

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「非平衡プラズマを基盤とした電子駆動
触媒反応の創成」

研究終了報告書

研究期間 2019年10月～2025年03月

研究代表者：野崎 智洋
(東京科学大学 工学院 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本提案では、非平衡プラズマによって低温で駆動する触媒反応のフロンティアを拓き、高温熱エネルギー利用から脱却した電子駆動触媒反応プロセスを創出する。具体的には、水素社会・脱炭素社会において基盤技術となる、二酸化炭素の水素化反応およびメタン改質反応に焦点を絞り、非平衡プラズマが作用する反応場で高い活性を示す新規触媒を開発するとともに、プラズマと触媒の界面に形成されるミクロ反応場で生じる複雑現象の機構解明により、学理に根差した革新的触媒反応プロセスを実現する。

プラズマ触媒反応の機構解明を目的とした基礎研究

- 野崎 Gr ではプラズマが作用した場で触媒反応を評価する、in situ/operando 赤外吸収分光技術を開発し、反応機構解明とともに触媒スクリーニングに応用する。これまでに前例のないプラズマ触媒反応のデータを獲得し、学理に根ざしたプラズマ触媒反応機構の解明を行った。
- CH₄, CO₂ を対象に、CH₄ ドライ改質、逆水性シフト反応、CO 酸化反応などをモデル反応としてプラズマ触媒反応の機構を解明した。
- 高草木 Gr は in situ XAFS, XPS により、非平衡プラズマが作用した場で触媒構造変化を解明する。振動励起分子などによる反応促進効果が触媒構造変化に由来するものか検証する。
- 古川 Gr は種々の触媒を合成し、野崎 Gr および高草木 Gr に供試して反応機構解明を支援し高活性触媒を開発した。
- 古川 Gr は量子化学計算を用いてプラズマ生成活性種の表面反応を解析した。
- in situ 分光分析では小型のプラズマ反応装置を用いるが、実装を考えた時に重要な熱物質移動、およびスケールアップなどの課題を解決するために流動層プラズマ装置を開発した。
- プラズマによって生成される活性種は、レーザー散乱・吸収分光を適用して定量的に計測した(佐々木 Gr)。
- 粉体触媒および基板モデル触媒のプラズマ反応場での新しい in situ XAFS 計測法を開発した。合金触媒がプラズマ触媒反応において高い活性を示すことなど明らかにした(高草木 Gr)。

実装研究とプラズマ有機合成の開拓

- 野崎 Gr は領域内共同研究により、プラズマで励起された CO, CO₂ および H(水素原子)を有機合成に応用する研究を実施した。バッチタイプのプラズマ有機合成反応装置を構築し、振動励起分子および水素原子を活用した有機合成反応を開拓した。
- 白井 Gr, 高草木 Gr, 永木 Gr(跡部チーム)の連携により、ベンゼンからフェノールの直接合成をモデル反応としてフロータイプのプラズマ有機合成反応装置を開発し反応機構を解明した。
- 金 Gr は空気をプラズマ化して NO_x を高収率で合成するプラズマ反応を開発した。さらに空気プラズマを液体水に暴露することで NO_x から硝酸(HNO₃)を高収率で合成する反応を開拓した。空気と水を原料として窒素を固定化する画期的なプラズマ触媒反応を開発し、さらにプラズマ有機合成反応にも展開した。
- 野崎 Gr では、二酸化炭素の資源化を目的として、CO から高電導性炭素を大量合成するプラズマ触媒反応プロセスを開拓し、領域内共同研究により高活性触媒の開発に成功した。反応機構の解明は、本 CREST 研究で新規開発した in situ XAFS(高草木 Gr), in situ FTIR(野崎 Gr)を適用して実施した。
- プラズマ触媒反応の社会実装に関して、CO₂ メタネーション技術のスケールアップを実施している。反応機構解明は高草木 Gr および古川 Gr と連携して実施した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 热平衡の制限を超えて CO₂を転換する反応を構築

Pd_2Ga/SiO_2 触媒(古川 Gr)に非平衡プラズマを作用させることで、逆水性シフト反応において熱平衡の制限をこえる CO_2 転換を実現するとともに、その反応機構を解明した。独自に開発した *in situ* FTIR(野崎 Gr), *in situ* XAFS(高草木 Gr)により、単座フォルメート($m-HCOO$)の分解反応が律速過程であることを明らかにした。量子化学計算(古川 Gr)から、振動励起分子だけでは説明できない反応が予測され、水素原子による触媒反応促進を探究する契機を与えた。

