科研費

科学研究費助成事業研究成果報告書

令和 5 年 4 月 7 日現在

機関番号: 17104

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2018~2022

課題番号: 18 H 0 2 0 1 5

研究課題名(和文)励起ガス相/水相の相界面反応場を形成する励起ガス成分組成と反応速度の解明

研究課題名(英文) Investigaton of component composition and reaction rate of the activated gas phase of the plasma/liquid (P/L) reaction.

研究代表者

春山 哲也 (HARUYAMA, Tetsuya)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授

研究者番号:30251656

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文):相界面反応(Plasma/Liquid (P/L) reaction)は、活性化した窒素が、水から水素を引き抜き、窒素の還元(水素化)すなわちアンモニア合成を常温・常圧・無触媒で実現する研究代表者らが世界に先駆けて見出した反応である。窒素と水だけを原料として、水相では合成選択性100%でアンモニア合成が進行し、気相でN0とH2が生成する。以上の結果から、P/L反応は、窒素(N2)と水(H20)だけを原料として、常温・常圧・無触媒で3つの生成物を同時合成できることを実証した。本研究の5年間の成果により、反応機構を解明し、加えて反応効率化(エネルギー収率向上)の可能性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MRACKO子Mの思教では気間思報 相界面反応(Plasma/Liquid (P/L) reaction)は、窒素と水だけを原料として、常温・常圧・無触媒の1段階反応で水相では選択性100%でのアンモニア合成が進行し、気相ではNOとH2が生成できる。つまり新燃料(新エネルギー)として注目度の高いアンモニアと水素を、窒素と水から常温・常圧・無触媒の経済的プロセスで合成できる新反応である

る新反応である。 本研究の5年間の成果により、反応機構を解明し、加えて反応効率化(エネルギー収率向上)の可能性を明らかにしてきており、本研究(本技術)を実用化すれば、大気と水の元素循環により資源・エネルギー循環を実現する技術となる。

研究成果の概要 (英文): In a plasma/liquid (P/L) reaction, activated nitrogen abstracts hydrogen from water and the reduction (hydrogenation) of nitrogen proceeds at room temperature, normal pressure and without a catalyst. This is the reaction that I discovered for the first time in the world. Over the past five years, we have been working to elucidate the reaction mechanism. In the P/L reaction, it was demonstrated that ammonia (NH3) and hydrogen (H2) can be synthesized simultaneously using only nitrogen (N2) and water (H2O) as raw materials. The results of these five years of research have elucidated the reaction mechanism and clarified the possibility of improving reaction efficiency (improving energy yield).

研究分野: グリーンケミストリー

キーワード: 相界面反応 Plasma/Liquid reaction アンモニア 水素 窒素 水

1.研究開始当初の背景

窒素は、生体を形成するタンパク質の必須元素であり、遺伝物質である核酸類の必須元素であ り、工業生産プロセスやゴミ焼却プロセスの燃焼排気に於ける脱硝還元に必須の還元剤にも必 須元素である。大気中に約78%(V/V)も存在する窒素はユビキタス元素と言える一方で、 我々ヒトを始めとする殆どの生物(植物を含む)は、大気中窒素を直接代謝することは出来ない。 そこで必要になるのが窒素固定である。窒素固定とは、窒素を還元または酸化した化合物とする ことで、還元窒素はアンモニア態窒素、酸化窒素は硝酸態窒素と呼ばれる。このうちアンモニア は農業肥料・工業原料としての用途が広く需要が大きいために、アンモニアは工業生産が始まっ てからの 100 年以上に渡って、その世界生産量が全化合物生産のなかで最大である。また、ア ンモニアは燃焼させることが出来るが、燃焼しても二酸化炭素を排出しないため、カーボンフリ ー燃料として注目されている。加えて、1分子中に3つの水素元素をもち、水素密度が高く、常 温常圧で気体、加圧すれば液体で、且つ、気体の中では最も高い水への溶解度を有するため、気 体・液体・水溶液という多様な保存・運搬性状が得られることから水素キャリアとしての方途も 期待されている。しかし、アンモニアの工業生産は 100 年以上前からハーバーボッシュプロセ ス(以降、HB 法とする)のみで行われており、それは高純度窒素と高純度水素を原料とする高 温・高圧の触媒反応である。 化学工学の始まりとも言われる HB 法であるが、世界における工業 生産される主要化学物質 20 種のなかで、抜きんでて生産量も生産に要するエネルギーも多いの が HB 法によるアンモニア生産である(*Today*, **258**, 226–229, 2015)。エネルギー消費の大きさ は、二酸化炭素排出量の増大にもつながる。また、HB 法は、水素製造・二酸化炭素回収・高熱 源・排熱回収・排熱利用など多くのプロセスを集約したコンビナート化することによって、総合 的な効率を得ている。言い換えると重厚長大型の集約生産であるので、原料(水素は、石炭や天 然ガスの分解により工業生産される)や製造物の輸送が長距離化し、その所要エネルギーと二酸 化炭素排出量も無視できない大きさなになる。そこで近年に急速に注目されているのが Green Ammonia Challenge である。Green Ammonia Challenge は、原料見直し(水素を使用しない。 または水素を埋蔵炭化水素で製造しない)や、製造プロセスに必要なエネルギーを再生可能電力 などで賄うなどを目指すアンモニア合成プロセス開発の研究目標である。

