

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

2020年度 年次報告書

野崎 智洋

東京工業大学 工学院機械系
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

§ 1. 研究成果の概要

CO₂水素化反応をモデル反応として、合金触媒に非平衡プラズマを作用させて高活性触媒をスクリーニングした。非平衡プラズマとして、オゾン合成など産業応用で実績のある Dielectric Barrier Discharge (DBD) を用いた。熱反応では活性序列が低かった Pd₂Ga/SiO₂ は、DBD によって最も高い活性を示し CO₂ 転換率は熱平衡を超えた。一方、熱反応では活性序列が高くて、DBD によって活性が変化しない合金触媒もあった。プラズマ反応場では熱反応とは異なるパスで触媒反応が進行するため、従来技術の延長で高活性触媒を予測できないことを示唆している。

高活性触媒のスクリーニングおよび反応機構解明のため、プラズマを作用させながら *in situ* 透過吸収赤外分光分析を実施するための IR プラズマ光学セルを開発した。Pd₂Ga/SiO₂ に対して、熱反応では活性を示さない温度 (250°C) でも、DBD によって CO の生成が顕著に増大した。また、反応中間体としてフォルメートの存在とその反応挙動を明らかにした。プラズマ分光計測による CO₂ 振動温度の計測と、DFT 解析を援用して考察した結果、変角振動モードに励起された CO₂ が ER 機構によって単座フォルメートの生成を促進していることが示唆された。新たに開発した流動層プラズマ反応器を用いて活性化エネルギーを測定すると、熱反応の 81 kJ/mol からプラズマ反応の 47 kJ/mol へ顕著に低下した。この結果は、フォルメートの生成だけでなく、分解反応もプラズマによって促進されることを示唆している。

プラズマによる単座フォルメートの生成促進、および Pd-Ga 合金化によるフォルメートの分解促進が協奏的に作用することで CO₂ 水素化反応が促進されることを明らかにした。この知見に基づき、新たな高活性触媒の設計指針を与える基礎を確立した。

§ 2. 研究実施体制

(1) 野崎グループ

- ① 研究代表者: 野崎 智洋 (東京工業大学 工学院機械系 教授)
- ② 研究項目
 - ・プラズマ触媒反応における新規開発合金触媒のスクリーニング
 - ・実触媒を用いたオペランド透過吸収赤外分光分析(プラズマ作用)
 - ・メタン改質反応の低温度化実証
 - ・二酸化炭素水素化反応への応用
 - ・CO₂, N₂ プラズマの振動励起温度計測
 - ・産業応用に関する検討

(2) 高草木グループ

- ① 主たる共同研究者: 高草木 達 (北海道大学 触媒科学研究所 准教授)
- ② 研究項目
 - ・触媒開発: 合金触媒, 助触媒や担体の効果を検討

- ・実触媒, モデル触媒による *in situ* XAFS 計測, 各種表面分析(プラズマ作用)
- ・プラズマ反応に対する高活性触媒の開発

(3) 金グループ

- ① 主たる共同研究者: 金 賢夏 (産業技術総合研究所 環境管理研究部門 研究グループ長)
- ② 研究項目
 - ・プラズマ触媒相互作用のダイナミクス
 - ・*in situ* 拡散反射赤外分光分析(高温 DRIFTS: プラズマ作用)
 - ・CO₂ のメタネーション反応

【代表的な原著論文情報】

- 1). Yuki Nakaya, Jun Hirayama, Seiji Yamazoe, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa, “Single-atom Pt in intermetallics as an ultrastable and selective catalyst for propane dehydrogenation”, *Nat. Commun.* **11** (2020) 2838(7pp).
- 2). Shinya Furukawa, Takayuki Komatsu, Ken-ichi Shimizu, “Catalyst design concept based on a variety of alloy materials: a personal account and relevant studies”, *J. Mater. Chem. A* **8**(31) (2020) 15620–15645.
- 3). Annemie Bogaerts, Xin Tu, J Christopher Whitehead, Gabriele Centi, Leon Lefferts, Olivier Guaitella, Federico Azzolina-Jury, Hyun-Ha Kim, Anthony B Murphy, William F Schneider, Tomohiro Nozaki, Jason C Hicks, Antoine Rousseau, Frederic Thevenet, Ahmed Khacef, and Maria Carreon, “The 2020 Plasma Catalysis Roadmap”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** (2020) 443001(51pp).
- 4). Zunrong Sheng, Yoshiki Watanabe, Hyun-Ha Kim, Shuiliang Yao, Tomohiro Nozaki, “Plasma-enabled mode-selective activation of CH₄ for dry reforming: First touch on the kinetic analysis”, *Chem. Eng. J.* **399** (2020) 125751(14pp).
- 5). Zunrong Sheng, Hyun-Ha Kim, Shuiliang Yao, Tomohiro Nozaki, “Plasma-chemical promotion of catalysis for CH₄ dry reforming: unveiling plasma-enabled reaction mechanisms”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** (2020) 19349–19358.