



4. プラズマ触媒反応の速度論解析

4. Kinetic Analysis of Plasma Catalytic Reactions

野崎 智洋, 金 大永, 陳 暁中

NOZAKI Tomohiro, KIM Dae-Yeong and CHEN Xiaozhong

東京工業大学 工学院機械系

(原稿受付: 2022年11月12日)

再生可能エネルギーの有効利用およびCO₂削減に向けた電化技術として、プラズマ触媒技術を概説する。現在取り組んでいるメタンドライ改質および逆水性シフト反応を対象に、プラズマによる反応促進効果を活性化エネルギーの点で定量的に評価した結果、およびアレニウスプロットを用いる速度論解析の注意点について解説する。

Keywords:

plasma catalysis, methane dry reforming, reverse water-gas-shift reaction, Arrhenius plot, vibrational excitation.

4.1 はじめに

4.1.1 プラズマ触媒とは

非平衡プラズマと触媒を組み合わせることで新規な表面反応を創出する研究領域が立上がり、これをプラズマ触媒と呼んでいる。プラズマ触媒の定義は曖昧な側面もあり、研究者によっては触媒が介在しなくても活性種によって誘起される非熱的反応も触媒作用の一種と考える場合がある。触媒が化学反応の温度を下げる（活性化障壁を下げる）ことと、ラジカル反応が低温で生じることを混同した結果ではないかと推測する。このような混乱を避けるため、本章では固体触媒とプラズマを組み合わせることを前提に、プラズマ触媒の概要を紹介する。

固体触媒が介在する場合でも、プラズマ反応に適した触媒材料でなければ、我々が期待するシナジーは発現しない。換言すれば、非平衡プラズマは単なる熱源（＝熱触媒反応）と等価になる。とはいうものの、ラジカル反応と熱反応は常に同時進行するため、これらを厳密に分離して評価することは必ずしも簡単ではない。また、吸熱／発熱反応にかかわらず、プラズマによるラジカルと熱の同時供給が重要になる場合も多々あるため、非平衡プラズマの熱源としての重要性も認識しつつ、触媒を用いないプラズマ技術について前半で最近の研究を概観する。

4.1.2 プラズマ表面科学とプラズマ触媒

プラズマ触媒と類似の技術に、プラズマ支援CVD (PE-CVD) がある。プラズマで生成された活性種を薄膜として堆積する技術で、触媒は介在しないが化学種の吸着を経て表面反応により膜が成長する過程がLangmuir-Hinshelwood (L-H) 機構で記述される点でアナロジーが成立する。一方、高エネルギー粒子が作用する場合、プラズマは気固界面だけでなく薄膜の数10 nm深部まで影

響をおよぼすため、触媒反応とは性質を異にする。カーボンナノチューブのCVD成長では実際に触媒が介在し、本章で述べるプラズマ触媒とは多くの共通点を有する。一方、材料研究では物性やデバイス開発が最大の関心であるため、触媒作用に及ぼすプラズマの役割はほとんど解明されないまま、カーボンナノチューブに関しては、PE-CVDは熱CVDに淘汰された。「なぜ、どのようにプラズマがナノチューブの成長を促進するか」と問われると、多くの場合「ラジカルが反応に介在するから」という曖昧な回答しか得られない。後述するように熱反応とプラズマ反応は常に同時進行するにもかかわらず、熱反応の影響を排除したプラズマ特有の機構について核心を突く議論はなされていない。最も理解が進んでいるのはSiH₄プラズマ、シリコン薄膜、およびシリコンエッチングを対象にした研究で、半導体微細加工や太陽電池製造で成果を得ているものの、触媒科学の視点では議論されていない。「表面科学」の2010年特集記事「プラズマが誘起する表面反応」[1]から10年経ち、「表面と真空（前身は表面科学）」で再び「プラズマが誘起する界面反応と表面科学」[2]が特集された。計測技術や機構解明は確実に進歩しているものの、分野融合は思ったほど進んでいないことがわかった。

本章で対象にしているプラズマ触媒研究は、CO₂などそれ自体には価値がない物質に高価な電気エネルギーを投入して有用物質に変換することを目的にしている[3-6]。したがって、現象の面白さや、流行に便乗した「CO₂研究」など投機性の高い研究テーマとして位置付けてしまうと、学術としての真価を損なうことになる。エネルギー効率や生産性についても厳しい評価に耐えうる成果を得ることが前提で、反応機構解明に一層踏み込んだ研究が必要

