



解説

プラズマ触媒複合プロセスの環境・エネルギー応用

Plasma-Driven Catalysis for Environmental and Energy Applications

金 賢夏

KIM Hyun-Ha

国立研究開発法人産業技術総合研究所

(原稿受付：2019年4月18日)

低温プラズマと触媒の複合プロセスは、プラズマ単独または従来の触媒単独プロセスとは異なる反応形態が実現できるため、新しい低温反応場として学術的にも産業応用からも注目を集めている。本稿では、プラズマ触媒プロセスの特徴と現状について概説し、応用例として揮発性有機化合物 (VOC) 分解やアンモニア合成について紹介する。また、プラズマ触媒の相互作用の解明に向けて必要な研究課題と将来展望を述べる。

Keywords:

plasma catalysis, surface streamer, synergy, matching, VOC removal, NH₃ synthesis

1. はじめに

低温プラズマは電気集塵やオゾン生成などで百数十年以上に及ぶ産業応用の歴史を有しており、21世紀を迎えた現在もプラズマ医療、バイオ、農業など新しい応用分野が大頭している。触媒技術もアンモニア合成のハーバーボッシュ法 (以下 HB 法) を始め、時代のニーズに柔軟に対応しながら化学産業の主役として用いられている。その点ではプラズマと触媒の両者ともに“old-yet-new technology”とも定義できる。

大気圧低温プラズマは高い電子温度 (~10 eV) に対してイオンやガス温度は低い非熱平衡状態のプラズマである。プラズマ中に生成されるラジカル種は高い反応活性を有するものの、反応の選択性の制御が難しいことやエネルギー消費などが課題として指摘された [1-5]。低温プラズマと触媒が有するそれぞれの特徴を相補的に複合することにより個々の単独プロセスとは異なる反応条件が実現できるため、既存の化学反応を超える新規プロセスの開拓と体系化が期待される。

プラズマ触媒を用いた化学プロセスの研究は対象ガス、触媒の組み合わせが多岐に及んでおり、報告されたシナジー効果の内容も様々である。既に実用化の例が報告されている室内及び大気汚染物質の除去に加えて、最近では燃料改質 [6-9]、CO₂ の資源化 [10-12]、アンモニア合成 [13, 14] などへの応用が検討されている。プラズマ触媒の複合プロセスにおけるシナジー効果の報告例は年々増えてきているが、シナジー効果の本質については学問的な検証がまだ不十分である。反応器の形態も一段式、二段式、多段式、サイクルシステムなどターゲット物質と目的によって様々である。触媒に対するプラズマの利用法も反応の促進だけで

はなく、触媒の調製や失活した触媒の再生なども検討されている。プラズマ触媒複合プロセスは、高電圧工学、ナノ材料、表面化学、流体工学、計測・分析、反応工学などが関連する学際分野であり、システムとしての最適化には大局観をもった分野横断的な検討が必要である。

本稿では、低温プラズマと触媒の複合プロセスの概要、動作原理、現状と今後の展開などについて解説する。具体的な応用例として、プラズマと触媒の一段式複合技術を用いた揮発性有機化合物 (以下 VOC) 分解技術などの環境浄化技術とアンモニア合成などエネルギー変換技術などへの今後の展望について紹介する。

2. プラズマ触媒の基礎

触媒反応の基本は吸着 - 表面反応 - 脱着の三つのステップで構成される。図 1 には、各ステップにおけるプラズマの寄与を模式的に示す。プラズマ触媒法では、熱に代わってプラズマを駆動力として 3 ステップサイクルを維持する。従来の触媒設計では高い活性と反応温度の低温化は両立できない。吸着は低温が有利である反面、触媒の活性化と生成物の脱離のためにはライトオフ (light-off) と呼ばれる温度以上に加熱する必要がある。触媒活性はさて置き、動作温度のみに着目した場合プラズマ触媒ではライトオフ温度の概念は存在せず、実質どの温度条件でも反応できる。これは低温でも動作可能なプラズマが触媒の温度窓を広げるいわゆる相補的カップリングの特徴でもある。

触媒反応の第 1 ステップである吸着に対してプラズマは物理化学的に影響を及ぼす。VOC と NO_x 除去などの反応では、反応物がアルデヒド類または NO₂ などに部分酸化されていると吸着力が強くなるため、結果的に気相から触媒

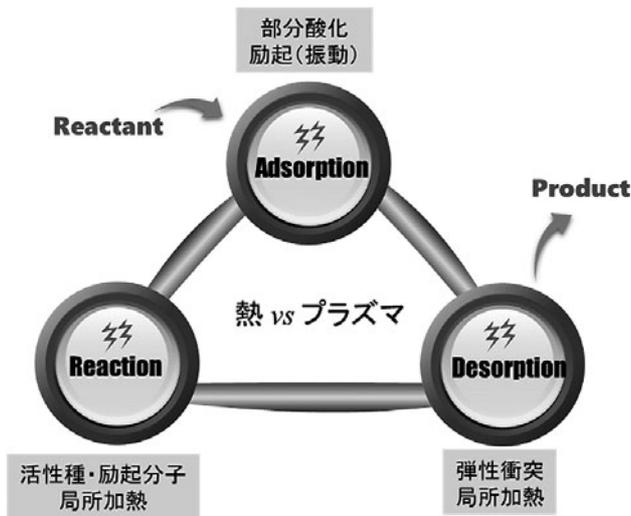


図1 触媒反応の3ステップとプラズマの寄与。

表面への吸着を促進する。また、分子が励起されると付着係数 (sticking coefficient) が大きくなるため吸着に影響する。Neyts は Ni 触媒表面に付着されるメタンの振動励起の影響を計算機シミュレーションにより検討し、 $v=3$ に励起されたメタンは基底状態に比べて同じ吸着確率を得るのに必要な併進エネルギーが 30 kJ/mol 低くなることを示した [15]。表面反応においては、触媒活性点で解離した分子が重要な役割を果たす。プラズマ触媒では、気相で解離した活性種を直接に表面に供給できるため、従来の触媒プロセスと異なる反応経路が形成される。その一例として、活性点に吸着した有機物により CO 酸化活性を完全に失った金ナノ触媒上にプラズマを印加すると、CO 酸化が促進されることが報告されている [16]。また、プラズマの印加は表面の分子の脱離にも効果的であり、水分の脱着 [17, 18]、MS-13X ゼオライトから NO_x や CO₂ の脱着 [19]、ゼオライトからトルエンの脱着 [20] などが報告されている。

