

CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質におけるPacked-bed DBDの放電特性野崎 智洋<sup>\*,1</sup>, 盛 遵榮<sup>\*</sup>

(2020年9月24日受付; 2020年11月13日受理)

Discharge Properties of Packed-bed DBD Reactor in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ReformingTomohiro NOZAKI<sup>\*,1</sup> and Zunrong SHENG<sup>\*</sup>

(Received September 24, 2020; Accepted November 13, 2020)

The discharge properties of the packed-bed DBD (PB-DBD) reactor, which is designed for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming, was studied. The frequency (12 kHz, 100 kHz), catalyst temperature (400–700°C), Specific Energy Input ( $SEI = 1.37$  and  $2.0$  eV/molecule), and Gaseous Hourly Space Velocity ( $GHSV = 5,144$  and  $10,289$  h<sup>-1</sup>) were varied as principle parameters. Meantime, the discharge properties of PB-DBD are clarified in terms of discharge sustain voltage, charge transferred per cycle, discharge current, and reduced electric field. Moreover, the discharge properties of PB-DBD are compared with empty-DBD where no catalysts are loaded. Interestingly, packed material has no impact on the discharge behavior of PB-DBD due to the 14wt% metallic nanoparticles distributed uniformly over the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets. Moreover, there is no clear dependence of  $SEI$  and  $GHSV$  on discharge characteristics when the frequency is fixed at 12–15 kHz. Discharge properties changed dramatically by the 100 kHz operation: the discharge current was doubled, while the discharge sustain voltage was halved at fixed discharge power. Towards better insight into the discharge mechanism, electron collision frequency in the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixture was analyzed by BOLSIG+ and correlated with macroscopic discharge behavior of PB-DBD at a different frequency.

## 1. はじめに

近年, プラズマと触媒を組み合わせた反応場を利用して, アンモニア合成や二酸化炭素の資源化を行うプラズマ触媒に関する研究が注目されている<sup>1,2</sup>. 我々は, 誘電体バリア放電に触媒を充填した Packed-Bed DBD (PB-DBD) を用いて, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質に関する研究を行っている. DBD による反応促進効果を定量的に評価するためには, CH<sub>4</sub>反応速度や活性化エネルギーなど速度論的な評価に加え<sup>3</sup>, DBD の放電特性を解析して触媒反応との因果関係を明らかにしなければならない. PB-DBD の放電特性を調べた先行研究では<sup>4,6</sup>, 触媒金属を担持していない誘電体を対象にしているため, リサージュ図形から得られる放電維持電圧などの諸量に関して, 本稿で述べる測定結果と大きく異なる点がある. 本稿では, 金属微粒子を担持した触媒充填型 PB-DBD を対象に, 印加電圧, 電源周波数, 触媒充填層の温度, 比投入エネルギー, 空間速度を変化させ, リサージュ図形の解析から PB-DBD の放電特性を明らかにした.

キーワード: プラズマ触媒, CH<sub>4</sub>改質, 誘電体バリア放電, リサージュ図形

<sup>\*</sup> 東京工業大学工学院機械系

(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-I6-24)

Tokyo Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering, 2-12-1-I6-24 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan

<sup>1</sup> nozaki.t.ab@m.titech.ac.jp

DOI: <https://doi.org/10.34342/iesj.2021.45.1.2>

## 2. 実験装置および実験方法

実験装置の概略を図1に示す. 内径 20 mm の石英管に La (3wt%)-Ni (11wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 × 3 × 1 mm; Raschig Ring) 触媒を充填した. 触媒充填層は電気炉によって加熱し, 赤外線カメラで測定しながら所望の触媒温度に調整した. リサージュ図形は接地電極に挿入したコンデンサーを使って測定した. ガス流量はプログラム式質量流量計で制御しており, CH<sub>4</sub>流量を一定の周期で ON-OFF することで改質反応と触媒再生を繰り返し行った. これにより, 炭素が析出する CH<sub>4</sub> リッチな条件 (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> > 1) でも安定に実験を行うことができる<sup>7</sup>.