Tokyo Institute of Technology, TOKYO 152-8550, Japan

corresponding author's e-mail: nozaki.t.ab@m.titech.ac.jp

である。プラズマをどのようにエネルギー・環境問題に応用していくのか、その意義を考えながら最近の研究を解説する。

4.2 プラズマと低炭素技術

4.2.1 概要

前述したように、プラズマCVD、エッチング、原子層プロセスなどは表面科学と深いかわりがあり、本章で述べるプラズマ触媒と多くの類似点を有する。一方、付加価値の高い機能材料やデバイスを創生する研究に対して、大量の物質を高効率・低コストで変換することが求められるバルク化学品の合成では、プラズマの役割やフォーカスされる研究テーマは全く異なる。近年、プラズマは再生可能エネルギーの普及と化学プロセスの電化に対する要求から、電力を使った反応制御法として見直されている[6, 7]。高温反応場が必要な場合、これまでは化石燃焼を燃焼させて対応してきた。水蒸気発生のような単純プロセスでも、機器の小型化、高速化が要求されるため、大きな温度差を与えることが避けられず、燃焼から完全に脱却することは難しい。再生可能エネルギーを用い、マイクロ波加熱やジュール加熱による高温熱プロセスも研究されている。

1990年頃、熱プラズマを使って炭化水素をクラッキングして固体炭素と水素に分解するKvaerner CB&Hプロセスが商用化された。経済性の観点から工業プロセスとして定着しなかったが、近年の脱炭素への関心から再び脚光を集め、現在はMonolithが大規模なプラントを建設している[8]。UCSBの研究グループは溶融塩に液体触媒を分散させた媒体に CH_4 をバブリングしてカーボンブラックと水素に分離する技術を開発した(図1)[9]。同様に、カールスルーエ工大では溶融錫を反応場として用い、 CH_4 をバブリングして炭素と水素に熱分解するプロセスを考案している[10]。いずれも1000℃以上の高温を必要とするが、電気炉による外熱または通電による直

接加熱で高温反応場を維持している。 CH_4 クラッキングでは、水素1モルを生成するために必要なエネルギーが水蒸気改質の50-60%である。水電解と比べれば約13%の消費エネルギーですむため経済性が高い。電気化学反応のように分子ふるい機能を備えた高価なエネルギーデバイスは不要で、最先端の材料科学研究と一線を画したローテク技術で低炭素水素(ターコイズ水素)を低コスト・大量生産できる。

4.2.2 窒素の固定

大規模集中でアンモニアを生成するハーバー・ボッシュ法(以下、HB法)を凌駕する窒素固定化技術はまだ考案されていない。一方、小型分散で負荷変動にも耐えうる用途を想定した低温低圧(HB法と比較して)触媒プロセスが、HB法に変わる技術として注目されている。貴金属を使用しない触媒の開発や、260℃以下の低温で活性を示す触媒も見出されている[11]。しかし、窒素と水素からアンモニアを合成するかぎりグリーン水素の調達が不可欠で、電解水素では経済性に課題が残る。豪州ではプラズマ技術によるグリーン/ターコイズ水素製造を想定したアンモニア合成のプロセスシミュレーションや経済性評価に関する研究も行われている[12]。

最も理想的な反応は、空気(窒素源)と水(水素源)から窒素酸化物を経由してアンモニアまたはアンモニア前駆体を生成する反応である。収率は改善の余地があるものの、プラズマや光照射を用いた方法が研究されている[13, 14]。空気を出発原料にする場合、窒素酸化物を経由して種々の含窒素化合物を合成するため、HB法とは本質的に異なる反応制御が必要である。プラズマ触媒反応機構の解明は不可欠であり、プラズマの照射方法を手当たり次第に変えただけの研究ではブレイクスルーは期待できず、触媒科学、材料科学と分野融合研究は必須である。

アンモニアをエネルギーキャリアとして使う場合、経済性と供給量の点でHB法を凌駕するプラズマプロセスを見出すことは難しい。一方、肥料など農業応用を念頭に低コストかつ簡便なプラズマ反応装置でオンサイトで窒素固定をめざす研究は、食糧問題などと相まって注目を集めている。しかし、技術の評価基準が明確でないため、電力原単位(例えば、収穫量あたりの消費電力量)で比較したプラズマ技術の経済性などよくわかっていない。植物や種子に直接プラズマを作用させて成長を促進させる研究は、プラズマ農業の範疇で検討されており、本章では取り扱わない。なお、種子の保存・輸送から始まり、発芽、成長、収穫、加工、製品の保存・輸送、消費までのサプライチェーン全体を俯瞰したとき、プラズマによる発芽促進の効果が低コスト化や低炭素化にどの程度寄与しているのか、LCA(Life Cycle Assessment)評価が望まれる。

4.2.3 二酸化炭素の固定

二酸化炭素を有用な物質に変換する反応は重要な低炭素技術と認識されている。無触媒でプラズマだけを用いる場合、電子衝突によるC=O結合の直接解離のほか、振動励起分子同士の反応を利用したLadder-climbing機構に

