



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

2. プラズマ触媒の基礎

2. Fundamentals of Plasma Catalysis

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)

プラズマと触媒を複合させたプロセスはそれぞれの単独プロセスが有する技術的ハードルを協奏効果で克服し、既存の化学プロセスとは一線を画す新規反応場の開拓と体系化が期待されている。本章では、プラズマ触媒の概要と特徴を説明すると共に、高度化をめざす今後の研究開発における重要なポイントとしてマッチング、表面プラズマの観測、触媒の評価法などについて紹介する。また Power-to-X としてプラズマ触媒を用いたアンモニア合成について現状と動向を解説する。

Keywords:

plasma, plasma catalysis, bilateral interaction, electrification, power-to-X, surface streamer,

2.1 はじめに

プラズマと触媒はそれぞれ独立した研究分野として牙城を築いてきた。半導体プロセスにおけるプラズマ技術の貢献度は非常に高く、成膜、CVD、表面改質、エッチングなどでプラズマの寄与が全体プロセスの8割も占められているとされている。産業用オゾン生成には誘電体バリア放電（通常DBD）の低温プラズマがオンリーワンの地位を堅持している [1]。触媒は排ガス中窒素酸化物や一酸化炭素など有害な汚染物質に用いる環境触媒と石油化学などのエネルギー分野、そして機能性化学品製造用触媒等に大きく大別される。1次エネルギーの9割以上は化石資源であるため燃料改質などのエネルギー分野における触媒の重要性は言うまでもない。しかし、近年カーボンニュートラル、脱炭素社会、SDGsなどの導入に合わせて原料、反応条件、元素戦略に基づいた触媒材料の多様化など新しい時代ニーズに合わせた技術革新が強く求められている。プラズマ触媒の複合プロセスは長いインキュベーション時期を経て高度成長期に突入している。最近では、プラズマ触媒が国際学会で独立したセッションとして取り上げられるようになり、研究者の人口もかなり増えている。特にここ5年以内で見受けられる特徴的なトレンドとして触媒分野の専門家がプラズマ触媒に研究スペクトラムを広げるケースが多い [2,3]。プラズマを用いた触媒の調製法の開発と失活した触媒の再生も大変興味深い研究トピックスであるが、本節ではプラズマによる触媒の活性化と反応促進だけにとどめる。

両分野の研究歴史を遡っていくとクロスポイントに立っている研究者がノーベル化学賞（1932）の受賞者でもあるラングミュアである。図1に示したように、ラン

グミュアは放電プラズマ中に生成するイオン化した気体に対してプラズマという用語を初めて導入した。また、触媒反応のスタートである吸着現象を説明する等温吸着式を提案している。彼の時代には、両者を組み合わせた研究までは発展していなかったもののプラズマ触媒研究において先駆者的な研究者であることは間違いない。

本節では、プラズマ触媒における基礎として同時に従来の熱駆動触媒との異なる点、期待される開発ポイントなどに焦点を合わせて解説する。1章で示したようにプラズマ触媒は反応駆動力としてプラズマを用いるため、反応条件、触媒材料、温度などにおいて従来の熱駆動触媒と最適条件が必ず一致しているとは限らない [4,5]。プラズマが有する特徴の一つとして非平衡性が挙げられる。図2で示すように触媒反応は基本的に熱平衡状態にあり、熱力学の平衡論で反応の度合いを速度論では反応の速さ

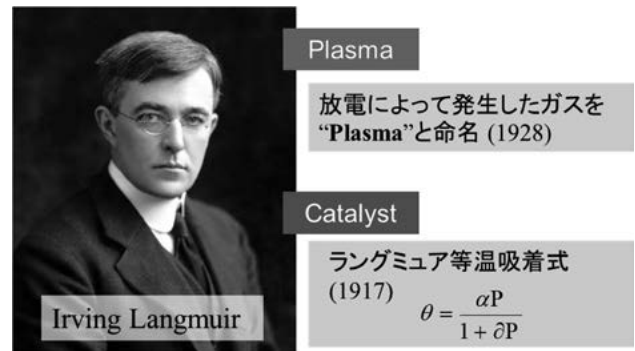


図1 プラズマ触媒研究の先駆者ラングミュア (Irving Langmuir; 1981-1957, 写真の出展 アーヴィング・ラングミュア『フリー百科事典ウィキペディア日本語版』 (<http://ja.wikipedia.org/>)). 2023年2月22日14時 (日本時間) 現在での最新版を取得).

