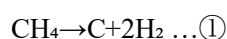
近年、資源の枯渇が大きな社会問題として挙げられている。その中でもエネルギーに関する問題は深刻であり、石油や天然ガス等の化石燃料は現在のペースで使用を続けた場合、約100年以内に枯渇すると予想されている[1]。従って、持続可能な社会を実現させるためにエネルギー使用の効率化が求められており、触媒の分野でもより効率的な触媒の研究が進められている。

エネルギー使用の効率化にあたって、放電を利用した触媒反応についての研究が注目されている。乾式メタン転換(Dry reforming of methane: DRM)についての研究では、放電出力によっては触媒なしで CH_4 と CO_2 の転換率が3割を超える場合もある[2]。しかし、炭素析出が発生し放電効率が落ちるといった問題や、主に用いられる誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge: DBD)[3]の使用エネルギーが、熱触媒反応における 800°C 以上の温度維持に必要なエネルギー量とさほど変わらないという問題があり、工業化には向かないとされている。

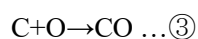
なるべく小さいエネルギーで触媒反応を促進させるにあたって、我々は使用エネルギーが小さいコロナ放電とナノポーラス金属材料を組み合わせる新しいシステムの構築を試みている。ナノポーラス金属は、ナノサイズの微細構造を持つ一繋がりの構造である(図 1.1[4])。一繋がりの構造体であるという性質上高い電気伝導性を併せ持っている。また、コロナ放電は電極先端のような尖った箇所に電圧が集中することで発生するという特性を持つ。従って、ナノポーラス構造のような微細構造を持つ物質を用いることで反応を効率的に促進できるのではないかと着想した。

1.2 乾式メタン転換(DRM)反応の反応機構

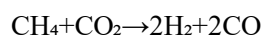
DRM 反応とは CH_4 と CO_2 から H_2/CO ガスを生成することを目的とした反応である。主な反応として



が進行し、上記2式の右辺より



と反応する。①~③式をまとめることで



と表すことができる。この反応で生成される H_2/CO 混成ガスからエタノールやガソリン等を合成することができるため、温室効果ガス排出量の抑制という点が期待されている。

しかし、この反応は

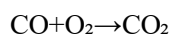


を始めとした様々な反応と競合する。また、現段階では 600°C 未満で触媒表面に炭素が析出するため触媒活性が低下するという問題があり、 600°C 以上を維持するために必要なエネルギーは膨大であるため、工業化には至っていない[5]。

DRM 反応から H_2/CO 比を算出することができる。 H_2/CO 比の値によって DRM 反応後に行う燃料合成で優位となる反応がある程度決まる[6]のだが、すべての反応が理想的に進行するわけではない。

1.3 一酸化炭素(CO)酸化反応の反応機構

CO 酸化反応は CO と O_2 から CO_2 ガスを生成することを目的とした反応である。反応は単純で



と表すことができる。比較的容易に反応を起こすことができる反応であるため、本実験ではコロナ放電で反応が進行するか調べるために使用した。

1.4 コロナ放電

コロナ放電とは気体放電の一種である。気体放電は、使用する電極の形状や印加電圧に依存してさまざまな形態となる。その中でもニードル先端のような曲率が高い部位に電荷が集中した場合に発生する放電がコロナ放電である。このとき、ニードル先端にかすかな光が見られ、電極間には μA 程度のわずかな電流が流れる状態となる。放電時に見られる光の外観が、皆既日食時に観測される太陽の周囲の微光“corona（王冠という意味）”に似ていることから、このように名付けられた[7]。

局部に電荷が集中すれば発生するという特性から、火花放電やアーク放電と比べると非常に低い電力で放電が発生すると考えられる[7]。我々は、曲率の高い部位を複数持つと考えられるナノポーラス金属を用いることで、現在主流である放電触媒反応より高効率な反応をおこすことができるのではないかと着想した。

1.5 研究目的

本研究では、コロナ放電と様々な金属触媒を用いて、室温での CO 酸化反応及び DRM 反応のガス転換効率を向上させることを目的とした。

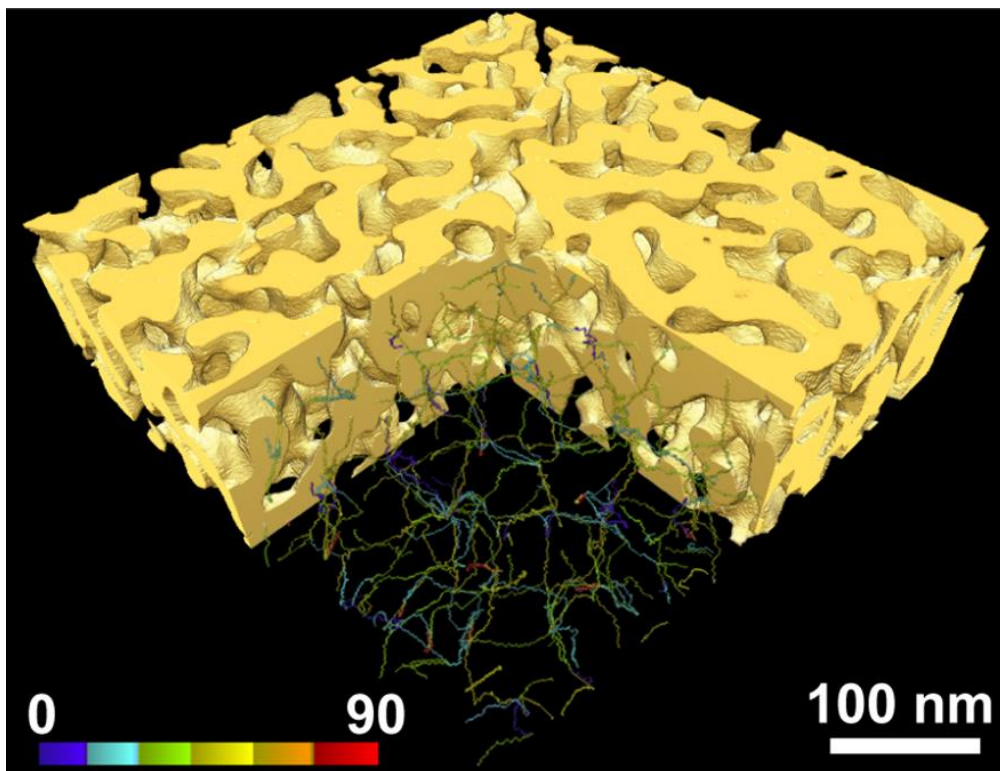


図1 ナノポーラス構造概略図[4]

第2章 実験方法

2.1 実験装置の構成

実験装置の概略図を図 2.1 に示す。実験装置は主に反応管($\phi=10, 20$ mm)、ガス分析装置(MicrotracBEL、BELmass SPF、以後 BEL mass)、ガスクロマトグラフィー(GC)、コロナ帯電銃(静電気発生装置：グリーンテクノ、GC90)で構成されている。ガラス管上側の接続部位は電極を通せるようになっており、電極を通じて管内部に電圧を印加できるようになっている。印加した電圧が反応ガスと触れることで放電、またはエネルギー供与をもたらす反応が発生することを期待した装置構成である。

2.2 板状ナノポーラス金(NPG)の作製

脱合金化に用いたポテンシヨ/ガルバノスタットの概略図を図 2.2 に示す。板状ナノポーラス金(以後 NPG)の前駆体合金は厚さ 0.2 mm の Au-Ag (25-75 at.%)板を用いた。Au-Ag 板をガラス管に入るように円形に切り($\phi=9, 19$ mm)、Ar 雰囲気(0.5 L/min)の焼結炉に入れ、850 °C/3 h で焼結することで Au-Ag 合金の均質化を行った。

均質化後、3 電極法を用いて、1.0M HClO₄ aq. で 1.1 V/1 h 脱合金化した。脱合金化後、精製水で約 30 分洗浄し十分に乾燥させた。

2.2.1 3 電極法

3 電極法とは、作用極(Working electrode)、対極(Counter electrode)参照極(Reference electrode)の 3 つの電極によって、作用極の評価を行う測定方法である[8]。3 電極法で使用される装置名称がポテンシヨ/ガルバノスタットである。

測定方法としては、まず作用極に評価したい電極を挟み、この電極と反応させたい電極を対極に位置させる。その後、作用極の基準としたい電極を参照極に位置させる。溶液間の抵抗の影響を可能な限り小さくするために作用極と対極はなるべく近い位置に置く。ただし、直接接触すると短絡(ショート)の危険があるため、設置時は注意して作業する必要がある[9]。作用極と対極で反応がおきることで、作用極と対極の外部回路に電流の大部分が流れる。このとき、参照極から見た作用極の電位を同時に測定する。参照極と作用極の外部回路には、小さな電流が流れる[8]。

NPG の作製では、作用極-対極間で電流の大部分が流れるという仕組みを利用し、Au-Ag 合金に電流を流し、Ag を HClO₄ aq. 中に溶出させた。

2.3 粉末 NPG の作製

粉末ナノポーラス金(以後 pNPG)の前駆体合金は Au-Ag (25-75 at.%)を用いた。前駆体合金をガスアトマイザーによって粉末化した後、 HNO_3 (60 wt.%) aq. 100ml で 60 分脱合金化した。60 分静置後、精製水で 3 回洗浄し十分に乾燥させた。

2.3.1 ガスアトマイズ法

ガスアトマイズ法はバルク状の金属を粉末にするための方式の 1 つである。誘導炉やガス炉で溶解後、ノズルから流出する溶湯に、不活性ガスのジェット流を吹きつけて溶湯を粉碎して液滴として凝固させて粉末をつくる[10]。本研究で用いた装置の方式である close-coupled 法は、ガス・ジェットを溶湯流に近接させることで、微細でサイズ分布が狭く、急凝固が可能であるため、高品質な粒子が得られる(図 2.3)。

2.4 ナノポーラスニッケル、ナノポーラス銅の作製

ナノポーラスニッケル(以後 NPNi)の前駆体合金として、厚さ 0.1mm の Ni-Mn(30-70 at.%)板を使用し、Ni-Mn 板を円形に切った($\phi=9, 19$ mm)。切ったものを 50°C の 1.0M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aq. で 12 時間脱合金化した。脱合金化後、精製水で約 30 分洗浄し十分に乾燥させた。

厚さ 0.2mm の Cu-Mn(30-70 at.%)板でも、上記の手順を用いてナノポーラス銅(以後 NPCu)を生成した。その後、2.2-2.4 で生成した 4 種類の物質に対して SEM 観察、XRD を行った。超微細構造を持つ物質については TEM 観察も行った。

2.5 CO 酸化反応及び DRM 反応による触媒評価

触媒反応装置のガラス管内部に触媒を入れ、He ガスを 50 sccm 流し、BEL mass でガラス管内部の空気が排出されたことを確認した後に、He ガスの流入を停止して、反応ガスを流した。実験には CO/O_2 及び CH_4/CO_2 ガスの 2 種類の反応ガスを用いた。 CO/O_2 ガスの組成は

He: ベース, CO : 1.00%, O_2 : 10.0%

CH_4/CO_2 ガスの組成は

He: ベース, CH_4 : 1.04%, CO_2 : 1.04%

である。流量(sccm)に関してはガス全体で表記している。BEL mass で反応ガスの濃度が安定したことを確認した後、ガスクロマトグラフィー(GC)で反応ガスの濃度を測定した。

