

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400539

研究課題名(和文) 低温プラズマと触媒複合プロセスの活性化メカニズムの解明と高度利用技術の確立

研究課題名(英文) Low temperature activation mechanism of plasma-catalysis and its applications

研究代表者

金 賢夏 (Kim, Hyun-Ha)

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・主任研究員

研究者番号：20356893

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大気圧放電プラズマと触媒の複合技術を利用した反応活性と選択性に優れた革新的低温化学反応技術の確立を目指している。触媒表面で形成されるサーフェストリマの進展特性に着目した基礎では、触媒表面で1次と2次ストリマが形成されることを明らかにした。プラズマ触媒に用いる活性金属としては、白金より銀の方が有効である理由として、ストリマの進展が金担持触媒上で有利であることに由来していることが分かった。この研究成果は、今まで実験的に確認されてきた触媒の種類による反応活性の違いを解明する上で極めて重要な学術的情報が提供できると共に、今後の触媒の改良及び高度設計に有効に活用できるものである。

研究成果の概要(英文)：Plasma on the surface of catalyst was consisted of primary and secondary streamers. The different activities of Ag and Pt in plasma-catalysis were found to be correlated with the properties of streamer propagation. The propagation velocity of primary streamers was found to be dependent on the applied voltage and the type of catalyst. For the Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst-packed-bed reactor with a mesh-to-mesh configuration, the primary streamer reached about 660 km/s. Through successive steps, the partial discharge served as a staging point for primary streamers, and promoted their propagation toward the next catalyst bead. In contrast to primary streamers, secondary streamer velocities were almost completely independent of the applied voltage. These finding may provide some useful insight in understanding fundamental working mechanism of plasma-catalysis.

研究分野：プラズマ化学

キーワード：低温プラズマ 触媒 VOC分解 ストリーマ

## 1. 研究開始当初の背景

### (1)

低温プラズマを利用する化学反応は常温・常圧下で反応速度が速く高い反応性を示すため、環境浄化、表面処理、殺菌、燃料改質、オゾン生成、室内空気清浄器など様々な応用分野で注目されているが、エネルギー効率の向上と副生成物の抑制による反応選択性の向上などが技術的課題として求められている。一方で、触媒技術は様々な化学分野で広く活用されているが、反応温度の低温化、高価な希少貴金属の代替触媒、寿命延長による資源有効利用などが研究課題として挙げられている。プラズマと触媒の複合プロセスが有する特徴として、熱を用いる従来の触媒反応に比べ動作温度を室温まで低温化できるため省エネルギー化と共に、熱による活性金属のロスや失活が抑制できるため触媒の寿命延長による資源の有効利用等が達成できる。また、プラズマ単独では実現できなかった高い選択性を有する低温反応場が可能となる。特に、白金やロジウム、パラジウムなどの高価な希少貴金属に依存しない低温触媒技術の確立は、次世代型の新規反応技術としての学問的重要性のみならず将来の資源戦略など安心・安全な社会構築への波及効果も大きいと社会からのニーズが極めて高い研究課題である。

### (2)

申請者らは、環境応用の一環としてVOCの分解を同じ反応条件下で比較し、プラズマ-触媒複合プロセスはプラズマ単独法よりエネルギー効率が7倍高いと共に、有害なCOの生成を抑制できることを明らかにしてきた(科研費・若手研究Aの成果)。特に、プラズマ駆動触媒プロセスによるVOCの分解反応は、反応ガス中の酸素濃度が高くなるほど分解速度が大幅に促進される現象を世界に先駆けて報告し、吸着と酸素プラズマを交互に用いるサイクルシステムを提案すると同時に、モデ

