

講座

プラズマと触媒の物理化学的相互作用と 表面反応の深化

Physicochemical Interaction of Plasma and Catalyst for Surface Chemical Reactions

1. はじめに

1. Introduction

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：2022年11月11日)

化学反応は反応物の原子同士の結合を切断して組みなおすことで目的の生成物を得るプロセスである。触媒もプラズマも基本的に反応物の結合を切る有効な道具としては共通点を有する。大気圧プラズマは化学結合を切ることは得意とするが、解離した原子・分子を選択的に繋ぎ直すことには苦手である。プラズマ触媒は触媒が有する選択的な反応経路（選択性）とプラズマが持つ高い反応性を複合させ高効率の反応場が構築できるため大いに期待が寄せられてきた[1-4]。

触媒は化学平衡には関与せず反応前後でそれ自身は変化しないが反応経路を変え反応速度に影響を与える物質として定義される。触媒には液-液などの均一系触媒もあるが、本講座では気-固の不均一系触媒について解説する。触媒反応は基本的に図1に示したように3つの素過程で構成されている。熱触媒とプラズマ触媒の違いはこのサイクルを引き起こす駆動力の違いによるものである。

従来の触媒反応では気相の反応物と触媒表面が熱平衡状態にあることを想定しており、吸着・表面反応・脱離温度条件の絶妙なバランスが総括反応速度を決める。最初の吸着は表面反応を引き起こすために前提条件となり、物理吸着を含めた一般的吸着は低い温度が好ましい。一方で、触媒を活性化するためにはライトオフと呼ばれる温度まで加熱が必要となる。これは解離吸着により反応物の結合を切るのにエネルギーを必要とするためである。しかし、吸着過程一つでも分子が持つ並進・振動エネルギー

ギー、吸着サイトに対する向き（side-on型、head-on型など）、吸着材料の種類によっても付着係数が数桁異なるなど表面反応のダイナミクスは複雑である。プラズマ触媒では反応の駆動力としてプラズマを用いるためライトオフ温度の概念を超えた触媒反応が実現できる。吸着-反応-脱離で構成される触媒反応の一連の素過程におけるプラズマの役割についてはまだ未解明な点が多い。プラズマ触媒では、加熱で得られる回転または並進エネルギーより高いエネルギーを有する振動と電子励起分子や反応性に富んだラジカル種が供給できるため[5]、従来の触媒

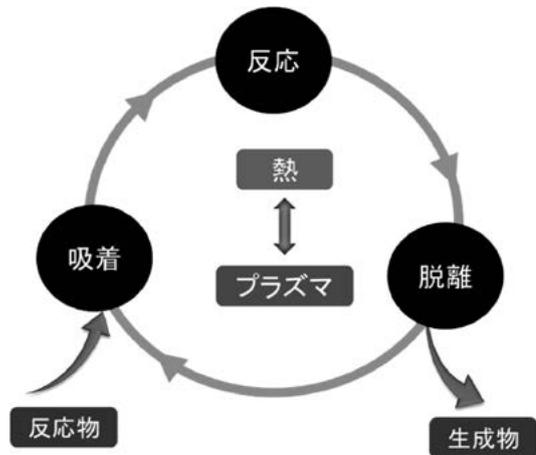


図1 触媒反応の三つの素過程と反応の駆動力。

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, IBARAKI 305-0068, Japan

author's e-mail: hyun-ha.kim@aist.go.jp

活性温度より低温下でも触媒活性が誘発できる。これはプラズマ触媒の醍醐味とまで言える特徴でもある。特に、プラズマが作用している条件でその場観察またはオペランド計測の導入も今後表面反応の全貌を解明する上で重要な研究ツールになると考えられる[6]。

プラズマ中に生成される活性種は図2に示すように6つに分けられる。プラズマ側から触媒へ与える効果は基本的にこれら6つの活性種が個別または協奏的に作用することで生まれる[1]。また、2次的なものとして熱と電気流体 (Electrohydrodynamic; EHD) 効果がある。EHDはイオン風とも言われるガスの流れを誘起して触媒表面への物質伝達を促進できる。プラズマ中に生成される活性種の診断については分光法やレーザー誘起蛍光法 (LIF)、シミュレーションなどにより詳細がわかりつつある[7-10]。触媒表面への活性種の輸送、表面での取り込みと表面拡散、表面反応に対しては短編的ではあるもののここ10年余りいくつか重要な研究成果が報告されつつある。特に、分子線などを用いた基礎研究から反応する分子を振動励起すると表面への取り込み確率と反応速度が飛躍的に向上することが報告されている[7]。分子の振動モードと反応性に関する反応例については第3章で詳しく取り上げることにする。プラズマ源の種類に寄らず投入電力に比例して必ず熱が発生する。流量条件100 cc/min以下で行う実験室レベルの小型装置では比投入エネルギーが50~150 kJ/Lにまで達する極端なケースも見受けられる。基礎研究として必要性は否めないがこの極端な条件で得られた反応率や収率は実用上ではなんの意味も持たない。