その後、静電気発生装置を用いて静電圧(Max :13 kV, 81.0 μA)を触媒に印加し、GC で反応ガスの濃度を測定して転換率を計測した。

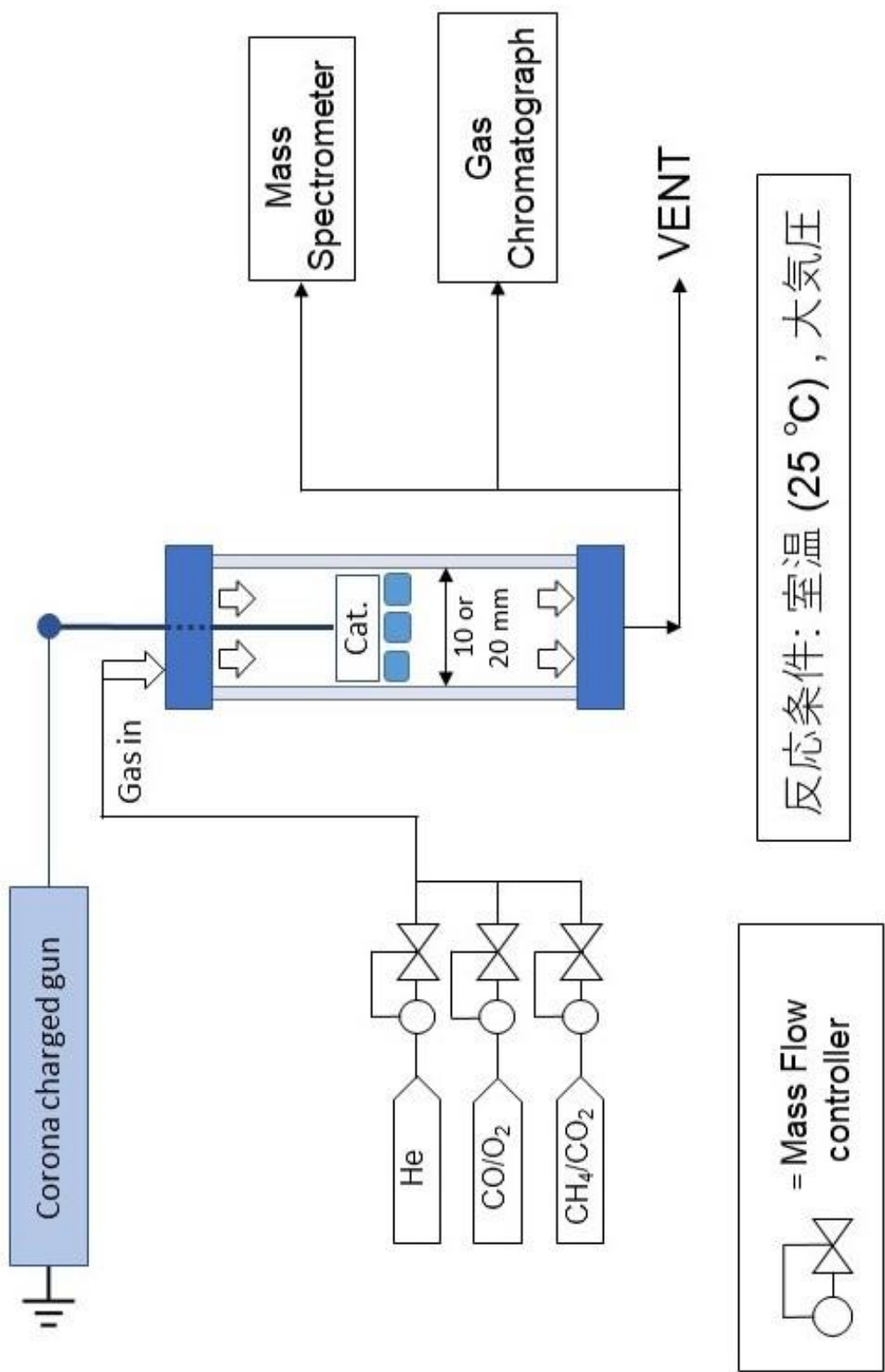


图 2.1 装置概略图

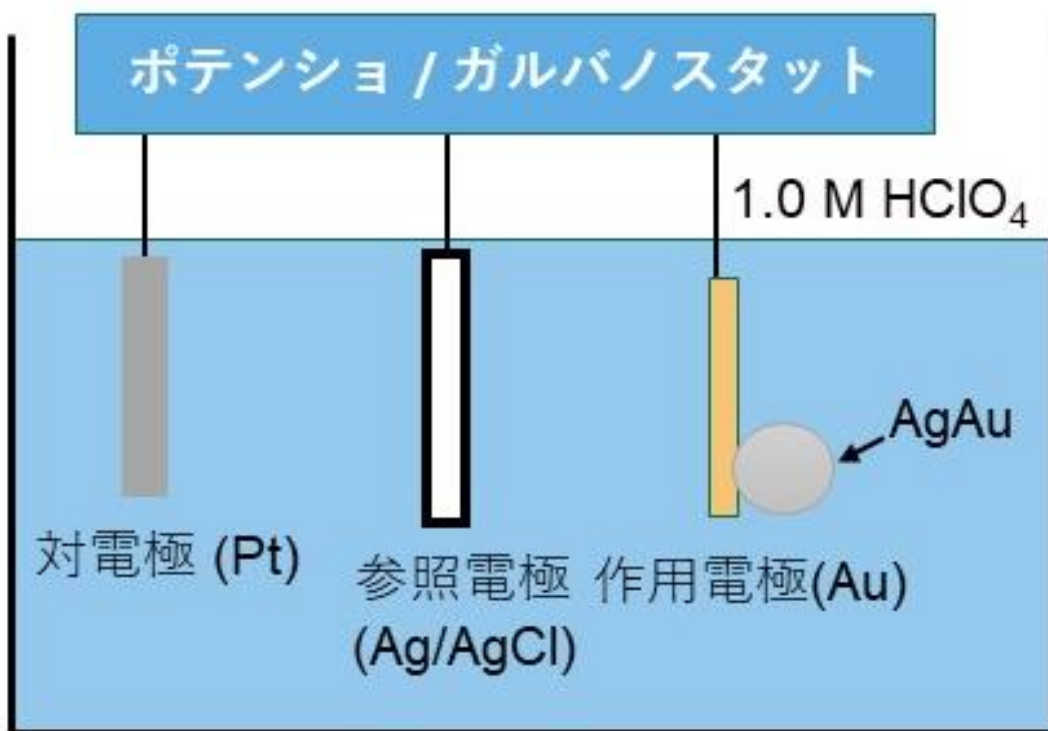


図 2.2 ポテンショ/ガルバノスタットの概略図

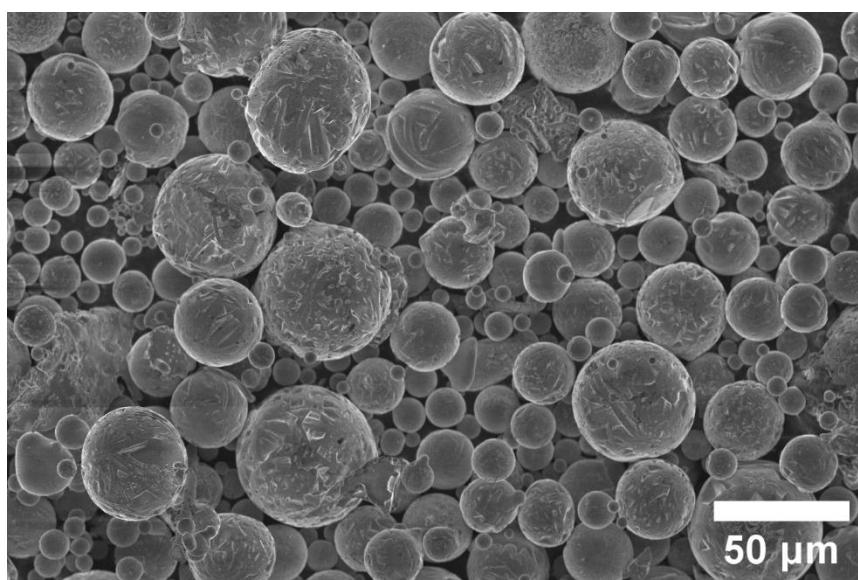


図 2.3 ガスアトマイザーで打ち出した金属の SEM 像

第3章 CO酸化反応

3.1 作製した試料の観察

XRD(図 3.1 ~図 3.3)より、Cu-Mn、Ni-Mn、板状 Au-Ag に関しては Mn 及び Ag の除去を確認することができた。また、板状 Au-Ag のピーク幅が非常に広いことから、非常に細かく不規則な構造ができていないかと推測される。粉末 Au-Ag に関しては、Au のピークを確認することができたが、概ね前駆体合金と同じピークなので、XRD だけでは Ag の除去を判断することができなかった。

SEM 像(図 3.4~図 3.7)より、NPCu と NPNi は 20-30 nm サイズのポーラス構造を確認することができた。pNPG では 20-40 nm のポーラス構造が確認できた。また、NPG では 10 nm 以下の非常に微細なナノポーラス構造を確認することができた。

そのため、超微細構造を持つ NPG を TEM で観察したところ(図 3.8)、5 nm 程度のナノポーラス構造を確認することができた。TEM の EDX 結果(図 3.9)を確認すると、Au と Ag は均一に分散していることが確認できた。