2.1 プラズマ反応器表面における触媒作用 (温故知新)

コロナ放電に用いる電極材料が電圧-電流特性、オゾン生成などに影響することが古くから知られている。電極として用いる金属のエイジングによりオゾン生成特性が時間とともに変動するという報告は1920年代にまで遡る [21]。オゾン生成は金属電極の種類によって大きく影響され、同じ運転条件でも出口オゾン濃度が10倍異なるケースもある。金属で構成された円筒型コロナ放電反応器に2%オゾンガスを流しながら放電による分解を調べた結果、オゾン分解率は Al < Ag < Au < Cu の順で増加した [22]。これらの結果は、活性種と電極の界面で起こる表面反応の観点から説明できる。特に Ag の場合、表面に形成された Ag-O は触媒的にオゾンを分解することが知られている。



直流電圧の極性も金属材料によるオゾン発生抑制に影響する。Yehia らは放電電極に用いる金属電極影響について調べ、Ag の電極は正極性の乾燥空气中で特に顕著なオゾン抑制効果を示すことを明らかにしている [23]。

Wang らは円筒型のバリア放電による CO₂ 分解反応において6種類の金属電極材質を比較し、反応活性が次の順になることを報告している; Rh > Pt ≈ Cu > Pd > Au / Rh ≈ Rh / Au [24]。Suib らは7種類の活性金属 (Au, Pd, Pt, Rh, Cu, Ni, Fe) をコートした回転電極を用いた NO, CO₂, H₂O などの変換実験から、金属の種類によって反応活性が異なることを報告している [25]。Petrov らは負極性 DC コロナに使用された Cu 針電極を電子顕微鏡で調べた結果、表面のクレーター、電極エロージョンそして再沈着による銅酸化物のナノクリスタルなどが形成されることを報告した [26]。これらの観察結果からプラズマと金属電極表面の界面ではダイナミックな相互作用が起こっていることは明らかである。

近年、純度の高い (>99.99%) 酸素原料のオゾナイザーでは、オゾン生成量が激減し出口濃度がゼロになる「オゾンゼロ現象」が問題となっている [27-29]。いったんオゾンゼロになった反応器は、放電オフのままオゾンを流してもオゾンを完全に分解することから、誘電体表面の変化がもたらす触媒的なオゾン分解が生じていると考えられる。窒素ガスに触れるとオゾン生成が回復するため、オゾンゼロを起こす表面状態は過渡的な表面現象であることが予想され、今後その場分析などによる解明が求められる。

2.2 プラズマ触媒のキーパラメータ

プラズマ触媒を用いた化学プロセスは、反応系 (対象ガス) と触媒の種類が多岐に及んでいるため、各論文で報告されたシナジー効果の例を一般化するにはもう少しデータの蓄積が必要と考えられる。プラズマと触媒はそれぞれ複雑な現象の塊であり、それを融合させたプラズマ触媒における相互作用の複雑さは言うまでもない。図2にはプラズマ触媒を考える際に考慮すべきパラメータをキーワードとして示した。特に、マッチングに関しては、①触媒材料、②プラズマと触媒反応の時間スケール③触媒反応に必要な活性種の種類とフラックスなどが挙げられる。投入電力によって程度の差はあるものの、プラズマ反応器では必ず温度上昇が生じる。特に、大きい比投入エネルギー (SIE; spe-

VOC分解 CO低温酸化

PM NO_x分解 脱臭 除菌 バイオエアロゾル

電子密度・温度 1段 2段 多段 サイクルシステム

寿命 励起分子 衝突 発光 熱 MOF ゼオライト 細孔 酸点

パルス・バリア放電・交流・リサージ オゾン触媒 合金

Ag OES VI UV Heat 被毒・失活 再生 シナジー?

電界強度 E/N 界面 吸着 脱着 ストリーマ

Plasma Catalysis

サフェースストリーマ マッチング 活性化エネルギー 細孔拡散

エネルギー収率 選択性 SMSI 遷移金属 助触媒 担体 比表面積

副生成物 イオン アレニウス PGMs 酸化・還元 ナノ粒子 凝集

ラジカル 拡散距離 MD DFT 結合エネルギー 活性点

オゾン 活性種 滞留時間 空間速度 ER LH in situ 計測

窒素固定 BE・HB メタン改質 水素

アンモニア合成

図2 プラズマ触媒プロセスのキーワード。

cific input energy) でプラズマ触媒反応器を運転する場合は、温度上昇を考慮した反応解析が必要である。発熱または吸熱の反応形態に応じて熱管理を行うことも最適化に重要な項目である。電子励起や振動励起などの分子と表面の相互作用もプラズマ触媒作用の特徴を引き出すキープロセスとして期待されている。紫外線 (UV) による光触媒作用はそれほど重要ではないと結論付けられている [30, 31]。これは、光触媒作用そのものを否定するものではなく、プラズマから放出される UV 光量が数十～数百 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度で極めて低いからである [32-34]。UV ランプを用いる従来の光触媒では、晴天の屋外の日射光中に含まれる UV 光量～数 mW/cm^2 以上の条件に合わせて汚染物質の分解や殺菌などを行うのが一般的である [35]。しかし、大気圧プラズマから放出される光量は UV ランプより 2-3 桁低いレベルである。勿論、プラズマ触媒反応器に外部光源から十分な UV 光量 ($>$ 数 mW/cm^2) を同時に照射すると、プラズマ触媒より明らかな性能向上が確認できる [36-38]。要するに、プラズマ触媒における UV 光触媒作用の寄与は UV 光量をベースに議論しなければならない。一方で、光触媒のような直接作用ではないがプラズマ生成そのものに UV 光が関わっている可能性は否めない。外部から誘電体バリア放電に UV を照射すると、放電電流のピーク値は減少するものの電流パルスの密度が増加する、いわゆる Joshi 効果が発現する [39, 40]。気相の陽極性ストリーマ放電における光電離と同様に、光量は少ないものの触媒表面におけるストリーマ進展を促進することで触媒作用の向上に間接的に寄与している可能性は考えられる。

触媒のスクリーニングには担体とそれに担持する活性金属の種類と担持量の最適化の二本立てで行うのが主流である。最近では、担持する金属成分の複合化 (合金) や原子レベルまでサイズ制御した新機能触媒の開発なども盛んに研究されている。実用上環境触媒では貴金属 (Rh, Pd, Pt) に頼るケースが多いが、プラズマ触媒では元素戦略を考慮した脱貴金属触媒の開発も重要な目標となっている。