2. オートサーマル・メタネーションの機構解明と応用

熱反応では活性が低い Ni/Al_2O_3 (非貴金属触媒)を対象に、*in situ/operando* 分析、量子化学計算を駆使してプラズマによる反応促進機構を解明した。社会実装を目的として、数 Liter/min の大流量でメタネーション反応を常温駆動する「オートサーマル・メタネーション技術」を開発した(国内特許出願)。頻繁に負荷変動・起動停止を繰り返す場合でも、プラズマによる低温活性化によってメタネーション反応を維持できる。さらに、メタネーションによる発熱を利用してプラズマを OFF にしても自立運転が可能になる条件を明らかにし、消費電力を大幅に削減する条件を示した。

3. CO からカーボンブラックを高効率に合成

活性種の被覆率が高くなると表面反応が抑制される現象は、自己停止機能(Self-limiting mechanism)として原子層プロセス(半導体微細加工)では重用されている。これに対し、被覆率の制限を打開する方法として、水素原子を利用したレドックス反応により CO から固体炭素を合成する反応を構築した($CO+CO = C+CO_2$)。水素原子が CO と直接反応するのではなく、触媒から格子酸素を奪い酸素欠損(活性サイト)を形成することで炭素収率を増大させている。水素原子が吸着種と直接反応する E-R 機構(メタネーション反応で検証)とは異なり、水素原子が触媒そのものを活性化する点で水素原子の反応多様性を示すものであり、様々な触媒反応に展開できる可能性を示唆する研究成果である。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 空気と水からアンモニア前駆体を合成するプラズマ反応

空気から NO_x 生成を検討し、エネルギーコストおよび収率の向上を実現した。 NO_x は常温常圧で水と反応させて硝酸として利用するほか、触媒反応により NH_3 を合成することが可能で、空気と水を原料としてオンサイト・オンディマンドで窒素を固定する技術として利用できる。世界中で競合するプラズマ研究が多いなか、現時点での世界最高レベルである NO_x 収率 4.2%, エネルギーコスト 1.6 MJ/mol を達成した。 NO_x 生成の高度化に必要な運転パラメーターを決めるガイドラインを確立し、窒素に関連したプラズマ化学全般に大きな波及効果をもたらす。

2. プラズマ有機合成:ベンゼンからフェノールの直接合成

触媒レスの反応プロセスとして大気圧プラズマと液体の相互作用を利用した新しい有機合成法として、ベンゼン-フェノール直接変換を実現した。さらに、領域内共同研究によりプラズマ・フローリアクターの開発にも成功し、ベンゼンフェノール直接変換を確認した。変換率は約 2% であり、実用段階の 5% 以上を達成するための実験条件の精査をすすめている。

3. 水素原子を利用した触媒反応

プラズマ触媒反応では、 CO_2 , CH_4 , H_2O , N_2 など振動励起することで触媒反応を促進する機構が定説となっている。これに対し、当初予想していなかった新たな発見として、水素原子による触媒反応促進効果を明らかにした。大気圧環境でも水素原子の再結合速度は遅く寿命が数 ms であることを明らかにした。水素原子は吸着種と直接反応することで、E-R 的に新しい反応パスを形成する。ホットフィラメント法と異なり、プラズマを用いれば水素原子と振動励起分子を同時に供給できるため、現象は複雑になるものの多様性に富むプラズマ特有の触媒反応を開拓できる。

＜代表的な論文＞

1. Dae-Yeong Kim, Hyungwon Ham, Xiaozhong Chen, Shuai Liu, Haoran Xu, Bang Lu, Shinya Furukawa, Hyun-Ha Kim, Satoru Takakusagi, Koichi Sasaki, Tomohiro Nozaki, “Cooperative catalysis of vibrationally-excited CO₂ and alloy catalyst breaks the thermodynamic equilibrium limitation”, *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 14140–14149, 2022.

プラズマ反応場で高い活性を示す触媒(Pd₂Ga)を見出し、熱平衡の制約を超えてCO₂をCOに転換することに成功した(逆水性シフト反応)。in situ赤外吸収分光およびin situ XAFSを新たに開発し、さらに量子化学計算を適用して反応機構解明に成功し、プラズマ場で高活性を示す触媒の設計指針を与えた。本成果は、JST、東京工業大学、北海道大学共同でプレスリリースを行った。

2. Dae-Yeong Kim, Yoshinobu Inagaki, Tsukasa Yamakawa, Bang Lu, Yoshiaki Sato, Naoki Shirai, Shinya Furukawa, Hyun-Ha Kim, Satoru Takakusagi, Koichi Sasaki, Tomohiro Nozaki, “Plasma-derived atomic hydrogen enables Eley-Rideal-type CO₂ methanation at low temperature”, *JACS Au*, **5**, 169–177, 2025.