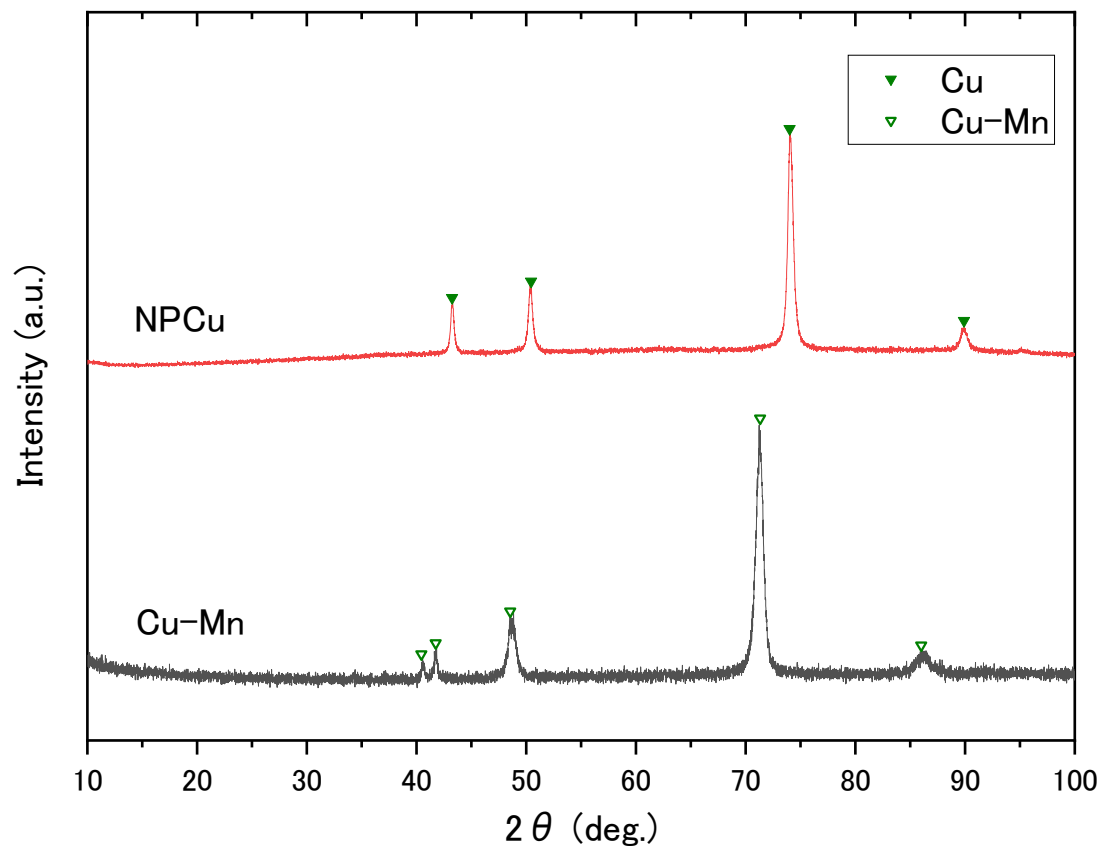


図 3.1 Cu-Mn 脱合金化前後の XRD

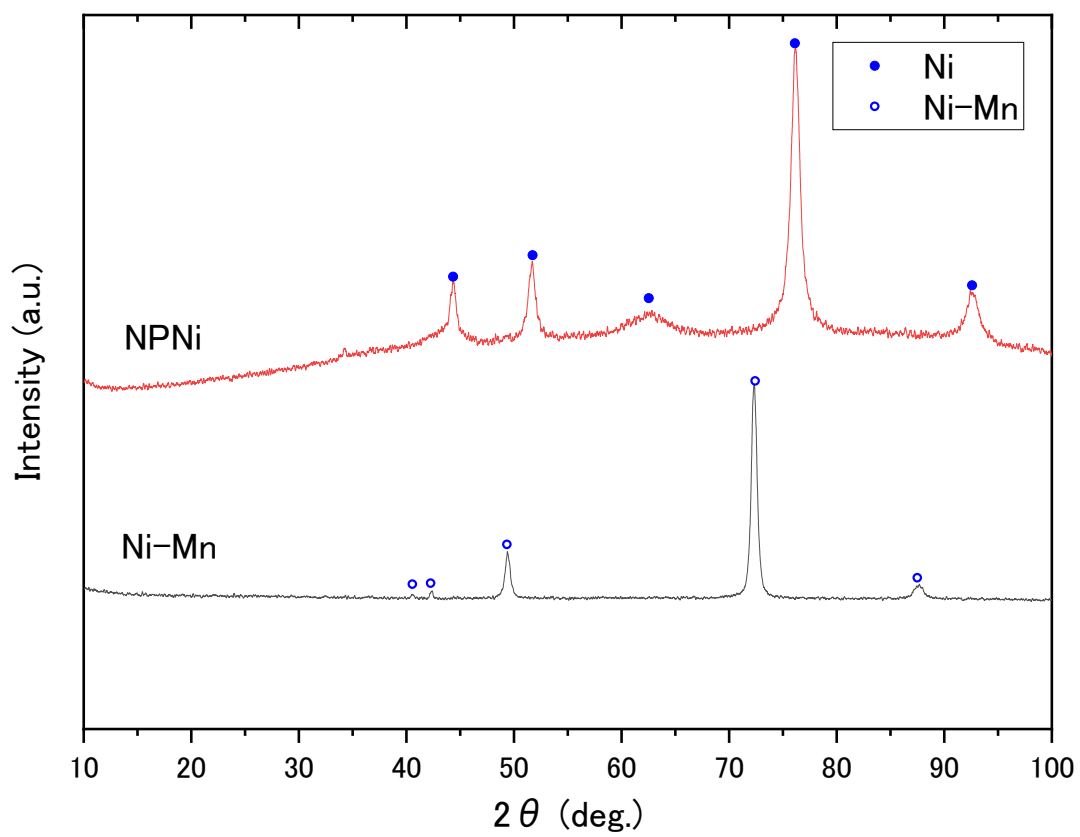


図 3.2 Ni-Mn 脱合金化前後の XRD

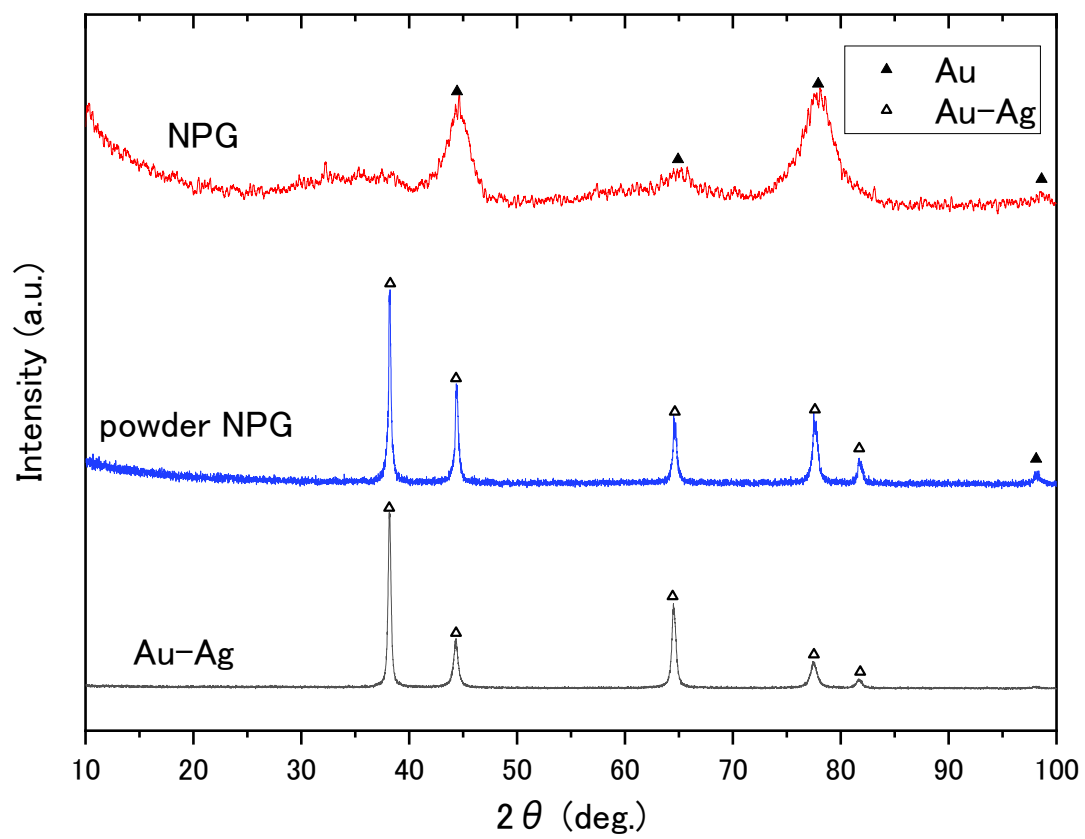


図 3.3 Au-Ag 脱合金化前後の XRD

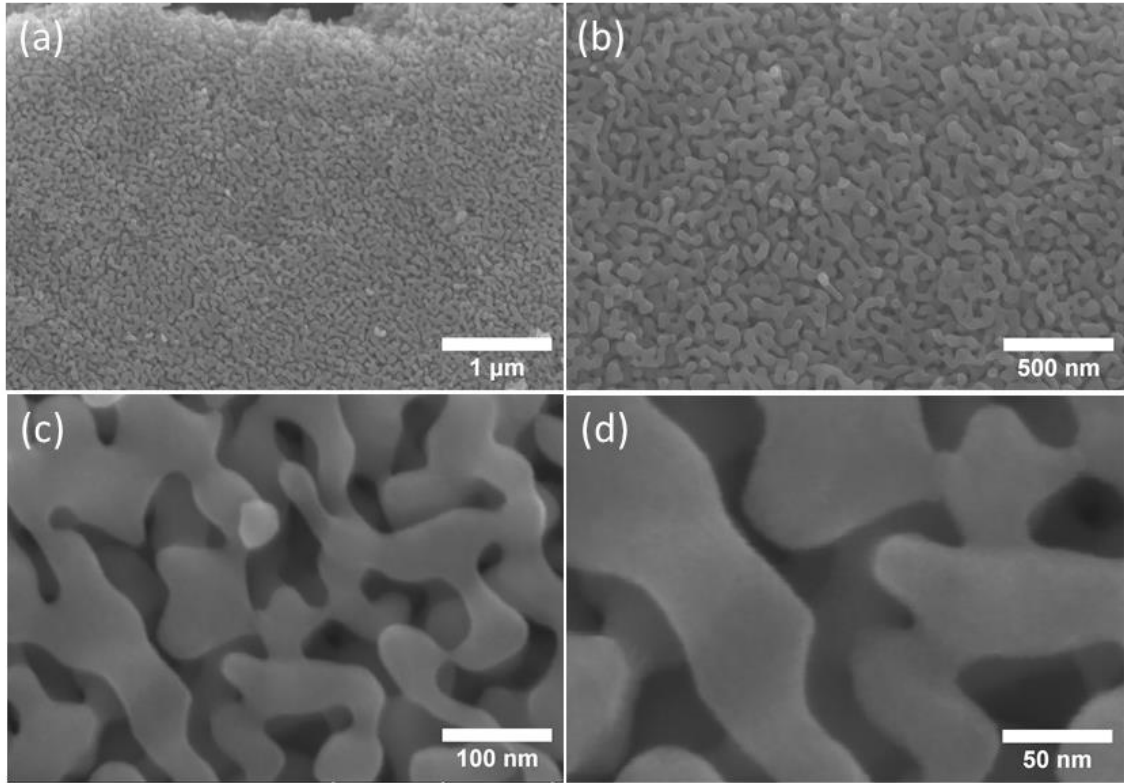


図 3.4 Cu-Mn 脱合金化後の SEM 像 (a), (b) 低倍, (c), (d) 高倍

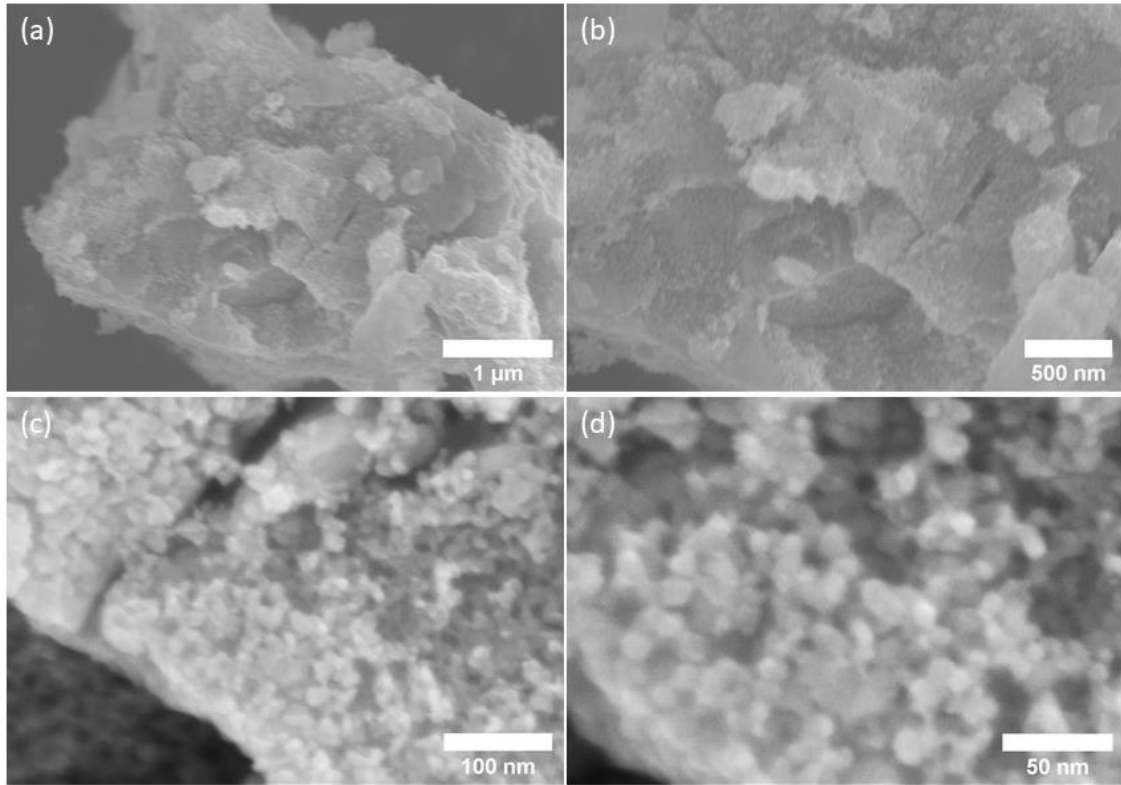


図 3.5 Ni-Mn 脱合金化後の SEM 像 (a), (b) 低倍, (c), (d) 高倍

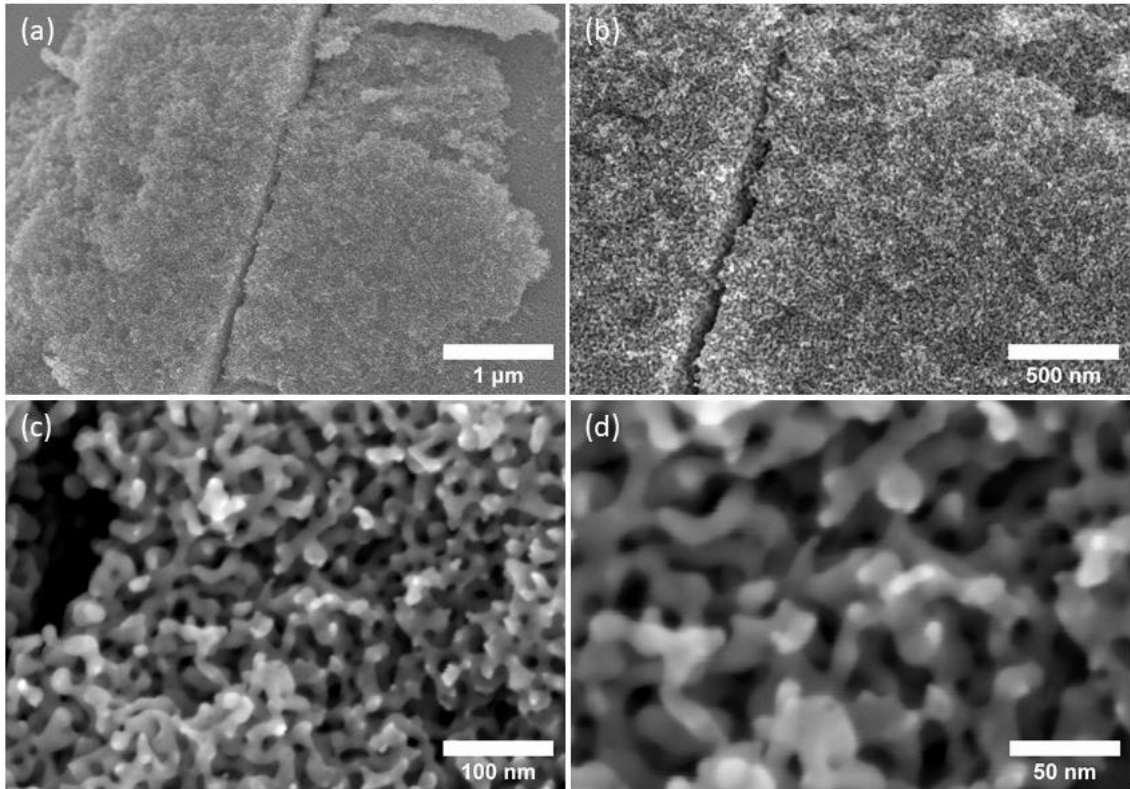


図 3.6 Au-Ag 粉末脱合金化後の SEM 像 (a), (b) 低倍, (c), (d) 高倍

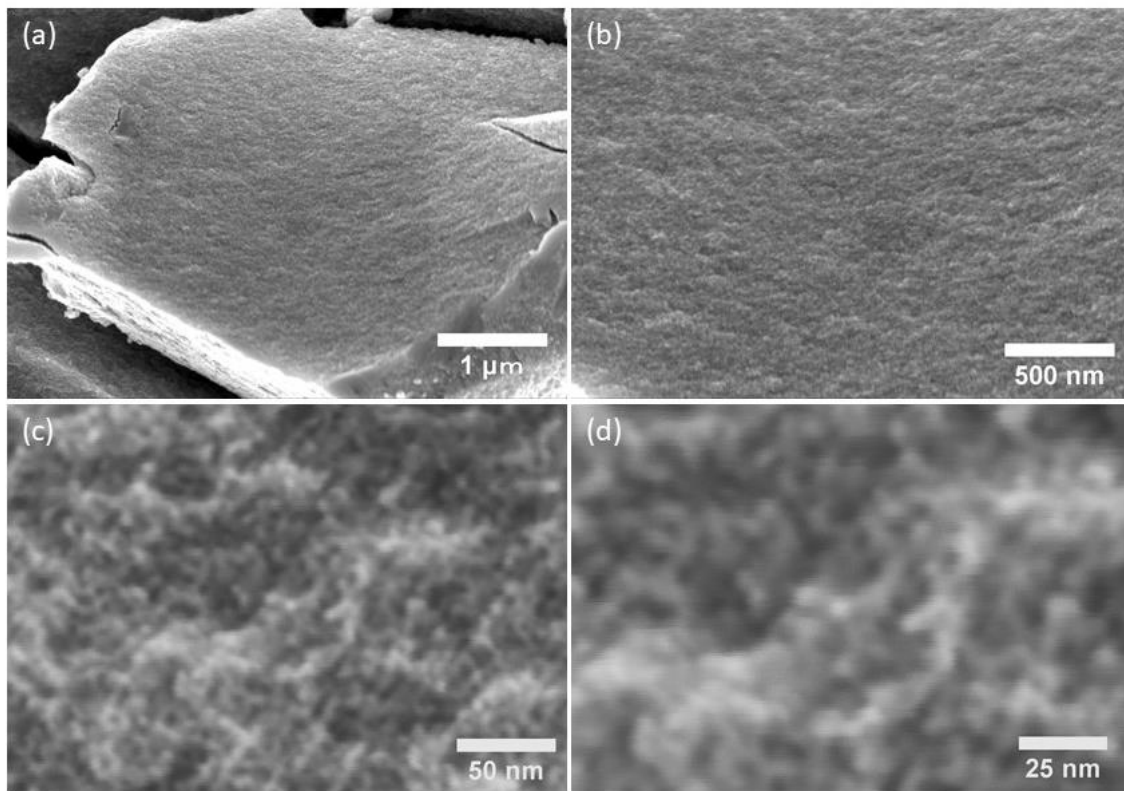


図 3.7 Au-Ag 脱合金化後の SEM 像 (a), (b) 低倍, (c), (d) 高倍

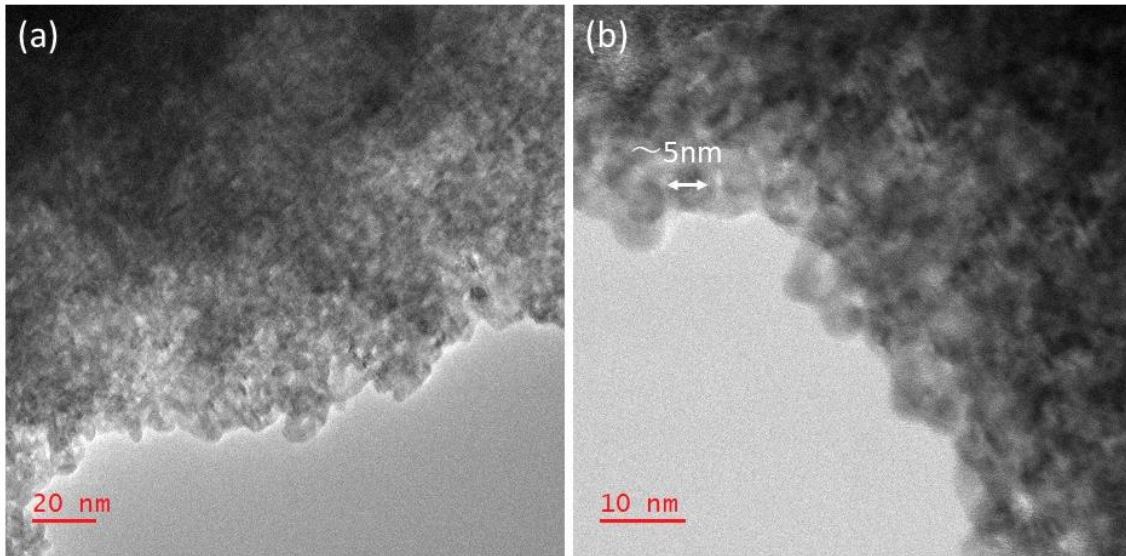


図 3.8 Au-Ag 脱合金化後の TEM 像 (a) 低倍, (b) 高倍

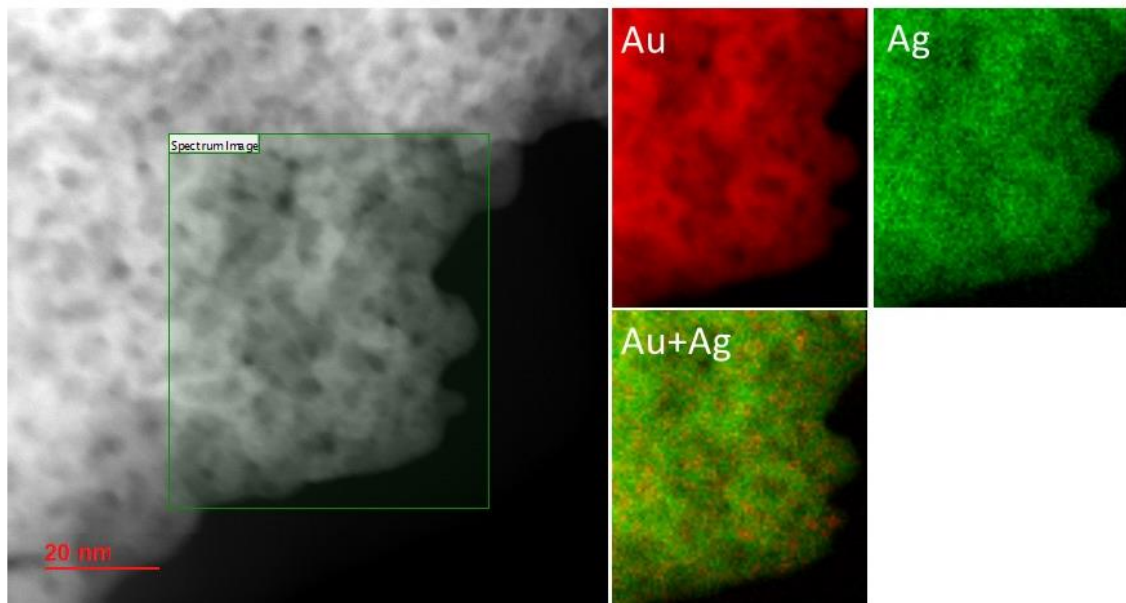


図 3.9 Au-Ag 脱合金化後の TEM-EDX

3.2 触媒の違いによる CO 転換率の変化

内径 20 mm の反応管と 11 種類の触媒を用いた CO 酸化反応の CO 転換率をまとめたものを図 3.10 と表 3.1 に示す。CO/O₂の流量は 20 sccm とした。横軸は放電時間、縦軸は CO 転換率となっている。