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

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

を議論する。反応速度の温度依存性は式(1)のアレニウス式に沿って与えられる。つまり、温度が高くなるほど反応障壁 E_a を超える分子の数が増え、結果的に反応速度を高くする。触媒も平衡を変えることはできないため平衡論で不利な反応は触媒でも高効率化は期待できない。

$$k = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (1)$$

$$k_e = \int f(e) (2em)^{\frac{1}{2}} \sigma(e) de \quad (2)$$

一方で、プラズマでは高エネルギーを持った電子が反応分子と衝突することで反応が開始できる。電子衝突による反応速度係数 (k_e) は式(2)で示すように、電子エネルギー分布関数 $f(e)$ と衝突断面積 (σ) によって決まる。この電子駆動反応は平衡状態のガス温度ではなく電子エネルギーに左右されるため、熱力学の束縛を受けない。しかし、プラズマにより生成された活性種の反応は熱平衡に沿って進行する。プラズマにより励起された分子が表面反応を促進することは分子線の研究などで良く知られている[6-8]。振動励起した分子の反応速度を式(3)のように表す[9]。ここで、振動励起エネルギーより活性化エネルギーの低下の割合で定義される η が 1 より大きい場合は、正味の活性化エネルギーが下がって反応を促進することになる。

$$k_{vib} = A \exp\left(-\frac{E_a - \eta E_a^v}{RT}\right) \quad (3)$$

非熱平衡を巧みに活用している端的な例が低温プラズマによるオゾン生成である[1, 10]。酸素をオゾンに変換する反応は超吸熱反応で熱力学的には室温であり得ない反応である ($\Delta G = 163.2 \text{ kJ/mol}$)。しかし、結合エネルギー 5.1 eV (497 kJ/mol) を持つ酸素分子の解離を電子エネルギーで賄うため、低温プラズマでは室温で効率よくオゾンを生産できる。プラズマ触媒でも熱力学の平衡を超えた例が報告されるようになっており、平衡論をベースとする従来の触媒研究者には大きいインパクトを与えている[11-13]。これはプラズマが有する非熱平衡性がプラズマ触媒反応に反映された結果である点では、プラズマ化学の特徴が良く表れた結果とも理解できる。

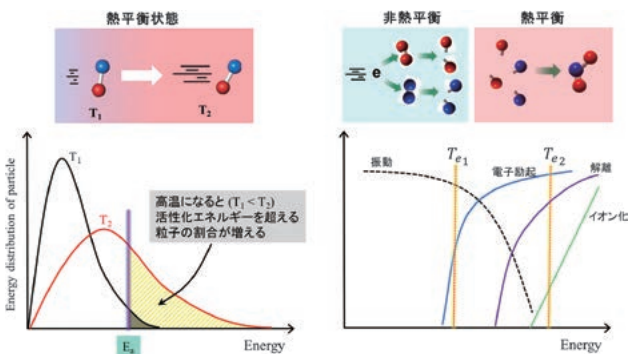


図2 熱触媒反応とプラズマ触媒反応の違い。

2.2 マッチング

プラズマと触媒の異なる技術要素を効率的に組み合わせるには両者間の相互作用を最大限に引き出せるためのマッチングが必要である。具体的には、図3に示すように5つに分類できる。以下それぞれの項目について説明する。