ルVOCとしてベンゼンをCO<sub>2</sub>まで完全酸化分解できることを実証した。さらに、サイクルシステムを水浄化に展開し、希薄濃度で水中に分散した汚染物質を触媒表面の局所空間に十分濃縮した後に酸素プラズマで集中処理することで、反応速度と選択性の向上が同時に達成できる見通しが得られている。また、炭化水素の改質反応、メタノール合成などのエネルギー分野においても放電プラズマと触媒の複合によるシナジー効果の報告例が増加傾向にあり、これから世界各国で研究開発競争が激しくなることが予想される。最近EUではMAPSYN Project(8カ国12チーム)などでプラズマ触媒技術を用いた化学変換技術の研究がスタートしている。しかし、現状では低温プラズマと触媒の相互作用のメカニズムについて未解明の要素が多いため、新たな触媒の開発と高性能化にはトライアンドエラー式のアプローチに頼っているのが現状である。申請者らによるサイクルシステムに最適な触媒探索で、銀を担持させた数種類のゼオライトは非常に高い活性を示す一方、同じ条件でも1/2以下の活性に留まる触媒もある。プラズマによる触媒の活性化メカニズムを解明しその相互作用を体系化したプラットフォーム技術が構築できれば、環境、エネルギー、触媒化学等の様々な応用分野に向けた研究開発が加速できる。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では、大気圧放電プラズマと触媒の複合技術を利用した革新的低温化学反応技術を確立するために、プラズマ環境に適した新規触媒の開発、プラズマと触媒の綜合作用の解明、シナジー効果の条件確立、モデル反応を用いた触媒活性の評価と評価手法の確立を一連行い、様々な応用分野へ活用できる技術の確立を目指す。具体的に、触媒の低温活性化に大きく寄与すると予想されるプラズマ中の励起分子やラジカル種はレーザ

一誘起蛍光法（以下 LIF 法）と分光測定（以下 OES）で、触媒表面上の化学反応に寄与する表面活性種は電子スピン共鳴法（ESR）及び拡散反射型 *in situ* 赤外分光法等により計測することで、プラズマと触媒表面の活性種を同時に同定・定量分析し両者の相互作用のメカニズムを明らかにする。触媒に担持する金属成分のサイズと担持量の制御と同時に、これらの担持金属成分が触媒表面で広がるサーフェスストリーマに及ぼす物理・電氣的影響について高感度カメラ（ICCD）による計測を行う。プラズマによる触媒の低温活性化の機構解明と並行して行う新規触媒探索では、将来の資源戦略を考慮し希少貴金属（白金、パラジウム、ロジウム）に依存しない触媒体系を確立し、高効率の次世代型反応技術を構築する。特に、プラズマ触媒複合法の基礎メカニズムの理解とその知見を有効に活用する具体例として、水質と大気環境浄化そしてエネルギー触媒（アンモニア、メタノール）の低温変換を検討する。特に、水素の長距離輸送に適した媒体として注目されているアンモニア合成を指標反応として従来の高温・高圧下で行う触媒プロセス（ハーバーボッシュ法）を超える新規低温変換技術を確立する。

### 3. 研究の方法

本研究では、低温プラズマと触媒表面の相互作用を解明することによって「貴金属に依存しない革新的低温反応技術の確立」を目指す基礎研究を軸としながら、今後有望な応用分野と期待される「環境対策技術」、「次世代エネルギー技術」等への応用可能性について総合的評価を行う。特に、プラズマ触媒の相互作用の解明にはLIF, OES やESR などの計測法を駆使し、プラズマ中及び触媒表面における主要活性種の同定と反応特性を明らかにする。触媒探索には、ICCD カメラを利用したサーフェスストリーマの進展領域とモデル

反応における触媒活性の両者の相関関係を明らかにする。また、同じ構造でSi/Alの組成比が異なるゼオライトに銀を担持した触媒を調製し、ゼオライトの基本元素であるSiとAlの影響を明らかにする。研究代表者（プラズマ化学）と研究分担者（LIF 計測、触媒調製と評価）はそれぞれの要素研究分野の専門家であり、本研究目標を達成するために必要な専門分野の知識および経験を横断的に活用できるように研究体制を構築した。