PB-DBD の形成には, 周波数が異なる高電圧電源を用いた. 図2 (a), (b) に電圧電流波形を示す. 12 kHz の高

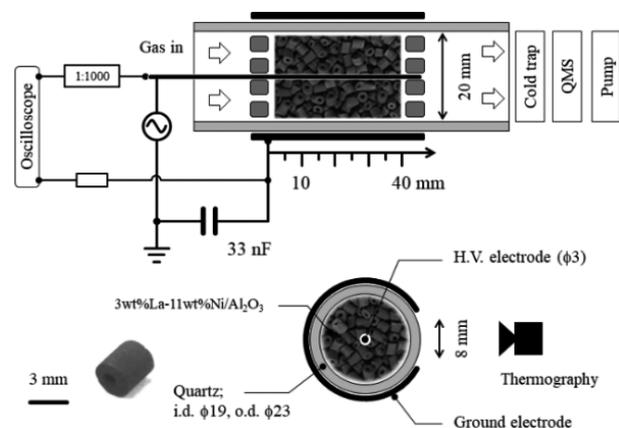


図1 PB-DBD 反応器の概略図

Fig.1 Schematic diagram of PB-DBD reactor.

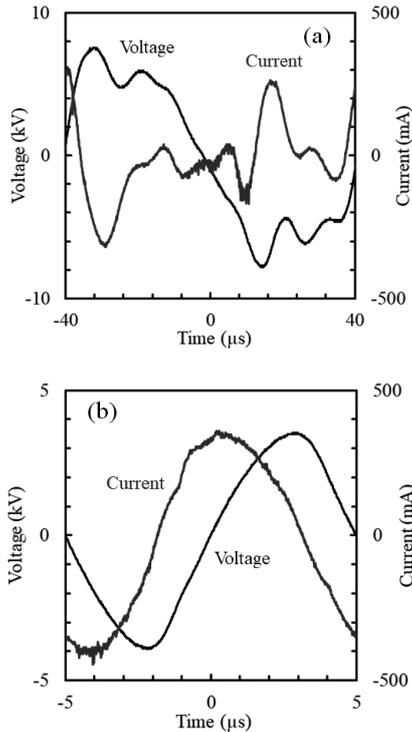


図2 電圧-電流波形 (a) 12 kHz, (b) 100 kHz. 圧力 5 kPa; 触媒温度 600°C; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1; 電力 85 W  
 Fig. 2 Voltage-Current waveforms: (a) 12 kHz and (b) 100 kHz: Pressure = 5 kPa; Catalyst temperature = 600°C; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1; Power = 85 W.

電圧は歪んだ正弦波であるが (Logy Electric: LHV-13AC), 電圧の立下りでストリーマ由来の電流パルスが形成される。印加電圧の立上りでも電流パルスは形成されるが、微細であるためややわかりにくい。リサージュ図形から得られる放電維持電圧などの諸量は、印加電圧波形に依存しないため<sup>8)</sup>, 歪波形に対しても問題なくリサージュ解析を適用できる。同図(b)は 100 kHz の正弦波高電圧で、高周波発信機 (ASTECH: LG-10S RF Generator) の出力をフェライトコア変圧器で昇圧した。12 kHz 電源と比較して操作上の制約が多いため、電力は 90 W 一定でのみ実験に供した。12 kHz の場合と同様、電流パルスは印加電圧の立下りにおいて、より明確に観察されている。

### 3. PB-DBDの放電特性

電力は比投入エネルギー (Specific Energy Input: SEI) を基準に設定した。

$$SEI \text{ (eV/molecule)} \propto \text{電力} / \text{総ガス流量} \quad (1)$$

SEI は気体分子あたりに印加される放電エネルギーに相当し、eV/molecule, J/Liter, kJ/mol などの単位で表す。SEI を用いれば、プラズマの種類、ガス組成、反応器形状、触媒の種類などに関係なく、様々なプラズマ反応器のエネルギー効率やガス転換能などを直接比較できる。SEI

が CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 改質に必要な反応吸熱量 (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> = 2CO + 2H<sub>2</sub>; ΔH = 247 kJ/mol = 2.56 eV/molecule) を上回る場合、過剰に投入した電力は熱源と等価になる<sup>9)</sup>。そのため、本研究では SEI が反応吸熱量 (2.56 eV/molecule) を超えないように設定した。