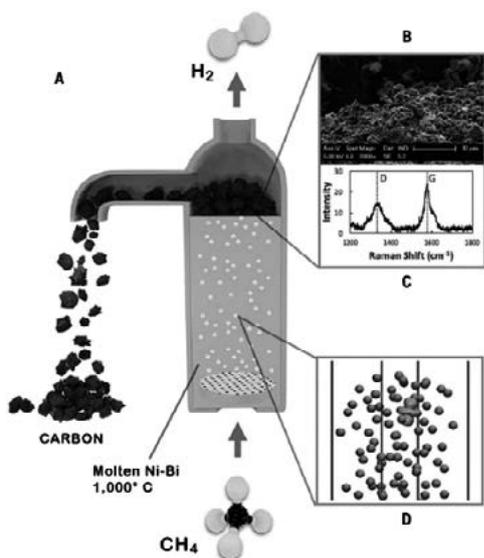
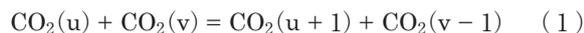


図1 Ni-Bi 溶融触媒を使った CH_4 分解[9]。

よる CO_2 分解反応が研究されている [15].



1 回の衝突で振動 u 準位の CO_2 は上位 $u+1$ に励起されるが、対する分子は $v-1$ に脱励起される。複数回の分子衝突を経て高い振動準位に励起された CO_2 は CO に分解するが、1つの CO_2 分子を分解するために、複数個の振動励起 CO_2 が脱励起しなければならない。すなわち、エネルギー効率が上がるほど CO_2 転換率は低くなり、効率と転換率には克服しがたいトレードオフの関係が存在する (図 2) [16]。 CO_2 分解反応のエネルギー効率が 80% に達するプロセスもあり大きな注目を集めたが、エネルギー効率が低いほど CO_2 転換率は低くなる点に注意が必要である。これが、無触媒 Ladder-climbing 機構の課題である。

触媒とプラズマを組み合わせると CO_2 を CH_3OH や CH_4 に変換する反応がある。 CO_2 と H_2O からワンパスで CH_4 などを合成する反応は、経済性およびエネルギー効率の点で最も理想的とされている。現実には、いったんグリーン水素を生成してから CO_2 と反応させ、発熱反応で CH_4 を合成するためエネルギー損失が避けられない。反応温度を高く設定すると平衡論的に有利な逆水性シフト反応と競合するため CH_4 の選択率は低くなる。 200°C 以下の低温で高い CO_2 転換率と CH_4 選択率を両立することが課題となる。これを背景として、新規触媒の開発にくわえ、プラズマ、電場、マイクロ波など非熱的なエネルギーを与えて CH_4 の高収率化をめざす研究が行われている [17].

4.3 反応速度論による評価

4.3.1 CH_4 ドライ改質

アレニウスプロットを描き、プラズマによる反応促進効果を定量的に評価した。まず、 CH_4 ドライ改質 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) を対象に活性化エネルギーを測定した事例を紹介する。 CH_4 ドライ改質は典型的な L-H 型反応で、 CH_4 の解離吸着が律速過程である。プラズマによって CH_4 を振動励起させ Ni など遷移金属触媒に作用させると総括反応速度を速くできる。一方、 CH_4 の

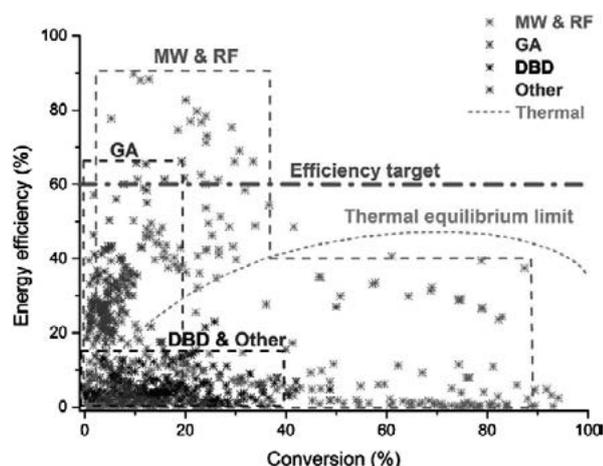


図 2 プラズマによる CO_2 分解: CO_2 転換率とエネルギー効率の関係 [16].

飽和吸着量は振動励起によって増加しない [18]. つまり、 CH_4 の解離吸着を促進するだけでは総括反応速度は増大せず、プラズマによるシナジーも発現しない。この問題を解決するために、La を助触媒にした La-Ni/ Al_2O_3 を用いて CO_2 の表面反応 (炭酸塩の形成) を同時に促進した [19]. オーソドックスな Ni/ Al_2O_3 ではプラズマによるシナジーは発現せず [5], La 添加による CO_2 の同時活性化の効果が検証された。