### 4. 研究成果

本研究では、プラズマ触媒複合プロセスを革新的化学反応としての基盤を構築するために触媒、吸着、低温プラズマの相補的融合における相互作用のメカニズムの解明を目指した。その一環として、触媒表面を走るサーフェスストリーマの詳細について高感度 ICCD カメラを用いた詳細な観察を行ってきた。図1には MS-13X およびモルデナイト(MOR)ゼオライトにおけるプラズマの様子を示す。特に、(a) と(c)の銀ナノ粒子がない場合、プラズマ生成がペレットの接触点近傍に限られる。一方、銀を担持した(b) と(d)の場合は触媒表面にストリーマの発生が確認された。これは銀を担持した(b) と(d)の触媒が(a) と(c)より高い活性を示す理由を説明するデータでもあり、従来の熱触媒とは異なる触媒設計の必要性を明らかにした成果である。また、気相のストリーマと同様に触媒表面でも1次ストリーマと2次ストリーマが形成されることを世界に先駆けて明らかにした。特に、触媒表面では2次ストリーマが出現する電圧閾値が存在すること、また、ストリーマの進展速度が2次では印加電圧に依存せずほぼ一定な値を示すことを明らかにした。活性金属の担持によりストリーマ進展が速くなることを明らかにした。今年度では、モデル反応の一つとしてルテニウム触媒を用いたアンモニア合成を行い、パルス電圧の印加が交流より3倍高い

収率を示すことを明らかにした。触媒担体の種類がサーフェスストリーマに及ぼす影響も検討し、アルミナ系より酸化チタンの方が1次、2次ストリーマ共に進展しやすいことを明らかにした。

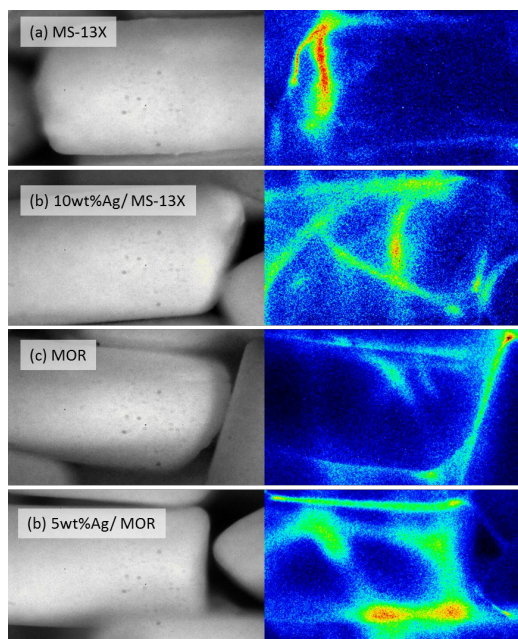


図1．各種触媒におけるプラズマの観察

図2には、フォザサイト系ゼオライトにおけるSi/Al比がベンゼン分解の触媒活性に与える影響を示す。触媒活性はサイクルシステムにおけるベンゼン分解性能の指標となる性能向上ファクター(EF値)を用いた。

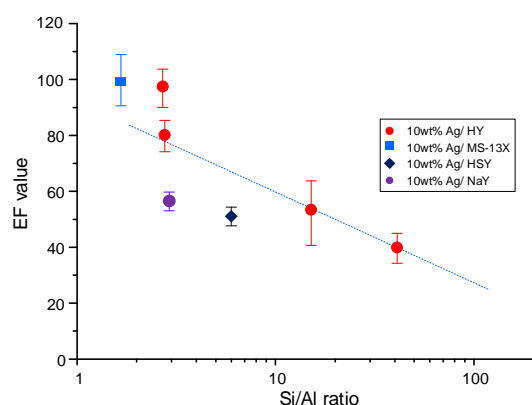


図2．フォザサイト系ゼオライトにおけるSi/Al比による触媒活性(200 ppmベンゼン分解)

同じ構造を有するHYゼオライトで、Si/Al比が大きくなるほど触媒活性が低下する傾向を示した。同じく銀ナノ粒子を担持した他のHSYやMS-13Xなどのゼオライトについても同様の結果が得られた。これらのゼオライトにおけるプラズマの進展を調べた結果、高い活性を示すゼオライト触媒(Si/Al比の低いゼオライト)では、サーフェスストリーマの進展が活発でありより広い面積で触媒と接していることを確認している。