空間速度 (Gaseous Hourly Space Velocity: GHSV) は滞留時間の逆数に相当し、単位時間あたりに処理する総ガス量が反応器容積の何倍に相当するかを表す。一般に、GHSV = 1,000–10,000 h<sup>-1</sup> に設定される。GHSV が小さすぎる場合、反応時間が過剰に長いことを意味しており、エネルギー効率は必然的に低くなることに注意を要する。

$$GHSV \text{ (h}^{-1}\text{)} \propto \text{総ガス流量} / \text{反応器容積} \quad (2)$$

異なる触媒の反応性を評価する場合、触媒重量あたりの空間速度 (Weight Hourly Space Velocity: WHSV, cm<sup>3</sup>/h·g) を用いる。流量を重量基準 (g/h) で表せば、WHSV と GHSV は同じ単位 (h<sup>-1</sup>) で表されるが、絶対値を比較することに意味はない。SEI, GHSV とともに、標準状態 (101 kPa, 298 K) で算出する。SEI と GHSV の積は電力密度に比例する。反応場のガス温度を見積もる場合、電力密度を使うことがある<sup>10,11)</sup>。

$$\text{電力密度 (W/cm}^3\text{)} \propto SEI \times GHSV \quad (3)$$

DBD で消費される電力は、リサージュ図形の面積から 1 周期あたりの放電エネルギー (J) を測定し、これに周波数をかけて算出する (図 3, (4) 式)。

$$P_L \text{ (W)} = f \oint Q dU \quad (4)$$

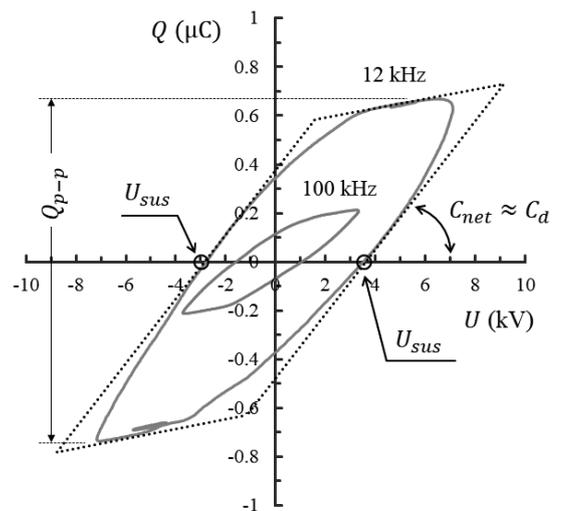


図3 12 kHz, 100 kHz PB-DBD に対するリサージュ図形. 圧力 5 kPa; 触媒温度 600°C; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.8; 電力 90 W  
 Fig. 3 Lissajous plot for 12 kHz and 100 kHz PB-DBD. Pressure = 5 kPa; Catalyst temperature = 600°C; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.8; Power = 90 W.

Manley はリサージュ図形を軸対象の平行四辺形と仮定し、電力を定式化した ((5)式)<sup>12)</sup>.

$$P_M (W) = 4fU_{sus} \frac{Q_{p-p}}{2} = 4U_{sus} \frac{I_{p-p}}{2} \quad (5)$$

(5)式より、電力は放電維持電圧 ( $U_{sus}$ ), 放電電流 ( $I_{p-p}$ ), 放電電荷量 ( $Q_{p-p}$ ), 周波数 ( $f$ ) を主要パラメーターとして評価できることがわかる.

放電維持電圧は、気体の絶縁破壊電圧と練成している<sup>8)</sup>. 100 kHzにおいて放電維持電圧が低くなっているのは、12 kHzより絶縁破壊電圧が低くなるためである. 気体の絶縁破壊特性を表すパッシェンの法則は、周波数の効果を考慮して、 $pd$ 積と $fd$ 積の関数として拡張できる<sup>13)</sup>. 周波数が高くなるほど荷電粒子が放電空間に残留する確率が高まり絶縁破壊電圧が低下する. PB-DBDの場合、荷電粒子が触媒に帯電して残留効果が高まるため、12 kHzと100 kHzで放電維持電圧に顕著な差が生じたと考えられる. 100 kHzでは1周期あたりの放電時間が短いため、リサージュ図形で示される放電電荷量は必然的に小さくなる. さらに、放電維持電圧も低いため、1周期あたりの放電エネルギー (図3) は12 kHzと比較して極端に小さい. しかし、周波数が約1桁高いため放電電流が大きくなり、電力はいずれの周波数でも90 Wである.