J Kim らは Ni/ SiO_2 粉体触媒に DBD (Dielectric Barrier Discharge) を作用させ、エネルギー密度、空間速度、Ni 担持量、触媒温度などのパラメーターを変化させてアレニウスプロットを描き、プラズマによる活性化エネルギーを測定した [20]. 我々の研究では、DBD と Ni/ Al_2O_3 の組合せでプラズマによるシナジーは発現しなかったため、興味をもって論文を熟読した。J Kim らの論文では、熱反応ではアレニウスプロットは典型的な負の勾配を持つ直線を示したが、DBD をハイブリッドさせると温度依存性がなくなった。一般に、電子衝突による分子励起は電子エネルギー分布によって決まり、ガス温度依存性は小さい。すなわち、アレニウスプロットの勾配が小さいのは反応の活性化障壁が無くなったためではなく、電子衝突反応の温度依存性が無いことを示しているに過ぎない。活性化障壁がなくなるのであれば、アレニウスプロットの勾配が小さくなるとともに反応速度定数が大きくなるべきではない。しかし、J Kim らの結果では勾配が小さくなるだけで反応速度は増えていない点に注意が必要である。しかしそのことには触れず、J Kim らは電力の逆数に対してプロットを修正し、これをプラズマによる非アレニウスの反応挙動と説明している。指数部の分母 RT (kJ/mol) は比投入エネルギー (Specific Energy Input: SEI, kJ/mol) と同じ次元を有するため、 RT を SEI で置き換えればプラズマ反応に対する活性化エネルギーが得られる、というのが根拠である。ここで 2 つの疑問が残る。それではなぜ、SEI の逆数ではなく電力の逆数でアレニウスプロットを描いたのか論文に説明がない。さらに、電力は状態量ではないため解釈の普遍性に疑問が残る。一般に、投入電力を増やすほど反応量が増えるため (温度が変化しないことが前提)、電力の逆数に対して反応速度を対数プロットすれば右下がりの直線になることは自明である。近年、多くの論文で「 \ln (反応速度) v.s. $1/\text{電力}$ 」プロットが散見されるようになった。反応速度ではなく反応速度定数でプロットすべきであるが、この点も含めて現象論的な議論を重ねても、反応機構の本質理解にはつながらない。

以上を踏まえ、反応速度定数を求めて速度論解析を実施した。プラズマによる加熱が生じないように $\text{SEI} = 1 \text{ eV/molecule}$ ($\approx 100 \text{ kJ/mol}$) 程度に低く抑え、触媒温度に対して温度依存性を示すプラズマ触媒反応のアレニウスプロットを得た (図 3) [21]. 12 kHz で DBD を形成した場合でも (12 kHz DBD) 反応速度定数は増加するが、活性化エネルギーは熱反応と比較してほとんど変化しない。これは、図 4 に示したストリーマの発光分布からわかる

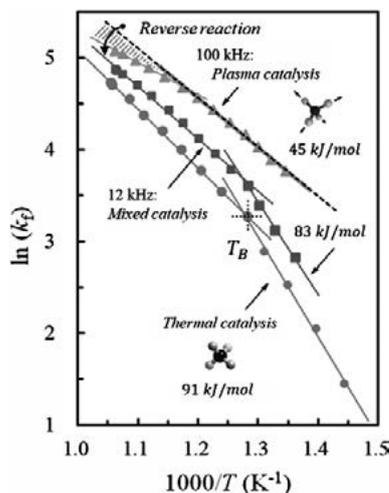


図3 CH₄ドライ改質反応に対するアレニウスプロット：●熱反応，■DBD 12 kHz，▲DBD 100 kHz [21].

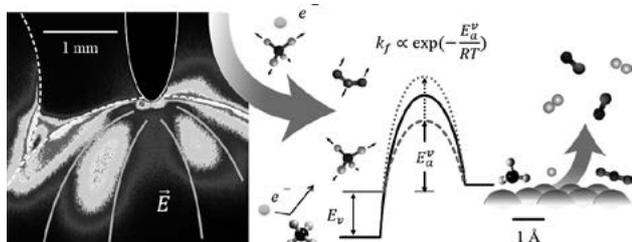


図4 ストリーマが触媒ペレット表面で形成される様子(左)と振動励起分子により活性化障壁が低下する様子を示した模式図(右) [21].

ように、ストリーマと触媒の接触は局在化しており [22]、その部分でしか反応は促進されない。ストリーマが無い部分では熱反応が生じている。また、DBDでは半周期に1回の頻度で非放電期間が存在するため、この間は熱反応が主になる。つまり、我々が測定している反応速度定数は、熱反応とプラズマ反応が混在した結果であるため、これを“mixed catalysis”と呼び [21]、機構解明を目的とした基礎研究では、純粋なプラズマ反応と区別すべきである。

