

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

2021年度 年次報告書

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

§ 1. 研究成果の概要

プラズマ反応場で高活性を示す触媒を複数開発し、その機構解明を目的に研究を実施した。

逆水性シフト反応に対して $\text{Pd}_2\text{Ga}/\text{SiO}_2$ を開発し、プラズマによって熱平衡を超える CO_2 が反応することを確認した。反応機構解明のために in situ 赤外吸収分光、in situ XAFS、振動温度計測を新規開発し、熱平衡を超えて CO_2 が反応することに対して合理的な解釈を与え、基礎・応用の両面から高い評価を受け、成果はプレスリリースの準備を行っている。

プラズマは CO_2 だけでなく H_2 も励起してスピルオーバーを促進する新しい発見につながった。これを CO_2 メタネーションに応用し高活性触媒 ($\text{Ru-La-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を開発した。プラズマによって CH_4 収率は 250°C において熱反応より 4.6 倍大きくなり (64%)、 300°C では CH_4 収率 100% を達成した。さらに、ラジカルと熱の併給効果により、常温で駆動するオートメタネーションを実証した。プラズマにより外部熱源なしに、熱的に自立して CO_2 を CH_4 に転換できる。この原理を Boudouard 反応に応用して、低温でカーボンブラックを生成する反応を開拓した。Boudouard 反応と CH_4 ドライ改質を組み合わせれば、再生可能電力を用いて 600°C 以下の温度でターコイズ水素を合成し、炭素はカーボンブラックとして固定できる。今後、新規触媒開発、機能炭素材料の合成、カーボンブラックの応用探索を実施する。

プラズマ触媒反応を基礎、応用から支援するプロセスイノベーションとして、プラズマ流動層反応器を開発した。吸熱反応の場合、固定床反応器ではプラズマで反応を促進するほど熱エネルギーの供給が追い付かなくなり、反応が停止する問題がある。プラズマ流動層反応器によりプラズマ生成活性種と熱流の大フラックス化を実現し、熱反応を大きく上回る触媒性能および反応特性を引き出すことに成功した。Boudouard 反応のようにカーボンブラックを析出させる反応では、反応器を閉塞させることなく連続的に長時間にわたって反応器を稼働させることができ、応用に展開する際にも重要な技術になる。

§ 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 教授)
- ② 研究項目
 - ・プラズマ触媒反応における高活性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
 - ・CO 分解による炭素固定化反応への応用
 - ・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、XPS など各種表面分析(プラズマ作用)
 - ・プラズマ反応に対する高活性触媒の開発
 - ・窒素固定化反応に対する触媒構造評価
 - ・プラズマ触媒反应用偏光変調反射赤外吸収分光法の開発

(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計測
 - ・*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および触媒開発
 - ・新規開発した触媒の分析
 - ・プラズマによる窒素固定化

【代表的な原著論文情報】

- 1) Kim Daeyeong; Ham Hyungwon; Chen Xiaozhong; Liu Shuai; Xu Haoran; Lu Bang; Furukawa Shinya; Kim Hyun-Ha; Takakusagi Satoru; Sasaki Koichi; Nozaki Tomohiro, Cooperative catalysis of vibrationally-excited CO₂ and alloy catalyst breaks the thermodynamic equilibrium limitation, *Journal of the American Chemical Society*, revised, 2022, June.
- 2) Xiaozhong Chen, Zunrong Sheng, Sho Murata, Shungo Zen, Hyun-Ha Kim, Tomohiro Nozaki: CH₄ dry reforming in fluidized-bed plasma reactor enabling enhanced plasma-catalyst coupling,

- J CO₂ Util., 54, 101771(9pp), 2021.
- 3) Yuki Nakaya, Feilong Xing, Hyungwon Ham, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa, Doubly Decorated Platinum-Gallium Intermetallics as Stable Catalysts for Propane Dehydrogenation, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 60, 19715–19719, 2021.
 - 4) Bang Lu, Daiki Kido, Yuta Sato, Haoran Xu, Wang-Jae Chun, Kiyotaka Asakura, Satoru Takakusagi, Development of Operando Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure Technique for Three-Dimensional Structure Determination of Active Metal Species on a Model, *J. Phys. Chem. C*, 125, 12424–12432, 2021.
 - 5) Benjamin King, Darsh Patel, Johnny Zhu Chen, Donata Drapanauskaite, Robert Handler, Tomohiro Nozaki, Jonas Baltrusaitis: Comprehensive process and environmental impact analysis of integrated DBD plasma steam methane reforming, *Fuel*, 304, 121328(10pp), 2021.