研究代表者が見出し、本基盤研究で研究に取り組んでいる「相界面反応(Plasma/Liquid (P/L) reaction)」は、世界でも他に類のない「水素 (H_2) を必要としないアンモニア合成方法」である。P/L 反応は、窒素と水から 1 段階でアンモニアを合成できる常温・常圧・無触媒反応である。この反応が実現すれば、アンモニアの多様かつ拡大する用途と需要に対応するオンディマンド・オンサイトな生産供給も可能なるため、P/L 反応の確立と実用化は、Green Ammonia Challenge のゴールを意味すると言える。

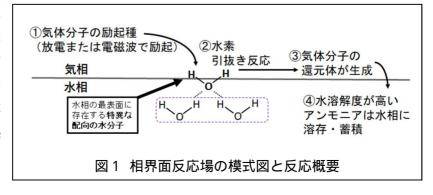
2.研究の目的

研究代表者らは、我々は、水素ガスを必要とせず、窒素と水だけを直接原料とし、窒素と水から成る異相界面を反応場として、窒素固定を行う「相界面反応(Plasma/Liquid (P/L) reaction)」を独自に見出した。相界面反応は、水による気体の無触媒還元反応であるということができる。これは、水相表面に存在する特異な水分子の状態に着目したことによって想を得た反応である。水相表面には、水素結合を形成していない水分子が存在する。この水相最表面の水分子の H を、放電により活性化(励起と解離がある)された活性化窒素が引き抜き還元され、アンモニアが生成され水中に溶存する。本研究ではこの反応機構と反応律速を明らかにし、反応効率を向上する機構を見出す。

3.研究の方法

水相と気相の界面に存在する水分子の特殊性に着目した新規反応場「相界面反応場」におけ

る反応系を企図した。窒素を水との反応で無触媒還元(アンモニア合成)する反応は、この相界面反応が世界でもはじめての成果である。№が解離した状態である



atomic-N と水との反応では、水から水素原子のみが引き抜かれ、アンモニアのみを選択的に生成できることを明らかにしている。また、電子励起された状態 N_2 と N_2 は準安定種であり、反応条件の制御によって、アンモニア生成と硝酸イオン類 (NO_2 、 NO_3)生成をスイッチ (切り替え)できることを見出した。我々が見出したこれらの知見は、寿命が極めて短い atomic-N は、従来の学術的理解よりも遥かに反応性に富んでいることを明らかにしており、これは、解離窒素気相と水相と相界面の反応に特有であると考えられる。窒素分子の励起準位は少し複雑で、基底状態から最も高いエネルギー準位までの間で、電子振動による離散的な複数の準位を持つ。励起準位から下の準位へ電子が移動するときは、電磁波放出されるので、励起窒素種はそれにより複数の発光スペクトルを有する。しかし、現在まで特定波長のプラズマ発光強度を計測する半定量法に基づく研究が多勢を占めていた。しかし反応効率化のための解析や収率解析には精密な定量が必要である。我々は、窒素の解離種である atomic-N を深紫外分光法 (VUVS)により感度良く定量出来る技術(自己開発の装置)を既に確立している。今回の基盤 B 研究では、窒素の励起種である N_2 *または N_2 +は、キャビティリングダウン分光法 (CRDS)を構築し、高精度定量に基づき、原子状窒素選択性の高い放電活性化の技術確立を行う。

