

論文・報告

大気圧プラズマによる気相反応の研究

～効率的な反応装置の製造技術獲得を目指して～

Study of a gas-phase reaction by atmospheric pressure plasma

滝谷 茂生 *1
TAKITANI Shigeo小寺 知一 *2
KOTERA Tomokazu林 一葉 *3
HAYASHI Kazuha

大気圧プラズマは、様々な分野で研究が進められている反応現象であり、目的に沿ったプラズマを効率的に発生させる反応装置の開発が望まれている。本稿では、大気圧プラズマに関する概要と、大学との共同研究の中から、ものづくりメーカーとしてこの課題に挑戦し、試行錯誤の中から電極構造を発売して独自のプラズマ反応装置の開発に至った経緯や、プラズマ反応装置を使用して実現可能な技術、また、これらの技術が認められ NEDO のカーボンリサイクル基盤研究等のプロジェクトにも参画することができた事例等について報告する。

キーワード：プラズマ、水素、アンモニア、カーボンリサイクル、NEDO

1. はじめに

2050年カーボンニュートラルの実現へ向け、様々な取り組みが各所で執り行われている。当社においてもこの流れに従い、いくつかのアプローチを行ってきた。とりわけ、化石燃料に代わる新しいエネルギー媒体としての水素に注目し、その運搬・貯蔵を行うための、有機ハイドライド技術に目をつけて2017年より研究を始めた。その後、大気圧プラズマを利用した気相反応に着目し、水素そのものを製造することや、また、二酸化炭素を直接分解し、別の物質へと還元させ再利用を図るカーボンリサイクルへの可能性が見いだされたため、現在、国立大学法人東海国立大学機構(岐阜大学)との共同研究の形で、それらの研究を続けている。

本稿では、プラズマ気相反応の基礎的な内容と、反応装置(以下リアクター)の概要、プラズマ気相反応により実現可能な技術等について述べる。

2. プラズマリアクター

(1) プラズマによる気相反応とは

物質は、例えば水を例にとると0℃以下では固体(氷)、0℃を超えると液体(水)、さらに熱を加え100℃になると気体(水蒸気)と、三つの状態が知られている。ここからさらにエネルギーを加えていくと気体の原子・分子が電離し、プラズマ(電離気体)という第4の状態になる(図1)。この状態中で物質は、電離・励起、そして解離といった現象を経て、ラジカル(反応中間体)を生成し、別の物質へ容易に変化するような反応が発生する(図2)2),3),4)。

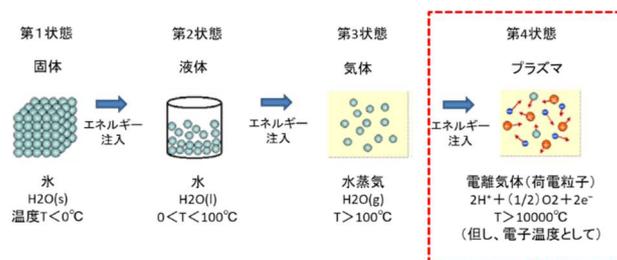


図1 物質の状態

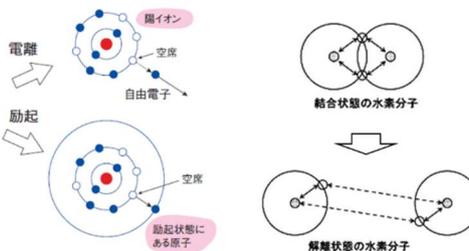
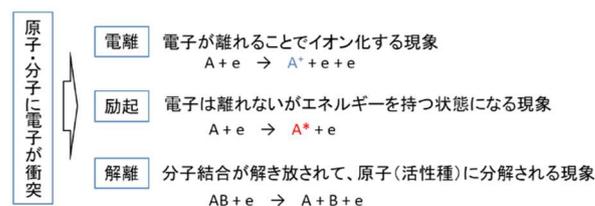