図 3.10 より、CO 転換率は放電を開始してから上昇していることを確認した。最も反応効率が良かったのは NPG を用いた時で転換率は 18.0% だった。その他にも Cu や Ag 等、比較的導電性が高い物質の転換率が高いことが確認できた。最も低い転換率を示したものは、ナノポーラス CuO で 7.0% だった。これは電極のみの転換率と同じ値となっている。また、ポリスチレン繊維とステンレス繊維を編み込んだ紐（ベキスタット）やタングステン(W)等、比較的導電性が低い物質の転換率は低い値を示した。この結果から、転換率と触媒の導電性には密接な関係があると考えられる。

図 3.10 と表 3.1 には同量のフェルト Cu について入れ方を変えた場合の転換率の変化についての結果も記載している。長方形フェルト Cu を辺に沿って長くなるように巻いたものをフェルト Cu 長巻(L)、短くなるように巻いたものをフェルト Cu 短巻(S)と呼称した。結果としてはフェルト Cu 長巻の方が短巻より 3.5% 高い CO 転換率を示した。このことから、転換率には反応ガスと触媒の接触時間が密接に関係していると考えられる。

3.3 反応管径の違いによる CO 転換率の変化

3.1 から比較的転換率が高く加工も容易なフェルト Cu を引き続き使用して、反応管径を 20 mm から 10 mm に変更した際の CO 酸化反応の CO 転換率をまとめたものを図 3.11 と表 3.2 に示す。CO/O₂の流量は 20 sccm とした。

図 3.11 より、管径 20 mm の場合と管径 10 mm の場合を比較すると、触媒量が 10 倍近く違うにも関わらず、似通った転換率を示した。これは、管径が小さくなることによってガスがより触媒に接触しやすくなったことが原因だと考えられる。この結果から、以後は管径 10 mm の反応管を用いて実験を行うことにした。

図 3.12、表 3.3 は管径 10 mm での NPG、フェルト Cu、触媒なしの CO 転換率をまとめたものである。CO/O₂の流量は 20 sccm とした。グラフより、NPG の CO 転換率は 33.0% であり、管径 20 mm のときの約 1.5 倍の転換率を示した。また、フェルト Cu と触媒なしの反応効率がほぼ同じであることが分かった。

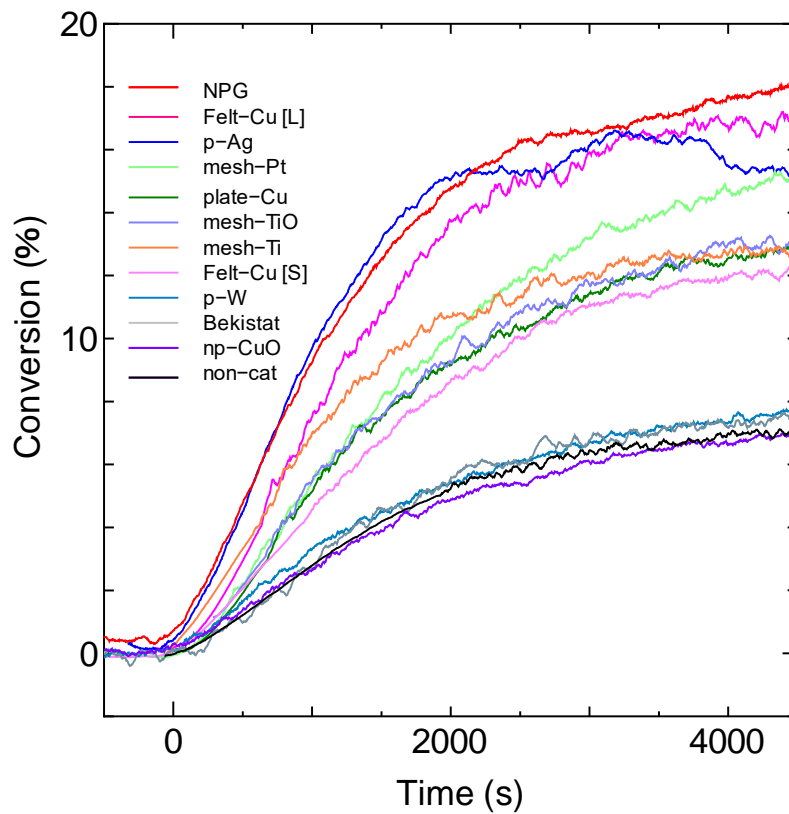


図 3.10 触媒ごとの CO 転換率($\phi=20$ mm)

