

論文・報告

大気圧 DBD プラズマの挙動に対する反応器設計の影響

～カーボンリサイクルに向けた CO₂ 分解反応器設計～

Influence of Reactor Design on Atmospheric Pressure Plasma

林 一葉 *1

HAYASHI Kazuha

滝谷 茂生 *2

TAKITANI Shigeo

小寺 知一 *3

KOTERA Tomokazu

ハディ イスカンダル *4

HADI Iskandar

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。大気圧 DBD プラズマの特性は、生成される活性種の密度や種類、そして放電形によって大きく左右される。この様な特性は、印加される電気的条件だけでなく、プラズマを生成する反応器の設計に強く依存する。そこでわれわれは、反応器の主要な設計パラメータが、大気圧 DBD プラズマの特性にいかに影響を与えるかを考察し、高性能な DBD プラズマ反応器を設計するための基礎的な知見を提供することを目的として、研究を手掛けることとした。本稿は、これまでの開発・研究経験に基づき、プラズマ反応器の設計と性能の関係を包括的に論じるものである。

キーワード： プラズマ、二酸化炭素、カーボンリサイクル、NEDO、アンモニア

1. はじめに

近年、地球温暖化の主要因である CO₂ の排出削減は、世界共通の喫緊の課題である。この課題に対し、単なる排出抑制にとどまらず、CO₂ を「資源」として捉え、再利用するカーボンリサイクルの概念が注目されている。プラズマ反応プロセスは、CO₂ 分子を効率的に活性化・分解できる革新的な技術として、このカーボンリサイクルの重要な一翼を担うものである。特に、大気圧環境で安定した放電が可能な DBD (Dielectric Barrier Discharge) プラズマは、CO₂ から化学製品や燃料を合成するプロセスに最適な技術の一つである。

本稿は、NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) の研究プロジェクトとして、2022 年度から 2024 年度にかけて、広島県大崎上島にあるカーボンリサイクル実証研究拠点において、東海国立大学機構岐阜大学との共同研究として実施した「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」¹⁾ (以下 本計画) の知見を基に、この CO₂ プラズマ分解の基礎研究で得られた重要な課題である反応器設計に焦点を当てる。プラズマの性能を左右する主要な設計パラメータについて、これまでの開発・研究経験から得られた具体的な改善点とその効果を詳細に論じることで、

CO₂ 分解の効率を最大化する高性能大気圧 DBD プラズマ反応器（以下、反応器）の設計指針について述べる。

2. 改修型 DBD プラズマ反応器の設計

(1) 従来型反応器の性能と課題

本研究の出発点となった従来型反応器（写真 1）は、NEDO プロジェクトに先立つ研究で得られた反応器である。本モデルは、同軸円筒電極と、自社の特許技術を応用したアルミナ誘電体を採用し、安定した大気圧 DBD プラズマの生成が可能であった。しかし、本計画で設定された CO₂ 流量 300NL/h における分解率 50%以上という目標を達成するためには、以下の点が課題として挙げられた。

- ① 分解効率の限界：目標値である CO₂ 分解率 50%に届かず、CO₂ 分解エネルギー効率を達成できなかった。
- ② 熱的制約：長時間・高出力運転時に、誘電体や電極の温度が上昇し、放電が不安定になる現象が見られた。
- ③ 大容量化の困難さ：スケールアップを試みた場合、プラズマの均一性維持や冷却機構の設計が複雑になることが判明した。

*1 川田テクノロジーズ㈱技術開発本部技術研究所新エネルギー 主任
 *2 川田テクノロジーズ㈱技術開発本部技術研究所新エネルギー 部長
 *3 川田テクノロジーズ㈱技術開発本部技術研究所新エネルギー 係長

*4 川田テクノロジーズ㈱技術開発本部技術研究所新エネルギー

これらの課題を解決するため、従来型反応器の設計を全面的に見直し、本研究に対応する新たな反応器を再設計した。



写真1 従来型反応器

(2) 全体構造の最適化

従来型反応器の課題を抜本的に解決し、高効率・大容量化を実現するため、以下の観点から設計の見直しを行った。

- ① 放電空間の精密制御: プラズマ中の電子エネルギー分布と放電形態を CO_2 分解に最適な状態に制御するため、放電空間の幾何学的寸法を精密に調整した。これにより、反応効率の最大化を図った。
- ② 誘電体および電極の改良: 放電性能をさらに向上させるため、より効率的な誘電体材料を模索するとともに、電極形状の改善を行った。
- ③ 本体温度管理の強化: プラズマ運転時の温度上昇は、放電の不安定化やエネルギー効率の低下を引き起こす。この熱的課題を解決するため、反応器本体の温度を低く保つことで、プラズマの安定性を高め、 CO_2 分解の効率を向上させることに成功した。
- ④ 本体材質の耐久性向上: プラズマや生成された活性種による腐食や劣化を防ぐため、反応器本体の材質を見直し、耐久性に優れたステンレス鋼や多様な材料を選定した。
- ⑤ 大容量化への対応: CO_2 処理量 300NL/h という目標を達成するため、反応器の物理的サイズを拡大し、電極面積を増加させた。また、複数の反応器を並列に配置するモジュール化にも対応可能な設計とした。