## 5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

金賢夏, 寺本慶之, 尾形敦, Time-resolved imaging of positive pulsed corona-induced surface streamers on  $\text{TiO}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported Ag catalysts, J. Phys D: Appl. Phys., 査読有, 49巻、2016、415204 (14ページ)

DOI: 10.1088/0022-3727/49/41/415204

金賢夏, 寺本慶之, T. Nanba, H. Takagi, 尾形敦, Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 査読有, 36巻、2016、45-72

DOI: 10.1007/s11090-015-9652-7

金賢夏, 寺本慶之, N. Negishi, 尾形敦, A multidisciplinary approach to understand the interactions of nonthermal plasma and catalyst: A Review, Catalysis Today, 査読有, 256巻、2015、13-22

DOI: j.cattod.2015.04.009

金賢夏, 寺本慶之, T. Sano, N. Negishi, 尾形敦, Effects of Si/Al ratio on the interaction of nonthermal plasma and Ag/HY catalysts, App. Cat. B: Environ., 査読有, 166-167巻、2015、9-17

DOI: j.apcatb.2014.11.008

〔学会発表〕(計15件)

- 1) 金賢夏, Plasma-catalysis for the remediation of toxic gases pollutants, 2017 Conference on New Combustion Concepts (招待講演), KAUST(サウジアラビア), 2017年3月
- 2) 金賢夏, ICCDカメラによる触媒表面のサーフェスストリーマの進展観察、静電気学会、群馬大学、2016年9月
- 3) 金賢夏, Plasma-catalysis: From catalyst screening to  $\text{NH}_3$  synthesis, IWPEEA 2016、リバプール(イギリス)、2016年8月

- 4) 金賢夏, LTP for energy & Environmental applications, NSF-LTP (招待講演) ワシントン(米国) 2016年8月
- 5) 金賢夏, Plasma-catalysis: From catalyst screening to gas cleaning process, ISNTP-10, Florianopolis (ブラジル) 2016年8月
- 6) 金賢夏, 低温プラズマと触媒の複合技術を利用したガス浄化とアンモニア合成, 第29回環境工学連合講演会、東京、2016年、5月
- 7) 金賢夏, 電気学会研究会、触媒表面におけるサフェースストリーマのICCD観察、岩手大学、2016年5月
- 8) 金賢夏, 誘電体バリア放電の諸現象と目的反応に適した誘電体バリアの選び型、学振153委員会研究会、東京、2015年10月
- 9) 金賢夏, Plasma catalysis for environmental and energy applications, ISPC22(招待講演) アントウェルペン(ベルギー) 2015年7月
- 10) 金賢夏, Plasma-driven catalysis for VOC removal, ISNPEDADM 2015、レユニオン(フランス) 2015年10月
- 11) 金賢夏, Plasma-driven catalysis; From fundamental to possible application, AOTs-21(招待講演)、San Diego(米国)、2015年、11月
- 12) 金賢夏, ICCD camera imaging of surface streamers on the surface of catalyst, PETEA学会、京都、2015年、12月
- 13) 金賢夏, Multidisciplinary approach to understand the interaction of nonthermal plasma and catalyst, ISPCEM-2014 (招待講演)、天津大学(中国) 2014年、9月
- 14) 金賢夏, 低温プラズマと銀担持ゼオライト触媒の相互作用、静電気学会、広島、2014年、9月
- 15) 金賢夏, プラズマと触媒の相互作用の現状と実用化への課題、プラズマコンファレンス2014、新潟、2014年11月

[図書](計1件)

金賢夏, 寺本慶之, 尾形敦, Encyclopedia of Plasma Technology, CRC Press (Taylor & Francis), 2016, 1504-1516

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

金賢夏 (KIM Hyun-Ha)

産業技術総合研究所・環境管理研究部門・主任研究員

研究者番号：20356893

### (2)研究分担者

寺本慶之 (TERAMOTO Yoshiyuki)

産業技術総合研究所・環境管理研究部門・主任研究員

研究者番号：00635328

### (3) 研究分担者

尾形敦 (OGATA Atsushi)

産業技術総合研究所・環境管理研究部門・副研究部門長

研究者番号：70356690