原子状窒素 (N_2 N+N)の生成には、窒素の解離エネルギー (9.1eV)があれば出来るはずであるが、実際の原子状窒素の生成 (解離)効率は、放電条件や電極間距離などにより大きく異なる。

- 1. atomic-N、 N_2^* 、 N_2^+ の3種類に大別できる窒素活性種それぞれの異なる相界面反応機構を解明するために、定量分析が難しいatomic-N、 N_2^* の定量が可能な、高度な分光分析装置を開発・製作し、その定量を行うことによって、励起ガス成分組成とP/L 反応の速度およびその反応機構を解明
- 2. 活性化窒素の濃度を制御できる P/L 反応装置を開発・製作し、合成物の定量分析と、水相に 発生する水由来活性種の定量の各結果に基づき、P/L 反応機構を解明
- 3. atomic-N が高選択に生成できる誘電体粒子充填バリア放電現象(特定の放電空間構成および条件)の確立し、それを駆使した反応系の構築による P/L 反応機構の解明と合成選択性の向上

という各実験を行い、各実験の定量的な結果と解析に基づいて反応機構の考察と、反応効率を 向上するための検討を行った。

4.研究成果

研究題目「励起ガス相/水相の相界面反応場を形成する励起ガス成分組成と反応速度の解明」に取り組み、水に依る気体還元反応が可能であることを実証してきた。

相界面反応機構をかなりの部分まで解明している。窒素の活性種(解離種と励起種)は、そのエネルギー準位が離散的で、大別すると3種類の状態がある。その3状態の各窒素活性種で進行するぞれぞれの反応機構を、生成物や中間体(活性種なのでESR分析)で丁寧に定量しながら、反応機構のほとんどを明らかに出来ている。相界面反応機構の解明研究に於いて、

- イ) atomic-N 、 N_2^* 、 N_2^+ の 3 種類に大別できる窒素活性種それぞれの異なる相界面反応機構を解明
- 口) 窒素活性種(解離種・励起種)のうち、atomic-Nによる相界面反応では、アンモニアの生成 反応が優先的に進行し、副生成物(硝酸イオン等)類は生成しないことを実証
- ハ) atomic-N が高選択に生成できる誘電体粒子充填バリア放電現象(特定の放電空間構成および条件)を見出すことに成功

というイ・ロ・八の3つ目の成果を得た。もっとも反応性が高い窒素の解離種である原子状窒素を高選択的に生成する放電現象を用いた相界面反応系に於いては、窒素/水の相界面反応では、副生成物を生じること無く、アンモニアだけを選択的に合成できることを意味している。

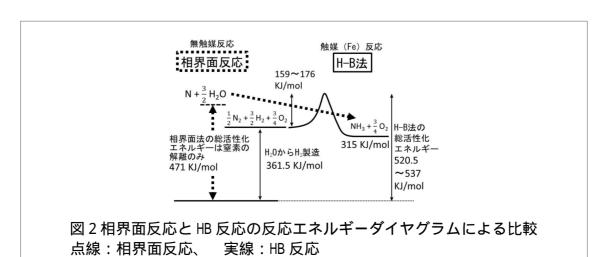
上記イ・ロ・ハの3つの成果は、当初目的に対応した3項目で示しているが、それぞれの研究を通して、より多くのことを明かにし、また実現している。

本研究で解明そして実現したことを整理し、以下に箇条書きする。さらに各箇条書きした項目の末に、本基盤研究Bの成果として上梓した研究論文と照合できるように番号を付した(当該研究論文のリストは次頁に示す)。

