

377.5

K-11

1-166

プラズマ反応による二酸化炭素の固定化



九州工業大学大学院工学研究科電気工学専攻

吉田 善吾

平成 13 年 3 月

九州工業大学附属図書館



0010471241

目次

第1章	第1章 序論	3
1-1	本研究の背景・目的.....	4
1-2	エネルギーと環境問題.....	6
1-2-1	エネルギー問題.....	6
1-2-2	環境問題.....	10
1-2-3	二酸化炭素固定化の意義.....	15
1-3	二酸化炭素の削減技術.....	15
1-3-1	液相での金属電極による CO ₂ 還元.....	16
1-3-2	気相中における研究.....	22
1-4	本論文の構成.....	25
第2章	第2章 実験方法	26
2-1	実験システムと実験方法.....	27
2-2	実験手順.....	31
第3章	第3章 変換効率(CE)の電極材料依存性	32
3-1	変換効率(CE)の定義.....	33
3-2	各種電極対による実験.....	33
3-2-1	銅電極対での二酸化炭素の還元.....	33
3-2-2	鉄電極対での二酸化炭素の還元.....	37
3-2-3	ニッケル電極対での二酸化炭素の還元.....	39
3-3	CE[Hydrocarbons].....	41
3-4	反応メカニズムの推測.....	43
3-5	異種電極対による実験結果.....	43
3-5-1	銅-鉄電極対.....	43
3-5-2	銅-ニッケル電極対.....	48
3-5-3	鉄-ニッケル電極対.....	52
3-6	電極表面の調査.....	56

3-7	まとめ	62
第4章	第4章 銅電極における反応選択性改善法	63
4-1	電力依存性	64
4-2	アルゴン混入による反応選択性改善	67
4-3	経済性の検討	69
4-4	まとめ	72
第5章	第5章 考察	73
5-1	反応メカニズム	74
5-1-1	気相プラズマ化学	74
5-1-2	金属表面化学	77
5-2	アノードでの反応	82
第6章	第6章 結論	83
6-1	結論	84
6-2	今後の展望	85
第7章	謝辞	86
第8章	APPENDIX	87
第9章	参考文献	108

第1章 序論

～ 研究の背景と目的 ～

1-1 本研究の背景・目的

はじめに、研究の背景として、人類の文明の高度化とともにエネルギー消費量が拡大してきたが、その結果として、化石燃料の枯渇化、及び二酸化炭素(CO₂)の自然界への排出量の増大、地球温暖化や生態系への影響といった問題が、近年、顕著にあらわれている。これらの問題への解決の糸口となるものに、人工光合成のようなものが考えられるが、残念ながら、未だに植物に匹敵する効率の人工光合成の実現には至っていないという現実がある。

その解決策の一つとして、電気化学的手法により、二酸化炭素の還元を行い、有用な有機化合物を生成できる方法が研究されてきた^{1,2}。その結果として、従来の手法とは異なるパルス電解法が提案された^{3,4,5}。これは、従来の手法に比べ、長時間の電解還元、ファラデー効率の安定化、生成物の選択性などの可能性を見出している。そこで、これまではパルス電解法により、炭化水素が生成可能な銅電極と一酸化炭素が生成可能な銀電極を用いて実験した。更に、これらを合金化することにより、炭化水素の高効率での生成と単体電極との比較・検討を目的として研究を行ってきた。

その結果として、次の4点が挙げられる。

- (1)パルス電解法により二酸化炭素の還元を行うことで、長時間に及ぶ実験にも関わらず、生成物を安定に、しかも高効率で生成することができる。
- (2)パルス電解法の電位設定により、生成物の選択的な生成が可能である。
- (3)銀と銅の合金電極上の二酸化炭素還元では、アルコールや蟻酸の生成効率が、銀や銅といった単体電極によるものよりも高い。
- (4)メタノールの生成が確認できた。

これらのことから、パルス電解法と更なる工夫により反応選択性とファラデー効率が、もっと改善できることを知った。そこで、溶液への陰イオンの注入など様々な検討及び検証を重ねた。

しかしながら、はじめに述べたように、この手法の利用目的は、工場等から自然界へ排出されている大量の二酸化炭素を固定化することである。これまでの研究について見ると、溶液系において電気化学的処理が行われている。このような溶液系での手法では、二酸化炭素の溶液への溶解度が限られているので、大量の二酸化炭素を固定化するには不向きである。実用化には、この点が大きな課題となってくるだろう。

それゆえ気相における処理方法を模索することも必要である。この必要性について考えたとき、溶液系ではイオンの存在が電流という形で電氣的処理を可能としていると考えられているので、気相中においてもこれを何らかの形でイオン化する事ができれば、同じ原理が適用できると考えた。このことから、プラズマの利用に思い至った。この方

法であれば、プラズマの特性から、次のような利点が考えられる。第一に、低温で反応が起こり、しかも、通常では進行しない種々の反応を容易に起こせる可能性がある。第二として、プラズマは、溶液中のイオンと異なって、高い励起状態にあり、反応性も高いと思われる。このことから、溶液系とは異なる結果が得られることも考えられる。このように、大きな利点が予想される。それゆえ、気相中でのイオンの役割を調査するのは非常に興味深い事である。例えば、液相同様に気相中での還元生成物の選択性実現、もしも可能であれば、最適条件について、というように興味は尽きない。

本研究はこのような過程によって生まれた。これまでの多くの研究では、電極対を通じて電力が導入されている。結果として、電極での界面、すなわち、気相中での固体-気相界面や液相での固体-液界面⁶は化学的もしくは電気化学的反応全般にわたって、ある役割を果たしているであろう。現在の研究では、プラズマ化学における電極材料の役割、特に電極自体が持つ触媒的な役割を重要視して調査した。その為、ある程度、低温・低圧の状態で行った。それによれば、炭化水素は鉄(Fe)電極やニッケル(Ni)電極よりも銅(Cu)電極において、より効果的に生成される事が分かり、これは固体-ガス相界面での物理的もしくは化学的特性がCO₂とH₂の混合ガス中でのある程度全般的な反応に寄与している事を指し示している。これらの結果は、液相での研究と類似点が多く、液相の知見からCOとHの電極への電極材料による特別な親和性が示唆される。この観点から、実験結果を上手く説明する事が出来る。

このように、気相プラズマ化学と金属表面化学の両面から反応を考察し、還元メカニズムを解明していくことと、反応選択性を向上させることを目的とする。

1-2 エネルギーと環境問題

本研究の目的の一つとして、還元メカニズムの解明を挙げたが、これはメカニズムを解明する事によって、更なる反応選択性、変換効率の向上、そしてゆくゆくは実用に耐えうるシステムへ、ということ視野に入れているからである。では、現状として、二酸化炭素の固定化を如何にエネルギーと環境問題に組み込んで行くかということが考えられなければならない。本節では、エネルギーと環境問題に焦点を当て、如何に二酸化炭素の固定化が重要かつ必要な技術であるかを述べ、この問題への解決策の一つとして二酸化炭素の固定化を位置づけて、以下、述べることにする。

1-2-1 エネルギー問題

エネルギー源として、我々は、石炭や天然ガスなどいわゆる化石燃料と呼ばれる地下資源に大きく頼っている。これらは有限のものであり、表 1-1, 2, 3 に示す通りである。

表 1-1 石油、天然ガスの埋蔵量と資源量の定義

A:原始資源量

(出典：imididas2001)

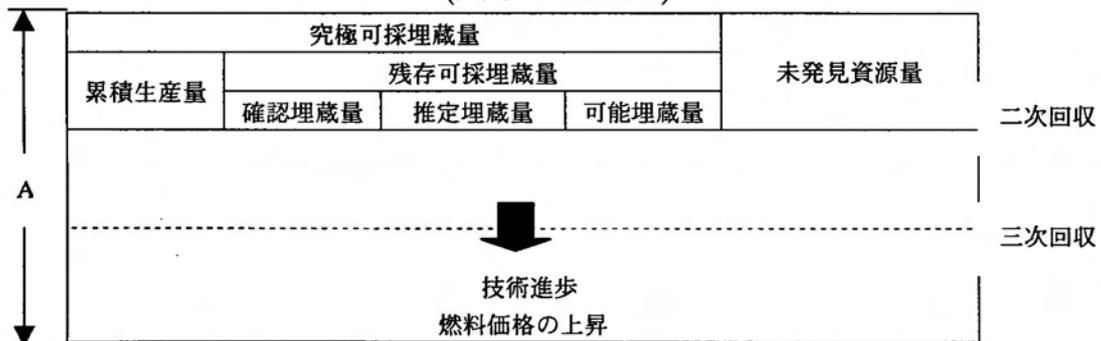


表 1-2 化石燃料の資源量

(出典：IIASA)

	累積生産	確認埋蔵量	追加資源量	合計(残存資源量)
石油				
在来型	90(0.65)	150(1.08)	145(1.04)	295(2.12)
非在来型		193(1.39)	332(2.39)	525(3.78)
天然ガス				
在来型	41(0.30)	141(1.02)	279(2.01)	420(3.03)
非在来型		192(1.38)	258(1.86)	450(3.24)
石炭	125(0.90)	606(4.36)	2,794(20.12)	3,400(24.48)
合計	256(1.85)	1,282(9.23)	3,808(27.42)	5,090(36.65)

単位：10 億 t[石油換算], ()内は兆バレル

表 1-3 確認されているエネルギー資源



表 1-1 に示す語句については次の通りである。確認埋蔵量とは、坑井の採掘により存在が確認できている原始鉱量のうち現在の技術と経済性で採掘できる可採埋蔵量をいう。一般には、埋蔵量というと可採埋蔵量を指すことが多い。石油は 1.02 兆バレル、天然ガスは 14 兆 m^3 、石炭は無煙炭(anthracite)、瀝青炭(bituminous coal)、褐炭(lignite)で 1.03 兆 t と推定されている。可採埋蔵量は、技術進歩や燃料価格によって値が変わり、確認埋蔵量、推定埋蔵量、可能埋蔵量の順に判明の確度は小さくなる。究極可採埋蔵量は、残存可採埋蔵量に、これまで生産した累積生産量を足し合わせたものである。石油の究極可採埋蔵量は 2.2 兆バレル程度で、そのうち約 7000 億バレルがこれまでに消費されている。表 1-2 に示す非在来型石油資源とは通常原油に比べ、比重が超重質で硫黄分が高く流動性のないヘビーオイル、オイルサンド、オイルシェールと呼ばれる石油系資源のことを示している。また、この表では、天然ガスの資源にメタンハイドレード(メ

タンガスが水分子のつくる結晶格子の中に閉じ込められたシャーベット状の水和物)は含まれていない。

これらの表から分かるように、今すぐに資源が無くなるというわけではないが、確実にあと数十年から数百年もすれば、化石燃料は枯渇するであろう。このように有限である資源は人類共通の宝であり、これからも長く使用していく上で、より有効な資源の利用が必要不可欠であり、何らかの措置を取る必要がある。地下資源の電力へのエネルギー転換に関して具体的には、次の手法が挙げられる。

- ①燃料としての利用形態を別の方法により代替することで資源の利用量を少なくする。
(例：原子力発電、地熱発電、太陽電池発電、風力発電など)
- ②化石燃料使用効率を高めることで資源利用量を削減する。
- ③プラスチックなどの石油製品から作られるものをリサイクルするという資源の再利用化によって資源の採掘量を抑える。

これらの手法が複合的に行われることで、使用量と環境に対する負荷が抑制されることが考えられる。①に関連して、現在の九州電力(株)における電力構成とそれぞれの発電における特徴は次の通りである。

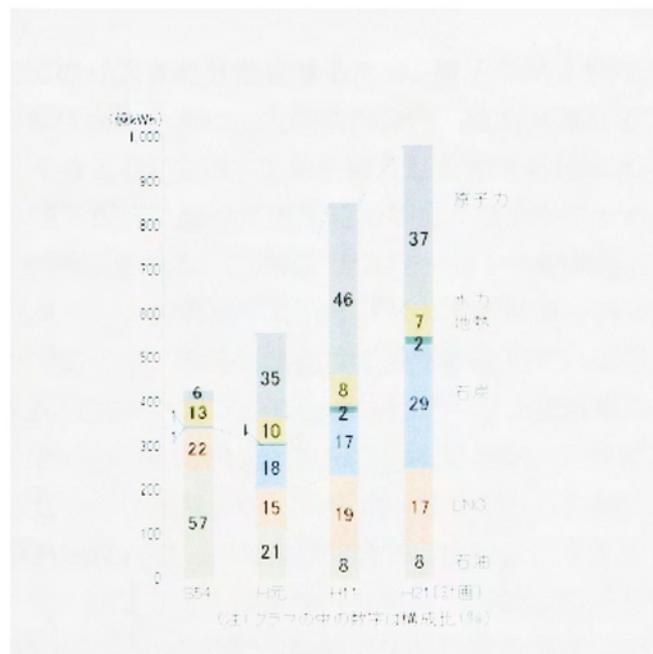


図 1-1 九州電力(株)における発電電力量構成比の推移

(出典：九州電力(株)HP)

表 1-4 各発電形態の特徴

	特 性	1kWh 当たり の発電原価
原子力	・燃料調達の安定性に優れる。 ・発電時に CO ₂ を発生しない。	5.9 円程度
水力	・発電時に CO ₂ を出さない。 ・純国産エネルギー。	13.6 円程度
石炭	・燃料調達の安定性に優れる。(海外炭) ・CO ₂ , SO _x , NO _x などの排出量が多い。	6.5 円程度
LNG (液化天然ガス)	・CO ₂ の排出量が少なく, SO _x を排出しない。 ・長期契約に基づく一定量の引取義務がある。	6.4 円程度
石油	・短期的な需要変動に応じた調達が容易。 ・CO ₂ , SO _x , NO _x などの排出量が多い。	10.2 円程度

(注)

- (1) 発電原価は、平成 11 年度資源エネルギー庁試算値で各電源の設備利用率を 80% (水力は 45%) , 運転年数を 40 年としたもの。
- (2) 原子力の発電原価には、再処理、放射性廃棄物処理・処分、廃炉関係等の関連費用を含む。

CO₂削減と偏在的地下資源のリスクを分散させるため、原子力が4割近く占めていることが分かる。今後、電力の自由化と共に、太陽電池発電、風力発電などで発電されたものがこの構成図に入ってくることに加え、工夫を凝らした発電形態による発電といった希望的観測から、あまり地下資源に頼りすぎなくても良くなるかもしれない。

②については、複合発電が挙げられる。これは、ガスタービンや燃料電池などで発電し、その廃熱を利用して蒸気タービンを駆動するハイブリッドの発電方式である。複合サイクルの組み合わせは様々であるが、実用化に向けて開発が進んでいる方式として、最初の発電に加圧流動床、天然ガスタービン、石炭ガス化タービン燃料電池、MHD などを用いるものがある。その中でもっとも開発が進んでいるものが、天然ガスを燃料とする高温ガスタービンをトッピングに蒸気タービンをボトムングにした複合発電である。その方式は排気再燃式と廃熱回収式の二つに大別できる。前者は、ガスタービンの排ガスに燃料を追加して、ボイラーで温度を上昇させ汽力発電と同様の熱回収を図るものである。後者は、燃料の追加なしにガスタービンの排ガスから廃熱回収ボイラーで熱回収するものである。排気回収式に用いられているガスタービンの性能は年々向上してきている。最近では、タービン入り口温度が 1300℃級から 1500℃級のガスタービンが開発され、複合発電にしたプラント熱効率は 55%にもなっている。そして、③では、廃棄物を燃料として再利用する方法で、フューエルリサイクルとサーマルリサイクルがある。前者は、廃プラスチックのようなものを油化あるいはガス化して液体あるいは気体燃料

としたり、他の可燃性廃棄物と混合して固体燃料にする方法である。後者は、廃棄物を都市ゴミと一緒に焼却炉で燃やし、その熱をスチームあるいは電力として回収する方法である。

上述のように、様々な方法が検討されてはいるが、結局は基本的に電力を使わない様にする事、即ち、省エネを一人ひとりが心掛ける事が重要である。たとえば、冷房であれば1℃温度設定を上げるだけで10%程度の節電になるといわれている。このような省エネが地下資源の寿命を長らえさせることにつながり、その分、エネルギー源として長く使えることになる。

1-2-2 環境問題

つぎに、環境問題の現状⁷について述べる。地下資源は、そこから大きなエネルギーを取り出すことが出来るが、同時に廃棄物として二酸化炭素が発生する。産業革命に始まったこれら化石燃料の消費の急速な拡大と、人口増加による森林の大規模伐採の進行によって、現在、大気中の二酸化炭素濃度は地球規模で急速に上昇しつつある。二酸化炭素は赤外線を吸収する性質をもっているため、大気中の二酸化炭素が増えると、地球表面付近の放射バランスが崩れて大気圏の気温が上昇する。



図 1-2 地球温暖化の概念

温室効果をもつ気体として、二酸化炭素以外にもメタンや亜酸化窒素などが知られている。これらの温室効果ガスも産業革命以後、大気中で濃度が急激に増加していることから、人間活動の影響が大きいと考えられている。また、1997年12月に京都で開催された気候変動枠組み条約締約国第3回会合(COP-3)では、ほかにフロンの代替冷媒であるヒドロフルオロカーボン(HFC)や半導体製造などで使われるパーフルオロカーボン(PFC)、変電所の開閉器に絶縁ガスとして使われる六フッ化硫黄(SF₆)が新たな温室効果ガスに追加された。

このように二酸化炭素は地球温暖化への効果を持ったガスとして知られているが、他の温室効果ガスに比べて、どのくらい排出されており、その内訳がどうなっているのか知る必要が有る。そこで、図 1-3、1-4 にそれぞれ、人間活動による温室効果ガスの大気放出量と日本における CO₂ 排出の内訳を示す。

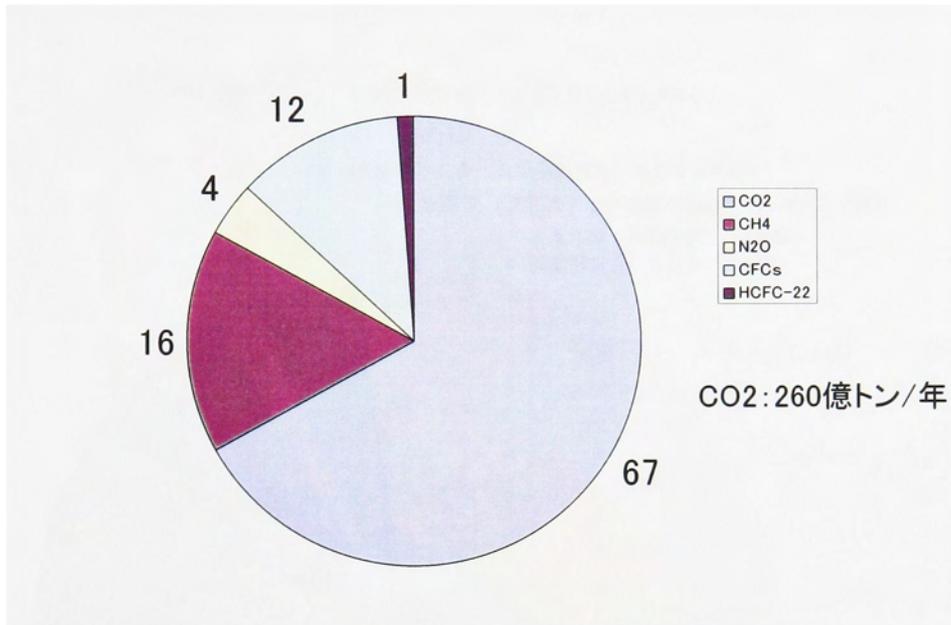


図 1-3 (a) 人間活動による温室効果ガスの世界での大気放出量(CO₂換算)

(出典：“Climate Change, The IPCC Scientific Assessment”, p. xxi (1990))

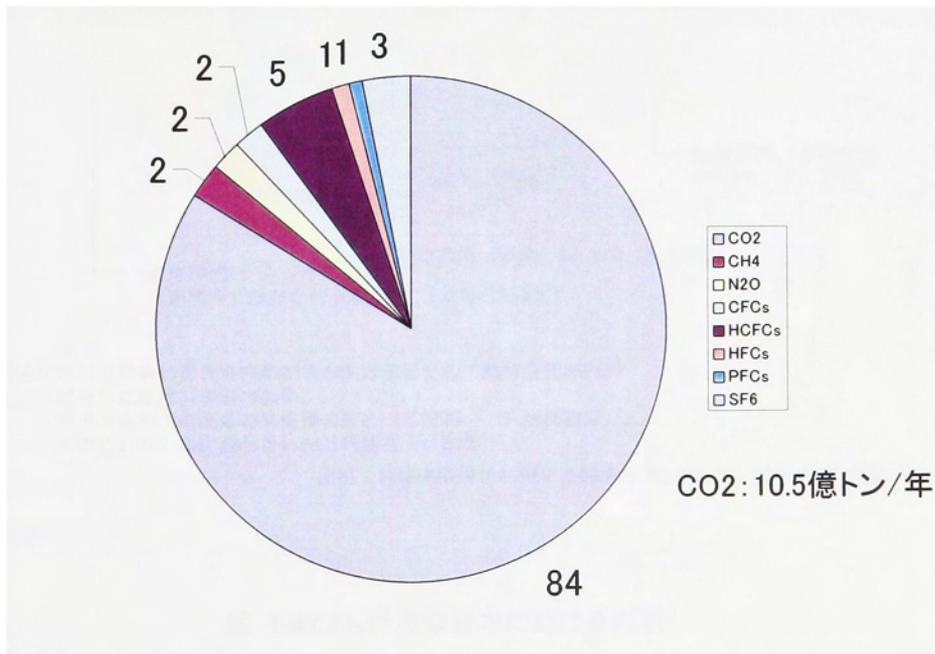


図 1-3 (b) 人間活動による温室効果ガスの日本での大気放出量(CO₂換算)

(出典：通産省、1996)