2.2.1 活性種の種類

反応に寄与する活性種を精査してそれを選択的に触媒に作用させるのは反応条件の再ステップになる。環境浄化ではガス組成を変える選択支は無いが、化学合成の場合必要とする活性種だけを供給できるようにすれば良い。特に、プラズマの場合与えられたガス組成でも図2で示したように電子エネルギー分布を制御することである程度必要とする活性種を選択的に生成できる。活性種の内反応性に注目すると「ラジカル>電子励起>振動励起」の順になるが、量的には「振動励起>電子励起>ラジカル」になるので、振動励起を有効に利用できる触媒の開発は今後のプラズマ触媒研究のブルーオーシャンと言っても過言ではない。プラズマ触媒の研究においても振動励起分子の役割に着目した研究が増えており[14-17]、裏付けとなる実験データの報告例も増えつつある[9, 12]。

2.2.2 活性種フラックスのマッチング

環境汚染物質の除去に用いる場合、処理対象の濃度は $10^0 - 10^3 \text{ ppm}$ レベルである。しかし、メタンのドライ改質、 CO_2 の変換、アンモニア合成などのバルク反応は転換率数十~100%をめざすため、プラズマに求められる活性種のフラックスは非常に大きい。活性種のフラックスを調節するには印加電圧、周波数を高くするのが一般的である。その場合、プラズマへ投入される電力が増加し必然的に発熱を付随するためプラズマの効果を見るためには放電プラズマによる発熱を考慮した反応解析が重要である。

2.2.3 位置のマッチング

プラズマ中で生成される活性種は高い反応性のため寿命が短い。例えば、代表的な酸化性活性種であるOやOHラジカルは大気圧での寿命が100 μs 以下である。この時間で拡散により移動できる拡散距離 (L_D) は数十 μm に過ぎない[18]。プラズマにより生成された活性種を触媒表面に有効に作用させるためには、プラズマと触媒表面の距離 (L) を拡散距離 (L_D) より短くしなければならない ($\Gamma = L/L_D$)。大気圧プラズマで生成されるラジカル種の Γ は一般に50 μm 以下である。プラズマと触媒をタンデムに配置する二段式プラズマ触媒反応器もあるが、この場



図3 触媒とプラズマのマッチング。

合ラジカル種の寄与は無くなり触媒表面に作用できるのは長寿命分子（準安定分子、オゾンなど）と熱だけに限られる。言い換えると、プラズマと触媒の相互作用を最大限に引き出すには生成した活性種の輸送距離以内で表面プラズマを形成しなければならない。

2.2.4 時間スケールのマッチング

プラズマの生成、活性種の生成と反応、触媒への吸着と表面反応などは異なる時定数を有するマルチスケールプロセスである。プラズマ化学は極めて速い反応速度を有することが特徴である。プラズマの生成と空間に進展するストリーマの場合数十 ns 以内に終了する[19]。このストリーマチャンネルには多様な活性種が生成されるが、特にラジカル種の反応はおよそ 100 μ s 程度の時間スケールを有する[1, 20]。このため、多くのプラズマ反応では反応器での滞留時間の依存性はなく比投入エネルギーによって反応率が決まるケースが多い。電子・振動単位に励起した分子は V-V (Vibrational-Vibrational) と V-T (Vibrational-Transitional) に次第に緩和されやがて熱エネルギーに変わる。一方で、触媒反応は吸着、表面拡散、反応、脱離などの一連の素過程で構成されるため、総括速度は ms の時間スケールが必要となる[21]。ひとつ興味深い性質として、活性種が触媒表面に吸着されると寿命が飛躍的に伸びることが実験的に報告されている[22]。ゼオライトに担持した銀ナノ粒子触媒に酸素プラズマを作用させ、10時間放置してから NO を供給すると酸化活性が見られる。勿論、バルク反応を担うには量的に無視できるレベルであるが、気相のプラズマ反応と触媒表面反応の時定数のギャップを埋める重要な機構として寄与している可能性は高い。