種々の条件でリサージュ図形を測定し、 $P_M$ と $P_L$ を比較した結果を図4に示す. 実験では、印加電圧と周波数を変化させ、さらに触媒の有無による違いも検討した. Manleyの式で求めた電力は ((5)式), 図3の破線で示した平行四辺形の面積に相当する. 実際のリサージュ図形は理想的な平行四辺形ではないため、図の比較から $P_L < P_M$ が成立する. 触媒の有無に関係なく $P_M$ と $P_L$ は1つの直線で表されており、触媒によって電力はほとんど

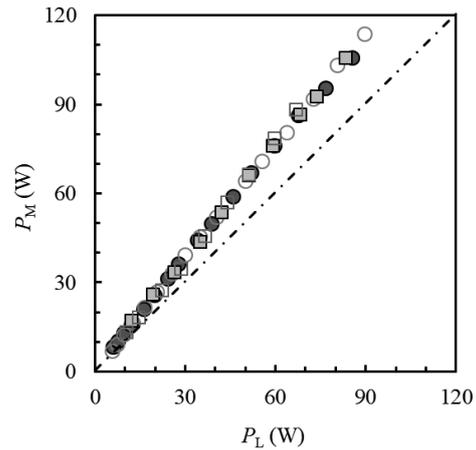


図4  $P_M$ と $P_L$ の関係. □ 100 kHz Empty-DBD; ■ 100 kHz PB-DBD; ○ 12 kHz Empty-DBD; ● 12 kHz PB-DBD. 圧力 5 kPa; 触媒温度 600°C;  $CH_4/CO_2 = 0.8$ ; 電力 6–90 W

Fig. 4  $P_M$  v.s.  $P_L$ : □ 100 kHz Empty-DBD; ■ 100 kHz PB-DBD; ○ 12 kHz Empty-DBD; ● 12 kHz PB-DBD. Pressure = 5 kPa; Catalyst temperature = 600°C;  $CH_4/CO_2 = 0.8$ ; Power = 6–90 W.

影響を受けないことがわかる.

図5は印加電圧を変化させた時の、見かけの静電容量、放電維持電圧、放電電荷量、放電電流を示している. 放電電流以外は1つの曲線で表されており、1周期あたりの放電特性は、周波数および触媒の有無によって変化しないことがわかる. 一方、放電電流は周波数によって異なる2つの曲線にわかれる (図5(d)). ただし、触媒の有無によって放電電流は変化しておらず、図4に示した結果を支持している.

図6にPB-DBDの模式図を示す. 触媒は放電ギャップにランダムに充填され、触媒あたりの静電容量 ( $C_{pi}$ ) とは別に、隣接する触媒の間にも浮遊容量 ( $C_{si}$ ) を形成する. これを簡略化するために、触媒容量と浮遊容量

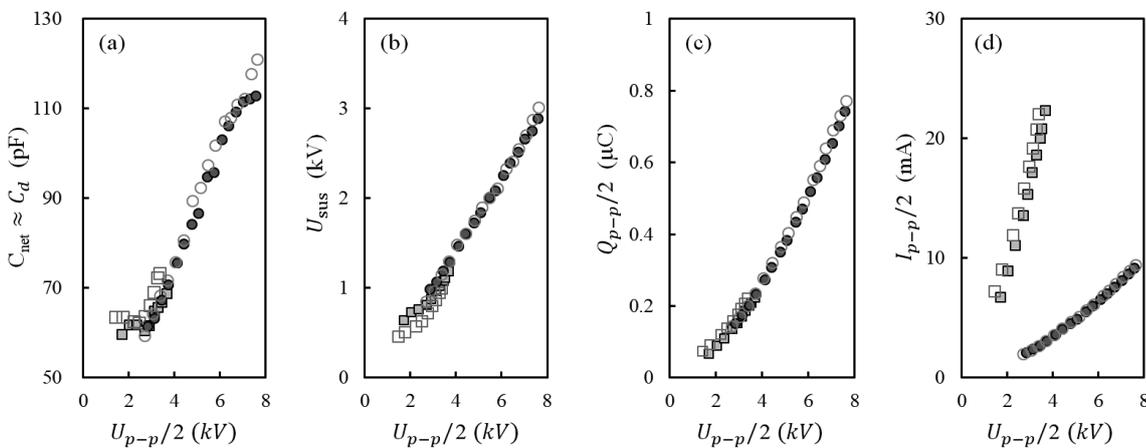


図5 電力を決定する因子. □ 100 kHz Empty-DBD; ■ 100 kHz PB-DBD; ○ 12 kHz Empty-DBD; ● 12 kHz PB-DBD. 実験条件は図4のキャプション参照

Fig. 5 Power-determining parameters: □ 100 kHz Empty-DBD; ■ 100 kHz PB-DBD; ○ 12 kHz Empty-DBD; ● 12 kHz PB-DBD. Conditions: Fig. 4 caption.