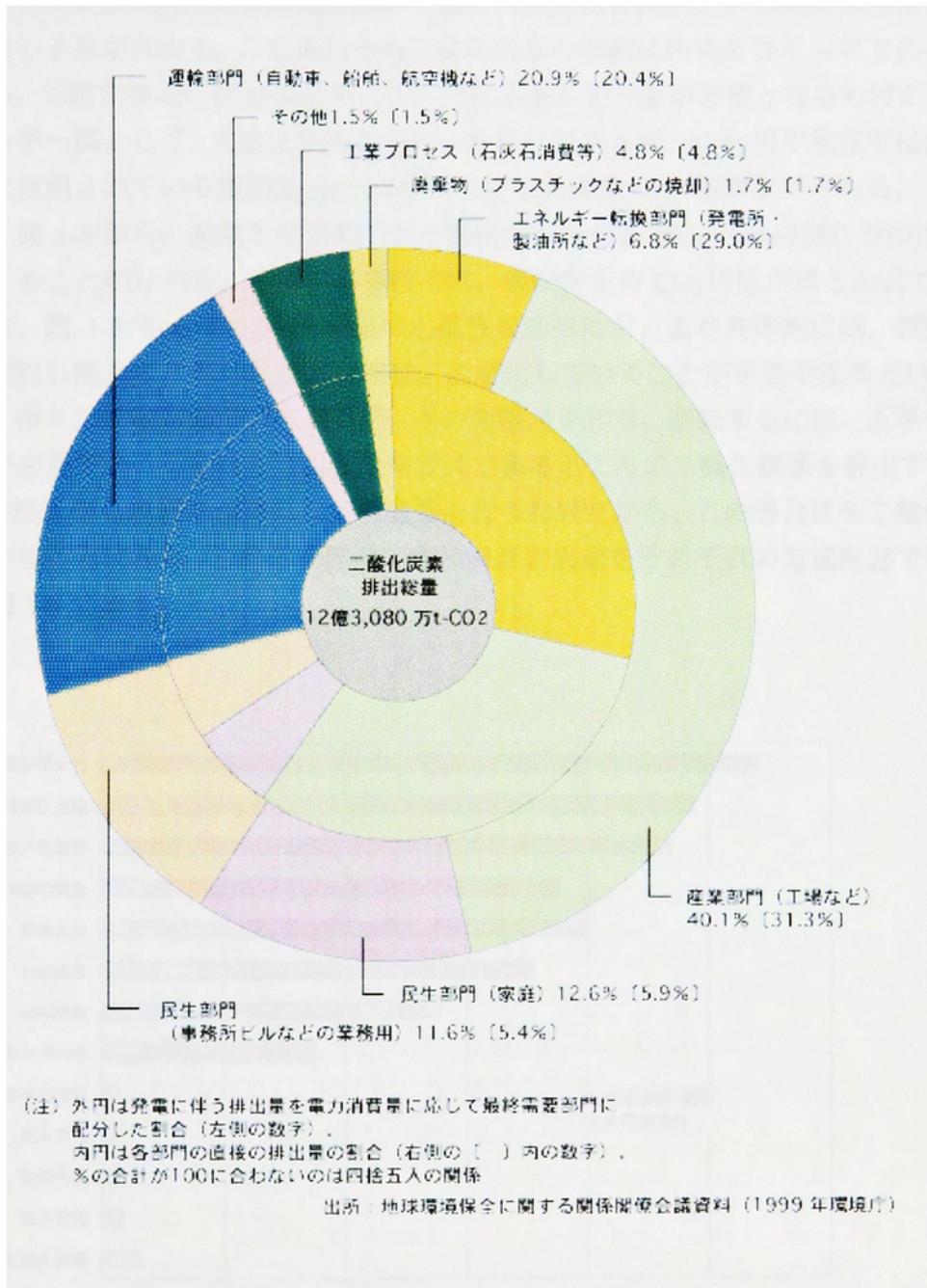


図 1-4 CO₂ 排出の日本における内訳

図 1-3 は CO₂ 換算と炭素換算のうち、CO₂ 換算で表わしたものである。これらによれば、世界では温室効果ガスの 6 割以上が、また日本では 8 割以上が二酸化炭素により占められている事が分かる。この事からも二酸化炭素の削減技術は必要不可欠であると理解できる。二酸化炭素の削減のためには、別にエネルギー源が必要となるわけだが、このエネルギー源として、太陽光や風力といった自然エネルギーの利用や現在では揚水発電などに使用されている夜間電力(主に原子力による発電)の利用が挙げられる。

更に、図 1-4 から、発電と産業部門から直接排出される CO₂(内円の割合の和)は 6 割にも達することが分かる。これらの部門では、煙突からの CO₂ 排出がほとんどである。それゆえ、図 1-3 から CO₂ の固定化の必要性を述べたが、より具体的には、煙突から CO₂ を回収し固定化、もしくは直接的に、固定化していくことが重要であるといえる。

現在、様々な発電形態が存在するが、その発電所を作り、運転するには、人手や機械の存在が必要であり、これらは温室効果ガスであるところの二酸化炭素を排出する。そして、当然ながら燃料を消費しながら発電を行うわけだから、この場合にも二酸化炭素を排出することになる。これら全体の二酸化炭素排出量をそれぞれの発電形態で示したものが図 1-5 である。

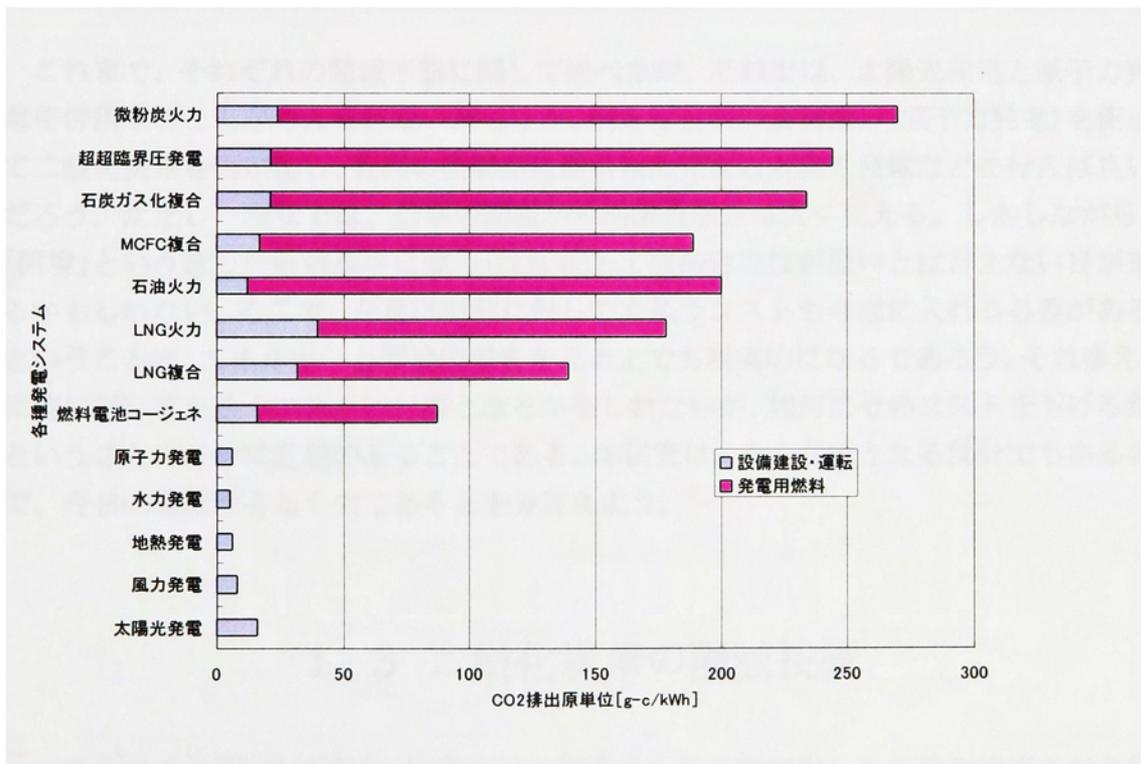


図 1-5 各種発電システムの kWh 当たりの温室効果ガス排出量

(imidas 2001, p936 より抜粋)

この図から明らかなように、全体的には、化石燃料を使用する形態は使用しない形態と比較して、かなり二酸化炭素を排出することが分かる。しかし、設備建設・運転の項目だけに限れば、各発電形態でかなり特徴が見受けられる。

例えば、太陽光発電について考えてみる。太陽電池発電を行うために排出する二酸化炭素の量は、設備建設・運転の項目だけに限れば、石油火力よりも多い。これに加えて、太陽電池の発電効率と寿命を考慮に入れれば、如何に環境問題解決への二酸化炭素の固定化と需要に対する供給電力のバランスを図るのが難しいかがうかがえる。これは、太陽のエネルギー密度が小さいことに起因している。その為、太陽電池システムを使ったものだけでは、エネルギー問題解決の決定力に欠けることがわかる。

また、原子力発電については、二酸化炭素の排出量は少ないが、熱変換効率の問題と深夜の電力不需要期間にも発電をやめるわけにはいかない事情を考えれば、全体的に、火力よりも絶対的に有利であるとは言えないだろう。

1-2-3 二酸化炭素固定化の意義

これまで、それぞれの発電形態に関して述べたが、それでは、太陽光発電と原子力発電を併用することが考えられないだろうか。例えば夜間の余剰電力(原子力発電)を使って二酸化炭素を固定化し、昼間の需要期に燃料電池発電と太陽光発電などを行えば良いだろう。ただし、現状では、効率の問題から経済合理性は低く見える。しかしながら、「環境」という新しい価値基準に照らせば、決して経済合理性が低いとは言えない日が来るかもしれない。そこで、今後は環境に対して支払うコストも考慮に入れる必要があるということが、エネルギーと環境問題を考える上でも現実的になるであろう。それゆえ、環境に対して支払うコストは必要となるかもしれないが、如何にそのコストを下げるかということは非常に意義のあることである。本研究は、その基礎となる部分でもあるので、今日的意義の有るものと十分言えよう。

1-3 二酸化炭素の削減技術

二酸化炭素の削減技術⁸⁾は、工場などの排ガスから分離回収した二酸化炭素を対象に化学的あるいは生物的手法を用いて有効利用が可能な物質に変換する技術や、物理的に隔離・貯蔵する技術、大気中の二酸化炭素を対象に生物の光合成機能などにより吸収する技術や、更にその生成された有用物質を活用する技術に大別される。これらについて、以下、順次紹介することとする。

(1) 化学的手法による排ガス二酸化炭素の有効利用技術

地球環境産業技術研究機構(RITE)によれば、工場などの排煙から二酸化炭素を回収し、自然エネルギーによる電力を用いて製造した水素を添加し、メタノールに変換する技術などである。

(2) 生物的手法による排ガス二酸化炭素の有効利用技術

工場などの排煙中の二酸化炭素を、集光した太陽光を用いて、微生物の光合成機能により、有用物質に変換する技術などである。

(3) 海洋隔離及び地中貯留技術

排ガスから CO₂ を分離・回収して海洋や地中に物理的に隔離・貯留する技術である。これは即効的な温暖化防止のための有力な方策といえるが、環境への影響が考えられるので、慎重さが必要とされる技術でもある。

上述のように様々な研究が行われているが、そのほとんどが基礎研究の域を出ておらず、これからもその発展に努力を続けていかなければならない。上記の分類では、本研究は(1)の技術に属する。以下、(1)の技術に関して、液相中における研究と気相中での研究の2つにまとめて紹介する。

1-3-1 液相での金属電極による CO₂還元

● 研究経過

CO₂は従来、炭素化合物の中で最も安定なものであって、電気化学的には還元されにくいものであると一般的に考えられていた。しかしながら、その電気化学還元については、二、三の研究者により既に約一世紀も前から研究されていた。その後の研究報告も含めた研究経過については様々なところで総説としてまとめられているが、ここではその主なものを示す。

Rysselberghe らは 1944 年からポーラログラフを用いて CO₂ の還元を研究し、Hg カソードでは CO₂ が HCOO⁻ にまでほぼ 100% のファラデー効率(η)で還元されること、また、その反応は電解液中に溶解している CO₃²⁻ イオンあるいは HCO₃⁻ イオンではなく CO₂ 分子の直接還元によって進行している事を示唆している。

Bewick らは第 4 級アンモニウム塩の水溶液を電解液とした場合、Hg 電極ではリンゴ酸を、Pb 電極ではグリコール酸を 100% 以上のファラデー効率で生成したと、1969~70 年に報告した。しかし、この実験は再現できないが、多くの人に CO₂ の電気化学還元反応に関心を持たせるのに大いに役立った。

CO₂の水溶液系電解液中での電気化学還元は、H₂Oの電気化学還元すなわちH₂発生反応との競争反応である。従って、これまでの研究では水素過電圧の最も大きいHg電極が主に用いられてきた。伊藤らはHgの代わりに、比較的水素過電圧の大きいZn, Pb, Sn, In, Cdなどの固体金属電極を用い、無機塩水溶液中で検討した。その結果、生成物としては主にHCOO⁻が生成する事を赤外線スペクトルで確認し、1975年に報告した。

CO₂の溶解度を上げ、反応性を増大する為に加圧下でのCO₂の電気化学還元が試みられた⁹。その結果、上記の金属電極を用い、無機塩水溶液を電解液とした場合には、CO₂分圧の上昇に伴いCO₂の還元電流が増大する事、HCOO⁻生成のファラデー効率(η)も増大し、ある電位で極大値を示す事などを伊藤らは明らかにし、1980~81年に報告した。次に加圧下で、非プロトン性溶媒を用いた非水電解液中で検討し、Pb電極では(COOH)₂を選択的に生成し、その他に少量のカルボン酸類を生成する事、また、In, Sn, Zn電極では液相には生成物がほとんど見出されなかったが、気相中にCOが生成されている事を見出した。これは、CO₂の電気化学還元反応において、電極金属の種類によって生成物が異なり、電極金属に電気化学触媒作用のある事を示唆したものであろう。その後、気相中の生成物も分析できるように改善し、研究報告がなされている。

堀らはKHCO₃水溶液中で各種金属電極を用いてCO₂の還元を検討した。その結果、電極ごとに主生成物が異なる事を示し、CO₂の還元メカニズムを示唆するに至っている¹⁰。

野上らは、通常電気化学的CO₂還元では、長時間の反応に対応できないという問題に対して、パルス電解法を提案した。これにより、長時間の還元が可能となり、更に、生成物の電位による選択性も得られるようになった。

● 水溶液系電解液における研究の現状

CO₂を飽和した0.1mol dm⁻³ KHCO₃水溶液を電解液とし、-1.6V(vs. Ag/AgCl電極)の定電位電解をした際の還元生成物は表1-5のように報告されている。

表1-5より、V, VI, VIIA族金属での特徴として、主にH₂を生成し、ごく微量のCH₄の生成が認められる。I~IVB族金属ではかなり活性な触媒活動を示す。これらの金属について、電気化学触媒作用の観点から分類すると、次に示すような4群になる。

第1群 HCOO⁻を選択的に生成するもの
(Hg, In, Sn, Pb(Zn))

第2群 COを選択的に生成するもの
(Au, Ag(Zn, Pd, Cd))

第3群 CH_4 , C_2H_4 などを生成するもの
(Cu)

第4群 CO_2 還元の不活性なもの(H_2 発生)
(A族, VIII族(Pdを除く)の金属, Al, (Pd, Cd))

この分類中 () 中に示したものは2つの群の間中間的な特性を持つものである。

このように、水溶液系電解液中での CO_2 の還元反応に対して、電極金属が電気化学触媒作用を示し、その生成物は電極金属の種類に基本的に依存する事が明確である。一方、その生成物の組成は電極電位、電解質の種類にも依存する事も明らかになってきた。(図1-6)

これらの触媒作用を示す理由については、中戸らの研究¹¹により述べられている。彼らは、 CO_2^- アニオンラジカルのような反応中間体に対する吸着エネルギーが反応経路を決定する要因となっていると提案した。(図1-7)

この提案によれば、それぞれの分類において、次のような説明が出来る。VIII族(Fe, Niなど)では CO_2^- アニオンラジカルの $\text{sp}^2\text{-HO}$ の不対電子と表面金属原子のdバンドの不対電子が共有されて、共有結合(σ 結合)状態で吸着する。このとき、 $\text{p}\pi - \text{d}\pi$ 相互作用も存在する。この結合形態では、まず、 CO_2^- アニオンラジカルが形成され、 CO , CH_2 に還元され、中間体が形成される。そして、この場合、結合状態が強すぎて電極表面から離れず、電極表面が安定な中間体で覆われてしまい、もはや CO_2 還元が行われずに H_2 発生になる。この予想との一致としては、堀らがNiにおいてCOが強い吸着で CO_2 還元を妨げる事を報告した¹²。IB族(Cuなど)の場合、表面金属原子のdバンドの電子がフェルミレベルへ励起され不対電子が出来る。この不対電子と CO_2^- アニオンラジカルの不対電子により共有結合を引き起こす。電子励起エネルギーは共有結合エネルギーにより補われる。この為、VIII族より吸着エネルギーはかなり小さい。 $\text{p}\pi - \text{d}\pi$ 相互作用もまた、存在する。このような結合状態の時、反応のプロセスとして、 CO_2^- アニオンラジカルが形成され、 CO , CH_2 へと還元される。ここまではVIII族と同様であるが、VIII族の時よりも吸着が弱い為、 CO_2 還元と生成物の脱着には充分であることが示唆される。IIB, IIIB, IVB族(Snなど)の場合、 CO_2^- アニオンラジカルの sp^2 混成軌道と金属の sp バンドの波動関数の小さい重複によってのみ CO_2^- アニオンラジカルは弱く吸着される事が考えられる。この吸着は上記のものよりはるかに弱い為、 CO , CH_2 などの吸着種形成や大きな構造変化には大きな活性化エネルギーが必要である。この為、これらの吸着種への反応はほとんど存在しない。このようにして、もっとも簡単な還元生成物である蟻酸や蟻酸塩が生成される。

表 1-5 各種金属電極におけるファラデー効率

(出典：伊藤 要, 電気化学, 58, No.11, 984(1990))

Electrode		I _d mAcm ⁻²	Faradaic efficiency /%						
Group	Metal		HCOO ⁻	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	Total
VI A	Ti	1.9	n	1.6	0.03	t	t	100	102
V A	V	4.4	n	1.1	0.03	t	t	86	87
	Nb	9.6	n	0.7	0.02	t	t	97	98
	Ta	3.2	n	0.9	0.04	t	t	90	91
VI A	Cr	20.8	n	9	0.07	t	0.01	99	99
	Mo	24.6	n	n	0.01	t	t	103	103
	W	21.9	n	1.9	0.06	t	0.01	102	104
VII A	Re	a)	n	n	0.04	t	t	98	98
VIII	Fe ^{b)}	15.8	n	n	0.09	t	0.03	104	104
	Co	23.0	n	n	0.26	0.03	0.10	102	102
	Ni	2.8	n	n	2.29	0.26	0.48	93	96
	Ru ^{c)}	10.2 ^{d)}	n	n	n	n	t	111	111
	Pd	3.6	n	12.5	0.01	t	n	29	42
	Ir	a)	n	0.6	0.13	t	0.01	99	100
	Pt ^{b)}	3.2	n	n	0.03	t	0.01	99	99
IB	Cu	4.3	t	3.6	23.10	40.00	0.06	16	83(104 ^{e)})
	Ag	1.5	n	64.7	0.03	t	t	28	93
	Au	41.3	6	15.8	n	n	n	86	107
	Au ^{f)}	3.8	n	81.5	n	n	n	23	105
II B	Zn	0.6	20	39.6	t	t	t	40	100
	Cd	0.8	39	14.4	0.05	0.01	0.01	39	92
	Hg	0.3	94	n	0.04	0.03	0.03	6	100
III B	Al	0.8	n	n	0.58	0.04	0.11	99	100
	Ga	4.5	n	5.9	t	n	n	91	97
	In	2.3	69	7.5	0.09	0.01	0.02	25	101
IV B	Sn	3.8	63	7.3	0.01	t	t	26	97
	Pb	0.4	50	3.4	0.05	t	t	41	94

n: under detection limit, t: trace amount (<0.01), a): not measured, b): Cathode potential (-1.4 V vs. Ag/AgCl), c): Cathode potential (-1.0 V vs. Ag/AgCl), d): calculated from the area of the substrate, e): when other reduction products were included, f): Cathode potential (-1.25 V vs. Ag/AgCl)

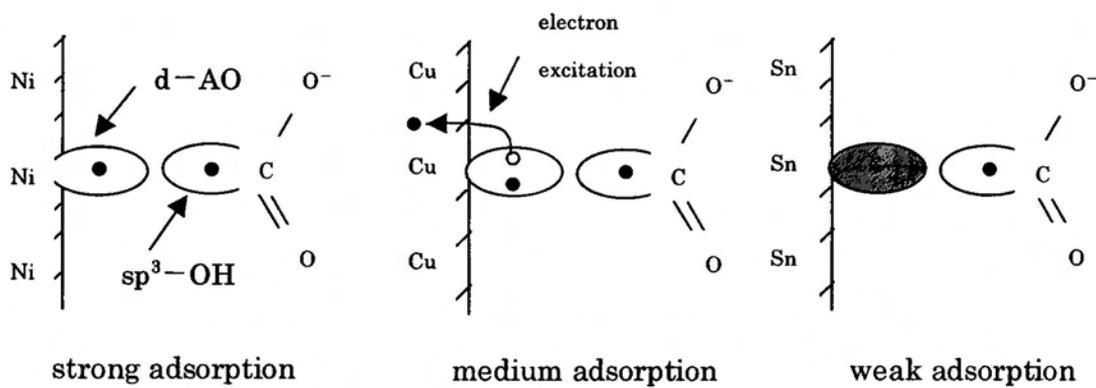
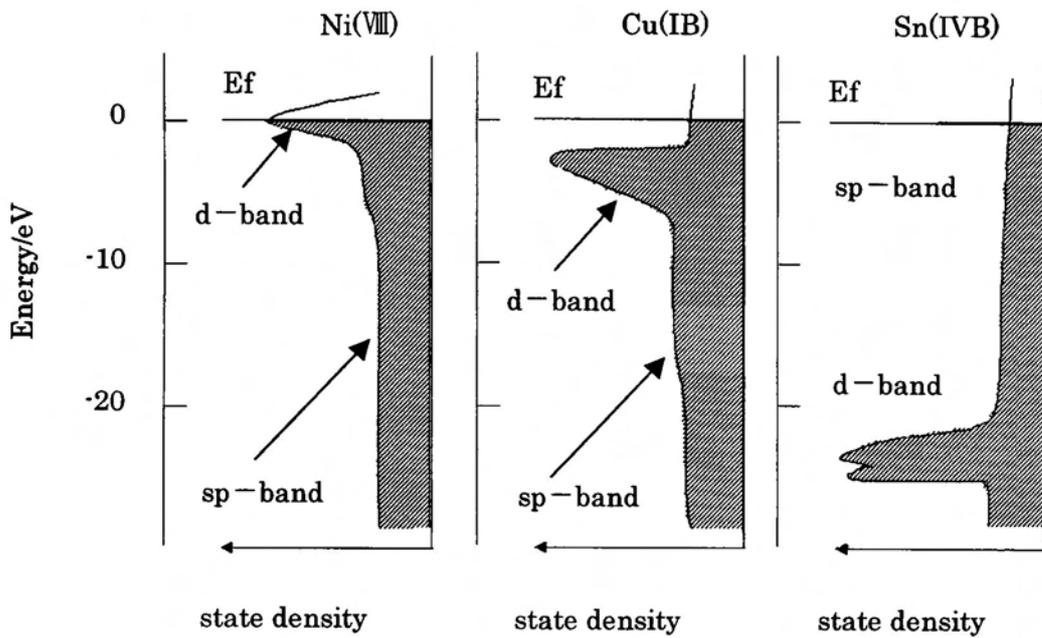
(at -1.6 V vs. Ag/AgCl sat'd KCl in 0.1 mol dm⁻³ KHCO₃ aqueous solution at 298K.)

reaction path	No.	electrodes	electrolytes
$\begin{array}{l} \text{CO}_2 \xrightarrow{e^-} \cdot\text{CO}_2^- \\ \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{H}^+ + e^-} \text{HCOO}^- \\ \xrightarrow{\text{H}^+ + e^-} \text{CO} + \text{OH}^- \\ \quad \downarrow 4\text{H}^+ + 4e^- \\ \quad \cdot\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \quad \left. \begin{array}{l} \xrightarrow{2\text{H}^+ + 2e^-} \text{CH}_4 \\ \xrightarrow{\cdot\text{CH}_2} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \xrightarrow{\cdot\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \end{array} \right\} \end{array} \end{array}$	I II III	In, Pb, Hg, etc. Au, Ag, Zn, etc. Cu	aqueous solutions aqueous solutions aqueous solutions
$\begin{array}{l} \text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \\ \cdot\text{CO}_2^- \rightarrow (\text{COO})_2^{2-} \\ \quad \downarrow 2\text{H}^+ + 2e^- \\ \quad \text{HCO} + \text{OH}^- \\ \quad \quad \swarrow \\ \quad \quad \text{COO}^- \\ \quad \quad \downarrow 2\text{H}^+ + 2e^- \\ \quad \quad \text{H}_2\text{COH} \\ \quad \quad \quad \swarrow \\ \quad \quad \quad \text{COO}^- \end{array}$	IV V	In, Zn, Sn, Au, etc. Pb, Tl, Hg, etc.	nonaqueous solutions nonaqueous solutions

Influence of electrode metals on electrochemical reduction products of CO_2

出典: 伊藤 要, 電気化学, 58, No.11, 984(1990)

图 1-6 反应経路



A schematic illustration explaining the adsorption of CO_2^- anion radicals on electrode metals. E_f is the Fermi level. See text for details.