2.3 プラズマ触媒：反応器の構造と特徴

プラズマ触媒反応器の構造は、触媒の位置によって一段式、二段式、多段式、サイクルシステムなどに分類される。図 3 に反応器の構造を示す。一段式の場合、短寿命のラジカルおよび励起分子などプラズマ中に生成されるすべての活性種が直接触媒表面と相互作用するためプラズマ駆動触媒反応 (plasma-driven catalysis) とも呼ばれる。一方

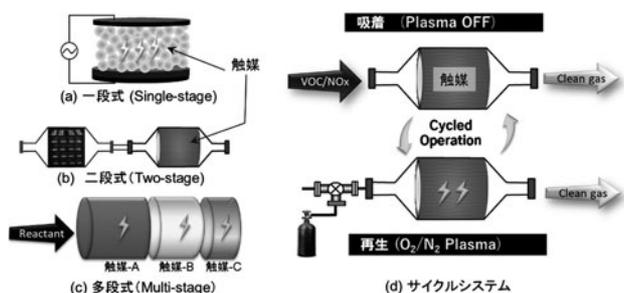


図 3 プラズマ触媒反応器の種類。

で、二段式の場合、短寿命の活性種が利用できない反面、プラズマと触媒の運転条件を分離し、それぞれに適した条件で運転できるメリットがある。特に、プラズマの役割をオゾン生成に限定したオゾン触媒反応も二段式プラズマ触媒プロセスの一つである。オゾン触媒を利用した CO 除去の研究は第 1 次世界大戦中に軍事用に研究され、戦後に研究論文として発表されている [41]。Pb と MnO_2 はオゾン分解には優れているが CO 酸化能力が低い反面、Ag はオゾンを利用した CO 酸化能力が高いと報告されている。

Chen らは悪臭物質であるジメチルスルフィド (CH_3SCH_3) で飽和吸着された活性炭の再生に 1 段式と 2 段式を比較した結果、1 段式の直接処理が優れていることを報告した [42]。しかし、マンガ (Mn) 触媒やオゾン分解触媒 ($\text{MnO}_2\text{-CuO}/\text{TiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ba-CuO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) は 1 段式より 2 段式が高い性能を示すことが複数の研究グループにより報告されている [43-45]。反応器の構造や対象反応などの目的に合わせた触媒開発も今後必要であろう。

サイクルシステムは、希薄濃度でガス中に分散した汚染物質を触媒表面に吸着濃縮してからプラズマ処理を行うため、パルスのスパイクを有する濃度変化などにも柔軟に対応できる [46, 47]。サイクルシステムは、分解効率が高くしかも窒素酸化物の生成を完全に抑制できることに大きな利点がある。

バリア放電反応器を設計する場合、接地電極と誘電体の隙間で生じるパラサイト放電を抑える工夫が必要となる。図 4 には、 Ag/TiO_2 触媒を用いたベンゼン分解において接地電極の構造の影響を示す [48]。接地電極としてアルミテープまたは金属メッシュを使用すると石英チューブとの間で隙間が生じ、パラサイト放電が発生しやすくなる。一方で、チューブの外側に銀ペーストを塗布するとパラサイト放電が抑制され、同等の分解率を得るのに 2/3 程度の電力で済むことが分かる。パラサイト放電に消費される電力は化学反応に全く寄与せずにエネルギー効率の低下をもたらすため反応器の設計上重要な考慮事項である。

2.4 触媒表面で形成されるストリーマ

一段式プラズマ触媒反応器の触媒表面で形成されるスト

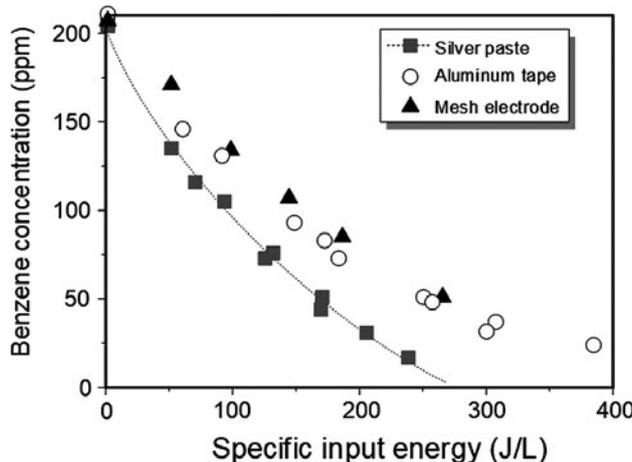


図 4 パラサイト放電がベンゼン分解のエネルギー効率に及ぼす影響。

リーマは、VOC分解反応におけるCO₂の収率および炭素収支などとも密接に関与しており、ストリーマが進展しやすい触媒は活性も高いことがわかってきた。これは従来の熱触媒とは全く異なる設計項目であり、プラズマ触媒に適した触媒スクリーニングの簡易評価手段としても活用できる。活性成分として担持する遷移金属のナノ粒子は、それ自身が反応サイトになるだけでなく、サフェースストリーマの進展特性にも影響を及ぼすこともわかってきた。図5には、触媒層で形成される正極性プラズマのICCDイメージを示す。アルミナペレットの間で観察される円柱型のストリーマは、直径が150 μm程度で従来の電極間の気相で発生するストリーマと似ている[49-51]。一方で、触媒表面を這うように進展するサフェースストリーマは、幅500 μm程度の広いシート状の形である。このサフェースストリーマの進展速度は、気相ストリーマの(～1000 kms⁻¹ for primary streamer) [52-54]の半分程度(～600 kms⁻¹)の速度を示す[55]。負極性パルス電圧を印加した場合は、初めに針電極(カソード)付近でグロー放電が観測された後、接地電極からカソードに向かってストリーマが進展する[56]。誘電率が高い材料の場合、ビーズ接点付近で部分放電と称される局所的な放電となるためサフェースストリーマのように触媒表面を横断することはない。