表 3.1 触媒ごとの CO 転換率($\phi=20$ mm)

触媒	転換率(%)
NPG	18.0
フェルト Cu 長巻	16.5
ポーラス Ag	15.5
メッシュ Pt	15.0
プレート Cu 短巻	13.0
メッシュ TiO	13.0
メッシュ Ti	13.0
フェルト Cu	12.0
ポーラス W	7.8
ポリスチレン+ステンレス (ベキスタット)	7.2
ナノポーラス CuO	7.0
触媒なし	7.0

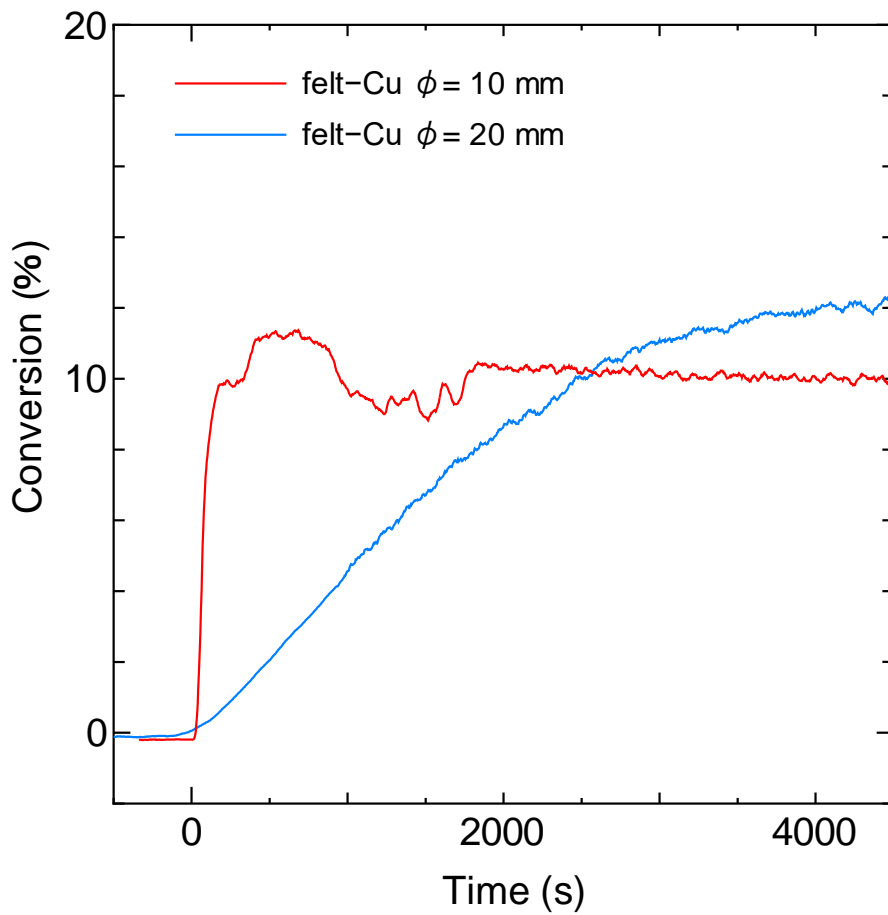


図 3.11 反応管径ごとの CO 転換率

表 3.2 反応管径ごとの CO 転換率

触媒：フェルト銅	CO 転換率(%)
0.13 g, $\phi = 10$ mm	10.0
2.5 g, $\phi = 20$ mm	12.0

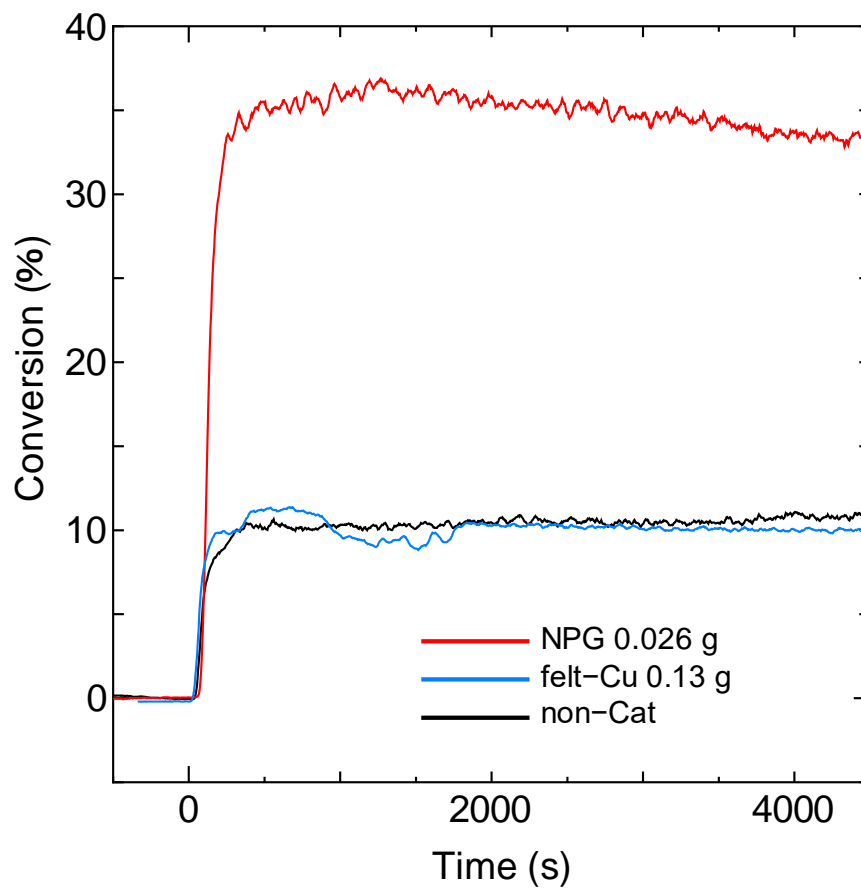


図 3.12 触媒ごとの CO 転換率($\phi=10$ mm)

表 3.3 触媒ごとの CO 転換率($\phi=10$ mm)

触媒	CO 転換率(%)
NPG: 0.026 g	33.6
フェルト銅: 0.13 g	10.0
触媒なし	10.5

3.4 触媒形状の違いによる CO 転換率の変化

同物質である NPG と pNPG を用いた場合の CO 酸化反応の CO 転換率をまとめたものを図 3.13 と表 3.4 に示す。CO/O₂の流量は 20 sccm とした。図 3.13 より、pNPG の質量が NPG の 20 倍近くあるにもかかわらず NPG と pNPG の CO 転換率は NPG の方が 2%ほど高かった。原因としては、pNPG の粒子同士の接触箇所が少なく導電性が下がったこと、等が挙げられる。

3.5 電極間距離の変化による CO 転換率の変化

電極と触媒(NPG)を 1.5 mm 離して CO 酸化反応を行った場合の結果を図 3.14 と表 3.5 に示す。比較として電極に接触させた NPG 同量を用いた。図 3.14 より、電極から離れた状態と接触させた状態の転換率はどちらも約 33%となっており、ほとんど違いがみられなかった。

恐らく、1.5 mm 程度であれば空間放電によって NPG に電圧が届くため大きな違いがみられなかったと考えられるが、電極-触媒間の放電を目視で確認することができなかったのので他の原因も検討する必要がある。実験結果から、多少電極や触媒の接触が悪くても問題ないと判断した。そのため、生成の都合上 1 枚当たりの重さが 0.03 g 未満となる板状ナノポーラス金属について、触媒量が必要となった場合は重ねることにした。

3.6 電荷の正負による CO 転換率の変化

触媒に印加する放電の電荷を正負それぞれに変えた場合の CO 酸化反応の CO 転換率をまとめたものを図 3.15 と表 3.6 に示す。CO/O₂の流量は 20 sccm とした。図 3.15 より、負電荷を印加した場合の CO 転換率は 33.6%であり、正電荷を印加した場合の CO 転換率 27.7%より高い転換率となることが確認できた。これは、必要量のエネルギーを与えたら反応をおこす可能性が高い熱反応と異なり、電荷という正負を持つエネルギーを取り扱ったことによって生じる複雑な反応機構が原因であると考えられる。しかし、放電反応による反応機構に関しては未だ分かってないことが多いため、今後検討する必要がある。