12 kHz DBDでは主に熱反応が生じている。プラズマが限定的に作用するため、見かけの反応速度は増大するが活性エネルギーはほとんど低下しない。同様の結果はCH₄水蒸気改質でも観察されている [23]。DBDを高周波数(100 kHz)で形成すると、電力は一定のまま電流を2倍にできる。さらに、振動励起CH₄の寿命(約30 μs)は100 kHz DBDの非放電期間(2.5 μs)より10倍以上長いので、振動励起分子が反応場に蓄積され、非放電期間でもプラズマによる反応促進効果を期待できる [21]。100 kHz DBDでは、勾配が顕著に小さくなるとともに反応速度定数も大きく増大しており、DBDによって活性化障壁が小さくなったことを矛盾なく説明できる。高周波DBDでは、振動励起CH₄が電子衝突によってさらにエネルギー状態が高い結合音、倍音に励起される可能性も示唆している。分子線研究では倍音モードのCH₄も高い反応性を示すことがわかっており、高周波DBDによる反応促進効果を裏付けている。

100 kHz DBDで得られた活性化エネルギーを、分子線研究で測定された結果と比較した [21]。実際の反応場では、様々な振動励起分子が多様なNi結晶面で反応するため、活性化エネルギーを一義的に求めることはできない。しかし、本研究で測定された見かけの活性化エネルギーは(45 kJ/mol)、種々の素過程にする平均的な値を示していることがわかった。振動励起分子が関与した反応の活性化エネルギー(E_a^y)は、熱反応の活性化エネルギー(E_t)と振動励起エネルギー(E_v)を用いて次式で表される [24]。

$$k_f = Ae^{-\frac{E_a^y}{RT}} = Ae^{-\frac{E_t - \eta E_v}{RT}} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{E_t - E_a^y}{E_v} \quad (3)$$

η は反応促進効果を表す一種の効率で、実験によって求める。多原子分子の場合、 η が100%を超える反応も実測されている。触媒結晶面に対するC-H結合距離の変位と配位に依存して、活性化障壁がエネルギー差($E_t - E_a^y$)よりも大きく低下し、低温でも反応が進行することを示している。

分子に与えた励起エネルギーよりも大きな活性化障壁の低下が観測されるのは一見矛盾したように見える。これは、分子に内部エネルギーを与えることで分子軌道が変化し、電子受容性・供与性が変化することで説明される。より高い振動準位や電子励起しても分子軌道が変化しないケースも多く、その場合はプラズマによる反応促進効果は担保されない。高エネルギー状態に励起すれば無条件に反応が促進されるという考察は成立しないことに注意が必要である。後述するCO₂曲げ振動のように、小さな励起エネルギー(8 kJ/mol)で31 kJ/molの活性化エネルギー低下を実現するためには、特定の励起状態と触媒材料の組み合わせが必要であり、その機構を解明し触媒設計を成功させることが研究目的の一つである。なお、振動励起分子が熱反応と異なる中間体を生成するか否かについて、それを支持する研究成果はまだない。

4.3.2 逆水性シフト反応

Pd₂Ga/SiO₂合金触媒を用い、逆水性シフト反応(CO₂ + H₂ = CO + H₂O, Reverse Water-Gas-Shift; R-WGS)の速度論解析を行った。R-WGS反応はCO₂を振動励起することでEley-Rideal (E-R)機構によって促進されることが分子線研究で明らかにされている [25-27]。一方、分子線研究では、気体温度を上昇させずに選択的に分子を振動励起する方法には言及していない。極低温・超高真空で得られた分子線研究の知見を、工業的に活用することを考えた場合、非平衡プラズマは有望な技術の一つである。本章ではプラズマ触媒反応の概要に留め、*in situ* FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), *in situ* XAFS (X-ray Absorption Fine Structure), 量子化学計算などを駆使したプラズマ触媒反応の全容解明は文献を参照されたい [28]。

実験は新規に開発した流動層プラズマを用いて実施した(図5)。触媒層の温度は反応器下部から赤外線カメラ

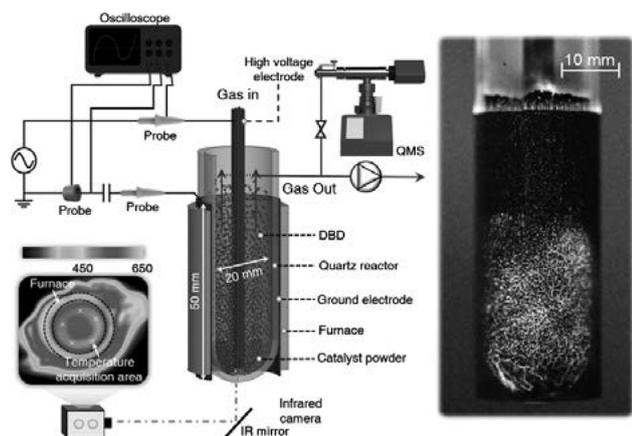


図5 流動層DBD反応装置の構成と放電の様子[28]. 流動層の動画は文献[28]にて参照可能.

で測定した. 流動層媒体の温度を熱電対で予め測定することで, 赤外線カメラの測定値を校正している. 電気炉の温度と触媒温度は明らかに異なるため, 電気炉温度に対するアレニウスプロットは, 解析の対象になりえないことを付記する.