- [1] 相界面反応 (Plasma/Liquid (P/L) reaction) により窒素と水から 1 段階・常温・常圧・無触媒の反応で、アンモニアを合成できることを明らかにした ^{1,2}。
- [2] 窒素の活性種(解離種・励起種)のうち、原子状窒素による P/L 反応のアンモニア合成機構の解明に成功した。そして、窒素活性種のうち、アンモニア合成効率は、原子状窒素による反応において、高いアンモニア合成選択性と高い効率が得られることを明らかにした3。
- [3] その他の窒素励起種による窒素固定反応の機構も解明し、加えて反応の条件により合成生成物(窒素化合物の種類)が変化することを見出した⁴。
- [4] 反応条件により合成物を「アンモニア」または「硝酸イオン」に切り替え合成できることを明らかにした 4.5。
- [5] P/L 反応で合成されたアンモニアは、水相に溶存して蓄積するが、それは容易に気相として も回収できることを実証した ⁶。
- [6] 原子状窒素を高選択・高い電力効率で生成できる放電技術の開発に成功した~。
- [7] 反応条件の制御・放電系・反応器の構築の結果、P/L 反応により、水相において合成選択性 100% でアンモニアを合成し、同時に気相では水素 (H_2) を水から生成することを実現し、 その反応機構を明らかにした 8 。
- [8] 相界面反応と HB 法では反応エネルギーは同等であり、反応条件・反応器開発による効率向上の余地があり、今後さらなる研究・開発に注力する必要がある(図2)。

以上の知見と技術を集約した相界面反応系を構築し、その複合条件を明らかにし、その条件と 反応場形成をできる反応器(リアクター)を開発することによって、P/L 反応によるアンモニア 合成のエネルギー収率を、現状の数桁上に向上できると考える。

本基盤 B 研究は今年度で終了であるが、引き続きこの研究を推進していく。



本文中で引用した本研究の成果論文

- Tetsuya Haruyama, Takamitsu Namise, Naoya Shimoshimizu, Shintaro Uemura, Yoshiyuki Takatsuji, Mutsuki Hino, Ryota Yamasaki, Toshiaki Kamachi, Masahiro Kohno., Non-catalyzed One-step Synthesis of Ammonia from Atmospheric Air and Water., *Green Chemistry*, 18, 4536-4541 (2016) DOI: 10.1039/C6GC01560C
- 2. 酒倉辰弥、高辻義行、春山哲也、水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成、化学工業、**70**(11)、805-809 (2019)
- 3. Tatsuya Sakakura, Shintaro Uemura, Mutsuki Hino, Shotaro Kiyomatsu, Yoshiyuki Takatsuji, Ryota Yamasaki, Masayuki Morimoto, and Tetsuya Haruyama, Excitation of H₂O at the plasma/water interface by UV irradiation for the elevation of ammonia production. *Green Chemistry*, **20**, 627–633 (2018) (Front cover) (Editor's choice) (Hot Article 2018) DOI: 10.1039/C7GC03007J
- 4. Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, and Tetsuya Haruyama, Contribution of discharge excited atomic N, N₂*, and N₂+ to a plasma/liquid interfacial reaction as suggested by quantitative analysis. *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019) DOI: 10.1002/cphc.201900212
- 5. Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama, Nitrogen Fixation in Plasma/Liquid Interfacial Reaction and its Switching between Reduction and Oxidation. *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020) (Front cover)
- Tatsuya Sakakura, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, and Tetsuya Haruyama, Nitrogen Fixation through the Plasma/Liquid Interfacial Reaction with Controlled Conditions of Each Phase as the Reaction Locus. *Electrochemistry*, 88(3), 190–194 (2020) doi.org/10.5796/electrochemistry.19-00080
- 7. Yuto Tsuchida, Naoya Murakami, Tatsuya Sakakura, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama. Drastically Increase in Atomic Nitrogen Production Depending on the Dielectric Constant of Beads Filled in the Discharge Space. *ACS Omega*, **6**, 29759–29764 (2021) (Front cover) https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04201
- 8. Souma Yoshida, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama, Elucidation of the behavior of oxygen remaining in water molecules after hydrogen atom abstraction in the Plasma/Liquid (P/L) interfacial reaction: Improvement in the selectivity of ammonia synthesis and parallel production of hydrogen gas. *Green Chemistry*, **25**, 579-588 (2023) DOI: 10.1039/D2GC03491C