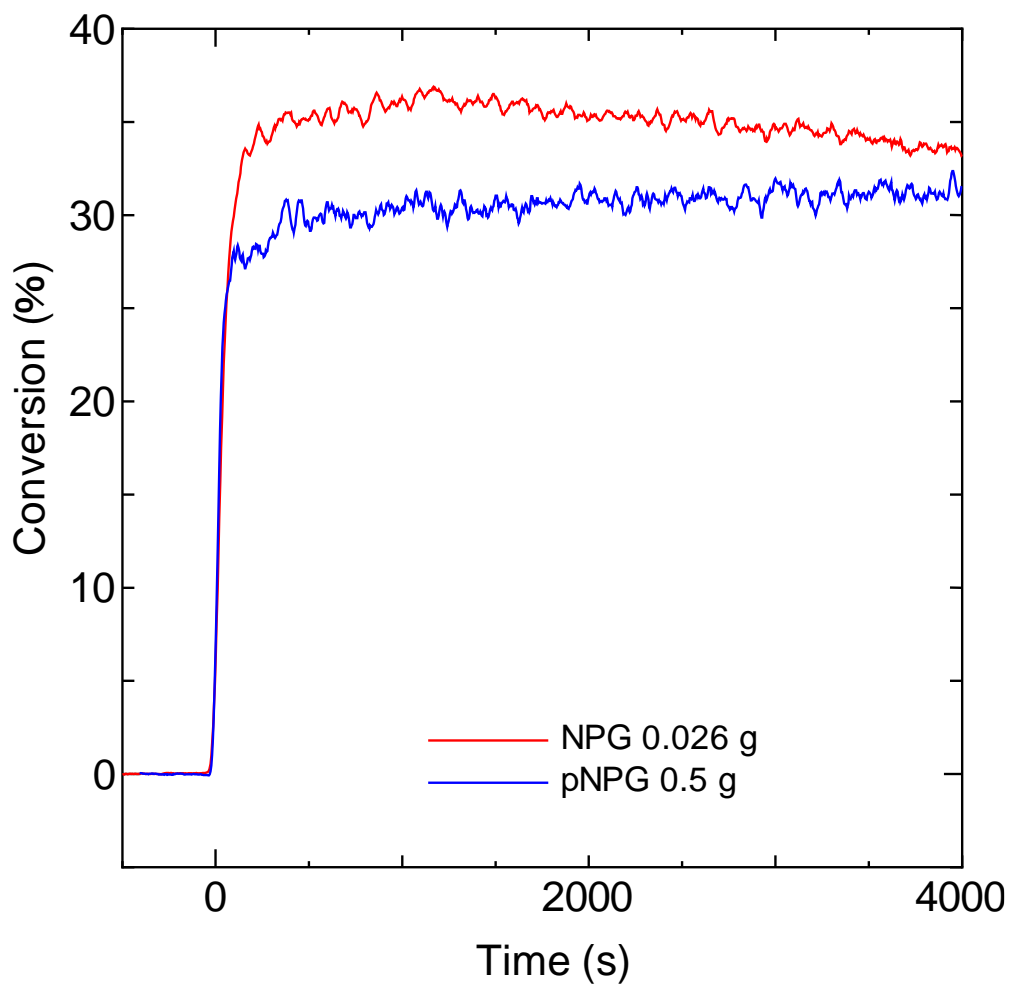


図 3.13 NPG と pNPG の CO 転換率

表 3.4 NPG と pNPG の CO 転換率

触媒	CO 転換率(%)
NPG 0.026 g	33.6
pNPG 0.5 g	31.3

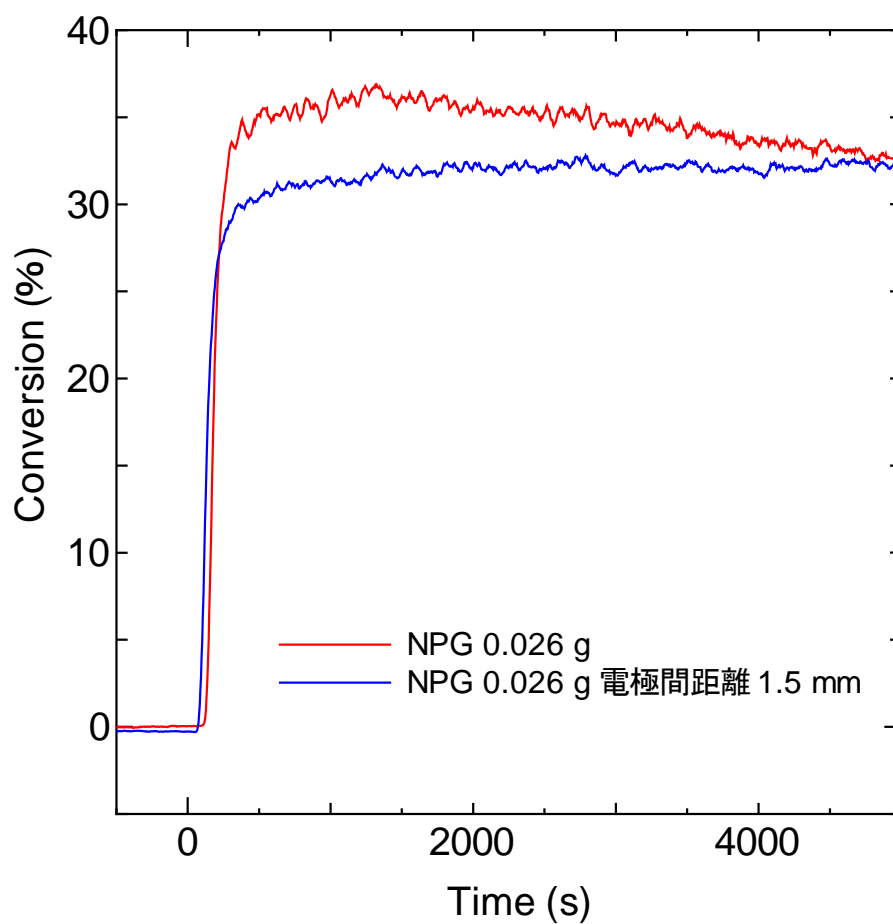


図 3.14 電極間距離を空けた場合の CO 転換率

表 3.5 電極間距離を空けた場合の CO 転換率

触媒	CO 転換率(%)
NPG 電極間距離 0 mm	33.6
NPG 電極間距離 1.5 mm	33

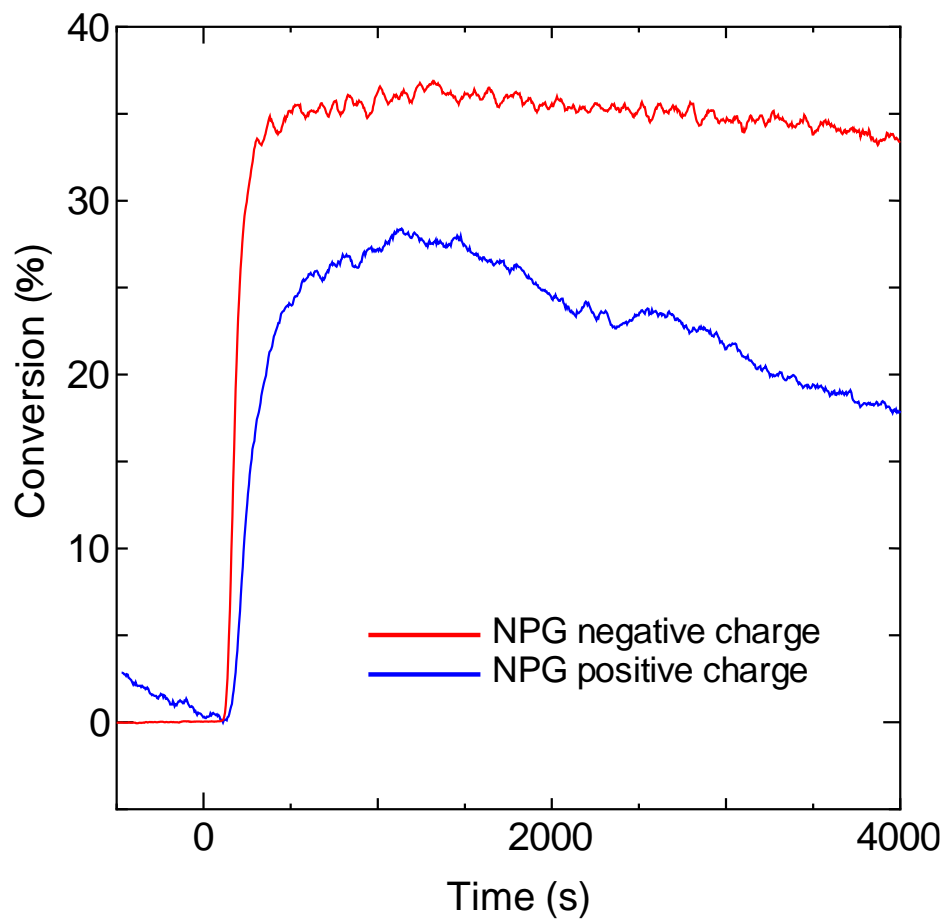


図 3.15 電荷の正負を変えたときの CO 転換率

表 3.6 電荷の正負を変えたときの CO 転換率

触媒	CO 転換率(%)
NPG 負電荷	33.6
NPG 正電荷	27.7

3.7 ガス流量の違いによる CO 転換率の変化

触媒に NPG 0.026 g を用いて CO/O₂ ガスの流量を 10, 20, 30 sccm と変更したときの CO 酸化反応の CO 転換率をまとめたものを図 3.16 と表 3.7 に示す。

図 3.16 より、流量が少なくなる毎に CO 転換率が高くなることが確認できた。これは、流量が減ることによって気体の滞留時間が長くなり、触媒や放電に触れる確率が高くなったことが原因と考えられる。

以後は、流量 10 sccm で実験を行うことにした。

3.8 ナノポーラス金属 3 種類における CO 転換率の変化

NPG、NPNi、NPCu を用いて CO 酸化反応の反応効率を測定した結果を図 3.17 と表 3.8 に示す。pNPG に関しては 3.4 の結果から、NPG より性能が低いため今回の実験では使用しなかった。CO/O₂ の流量は 10 sccm である。

図 3.17 より 3 種のナノポーラス金属の中で最も高い転換率を示したのは、NPG の 42.0% だった。また、NPNi についても触媒なしの CO 転換率 14.0% の 2 倍近い 26.9% という転換率を示した。NPCu の CO 転換率は 13.0% となっており、触媒なしの CO 転換率と似通った値を示した。これは 3.3 で判明したフェルト Cu の結果と似通っており、電極の材料が Cu であることから、CO 転換率は触媒の材質に影響を受けているのではないかと考えられる。

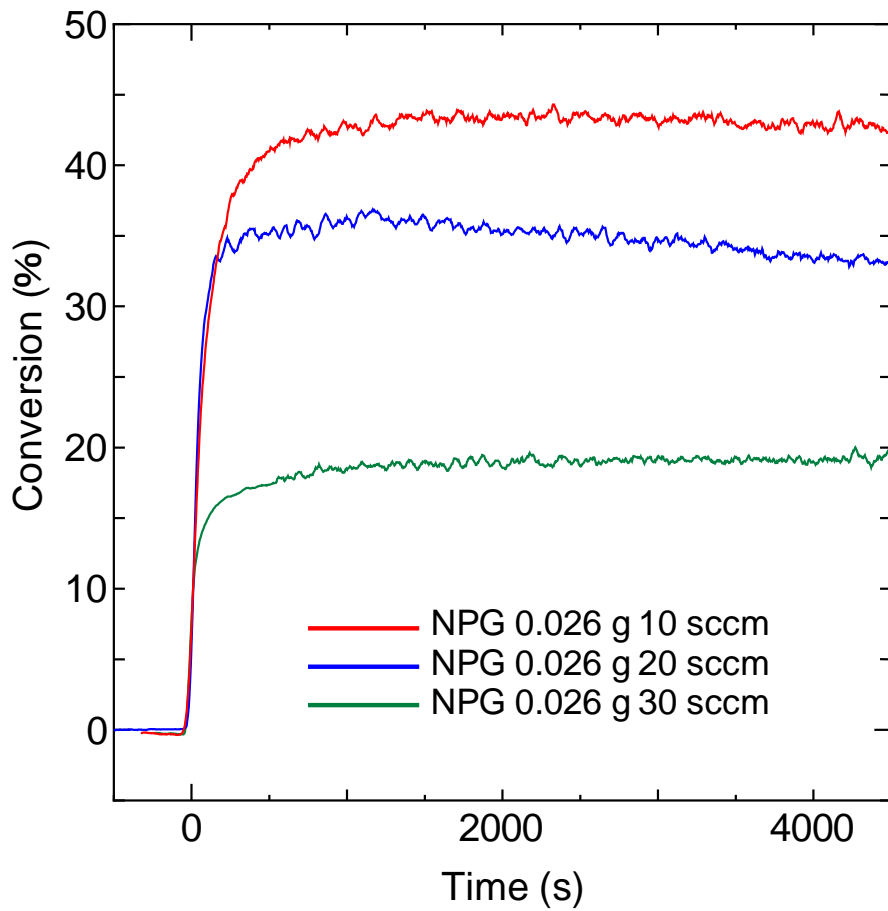


図 3.16 CO/O₂ガスの流量を変えたときの CO 転換率

表 3.7 CO/O₂ガスの流量を変えたときの CO 転換率

触媒	CO 転換率(%)
NPG 10 sccm	42.0
NPG 20 sccm	33.6
NPG 30 sccm	19.9

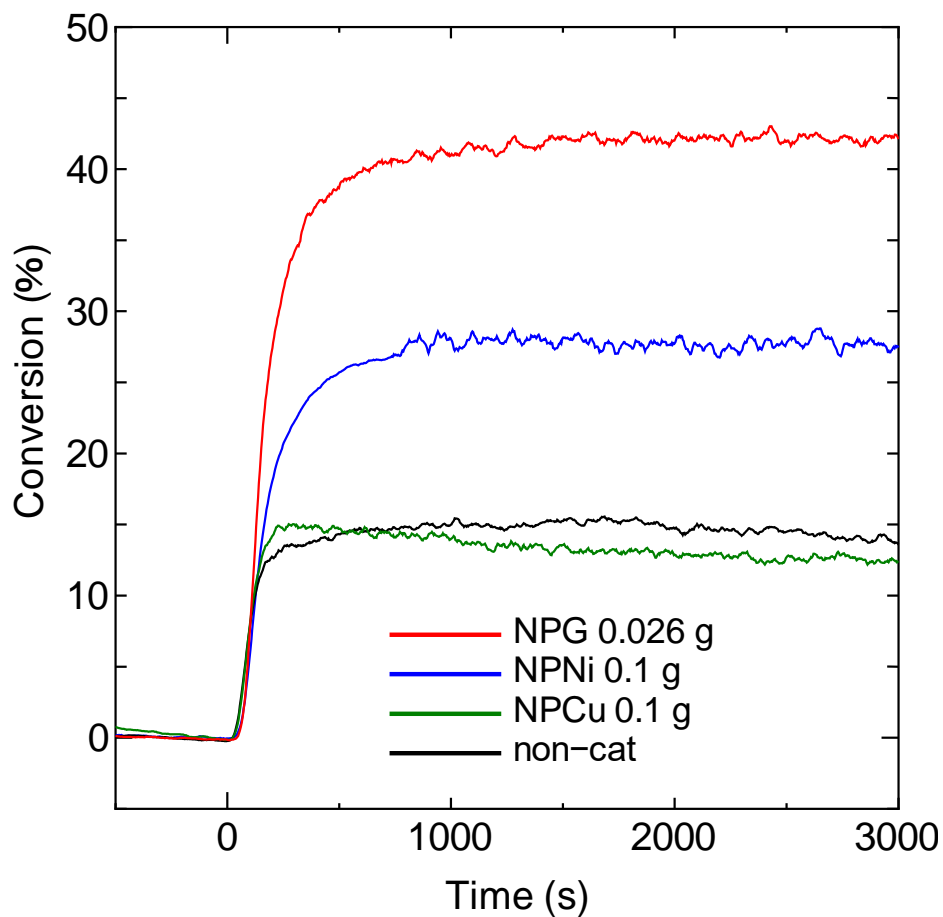


図 3.17 ナノポーラス金属ごとの CO 転換率

表 3.8 ナノポーラス金属ごとの CO 転換率

触媒	CO 転換率(%)
NPG	42.0
NPNi	26.9
NPCu	13.0
触媒なし	14.0

第4章 DRM 反応

4.1 流量の違いによる DRM 反応効率の変化

触媒に NPG を用いて CH₄/CO₂ ガスの流量を 10, 20, 30 sccm と変更したときの DRM 反応の転換率をまとめたものを表 4.1 に示す。