が直列接続した等価回路を考えると、合成静電容量は(6)式で近似できる。ここで、 $C_{pi} \gg C_{gi}$ 、 $C_{pi} = \text{一定}$ 、 $C_{gi} = \text{一定}$ と仮定した。

$$C_{comb} = \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_{pi}} + \sum_{j=1}^{n+1} \frac{1}{C_{gj}} \right)^{-1} = \frac{C_{pi} C_{gj}}{(n+1) C_{pi} + n C_{gj}} \approx \frac{C_{gj}}{n+1} \approx C_g \quad (6)$$

$C_{gi}$  は放電ギャップを  $(n+1)$  等分した空隙の静電容量と等価であるため  $C_{gj}/(n+1) \approx C_g$  となり、放電開始前の合成静電容量  $C_{comb}$  は、触媒なしの放電ギャップの静電容量  $C_g$  と概ね等しくなる。放電が開始した後は、複数のストリーマが触媒表面を覆うように形成される。この時、同図(c)に示すようにストリーマが電極間を短絡するように形成されれば、これを電気抵抗で表すことができる。図6(c)に示した等価回路は触媒がないDBDと同じであり、触媒の静電容量はリサージュ図形に反映されない。換言すれば、放電期間におけるPB-DBD反応器の静電容量は、触媒と無関係にガラス管の静電容量 ( $C_d$ ) で決定されることを示唆している。

Ref. 4-6 は、PB-DBDのリサージュ解析を行い、放電開始電圧などの諸量が、充填物の比誘電率や大きさによって変化することを報告している。しかし、充填物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>ビーズを用いており、触媒のように金属微粒子を担持していない。金属触媒によって表面電気抵抗が低くなると、ストリーマはより遠方まで進展し、触媒表面の広い範囲を電離する<sup>14)</sup>。ストリーマが複数の触媒を橋渡しして進展する様子も観察されており、図6(c)を仮定する根拠となっている。さらに、Ref. 4-6で対象としているPB-DBDは常温・大気圧で形成されるが、我々が対象とするPB-DBDは400-700℃、5 kPaで形成される。例えば、電気伝導性を有する固体炭素が多量に析出すると、DBDは形成されなくなる。しかし、微減圧することで炭素が析出しても安定にストリーマを形成し、電極間の広い範囲を電離できる。微減圧によってストリーマが空隙に広

がりやすくなり、触媒の表面電気伝導性や比誘電率の影響を受けにくくなることが一因と考えられる。

#### 4. 換算電界強度と放電特性

DBDにより誘起される化学反応は、ストリーマで生成される活性種に起因しており、個々のストリーマに対して電子エネルギーおよび電子密度を制御することが本質的に重要である。電力を増やせばCH<sub>4</sub>やCO<sub>2</sub>の転換率が増加するため、一見プラズマによるシナジーが強く発現しているように見受けられる。しかし、電力あたりの反応量と比較すると、必ずしも反応促進効果は高まっていないことが多い。すなわち、電力を増大させても、単位時間あたりに発生するストリーマの本数を変えていだけであれば<sup>15)</sup>、反応器を複数並列運転していることと等価であり、プラズマを制御したことにはならない。このことを確かめるために、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質に対してアレニウスプロットを作成し、総括反応速度に対する活性化エネルギーを求めると、SEIおよびGHSVに対して活性化エネルギーはほとんど変化しないことが明らかになった<sup>3)</sup>。CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O改質の場合でも同様の結果が得られている<sup>16)</sup>。すなわち、SEIやGHSVを変化させても、平均値で見たストリーマの物性(電子密度、電子温度)は変化していない可能性を示唆している。

PB-DBDの巨視的な放電特性(リサージュ図形の解析)に加え、ミクロな視点で反応機構を理解するために、換算電界強度と衝突周波数をリンクさせて考察した。

$$\frac{E}{N} (Td) = \frac{U_{ms}}{R \times N} \quad (7)$$

$U_{ms}$  は放電維持電圧、 $R$  は反応器半径、 $N$  はガス分子数密度である。(7)式で求めた換算電界強度は、ストリーマ先端部の局所電界強度を表していない。しかし、実験で測定可能な諸量から換算電界強度を推定するために(7)式は多用される<sup>3, 8, 11)</sup>。触媒接点で電界が集中すると(7)式で推定される値よりも高い電界が形成される可能