5 . 主な発表論文等

「雑誌論文〕 計9件(うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件)

〔雑誌論文〕 計9件(うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件)	
1.著者名 Souma Yoshida, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama	4.巻 25
2.論文標題 Elucidation of the behavior of oxygen remaining in water molecules after hydrogen atom abstraction in the Plasma/Liquid (P/L) interfacial reaction: Improvement in the selectivity of ammonia synthesis and parallel production of hydrogen gas.	5 . 発行年 2023年
3.雑誌名 Green Chemistry	6 . 最初と最後の頁 579-588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2GC03491C	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 . 著者名 Yuto Tsuchida, Naoya Murakami, Tatsuya Sakakura, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama	4.巻
2.論文標題 Drastically Increase in Atomic Nitrogen Production Depending on the Dielectric Constant of Beads Filled in the Discharge Space	5.発行年 2021年
3.雑誌名 ACS Omega	6 . 最初と最後の頁 29759 - 29764
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c04201	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著
1 . 著者名 SAKAKURA Tatsuya、TAKATSUJI Yoshiyuki、MORIMOTO Masayuki、HARUYAMA Tetsuya	4.巻 88
2. 論文標題 Nitrogen Fixation through the Plasma/Liquid Interfacial Reaction with Controlled Conditions of Each Phase as the Reaction Locus	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Electrochemistry	6.最初と最後の頁 190~194
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.19-00080	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著
1 . 著者名 2.Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama	4.巻 124
2.論文標題 Nitrogen Fixation in Plasma/Liquid Interfacial Reaction and its Switching between Reduction and Oxidation.	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 The Journal Physical Chemistry C	6.最初と最後の頁 9401-9408
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c02392	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著

	. "
1.著者名	4.巻
Kawano Aki、Yamasaki Ryota、Sakakura Tatsuya、Takatsuji Yoshiyuki、Haruyama Tetsuya、Yoshioka	10
Yoshie、Ariyoshi Wataru	
2 . 論文標題	5 . 発行年
Reactive Oxygen Species Penetrate Persister Cell Membranes of Escherichia coli for Effective	2020年
Cell Killing	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Frontiers in Cellular and Infection Microbiology	1-13
37	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.3389/fcimb.2020.00496	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
	-
1.著者名	4.巻
Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, and Tetsuya Haruyama	20
2 . 論文標題	5.発行年
	2019年
Contribution of discharge excited atomic N, N2*, and N2+ to a plasma/liquid interfacial reaction as suggested by quantitative analysis.	2013 11
	6.最初と最後の頁
3.雑誌名 CharDharChar	
ChemPhysChem	1467-1474
B載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	本芸の右無
	査読の有無
10.1002/cphc.201900212	有
t − プンアクセス	国際共革
· · · · · = · ·	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1 英型名	I 4 22
1.著者名	4.巻
	70
2酒倉辰弥、高辻義行、春山哲也	70
2 . 論文標題	5.発行年
2 . 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成	5 . 発行年 2019年
2 . 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3 . 雑誌名	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
2 . 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成	5 . 発行年 2019年
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809
2. 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3. 雑誌名 化学工業 場載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無
2 . 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3 . 雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無
2 . 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3 . 雑誌名 化学工業 引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無
2 . 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3 . 雑誌名 化学工業	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無
2. 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3. 雑誌名 化学工業 場載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無
2 . 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3 . 雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 の の の は の の の の の の の の の	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著
2. 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3. 雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著
2. 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3. 雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama 2. 論文標題	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著 - 4 . 巻 86 5 . 発行年
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama 2.論文標題 Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著 - 4 . 巻 86 5 . 発行年 2018年
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama 2.論文標題 Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate 3.雑誌名	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著 - 4 . 巻 86 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama 2.論文標題 Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著 - 4 . 巻 86 5 . 発行年 2018年
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama 2.論文標題 Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate 3.雑誌名	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著 - 4 . 巻 86 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
2. 論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3. 雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama 2. 論文標題 Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate 3. 雑誌名 Electrochemistry	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著 - 4 . 巻 86 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 355-362
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama 2.論文標題 Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate 3.雑誌名 Electrochemistry	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著 - 4 . 巻 86 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 355-362 査読の有無
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama 2.論文標題 Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate 3.雑誌名 Electrochemistry	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著 - 4 . 巻 86 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 355-362
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama 2.論文標題 Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate 3.雑誌名 Electrochemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.18-00036	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著 - 4 . 巻 86 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 355-362 査読の有無 有
2.論文標題 水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成 3.雑誌名 化学工業 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama 2.論文標題 Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate 3.雑誌名 Electrochemistry	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 805-809 査読の有無 無 国際共著 - 4 . 巻 86 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 355-362 査読の有無

