

2023 年度年次報告書

新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による革新的反応技術の創出

2019 年度採択研究代表者

野崎 智洋

東京工業大学 工学院

教授

非平衡プラズマを基盤とした電子駆動触媒反応の創成

主たる共同研究者:

金 賢夏 (産業技術総合研究所 環境創生研究部門 研究グループ長)

高草木 達 (北海道大学 触媒科学研究所 教授)

研究成果の概要

プラズマと触媒の複合反応は複雑な諸現象のため実験結果に基づく現象論的な理解にとどまっていた。本研究では、野崎チームの研究者がそれぞれの専門を生かした連携を強化し、触媒開発、プラズマ触媒反応の速度論解析、量子化学計算、種々の *in situ* 分光計測 (FTIR, XAFS)、プラズマレーザー計測などを駆使して、プラズマ触媒反応の機構解明を目的とした基礎研究、実装研究、及びプラズマ有機合成反応の新分野開拓を実施した。

CO₂メタネーションに関する研究では、プラズマによって熱反応より高いメタン収率 (300°Cで2倍、250°Cで8倍) を達成し、CO₂ 振動励起によるホルメート生成反応と、原子状水素によるホルメート分解反応 (律速過程) が促進されることを明らかにした。原子状水素の濃度は TALIF によって測定し、プラズマ中で三体衝突による再結合や CO₂ によるスカベンジは生じておらず、十分なフラックスで触媒に供給されていることを検証した。原子状水素によって反応経路が L-H 機構から E-R 機構に変化することが特徴で、原子状水素を利用したプラズマ触媒反応の幅広い応用展開が期待できる。この知見を CO 不均化反応に応用した。振動励起された CO によって約 600°C でカーボンナノコイルの大量合成に成功した。流動層プラズマを用いることで反応器を閉塞させず、触媒活性を保ったまま 11 時間の連続運転を実現した。カーボンナノコイルを二次電池の導電性電極に応用し、商用カーボンブラックと遜色ない充放電特性を示すことを確認した。

窒素固定に関する研究では、ナノ秒の時間スケールを有するスパーク放電電流を制御する技術を確認し、プラズマが消滅したポストプラズマ領域でも残留活性種により NO_x が生成されていることを明らかにした。また、微量 H₂O (約 2vol%) を添加すると拡張 Zeldovich 機構により NO_x 生成が促進されることを明らかにした。プラズマ有機合成に関する研究では、気液界面プラズマによるフェノールの直接合成、およびプラズマとフローリアクターを融合した新しい有機合成反応システムを構築して反応機構解明に関する研究を実施した。野崎チームと垣内チームはプラズマ有機合成について共同研究を実施し、振動励起 CO₂、原子状水素を利用したプラズマ有機合成反応の探索を行った。プラズマ有機合成およびプラズマ触媒研究で堅調な成果を上げているアデレード大学、シドニー大学等の研究グループと日豪合同シンポジウムをアデレード大学で開催し国際連携を強化した。さらに、プラズマによる窒素固定化技術を実装している豪州のベンチャー企業を訪問して学術交流および情報収集を行った。

【代表的な原著論文情報】

- 1) X Chen, H-H Kim, T Nozaki, Plasma Catalytic Technology for CH₄ and CO₂ conversion: A Review Highlighting Fluidized-bed Plasma Reactor, *Plasma Process. Polym.*, 21, e2200207, 2023.
- 2) AA Abdelaziz, Y Teramoto, D-Y Kim, T Nozaki, H-H Kim: Critical Considerations for Precise Estimation of Energy Costs in Plasma NO_x Synthesis, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2024, 10.1007/s11090-024-10472-w
- 3) AA Abdelaziz, Y Teramoto, T Nozaki, H-H Kim, Performance of high-frequency spark discharge for efficient NO_x production with tunable selectivity, *Chem. Eng. J.*, 470, 144182, 2023.
- 4) AA Abdelaziz, Y Teramoto, T Nozaki, H-H Kim, Toward Reducing the Energy Cost of NO_x Formation in a Spark Discharge Reactor through Pinpointing Its Mechanism, *ACS Sus. Chem. Eng.*, 11, 4106-4118, 2023.
- 5) M Ramoy, N Shirai, K Sasaki, Catalyst-free synthesis of ammonia using dc-driven atmospheric-pressure plasma in contact with water, *J Phys D: Appl Phys* 57, 01LT01 2024.