表 4.1 より、流量が少なくなる毎に CH₄ 及び CO₂ 転換率が高くなることが確認できた。これは、3.4 における流量と転換率の関係と似たような結果を示しており、原因についても、気体と触媒の接触確率が密接に関係していると考えられる。

表 4.1 流量の違いによる DRM 反応の転換率

触媒	CH ₄ 転換率(%)	CO ₂ 転換率(%)
NPG:10 sccm	13.5	10.5
NPG: 20 sccm	8.3	6.1
NPG: 30 sccm	5.1	4.6

4.2 電荷の正負における DRM 反応効率の変化

静電気発生装置の電荷を正負それぞれ用いた場合の NPG の DRM 反応効率をまとめたものを表 4.2 に示す。CH₄/CO₂の流量は 10 sccm で測定した。

表 4.2 より正電荷を用いた CH₄転換率が 11.5%、CO₂転換率が 10.5%となっており、負電荷を用いた CH₄転換率 8.3%の約 1.4 倍、CO₂転換率 5.9%の約 2 倍の値を示した。

正電荷が負電荷より高い転換率を示す、という実験結果は CO 酸化反応とは逆の結果となっており、電荷の正負が反応に与える影響は大きく、反応ごとにどちらの電荷でより高い値を示すかわることが伺える。

表 4.2 CH₄/CO₂ 流量 10 sccm での電荷による反応効率の変化

触媒	CH ₄ 転換率(%)	CO ₂ 転換率(%)
NPG : 0.1 g (正電荷)	11.5	10.5
NPG : 0.1 g (負電荷)	8.3	5.9

4.2.1 反応中の発熱及び反応前後の触媒外観・ナノ構造

図 4.1 は DRM 反応前と反応中の触媒反応装置をサーモグラフィで観測したものである。サーモグラフィの観測結果から、反応前と反応中の触媒温度にほぼ変化はなかったため、熱反応によって反応が進行したわけではないと推測できる。

また、図 4.2 は DRM 反応前後の触媒外観の画像である。NPG においては、ポア径が小さい場合は暗褐色となるのだが、反応後は金色に近い色となっている。図 4.3 の SEM 画像からも NPG の粗大化が確認できる。そのため、印加された電気エネルギーによる触媒作用によってナノポア構造の粗大化が発生することが推測できた。

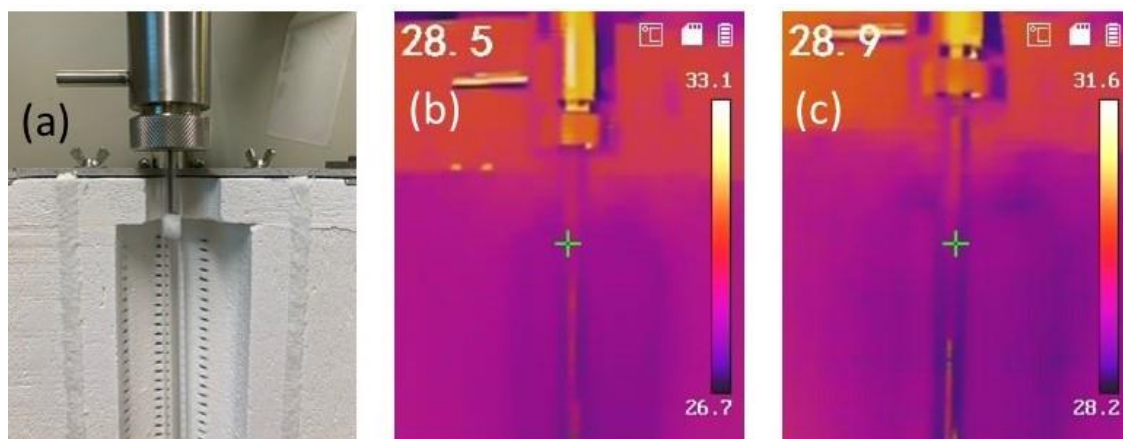


図 4.1 サーモグラフィ (a)反応管外観, (b)反応前, (c)反応中

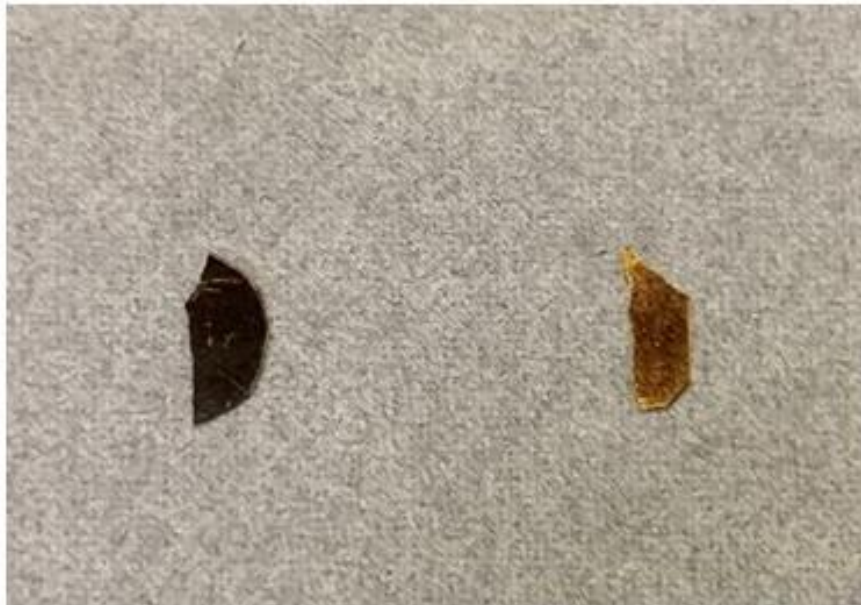


図 4.2 反応前後の NPG 外観 左：反応前, 右：反応後

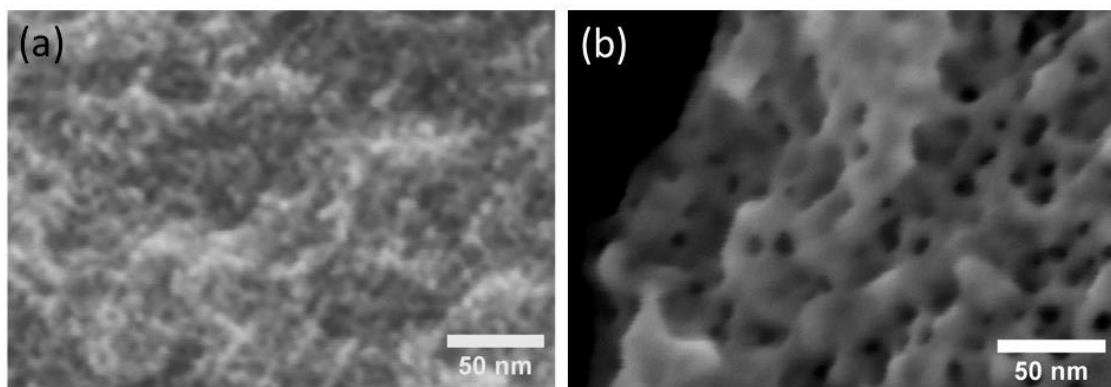


図 4.3 DRM 反応前後の NPG の SEM 像 (a)反応前, (b)反応後

4.3 触媒量及び触媒形状の違いによる DRM 反応効率の変化

NPG の触媒量を変化させた場合と pNPG の DRM 反応の CH₄ と CO₂ 転換率の結果をまとめたものを表 4.3 に示す。CH₄/CO₂ の流量は 10 sccm で測定した。

表 4.3 より、NPG 0.5 g は NPG 0.1 g に対して CH₄ 及び CO₂ 転換率が～2%ほど上昇した。この結果から、放電を用いた DRM 反応について、触媒量を変えることでは転換率の劇的な変化は見込めないことが確認できた。

また、pNPG 0.5 g は NPG 0.1 g に対して CO₂ 転換率が 0.56 倍と明らかに低い値が確認された。これについては 3.7 で述べたような、pNPG の粒子同士の接触箇所が少なく導電性が下がったこと、等が原因として考えられる。

表 4.3 NPG 及び pNPG の DRM 反応の転換率

触媒	CH ₄ 転換率(%)	CO ₂ 転換率(%)
NPG: 0.1 g	11.5	10.5
NPG: 0.5 g	13.9	11.5
pNPG: 0.5 g	9.4	6.4

4.4 触媒物質の違いによる DRM 反応効率の変化

NPG、NPNi、NPCu を用いて DRM 反応の CH₄ と CO₂ 転換率を測定した結果を表 4.4 に示す。CH₄/CO₂ の流量は 10 sccm で測定した。

表 4.4 より、最も数値が離れている NPG と触媒なしの CH₄ 転換率、NPNi と NPCu の CO₂ 転換率はそれぞれ 1% 程度の差だったため、概ね似通った値を示した。

これについては、触媒に電圧が上手く印加されていない、静電気発生装置の出力が足りない、触媒が放電を用いた DRM 反応に適さない、といった原因が考えられる。

表 4.4 触媒種の違いによる DRM 反応の転換率

触媒	CH ₄ 転換率(%)	CO ₂ 転換率(%)
NPG: 0.1 g	11.5	10.5
NPNi: 0.1 g	11.5	10.3
NPCu: 0.1 g	12.3	11.2
触媒なし	12.6	10.7

4.4.2 反応前後の外観及びナノ構造

NPCu 及び NPNi の DRM 反応前後の外観、SEM 画像を図 4.4~4.7 に示す。NPG については 4.1.1 で観察しているため割愛する。

図 4.4 及び図 4.6 から、NPCu と NPNi に関しては DRM 前後の触媒に目視で分かるような外観の変化は確認できなかった。また、ナノポーラス構造についても図 4.5 及び 4.7 から反応前後で目立った変化は確認できなかった。