図 1-7 各金属における CO_2 吸着状態

出典

Y. Nakato, S. Yano, T. Yamaguchi, and H. Tsubomura, 電気化学, 59, No. 6, 491(1991).

1-3-2 気相中における研究

これまで、気相での CO₂還元に関して、次のような事が報告されている。気相中において、極端な高温・高圧下で触媒を用いてメタノール(CH₃OH)のような有機化合物が合成される事が報告されている^{13, 14, 15}。これについては、接触水素化として乾により報告されている¹⁶。乾による報告では主に、二酸化炭素の水素化と生成物においてメタン化とメタノール合成について述べている。また、二酸化炭素水素化の意義について、CO₂を減らすための処置で CO₂を生成させるのでは全くの矛盾といわれるかもしれないが、CO₂は合成原料として用いることに第一義的な意義があつて用いるのではなく、犠牲を払ってでも低減させなければならない対象物であるという根本を忘れてはいけないという趣旨を述べており、これは、本研究でも同様の事が言える。

更に、Mach らは一酸化炭素(CO)と水素(H₂)からメタン(CH₄)への炭化水素形成メカニズムを提案している¹⁷。松丸らは AC グロー放電により CO₂を CO へと分解する事を試み、分解メカニズムを示している¹⁸。これは、本研究におけるプラズマ状態は DC グロー放電の形態をとっているので非常に参考になる。グロー放電に関する一般的な研究については土井がまとめている¹⁹。また、液相中ではなく気相中で、Cu 固体ポリマー電解質(spe)複合電極を用いた CO₂還元も行われている^{20, 21}。上述のような様々な研究では CO₂分子の分解²²、電子衝突によるイオン化²³、そしてその結果としての水素と酸素の反応を含む様々な可能性ある反応²⁴が述べられている。

大気汚染ガス処理の一環としてプラズマを用いた研究も行われており、これについては Chang により詳細に紹介されている²⁵。これによれば、大気汚染ガス処理について、次の方式に大別される。

- ① 触媒法—CO, NO_x, C_xH_y, 等を含む排ガスを、触媒層を通過させ、窒素や二酸化炭素、水などに転換する方法である。処理するガスによって触媒を選択しなければならない。アンモニア、炭化水素などを添加することもある。酸化用と還元用触媒があり、低温(250℃以下)で作動する触媒の開発が研究されている。
- ② 吸着法—クロロ系ガス、VOC(Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物、トルエン、キシレンなど)、ODS(Ozone Depleting Substance:オゾン枯渇性物質、フロン、ハロンなど)などをゼオライト、活性炭などに吸着させ除去する方式である。長寿命化、高温化、低圧力降下などの研究が盛んに行われている。NO_xを石灰石中、SO_xを水ろ過炉に吸着させる、乾式および湿式スクラバー法、およびバイオフィルターもこの中に含まれる。

- ③ 凝縮法—揮発性の高い物質や、沸点の低い VOC や ODS などを低温で凝縮・再利用する方式で、熱交換効率を高める研究が行われている。
- ④ 燃焼熱分解法—熱風炉や水素燃焼 (<2300℃) を用いて VOC や ODS などを熱分解または自然させる方式である。サーマル NO_x、ダイオキシン、PAH(p-amino hippuric acid)などが発生しない方式が研究されている。
- ⑤ プラズマ酸化または還元法—プラズマを用いて処理する方法で多種類の混合ガスを同時に処理できる²⁶。
- ⑥ プラズマ/触媒重畳およびハイブリッド方式—プラズマと触媒を併用したもので、二次生成物の除去に効果がある²⁷。

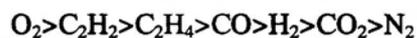
この文献では、特に高圧低温(大気圧以上、2300℃以下)プラズマを用いたガス処理について詳しく述べられている。

上述の紹介にもあるように、本研究は、触媒とは切っても切れない関係にある。なぜなら、本研究は溶液系に端を発しており、溶液系では特に、電極自体が持つ触媒的な反応が注目されていたからである。触媒反応については、様々な文献^{28, 29}があるのでここでは詳しく述べないが、触媒には次の四つのステップに分けて考えることが出来る。

- 1) 反応気体が拡散して触媒表面に近づく(拡散)。
- 2) 反応気体が触媒表面と相互作用をもつ。つまり吸着が起こる(吸着)。
- 3) 反応物の分子が吸着によって結合がゆるんだり切れたり、他の吸着した分子と結合したり、この上で原子や分子の組み替えが起こる。即ち、触媒の表面で反応が起こる(反応)。
- 4) 新しく生成した分子が生成物として気相に脱離していく(脱離)。

このようなステップを踏んで、触媒反応が進行するわけだが、吸着には2種類あり、それぞれ、物理吸着、化学吸着に分けることが出来る。まず前者の物理吸着であるが、低温の状態、弱い電氣的な力(Vander Waals 力)で吸着している状態のことをいう。この為、物理吸着は低温でのみ起こり、吸着も弱い。後者は、表面の原子と直接の結合が行われるために吸着力も強く、触媒作用と直接関連すると考えられている。

それゆえ、触媒を考える上で、化学吸着をより一層、考慮に入れる必要がある。よく知られているように、元素の電子配置の類似性に基づいた周期表は元素のみならず、それを含む化合物の化学的性質を知るのに非常に役立っている。一般的に Au を除いた多くの金属、半金属上に、簡単な分子が化学吸着したときの結合の強さは



である³⁰。ある金属では、これら全てのガスを吸着するものもあれば、O₂のみしか吸着しないものもあり、金属-ガスの種類に依存して吸着の特性を示す。

表 1-6 化学吸着特性による金属・半金属の分類

族	グループ	元素記号	ガス						
			O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
II IV V VI VIII ₁	A	Ca, Sr, Ba Ti, Zr, Hf V, Nb, Ta Cr, Mo, W Fe, Ru, Os	+	+	+	+	+	+	+
VIII _{2,3}	B ₁	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
VIII _{2,3}	B ₂	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
VII, I	B ₃	Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
III, I	C	Al, Au	+	+	+	-	-	-	-
I	D	Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
II, I, III, IV, V	E	Mg, Ag, Zn, Cd In, Si, Ge, Sn Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

+:吸着する, -:吸着しない, ±:吸着しても弱いあるいは条件による。

表 1-6 は各種金属について化学吸着特性をグループ別に分けて示したものである³¹。Aに属する金属は、Ca, Sr, Baを除いて周期表の遷移金属系列IV~VIII族に属し、不完全d殻を有するものであり、吸着の特異性に反映される。B₁はVIII_{2,3}族であるがFeのように窒素を室温で吸着しないのが特徴的である。B₂は貴金属に属する。B₃はMn, Cuであるが、これら金属は触媒作用、吸着で特異的な挙動をとることが知られている。一般的に吸着能力はA, B₁, B₂が大きく、C, D, Eの金属は小さい。

以上より、これらの知見と液相での知見の両面から、放電中においても電極自身が持つ触媒効果を期待できるので、放電電極としてCu, Fe, Niを選択し、研究を行うのは、非常に興味深いことである。

1-4 本論文の構成

第1章では、まず、本研究が生まれた背景と目的についてまとめた。ここではエネルギーと経済的な面から見た環境問題についても触れた。次に、本研究の基礎となる「二酸化炭素の固定化」の技術について調査し、液相における研究と気相における研究の概要として2つにまとめた。

第2章では、実験方法についてまとめ、本研究でを使用した実験装置や材料に関して述べた。

第3章では、流量比と電極材料を変化させて、実験結果を示した。各電極対に関して検討・検証しており、Cu, Fe, Niの順に報告した。これらの結果から、生成物の合成には電極材料が関わっている事が示唆される。また、炭化水素だけに注目して実験結果を再検討しても、Cu電極が炭化水素(主にメタン)形成に適している事が分かる。さらに、それぞれの電極材料を用いて、カソード電極とアノード電極の電極材料を異なった組み合わせで実験を行った。結果として、カソード電極の特徴が顕著に出る事が判明し、生成物の合成には電極反応、特にカソードでの反応が寄与している事が分かったので、その事を報告した。

第4章ではCu電極において、Arを混入した場合と電力を変化させた時の反応について検討した。これは、反応の最適条件と効率(CE)、及び反応選択性の改善を目的として行った。この結果、選択性、及び効率改善が確認でき、これらの結果をまとめた。

第5章では、これまでに得られた知見から、陰極での固体-ガス界面での物理的もしくは化学的特性がCO₂とH₂の混合ガス中でのある程度全般的な反応に寄与している事が判明した。これにはCOとHの電極への特別な親和性が考えられる。これらの考察から反応メカニズムについて検証した。これまでに報告されている反応メカニズム・モデルを検討し、新たな反応メカニズム・モデルを提案した。

第6章では本研究で得られた結果をまとめ、結論とした。

第 2 章 実験方法

2-1 実験システムと実験方法

実験システムの概略を図 2-1 に示す。この概略図では主に十字管の反応室とガス検出システムに分けることが出来る。以下、この二つの部分についての紹介と実験方法について述べる。

●反応室周辺

十字型をしている部分は、パイレックスガラス製反応室を示している。DC 放電プラズマは Cu 電極、Fe 電極、Ni 電極の間で発生させた。炭化水素は溶液中において Cu 電極上で選択的に生成される事が報告されている³²ので、この研究では、電極材料としてまず Cu を選んだ。次に、プラズマ反応における電極の役割を調べる為に、Fe と Ni を比較対象として選んだ。プラズマの反応領域はロッド状電極(カソード)周辺に存在するように設計し、設計通り、どの電極システムでもプラズマはロッド状電極の周りに筒状に広がっていた。プラズマを発生させるにあたっては、電極の位置と間隔は常に同じ状態に維持した(5mm)。反応室の気密については、バイトン栓により維持した。このバイトン栓は真空技術ではよく用いられるゴム製のものである。

入力電力は基本的に 1W で維持して、ガスの総流量はマスフローコントローラーにより 1.6ml/min で一定になる様にした。これは、この実験システムでは、総流量が多過ぎれば、反応室内の圧力が必要以上に高くなり、総流量が少なければ、マスフローコントローラーの制御能力以下でのガス流量を取り扱うことになるからである。CO₂, H₂, Ar の総流量に対するそれぞれの流量比はマスフローコントローラーにより任意に設定できるようにした。

●ガス検出システム

ここはガス検出システムを示している。ポンプ入力前のダイアフラム・バルブにより正確に反応室内の圧力を制御できる。実は、プラズマ反応が生じている反応室内の圧力は、少しでは有るが圧力計が設置されている計測地点での圧力と異なる(図 2-1)。反応室内の圧力は最初の実験システムでは正確に測定することが困難なので、反応室へガラス管を接続し(図 2-2)、反応領域を正確に測定できるようにした。結果として、ガス流量に依存しており、反応領域での圧力と図 2-1 で示される場所での圧力とでは、やはり少し異なっていた。具体的には、この実験条件下(流速 1.6ml/min、圧力 0.18Torr、電力 1W)では、二点間での圧力の差が 10%未満であった。それゆえ、実験では、反応領域を乱さない様に図 2-1 の反応室を用いて、なおかつ図 2-1 で示される場所の圧力をこの実験を通じて測定し記録した。

出力ガス中の炭化水素と CO の濃度については、反応室からコールド・トラップ(蒸留

水：0℃，500ml)を通じてガスクロマトグラフ(Yanaco G3810 Gas Chromatograph: GC)へと導いて測定した。メタノールやエタノールのような水溶性生成物を検出する為に、実験を6時間行った。一つのデータに関して再現性を考慮して5回以上の実験を行った。コールド・トラップの溶液はイオンクロマトグラフ(DIONEX, DX-100:アニオン・マイクロ・メンブラン・サプレッサー)を用いて分析した。GC測定には、二つのカラム(Molecular Sieve 5A と Porapak Q)を用いた。CO と H₂ は TCD(Thermal Conductivity Detector)を用いて分析し、有機化合物(CH₄, C₂H₄, C₂H₆)に関してはFID(Flame Ionization Detector)で分析した。出力ガスの流量は流量計により測定した。

実験は次の点に重点を置いて行った。

- (1) 混合ガス(CO₂ と H₂)比に関する反応依存性。
- (2) 電極材料(Cu, Fe, Ni)に関する反応依存性
- (3) 効率及び反応選択性改善(Cu電極でAr混入比、電力をパラメーターとする。)

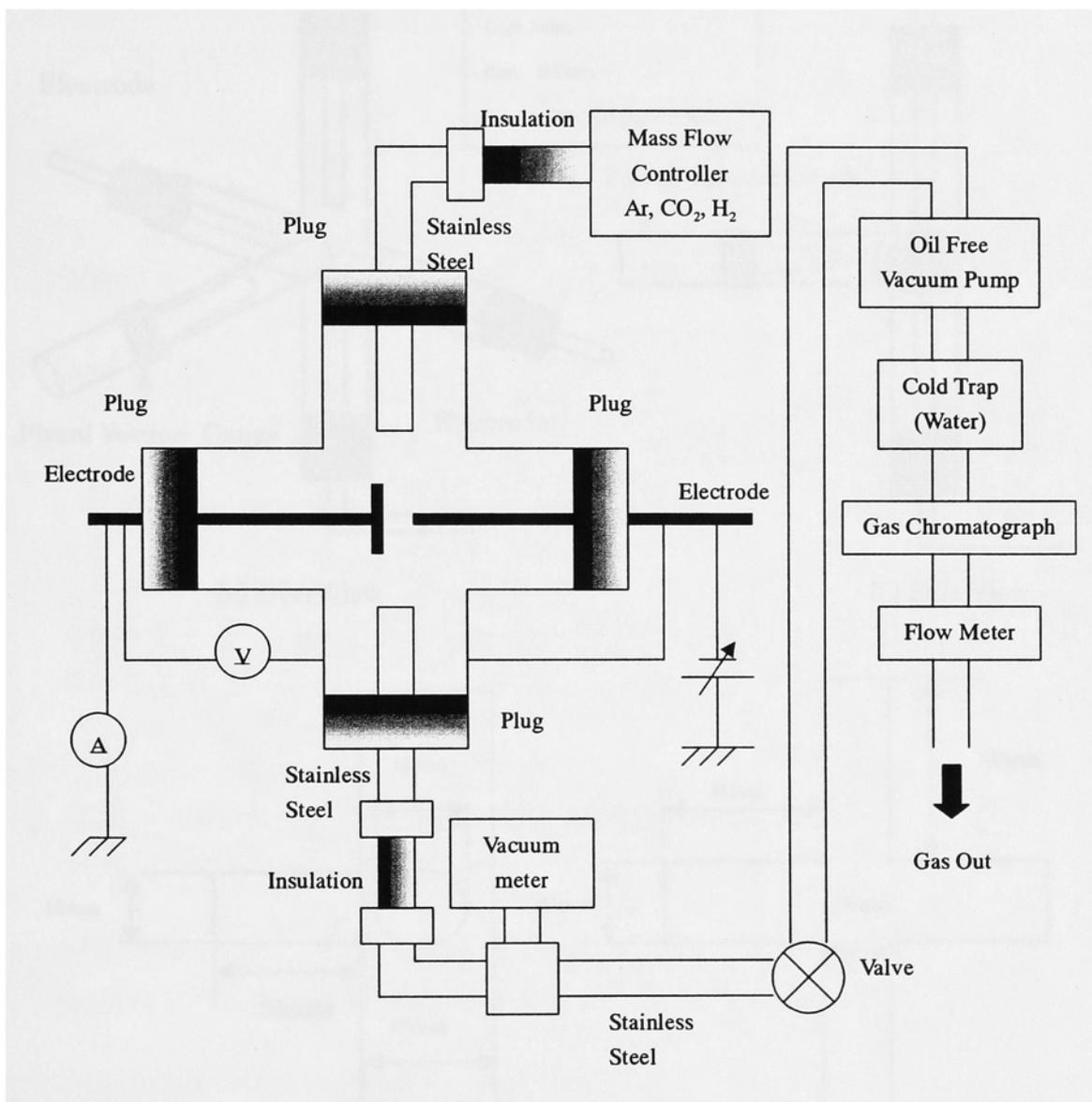


图 2-1 实验概略图

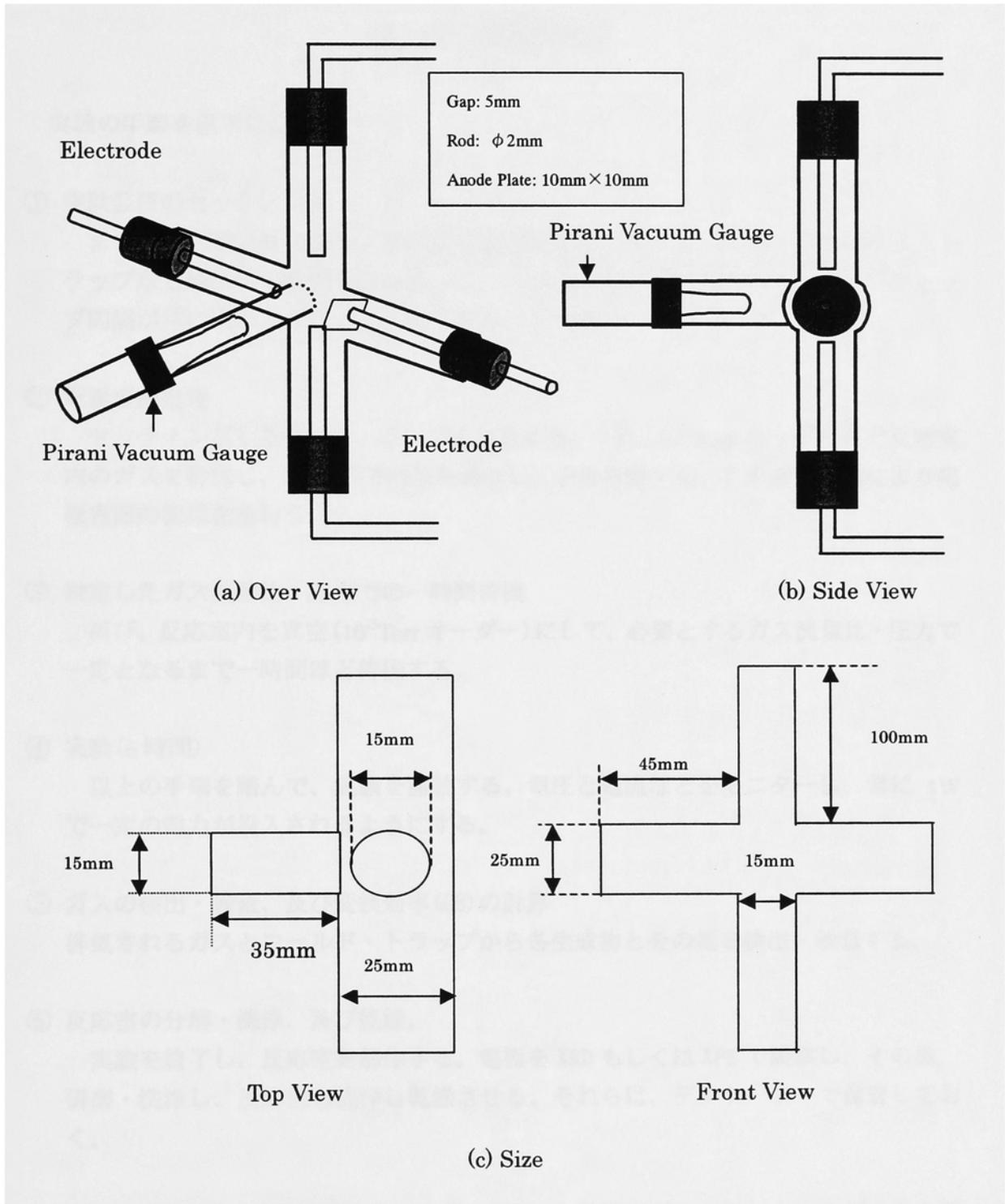


图 2-2 反应室概観

2-2 実験手順

実験の手順を以下に記す。

① 実験装置のセッティング

まず、電極の研磨・洗浄、及び反応室の組み立てを行う。同時に、コールド・トラップなど検出側の準備を進める。次に、電極が常に同じ位置で、なおかつギャップ間隔が常に同じように(5mm)セッティングする。

② 電極の前処理

セッティングした状態で、ポンプを始動する。一旦、 10^3 Torr オーダーまで反応室内のガスを排気し、Ar ガスで内部を満たし、予備放電する。この予備放電により電極表面の初期化を行う。

③ 設定したガス流量比・圧力での一時間待機

再び、反応室内を真空(10^3 Torr オーダー)にして、必要とするガス流量比・圧力で一定となるまで一時間ほど待機する。

④ 実験(6時間)

以上の手順を踏んで、実験を開始する。電圧と電流などをモニターし、常に 1W で一定の電力が投入されるようにする。

⑤ ガスの検出・検量、及び変換効率(CE)の計算

排気されるガスとコールド・トラップから各生成物とその量を検出・検量する。

⑥ 反応室の分解・洗浄、及び乾燥。

実験を終了し、反応室を解体する。電極を XRD もしくは XPS で観察し、その後、研磨・洗浄し、反応室も洗浄し乾燥させる。それらは、デシケーターで保管しておく。

以上で実験の 1 ターンが終了する。1 ターンで 12 時間ほどかかり、一つのデータを採るのに、再現性を考慮して 5 回以上の実験を行った。

第3章 変換効率(CE)の電極材料依存性

～ 各種金属電極の役割の探求 ～

3-1 変換効率(CE)の定義

プラズマ反応は Cu 電極(もしくは Fe, Ni 電極)間に DC 高電圧をかけて発生させた。本研究において定義される重要なパラメーターはある種の変換効率である。しかしながら、一般的に電気化学的分野において溶液系で用いられているファラデー効率は、ここでは適切でない。なぜなら、本研究では熱力学的電極電位により反応の計測ができる普通の電極反応よりも特別に高い電圧を用いているからである。それゆえ、CO₂から生成物への変換の目安として、出力生成物の流量と入力 CO₂の流量比として変換効率(Conversion Efficiency: CE)を定義した。生成物*i*に対する変換効率 CE_{*i*}(*i*は CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆を意味している。)は、次のように定義される。

$$CE_i = \frac{P_i \times 10^{-6} \times F_i}{1.6/(x+1)} \times 100 \quad (\%),$$

ここで、 P_i は生成物*i*の濃度を意味し単位は[ppm]、 F_i は生成物*i*を含む出力ガスの流量を、 x は入力ガスである H₂と CO₂の流量比を、 $1.6/(x+1)$ は全流量 1.6ml/min 中の CO₂流量を表わしている。

3-2 各種電極対による実験

電極材料(Cu, Fe, Ni)を変化させた時、それぞれの電極材料に対して水素流量比を変化させた実験を行った。これについて以下、述べる。

3-2-1 銅電極対での二酸化炭素の還元

表 3-1 に実験結果のデータを示す。ここでの実験データは再現性を得るために 5 回以上実験をおこなって得られたデータを、平均化して表わしている。各データに関して、GCにより各生成物濃度 P_i のデータ、図 2-1 に示される流量計により F_i のデータは得られる。これを元にグラフ化したものを図 3-1(a)に示す。これらのデータを上述において定義した CE の計算式に当てはめると CE が得られる。以下、このようにして CE を求め、CE のみをグラフ化して表わしている。

図 3-1 (b)に Cu 電極で H₂と CO₂の流量比を関数としてそれぞれの生成物に対する CE を示す。入力電力は、1W に維持し、圧力は 0.18Torr(約 25Pa)、総流量は 1.6ml/min で一

定とした。縦軸の左と右はそれぞれ、CO の CE と炭化水素の CE を表わしており、横軸は、H₂ と CO₂ の流量比を表わしている。二酸化炭素と水素の混合ガス中では、還元生成物として CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ が検出されたが、ガスが二酸化炭素のみのときは CO のみが検出された。この事から炭化水素の生成には H₂ ガスと CO₂ ガスが関与している事が示唆される。HCOOH や CH₃OH 等気相以外の生成物を検出する為に用いたコールド・トラップでは何も検出されなかった。図 3-1 から明らかなように、CO が主生成物である。CO は CO₂ のプラズマ分解により直接的に生成されるかもしれないという実験結果が、松丸ら¹⁸によって報告されている。本研究においても同様の反応が起こっている事が考えられる。そして、明らかに、炭化水素は H₂ と CO₂ の流量比が 3 を超えるとき効果的に形成された。