図2 電離気体が引き起こす反応現象

(2) プラズマによる気相反応例

前述のような原理を応用すると、一般的な熱的化学反应では多大なエネルギーを必要とする反応も、比較的容易に発生させることができる。

*1 川田テクノロジーズ㈱技術研究所 新エネルギー担当部長

*2 川田テクノロジーズ㈱技術研究所 新エネルギー担当係長

*3 川田テクノロジーズ㈱技術研究所 新エネルギー担当主任

例えば、現在我々が研究対象としているものとして、以下のような反応が挙げられる。

- 過熱水蒸気から水素を生成

$$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow 0.5\text{O}_2 + \text{H}_2 + e$$
- アンモニアから水素を生成

$$\text{NH}_3 + e \rightarrow 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2 + e$$
- 二酸化炭素を分解・還元

$$\text{CO}_2 + e \rightarrow \text{CO} + 0.5\text{O}_2 + e$$

$$\text{CO} + e \rightarrow \text{C} + 0.5\text{O}_2 + e$$

(3) 誘電体バリア放電

プラズマを発生させるための手段として、いくつかの方法があるが、前項(2)で紹介したような気相反応に適した形態として、誘電体バリア放電という手法がある。

図3に、誘電体バリア放電の模式図を示す。

電極（高電圧とアース）間に誘電体とギャップを設けた構造を形成し、電極に所定の交流電圧を印加すると、誘電体の存在により大きな放電には至らず、ギャップ内に微細な放電がランダムに生成されることとなる。この放電により与えられた電子エネルギーがギャップ内の物質をプラズマ化させる、という原理である^{2),3),4)}

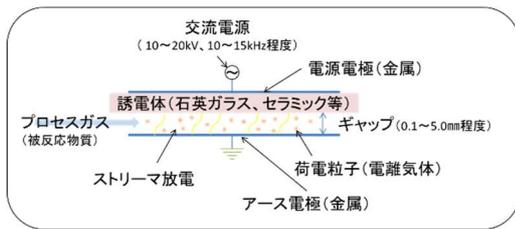


図3 誘電体バリア放電の模式図

3. プラズマリアクター

(1) リアクター（反応装置）

誘電体バリア放電によりプラズマを発生させるためには、前述の模式図を具現化したリアクター（反応装置）が必要である。

リアクターは、誘電体バリア放電に必要な構造（電極、誘電体、ギャップ、ガス流路等）を持ち、さらに反応を効率的に発生させるための性能（耐熱性、絶縁性、耐圧性、ガス流動性等）が求められる。

(2) 従来型の一般的なリアクター構造と問題点

誘電体バリア放電によるプラズマを利用した研究は、様々な分野において行われているが、そこで使用されるリアクターは、ほとんどが石英ガラスを外殻の誘電体として円筒状に構成した、円筒型外電極タイプといわれるものである（図4）。

この形状のリアクターは、構造が単純なため加工が容易で、実験中のプラズマ発生状態が目視で確認できる、という利点があるが、外殻がガラス製のため、耐圧性、耐熱性、気密性、拡張性、といった点で課題が多く、研

究用途によっては使用できない場合もあった。例えば、過熱水蒸気プラズマ⁵⁾の場合は耐熱性の点で、また水素透分離膜を組み込むメンブレンリアクター⁶⁾の場合は、耐圧性の点で問題があり、他の構造のリアクターが求められていた。

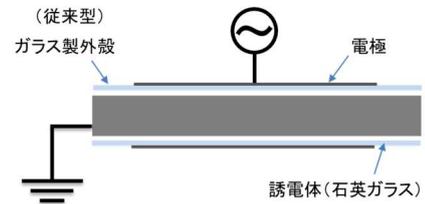


図4 円筒型外電極タイプのリアクター

(3) 内部電極型リアクターの考案

そこで我々は、外殻を金属製とし誘電体電極を内部に設置した形のリアクターを考案することとした（図5）。

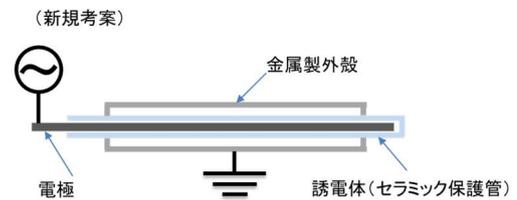


図5 内部電極型リアクターのイメージ

電極には、セラミック保護管とステンレス棒を使用し、試作してみたものの、セラミック保護管とステンレス棒の機械的寸法精度の交差による隙間での局所放電により破損するという問題が発生した（図6）。そこで、この隙間を充填する方法について検討することとした（図7）。