1. 著者名	4.巻
Tatsuya Sakakura, Shintaro Uemura, Mutsuki Hino, Shotaro Kiyomatsu, Yoshiyuki Takatsuji, Ryota	20
Yamasaki, Masayuki Morimoto, and Tetsuya Haruyama	
2.論文標題	5 . 発行年
Excitation of H2O at plasma/water interface by vacuum ultraviolet irradiated for elevation of	2018年
ammonia production.	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Green Chemistry	627-633
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/C7GC03007J	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

〔学会発表〕 計15件(うち招待講演 4件/うち国際学会 4件)

1.発表者名

Tetsuya Haruyama

2 . 発表標題

Plasma / liquid (P/L) interfacial reaction for gas reduction reaction. (Invited lecture) 4.Tetsuya Haruyama, Production of compounds and radical species at the interface between plasma and water: Plasma / liquid (P/L) interfacial reaction.

3 . 学会等名

14th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applicationa for Nitrides and Nanomaterials 15th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (招待講演) (国際学会)

4 . 発表年 2022年

1.発表者名

春山哲也

2 . 発表標題

相界面反応による大気と水の元素循環 ~ 窒素と水からアンモニア、酸素と水から高濃度ヒドロキシラジカル

3 . 学会等名

電気化学会第90回大会 シンボジウム分子機能電極 - 界面電子移動制御とその応用「特別企画: SDGsチャレンジ: 大気・水の資源化による再生可能性を探る」(招待講演)

4.発表年

2023年

1.発表者名

Tetsuya Haruyama

2 . 発表標題

Production of compounds and radical species at the interface between plasma and water: Plasma / liquid (P/L) interfacial reaction.

3.学会等名

14th ISPIasma 2022/ 15th IC-PLANT2022) (招待講演) (国際学会)

4 . 発表年

2022年

4 75 = 4.6
1.発表者名 秦山新典
春山哲也
2.発表標題
気相と水相の相界面反応による元素循環
ANT CONTROLLY MANAGES CONTROLLS
3.学会等名
電気化学会2021秋季大会(招待講演)
4. 発表年
2021年
1.発表者名
土田悠斗、高辻義行、春山哲也
2. 改革 播語
2.発表標題
誘電体充填バリア放電により生成する窒素活性種の相界面反応におけるアンモニア生成量の検討
3.学会等名
・ 子 公 号 日
107
4 . 発表年
2020年
1.発表者名
土田悠斗(院生)
2.発表標題
誘電体粒子充填バリア放電により窒素活性化を行う相界面反応のアンモニア生成選択効果
a NA A METER
3. 学会等名
化学工学会第25回学生審査会
A Division
4. 発表年
2020年
1
1.発表者名
Tetsuya Haruyama, Tatsuya Sakakura, Yuto Tsuchida, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji
2.発表標題
Non-catalyzed synthesis of ammonia from atmospheric air and water through P/L interfacial reaction.
13.3., 13. Syntholio S. Sambolia Com Sambophorio dir dia nator tiroagni 1/2 lilloriati rodottori.
3 . 学会等名
The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019)(国際学会)
4. 発表年
2019年