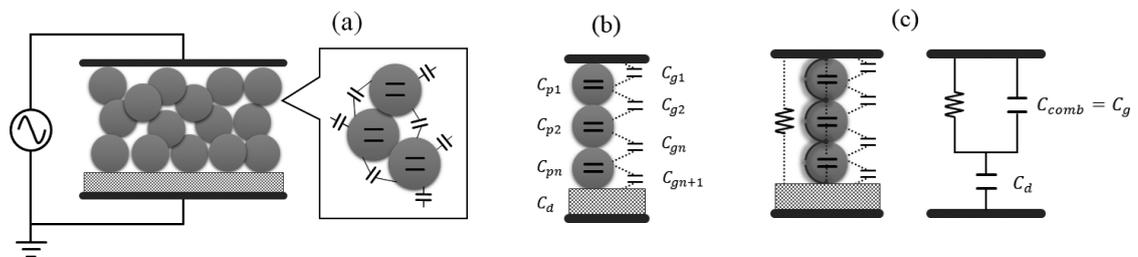


図6 PB-DBDの等価回路。(a)触媒充填層の静電容量分布を表した模式図；(b)単純化した静電容量モデル(絶縁破壊前)；(c)放電開始後の等価回路

Fig. 6 Equivalent circuit of PB-DBD. (a) Packed-bed configuration creating a complex network of capacitance; (b) A unit capacitance system before gas breakdown; (c) After gas breakdown.

性がある。しかし、図4-6で示したように、PB-DBDの放電特性は触媒の影響を受けにくいいため、本稿では(7)式によって換算電界強度を求めた。実験条件は表1に示すとおりである。電力は(4)式から求めた。

表1より、12-15 kHzでは放電維持電圧はほぼ一定である。そのため、温度が高くなるほど気体密度が低下し換算電界強度は単調に増加する(図7)。周波数が変化しなければ、換算電界強度はSEI, GHSVによってほとんど変化せず、1つの曲線群で表される。逆に、SEI, GHSVが一定でも、100 kHzの結果は異なる曲線で表される。

ボルツマン方程式ソルバーBOLSIG+を用いて、電子衝突周波数を推定した。CH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>の衝突断面積は文献から参照した<sup>17,18)</sup>。計算結果をCH<sub>4</sub>についてのみ図8に示す。電離周波数は換算電界強度とともに顕著に大きくなっている。すなわち温度が上昇すると電離が活発になり、より大きな放電電流が得られるはずである。しかし、

表1に示した測定結果からそのような特性は確認されない。例えば、第1行目に示した実験では、電力90 W一定のもと、温度変化による放電維持電圧の変動(3.03<sup>+0.16</sup><sub>-0.21</sub>)および放電電流の変動(9.18<sup>+0.61</sup><sub>-0.47</sub>)はごく僅かである。温度が変化すればCH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>の反応量も大きく変化するが<sup>3)</sup>、ガス組成の変化に対する放電特性の変化もほとんどない。(7)式で見積もった換算電界強度は、半定量的には放電特性を反映しているが、ストリーマ先端部の電界強度、あるいは触媒接点における電界集中などの効果は十分に評価できていない可能性がある。一方、放電電流は電力の増減に対応するように変化している。周波数および温度が一定なら換算電界強度も一定とみなせるため、電力の増大による反応量の増加は、ストリーマ発生頻度に比例した結果であり、シナジー効果の増強でないと考えられる。

100 kHzでは放電維持電圧が大きく低下するため、振

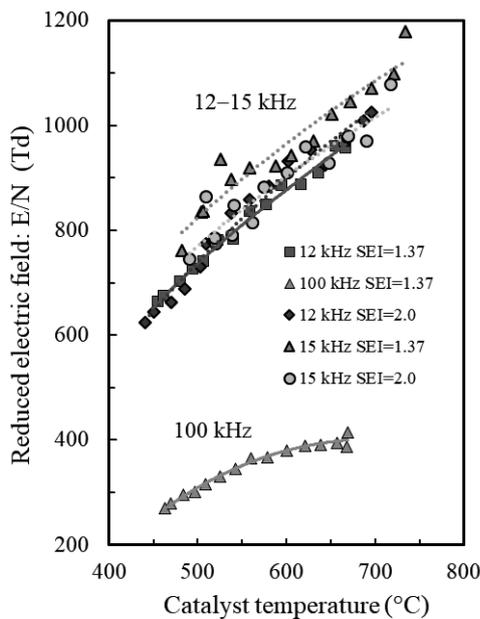


図7 換算電界強度 v.s. 触媒温度。実験条件は表1参照  
Fig. 7 Reduced electric field v.s. Catalyst temperature. Conditions, see Table 1.