図6はR-WGS反応に対するCO₂転換率, 図7は対応するアレニウスプロットを示す. Pd₂Ga担持量を変化させているため, アレニウスプロットの縦軸は触媒重量あたりの反応速度定数で表している. 熱反応の場合, CO₂転換率は触媒担持量が3 wt%より10 wt%の方が高くなっている. いずれの場合も, DBDをハイブリッドさせることでCO₂転換率は約2倍に増える. 特に, 10 wt%と100 kHzの組み合わせでは, CO₂転換率は平衡転換率を超えている.

この結果は2つの点で極めて重要である. 例えば光触媒反応の場合, 太陽光に含まれる有効波長に対する光子フラックスが反応速度を律速するため, 触媒を過剰に充填しても光子フラックスの限界値を超えて反応量は増加しない. プラズマ触媒反応の場合, 光子フラックスに相当するのが振動励起CO₂のフラックスである. 電子衝突による振動励起速度に限界があれば, 触媒充填量を増やしてもプラズマの効果は現れないが, 図6では触媒担持量を増やすほど, 放電電流(周波数)を増やすほどCO₂転換率は顕著に増加している. つまり, ガス温度を上昇させないで効率よく振動励起させるプラズマ発生法を開発すれば, さらにCO₂転換量を増大できることを示唆している.

もう一つの特筆すべき特徴は, CO₂転換率が平衡を超えている点である. CH₄改質では, 流動層プラズマを用いてもCH₄およびCO₂転換率は決して平衡を超えることはなかった. これは正反応だけでなく逆反応もプラズマによって促進されるため, 同様の結果は窒素固定化反応でもプラズマ触媒反応の課題として議論されている. R-WGS反応の場合, 正反応はE-R機構で進むのに対して, その逆反応はL-H機構で進行するためと考えられる. つまり, 正逆反応で関与する中間生成物が異なるように触媒を設計すれば, 熱平衡を超えて分子を転換できることを示している. 一般に, E-R機構は気相分子と吸着種が直

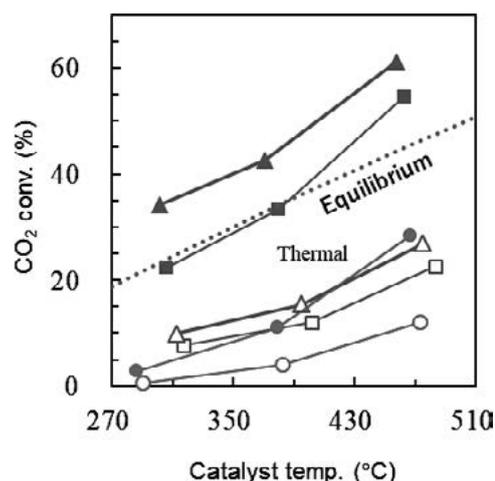


図6 触媒温度に対するCO₂転換率: 全ガス流量200 mL/min (at 101 kPa and 300 K), H₂/CO₂ = 3, 圧力15 kPa. ○熱反応(3 wt%), ●熱反応(10 wt%), □DBD 12 kHz(3 wt%), ■DBD 100 kHz(3 wt%), △DBD 100 kHz(3 wt%), ▲DBD 100 kHz(10 wt%).

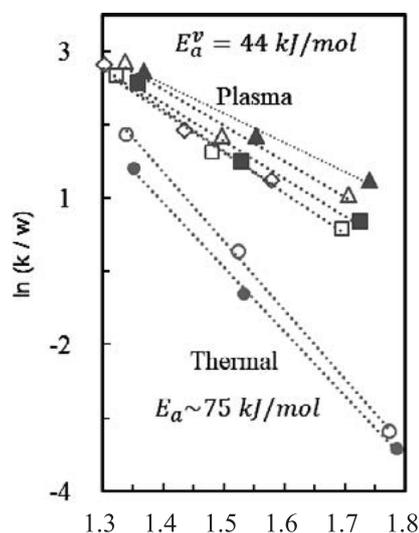


図7 活性化エネルギーの比較(図中の記号は図6キャプションを参照).

接反応するため, 吸着種同士の反応であるL-H機構より反応速度は速い. このような知見は, 現象論的, 帰納的な考察で得ることはできない. 先端計測, 計算科学を駆使して演繹的な考察によってのみ, 触媒設計が可能になることを示す好例である.

アレニウスプロットでは(図7), 熱反応とプラズマ反応が明確に区別されている. 活性種のフラックスと触媒量が異なるだけで, 反応機構は本質的に同じであることが証明された. なお, R-WGS反応における中間体はE-R機構で生成される単座フォルメートで, その生成と消滅のダイナミクスは我々が独自に開発した*in situ* TIR (Transmission Infrared) 分光分析(図8)で明らかになった. この分析装置の特徴は, プラズマを照射しながら表面種を同定し, そのダイナミクスをトレースできることで, DBDを照射したタイミングでCOの生成が顕著に増大している様子が確認できる(図9a).