表 3-1 Cu 電極での実験から得られるデータ

x(H ₂ ratio)	P _{CO} [ppm]	P _{CH₄} [ppm]	P _{C₂H₄} [ppm]	P _{C₂H₆} [ppm]	F _{CO} [ml/min]	F _{hyd} [ml/min]
0	10700	0	0	0	12.5	14.0
1	7500	7.11	0.437	0.513	14	14.5
2	6020	23.6	1.77	0.893	15.5	14.5
3	5440	75.2	3.21	1.53	13.5	13.5
4	2880	71.7	2.51	1.4	13.5	12.5
5	3700	99.8	3.09	2.17	9.5	8

表 3-2 CE のデータ

H ₂ ratio	CO(%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)
0	8.36	0	0	0
1	13.1	0.0129	0.000792	0.00093
2	17.5	0.0642	0.00481	0.00243
3	18.4	0.254	0.0108	0.00516
4	12.2	0.28	0.0098	0.00547
5	13.2	0.299	0.00927	0.00651

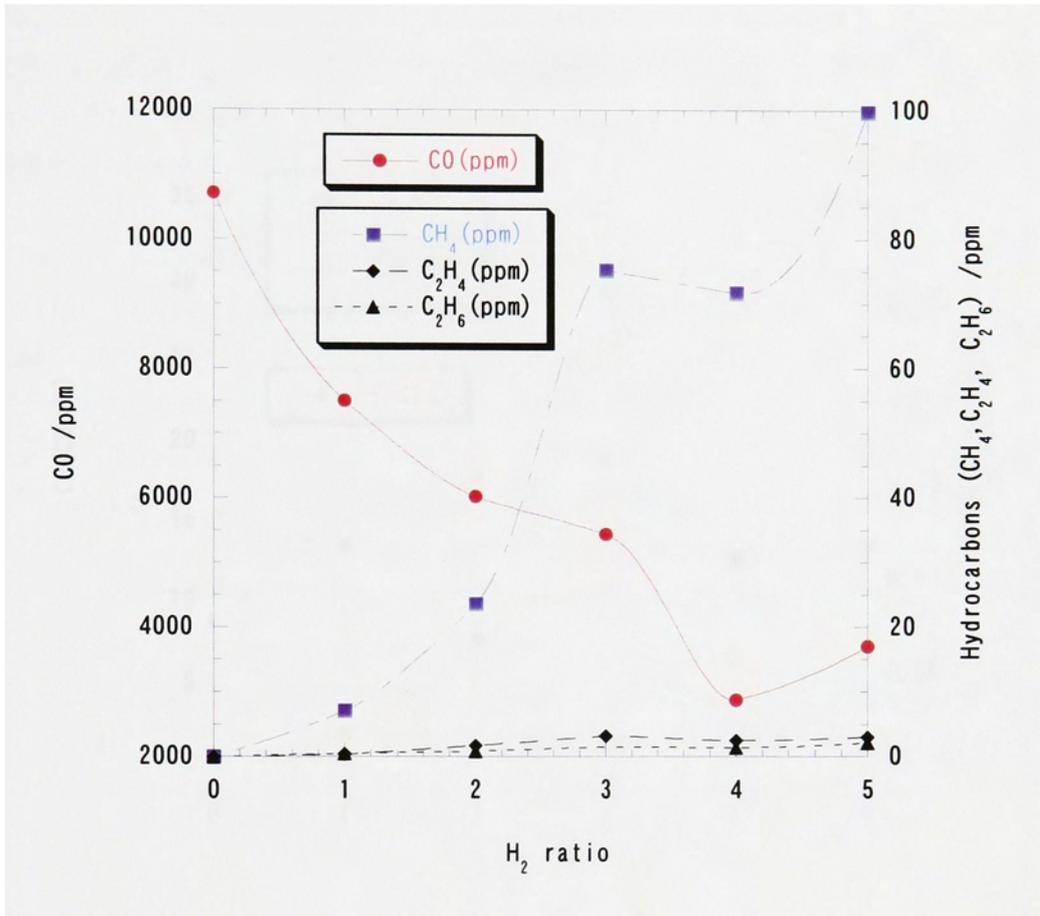


図 3-1(a) 生成物濃度の水素濃度依存性

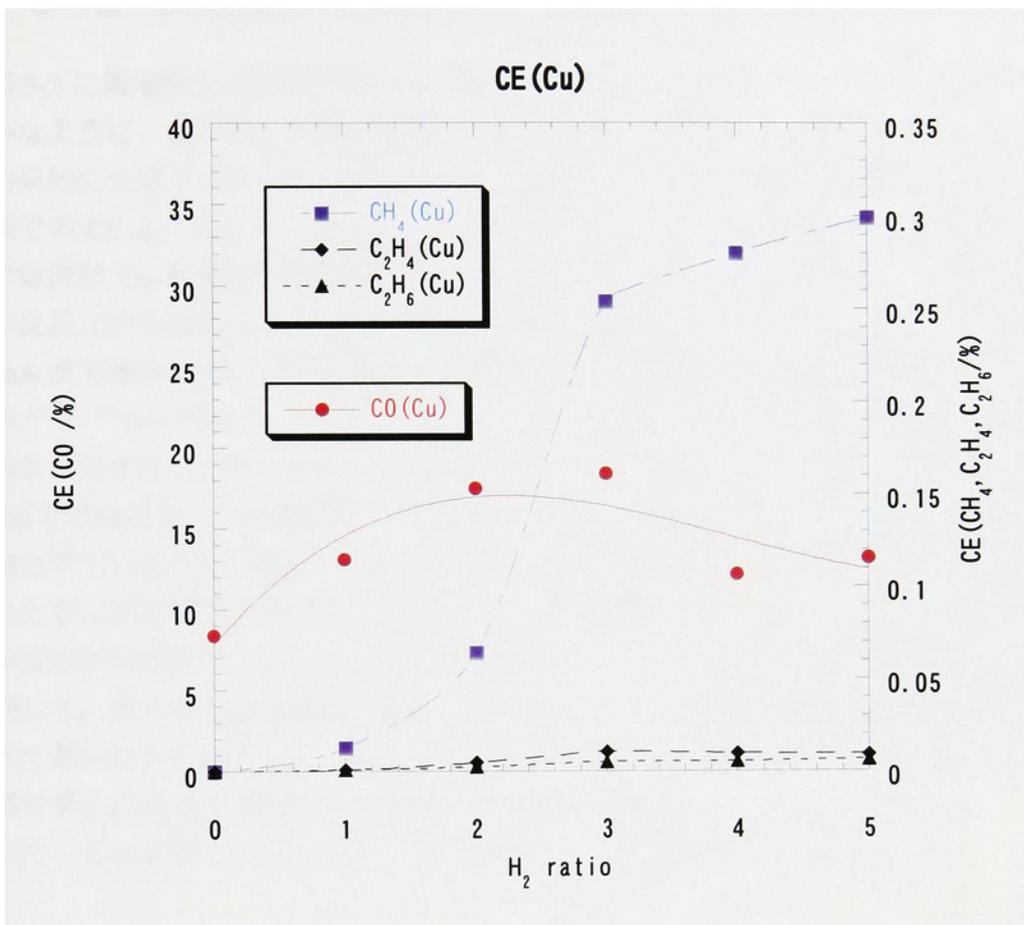


図 3-1(b) Cu 電極時の CE

3-2-2 鉄電極対での二酸化炭素の還元

図 3-2 に銅電極の場合と同じ実験条件で実験した時の Fe 電極に対する CE を示す。明らかなように、銅電極の場合と同様に、 H_2 と CO_2 の流量比が 3 を超えた時、炭化水素は効果的に生成された。図 3-2 を図 3-1(b)と比較すると、Fe 電極での CO の CE は Cu 電極での CE より高い事が分かる。入力直流電力を 1W で固定すると、Fe 電極でのプラズマ電流は Cu 電極での電流より 20%以内で大きかった。具体的には、Fe 電極では水素の流量比が増加すると共に 3 から 2.5mA まで減少する。一方、Cu 電極では 2.7 から 2.0mA まで減少した。この結果は、CO 形成は放電電流の増加と共に増えるという実験観察^{18, 33, 34}と一致する。前述のように、プラズマ電流は最大で 20%程度異なるが、炭化水素に対する CE は 2 倍以上で異なり(図 3-4 に示している。)、触媒的特性が Cu と Fe 間では異なるという仮定を立てる事が出来る。液相において、電極の触媒的特性が観察されている³⁵が、液相での結果と異なり、炭化水素が気相中の Fe 電極において生成された事は注意すべき点である。これにより、電極表面での反応と気相中でのプラズマ化学反応が同時に起こっている事が仮定される。また、 C_2H_4 の CE は Cu 電極のときと比較して、大きいことも確認できる。これは、CO の電極へのある種の親和性が Cu に比べて低いにもかかわらず、液相での反応³²のように、吸着した CO が CH_4 への変化で脱離せず、 C_2H_4 まで進行したと仮定する事が出来る。

また、この実験でもコールド・トラップからは何も検出されなかった。

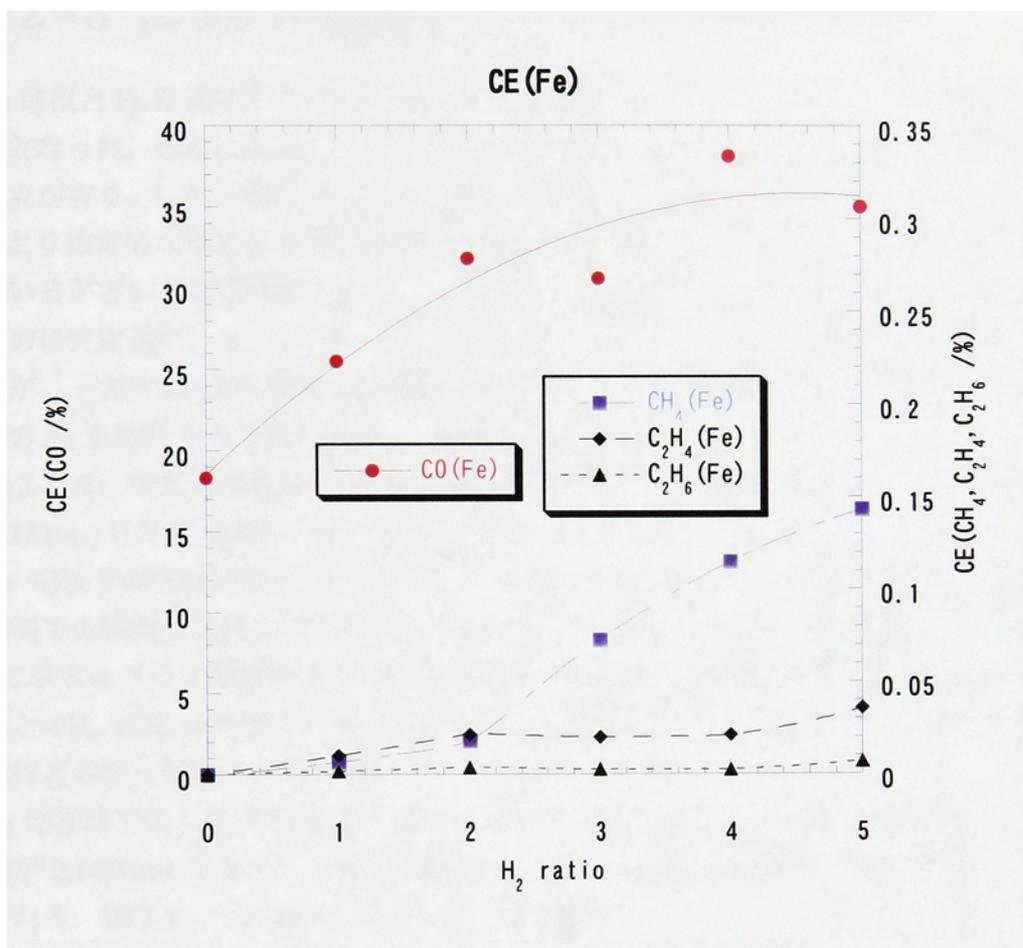


図 3-2 Fe 電極時の CE

3-2-3 ニッケル電極対での二酸化炭素の還元

Cu 電極と Fe 電極における同じ実験条件下での結果は、それぞれに非常に特徴のあるものとなった。これにより、プラズマ中においても、液相における金属表面化学に類似した点があり、しかも気相プラズマ化学も同時に進行している事が示唆された。これらを、より確定的な事にする為に他の金属電極で実験を行う事にした。そこで、どの金属を用いるかという事が問題となる。元々、Cu 電極と Fe 電極を使用した経緯として、液相での研究を基にしている。第 1 章 序論で述べたように、Cu では、炭化水素(特に CH₄)生成が、一方で Fe は水素発生が主要な反応として確認されている。そこで、Fe と同じⅧ族の Ni を比較する電極材料として採用した。

図 3-3 は、他の電極材料での実験と同じ実験条件下(総流量 1.6ml/min、電力 1 W、圧力 0.18Torr)での Ni 電極に対する CE を示している。

Cu 電極での実験結果と比較すると、CO の生成に関しては同程度の効率だった。Ni 電極間での電流変化は水素流量比が増加すると 2.5 から 2.0mA へと減少した。これは表 3-3 に示すように銅電極間での場合とほぼ同じ傾向である。Cu 電極では流量比が 3 を超えると CH₄, C₂H₄ が増加するのに伴って CO の効率が低下したのに対して、Ni 電極ではそれほどの変化は見られていない。

Fe 電極間ではプラズマ電流が 3.0-2.5mA であったのに対し、Ni 電極間ではプラズマ電流が 2.5-2.0mA であり、上述の議論から、CO の生成は Ni 電極では減少することが予想される。図 3-2 と 3-3 は明らかにこの予想を裏付けている。ところが、メタンに関しては両者でほぼ等しく、CO₂ の炭化水素化に対する触媒的作用が相似したものであることが示唆される。

この実験においても、コールド・トラップからは、何も検出されなかった。

表 3-3 電極材料による電流変化(1 W, 0.18Torr)

	Cu	Fe	Ni
電流変化(mA)	2.7 - 2.0	3.0 - 2.5	2.5 - 2.0

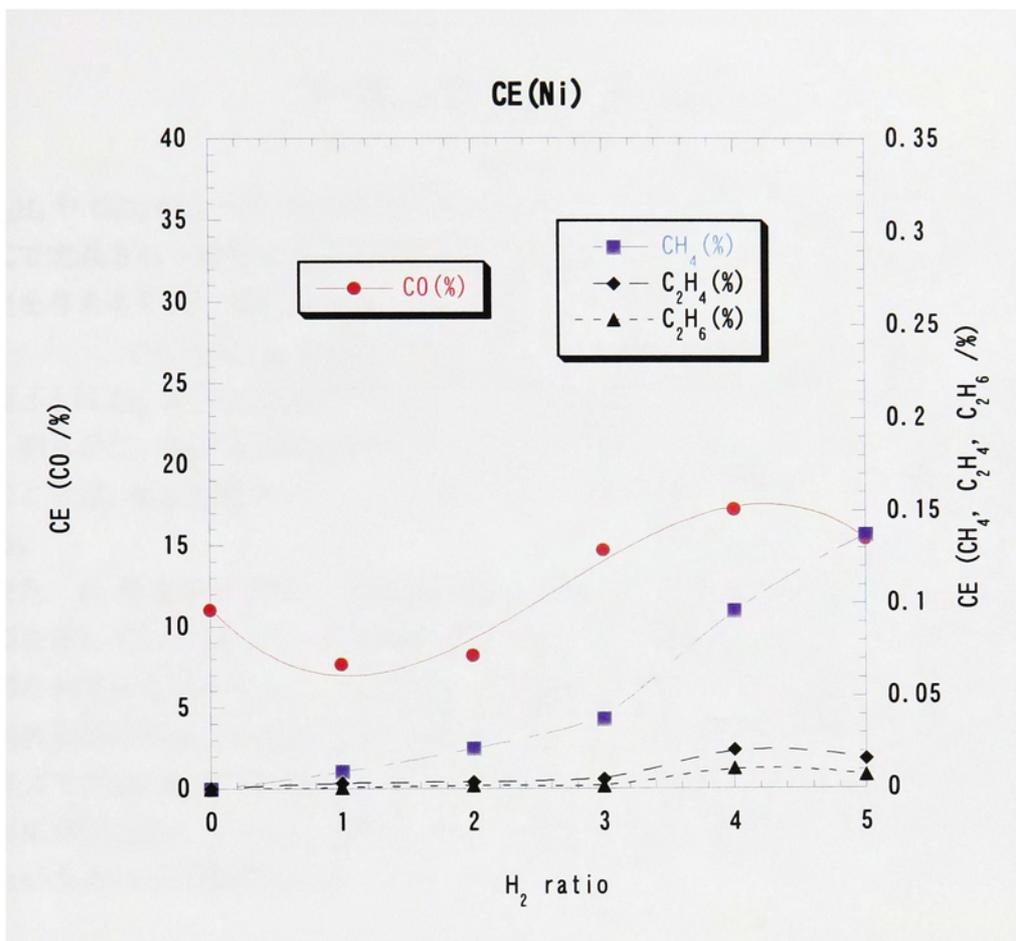


図 3-3 Ni 電極時の CE

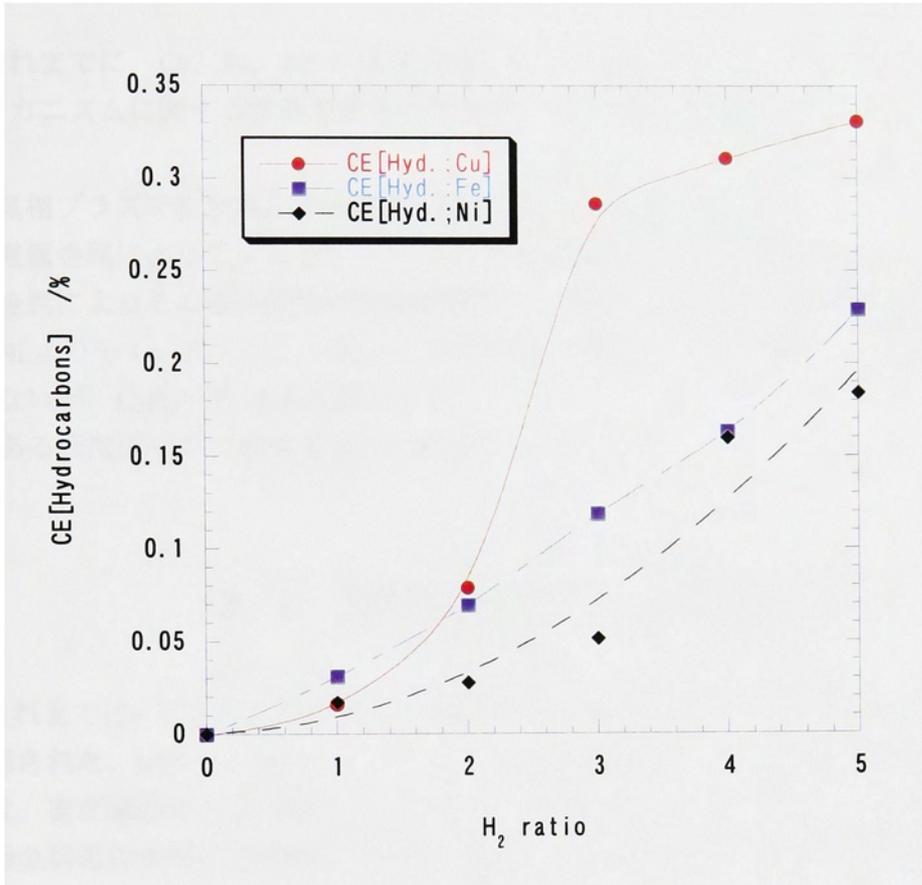
3-3 CE[Hydrocarbons]

C₂H₄ や C₂H₆ のように合成された生成物には、炭素原子が 2 個含まれているので、次の式で定義される炭化水素変換効率の総量 (CE[Hydrocarbons]) は、炭化水素化の効率の目安を与えるか知る事が出来る。

$$CE [\text{hydrocarbons}] = CE(\text{CH}_4) + 2 \times CE(\text{C}_2\text{H}_4) + 2 \times CE(\text{C}_2\text{H}_6).$$

図 3-4 は Cu, Fe, Ni 電極に対する CE[Hydrocarbons] についてまとめたものを示している。明らかに、銅電極は他の電極よりも炭化水素の形成において、より効果的である。このことは、電極材料がプラズマ反応中でさえもある役割を果たしている事を示唆している。

また、Fe 電極と Ni 電極での実験結果は、ほぼ同じ程度で同様な CE[Hydrocarbons] の伸びを示している。Fe よりも電流が少なく Cu と同程度の Ni において Fe 同様の結果が得られている事から Fe と Ni では、主に気相プラズマ中での反応と一部の C₂H₄ への金属表面反応が起こっている事が考えられる。つまり、電極表面の反応よりも気相でのプラズマ反応が支配的であると考えられる。これらの結果から、電極材料によって表面の反応が支配的になったり、気相プラズマ中での反応が支配的になったりしているのではないかという推測が出来る。



☒ 3-4 CE[Hydrocarbons]

3-4 反応メカニズムの推測

これまでに、Cu, Fe, Ni の電極材料において検討を行い、それらからいくつかの反応メカニズムに関する推測が得られたので、この節で要約することにする。

- 気相プラズマ化学反応と金属表面化学反応が同時に進行している。
- 電極金属によって気相プラズマ化学や金属表面化学が支配的になる。
- 金属によりその表面的触媒効果は異なる。例えば、CO から電極への親和性は Fe と Ni よりも Cu が高く、CH₄ への触媒作用が高い。一方、Fe と Ni では Cu ほどではないが、C₂H₄ への触媒作用が高い。
- ある程度溶液系での結果と同じ事が考えられる。

3-5 異種電極対による実験結果

これまでに、プラズマ中であっても電極材料により反応生成物の違いが存在する事が確認された。しかし、カソード、アノードでの反応がどのように関与しているかについては、まだ議論が不十分である。そこで、電極のカソードとアノードの役割を知る為、各種金属電極を用いて実験を行ったので、これについて述べる。用いた電極は Cu、Fe、Ni の 3 種類である。これらをそれぞれ組み合わせて実験を行ったので、以下にその結果を記す。

3-5-1 銅-鉄電極対

図 3-5、3-6 に電極に Cu と Fe を用いた結果を示す。それぞれ、Cu がカソードの場合、Fe がカソードの場合を示している。実験条件は、これまでと同様で、総流量 1.6ml/min、電力 1 W、圧力 0.18Torr である。電流変化は表 3-4 に示す通りであった。いずれも、水素濃度比が多くなると電流が減少する傾向にあった。

表 3-4 各種電極でのプラズマ電流

	Cu	Fe	Cu cathode	Fe cathode
電流変化(mA)	2.7 - 2.0	3.0 - 2.5	2.8 - 2.1	2.8 - 2.5

Cu がカソードの場合(図 3-5)、 CH_4 の CE が最高で 0.5% を超えて生成されている。全体的に炭化水素の CE が高く、CO もかなり効果的に生成されている。電極が Cu だけで構成されている時よりも CE が高いところも特徴的である。これは表 3 から分かるように、電流が関与している事が考えられる。

Fe がカソードの場合(図 3-6)、図 3-5 に比べて、 CH_4 の CE は低い。一方で、 C_2H_4 の CE は高い事が見て取れる。

以上の比較に加えて、それぞれ図 3-1, 3-2 と比べると、Cu がカソードの場合は Cu 電極における実験結果との類似点が多く、Fe がカソードの場合は、Fe 電極における実験結果との類似点が多い事が分かる。また、それぞれの実験データから CE[Hydrocarbons] を求めて、Cu 電極対と Fe 電極対での CE[Hydrocarbons] のデータと比較すると、図 3-7 になる。この図からも、それぞれカソードに使用した電極材料の傾向が同様になった事が分かる。