Henselらは、セラミックスの細孔径による放電様子を調べ細孔径0.85 μmでは、放電が細孔内部に浸透せず表面のみで発生しているのに対して、細孔径15 μm条件では細孔内部で放電していることを報告した[57]。これは、細孔径が小さい触媒内部ではプラズマが生成し難いことを意味する。大気圧プラズマ中に生成されるラジカル(O(³P), OHなど)の拡散距離($L_D = \sqrt{-2D_1\tau}$)はおおよそ60 μm前後である[58]。短寿命ラジカル種と触媒表面の相互作用を期待するためには、プラズマと触媒間の距離 L_i を拡散距離 L_D より短くしなければならない。

$$A = \frac{L_i}{L_D} \leq 1 \quad (1)$$

最近Nozakiらの研究では、メタン改質反応における炭素析出の様子を熱触媒とプラズマ触媒で比較を行い、プラズマ触媒の反応は表面から内部20 μm以内で、熱触媒では奥深くまで起こっていることをEPMAによる断面分析から明らかにしている[59, 60]。触媒の細孔は、そのサイズによ

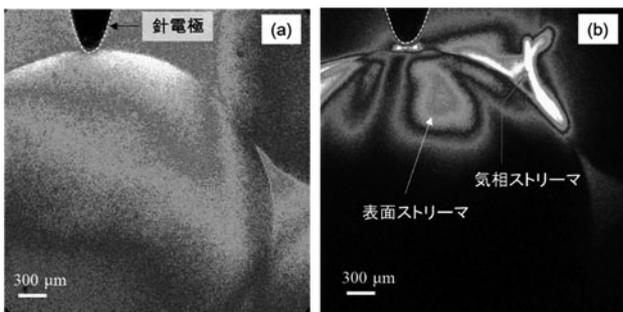


図5 アルミナ表面で形成されるサフェースストリーマ(ゲート時間10 ns)。

てマイクロ孔(2.0 nm以下)、メソ孔(2 nm～50 nm)、マクロ孔(50 nm以上)に分類されるが、いずれのサイズも直接プラズマを発生するには遠く及ばない。気-液、気-固の界面で起こる拡散・輸送そして吸収・吸着・付着などは、現在のプラズマ関連研究全般に共通するキーワードとなっている[61-63]。プラズマ触媒の機構解明の本質は、プラズマと触媒の気-固界面現象の理解であることは言うまでもない。しかし、プラズマが存在する環境下で触媒表面の動的変化を調べることは極めて重要ではあるが、利用できる計測手法が限られている。特に、触媒内部のナノスケールの細孔付近におけるプラズマの生成特徴、活性種の拡散挙動などについては実験による解明が難しく、シミュレーションに頼らざるを得ない。例えば、触媒内部のマイクロ孔におけるプラズマ形成についてBogaertsのグループから幾つか計算結果が報告されている[64-66]。ミシガン大学のKushnerらもプラズマ触媒を模擬した充填層構造の反応器に対して、プラズマの進展様子を実験とシミュレーションで比較した論文を発表している[67, 68]。新規触媒の開発と活性評価に加えて、今後触媒表面で形成されるプラズマと触媒表面との相互作用に関するその場計測とシミュレーションを融合した研究がますます重要になってくると予想される。

2.5 新しい表面分析手法

プラズマ触媒プロセスでは、高電圧が印加されることや電磁ノイズなどが原因で反応中の触媒表面をその場観察するのは容易ではない。最近、拡散反射赤外分光法に(Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform; 以下DRIFT)改造を施し、プラズマ照射中の触媒表面をその場観察する研究例が報告されるようになった[18, 69]。Gibsonらは、プラズマによるメタン酸化反応中のPd/Al₂O₃触媒表面をエクソ線吸収微細構造(XAFS)で調べ、プラズマによる触媒構造の変化は起こらないことを報告した[70]。彼らの実験では、XAFSとオンライン質量分析を同時に用いることで、触媒表面構造の変化と反応生成物の相関をトレースしている。プラズマと触媒の界面で起こる相互作用の解明による学問的な理解を深めるためには、既存の表面分析手法の改良や新しい分析法の開発は不可欠である。

3. プラズマ触媒の応用例

プラズマ触媒の動作条件は化学反応の種類によって大きく異なる。特に、用いる触媒は目的反応に合わせる必要がある。ここでは、環境浄化とエネルギー関連のモデル反応として一段式プラズマ触媒反応器を利用したVOCの分解(酸化)反応と、アンモニア合成について紹介する。

3.1 VOCの分解

大気中に放出されたVOCは、光化学反応によりオキシダント(主にオゾン)や2次エアロゾルの前駆物質となるため、大気質管理の観点から極めて重要な汚染物質である。VOCの分解では、単純に分解効率のみで評価するのではなく、有毒な反応中間体が生成しないように炭素収支とCO₂への選択率も併せて評価しなければならない。プラズ

マ単独処理の場合、高い分解率に対して低い炭素収支を示す原因としてナノ粒子の生成が挙げられる[71]。生成する粒子は、ピーク数十 nm の粒径分布を持ち、反応器内壁面や配管に堆積・付着される。これは二段式触媒層の温度が低いとき触媒の失活原因にもなる[72]。

プラズマ単独処理の短所を補うために触媒との併用が検討され、①高い分解率、②高いCO₂選択率、③炭素収支の改善(エアロゾル生成抑制)などの効果が数多く報告されている。図6には、代表的なVOCであるトルエンとベンゼンに対してAg/TiO₂触媒を用いた分解特性を示す。まず、トルエンの分解では、ガス流量(5~100 L/minの範囲)の変化が分解効率には影響を及ぼさず、基本的には比投入エネルギーによって分解効率が決まる。これは、ベンゼンに対しても同様な結果が報告されている[73]。一方で、分解率の初期濃度に対する依存性は明らかで、ベンゼンの例から分るように濃度が低いほど同じ比投入エネルギーで高い分解率が得られる。ここで注目すべき点は、プラズマにより分解された絶対量は初期濃度に関係なく同じである。このようにプラズマ触媒においてVOCの分解量が濃度に依存しない0次反応を示すこともプラズマ単独とは大別される特徴ともいえる[30]。