COはPdに強く吸着するため触媒毒にもなり得るが,

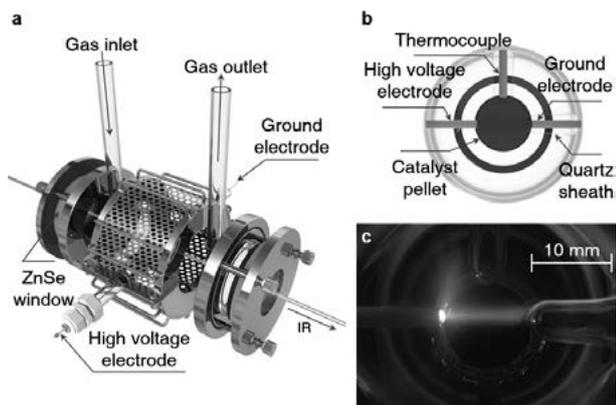


図8 a. in situ TIR (Transmission IR) 分光装置の概略, b. 電極と触媒の配置, c. 針対針電極でDBDが形成される様子. $\text{CO}_2 = 10 \text{ mL/min}$, $\text{H}_2 = 30 \text{ mL/min}$, $\text{Ar} = 150 \text{ mL/min}$ [28].

図9aに示すようにDBD-OFFになればCOは直ちに脱着して活性サイトを再生している。これはPdをGaで合金化した効果である。また、Gaは酸素との親和性が強いいため、 CO_2 がPdに吸着した水素と反応する際、単座フォルメートを生成するうえで有利に作用する。Pdを単独で用いるより、Gaで合金化することでE-R機構を促進する機能を増強する。図9aではCOのピークしか確認されないが、 H_2 と CO_2 を単独で交互に流通させることで、単座および二座フォルメートの生成と消滅の経時変化をとらえることに成功した(図9b, c)。DBDがある場合(図9b), H_2 を CO_2 に切り替えた瞬間(6 minおよび18 min)にCOが生成される。 CO_2 が吸着水素と直ちに反応してCOを生成することは、E-R機構によって反応が進行していることを示している。これに対し、熱反応(図9c)ではフォルメートは生成されるがCOは生成されない。

DFT計算によれば、 CO_2 の振動励起だけでなく水素の励起が単座フォルメートの分解を促進していることが示され、これは当初想定していなかった新しい知見である。現在はこの現象を CO_2 メタネーション($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)に応用している。この反応は触媒に吸着した CO_2 由来の中間体を水素スプルーオーバーによって CH_4 まで水素化する反応で、水素プラズマの効果が顕著に表れる。 CO_2 メタネーションは発熱反応であるため、プラズマで活性種と熱を同時供給すると、外部熱源がなくて

も収率100%で CH_4 を合成できる。触媒温度が急激に上昇するため、機構解明にはプラズマ反応と熱反応を分離するための工夫が必要になる。

4.4 おわりに

本章では、プロセス電化と脱炭素技術を背景としたプラズマ触媒反応の概要を紹介した。プラズマ計測や表面反応機構に関する詳細は他の優れた専門書やレビュー論文を参照されたい[3-6]。

プラズマ触媒研究の課題は、複雑な緒現象の解明だけでなく、「プラズマはエネルギー多消費で経済性がない」「装置や電源が高価」「効率が低い」といった固定概念を払拭することである。新しい発想で生まれた技術の検証から実装までを考えると、いかに研究費や最先端の機器を充実させてもそれだけで目的を達成できない。起業のスタートアップ支援やそのための人材確保、キャリアパス・サポートは不可欠である。「投資」の概念を正しく理解し、投資を実行する判断力、経営力、そして新しい技術の「見立て」ができる工学センスを涵養することが必要である。グローバルな CO_2 排出量削減目標を達成するためには、技術だけでは解決できない課題があることを改めて共有したい。

謝辞

本研究はJST CREST (JPMJCR19R3)の支援を受けて行われた。D-Y KimはJSPS DC2, X Chenは文部科学省奨学金の支援を受けている。関係各位に謝意を表す。

参考文献

- [1] 表面科学「特集：プラズマが誘起する表面反応」**31**, 131 (2010).
- [2] 表面と真空「特集：プラズマが誘起する界面反応と表面科学」**63**, 613 (2020).
- [3] H.-H. Kim, *J Plasma Fusion Res.* **95**, 309 (2019).
- [4] H.-H. Kim *et al.*, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* **15**, e01004 (2021).
- [5] X. Tu *et al.*, (Eds.), *Plasma Catalysis: Fundamentals and Applications* (Springer, 2019).
- [6] A. Bogaerts *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 443001 (2020).