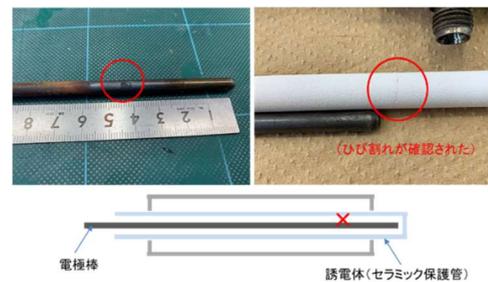


図6 試作内部電極の破損状況

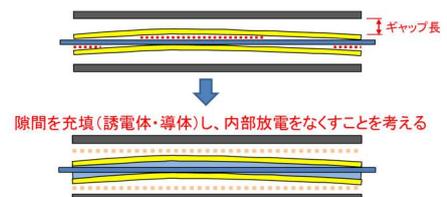


図7 内部電極の破損原因と対策

(4) 低融点金属による埋込電極の開発

この隙間を充填する方法として、まず簡易的にハンダ

(スズ合金)を溶かして充填し実験した。しかし、ハンダは融点が 200℃前後であり、プラズマ反応によるジュール熱で電極近傍がそれに近い温度になることから、溶融部と凝固部が混在した状態となり、熱膨張差によるセラミック保護管の破損が発生することが分かった。

そこで、ハンダに代わる充填材を模索したところ、U-アロイやガリウムといった低融点金属が存在することが分かった。低融点金属であれば、反応時にはジュール熱ですでに溶融した状態となり、熱膨張差による破損は生じないと考えた。

充填材料として各種の低融点金属の中からいくつかの候補をピックアップし比較試験を実施した。

表 1 電極充填用低融点金属の候補

低融点金属名	融点 (°C)	備考
U-アロイ(U-16)	16	Pd,Cf free
ガリウム	29.8	
U-アロイ(U-60)	60	Pd,Cf free
U-アロイ(U-70)	70	
U-アロイ(U-109)	109	Pd,Cf free
U-アロイ(U-150A)	150	Pd,Cf free
ハンダ	190	一般ハンダ用
ハンダ(ヤニ入り)	220	一般電子基板向け

比較試験の方法としては、外形 8 mm のガラス管の中に候補金属を充填し、設定温度を 300℃まで昇温できる恒温槽を使用して、温度を変化させながら 8 回の熱履歴を加えて観察を行った。

- 1 回目 常温→250℃ (4 時間) →自然放置
- 2 回目 同上
- 3 回目 常温→300℃ (4 時間) →自然放置
- 4 回目 同上
- 5 回目 常温→150℃ (4 時間) →自然放置
- 6 回目 同上
- 7 回目 常温→100℃ (4 時間) →自然放置
- 8 回目 同上



図 8 電極充填用低融点金属の比較試験状況

試験の結果、U-アロイの 60℃融点のもの (U-60) が温度変化による異常は観察されず良好であった。他の候補金属では、ガラス管の破損や吹きこぼれ、変質といった現象が見られた。この結果から、電極充填材には、U-60 を使用することし、リアクターの開発を進めることとした。

(5) 内部電極型プラズマリアクターの開発

内部電極型プラズマリアクターの開発の流れを簡単に述べる。

まずリアクターの用途から、必要なガス流量等を設定し、それによりギャップ長や電極長等を決定していく。

仕様が定まれば、3D モデリングソフト (SolidWorks) にて設計を行い、3D プリンタにてモックアップを作成する。加工性やメンテナンス性等を検討した後、実証試験に向けた材料の加工・組付・溶接を行っていく (図 9)。