$$\Delta[\text{VOC}] = -k_E \cdot \text{SIE} \cdot [\text{VOC}]^0 \quad (2)$$

ガス中に希薄に分散しているVOCを触媒表面に吸着濃縮することで、反応場となる触媒表面の局所空間に十分なVOCが存在するため濃度依存性が消され、分解量は比投入

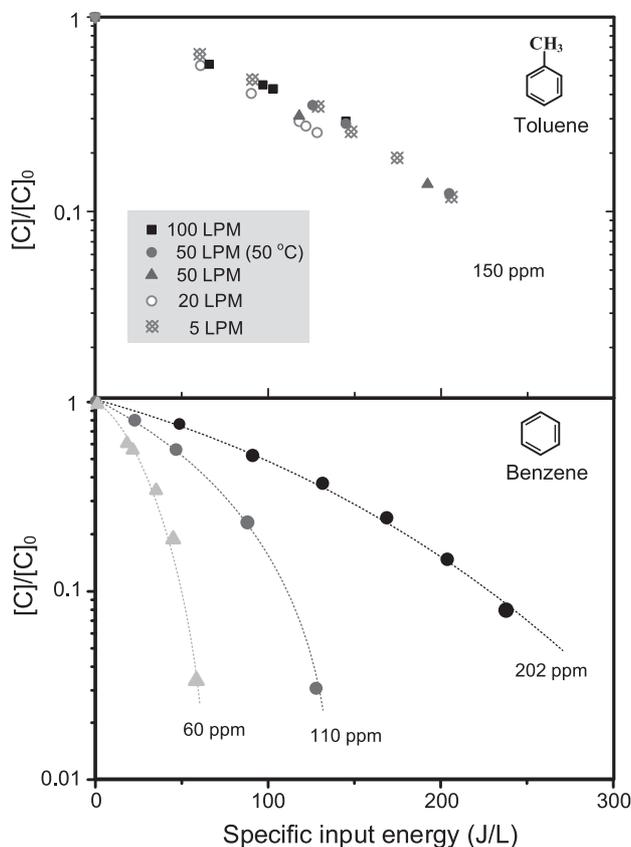


図6 プラズマ触媒を用いたトルエンのベンゼンの分解(触媒Ag/TiO₂)。

エネルギーのみの関数になっていると解釈できる。空气中でVOC処理を行う場合、入力電力に比例して窒素酸化物が副生する問題がある。図7には、副生成物としてNO₂及びN₂Oの生成特性を示す。触媒の種類によって少しバラツキはあるものの、NO₂の生成は比投入エネルギーに対して2次関数的に増加する。地球温暖化係数(GWP)がCO₂の310倍であるN₂Oは、50 J/L付近から比投入エネルギーにほぼ直線的に比例して増加する。比投入エネルギーを高くすれば高濃度VOCでも分解はできるが窒素酸化物の生成が伴うため、できれば100 J/L程度以下にするのが望ましい。言い換えれば、数百から数千ppmの高濃度VOCをプラズマ触媒で処理するのは非現実的である。実際、国内で実用化されているプラズマ触媒システムは数ppmを対象とする脱臭がメインであり、比投入エネルギーも10 J/L以下で運転されている。

一段式のプラズマ触媒反応器でVOC分解を行う場合、酸素濃度を高くするほど分解効率およびCO₂選択性が大幅に改善される一石二鳥の効果が得られる[47]。効果の度合いはあるものの、これまで試したほとんどの触媒材料に対して確認されており、この現象をシステム化したのがサイクルシステムである[46]。サイクルシステムの有効性については、ベンゼン[74]、トルエン[75]、ホルムアルデヒド[76]などの分解について報告されている。窒素酸化物の処理にもサイクルシステムが検討されており、この場合吸着されたNO_xは窒素プラズマによる還元で無害化する[77]。

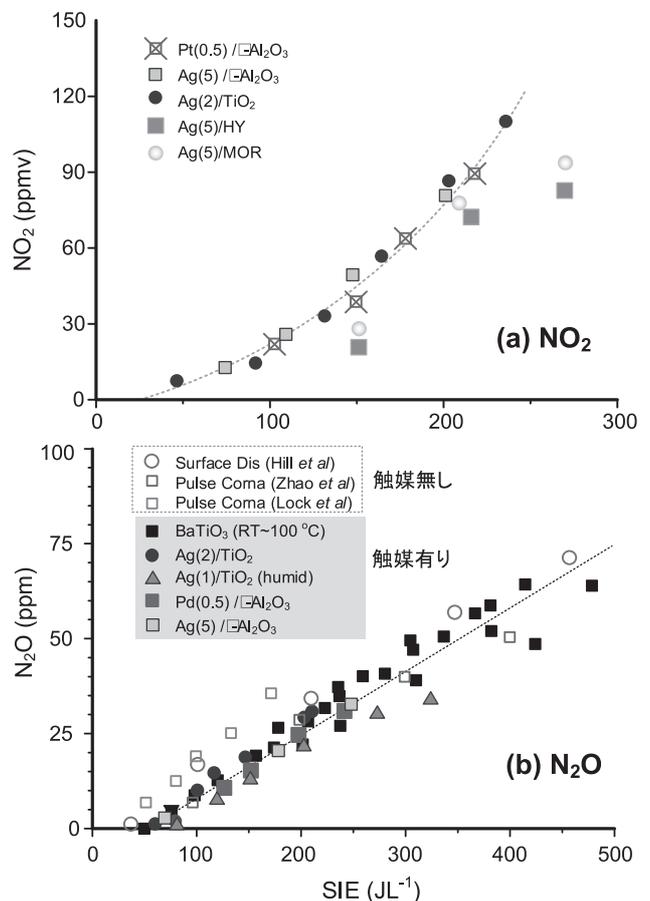


図7 プラズマ反応による(a)NO₂と(b)N₂Oの生成。

環境省が公表している報告書によると、大気汚染防止用装置・施設の年間市場規模は6500~8100億円程度である[78]。その内、自動車排ガスやDPFが7割を占め、光触媒、集じん装置、排煙脱硝・脱硫などの順である。コストについては最適な使用環境が異なるため直接比較は難しいものの、既に実用化されている大型の吸着法や触媒燃焼法の初期設置費用はそれぞれ10~20万円/(m³/min)と20~30万円/(m³/min)程度として知られている[79,80]。中小規模向けの場合(20 m³/min以下)、およそ1.5倍のコスト(万円/(m³/min))になる[81]。

プラズマ触媒法は実用事例が少なくコスト試算が難しいものの、低濃度脱臭用の場合設置費用として12~30万円/(m³/min)が必要と考えられる。特に、高出力の電源が占める割合が大きく、普及が進むにつれてコスト競争力の強化が期待される。