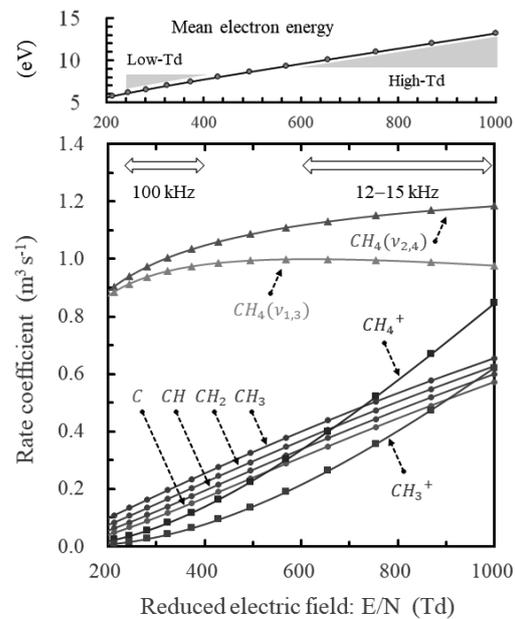


図8 BOLSIG+で求めた電子—メタン衝突周波数。CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1 and 873 K  
Fig. 8 Electron-CH<sub>4</sub> collision frequency calculated by BOLSIG+ at CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1 and 873 K.

表1 実験条件：圧力 5 kPa; 触媒温度 440–735°C; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.8  
Table 1 Experimental conditions: Catalyst temperature = 440–735°C; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.8; Pressure = 5 kPa.

Run	Frequency (kHz)	$U_{sus}$ (kV)	$I_{p-p}/2$ (mA)	Power (W)	Total flow (cm <sup>3</sup> /min)	SEI (eV/molecule)	GHSV (h <sup>-1</sup> )
■	12	3.03 <sup>+0.16</sup> <sub>-0.21</sub>	9.18 <sup>+0.61</sup> <sub>-0.47</sub>	90	1,000	1.37	5,144
▲	15	3.37 <sup>+0.23</sup> <sub>-0.27</sub>	14.1 <sup>+0.75</sup> <sub>-0.74</sub>	180	2,000	1.37	10,289
●	15	3.15 <sup>+0.25</sup> <sub>-0.15</sub>	12.5 <sup>+1.27</sup> <sub>-1.17</sub>	130	1,000	2.0	5,144
◆	12	3.05 <sup>+0.23</sup> <sub>-0.35</sub>	9.19 <sup>+0.67</sup> <sub>-0.94</sub>	90	700	2.0	3,600
▲	100	1.28 <sup>+0.07</sup> <sub>-0.13</sub>	21.5 <sup>+0.84</sup> <sub>-0.81</sub>	90	1,000	1.37	5,144

動励起分子の生成に適した低電界領域でストリーマが形成される<sup>3,19)</sup>。さらに、12 kHz と比べて電流が2倍に増えるため、振動励起分子の生成量を大きく増加できる。このことに起因して、100 kHz における CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質反応の活性化エネルギーは熱反応と比較して約半減する<sup>3)</sup>。一方、12-15 kHz の場合は、SEI や GHSV を変化させても活性化エネルギーはほとんど変化しないことを確認している。この点に関して、図 7, 8 に示された巨視的な放電特性は、プラズマ触媒反応機構と良い相関が取れている。