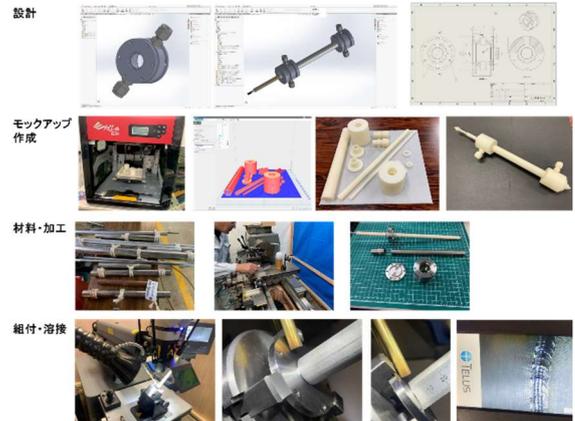


図 9 内部電極型プラズマリアクターの製作状況

製作が完了したリアクターは、耐電圧性や気密性などの耐性試験を行った後、実験に使用した (図 10)。



図 10 内部電極型プラズマリアクター# 1 型

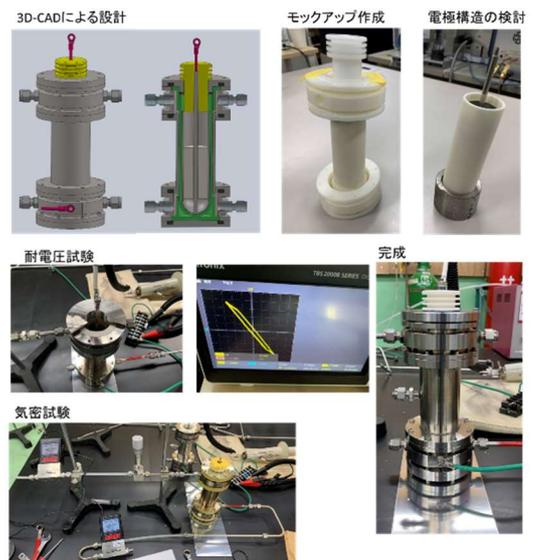


図 11 内部電極型プラズマリアクター#3 型

内部電極型プラズマリアクター #4 (案)

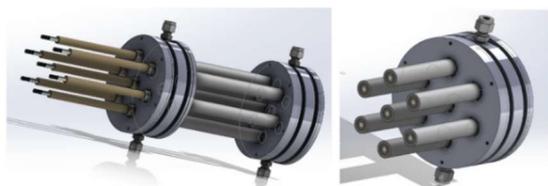


図 12 内部電極型プラズマリアクター#4 型

試行錯誤を繰り返しながら、現在は#3型のリアクター(図11)までが完成しており、各用途に応じた実験に利用されている。また、今後の実用化のためのスケールアップ用に#4型の構造も検討しているところである(図12)。

また今回開発した、電極と誘電体との密着性を確保するための技術については、特許出願に至っている

4. プラズマリアクターの応用

(1) 水蒸気プラズマによる水素製造

水を加熱し沸騰させると水蒸気が発生するが、ここからさらに加熱すると過熱水蒸気という大気圧下でおよそ400℃の気体になる。この高エネルギー状態の気体をプラズマ化させると、水の分子が解離し、酸素と水素が生成される(図13)。過熱水蒸気にするための熱エネルギーを工場廃熱等が利用できれば、現在水素製造法の主流となっている水電気分解よりも低コストで実現できる可能性もあり期待されている^{1),5),7)}。

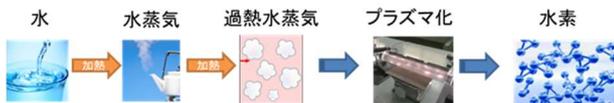


図 13 水蒸気プラズマによる水素製造イメージ

この取組みにおいては、原理通りに酸素と水素の合成ガスを生成することはできた。しかしながら、実用化という観点で見ると、以下のような問題があり、思うように進んでいないのが現状である。

- ① 本反応は、可逆(平衡)反応であるため、水素・酸素に分解された一部が、別の反応で水に戻ってしまう。分解された瞬間に水素だけを分離するような機構が必要である。
- ② 過熱水蒸気の温度とプラズマによるジュール熱でリアクターは500℃程度にまで熱せられる。このための耐熱対策が必要である。

これらの問題に対し、以下のような対策方法を考案し、改良に取り組んでいるところである。

- A) スチールウールの酸化反応による平衡反応の抑制
- B) 電極の酸化チタン化による光触媒効果の利用
- C) アルカリ水蒸気による水素転換率の向上

D) 水素分離膜による純水素抽出

(2) 水素分離膜組込リアクター開発

アンモニアからの水素発電装置は岐阜大学と澤藤電機(株)との共同研究で開発されているが⁸⁾、ここで使用されているプラズマリアクターは、先に述べたような、ガラス製の円筒タイプのものである。アンモニア水素発電装置は、アンモニアを分解して水素を生成し、燃料電池で発電させるものであるが、燃料電池へ供給するための水素は所定の純度のものでなければならない。このため、リアクターに水素分離膜を組み込んで水素純度を高める必要があるが、水素を透過させるためには、所定の圧力で加圧しなければならず、ガラス製のリアクターでは、その耐圧性に問題があった。そこで、我々が開発したリアクターに水素分離膜を組み込むことができないか、という相談があり、試行してみることにした(図14)。