3.2 アンモニア合成

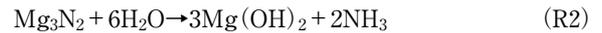
アンモニアは肥料および化学産業の原料として重要な化学薬品である。近年は、水素社会の実現に向けて再生可能エネルギーの貯蔵・輸送媒体としても注目を集めている。化学分野で20世紀最高の発明とも称されるハーバーボッシュ法(以下HB法)は、BASF社がアンモニアの人工合成技術として1913年に実用化してから100年以上経った現在も人類の生存を支えるコア技術として不動の地位を占めている。HB法は、連続した大量生産(~2000 ton-NH₃/d)に適しており、中・小規模を想定している再生可能エネルギーと連携するには不向きである。

放電プラズマを用いるアンモニア合成も古くから検討されており、低圧グロー放電の研究は1920年代に報告例がある[82,83]。触媒法、プラズマ法いずれにおいても窒素の三重結合(9.8 eVまたは945 kJ/mol)を切るのがアンモニア合成の律速となっている。効率を向上させるために触媒との併用が検討されてきたが、エネルギー収率2 g-NH₃/kWhを超える報告例はなかった[84-86]。Aiharaらは細い銅線を触媒として充電したプラズマ反応器で3.3 g-NH₃/kWhを報告した。最近、AkayとZhangはNi/Silica触媒を用いて6.4%のアンモニア合成を報告した[87]。著者は、ルテニウム触媒を用いたプラズマ触媒反応器をライトオフ温度付近で運転するとエネルギー収率が40 g-NH₃/kWh程度に飛躍的に向上できると報告した[88]。但し、プラズマ触媒反応に用いられる触媒は粉ではなくペレット(直径2~3 mm程度)であることは補足しておきたい。

アンモニア合成用の新規触媒の開発は、現在も触媒研究のホットトピックスの一つとして世界中の研究者が取り組んでいる。アンモニア合成の触媒性能を表す指標として、単位触媒量、単位時間当りの生成物の収量で評価する空時収率(space-time yield; μmol/g-CAT·h)がある。大気圧(0.1 MPa)で行う従来の触媒反応では、1000 μmol/g-CAT·hが一つの目安となっていた[89]。著者らの研究で得られた最高値は1200 μmol/g-CAT·h程度である。東京工業大学の細野教授の研究グループは、ルテニウム担持エレクトライド触媒で2012年に2757 μmol/g-CAT·h[90]、2015年には3020 μmol/g-CAT·h(2015)[91]を報告した。最近、永岡ら

は、Ru/Pr₂O₃[92]やRu/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}などの新規触媒を開発し、0.1 MPaでそれぞれ3.5と13.4 mmol/g-CAT·hを、しかもRu/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}の場合3.0 MPaで44.4 mmol/g-CAT·hを達成した。触媒分野では、もはやμmolからmmolの時代に突入したと言っても過言ではない。これらの新規触媒をプラズマ触媒に用いることは大変興味深い今後の研究テーマであり、飛躍的な性能向上につながることを期待したい。

Zenらはアンモニア合成と貯蔵を一体化した試みとして、大気圧窒素プラズマによりMgOを窒化マグネシウム(Mg₃N₂)に変換することを提案した[93]。



窒化マグネシウムは常温で水と反応しアンモニアを放出するため、必要な時アンモニアを取り出す貯蔵媒体の役割も有している。性能向上に向けた新規材料の開発は勿論、分散型または非常時エネルギー源としての展開が期待される。Hawtofらは、触媒を使わない気-液界面の窒素プラズマと電気化学的反応でアンモニア合成を報告している[94]。エネルギー収率は低いが(0.44 g/kWh程度)ファラデー効率は100%を達成している。

触媒活性を評価する上で、反応の障壁を超えるために必要な活性化エネルギーが良く用いられる。図8には、交流またはパルス印加したルテニウム触媒によるアンモニア合成のアレニウスプロットを示した。プラズマ化学の特徴でもあるが、比投入エネルギーが異なる条件ではデータがよりバラツクことは注意いただきたい。プラズマを用いない熱触媒では、アンモニア合成の活性化エネルギーが102.7 kJ/molであり、従来の熱触媒で報告されている値(90~120 kJ/mol)に近い[95]。プラズマ触媒では、アンモニア合成のエネルギー障壁が1/3以下まで急減され、パルスで28.7 kJ/mol、交流で24.4 kJ/molの活性化エネルギーが得られた。Murakamiらは、Cs-Ru/SrZrO₃触媒によるアンモニア合成の活性化エネルギーが電界印加により38.2 kJ/molに下がることを報告している[96]。これらの活性化エネルギーの比較から、プラズマ触媒では明らかに

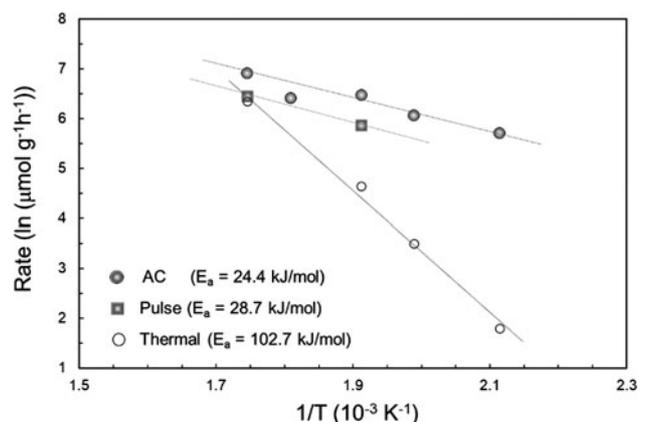


図8 プラズマ触媒を用いたアンモニア合成のアレニウスプロット(触媒Ru(2)/Mg(5)/γ-Al₂O₃, AC = 210~310 J/L, パルス = 120 J/L)。

反応障壁が下がっていることは推察できる。プラズマ中では、N, NH, Hなどのラジカルや励起・振動分子などが触媒表面に供給されるため、従来の熱触媒には存在しない新しい反応経路が形成されることでエネルギー障壁が大幅にさがったとも理解できる。