2.2.5 触媒材料のマッチング

すべての触媒材料がプラズマ中で高い活性を示すことはなく材料依存性が存在する。言い換えると、プラズマ環境で有望な触媒を選定することは、プラズマ触媒の醍醐味とも言えよう。触媒は貴金属や遷移金属の活性金属と高表面積を持つ担体の組み合わせが重要であるが、最近は二元素合金、ナノから原子レベルまで掘り下げた触媒探索なども盛んに行われている。例えば、CO₂の逆水性シフト反応で Pd 系の触媒を検討した結果、Pd-Ga の二元素触媒はプラズマ環境で非常に高い活性を示すことが報告されている[12]。それから、触媒材料が表面で形成されるプラズマの形状に影響する。これはプラズマ触媒特有の検討事項であり、次節で詳しく解説する。

触媒に求められる 3 要素として活性 (activity)、選択性 (selectivity)、そして寿命 (life) がある。活性が高い触媒は微量でかつ低温で反応させることもできるため運転コスト的に有利である。熱触媒による酸化反応では Pt が卓越した性能を示すが、プラズマ触媒ではそれより安い Ag でも同等またはそれ以上の性能が発現できるため[23, 24]。元素戦略に基づいた触媒設計の観点からも今後注目されるであろう。選択性は目的とする生成物をつくる反応だけを効率よく進行させ、生成物の分離精製が簡略化できるため省エネルギー効果も大きい。触媒には高価な

元素で手の込んだ作り方をしているケースが多いため寿命は実用面で極めて重要な要素である。触媒機能の低下の原因には、毒物質（不純物、副生物）による被毒、炭素質の析出、活性成分・担体の変質・飛散、機械的・熱的破壊などがある。

2.3 表面のプラズマ

前節でも述べたようにプラズマと触媒の相互作用を有効に利用するためにはできる限り触媒表面近傍でプラズマを形成させる必要がある。図 4 には Ag 担持したペレット状アルミナ触媒の表面におけるプラズマの進展を 5 ナノ秒刻みで ICCD カメラにより観察した様子を示す。パルス電圧印加後 5 ns で電極付近に放電が確認される。10 ns におけるストリーマのサイズを比較すると銀担持アルミナが広い面積をカバーしていることがわかる。また、進展速度においても Ag 担持触媒では 15 ns で放電が次のペレットまで進展しているが、Ag 無しではまだ 1 個目のペレットにとどまっている。この 1 次ストリーマの進展速度は印加電圧によるがおよそ 400 km/s 程度で、気相中のストリーマ (800~2000 km/s) より遅い[25, 26]。気相ストリーマは直径 100 - 250 μ m で[27, 28]条件によっては枝分かれも生じる。しかし、触媒表面を這うように進展する沿面ストリーマは薄いシート状の形状をしており、その横幅は ~300 μ m 程度で広い。興味深いポイントとして気相と同様にある閾値以上の印加電圧では触媒表面でも 2 次ストリーマが形成される[29]。

図 5 には Ag/TiO₂ 触媒の充填層反応器における沿面ストリーマ放電の進展様子を示す。興味深い点は、ストリーマの進展速度が一定ではなく時間と共に変化することである。具体的には、左図の赤い点で示した触媒ペレット同士の接触点付近では電界強度が高くなる。この局所的な電界強度が高いペレットの接触点に届くと沿面ストリーマの強度が増すと同時に進展速度が速くなる。比誘電率 (ϵ_s) が 100 前後である酸化チタンでは表面ストリーマの進展に良い影響を及ぼすが、チタン酸バリウム (BaTiO₃) のような誘電率 ($\epsilon_s \approx 1000$) が極端に高い材料では、表面を進展する沿面ストリーマは観測されず、プラズマ領域がペレットの接触点周辺に限定される[29]。シミュレーションでも同様な結果が得られている[30]。触媒細孔内部のマイクロな領域におけるプラズマの生成有無については ICCD カメラの空間分解能の制約などで実験的に確認