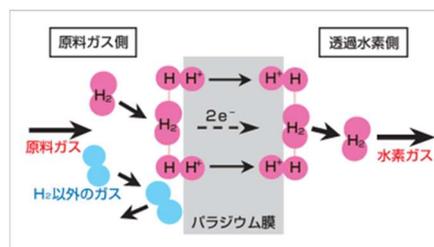


図 14 水素分離膜の原理イメージ図

水素分離膜はパラジウム銅合金であり、リアクターに組み込む場合には、以下の問題があった。

- ① 構造的にパラジウム合金膜がアース電極となるため、放電による損傷が発生する
- ② パラジウム合金膜は15μmと超薄板のため溶接が困難である。

これらの問題に対し、次のような対策方法を考案した。水素分離膜の支持構造を検討し、水素分離膜を孔開鋼管で支持し、孔開鋼管がアース電極となるようにするとともに耐圧性確保のための保護材を設置した(図15)。

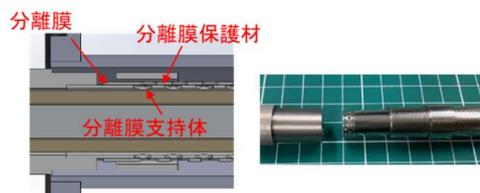


図 15 水素分離膜の支持構造

さらに、水素分離膜を隙間なく閉じるためのシーム溶接工法を検討した。具体的には、シーム溶接機に専用の電極と治具を考案し、縦シームと端部閉じ溶接を行えるようにした(図16)。また、パラジウム銅合金に対する抵抗溶接での放熱防止のため、シーム上にステンレス箔を被せることで抵抗熱を逃がさない工夫をした(図17)。



図 16 水素分離膜のシーム溶接



図 17 開発した水素分離膜組込リアクター

(3) カーボンリサイクルへの応用

2章の(2)項でも述べたように、 CO_2 をプラズマ化させることで、 CO 、 O 、 C といった物質に分解することができる。この原理を応用すると、 CO_2 を分解した後、別の物質へ還元し再利用を図ることができる。

カーボンリサイクルについては、NEDOプロジェクトとして取り組んでいるので、5章にて詳細を述べる。

(4) その他分野での利活用

① 汚水処理用プラズマリアクター

汚水を接地電極とみなし、ギャップをうまく調整することで、汚水そのものが水蒸気化し、プラズマ分解することができる。これは水蒸気プラズマの平衡反応を利用して、再度、純水を生成することで、水の浄化を図ろうという発想のものである。

現在、評価試験用のリアクター(図18)を開発し、岐阜大学にて実験を行っている。

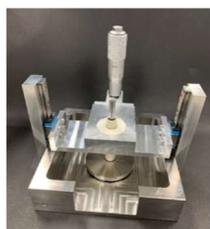


図 18 汚水処理用プラズマリアクターの実験装置

② アンモニア混焼エンジン用前処理ユニット

化石燃料に代わる燃料としてアンモニアが注目されているが、アンモニアを使ってエンジンを駆動しようという試みがある⁹⁾。

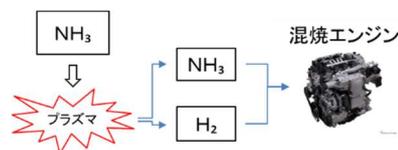


図 19 アンモニア混焼エンジンのイメージ

アンモニアは、そのままでは燃焼性が低いため、水素を混焼するなどして燃焼性を高める必要があるが、アンモニアをプラズマ化させると水素が分解されるため、エンジンの前処理にそのようなユニットを置けば、水素混焼ができるのではないかという発想である(図19)。



図 20 パックドベッド型プラズマリアクター

アンモニアの分解には触媒反応も併用する必要があるため、粒状の触媒を挿入可能なパックドベッド型のリアクターを開発し、現在、大学にて実験を行っているところである(図20)。

5. NEDOプロジェクトでの取組み

(1) 2020年度カーボンリサイクル基盤研究

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)による、2020年公募の「カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発」に、国立大学法人東海国立大学機構(岐阜大学)と澤藤電機(株)、弊社の三者共同で「放電プラズマによる CO_2 還元・分解反応の基盤研究開発」というテーマで参画し¹⁰⁾、昨年度、無事事業を完了することができた。ここでは CO_2 の分解率の向上と CO リッチガスからの尿素析出という成果が得られた。

(2) 2022年度 CO_2 有効利用拠点における技術開発

2022年度は、同じく岐阜大学と弊社の両者で、前述プロジェクトの成果を活かす形で、「 CO_2 有効利用拠点における技術開発」に「大気圧プラズマを利用する新規 CO_2 分解・還元プロセスの研究開発」というテーマで応募し、採択されるに至った¹¹⁾。