(3) 誘電体と電極の改良

本研究の目標達成に向け、新しい反応器の性能を向上させるため、誘電体の改良を重点的に行なった。電極形状については、従来型反応器で実績のある構造を踏襲した。

従来型反応器で採用したアルミナ誘電体は、優れた耐

熱性とプラズマ特性を有している。しかし、さらなる高効率化を目指し、アルミナに加え、高誘電率を持つジルコニアを誘電体として試験的に導入した（表1）。アルミナ単体とジルコニア単体の両方で実験を行ったところ（写真2），それぞれに一長一短があることが判明した。アルミナは安定した放電に優れる一方、ジルコニアはより高い誘電率を持つが、絶縁耐力に劣る。

表1 誘電率比較表

名称	化学式	比誘電率	備考
石英	SiO_2	4	機械的耐力低い
アルミナ	Al_2O_3	8	
ジルコニア	ZrO_2	40	
酸化チタン	TiO_2	400	実験時破損（耐電圧性低い）
チタン酸バリウム	TiBaO_3	1000	

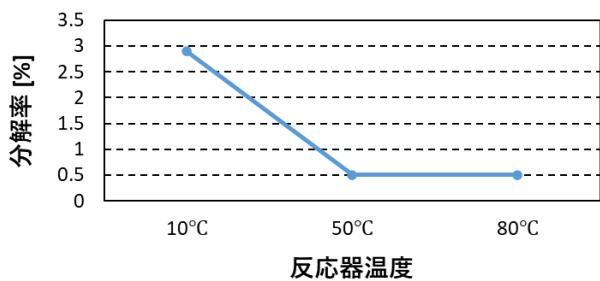
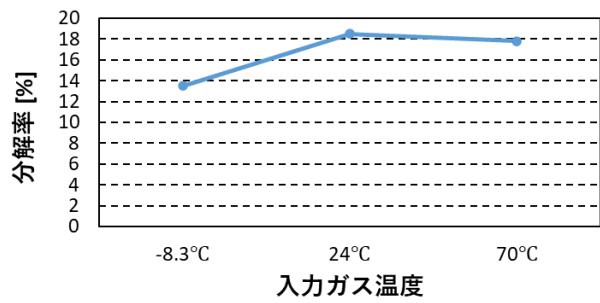


写真2 ジルコニア誘電体とアルミナ誘電体

これらの相反する特性を両立させるため、両方の利点を備えた材料がないか模索した結果、アルミナとジルコニアの混合体が存在することが分かった。そこで、この混合体を試作し、放電安定性、 CO_2 分解効率、そしてエネルギー効率の観点から評価を行なった。その結果、混合誘電体は単体材料を上回る優れた性能を示すことが明らかとなった。最終的に、このアルミナとジルコニアを混合した複合誘電体を本反応器に採用した。これにより、放電開始電圧の低減と、安定したフィラメント放電の生成が可能となり、エネルギー効率の向上が見込まれる。

(4) 热管理機構の強化

プラズマ運転時の温度上昇は、放電の不安定化やエネルギー効率の低下を引き起こすことが知られている。この熱的課題を克服するため、反応器本体の温度を低く保つことで、プラズマの安定性向上と CO_2 分解の効率化を目指した（図1）。具体的な熱管理機構として、電極側およびアース側の両方に冷却水路を設ける水冷化を採用了。これにより、電極温度を一定に保ち、長時間運転時における放電の不安定化を抑制することが可能となった。なお、 CO_2 分解においてはガス温度が高い方が有利であるという知見があるが、今回は反応器本体の冷却を優先し、この点を考慮した設計とした（図2）。

図 反応器温度とCO₂分解率の関係図 1 反応器温度とCO₂分解率の関係**図 供給CO₂温度と分解率の関係**図 2 供給CO₂温度と分解率の関係

(5) 本体材質の耐久性向上

プラズマは、反応器の構造体を構成する材料に、物理的および化学的な損傷を与える可能性がある。特に、放電中に生成される高エネルギー粒子や活性種は、材料の腐食や劣化を促進する。この問題を解決するため、反応器本体の材質を見直し、耐久性、加工性、および電気的特性に優れた材料を選定した。