3.3 触媒の調製及び再生

触媒に対するプラズマの利用法も、反応の促進と低温化だけではなく触媒の調製、失活した触媒の再生なども活発に検討されている。一般には、湿式法で遷移金属の前駆体を担持してから最終段階で熱処理を行う。この熱処理の目的としては、金属ナノ粒子を担体に接合、前駆体の金属塩に含まれる成分の脱離、水素による還元処理などが挙げられる。中国天津大学のLiu教授のグループは、前駆体に浸した触媒の熱処理に代わって真空プラズマ処理すると、反応活性、耐久性などが向上すると報告している[97, 98]。また、水素ガスを使わなくてもプラズマ中の電子によって触媒を直接還元できると報告している。金ナノ粒子触媒の作成にオゾンを用いる方法[99]、ガンマ線照射による銀の室温還元[100]、グロー放電でグラフィンにPtナノ粒子を担持[101]、アークプラズマデポジションで酸化チタンにPtやAuナノ粒子を担持するなど[102]、新しい触媒調製法の報告が目撃を集めている。低温処理による粒子凝集抑制、担持した金属触媒の粒形分布の均一化、粒子分散の向上、担体と活性金属間の結合強化、それに伴う耐久性向上などの観察結果は報告されているが[103]、詳細なメカニズムについてはまだ不明な点が多く更なる検討が必要である。

失活した触媒の再生にもプラズマ処理が有効である。金(Au)のナノ粒子は、COやホルムアルデヒドなどの低分子の酸化に極めて高い活性を示すことが1989年に発見された。CO酸化は -70°C の温度でも活性を示す一方で、分子量の大きい炭化水素に曝されると触媒活性点がブロックされすぐに失活する[16]。高温処理はAuの粒径成長をもたらすためオゾンやUV光を長時間照射する方法などが提案されていた。低温プラズマは、失活したAuナノ粒子触媒を室温で再生するため、高温処理中に懸念されるナノ粒子の凝集を打破できる新しい触媒再生法として期待される[16, 104]。空気中で失活したAu触媒を処理すると窒素酸化物が付着するため酸素プラズマが望ましい[105]。コーク析出で失活したゼオライトをAr-O₂グロープラズマで再生した研究例もある[106]。

4. おわりに

本稿では、プラズマ触媒プロセスの動作原理とVOC分解やアンモニア合成などの応用例を紹介した。プラズマ触媒プロセスは、プラズマ単独または従来の熱触媒単独では実現できない高効率低温反応場が提供できるため、既存の化学プロセスの改善や新しい反応プロセスへの展開が期待されている。プラズマ照射中の触媒表面の観察、そして反応中の表面吸着種の動的変化の計測結果などもここ数年で多数報告されるようになってきた。今後、触媒表面の基礎情報の収集とプラズマ反応場に適した触媒の系統的スクリーニングを積み重ねていく必要がある。これらの基礎研究成

果の積み重ねが大切であることは言うまでもなく、様々な目的反応にファインチューニングされたプラズマ触媒システムが提案できれば、一層幅広い産業分野への展開が期待される。

謝 辞

本研究はJSPS科研費JP18H01208の助成を受けたものであり、ここに記して謝意を示す。研究遂行に多大な支援や助言をいただいた産業技術総合研究所の寺本慶之主任研究員、尾形敦部門長に感謝します。また、本稿の執筆を企画していただいた東京工業大学竹内希氏にも感謝します。

参考文献

- [1] 水野 彰：プラズマ・核融合学会誌 **70**, 342 (1994).
- [2] 山本俊昭：静電気学会誌 **19**, 301 (1995).
- [3] 小田哲治：静電気学会誌 **19**, 283 (1995).
- [4] 水野 彰：静電気学会誌 **19**, 289 (1995).
- [5] 大久保雅章：プラズマ・核融合学会誌 **84**, 121 (2008).
- [6] T. Nozaki *et al.*, Chem. Eng. J. **166**, 288 (2011).
- [7] T. Nozaki and K. Okazaki, Catal. Today **211**, 29 (2013).
- [8] Q. Wang *et al.*, Energy Fuels **23**, 4196 (2009).
- [9] X. Tu *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 274007 (2011).
- [10] G.R. Dey and T.N. Das, Plasma Chem. Plasma Proc. **26**, 495 (2006).
- [11] M. Scapinello *et al.*, Plasma Process. Polym. **11**, 624 (2014).
- [12] L. Wang *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 13679 (2017).
- [13] J. Hong *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 154005 (2017).
- [14] P. Mehta *et al.*, Nature Catalysis **1**, 269 (2018).
- [15] E. Neyts, Front. Chem. Sci. Eng. **12**, 145 (2018).
- [16] H.H. Kim *et al.*, Appl. Catal. A: Gen. **329**, 93 (2007).
- [17] T. Yamamoto *et al.*, J. Electrostat. **65**, 221 (2007).
- [18] A.J. Knoll *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **52**, 225201 (2019).
- [19] K. Yoshida *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 131501 (2007).
- [20] T. Kuroki *et al.*, Thin Solid Films **515**, 4272 (2007).
- [21] F.O. Andereg, Trans. Am. Electrochemical Soc. **44**, 203 (1923).
- [22] P.T. Newsome, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2035 (1926).
- [23] A. Yehia and A. Mizuno, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. **2**, 44 (2008).
- [24] J.Y. Wang *et al.*, J. Catal. **185**, 152 (1999).
- [25] S.L. Suib *et al.*, J. Phys. Chem. B **102**, 9661 (1998).
- [26] A.A. Petrov *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **37**, 1146 (2009).
- [27] M. Taguchi *et al.*, Plasma Process. Polym. **4**, 719 (2007).
- [28] 高野哲美：電学論 A **125**, 508 (2005).
- [29] 田口正樹：電学論 A **134**, 279 (2014).
- [30] H.H. Kim *et al.*, Appl. Catal. B: Environ. **56**, 213 (2005).
- [31] 尾形 敦 他：応用物理 **77**, 1111 (2008).
- [32] T. Ochiai *et al.*, Electrochemistry **79**, 838 (2011).
- [33] T. Sano *et al.*, J. Mole. Catal. A: Chemical **245**, 235 (2006).
- [34] M. Laroussi and F. Leipold, Int. J. Mass Spectrom. **233**, 81 (2004).
- [35] Z. Pengyi *et al.*, J. Photochem. Photobio. A: Chemistry **156**, 189 (2003).
- [36] L. Zhao *et al.*, Green Chem. **15**, 1509 (2013).
- [37] H.B. Huang *et al.*, Plasma Chem. Plasma Proc. **27**, 577 (2007).
- [38] A. Maciucă *et al.*, Appl. Catal. B: Environ. **125**, 432 (2012).