現在は、実証研究拠点にてプロジェクトの初年度の研

究開発を実施中である（図 21）。

本プロジェクトでは、CO₂の分解・還元から、炭酸塩や尿素の形で CO₂を 92.5%以上固定化することを目標としており、いくつかのプロセスを制御した形のラボスケールプラントの構築を目指している（図 22）。



図 21 広島県大崎上島実証研究拠点

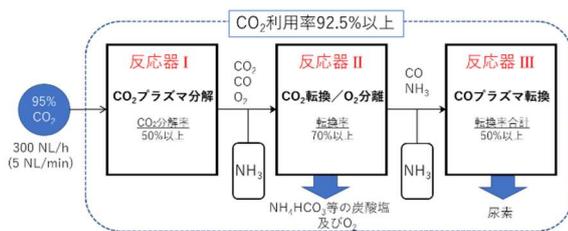


図 22 ラボスケールプラント構成図

6. 今後の展望とまとめ

(1) 今後の展望

本稿では、プラズマ気相反応を用いて水素やアンモニアのような化石燃料に代わるエネルギー媒体を生成する技術や、二酸化炭素そのものを直接分解・還元して再利用を図る、カーボンリサイクルを達成する技術の開発について紹介した。

脱炭素社会の実現に向けては、様々な機関がフェーズを切った形での目標を定めている。例えば、経産省では、「水素・燃料電池戦略ロードマップ」や「カーボンリサイクル技術ロードマップ」というものを定めて、高付加価値技術の開発と低コスト化を目標としている。我々も、このような目標に対し、追従していくことを考えていく必要がある。特にカーボンリサイクル技術については、NEDO から研究開発成果の事業化計画が求められており、5章の(2)項で述べたプロジェクトの成果については、2040年までに商用化を図ることを目標として進めていく予定である。

(2) まとめ

プラズマによる気相反応は、様々な物質の化学反応を促進することができるため、その応用範囲は広く、また様々な分野で研究活動が進められている。このため、プラズマ反応を効率的に起こすことのできるデバイスの開発を行うことができれば、例えば、リアクターの商品化やあるいは、リアクターを使用したシステムの装置化・プラント化といったような事業化に向けた道筋も見えてくると考えられる。

今現在、目標としている課題を一つ一つ達成することが、それらを実現できる一歩になると信じて、地道に研究に取り組んでいきたいと考える。

なお、本研究の実施に際し、終始適切な助言とご指導を賜りました岐阜大学の神原教授、早川助教、今井准教授に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 金山, 早川, 神原, 滝谷, 小寺, 三浦: 4-2-3 平板型プラズマリアクターによる水蒸気の放電分解挙動と水素生成挙動/日本エネルギー学会大会講演要旨集 28 (0), 132-133, 2019-07-31
- 2) 大気圧プラズマ反応工学ハンドブック/編集; 神原信志, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2013年7月初版
- 3) EE Text 放電プラズマ工学/編集; 行村 健, 株式会社オーム社, 平成20年4月第1版
- 4) 朝倉電気電子工学体系2 バリア放電/編集; 八木重典, 株式会社朝倉書店, 2012年7月初版
- 5) 神原: 過熱水蒸気による水放電分解水素製造法の開発/日本学術振興会 科学研究費助成事業 挑戦的研究 2018年6月
- 6) 神原, 早川, 三浦: プラズマと分離膜による水素製造/水素エネルギー, 44(1), pp.15-19, 2019
- 7) 徳永, 早川, 神原: 水蒸気プラズマを用いた水素製造デバイスの開発/一般社団法人 日本機械学会/環境工学総合シンポジウム講演論文集/2019.29 巻 (2019)
- 8) 澤藤電機株式会社/テクノロジー/H2 Harmony (水素製造装置)
https://www.sawafuji.co.jp/jp/technology/hydrogen_production/
- 9) 大阪ガス/脱炭素社会に向けたアンモニア燃料用小型エンジンシステムの技術開発
https://www.osakagas.co.jp/company/efforts/rd/topic/1296245_45128.html
- 10) NEDO/ニュース/ニュースリリース一覧/カーボンリサイクル技術における基礎・先導レベルの技術開発に着手, 2020年7月20日.
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101340.html
- 11) NEDO/ニュース/ニュースリリース一覧/カーボンリサイクル実証研究拠点, 基礎研究エリアで研究開発に着手, 2022年4月7日.
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101530.html