このことから、NPG に関しては非常に細かいナノポーラス構造に電気エネルギーを加えたことで顕著な粗大化がおこったのではないかと推測される。



図 4.4 反応前後の NPCu 外観 左：反応前, 右：反応後

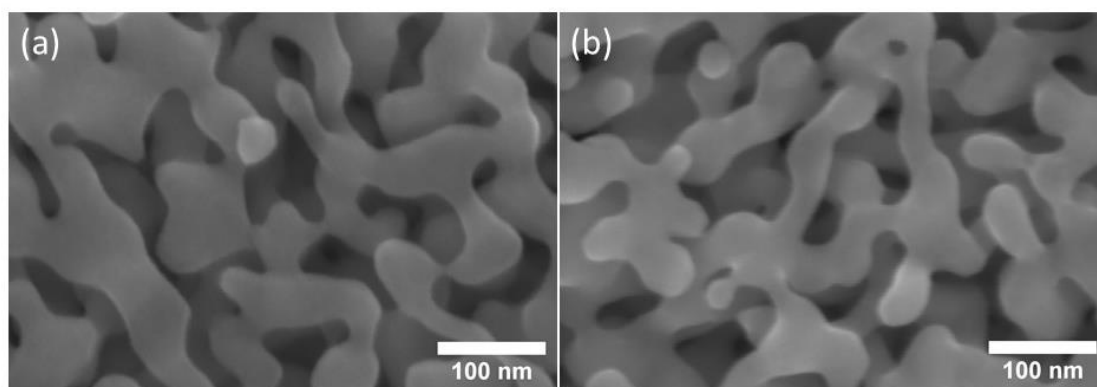


図 4.5 DRM 反応前後の NPCu の SEM 像 (a)反応前, (b)反応後



図 4.6 反応前後の NPNi 外観 左：反応前, 右：反応後

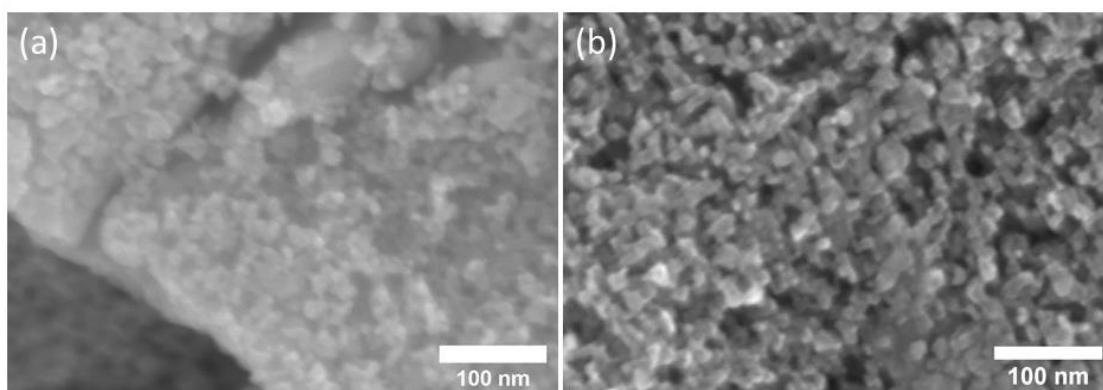


図 4.7 DRM 反応前後の NPNi の SEM 像 (a)反応前, (b)反応後

第 5 章 装置改良

5.1 電極(反応管側)の絶縁処理

4.4 で述べたように、DRM 反応において触媒の量や種類に関わらず転換率がほぼ一定の値を示す原因は触媒に電圧が上手く印加されていない、静電気発生装置の出力が足りない、触媒が放電を用いた DRM 反応に適さない、といった原因が考えられる。そのため、推測される原因の 1 つである触媒への電圧印加の安定化について調査した。

図 5.1 は図 2.1 の 1 部分を拡大したものである。電極が点線で示されている青い四角部分は金属である。電極と接触している部分は絶縁処理が施されているが、ガスを流入させるために電極と接触していない部分については絶縁処理が施されていない。そのため、仮に触媒への電圧印加が上手くいってないとするならば電極-金属間で放電がおこっていると考えられるので、今回は反応管内部の電極へ Si チューブを通すことで装置の金属部分への放電防止を試みた。

図 5.2 は電極へ Si チューブを通した画像である。装置側の金属がむき出しの部分だけ覆ったものを Si チューブ S、触媒との接触部以外を覆ったものを Si チューブ M、電極全体を覆ったものを Si チューブ L と呼称する。

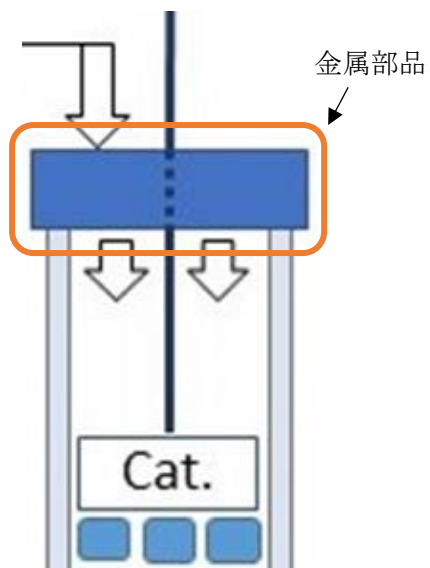


図 5.1 電極側反応管付近の概略図

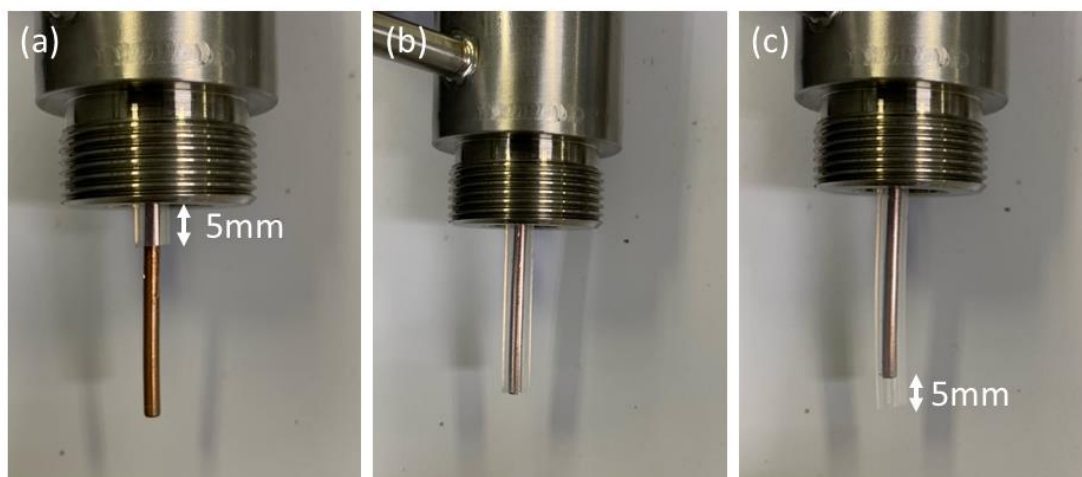


図 5.2 Si チューブ取付後の外観

5.2 電極を絶縁体で覆った場合の DRM 反応効率の変化

電極を Si チューブで覆った場合の DRM 反応の CH₄ と CO₂ 転換率の結果をまとめたものを表 5.1 に示す。CH₄/CO₂ の流量は 10 sccm で測定した。

触媒なしの DRM 反応を確認したところ、Si チューブ S と Si チューブ M 及び Si チューブなしの場合が CH₄ と CO₂ の転換率について最大 1% 程度の差となっており、あまり変化はみられなかった。Si チューブ L については CH₄ 転換率が Si チューブ S より 2% ほど低下しており、多少放電効率に影響を与えたと考えられるが、CO₂ 転換率は 1% 程度の差しかなかったため一概に影響を与えたとは言いきれない結果となった。

また、ナノポーラス金属については Si チューブ S の結果に関して、4.4 における結果とあまり差はなかった。Si チューブ M の結果については CH₄ 転換率が 4.4 の結果より 2~4% ほど上がっていた。CO₂ 転換率は 4.4 の結果と比較して 1% 程度の差になったため、CO₂ 転換率に与える影響はほとんどないと考えられる。

この結果から、Si チューブを取り付けることによる反応効率の上昇に向けた試みは劇的な影響を反応に与えることはなかった。

考えられる原因としては Si チューブを電極に通すだけでは絶縁が不十分だった、Si チューブを通したことで DBD 放電が発生した、その他 4.4 で述べたように触媒に電圧が上手く印加されていない、静電気発生装置の出力が足りない、触媒が放電を用いた DRM 反応に適さない、といった原因が考えられる。

表 5.1 Si チューブを通した場合の DRM 反応の転換率

触媒	CH ₄ 転換率(%)	CO ₂ 転換率(%)
触媒なし(Si チューブ S)	12.5	10.4
触媒なし(Si チューブ M)	13.8	11.3
触媒なし(Si チューブ L)	10.3	9.3
NPG+Si チューブ S	12.0	9.5
NPG+Si チューブ M	14.3	10.9
NPNi+Si チューブ M	13.0	10.5
NPCu+Si チューブ M	15.1	12.4
触媒&Si チューブなし	12.6	10.7
NPG0.5g(Si チューブなし)	13.6	10.6

第6章 結論

本研究では、CO酸化反応及びDRM反応について、従来の熱反応、放電反応より効率的なコロナ放電を利用したガス反応の調査を行った。

CO酸化反応に関する実験では、静電気発生装置を起動してからCO転換率が向上したことを確認することができた。これによって、従来の大出力放電[11]でなくともある程度反応が進行することが判明した。また、複数の材料を触媒としてそれぞれ用いた実験では、導電性が高い物質のCO転換率が高くなりやすいという傾向を掴み、その後の触媒材料の選択に一定の指標を持つことができた。

反応管径を変更した実験、反応ガスの流量を変化させた実験では、反応管径が小さく流量が少ない状態のとき転換率の向上がみられたため、触媒や放電と反応ガスの接触確率が反応に与える影響を知ることができた。CO転換率について電荷の正負を変更した場合は、負電荷の方がより高い反応効率を示した。

ナノポーラス金属におけるCO転換率の実験によって、今回使用した4種のナノポーラス金属触媒の中ではNPGが最も高い転換率を示すことが分かった。NPGは平均5nm程度の非常に細かいナノポーラス構造を持つため、同程度のポーラス径を持つ触媒での転換率を比較した場合、NPNiがNPCuより高い転換率を示した。しかし、NPCuは触媒なしの転換率と近い値を示したため、今後も様々なナノポーラス金属について調査する必要がある。

DRM反応に関する実験では、流量の変化による転換率の変化から、CO酸化反応と同様に反応ガスと触媒、放電の接触確率が重要であることが確認できた。また、電荷の正負を変更した実験ではCO酸化反応と異なり、正電荷のとき高い転換率を示した。CO酸化反応とDRM反応についての電荷の正負における転換率の変化については、反応機構が不明なため今後検証する必要がある[11]。

触媒量及び触媒種を変更した実験については、どの触媒を使用したかに関わらずおおよそ一定の転換率を示した。また、反応後前後の触媒形状を観察すると、NPGについてはナノポーラス構造の粗大化を確認した。

触媒種に関わらずDRM反応の転換率が一定の値を示した原因を電極-装置間の放電であると推定して、反応管側の電極をSiチューブで覆い簡易的な絶縁処理を行った実験でも、転換率に劇的な変化は見られなかったため、原因は今後も検討する予定である。

今後は、放電出力を過剰にならない程度に上げた場合や、より丁寧に絶縁処理を行った場合、別のナノポーラス金属を使用した場合のDRM反応転換率の変化についてを中心に研究を行う予定である。

謝辞

本研究を行うにあたって、様々な方にお世話になりました。

指導教員の藤田武志先生には、学士3年で研究室に配属されてから、大学での機材の操作や、研究者としての心構えをはじめとした数多くの事をご指導いただきました。また、同研究室の Zhang さんや Cai さんには英語でのコミュニケーションを通じて Cai さん達の専門分野に関する知識や機材等への理解を深めることができました。両親には大学院への進学を快く承諾していただき、学費の援助をはじめとした研究活動に集中できるような様々な支援をしていただきました。

この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 市川勝 天然ガスの高度利用技術-開発研究の最前線-,晃栄社, (2001)
- [2] Reza Vakilia *et al.* Applied Catalysis B: Environmental 260 (2020) 118195
- [3] 野崎智洋, 盛遵栄 静電気学会誌 45-1 (2021) 2-7
- [4] T. Fujita *et al.* Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 166601
- [5] 科学技術振興機構, 物質・材料研究機構, 高知工科大学, 東京工業大学 温室効果ガスを有用な化学原料に転換～低温活性で長寿命な組みひも状の触媒を創成～
(<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20190215/index.html>)
- [6] 岩本正和 環境触媒ハンドブック エヌ・ティー・エス (2001)
- [7] 関本奏子, 高山光男 Earozoru Kenkyu 26-3 (2011) 203-213
- [8] 北村房男 jstage 測定の前に理解しておきたい電気化学の基礎 (3)
(https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/81/7/81_13-7-TE0081/pdf/-char/ja)
- [9] 三電極法 (3 電極法) とは?
(<https://kenkou888.com/denkikagaku/sandenkyokuhou.html>)
- [10] 村上陽太郎 高品質金属粉末の製造法
([http://www.ostec.or.jp/TOP/15\(H15.6\).pdf](http://www.ostec.or.jp/TOP/15(H15.6).pdf))
- [11] Li Wang *et al.* Angewandte Chemie International Edition 56 (2017) 13679–13683

研究業績

口頭発表

○今田翔太・藤田武志、「コロナ放電とナノポーラス金属を組み合わせたガス触媒評価」、日本金属学会 2021 年秋季(第 169 回)講演大会、一般講演、材料化学、表面・界面・触媒部門、2021/09