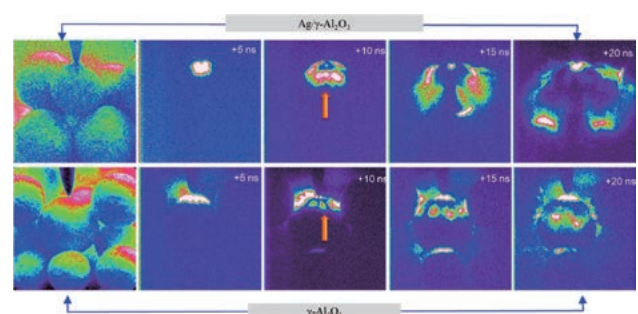


図 4 Ag ナノ粒子担持有無による沿面ストリーマ進展の様子。

できないため、シミュレーションによる解析が行われている。Zhangらの計算結果では細孔サイズが10 μmより小さくなると細孔内部でプラズマ形成されない[31]。これはHenselらによる実験による観察結果と一致している[32, 33]。

化学反応には熱の出入りが伴うため触媒層の温度変化を赤外線カメラで捉えると触媒反応を可視化できる[34]。図6には、実験装置の概略図とオゾン触媒によるCO酸化反応における4種類の触媒を比較した例を示す。

ハイスループットな触媒スクリーニングができるため、新規触媒の探索手法として有効に活用できる。

2.4 最近の研究動向

2.4.1 再生可能エネルギーとPower-to-Xに向けて

脱炭素社会やカーボンニュートラルを実現するためには化石燃料からグリーンエネルギーへのシフトは不可欠ではあるが、経済性を備えたグリーンエネルギーが普及にキーとなっている。プラズマは再生可能エネルギーと相性の良い電化技術として注目されている。最近広く研究されているトピックとしては、CO₂のメタン化[35]、CH₄/CO₂のドライ改質[9, 36, 37]、合成ガス[38, 39]、アルコールなど液体燃料[40, 41]、アンモニア[11, 42-44]、水素生成[45]などが検討されている。

窒素分子の三重結合(N≡N)のエネルギーは9.8 eV (945 kJ/mol)で酸素の5.1 eV (498 kJ/mol)のほぼ倍近く高いため、アンモニアを含めて窒素分子を用いる反応はプラズマと触媒共に窒素解離R1が律速になる。後は水素の付加によりNH_{2(s)}を経てNH₃となる。

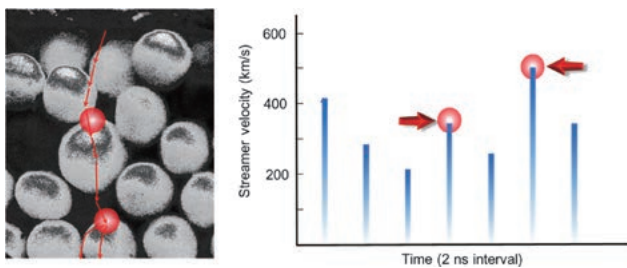


図5 充填層反応器における沿面ストリーマ放電の進展様子 (2 wt% Ag/TiO₂触媒)。

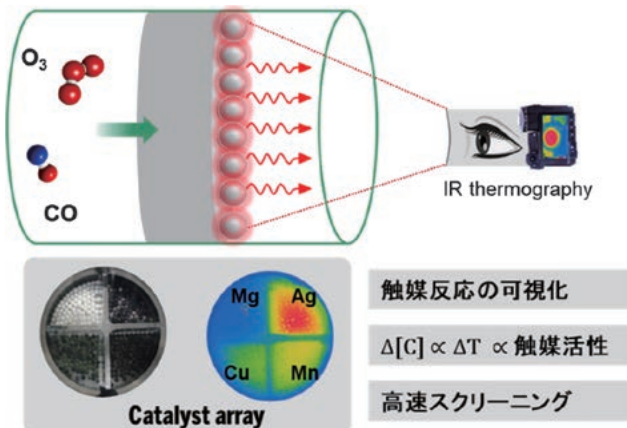
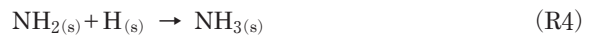
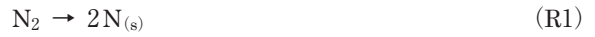