- [39] S.R. Khastgir, J. Chem. Phys. **20**, 1052 (1952).
- [40] B.L. Chotia and M.G. Bhatawdekar, J. Phys. Soc. Jpn. **19**, 1222 (1964).
- [41] A.B. Ray and F.O. Andereg, J. Am. Chem. Soc. **43**, 967 (1921).
- [42] J. Chen *et al.*, Chemosphere. **92**, 725 (2013).
- [43] H. Huang *et al.*, Catal. Today **139**, 43 (2008).
- [44] A. Ogata *et al.*, Plasma Chem. Plasma Proc. **30**, 33 (2010).
- [45] X. Fan *et al.*, J. Hazard. Materials. **196**, 380 (2011).
- [46] H.H. Kim *et al.*, J. Adv. Oxid. Technol. **8**, 226 (2005).
- [47] H.H. Kim *et al.*, Appl. Catal. B: Environ. **79**, 356 (2008).
- [48] H.H. Kim *et al.*, Catal. Lett. **96**, 189 (2004).
- [49] T. Nozaki *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2504 (2001).
- [50] E. Marode, J. Appl. Phys. **46**, 2005 (1975).
- [51] R. Ono and T. Oda, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, 1952 (2003).
- [52] T. Namihira *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **31**, 1091 (2003).
- [53] D. Wang *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **35**, 1098 (2007).
- [54] H. Hoft *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 455202 (2014).
- [55] H.H. Kim *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 415204 (2016).
- [56] H.H. Kim *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **51**, 244006 (2018).
- [57] K. Hensel *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **33**, 574 (2005).
- [58] H.H. Kim *et al.*, Catal. Today **256**, 13 (2015).
- [59] S. Kameshima *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **51**, 114006 (2018).
- [60] Z. Sheng *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **51**, 445205 (2018).
- [61] P.J. Bruggeman *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **25**, 053002 (2016).
- [62] 内田 諭：プラズマ・核融合学会誌 **92**, 700 (2016).
- [63] 白藤 立, 竹内 希：プラズマ・核融合学会誌 **92**, 693 (2016).
- [64] Y. Zhang *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **26**, 054002 (2017).
- [65] K.V. Laer and A. Bogaerts, Plasma Sources Sci. Technol. **26**, 085007 (2017).
- [66] W. Wang *et al.*, Chem. Eng. J. **334**, 2467 (2018).
- [67] J. Kruszelnicki *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 025203 (2017).
- [68] K.W. Engeling *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **27**, 085002 (2018).
- [69] C.E. Stere *et al.*, Acs Catal **5**, 956 (2015).
- [70] E.K. Gibson *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 9351 (2017).
- [71] H.H. Kim *et al.*, IEEE Trans. Ind. Appl. **41**, 206 (2005).
- [72] S. Masuda *et al.*, IEEE Trans. Ind. Appl. **29**, 774 (1993).
- [73] H.H. Kim *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 1292 (2005).
- [74] H.Y. Fan *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 225105 (2009).
- [75] X. Dang *et al.*, Catal. Commun. **40**, 116 (2013).
- [76] D.Z. Zhao *et al.*, Chem. Eng. Sci. **66**, 3922 (2011).
- [77] M. Okubo *et al.*, IEEE Trans. Ind. Appl. **41**, 891 (2005).
- [78] 環境産業市場規模検討会：環境産業の市場規模・雇用規模等に関する報告書 (2018)。
- [79] 太田幸治：化学装置 7月号, 51 (2005).
- [80] 福山丈二：資源環境対策 **40**, 45 (2004).
- [81] 環境省：VOC 臭気処理技術評価ガイド (2008)。
- [82] A.K. Brewer and J.W. Westhaver, J. Phys. Chem. **33**, 883 (1928).
- [83] A.K. Brewer and J.W. Westhaver, J. Phys. Chem. **34**, 153 (1929).
- [84] E.N. Eremin *et al.*, Russ. J. Phys. Chem. **45**, 635 (1971).
- [85] K. Sugiyama *et al.*, Plasma Chem. Plasma Proc. **6**, 179 (1986).
- [86] A. Gomez-Ramirez *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **24**, 065011 (2015).
- [87] G. Akay and K. Zhang, Ind. Eng. Chem. Res. **56**, 457 (2017).
- [88] H.H. Kim *et al.*, Plasma Process. Polym. **14**, 1600157 (2017).
- [89] Y. Kadowaki and K. Aika, J. Catal. **161**, 178 (1996).
- [90] M. Kitano *et al.*, Nature Chem. **4**, 934 (2012).
- [91] S. Kanbara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **137**, 14517 (2015).
- [92] K. Sato *et al.*, Chem. Sci. **8**, 674 (2017).
- [93] S. Zen *et al.*, Plasma Chem. Plasma Proc. **38**, 347 (2018).
- [94] R. Hawtof *et al.*, Science Advances **5**, eaat 5778 (2019).
- [95] K. Aika *et al.*, J. Catal. **136**, 126 (1992).
- [96] K. Murakami *et al.*, Catal. Today **303**, 71 (2018).
- [97] P.-y. Kuai *et al.*, Catal. Lett. **129**, 493 (2009).
- [98] C.J. Liu *et al.*, ACS Sustainable Chem. Eng. **2**, 3 (2013).
- [99] L.D. Menard *et al.*, J. Catal. **243**, 64 (2006).
- [100] L. Jin *et al.*, J. Mole. Cata. A: Chemical, **274**, 95 (2007).
- [101] Q. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 033103 (2012).
- [102] S.H. Kim *et al.*, Appl. Catal. A: Gen. **454**, 53 (2013).
- [103] W. Chu *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 5052 (2008).
- [104] 金 賢夏：静電気学会誌 **31**, 78 (2007).
- [105] H.Y. Fan *et al.*, Appl. Catal. B: Environ. **119**, 49 (2012).
- [106] M.A. Khan and A.A. Al-Jalal, Appl. Catal. A: Gen. **272**, 141 (2004).



きむ ひょん は
金 賢 夏

国立研究開発法人産業技術総合研究所環境管理研究部門, 2000年豊橋技術科学大学・博士(工学). 同年4月より日本原子力研究所・高崎研究所(現・高崎量子応用研究所)・博士研究員. 2002年より現職. プラズマ駆動触媒反応を利用して環境・エネルギー分野における新規プロセス開発に関する研究を行っている. 特に, プラズマと触媒の相互作用のメカニズム解明と他に類を見ない革新的な新技術としての展開を夢見ている. 趣味は聖書と人間の歴史を勉強すること.