前述のJACS 2022では、振動励起CO₂の反応性を検証する過程で、プラズマで励起された水素による反応促進効果が示唆された。この反応機構を解明するためにCO₂メタネーションをモデル反応としてin situ分光分析、プラズマのレーザー診断などを適用して反応機構を解明した。水素原子がフォルメートの分解反応(律速過程)を促進し、その際反応パスがL-HからE-Rに変化することを明らかにした。本成果は、JST、東京科学大学、北海道大学、大阪大学共同でプレスリリースを行った(2024/11)。

3. Xiaozhong Chen, Yuta Nishina, Giichiro Uchida, Tomohiro Nozaki, “Plasma-Driven Catalysis for High-Throughput Nanostructured Carbon Production: Advancing Chemical Looping CO₂ Fixation”, *ACS Energy Letters*, **9**, 6072–6080. 2024.

JACSおよびJACS Auの成果に基づき、鉄酸化物に水素原子を作用させて酸素欠陥を形成するとBoudouard反応(CO+CO=CO₂+C)が低温で顕著に促進される反応を開拓した。プラズマ流動層を開発することで、反応器を閉塞させることなく、COから高電気伝導性炭素材を連続合成することに成功した。この技術はCO₂を資源化して有価な炭素素材を合成する要素技術になるとして高い評価を得ている。本成果は、JST、東京科学大学共同でプレスリリースを行った(2024/11)。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「野崎」グループ

研究代表者:野崎 智洋 (東京科学大学 工学院機械系 教授)

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(プラズマ共存下)
- ・ メタン改質反応の低温度化実証
- ・ オートサーマル・メタネーション反応への応用
- ・ 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
- ・ ベンゼンからフェノール直接合成
- ・ 産業応用に関する検討

②「高草木」グループ

主たる共同研究者:高草木 達 (北海道大学 触媒科学研究所 教授)

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, XPS など表面分析(プラズマ共存下)
- 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
- プラズマ触媒反応用偏光変調反射赤外吸収分光法の開発

③「金」グループ

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)

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
- 空気プラズマによる窒素固定化

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

・CREST チーム研究の継続

本 CREST 研究を契機に、研究期間終了後も複数の領域内共同研究を継続して実施しており、研究成果は共著論文、外部資金獲得などに展開している。

・企業との共同研究

CREST に採択後、プラズマによる CO₂ 固定化技術に関して数社と技術指導、共同研究を開始した。いずれも CO₂ 有効利用に関する技術開発である。うち、数件は社会実装を目的としたプラズマ反応装置の大型化および実装研究に発展している。

・プラズマ有機合成の開拓

プラズマで生成された振動励起分子、水素原子を有機合成に応用する領域内共同研究を開始した。2026 年度より、野崎は同領域の研究協力者として参画し、プラズマ有機合成に関する研究を支援した。

・領域内共同研究

CH₄ や CO₂ に含まれる炭素を固体炭素として固定化するプラズマ触媒反応に関して、触媒開発および炭素材の用途開発など領域内の共同研究を実施している。

・オーストラリア連邦科学産業研究機構などの研究者との連携

2023 年度に実施した日豪合同シンポジウムを契機に、豪国立研究機関の研究者と共同でオーストラリア政府機関の研究助成に申請するなど連携を強化している。また、アデレード大学の博士課程学生の外部審査員として数件の審査を実施しており(野崎)、若手研究者の指導にも貢献している。

・特集記事の企画、国際共著論文

英文誌で特集号の企画、Gordon Research Conference など著名な国際会議でプラズマ触媒に関する企画を提言し、海外研究者との連携を深めるとともに当該分野の展開に貢献している。

- ・大連理工大学との連携

大連理工大学ではプラズマ触媒の研究が盛んにおこなわれている。また、東京科学大学(旧・東京工業大学)との協定校であることを活用し、プラズマ触媒に関する研究連携を深めている。博士課程を修了した若手研究者が 2024 年に准教授として大連理工大に着任するなどキャリアパスを支援している。また、大連理工大修士修了の学生を博士課程に受け入れるなど若手研究者の育成を強化している。

- ・Korea Institute of Machinery & Materials: KIMM(韓国機械研究院)との連携

技術実装を主な目的として活動している韓国の国立研究機関(KIMM)のプラズマ研究グループと連携して CO₂ 転換、窒素固定、リファイナリーなどの分野で連携している。KIMM との連携は産総研・金氏が始めたもので、2012 年に「プラズマ環境応用に関する日中韓合同シンポジウム」を立上げ、現在は年1回のペースで合同シンポジウムを実施している。日本には中韓の留学生が多い現状を鑑み、合同シンポジウムは海外若手研究者のキャリアパス、ネットワーキング形成の場を提供することでも多大な貢献をしている。

- ・プリンストン大学との連携

プラズマ触媒反応機構の解明には、分光分析によるプラズマ診断が不可欠である。この研究を強化するために、当該分野で顕著な研究成果を得ているプリンストン大学機械工学科の研究者および、PPPL (Princeton Plasma Physics Lab)との共同研究を実施している。若手研究者的人材交流により研究連携を深化させている。