図6 赤外線カメラを用いた触媒反応の可視化と高速スクリーニング。



アンモニア合成触媒法が実用化に至った重要な要素としてK-Fe触媒の発見が挙げられる。1980年代にはRu触媒が開発され10年ほどの成熟期を経てアンモニア合成触媒として実用化された[46, 47]。アンモニアが水素のエネルギーキャリアとして注目が集まると、アンモニア合成触媒の研究も再点火し、ここ10年余りで飛躍的な進展を成し遂げている。図7にはアンモニア合成触媒として最近開発された触媒の空時収率 (space time yield; μmol/g-CAT·h) を示す。図中に示している1000 μmol/g-CAT·hラインは大気圧における高活性触媒の目安であったが、最近開発された触媒は10倍以上まで性能を上げμmolからmmol時代の幕上げを迎えている。最近、窒化ランタン (LaN) 窒化カルシウム (Ca₂NH) を担体に用いるなど、今まで試されてない新しい触媒材料で高効率なアンモニア合成に成功している[48-50]。長岡らはプラセオジウム酸化物 (Pr₂O₃) やランタンセリア複合酸化物などを担体として10 mmol/g-CAT·hを超える性能を実現している[51, 52]。Ruを用いる熱触媒反応の得られる活性化エネルギーは90 - 120 kJ/molである[53, 54]。プラズマ触媒ではE_aが30 kJ/mol以下で1/3程度まで急減する[16, 55]。

最近、プラズマと触媒法の2段階で組み合わせて「空気/水→NO/H₂→NH₃」のアンモニア合成法も検討されている[44]。天然ガス由来のグレイ水素から脱却し水由来のグリーン水素ベースのアンモニア生成法として今後の展開が期待できる。NOからアンモニアを合成する反応は水素選択触媒還元法 (H₂-SCR) によるNO_x除去の研究から派生していることは大変興味深い。自動車排ガス処理に必要なアンモニアをオンボードで合成する研究では、Ru担持アルミナ触媒にプラズマを作用させNO/CO/N₂からアンモニアが得られることが報告されている[56]。

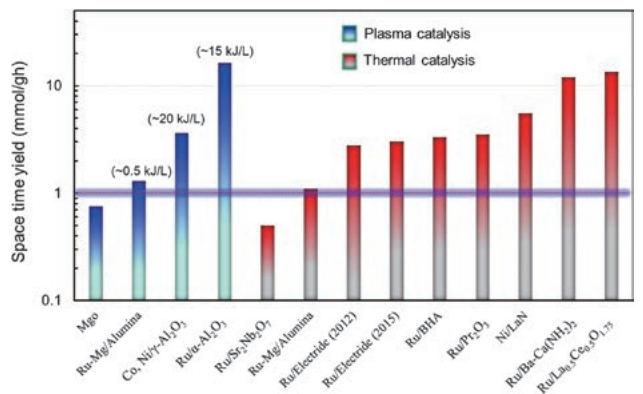


図7 アンモニア合成における新しい触媒の空時収率の比較。Permission from Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol (The Institute of Electrostatics Japan).

2.4.2 エネルギー効率

プラズマ化学は基本的に電力をベースとしているため投入電力に対する化学変化の割合からエネルギー効率を議論してきた。2000年以前では、エネルギー収率 (EY; g/kWh), エネルギーコスト (EC: eV/molecule), G-value (molecules/100 eV) エネルギー効率 (EE: molecules/J) などが主流であった[42]。G-valueは放射線化学で用いられていたものをプラズマ化学に転用したものであるが[57], 放射線化学では対象物に吸収されたエネルギー (吸収線量) を取り扱っており, 放電プラズマでは吸収線量に該当する値がなく全投入エネルギーになる点は注意が必要である[58]。