これらの事から CO_2 と H_2 からの CH_4 と C_2H_4 の生成はカソードが密接に関与している事が示唆される。カソードではまさしく電子移動反応、即ち、還元反応が起こっている証拠で、中間生成物の電極との親和性の違いが反応生成物の違い、従って、触媒作用の違いに関係している事を如実に示している。一方、CO の生成には電極の組み合わせの違いは見られず、CO がプラズマ中での分解で生成されるとした先の仮定を裏付けている。

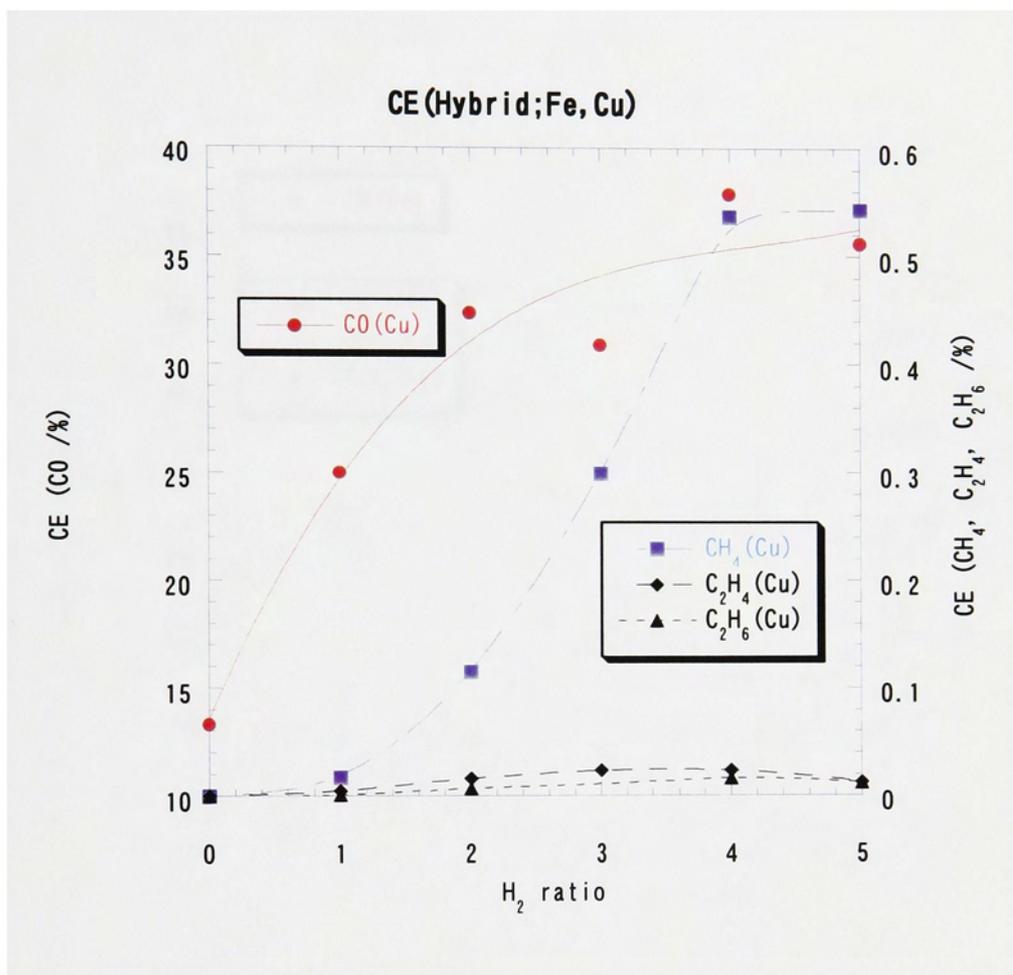


図 3-5 Cu-Fe 電極対での CE(カソード : Cu)

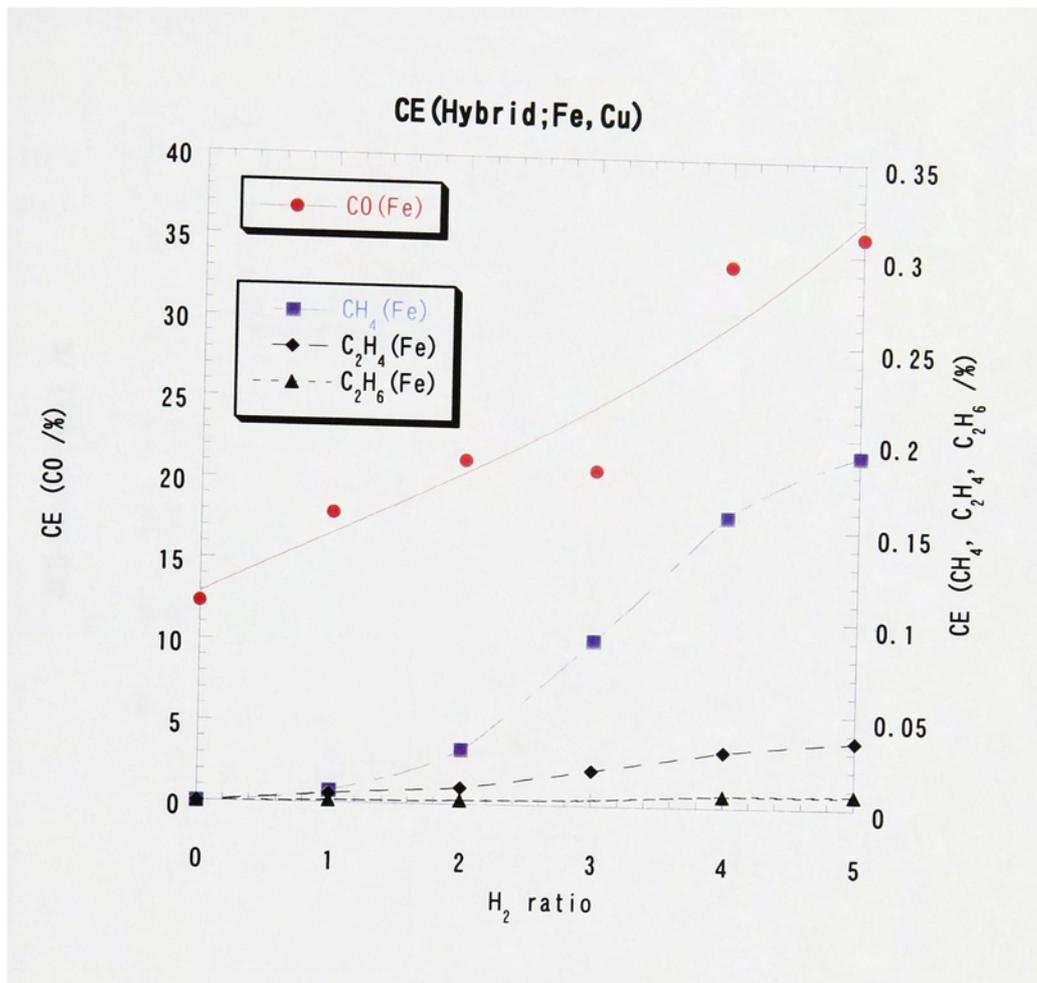


図 3-6 Cu-Fe 電極対での CE(カソード : Fe)

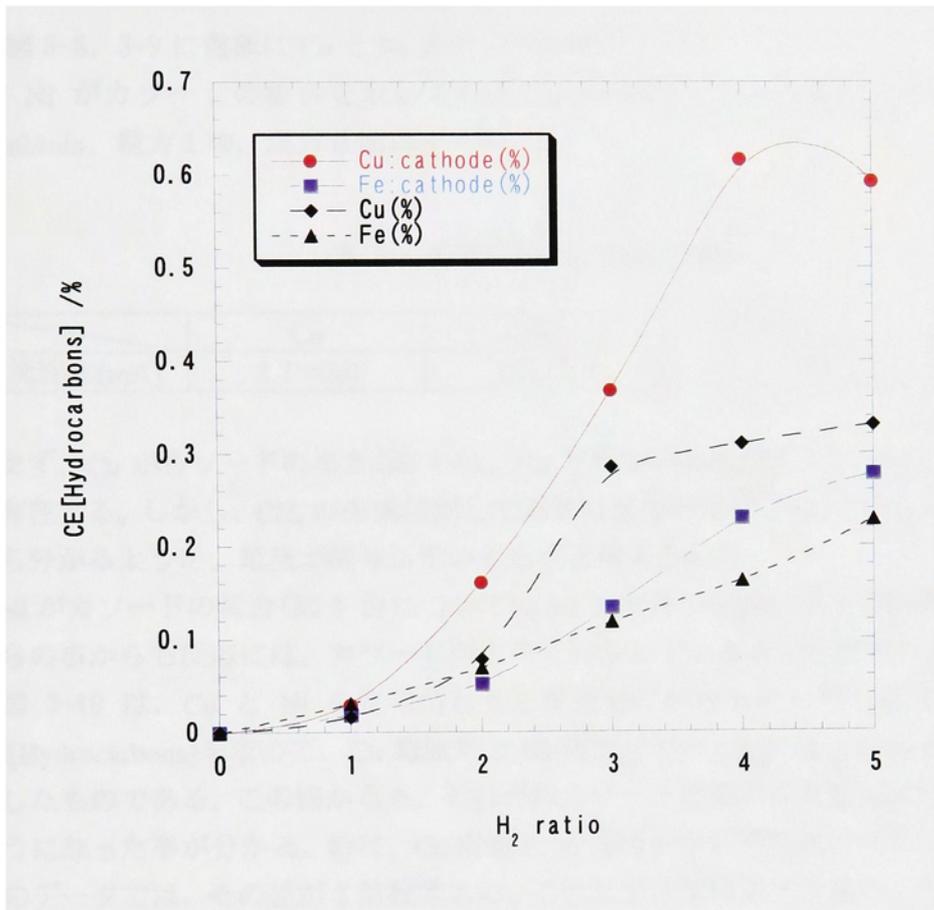


図 3-7 Cu 及び Fe 電極を用いた時の CE[Hydrocarbons]

3-5-2 銅-ニッケル電極対

図 3-8、3-9 に電極に Cu と Ni を用いた結果を示す。それぞれ、Cu がカソードの場合、Ni がカソードの場合を示している。実験条件は、これまでと同様で、総流量 1.6ml/min、電力 1 W、圧力 0.18Torr である。

表 3-5 各種電極でのプラズマ電流

	Cu	Ni	Cu cathode	Ni cathode
電流変化(mA)	2.7-2.0	2.5-2.0	2.1-1.2	2.3-2.0

まず、Cu がカソードの場合(図 3-8)、Cu 電極対の実験結果(図 3-1)との類似点が多く存在する。しかし、CH₄の生成に関して前者は後者のほぼ半分である。これは、表 3-5 から分かるように、電流が関与しているものと考えられる。

Ni がカソードの場合(図 3-9)については Ni 電極対の実験結果との類似点が多い。これらの事からも反応には、カソードが大きく関与している事が示唆される。

図 3-10 は、Cu と Ni を組み合わせた電極対におけるそれぞれの実験データから CE[Hydrocarbons]を求めて、Cu 電極対と Ni 電極対での CE[Hydrocarbons]のデータと比較したものである。この図からも、それぞれカソードに使用した電極材料の傾向が同じようになった事が分かる。特に、Cu 電極と Ni 電極がそれぞれカソードになっているときのデータでは、その差が 2 倍程度ある。これは単体電極対での違いとの類似点といえる。

これらの結果も、前節同様、CE はある程度電極材料に依存しており、炭化水素化はカソードと密接な関係がある事を示唆している。

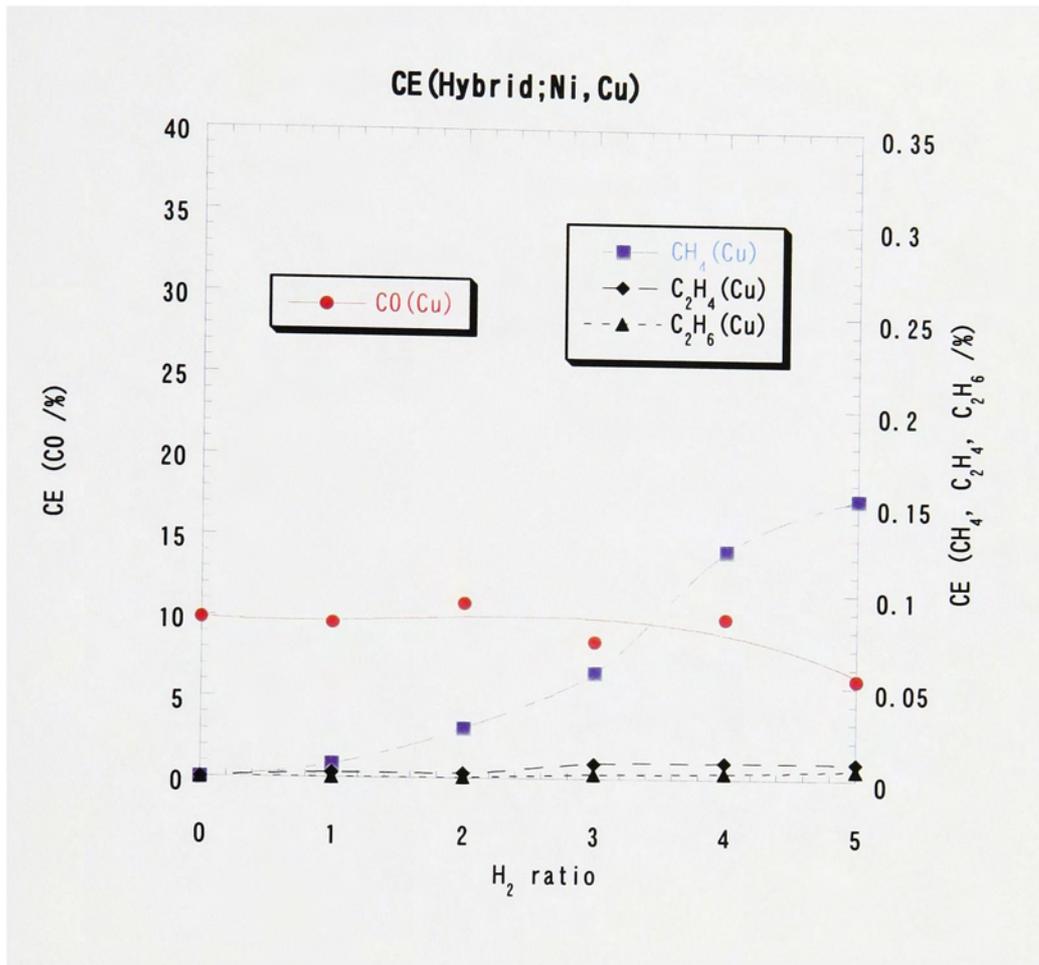


図 3-8 Ni-Cu 電極対での CE(カソード : Cu)

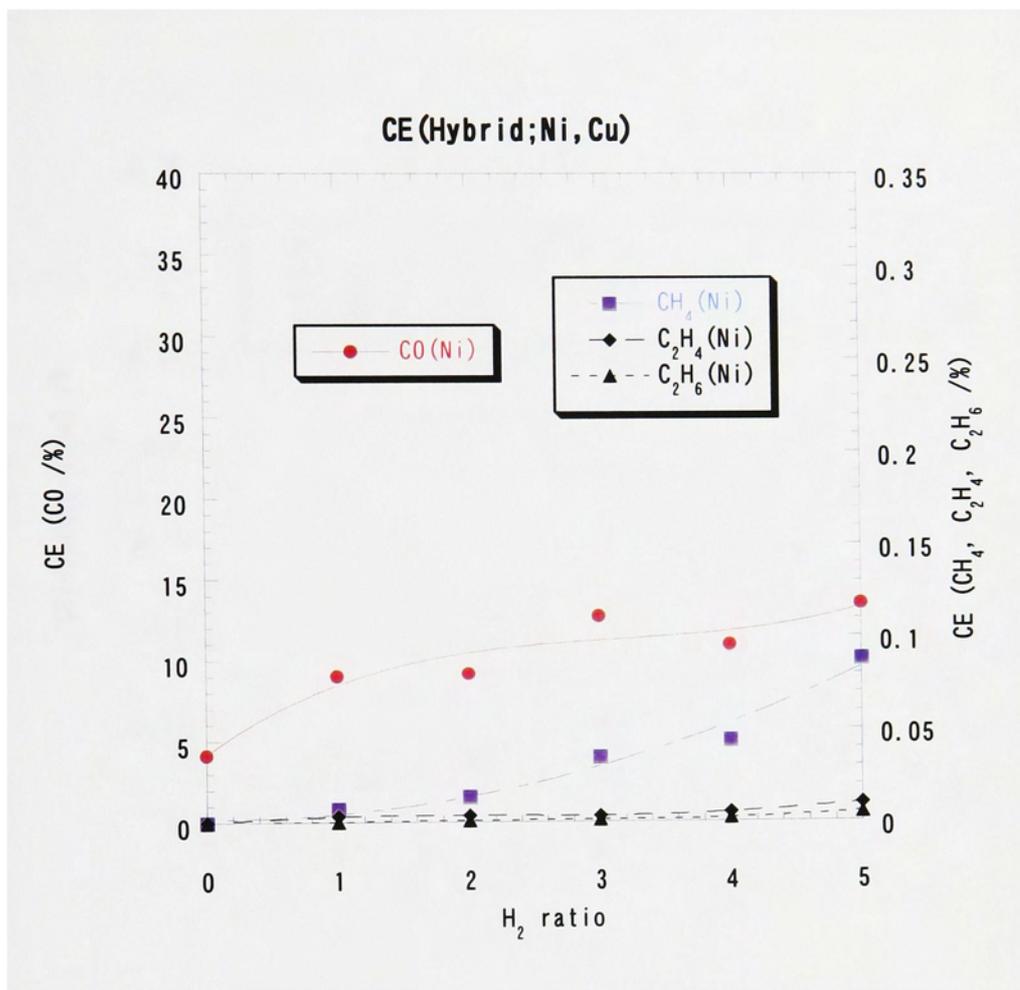


図 3-9 Ni-Cu 電極対での CE(カソード : Ni)

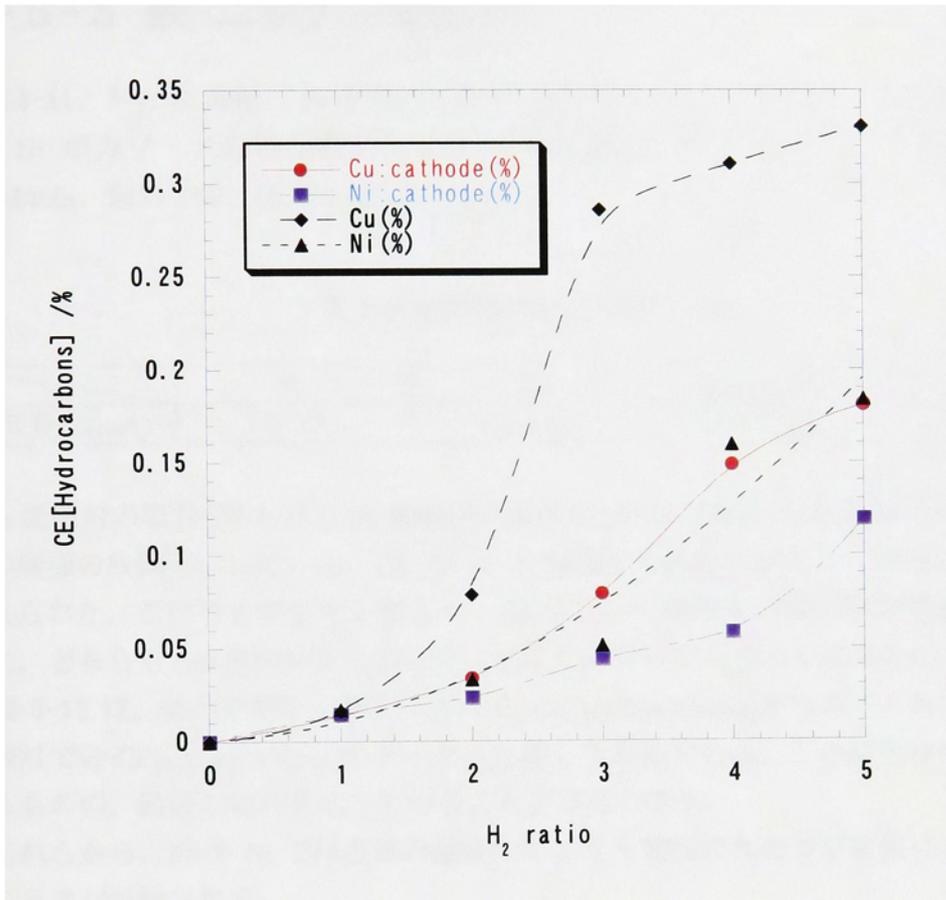


図 3-10 Cu 及び Ni 電極を用いた時の CE[Hydrocarbons]

3-5-3 鉄-ニッケル電極対

図 3-11、3-12 に電極に Fe と Ni を用いた結果を示す。それぞれ、Fe がカソードの場合、Ni がカソードの場合を示している。実験条件は、これまでと同様で、総流量 1.6ml/min、電力 1 W、圧力 0.18Torr である。

表 3-6 各種電極でのプラズマ電流

	Fe	Ni	Fe cathode	Ni cathode
電流変化(mA)	3.0-2.5	2.5-2.0	2.1-1.8	2.4-2.1

Fe 電極対の場合(図 3-2)と Ni 電極対の場合(図 3-3)では、CE の数値の違いは有るものの同様の傾向を示していた。CE の違いも電流変化の違いが大きく関与している事が考えられた。この事を踏まえて図 3-11, 12 について観察すれば、単体電極対と同じように、どちらも CO 生成や炭化水素化に関して同様の傾向を示す結果となった。

図 3-13 は、それぞれの実験データから CE[Hydrocarbons]を求めて、Fe 電極対と Ni 電極対での CE[Hydrocarbons]のデータと比較したものである。この図からも、数値は異なるものの、同様の傾向を示していることが確認できる。

これらから、Fe や Ni では金属の触媒作用よりも電流の大きさが密接に CE と関係してくる事が示唆される。

また、これまでの異種電極対による研究から、カソードとアノードの役割をまとめると、次の通りである。

● カソードの役割

変換効率(CE)においてカソード電極材料の特徴が出てきたこれまでの結果から、生成物の反応に寄与しているのは、カソード電極表面の触媒的作用であると考えられる。

● アノードの役割

表 3-4~6 までの実験結果により、アノード電極材料の放電電流の特性は、同種電極対の実験結果同様、Fe > Cu > Ni の順に放電電流が流れていることが分かる。このことからアノードの電極材料が電流の大きさに影響を及ぼしているのではないかと考えられる。