## 5. おわりに

CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質を目的とした PB-DBD を対象に、ガス組成、周波数、印加電圧、ガス流量、電力に対して放電特性を明らかにした。放電特性は周波数によって顕著に変化し、100 kHz では 12 kHz と比較して、電力は一定でも放電電流を約 2 倍高めることができる。周波数を 12-15 kHz で固定すると、SEI、GHSV を変化させても放電特性は本質的に変化しない。すなわち、電力の増加によって CH<sub>4</sub> や CO<sub>2</sub> の転換率が增大しても、電力あたりの反応量は変化していない可能性がある。このことは、反応器を複数並列運転することと等価であり、反応器のスケールアップには有益な知見を与えるが、プラズマ触媒反応そのものを能動的に制御していない可能性がある。温度変化に対する放電特性については、リサージュ図形から得られた放電特性と BOLSIG+ から推定される衝突周波数の間に明確な相関は確認できなかった。ストリーマ先端部の局所電界強度、および触媒接点の電界集中などを考慮した放電モデルが必要である。もっと重要なことは、1つのストリーマを対象にした精緻なモデルと、リサージュから得られる巨視的な放電特性を結びつけることを可能とする、学理に基づいた知見の獲得である。

## 謝辞

本研究は CREST (JPMJCR19R3) の助成を受けて行われた。Zunrong Sheng は China Scholarships Council (201707040056) の支援を受けている。

## 参考文献

- 1) A. Bogaerts et al: The 2020 plasma catalysis roadmap. J. Phys. D: Appl. Phys., **53** (2020) 443001
- 2) X. Tu, J.C. Whitehead and T. Nozaki: Plasma Catalysis: Fundamentals and Applications, Springer Nature (2019)
- 3) Z. Sheng, Y. Watanabe, H.-H. Kim, S. Yao and T. Nozaki: Plasma-enabled mode-selective activation of CH<sub>4</sub> for dry reforming: First touch on the kinetic analysis. Chem. Eng. J., **399** (2020) 125751
- 4) F.J.J. Peeters and M.C.M. van de Sanden: The influence of partial surface discharging on the electrical characterization of DBDs. Plasma Sources Sci. Technol., **24** (2014) 015016
- 5) T. Butterworth, R. Elder and R. Allen: Effects of particle size on CO<sub>2</sub> reduction and discharge characteristics in a packed bed plasma reactor. Chem. Eng. J., **293** (2016) 55
- 6) T. Butterworth and R.W.K. Allen: Plasma-catalyst interaction studied in a single pellet DBD reactor: dielectric constant effect on plasma dynamics. Plasma Sources Sci. Technol., **26** (2017) 065008
- 7) S. Kameshima, K. Tamura, Y. Ishibashi and T. Nozaki: Pulsed dry methane reforming in plasma-enhanced catalytic reaction. Catal. Today, **256** (2015) 67
- 8) 八木重典: バリア放電, 朝倉書店 (2012)
- 9) T. Nozaki and K. Okazaki: Non-thermal plasma catalysis of methane: principles, energy efficiency, and applications. Catal. Today, **211** (2013) 29
- 10) T. Nozaki, Y. Miyazaki, Y. Unno and K. Okazaki: Energy Distribution and Heat Transfer Mechanisms in Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasmas. J. Phys. D: Appl. Phys., **34** (2001) 3383
- 11) J. Kitayama and M. Kuzumoto: Analysis of ozone generation from air in silent discharge. J. Phys. D: Appl. Phys., **32** (1999) 3032
- 12) T.C. Manley: The electric characteristics of the ozonator discharge. Trans. Electrochem. Soc., **84** (1943) 93
- 13) 電気学会編: 放電ハンドブック, オーム社 (1991)
- 14) H.-H. Kim, Y. Teramoto and A. Ogata: Time-resolved imaging of positive pulsed corona-induced surface streamers on TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ag catalysts. J. Phys. D: Appl. Phys., **49** (2016) 415204
- 15) U. Kogelschatz: Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. Plasma Chem. Plasma Proc., **23** (2003) 1
- 16) T. Nozaki, W. Fukui and K. Okazaki: Reaction enhancement mechanism of non-thermal discharge and catalyst hybrid reaction for CH<sub>4</sub> reforming. Energy & Fuels, **22** (2008) 3600
- 17) W.L. Morgan: A critical evaluation of low-energy electron impact cross sections for plasma modeling II: Cl<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, and CH<sub>4</sub>. Plasma Chem. Plasma Proc., **12** (1992) 477
- 18) MORGAN database, <http://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr>, (2020-11-1)
- 19) Z. Sheng, H.-H. Kim, S. Yao and T. Nozaki: Plasma-chemical promotion of catalysis for CH<sub>4</sub> dry reforming: unveiling plasma-enabled reaction mechanisms. Phys. Chem. Chem. Phys., **22** (2020) 19349