$$EC = \frac{J/L}{\Delta[C]} \times 250 \quad (4)$$

$$G\text{-value} = \frac{\Delta[C]}{J/L} \times 0.4 \quad (5)$$

$$EY = \frac{\Delta[C] \cdot m}{J/L} \times 0.15 \quad (6)$$

$$EE = \frac{\Delta[C]}{J/L} \times (2.5 \times 10^{16}) \quad (7)$$

最近では、従来のエネルギー効率を少し変形した新しい式も数多く用いられるようになっており、互いに交換しないと中身を理解しづらくなっている点もある。式(8)はCO₂変換プロセスに良く使われているエネルギー効率(%)で、反応エンタルピー (ΔH_r), 転換率 (X), 投入エネルギーで構成されているが[59], これが持つ物理的な意味は明確ではない。式(9)は燃料の改質前後の低位発熱量 (LHV) の比なので直感的でわかりやすいが[60], 用途としては燃料系改質に限られる。

$$\eta = \frac{\Delta H_r \cdot X}{SEI \cdot 22.4} \quad (8)$$

$$\eta = \frac{Q_{\text{生成物}} \times \text{LHV}_{\text{生成物}}}{(Q_{\text{反応物}} \times \text{LHV}_{\text{反応物}}) + W} \quad (9)$$

単位は異なってもエネルギー効率は基本的に投入エネルギーに対する化学変化量の比である (J/L vs $\Delta[C]$)。この比は与えられた条件でも反応が進行するほど (転換率が高くなるほど) 小さくなるので、他の結果と比較指標として用いるには注意が必要である。

2.5 おわりに

プラズマ触媒はプラズマまたは触媒単独プロセスとは異なる特徴を持っており最近海外では研究論文発表が急速に増えている高度成長期に差し掛かった研究分野である。

本章では、プラズマ触媒の研究開発における重要なポイントとして5つのマッチングについて紹介した。また、時間分解ICCDカメラを用いた触媒表面を進展する沿面ストリーマの観察例を紹介すると共に、反応熱を赤外カメラで可視化することで触媒活性のハイスループットスクリーニング法としての応用可能性を紹介した。Power-

to-Xをめざしている研究動向の一例としてアンモニア合成における最新の研究を紹介した。第3章と第4章ではCO₂の資源化に関連した応用例について概説するが、プラズマ触媒は再生可能エネルギー導入拡大とカーボンニュートラルの実現に向けた電化技術として今後の展開が大いに期待されている。

謝辞

本研究はJST CREST (JPMJCR19R3) の支援を受けたものであり、ここに記して謝意を示す。

参考文献

- [1] B. Eliasson *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1421 (1987).
- [2] X. Yang *et al.*, Nature Commun. **10**, 1543 (2019).
- [3] S. Xu *et al.*, Acs Catal. **10**, 12828 (2020).
- [4] H.-H. Kim *et al.*, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. **15**, e01004 (2021).
- [5] A. Bogaerts *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **53**, 443001 (2020).
- [6] D.R. Killelea *et al.*, J. Phys. Chem. C **113**, 20618 (2009).
- [7] L.B.F. Juurlink *et al.*, Prog. Surf. Sci. **84**, 69 (2009).
- [8] J. Quan *et al.*, Nature Chem. **11**, 722 (2019).
- [9] Z. Sheng *et al.*, Chem. Eng. J. **399**, 125751 (2020).
- [10] B. Eliasson and U. Kogelschatz, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, 309 (1991).
- [11] P. Mehta *et al.*, ACS Catal. **10**, 6726 (2020).
- [12] D.-Y. Kim *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **144**, 14140 (2022).
- [13] K.H.R. Rouwenhorst *et al.*, Catal. Sci. Technol. **11**, 2834 (2021).
- [14] T. Nozaki *et al.*, Catal. Today **89**, 57 (2004).
- [15] T. Nozaki *et al.*, Catal. Today **89**, 67 (2004).
- [16] K.H.R. Rouwenhorst *et al.*, ACS Sustainable Chem. Eng. **7**, 17515 (2019).
- [17] K. Bal and E.C. Neyts, J. Phys. D: Appl. Phys. **54**, 394004 (2021).
- [18] H.H. Kim *et al.*, Catal. Today **256**, 13 (2015).
- [19] K. Yan *et al.*, J. Electrostat. **44**, 17 (1998).
- [20] R. Ono, T. Oda, J. Appl. Phys. **93**, 5876 (2003).
- [21] G.A. Somorjai, Catal. Lett. **12**, 17 (1992).
- [22] Y. Teramoto *et al.*, Catal. Lett. **143**, 1374 (2013).
- [23] H.H. Kim *et al.*, Appl. Catal. B: Environ. **79**, 356 (2008).
- [24] H.H. Kim *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **34**, 984 (2006).
- [25] D. Wang *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **35**, 1098 (2007).
- [26] G.G. Hudson and L.B. Loeb, Phys. Rev. **123**, 29 (1961).
- [27] T. Nozaki *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2504 (2001).
- [28] A. Gibert and F. Bastien, J. Phys. D: Appl. Phys. **22**, 1078 (1989).
- [29] H.H. Kim *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 415204 (2016).
- [30] Y.-R. Zhang *et al.*, J. Phys. Chem. C **120**, 25923