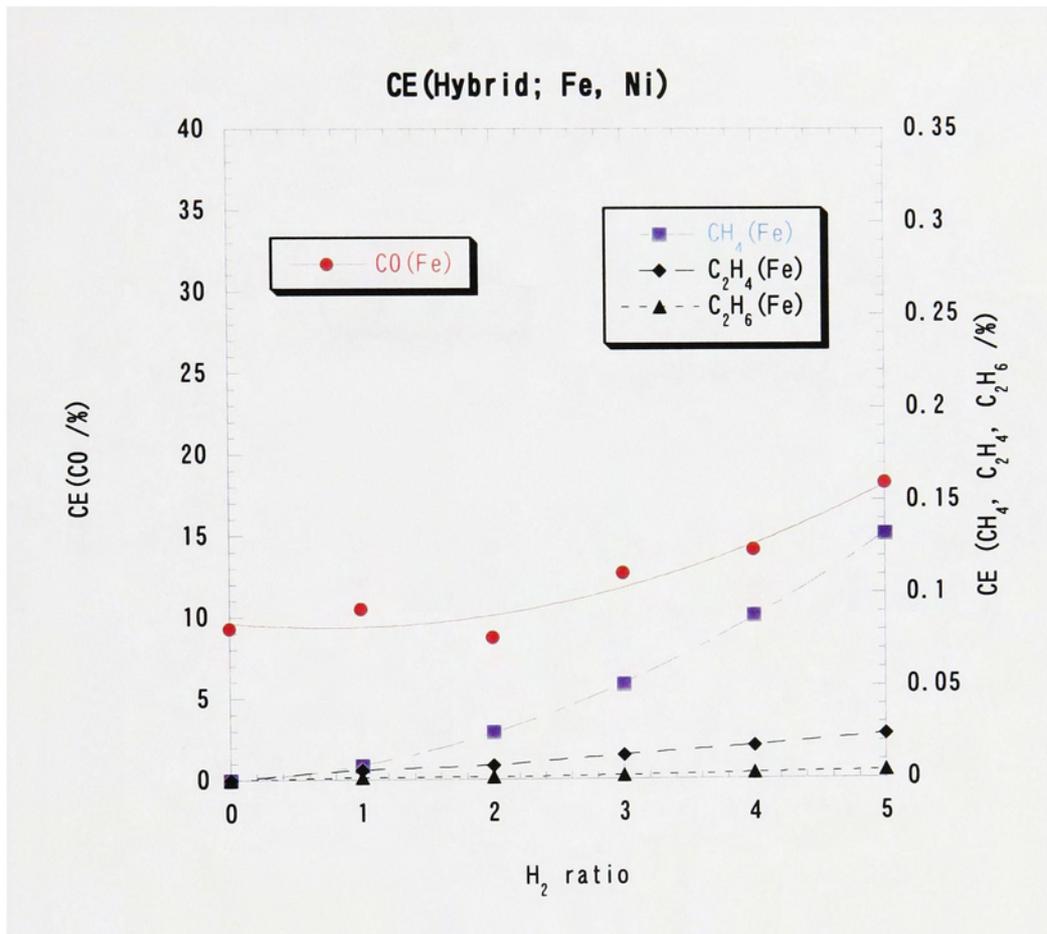


図 3-11 Fe-Ni 電極対での CE(カソード : Fe)

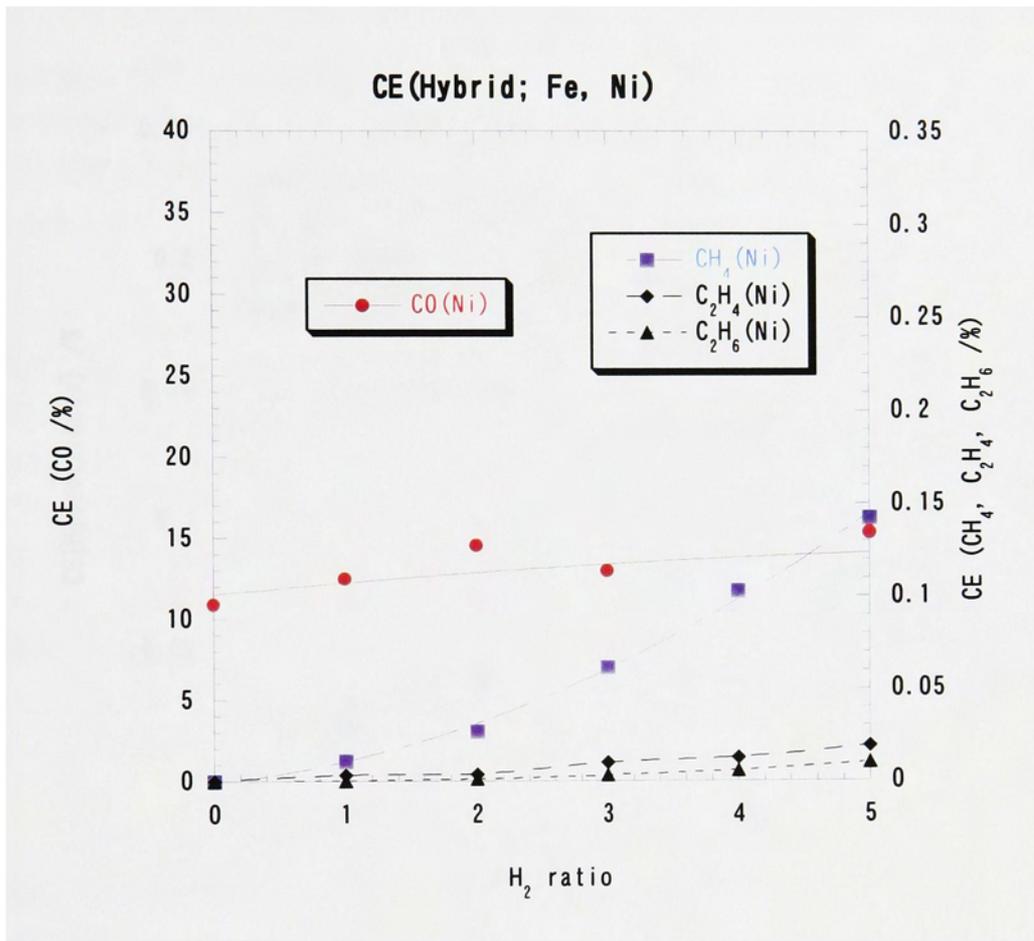


図 3-12 Fe-Ni 電極対での CE(カソード : Ni)

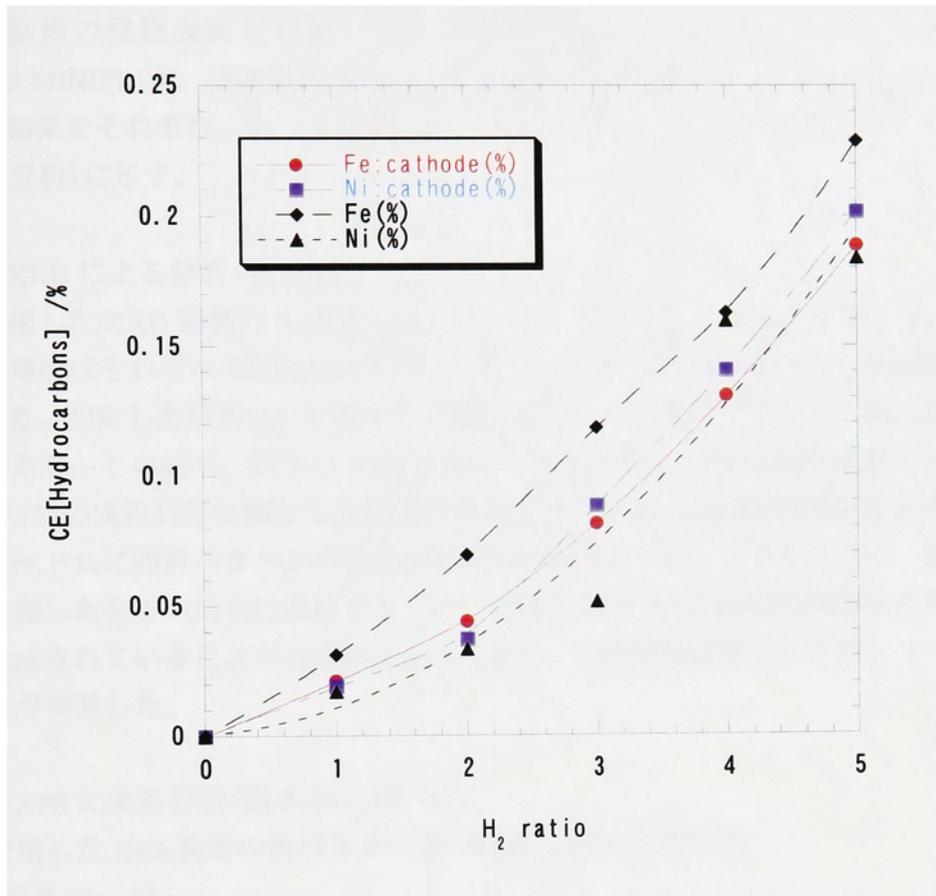


図 3-13 Fe 及び Ni 電極を用いた時の CE[Hydrocarbons]

3-6 電極表面の調査

実験後の電極表面に付着している物質を調査するために、X線回折分析装置(XRD:MINIFREX, 理学株式会社)とX線光電子分光法装置(XPS:JPS-90)を用いた。この結果をそれぞれ、図3-14(XRD)、3-15(カソードのXPS分析)、3-16(アノードのXPS分析)に示す。

(1) XRDによる分析(図3-14)

使用したXRD装置のX線源には、ローターフレックス型のCuK α を用いた。管電圧と管電流はそれぞれ30kV, 10mAで、X線フィルターにはNiを用い、走査速度2°で測定した。測定した試料は、それぞれ実験前のカソード電極、アノード電極と実験後の電極である。その結果、図3-14が得られた。この図では、Cu電極の場合だけを示しているが、他の実験試料に関しても同様な結果が得られた。実験前と実験後では、カソード、アノード共に回折パターンの変化が無いことが分かった。しかしながら、実験後の水素を添加した全ての場合におけるアノード電極の場合、明らかに電極表面に黒鉛状の薄膜が生成されていることが視認出来ることから、この薄膜はサブミクロンオーダーであることが判明した。

(2) XPSによる分析(図3-15, 16, 17)

使用したXPS装置の各パラメーターは以下の通りである。

● 図3-15, 16

Mg

V_x = 10.0 [kV], I_x = 5.0 [mA], E_s = 50 [eV],

B. E

SV = 1000.0 [eV], SW = 1.00 [eV], DP = 1000[pt], SI = 100 [mS], DM = 33928

● 図3-17

Mg

V_x = 10.0 [kV], I_x = 5.0 [mA], E_s = 50 [eV],

B. E

SV1 = 294.0 [eV], SW1 = 0.10 [eV], DP1 = 200[pt], SI1 = 100 [mS], DM1 = 6576

図3-15では、カソード表面を調査した結果であるが、パターンは実験前と実験後では変わらなかった。また、CO₂のみでの実験後のアノードもこの図と同様に、実験前と何ら変化はなかった。加えて、各電極材料においても同様の結果となった。このことから、

電極表面には、グラファイトなどのような薄膜は形成されていなかったことが分かった。一方、水素添加時でのアノードの調査結果を図 3-16 に示す。この結果、280[eV]近辺で実験後ではピークが見受けられる。このピークを更に拡大した結果が、図 3-17 である。この事から、このピークは、284.5[eV]に存在し、C 1s(グラファイト)の結合エネルギーである 284.3[eV]と合致するので、この薄膜はグラファイトであることが判明した。

以上の結果から、水素を添加した混合ガスの場合にのみ、アノード電極表面にサブミクロンオーダーのグラファイト薄膜が形成されることが分かった。

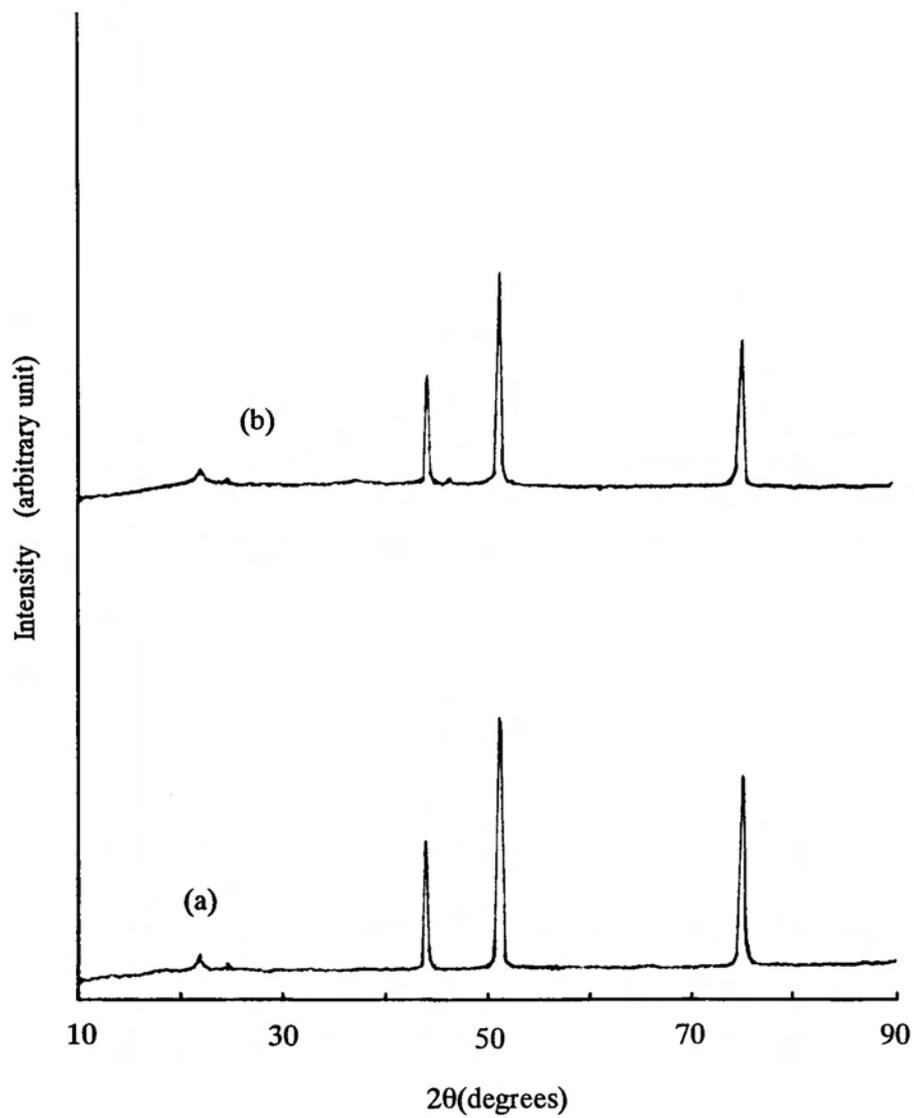


図 3-14 XRD による電極の調査(カソード、アノード)

(a:実験前 ,b:実験後, Cu 電極)

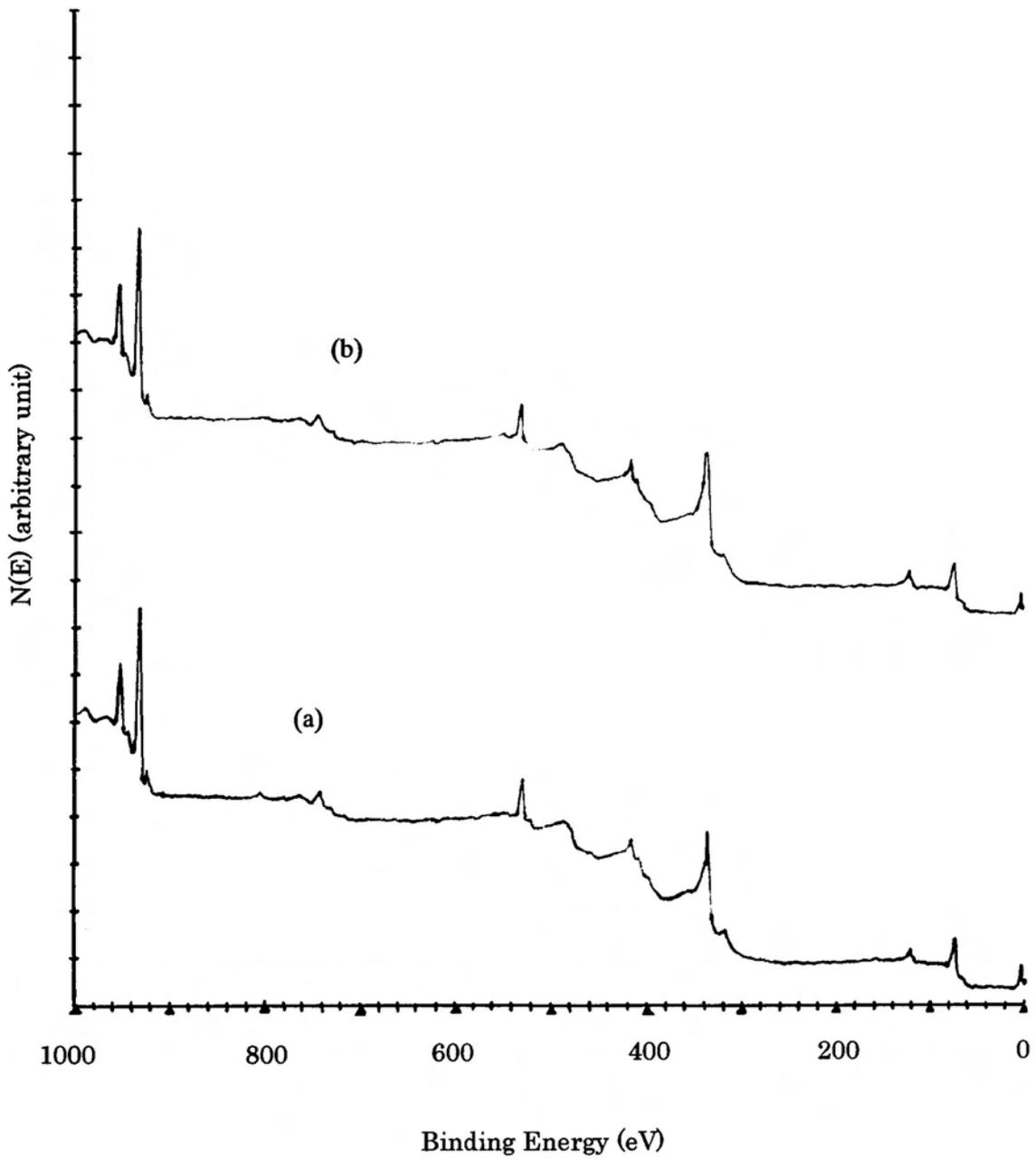


図 3-15 XPS による電極調査(Cu:カソード)

(a:実験前 ,b:実験後)

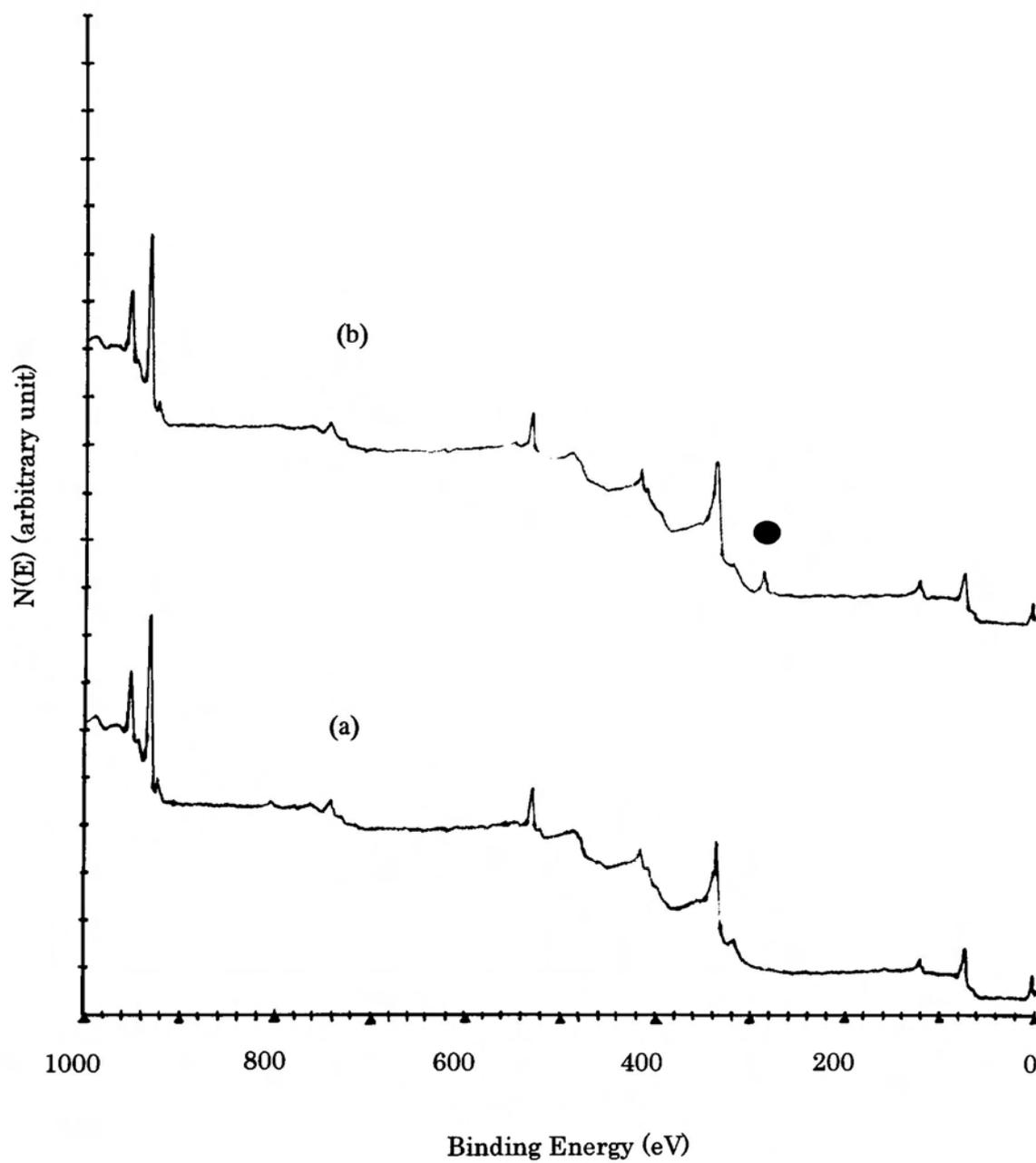


図 3-16 XPS による電極調査(Cu:アノード)

(a:実験前 ,b:実験後)

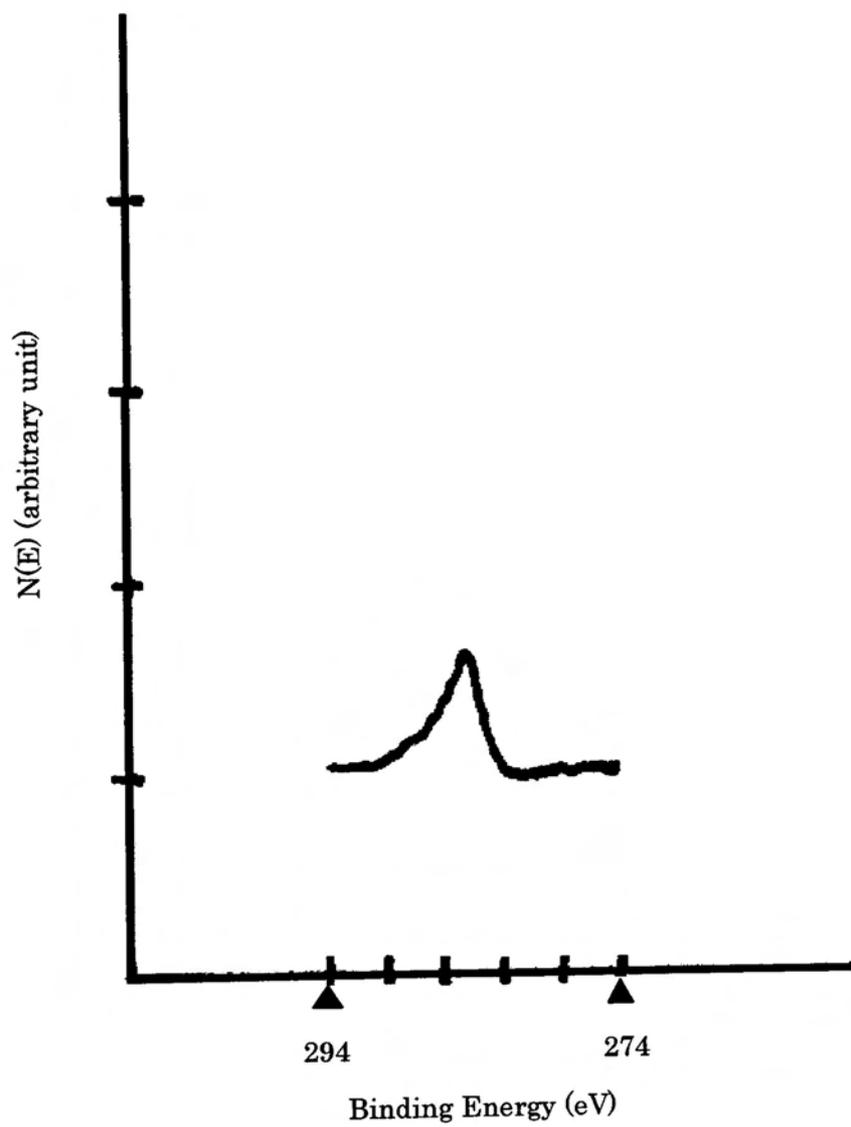


图 3-17 扩大图

3-7 まとめ

以上の実験事実を要約すると以下ようになる。

(1) 液相を気相に代えたプラズマ反応でも電極の違いによる還元生成物の違いが確認された。CO₂に対するH₂の濃度比が3を超えるとCH₄, C₂H₄, C₂H₆等の炭化水素の生成が急増した。しかも電極材料によって大きく変わることから、電極表面でのCO₂とH₂の反応が電子移動を介して(還元反応)起きている事が示唆される。

