

ノート

非平衡プラズマ雰囲気下における固体表面の活性化

尾形 敦^{*1}, 金 賢 夏^{*}, 櫛山 暁^{*}, 二夕村 森^{*}

(2003年8月5日受付; 2003年8月20日受理)

Evidence for the Activation of Lattice Oxygen on Metal Oxides by Plasma Discharge

Atsushi OGATA^{*1}, Hyun-Ha KIM^{*}, Satoshi KUSHIYAMA^{*} and Shigeru FUTAMURA^{*}

(Received August 5, 2003; Accepted August 20, 2003)

Possibility of activation of lattice oxygen on solid catalysts under plasma discharge was investigated in the decomposition of CCl_2F_2 using a surface-discharge type plasma reactor at atmospheric pressure. It was found that the conversion of CCl_2F_2 increased when the plasma reactor was packed with TiO_2 pellets. Analysis of gas phase molecules indicated that molecular oxygen of relatively high level was liberated from TiO_2 during plasma discharge. The lattice oxygen on metal oxides seems to enhance the process by preventing the recombination of decomposed fragments. It was suggested that TiO_2 could be activated not only by photo-energy and thermal energy but also by plasma-energy.

1. はじめに

近年、常温・常圧下において固体触媒と非平衡プラズマを用いた化学反応が検討されており、多くの反応系で複合効果が報告されている¹⁻⁴。特に、 TiO_2 を用いた系で反応効率が向上することが確認されており、その原因については、(1)プラズマの発光を利用した光触媒作用¹⁾、(2)固体表面の高速電子あるいは活性化学種による直接的な活性化²⁾、(3)発生した O_3 が TiO_2 上で分解する際生じる活性 O による酸化作用³⁾、(4)プラズマのエネルギーでホールと電子に電荷分離後、共存する H_2O から生じる OH 、 HO_2 ラジカル等による化学反応⁴⁾が原因として考えられている。しかし、いずれの機構も個々の実験的な検証はなされていない。本研究では、 CCl_2F_2 プラズマ分解をモデル反応に選び、固体表面の高速電子あるいは活性化学種による直接的な活性化に対する実験的検証を目的として、酸素非共存下、バックグラウンドガスに Ar 、触媒にはルチル型 TiO_2 を用い、 O_3 触媒反応並びに光触媒反応の影響を減らすことにより、プラズマにより直接固体表面が受ける影響について調べた。

2. 実験方法

反応器は、チューブ外側に巻き付けた銅箔を外部電極にし、内部電極としてチューブ内壁に0.4mmのステンレスワイヤーをコイル状に密着した構造を持っている。誘電体として、内径

キーワード: CFC, TiO_2 , 触媒, 格子酸素, 低温プラズマ
*産業技術総合研究所 (305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1 産総研西)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Tsukuba West, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan
†atsushi-ogata@aist.go.jp

9.7mm(外径 12.7mm)の Pyrex あるいは石英製チューブを用いた。これを挟み込む 2 つの電極間に交流高電圧を印加することにより、内壁表面に沿面放電を生じさせた。

内部に充填する固体材料には、吸着によるものと分解によるものの違いを区別するため、細孔を有さず吸着の影響が少ない直径2mmの TiO_2 (ルチル)を用い、比較のため Al_2O_3 (コランダム)ピーズについても検討を行った。

反応ガスにはアルゴン(Ar)バランスの1% CCl_2F_2 を常温・常圧下、流速 $100\text{cm}^3/\text{min}$ で反応器へ導入し、両極に周波数24kHzの交流高電圧を印加した。投入電力密度(SED:kJ/L)は1次側に接続したパワーメーターの値とガス流速から算出した。特に断りのない限り、反応生成物の分析はプラズマを発生させてから5分後の反応ガスについてTCDとFIDを備えた2台のGCを用いて行った。ただし、高濃度で生成することが予想される HCl 、 HF 、 COF_2 、 SiF_4 を除去する目的で、反応器の後段に飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液(130mL)を入れた洗浄瓶を設け、これを通した後、GCのサンプリングを行った。したがって、 CO_2 の定量はできないので反応活性の指標として CCl_2F_2 の除去率(転化率)を示した。

3. 結果と考察

3.1 沿面放電による CCl_2F_2 除去反応の基本特性

初めに、触媒の充填していない反応器を用いて CCl_2F_2 除去挙動を検討した。Fig.1(a)に反応器にかかるSEDを変えたときの CCl_2F_2 の転化率を示す。SEDが増加するに伴い転化率は向上するが徐々に飽和する傾向が観測された。酸素を含まない本系では生成物として主に CCl_2F_2 と CF_4 が観測され、不均化が起こっていることから、 CCl_2F_2 よりも分解が難しい副生した CCl_2F_2 や CF_4 に対し

でもエネルギーが消費されるため、見かけ上 CClF_3 の転化率が飽和する傾向がみられたものと考えられる。

触媒を充填した場合、ガスの滞留時間が変化することが予想されたので、滞留時間と転化率について検討を行った。流速一定で外部電極の長さ(5, 10, 15cm)を変えて実験を行ったが、同じ SED であれば転化率に大きな違いはみられなかった。一方、反応器では、反応管中央部でプラズマが反応に有効に働いていないことが予想された。そこで、直径 7.0mm の Pyrex 棒を反応器内に挿入し、反応器中心部にガスが通らない条件で反応を行わせたが、転化率は充填物の有無に依らず一定の値を示した。