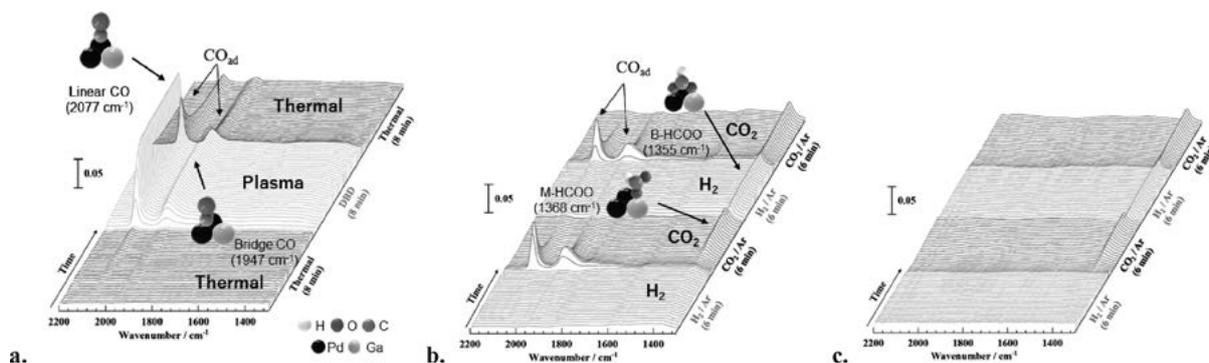


図9 in situ TIR スペクトル: a. DBDのON-OFFによるスペクトルの変化, b. DBD-ONのまま H_2 と CO_2 を単独で交互に流通させた時のスペクトル変化, c. DBD-OFF(熱反応)で H_2 と CO_2 を交互に流通させた場合。

- [7] A.I. Stankiewicz and H. Nigar, *React. Chem. Eng.* **5**, 1005 (2020).
- [8] S. Schneider *et al.*, *ChemBioEng Rev.* **7**, 150 (2020).
- [9] D.C. Upham *et al.*, *Science* **358**, 917 (2017).
- [10] https://www.kit.edu/kit/pi_2019_wasserstoff-aus-erdgas-ohne-co2-emissionen.php (2022.11.8 confirmed)
- [11] K. Ooya *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **11**, 2003723 (2021).
- [12] N.N. Tran *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9**, 16304 (2021).
- [13] T. Sakakura *et al.*, *Green Chem.* **20**, 627 (2018).
- [14] W. Wang *et al.*, *Chem. Sus. Chem.* **10**, 2145 (2017).
- [15] A. Bogaerts *et al.*, *Faraday Discuss.* **183**, 217 (2015).
- [16] R. Snoeckx and A. Bogaerts, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 5805 (2017).
- [17] 野崎智洋：触媒 **63**, 171 (2021).
- [18] H. Ueta *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 20526 (2013).
- [19] Z. Sheng *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 19349 (2020).
- [20] J. Kim, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 13011 (2017).
- [21] Z. Sheng *et al.*, *Chem. Eng. J.* **399**, 125751 (2020).
- [22] H.-H. Kim *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 415204 (2016).
- [23] T. Nozaki *et al.*, *Energy Fuels* **22**, 3600 (2008).
- [24] R.R. Smith *et al.*, *Science* **304**, 992 (2004).
- [25] J. Quan *et al.*, *Nat. Chem.* **11**, 722 (2019).
- [26] J. Quan *et al.*, *Angew. Chem. Int. Edit.* **56**, 3496 (2017).
- [27] F. Muttaqien *et al.*, *Chem. Comm.* **53**, 9222 (2017).
- [28] D.-Y. Kim *et al.*, *This: J. Am. Chem. Soc.* **144**, 14140 (2022).



の ぎ き と も ひ ろ
野 崎 智 洋

東京工業大学工学院機械系 教授。豊橋技術科学大学, IHI, 岐阜大学, 東工大助教, ミネソタ大ポスドク (文科省在外研究), 同特任教員を経て現職。東京工業大学大学院理工学研究科 博士 (工学)。プラズマを使った低炭素技術に追い風が吹いているうちに, 成果を得て実装まで発展することを期待しています。



キ ム デ ヨ ン
金 大 永

東京工業大学工学院機械系助教。2023年3月東京工業大学工学院機械系 博士 (工学)。プラズマ触媒作用の反応機構解明, 特にCO₂転換が主な研究テーマ。夜明けに誰もいないジムに行って筋トレをしながら一日を迎えるのが好きです。



チ ェ ン シ ャ オ ゾ ン
陳 曉 中

東京工業大学工学院機械系博士課程 (文部科学省国費留学生)。北京交通大学電気工学専攻修士修了。プラズマ触媒を使った温室効果ガス (CO₂, CH₄) 変換, プラズマCVD・表面改質に関する基礎・応用研究に従事しています。私の趣味はサイクリングで, 近々東京から富士山へ長距離ルートの走破を目標にしています。