(2) COの生成はFe電極で最も効率が良かったが、これは、電極間を流れる電流値に関係しており、気相中でのCO₂の分解が支配的であることが示唆される。

(3) Cu電極は水溶液系と同様、CH₄, C₂H₄等の炭化水素を触媒的に合成した。一方、水溶液系では生成の見られなかった炭化水素がFeやNi電極で生成できた。これは当初の予想通り、反応種が励起状態になり、電極との親和性を増す為と思われる。

(4) カソードとアノードの役割を調べる為、Cu, Fe, Niを組み合わせた系を調べた。反応生成物はカソード電極に密接に関係していることが判明し、ここでも電極からの電子移動による還元反応が確実に起きていることが確認された。

(5) Cu(カソード)-Fe(アノード)で、異常に大きなCH₄生成が観測され、反応の選択性を探る上で貴重な結果が得られた。

(6) これまでの実験を通じて、H₂とCO₂の混合ガス中でプラズマを発生させた場合にだけ、黒い薄膜で覆われているアノード表面が確認された。この堆積層について、まず、XRDによって分析したが、黒い薄膜の回折情報が得られなかった。その為、XPS分析を実施し、グラファイトであると判別された。この事から、サブミクロン以下の厚さしかもたない薄膜状グラファイトである事も分かった。これは電極表面での反応を考慮する上で、注意すべき点の一つである。

(7) カソードとアノードの役割をまとめると、生成物の生成に関連しているのはカソード電極材料であり、アノード電極材料は放電電流の大きさに影響を及ぼしていると考えられる。

第4章 銅電極における反応選択性改善法

これまでに、反応メカニズムの解明を目的として様々な検討を行ってきた。これまでの結果から、水素流量比が3を超える時、炭化水素が効果的に生成される事も確認された。これらの知見から、この章では効率の改善を目的として、変換効率のプラズマ投入電力依存性とガス中の Ar の役割を調べた。

4-1 電力依存性

水素流量比(ガス混合比)を3:1で固定し、電力を1W, 3W, 5Wと変化させた時のCEの変化を調べた。その他の実験条件はこれまでと同じく、総流量1.6ml/mA、圧力0.18Torrとした。その結果を図4-1に示す。

投入電力の増加に比例して、炭化水素の生成が単調に増加している。電力の増加は電流増加が主因であり、反応電流の増加が生成物の増加に関係していることも分かる。

変換効率を単位電力当たりで示したのが、図4-2である。変換効率は共に1Wをピークに減少傾向に有り、電力の増加が必ずしも効率改善にはつながらないことがわかる。これは、反応種や中間生成物の電極への物理吸着や化学吸着が変化するためと思われる。

図4-2において、電力増加に伴ってCOは減少傾向に、一方で炭化水素(主にCH₄)は一定の値に近づいている。この事から、電力の増加は変換効率の改善にならないが、反応選択性の改善には有効であることが判明した。

また、コールド・トラップからは、何も検出されなかった。

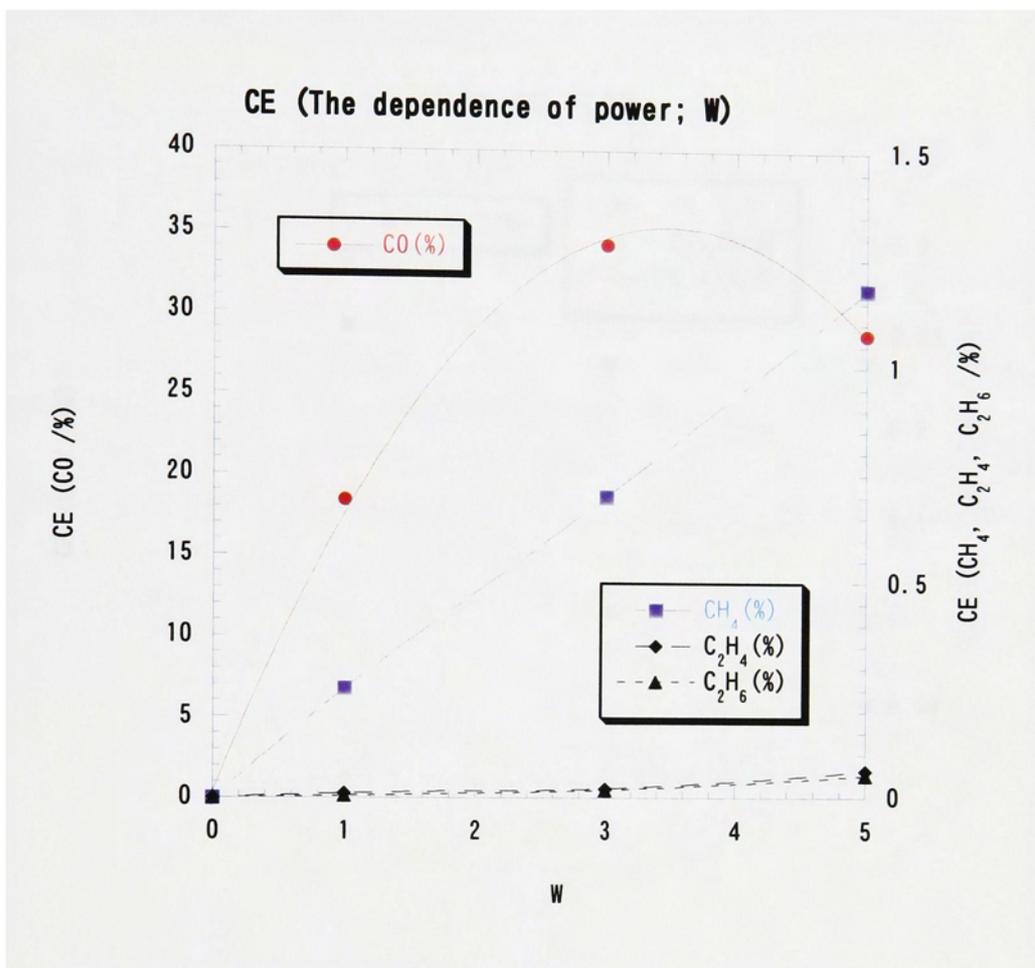


図 4-1 電力依存性

(Cu electrodes, H₂:CO₂=3:1, 0.18Torr, Total flow: 1.6ml/min)

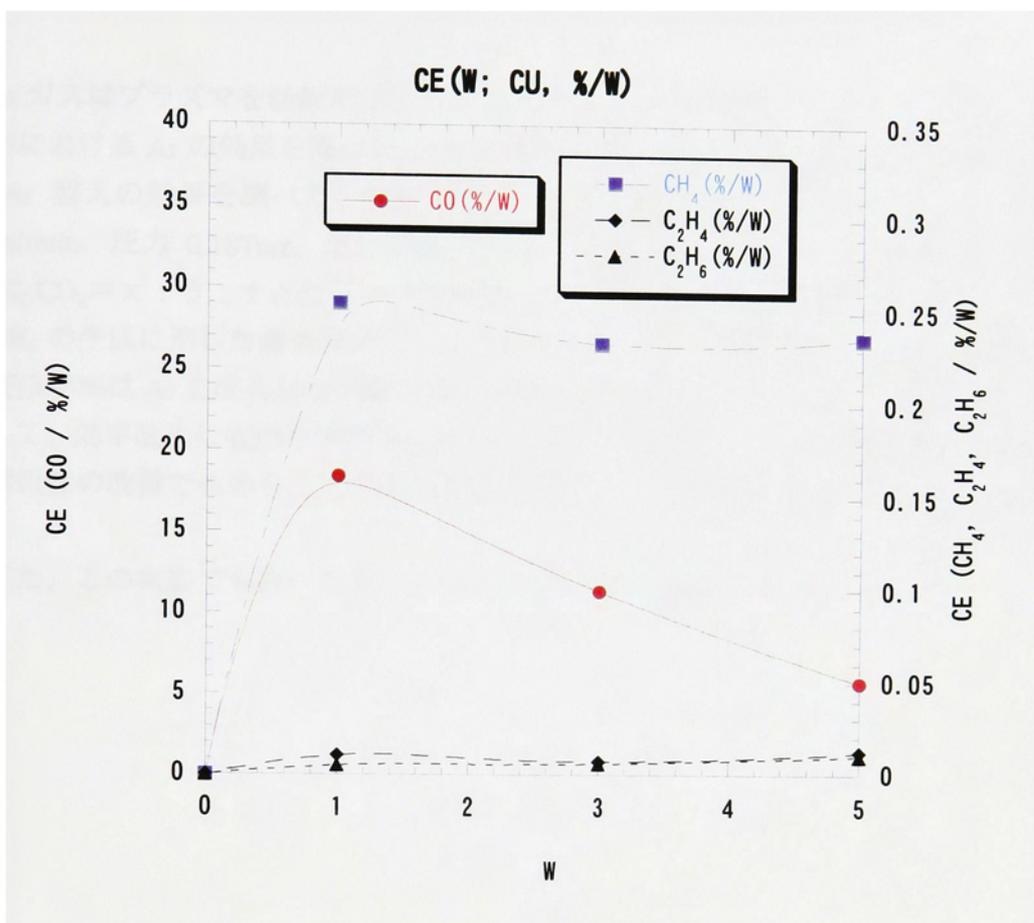


図 4-2 電力依存性(単位電力換算)

(Cu electrodes, H₂:CO₂=3:1, 0.18Torr, Total flow: 1.6ml/min)

4-2 アルゴン混入による反応選択性改善

Ar ガスはプラズマを活性化するガスとして知られているので、CO₂とH₂のプラズマ反応におけるArの効果を調べた。これまでの実験で最適条件と思われる下記の条件下でAr混入の効果を調べた。実験条件は、水素流量比(ガス混合比)3:1, 総流量1.6ml/min, 圧力0.18Torr, 電力1Wである。ガス流量比については、総流量に対してAr:H₂:CO₂=x:3:1となるように調整した。この時の実験結果を図4-3に示す。

CH₄の生成に適した最適条件は、Ar:H₂:CO₂=1:3:1であった。この時、CH₄の変換効率はArを混入しない場合(Ar流量比=0)の約2倍で、約0.6%であった。結果として、効率改善に有効な手法であるといえる。それに伴い、約2倍の効率改善は、反応選択性の改善でもあり、この点に関しては十分、目的を達成することが出来たといえる。

また、この実験でもコールド・トラップからは何も検出されなかった。

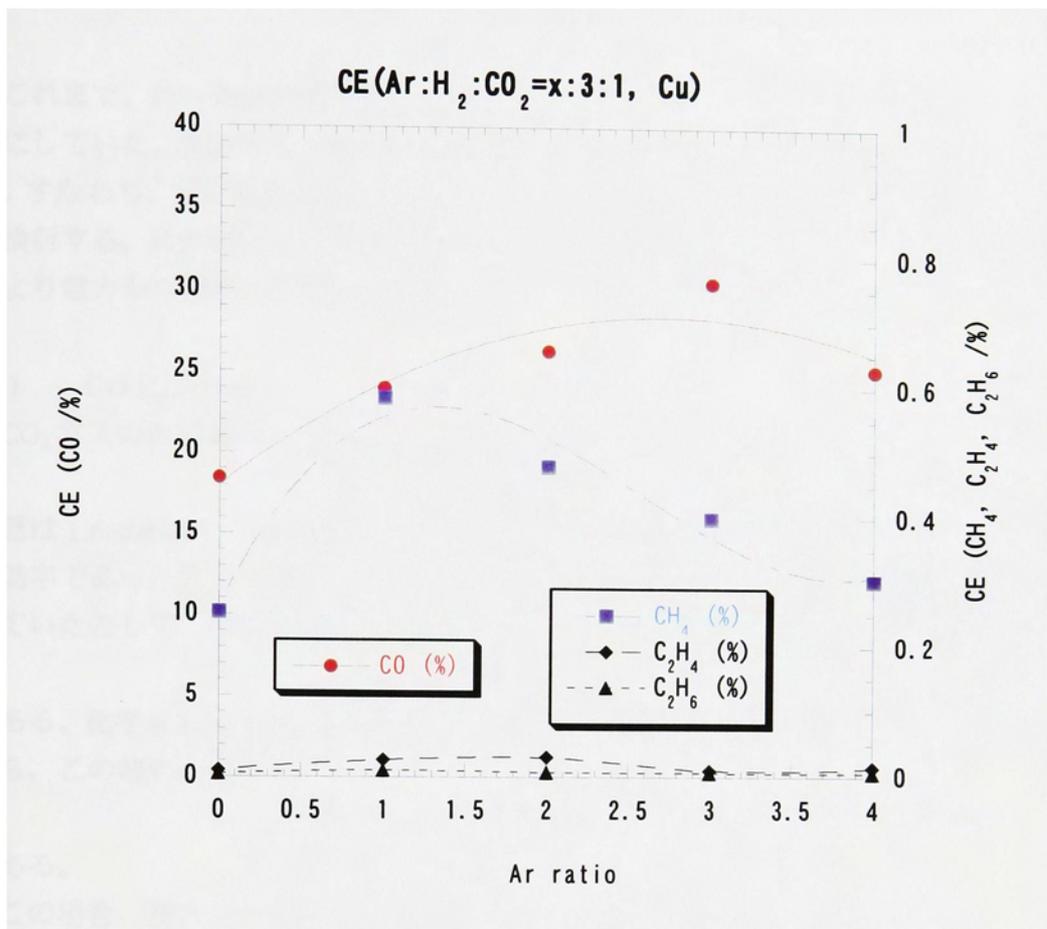


図 4-3 Ar による反応選択性改善

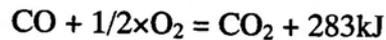
(Cu electrodes, Ar:H₂:CO₂=x:3:1, 0.18Torr, Total flow: 1.6ml/min, 1W)

4-3 経済性の検討

これまで、CO₂の変換効率について、CEを定義して、CO₂固定化の度合いを測ることにしていた。本節では、少し違った面からCO₂の固定化に関する効率にアプローチする。すなわち、実用面の見地からどれだけの経済性が見込まれるのかということについて検討する。具体的には、本研究で得られた生成物を燃料とみなし、この燃料の発熱量により電力から燃料への電力変換率を求め、議論を進めていく。

(1) COについて

CO₂ガスのみの場合、これを化学式で表わせば、次のようになる。



流量は1.6ml/minで、最低でもCOのCEは10%に達していたので、仮に今、10%の変換効率であったとすれば、COは0.16ml/min生成されており、現在、室温で反応が進行していたとして、1mol = 24lであるから、この時の1sec当たりのCO生成量は、

$$2.67 \times 10^{-3} \text{ ml/sec or } 1.11 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$$

である。化学反応式より、COを燃焼させた時の1mol当たりの発熱量は、283kJであるから、この時の仕事率は、

$$1.11 \times 10^{-7} \text{ mol/sec} \times 283\text{kJ/mol} = 3.14 \times 10^{-2} \text{ W}$$

である。

この場合、投入した電力は、1Wであるので、COを燃料と考えれば、

$$3.14 \times 10^{-2} \text{ W/1W} \times 100 = 3.14\%$$

の電力変換率になることが分かる。また、この電力変換率はこの場合に限って、CO生成のためのエネルギー効率と考えることも出来る。

表 4-1 1kWh 当たりの発電原価

	原子力	水力	石炭	LNG	石油
原価(円程度)	5.9	13.6	6.5	6.4	10.2

ここで、表 1-4 に各発電形態における電力の値段が記載されているので、これを簡単にまとめると表 4-1 になる。このことから、仮に夜間電力を主に用いればこの時、ほぼ原子力が占めているので1kWh 当たりの値段は8円が妥当であろう。この仮定で、まずCOを1l生産するのにかかるコストを求める。CO: 2.67×10^{-6} l/secの生成速度であるから1l生産するのにかかる時間は、

$$1\text{l} / 2.67 \times 10^{-6} \text{ l/sec} = 3.75 \times 10^5 \text{ sec}$$

であり、CO を 1 l 生産するのにかかるコストは、 $3.75 \times 10^5 \text{ sec} \approx 104\text{h}$ であるから、必要とする電力量は、

$$104\text{h} / \text{l} \times 1\text{W} = 0.104\text{kWh} / \text{l}$$

よって、

$$0.104 / \text{l} \times 8 \text{円} = 0.832 \text{円} / \text{l}$$

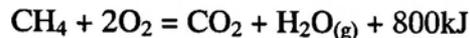
という結果が得られる。1kg 当たりのコストは、

$$0.832 \times 24 \text{l} \times 1000\text{g} / 28\text{g} = 713 \text{円} / \text{kg}$$

である。

(2) CH₄について

上述同様にここでも燃料への電力変換率を求めることにする。ここでは炭化水素の代表として、CH₄を取り上げる。燃焼時の CH₄ の反応は次の通りである。



仮に実験条件を、H₂:CO₂ = 3 : 1, 総流量:1.6ml/min, 投入電力 1 W, 変換効率 10%, 室温での反応とすれば、CO₂ の流量は 0.4 ml/min であり、その 10% が CH₄ へと変換されるから、生成される 1sec 当たりの CH₄ 生成量は次の通りである。

$$2.78 \times 10^{-8} \text{ mol} / \text{sec}$$

化学反応式より、CO を燃焼させた時の 1mol 当たりの発熱量は、800kJ であるから、この時の仕事率は、

$$2.78 \times 10^{-8} \text{ mol} / \text{sec} \times 800\text{kJ} / \text{mol} = 2.22 \times 10^{-2} \text{ W}$$

である。

この場合、投入した電力は、1W であるので、

$$2.22 \times 10^{-2} \text{ W} / 1\text{W} \times 100 = 2.22\%$$

の電力変換率になる。実際には、銅電極において、約 0.25% 程度だったので、電力変換率は約 0.06% になる。

電力変換率 2.22% の時に、CO と同様に CH₄ を 1 l 生産するのにかかるコストを求めてみる。CH₄ : $6.67 \times 10^{-7} \text{ l} / \text{sec}$ の生成速度であるから 1 l 生産するのにかかる時間は、

$$1 \text{l} / 6.67 \times 10^{-7} \text{ l} / \text{sec} = 15 \times 10^5 \text{ sec}$$

であり、CH₄ を 1 l 生産するのにかかるコストは、 $15 \times 10^5 \text{ sec} \approx 417\text{h}$ であるから、必要とする電力量は、

$$417\text{h} / \text{l} \times 1\text{W} = 0.417\text{kWh} / \text{l}$$

よって、

$$0.417 / \text{l} \times 8 \text{円} = 3.34 \text{円} / \text{l}$$

という結果が得られる。1kg 当たりのコストは、

$$3.34 \times 24 \text{l} \times 1000\text{g} / 16\text{g} = 5,010 \text{円} / \text{kg}$$

である。

以上、電力の変換について述べてきたが、まだ実用に耐えないことは明らかである。しかしながら、本研究の意義は、犠牲を払ったとしても低減しなければならない CO₂ を有効にエネルギーを用いて有用な物質に変換するメカニズムの解明と選択性の改善にある。そういう意味では、本研究において得られた各電極材料の効率は興味深いものであったが、経済的には難しいことが分かった。「環境」という新しい価値にはかなりコストがかかるという基準を示したこと、そして選択性改善の手段として本章で示した手法を用いつつ、更に触媒を用いれば、電力変換効率は改善されて、なおかつ「環境」に対してかかるコストを少しでも低くする可能性のある基礎的研究という、この二点において、現段階では十分、経済的意味の有るものであろう。

今後、この経済的試算は実用化のためにもクリアしなければならない具体的な目標となりうる。

4-4 まとめ

反応選択性、及び効率の向上のために、投入電力と Ar ガスの流量比を変えて実験パラメーターの最適化を行った。

(1) プラズマへの投入電力が増加すると、流入電流が増加し、それに伴って全体の変換効率は増加した。

(2) エネルギー消費の観点から、単位電力当たりの変換効率を計算すると、ある電力(1 W)で最大となり、その上下では減少した。電力の増加に伴って、反応種や中間生成物の電極への物理吸着や化学吸着が変化して炭化水素化反応が抑制されるためと考えられる。

(3) 電力の増加に伴い、炭化水素の反応選択性が改善された。

(4) Ar ガスの混入によって、プラズマ励起状態に変化が起き、Cu 電極対でメタンの変換効率(CE)が2倍近くに増大した。これにより、反応選択性も改善された。

(4) CH₄の生成に最適な条件は、Ar : H₂ : CO₂ = 1 : 3 : 1であった。

第5章 考察

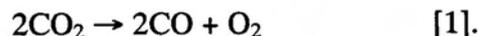
～ 反応メカニズムの解明と気相中 CO₂還元の有効性について ～

5-1 反応メカニズム

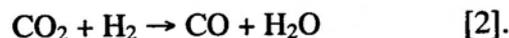
二酸化炭素の固定化に当っては、コストの観点からできるだけ何か価値の高い生成物を選択的に作ることが要求される。CO₂とH₂の気相反応から予想される生成物はCO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆等である。本研究でもこの事実が確認できた。一方、プラズマ反応で電極が一定の役割を演ずることを示したのは本研究が世界で初めてである。溶液系での二酸化炭素の電気化学的還元において、Cu電極がメタン(CH₄)の生成に対して触媒的な作用を持つことをプラズマ系に援用した結果である。これは、反応選択性の実現に向けてのささやかな一歩である。選択性の向上には、反応メカニズムの解明が不可欠である。従来の研究結果を基に以下に反応メカニズムを提案する。

5-1-1 気相プラズマ化学

CO₂のような安定な気体を外部エネルギーによって励起すると解離が進み、その解離によって生成される種が安定であれば、分離捕捉する事ができる。



プラズマ解離では、中間状態は別として見かけ上の電子の移動を伴わないので電極材料に依存する必要はない。本実験で確認されたように、COの生成はCu, Fe, Ni等電極材料に依存せず、投入電力に依存するのみである。一方、CO₂とH₂ガスが混在する場合は、Hの還元作用が働き、次の反応式で表わされる反応が優先的に起こる。



この場合、CとHがもつ物理的、化学的性質から別の反応経路の可能性も存在する。即ち、CO₂の解離によって生じたCOとH₂の反応によるCH₄の形成等である。これまで提案されている反応メカニズム・モデルを図5-1(a)¹⁷, (b)³⁶に示す。