本研究で採用した水冷化による熱管理の改善は、構造体に使用可能な材料の選択肢を大きく広げた。従来、プラズマや高熱に晒される部位では、耐熱性が要求される金属やセラミックスに限定されていた。しかし、反応器本体の温度を低く保つことが可能となったことで、融点の問題から採用が困難であったMCナイロンなどの熱可塑性樹脂を構造体の一部に適用することが可能となった。MCナイロンは、その優れた加工性に加え、高い電気絶縁性も有しており、電極間での不要な放電を抑制し、プラズマの安定性を保つ上で重要な役割を果たしている。主要な構造体には、耐食性に優れるSUS304ステンレス鋼を採用し、特定の機能を持つ部位には、その機能要件を満たしつつ、プラズマ環境下での安定性を確保できる多様な材料を選定した。

(6) 大容量化への対応

本計画で設定されたCO₂流量300NL/hという目標を達成するためには、反応器の大容量化が不可欠である。この課題に対し、単一の大型反応器ではなく、反応器を

直列および並列に組み合わせることで電極面積を増加させ、CO₂処理量の増加を図った。これは、誘電体の物理的制約に起因するものであり、個々の反応器の性能を最適化した上で、処理量を段階的に増加させるための合理的なアプローチである。

具体的には、改修型反応器を2個直列に接続して1ユニットとし、このユニットを10個並列に配置する構成を採用した。これにより、個々の反応器の性能を維持したまま、システム全体としての処理量を柔軟に増加させることが可能となる。このモジュール化を実現するため、反応器の各種接続位置（ガス出入ポート、冷却水路、電気配線など）は、複数台を効率的に接続できるよう設計に盛り込まれた。このモジュール化設計は、メンテナンス性の向上や、異なる処理能力への適応にも寄与する。

3. 実証実験と性能評価

前章で設計・製作した改修型反応器（写真3）について、CO₂分解性能を評価するための実証実験を実施した。本章では、CO₂分解率および長期安定性に関する実験結果と考察を詳細に述べる。



写真3 改修型反応器

(1) CO₂分解率の評価

本改修型反応器の有効性を検証するため、従来型反応器とのCO₂分解率を比較した。生成されたガス組成は、Agilent 990マイクロガスクロマトグラフィ(GC)を用いて分析した。CO₂分解率(η)は、以下の式を用いて、入口と出口のガス中のCO₂モル濃度から算出した²⁾。

$$\eta(\%) = \frac{[CO_2]_{in} - [CO_2]_{out}}{[CO_2]_{in}} \times 100$$

ここで、[CO₂]_{in}は反応器への供給ガス中のCO₂モル濃度、[CO₂]_{out}は反応器を通過後の排出ガス中のCO₂モル濃度を示す。

ガス流量を30NL/hに設定し、両モデルのCO₂分解率を測定した。従来型反応器は印加電圧20kVp-p、改修型は18kVp-pの条件で動作させた。改修型反応器について

は、6時間連続運転を行い、平均分解率を算出した（図3）。

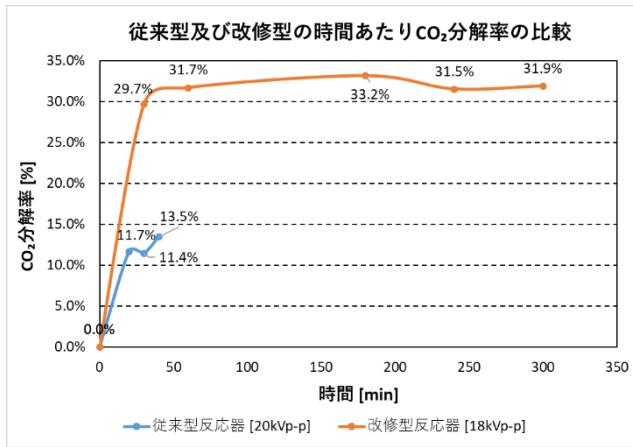


図3 従来型と改修型との性能比

グラフから明らかなように、改修型反応器は、従来型反応器よりも低い印加電圧（18kVp-p）でありながら、CO₂分解率において平均31.6%という大幅な性能向上を達成した。この結果は、誘電体材料の最適化、放電空間の精密制御、および熱管理機構の強化といった多角的な設計改善が、CO₂分解反応の効率化に極めて有効であったことを示している。