- (2016).
- [31] Y.R. Zhang *et al.*, Appl. Catal. B: Environ. **185**, 56 (2016).
- [32] K. Hensel *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **33**, 574 (2005).
- [33] K. Hensel *et al.*, Plasma Process. Polym. **4**, 682 (2007).
- [34] A.A. Abdelaziz *et al.*, Appl. Catal. A: Gen. **644**, 118843 (2022).
- [35] E. Jwa *et al.*, Fuel Process. Technol. **108**, 89 (2013).
- [36] T. Nozaki *et al.*, Energy & Fuel **21**, 2525 (2017).
- [37] Z. Sheng *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 19349 (2020).
- [38] J.M. Cormier and I. Rusu, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2798 (2001).
- [39] T. Nozaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 01AG01 (2014).
- [40] M. Okumoto *et al.*, IEEE Trans. Ind. Applicat. **37**, 1618 (2001).
- [41] Z. Cui *et al.*, Acs Catal. **12**, 1326 (2022).
- [42] H.H. Kim *et al.*, Plasma Process. Polym. **14**, 1600157 (2017).
- [43] Y. Wang *et al.*, Acs Catal. **9**, 10780 (2019).
- [44] I. Muzammil *et al.*, ACS Energy Lett. **6**, 3004 (2021).
- [45] C.M. Du *et al.*, Chem. Rev. **115**, 1503 (2015).
- [46] K. Aika *et al.*, J. Catal. **92**, 296 (1985).
- [47] K. Aika *et al.*, J. Catal. **92**, 305 (1985).
- [48] T.-N. Ye *et al.*, Nature **583**, 391 (2020).
- [49] M. Hattori *et al.*, Nature Commun. **11**, 2001 (2020).
- [50] M. Kitano *et al.*, Res. Chem. Intermed. **47**, 235 (2021).
- [51] Y. Ogura *et al.*, Chem. Sci. **9**, 2230 (2018).
- [52] K. Sato *et al.*, Chem. Sci. **8**, 674 (2017).
- [53] K. Aika *et al.*, J. Catal. **136**, 126 (1992).
- [54] C.T. Fishel *et al.*, J. Catal. **163**, 148 (1996).
- [55] H.H. Kim, J. Plasma Fusion Res. **95**, 309 (2019).
- [56] K. Yamasaki *et al.*, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. **8**, 113 (2014).
- [57] B.M. Penetrante *et al.*, Appl. Phys. Lett. **67**, 3096 (1995).
- [58] M. Burton and K. Funabashi, Radiation chemistry and electric discharge chemistry: comparison and contrast, in: R.F. Gould (Ed.) Chemical Reactions in Electrical Discharges, American Chemical Society, Washington D.C. 1969, pp. 140.
- [59] I. Michielsen *et al.*, Chem. Eng. J. **326**, 477 (2017).
- [60] G. Ni *et al.*, Int. J. Hydrogen Energy **36**, 12869 (2011).



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
環境創生研究部門，研究グループ長，豊
橋技術科学大学（工学博士），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）で電子ビームによるダイオキシン分解に
携わって2002年4月より現職。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
メカニズム解明と時代にニーズに合わせた革新的な新技術と
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。