プラズマの非熱平衡性を利用することにより反応温度に対する平衡を超えた反応が達成できることは反応工学や従来の触媒化学の観点では興味深い研究分野である

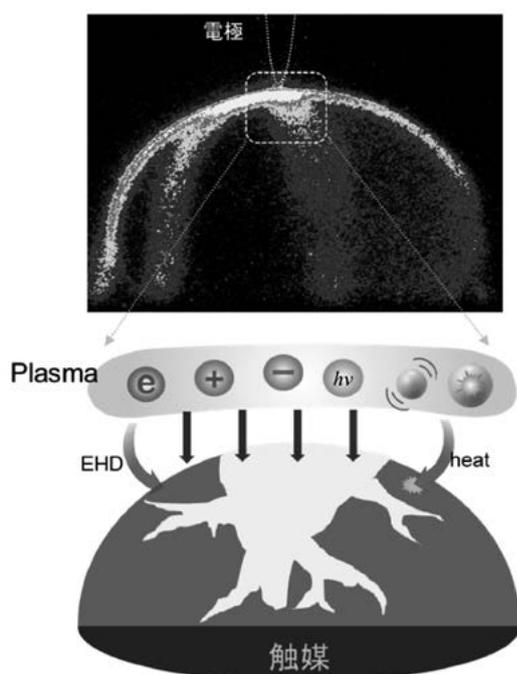


図2 触媒反応の三つの素課程と反応の原動力。

[8]。現在プラズマ触媒プロセスが注目されている最新の研究分野としては、すでに実用化の例が報告されている環境浄化の他に低炭素社会の実現に関連した研究テーマが挙げられる。特に、再生可能エネルギーとの連携を想定した電化技術 (electrification; 電気エネルギーを利用した化学反応プロセス) としてプラズマ触媒の役割に期待が寄せられておりヨーロッパを中心に活発に検討されている[11]。電化技術がめざす構想図としてPower-to-X (X=水素, アンモニア, メタノール, ギ酸, 高次炭化水素など) がある。プラズマは再生可能エネルギーの出力変動に柔軟に対応できるため電化技術としてのポテンシャルに長けている。特に、中小規模の分散型・オンサイト型エネルギー変換技術は高温高压プロセスとは相性が悪いため、電化技術は今後必然な選択肢になると考えられている。CO₂の削減と有効利用ではメタネーションを始めメタノール合成から液体燃料まで高付加価値の化成品を回収するアプローチが検討されており、第3章と4章でいくつか研究例を紹介する。

本講座では、最近環境とエネルギー応用などで注目を集めているプラズマ触媒法について解説する。第1章のイントロダクションでは、読者の理解を深めるために本講座の概要を俯瞰的に記述する。第2章のプラズマ触媒の基礎では、プラズマ触媒の特徴、従来の触媒反応との相違点、動作原理などを説明する。特に、両者間の複合における重要な考慮事項として5つのマッチングについて触れると共に、触媒表面で形成されるプラズマ進展の様子についても解説する。そして、プラズマ触媒反応の事例紹介として窒素固定、アンモニア合成、CO₂の資源化、CH₄改質、VOC除去などの環境応用などについて紹介する。

第3章では触媒の基礎として、触媒反応の機構、触媒活性サイトの設計、担体の役割、触媒反応における熱エネルギー制御について解説する。特に、CO₂メタネーション反応における伝熱促進型の構造体触媒の特徴と、反応熱を有効に利用する触媒設計 (オートメタネーション) について解説する[12, 13]。

第4章のプラズマ触媒の応用ではメタンのドライ改質、CO₂の水素化反応を中心に世界的な研究動向を概説し、再生可能エネルギーとCO₂削減などに向けた電化技術としてプラズマ触媒技術の特徴、現状そして展望を説明する。また、プラズマ触媒の反応解析にアレニウスプロットを用いる場合の注意点についても解説する。現在取り組んでいる研究事例としてメタンおよび二酸化炭素の転換反応について解説する。

第5章の計測では触媒のキャラクタリゼーションに用いられる計測手法を解説する。プラズマと触媒両者の相互作用の詳細を解明するためにはプラズマ環境の触媒表面反応を調べるその場/オペランド計測法の重要性はいくら強調してもすぎることはない。X線回折 (XRD)、透過電子顕微鏡 (TEM)、赤外分光などの基礎的な分析法とともに、放射光を用いたその場/オペランドX線吸収分光についても原理と計測例を紹介する。

第6章のまとめではこの講座で取り上げたトピックスの現状と今後の展望については俯瞰的に要約する。

本講座ではプラズマ触媒について興味のある学生、研究者向けの基礎講座として手引きの役割を果たせたら幸いである。

参考文献

- [1] H.H. Kim *et al.*, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* **15**, e01004 (2021).
- [2] A. Bogaerts *et al.*, *J. Phys D: Appl. Phys.* **53** (44), 443001 (2020)
- [3] 金 賢夏: プラズマ・核融合学会誌 **95**, 309 (2019).
- [4] 野崎智洋: 化学工業 **73**, 26 (2022).
- [5] A.L. Utz, *Nature Chem.* **10**, 577 (2018).
- [6] 高草木達, 朝倉清高: 表面と真空 **61**, 309 (2018).
- [7] L.B.F. Juurlink *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 868 (1999).
- [8] D.Y. Kim *et al.*, *J. Am. Chem Soc.* **144**, 14140 (2022).
- [9] R. Ono, *J. Phys D: Appl. Phys.* **49**, 083001 (2016).
- [10] A. Komuro *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22**, 045002 (2013).
- [11] A. Alvarez *et al.*, *Chem. Phys. Chem.* **18**, 3135 (2017).
- [12] C. Fukuhara *et al.*, *Chem. Eng. Sci.* **219**, 115589 (2020).
- [13] C. Fukuhara *et al.*, *Fuel* **282**, 118619 (2020).