1.発表者名
Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, Tetsuya Haruyama
2 . 発表標題
Effect of water phase condition on Plasma/Liquid interfacial reaction process and its pathway.
3 . 学会等名
The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019)(国際学会)
4.発表年
4 · 元权中 2019年
1. 発表者名
酒倉辰弥、村上 直也、高辻義行、春山哲也
2 . 発表標題
活性化水相を形成した相界面反応によるアンモニア生成速度の増加
3 . 学会等名
第66回 応用物理学会春季学術講演会
4.発表年
2019年
1.発表者名
十四枚 3 海会压办
土田悠斗、酒倉辰弥、高辻義行、春山哲也
土田悠斗、酒倉辰弥、高辻義行、春山哲也
2 . 発表標題
2 . 発表標題
2 . 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討
2 . 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3 . 学会等名
2 . 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討
2 . 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3 . 学会等名 化学工学会 第84年会 4 . 発表年
2.発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討3.学会等名 化学工学会 第84年会
2 . 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3 . 学会等名 化学工学会 第84年会 4 . 発表年 2019年
2. 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3. 学会等名 化学工学会 第84年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名
2 . 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3 . 学会等名 化学工学会 第84年会 4 . 発表年 2019年
2. 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3. 学会等名 化学工学会 第84年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名
2 . 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3 . 学会等名 化学工学会 第84年会 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 酒倉辰哉、村上直也、土田悠斗、高辻義行、春山哲也
2. 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3. 学会等名 化学工学会 第84年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名
2. 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3. 学会等名 化学工学会 第84年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 酒倉辰哉、村上直也、土田悠斗、高辻義行、春山哲也 2. 発表標題
2. 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3. 学会等名 化学工学会 第84年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 酒倉辰哉、村上直也、土田悠斗、高辻義行、春山哲也 2. 発表標題
2. 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3. 学会等名 化学工学会 第84年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 酒倉辰哉、村上直也、土田悠斗、高辻義行、春山哲也 2. 発表標題 活性化窒素気相(Natom, N2*)/水相界面におけるアンモニア生成反応とその反応経路の解析
2. 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3. 学会等名 化学工学会 第84年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 酒倉辰哉、村上直也、土田悠斗、高辻義行、春山哲也 2. 発表標題
2 . 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3 . 学会等名 化学工学会 第84年会 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 酒倉辰哉、村上直也、土田悠斗、高辻義行、春山哲也 2 . 発表標題 活性化窒素気相(Natom, N2*)/水相界面におけるアンモニア生成反応とその反応経路の解析 3 . 学会等名 化学工学会 第84年会
2 . 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3 . 学会等名 化学工学会 第84年会 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 酒倉辰哉、村上直也、土田悠斗、高辻義行、春山哲也 2 . 発表標題 活性化窒素気相(Natom,N2*)/水相界面におけるアンモニア生成反応とその反応経路の解析 3 . 学会等名 化学工学会 第84年会 4 . 発表年
2 . 発表標題 相界面反応における励起窒素生成量の増大を目的とした放電空間誘電体の検討 3 . 学会等名 化学工学会 第84年会 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 酒倉辰哉、村上直也、土田悠斗、高辻義行、春山哲也 2 . 発表標題 活性化窒素気相(Natom, N2*)/水相界面におけるアンモニア生成反応とその反応経路の解析 3 . 学会等名 化学工学会 第84年会

1 . 発表者名 酒倉 辰弥、 村上 直也、高辻義行、春山 哲也
2 . 発表標題 活性化窒素の水相との界面における還元反応
3 . 学会等名 2018年電気化学会秋季大会
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 春山哲也、酒倉辰弥、上村進太朗、日野睦章、清松将太郎、高辻義行、村上直也
2 . 発表標題 活性化窒素気相 / 水相の相界面反応場における無触媒アンモニア合成
3 . 学会等名 化学工学会第83年会
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 酒倉 辰弥、土田悠斗、日野睦章、 村上 直也、高辻義行、春山 哲也
2 . 発表標題 相界面反応におけるアンモニア合成と活性化窒素気相の解析
3 . 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 酒倉 辰弥、 村上 直也、高辻義行、春山 哲也
2 . 発表標題 アンモニア合成を行う無触媒の相界面反応における活性化窒素の定量解析
3 . 学会等名 第53回化学関連支部合同九州大会
4 . 発表年 2018年

١	図書]	計1件

〔産業財産権〕

〔その他〕

_

6.研究組織

_ 0	. 竹九組織		
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	村上 直也	九州工業大学・大学院生命体工学研究科・准教授	
研究分批者			
	(10452822)	(17104)	

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------