このことから、触媒を導入した場合に、滞留時間やガス攪拌の影響は無視できることが明らかになった。

3.2 触媒の複合効果

プラズマ下での触媒効果を期待して、 Al_2O_3 、 TiO_2 ビーズを充填した反応器について検討を行った。その結果、固体酸化物を充填することで CClF_3 転化率の向上がみられ(図 1)、特に TiO_2 は Al_2O_3 よりも優れていることが明らかになった。

これまでも光触媒として知られている TiO_2 をプラズマと複合させることにより VOC の除去効率が向上することが報告されている。そこで、我々の系で発光の有無を確認するため、反応中($\text{CClF}_3 + \text{Ar}$)の発光スペクトルを測定した。しかし、長波長領域に Ar の発光が観測されるものの、短波長領域では発光を確認できなかった。反応器の温度もパワー停止直後に外部電極部分を直接測定したが、 65°C 程度であった。これらの結果より、 TiO_2 を導入した場合に起こる転化率の向上は、光や熱による触媒作用ではなく、励起 Ar あるいは高速電子が TiO_2 表面を直接活性化することにより、触媒作用を発現したものと考えられる。

そこで、各反応器に Ar を十分に流通させたのち、プラズマを発生させて(3.0-9.0kJ/L)気相中に脱離してくる物質の検出を行った。その結果、図 2 に示すように酸素($m/e=32$)が観測され、その量は TiO_2 を用いた反応器の方が Al_2O_3 を用いたものよりも多いことが明らかになった。すなわち、 Al_2O_3 と TiO_2 の効果の違いは、酸化物として TiO_2 の格子酸素が Al_2O_3 よりもプラズマにより活性化しやすいことに起因していると考えられた。

また、 H_2O 、 O_2 、 H_2 などを共存させた場合には、除去率の向上と不均化反応が抑制されることがわかっており、これは CClF_3 の分解フラグメントが添加物に捕捉され、再結合(不均化)を抑制することに起因すると考えられている。したがって、 TiO_2 を用いることでも同様に除去率の向上と不均化が抑制されることから、 CClF_3 よりも分解の難しい CCl_2F_2 や CF_4 を生成する前に金属酸化物の格子酸素が分解フラグメントをトラップし、酸化分解を引き起こしたものと推察される。

4. まとめ

プラズマ下での触媒の働きを明らかにするため、 TiO_2 を複合

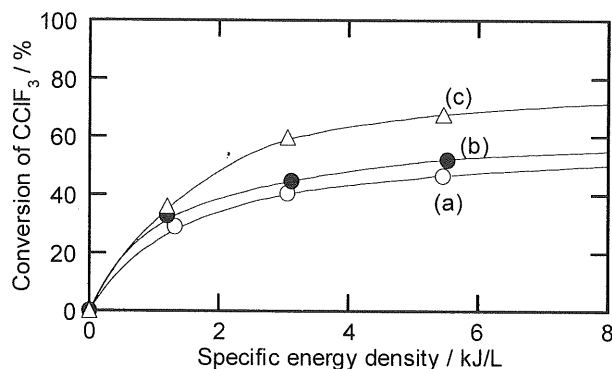


図 1 (a)従来型反応器及び(b) Al_2O_3 、(c) TiO_2 充填型反応器における CClF_3 除去挙動

Fig.1 Performances of CClF_3 decomposition using (a) conventional, (b) Al_2O_3 packed, (c) TiO_2 packed plasma reactors.

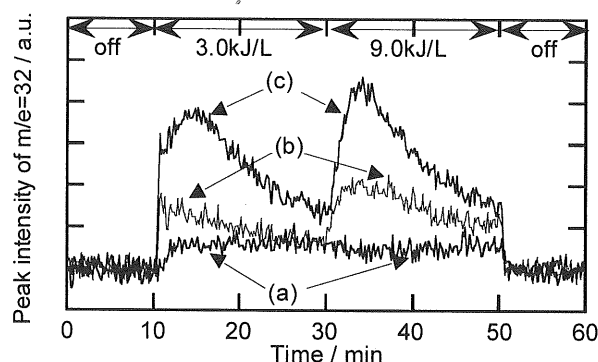


図 2 各種充填剤別反応器のプラズマ下での酸素($m/e=32$)脱離挙動: (a) 充填剤無し、(b) Al_2O_3 、(c) TiO_2 ペレット充填

Fig.2 Intensity change of $m/e=32$ peak on the plasma reactors packed with (a) none, Al_2O_3 , and TiO_2 pellets.

させたプラズマ反応器を用いて CClF_3 分解反応を行い、その反応特性について検討を行った。その結果、複合化により CClF_3 の転化率が向上することが明らかになった。特に、 Al_2O_3 ですらわずかに同様の効果が現れており、プラズマ下に金属酸化物が置かれるとその結晶格子の酸素が活性化し、化学反応に重要な影響を与えていることが示唆された。これらの結果より、 TiO_2 表面は、光や熱により活性化するだけでなく、プラズマ雰囲気下でも活性化が生じることが確認された。

参考文献

- 1) D.-W. Park, S.-H. Yoon, G.-J. Kim, H. Sekiguchi: J. Ind. Eng. Chem., **8** (2002) 393
- 2) D. Li, D. Yakushiji, S. Kanazawa, T. Ohkubo, Y. Nomoto: J. Electrostat., **55** (2002) 311
- 3) A. Mizuno, Y. Kisanuki, M. Noguchi, S. Katsura, S. H. Lee, Y. K. Hong, S. Y. Shin, J. H. Kang: IEEE Trans. Ind. Applicat., **35**, (1999) 1284
- 4) H. H. Kim, K. Tsunoda, S. Katsura, A. Mizuno: IEEE Trans. Ind. Applicat., **35** (1999) 1306