また、本計画の目標であるCO₂分解率50%以上については、改修型反応器のユニットを直列に配置することで達成可能であることを理論的に導き出された。これは、多段プロセスにおける累積分解率の考え方に基づいており、単一のユニットで分解されなかったCO₂が次のユニットで再度分解される効果を考慮したものである。具体的には、本ユニットを3台直列にすることで、以下の計算式に示す通り、目標をクリアできる見込みである。

$$(1 - (1 - 0.3381)^2) \times 100 \approx 56.18\%$$

この計算式から、分解率は約56%となり、目標値を上回る見込みであることがわかる。

(2) 長期安定性の評価

本改修型反応器に対しては、長時間運転における安定性も検証した。連続6時間の運転を行い、運転中の温度変化およびガス漏れの有無をモニタリングした。その結果、反応器の本体温度に大きな変動は見られず、安定した状態を維持した。また、ガス漏れも確認されなかった。このことから、本反応器の設計は、長時間の連続運転に耐えうる高い熱的安定性と気密性を有していることを実証した。

(3) 大容量化システムの構築

本計画で設定されたCO₂流量300NL/hという目標を達成するため、2章(6)節で詳述したモジュール化設計に基づき、複数台の改修型反応器を組み合わせて大容量シ

ステムを構築した。（写真4）以下に、完成した大容量化システムの全景を示す



写真4 300NL 対応型完成写真

4. D B D プラズマ反応器の応用

本研究で開発した反応器は、CO₂分解だけでなく、様々なガス状分子の変換にも応用可能である。ここでは、特に水素製造と尿素合成における可能性について考察する。

(1) アンモニアからの水素製造

クリーンエネルギー源として期待される水素は、現状、化石燃料からの製造が主流である。これに対し、本反応器を用いて、アンモニア(NH₃)をプラズマ化することで、高効率に水素(H₂)を製造できることがわかった。アンモニアは比較的容易に液化・貯蔵できるため、水素の輸送・貯蔵を簡便にするキャリアとしても注目されている。本反応器は、このアンモニアから水素をオンデマンドで供給するシステムとして機能する可能性を秘めている。

(2) アンモニアと二酸化炭素からの尿素合成

さらに、本反応器の実験にて、アンモニアと二酸化炭素(CO₂)の混合気体から直接、尿素(CO(NH₂)₂)を合成できることを確認した。ラボスケールでの実験において、通常、尿素が製造される高温・高圧のプロセスとは異なり、本反応器は常温常圧下でアンモニアとCO₂をプラズマ化することで、その場で尿素を析出させることに成功した。この結果は、従来のハーバー・ボッシュ法を基盤とする製造法に比べて、大規模な設備が不要となり、大幅な低コスト化と省エネルギー化につながる可能性を秘めた、画期的なアプローチである。

5. おわりに

本研究では、開発ベースモデルの課題を克服するため、新たな反応器を設計・製作した。誘電体の最適化、放電空間の精密制御、熱管理機構の強化、そして大容量化への対応といった多角的なアプローチにより、CO₂分解率の大幅な向上と、長時間運転における高い安定性を実証

した。

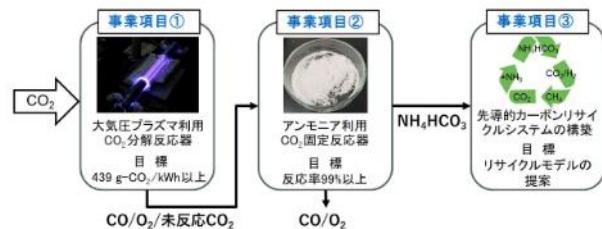


図4 2025年度NEDOプロジェクト概要

今後の展望として、現在、2025年度から2026年度にかけて、広島県大崎上島にて引き続きNEDOプロジェクトの採択を受け、新たな目標であるCO₂分解エネルギー効率439g/kWhに向けて取り組んでいる(図4)。この目標値は、日本の電力会社が発電する際に排出するCO₂の平均排出量を示しており、本技術がCO₂の排出量以上のCO₂を分解する、現実的なカーボンニュートラル技術となりうることを意味している。この目標数値を達成できれば、本技術の社会実装が現実味を帯びてくる。この目標達成に向け、さらなる性能向上に向けた実験を進めるとともに、本反応器を水素製造や尿素合成といった多様な分野に応用していく。

なお、本計画の実施に際し、終始適切な助言とご指導を賜わりました岐阜大学の神原教授、今井准教授に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 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.htm
- 2) Primas Emeraldi, Tsutomu Imai, Yukio Hayakawa, and Shinji Kambara, The influence of dielectric materials on CO₂ conversion performance of pulsed micro-gap cylindrical dielectric barrier discharge reactor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 62(SN), SN1006, 2023.