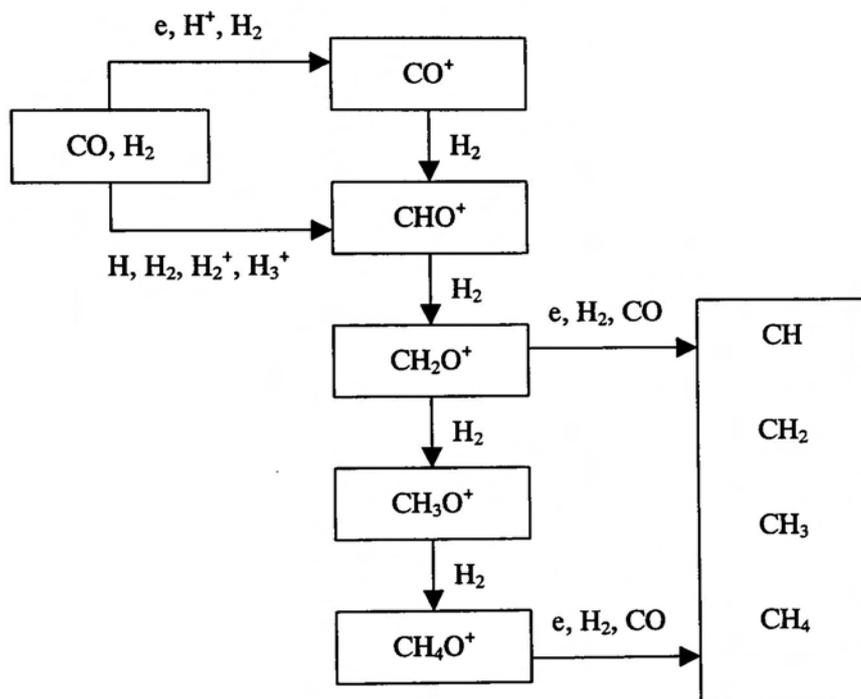


図 5-1(a) CO からの反応機構モデル

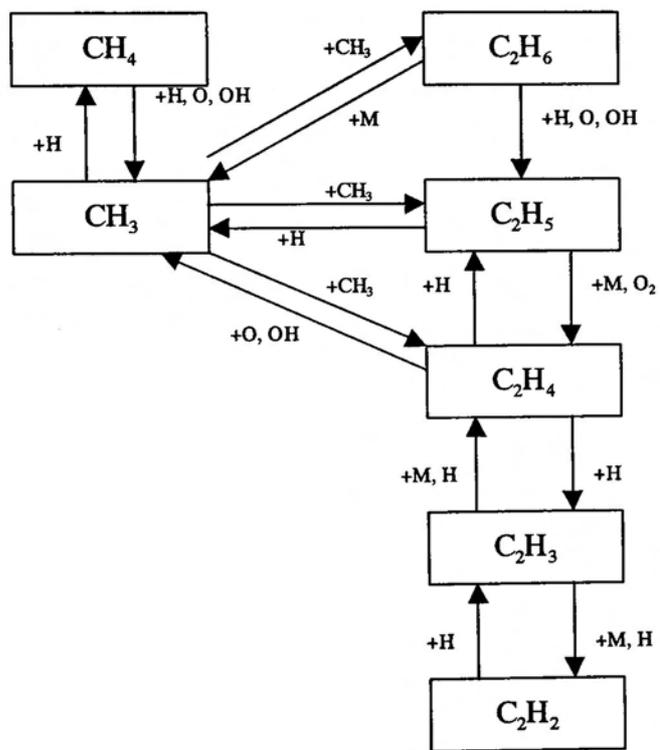


図 5-1(b) CH_4 からの反応機構モデル

5-1-2 金属表面化学

本研究の主たる目的は、電極の違いによる反応生成物の変換効率(CE)であり、最終的には反応の選択性を得ることである。

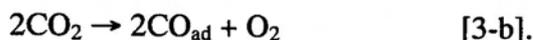
電極の種類によって、確かに生成物が変わることが確認できたことは、これまで考慮されなかった電極の役割を重視すべき事を示している。本節では、電極と反応種、生成種の相関、電子移動のメカニズム、電極の触媒作用について考察する。

溶液系と同様、気相系でも電極が特別な役割を演ずることは、電極と反応種、生成種、あるいはその中間種の間の特異的な親和性が有ることを示唆する。溶液系では、二酸化炭素還元最初のステップはCOの吸着とされる^{32, 37}。

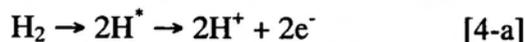
プラズマ系では、CO₂の分解によって形成されるCOがこの役割を演ずる。



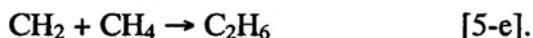
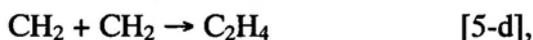
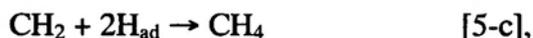
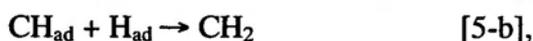
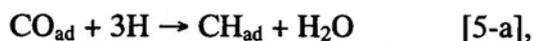
同時に電極表面上での触媒的分解の可能性も存在する。



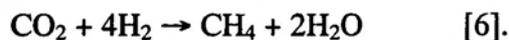
水素が存在すると、プラズマ中でH₂の解離(H₂ → 2H), 励起(H → H*), 更にはイオン化(H* → H⁺ + e⁻)が起こり、溶液系と同じイオン種を作り出し、電極反応を起こす。



CO_{ad}とH_{ad}を介して各種の炭化水素に至る反応式を下記に記す。



電極表面での反応を分別するために、その反応経路を図5-2に破線の矢印で示している。Cu電極上ではCO_{ad}からCH₄へ、Fe電極ではCO_{ad}の脱離によるCOへの反応経路が支配的となる。以上の反応経路を統合すると次の化学式を得る。



これらの炭化水素生成におけるH₂のCO₂に対するモル比は3から4の範囲にあり、実験結果とよく一致している。しかし、電極材料の違いによる変換効率(CE)の違いを説明するには電極と反応種の特異的な親和性、即ち、触媒的作用を仮定せざるを得ない。炭化水素形成において鍵となる反応はそれぞれ式[3], [4]で表わされるCO_{ad}とH_{ad}である。実際の状態では、CO_{ad}もしくはH_{ad}と電極の実効吸着面積は電極の表面積と形状に影響

されるかもしれない。もしも H がもっと簡単に電極に吸着すれば、 H_2 と CO_2 の流量比はメタン生成に予想される 4 より低い。

Cu への CO や H の特別な親和性を仮定している現在のモデルによれば、これまでの実験観察を量的に説明する事が出来る。電解水溶液で確認されている Cu への CO や H の特別な親和性は気相の場合でも通じるように思われる。

上記の議論において、気相プラズマ化学の反応と金属表面化学の反応に分けて議論してきた。結論としては、どちらの反応も起こっており、化学的もしくは電気化学的反応全般が起こっているのだと考えられる。炭化水素形成に対する Fe、Ni 電極の触媒特性は液相では見出されなかった³²ので、図 3-2, 3-3 で示される Fe、Ni 電極での全体的な CE の単調増加は気相プラズマ反応が支配的な所為で、図 3-1 で示される Cu 電極での劇的な増加は金属表面反応が支配的な所為だろう。これらの考えと反応モデルを元に各種金属電極についてまとめると、図 5-3(a), (b)のようになる。

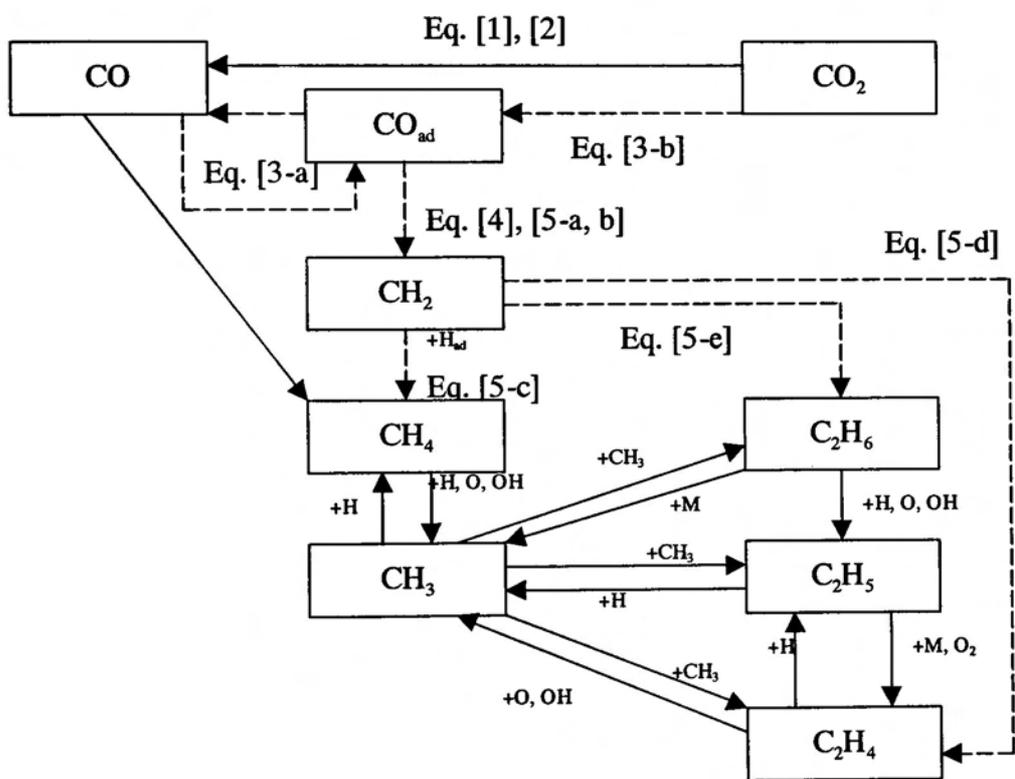


図 5-2 気相プラズマ化学反応と表面化学反応を考慮した反応機構モデル

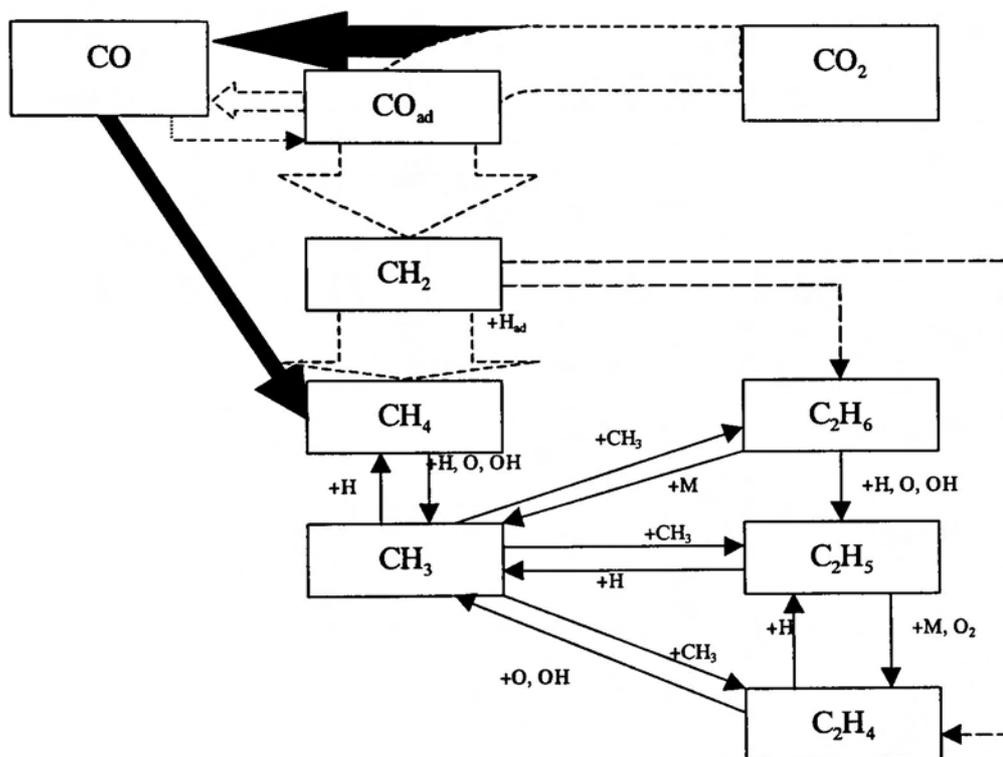


図 5-3(a) Cu 電極における反応メカニズム・モデル

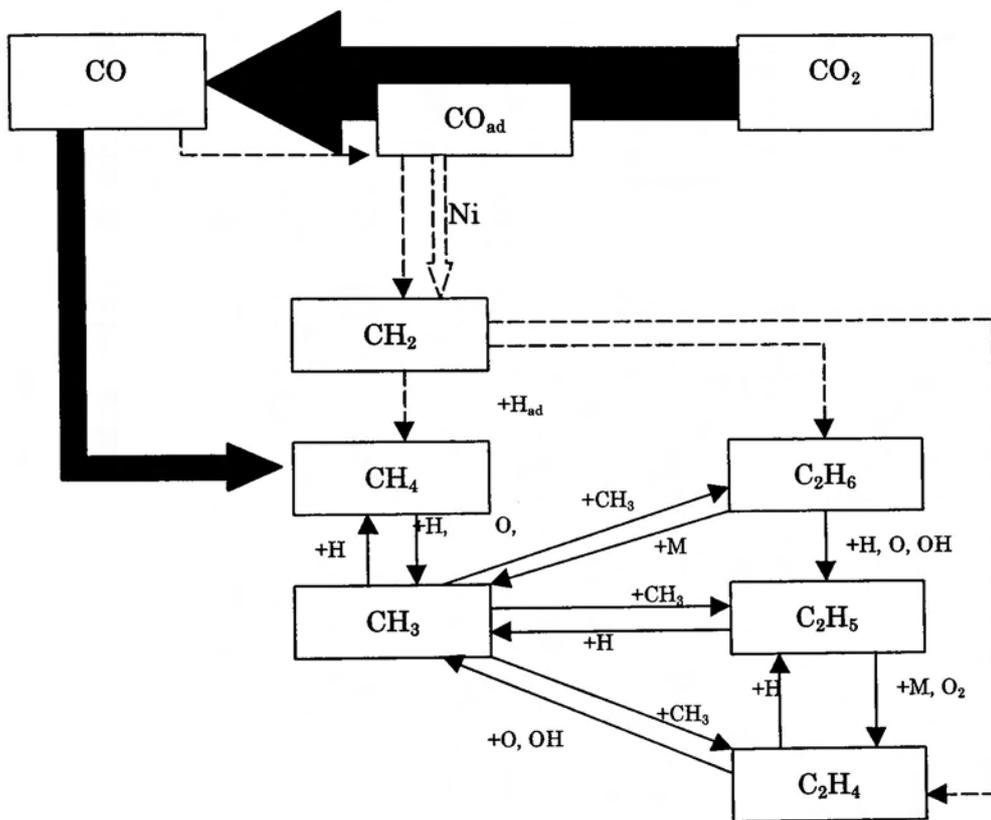
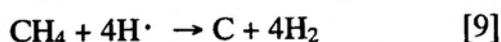


図 5-3(b) Fe, Ni 電極での反応メカニズム・モデル

5-2 アノードでの反応

各種電極対での実験において、混合ガス(H₂+CO₂)雰囲気中での実験後にのみ、アノードでの薄膜状グラフィティック・カーボンの形成が確認できた。これについては、ダイヤモンド合成の研究においても同様なことが報告されている^{38, 39}。具体的には、K. Suzuki らの実験条件は、200Torr と圧力が高く(本研究の約 1000 倍)、混合ガスは CH₄ + H₂(CH₄/H₂は 0.3 から 4%で変化させている)を使用し、DC プラズマにより放電を行っており、かなり異なっている。しかしながら、この場合でも、アノード温度が 600℃より高いとダイヤモンド状薄膜が、一方、600℃以下ではアモルファス状カーボン薄膜が出来ることが述べられている。温度によって差が出来たことから、電極基板の温度は基盤表面で炭化水素を分解する事が主な役割であり、分解速度に影響を与えていると考えられる。即ち、温度が低ければ分解速度が遅くなり、この事がアモルファスカーボンの形成を促していると報告している。このような基板上反応は、本研究においても起こっている可能性がある。これまでに報告されている反応メカニズム⁴⁰も興味深い。特に、原子状水素(H[•])の役割については興味がある。原子状水素は CH₄ と反応して低分子の励起状態の炭化水素(CH₃, CH₂, CH)を生成する役割を果たす(図 5-1)と同時に、これら分子種の過飽和をアノード表面に形成する作用もあるかもしれないと報告されている。もしもそうであれば、生成された CH₄ が原子状水素によってアノード表面で酸化されて生成された炭素が薄膜状グラフィティック・カーボン形成に関与していることが考えられる。



これらから、反応選択性と効率の改善には、アノードでの CH₄ の酸化反応を減らすことも必要である。対策としては、アノード電極の温度上昇、アノード表面上の流速を早めること、即ち、電極形状の改善などが考えられる。

また、アノードの役割は、異種電極対による研究から、電流の大きさに影響を与える役割があると考えられる。

第6章 結論

6-1 結論

本研究の成果を要約すると以下の通りである。

(1) 電極材料の特異性と反応選択性

- ① 気相系においても、溶液系と同様、Cu 電極が CO_2 と H_2 の混合ガスから CH_4 を選択的に合成することが判明した。
- ② Fe や Ni 電極では CO が主生成物であったが、溶液系との際立った差は、これらの電極系でも気相系で CH_4 等を合成できることである。
- ③ 印加電圧の極性、従って、電荷移動過程の詳細を明らかにするために、アノードとカソードに異なった金属対を用いた場合の生成物の違いを調べた。カソードの電極材料が全体の生成物に大きく影響し、カソードからの電子移動、従って、還元反応が生成種を決定することが判明した。

(2) 変換効率の電力依存性と Ar 添加効果。

- ① 投入電力の増加によって変換効率も増加したが、単位電力当たりの変換効率はある電力値でピークを示し、ガス分圧に依存した最適電圧値が存在することが判明した。
- ② プラズマを活性化するために Ar を混入した結果、メタン生成の変換効率が約 2 倍向上した。メタン生成に最適なガス流量比は $\text{Ar}:\text{H}_2:\text{CO}_2=1:3:1$ であった。

以上の検証から、反応機構モデルとして、電極表面化学反応と気相プラズマ化学反応から成り立つモデルを提案した。このモデルにより、これまでの反応を上手く説明する事が出来た。

6-2 今後の展望

これまでに銅電極表面上での炭化水素化反応が顕著であることが判明した。この知見から、電極の実効表面積や形状が反応に及ぼしている影響を考える必要があり、今後は電極形状と実効表面積を考慮した研究を行う必要がある。以上から、最適な電極設計を行う予定である。

謝辞

平成8年度に研究室に配属されて以来、今日に至るまで終始、懇切で丁寧なご指導を賜りました九州工業大学工学部電気工学科電気工学教室の野上暁一教授に慎んで感謝の意を表し、厚く御礼を申し上げます。

本論文をまとめるにあたっては、本学工学部電気工学教室の野上暁一教授、同藤原賢三教授、同山崎二郎教授、本学工学部応用化学教室の松永守央教授より数々の有益な御教示、御助言を頂きました。謹んで感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたって有益な御助言、御討論を頂きました野上研究室の大久保末廣技官、工学部電気工学教室の白土竜一助教授に感謝いたします。

さらに、9年間の学生生活において様々な御意見や御助言をいただいた本学工学部の諸先生方に心より感謝いたします。

また、本研究を進めるにあたり工学部電気工学科野上研究室に在籍された諸先輩方、同級生で共同研究者だった代居裕敏(現在、旭化成(株))、研究を支えてくれた水口一仁(現在、東京電力(株))、本多康彦(現在、大学院博士前期一年)、染谷陽(大学院博士前期一年)、竹内庸介(工学部4年生)の各氏には惜しみないご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

本学工学部電気工学科電気コースの先輩、同窓生、後輩の皆様にも叱咤激励を頂きました。心より感謝いたします。

そして、私の中学生時代からの恩師である山村和秀先生には、様々な面でお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

最後に、長い学生生活を支えてくれた家族、吉田健二、吉田栄子、吉田愛子に心から感謝します。

参考文献

- 1 伊藤 要, 電気化学, **58**, No.11, 984(1990).
- 2 M. Jitaru, D. A. Lowy, M. Toma, B. C. Toma, and L. Oniciu, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 875 (1997).
- 3 G. Nogami, Y. Aikoh, and R. Shiratsuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1037 (1993).
- 4 R. Shiratsuchi, Y. Aikoh, and G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3479 (1993).
- 5 G. Nogami, H. Itagaki, and R. Shiratsuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1138 (1994).
- 6 I. M. Ritchie, S. Bailey, and R. Woods, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **80**, 183 (1999).
- 7 水野 光一, 応用物理, Vol. 69, No. 3, 290(2000).
- 8 K. Takida, *J. IEE Japan.*, 120, No.4, 223(2000).
- 9 伊藤, 池田ら, 電気化学, **48**, 247(1980), **49**, 106(1982).
- 10 堀 善夫, 現代化学—増刊25, 二酸化炭素～化学・生化学・環境～, p43
- 11 Y. Nakato, S. Yano, T. Yamaguchi, and H. Tsubomura, 電気化学, **59**, No. 6, 491(1991).
- 12 Y. Hori and A. Murata, *Electrochim. Acta.*, **35**, 1777(1990).
- 13 A. Bill, A. Wokaun, B. Elisson, E. Killer, and U. Kogelschatz, *Energy Convers. Mgmt*, **38**, Suppl., S415-S422 (1997).
- 14 B. Eliasson, U. Kogelschatz, and L. M. Zhou, *Plasma Chemistry (ISPC13)*, Beijing, Aug. 18-22 (1997), C. K. Wu Ed (Peking University Press), Vol. IV, 1784-1789.
- 15 U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, Invited Plenary Lecture, *International Conference on Phenomena in Ionized Gasses (ICPIG XXIII)*, July 17-22, 1997, Toulouse, France.
- 16 乾 智行, 現代化学—増刊25, 二酸化炭素～化学・生化学・環境～, p79

-
- 17 R. Mach, H. Drost, and G. Dube, *Beitr. Plasmaphys.*, **23**, No. 6, 595 (1983).
- 18 M. Matsumaru et al., *T. IEE Japan*, Vol. **113-A**, No. 2, 77-82 (1993).
- 19 土井 敏彦, *電学論 A*, **111**, No. 5, 363(1991).
- 20 R. L. Cook, R. C. MackDuff, and A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1470 (1988).
- 21 S. Komatsu, M. Tanaka, A. Okumura, and A. Kungi, *Electrochimica. Acta.*, Vol. **40**, No. 6, 745 (1995).
- 22 H. Hokazono and H. Fujimoto, *J. Appl. Phys.*, **62**, No.5, 1585 (1987).
- 23 D. Rapp and P. E. Golden, *J. Chem. Phys.*, **43**, No. 5, 1464 (1965).
- 24 M. Frenklach and H. Wang, *Phys. Rev.*, **B43**, 1520 (1991).
- 25 Jen-Shin Chang, *応用物理*, Vol. 69, No. 3, 268 (2000).
- 26 J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**, 1152 (1991).
- 27 K. L. Verammen, A. A. Berezin, F. Lox, and J. S. Chang, *J. Adv. Oxid. Tech.*, **2**, 312 (1997).
- 28 大西 孝治 著, 「触媒—その秘密を探る」, 日本化学編, 新化学ライブラリー, 大日本図書
- 29 田丸 謙二 著, 「表面科学 理論・実験・触媒科学への応用」, 学会出版センター
- 30 D. O. Hayward, B. M. Trapnell "Chemisorption", Butterworths, London (1964); 日本化学会編, 新実験化学講座 18 巻, "界面とコロイド", 丸善 (1977).
- 31 G. C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press (1962); "Heterogeneous Catalysis, Principles and Application", Oxford Chemistry Series, Oxford Univ. Press (1974).
- 32 M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, and T. Sakata, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1772 (1990).
- 33 I. Maezono and J. Chang, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **26**, 651 (1990).

-
- 34 K. Jogan, A. Mizuno, T. Yamamoto, and J. Chang, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **29**, 876 (1993).
- 35 伊藤 要, *電気化学*, **58**, No.11, 984(1990).
- 36 C. E. Johnson and W. A. Weimer, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2161 (1994).
- 37 D. W. Dewulf, T. Jin, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1686 (1989).
- 38 瀬高 信雄, *電気化学*, **57**, No. 5, 350 (1989).
- 39 K. Suzuki, A. Swabe, H. Yasuda, and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 729 (1987).
- 40 J. T. Wang, C. B. Cao, and P. J. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 278 (1994).