



非平衡プラズマによる 電子駆動触媒反応の創成 新しいプロセス電化技術：原理探求から実装まで

野崎智洋 Tomohiro NOZAKI

プラズマを用いて触媒反応に高い非平衡性を付与することで、熱化学的に対応できないユニークな反応を生起できる。電気エネルギーを用いて分子を活性化するため、熱依存型の従来システムから脱却した新たな低温化学反応システムの創出が期待できる。低炭素社会の実現に向けた CO₂ 有効利用を背景に、熱平衡の制限を超えた分子転換を実現する非平衡触媒反応の概要、原理検証、実装に向けた取り組みについて概要を紹介する。

はじめに

化学反応プロセスの大部分が熱エネルギーの大量消費の上に成り立っている。とりわけ、高温の熱エネルギーを利用する反応は燃焼を伴うことが多く、革新的な省エネルギー、省資源、環境負荷低減を実現する上で大きな障壁になっている。一方、物質変換に伴う物理・化学操作の実行にはエネルギーの投入が不可欠で、低炭素エネルギー源として必然的に再生可能エネルギーの利用が求められる。我が国では、「2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」に基づき、様々な産業分野で既存熱プロセスの電化が推進されており、電気化学、光化学、生化学のほか、電場、マイクロ波、電気加熱などを利用した新しい物質変換技術が研究されている¹⁾。

近年、非平衡性が高い反応場を大容量でつくるプラズマと、触媒科学を融合した「プラズマ触媒研究」が既存の熱触媒技術の課題を解決しうる新しい低炭素技術として注目を集めている²⁾。電気エネルギーを用いて分子を活性化するため、熱依存型の従来システムから脱却した新たな低温化学反応システムの創出が期待

できる。プラズマの形成には電力を用いるため、再生可能エネルギーの利用推進と相まって、プラズマ触媒に関連する技術は、電気化学や光化学などに次ぐ新しいプロセス電化技術として応用先導で研究が加速している。同時に、プラズマ触媒反応の科学的理解に根差した反応プロセス設計や、新概念に基づく触媒開発など基礎研究の重要性が今まで以上に認識されるようになった。このような中、筆者らは CREST の支援を得て、触媒研究者とプラズマ研究者がチーム研究により触媒開発、反応機構解明から実装まで一貫して研究に取り組む機会に恵まれた。本稿では、反応機構の理解が最も進んでいる CO₂ 転換を例に、プラズマ触媒反応の概要と実装に向けた展望を紹介する。

プラズマ触媒とは

比較的压力が高い環境 (5~100 kPa) で電子温度だけを数万度に加熱できる大気圧非平衡プラズマが、エネルギー・環境問題に適用できるプラズマ技術として注目されている³⁾。電子衝突を利用して分子に内部エネルギーを与えることで、反応場の温度と無関係に化学反応を生起するのが特徴である。一方、電子衝突による分子の活性化がランダムに生じるため、反応選択性は低くなりやすい。プラズマだけで十分な収率が得られない場合でも、触媒を組み合わせると選択率やエネルギー効率を大きく改善できることが知られている。このような反応を広義に「プラズマ触媒」と称し、CH₄ 改質、CO₂ 利用、N₂ 固定に関連して国内外で研究が活性化している。

プラズマを触媒に作用させると、基底状態の分子だ

のざき・ともひろ

東京科学大学工学院 教授

〔経歴〕1995 年豊橋技術科学大学工学研究科修士修了、石川島播磨重工業(株)、岐阜大学を経て、99 年から東京工業大学助手、2003 年同博士(工学)。同年ミネソタ大学博士研究員(文部科学省在外)、08 年東京工業大学特任准教授を経て、12 年から現職。21~22 年北海道大学触媒科学研究所客員教授。〔専門〕プラズマ化学。〔趣味〕旅行、観葉植物。
E-mail: nozaki.t.ab@m.titech.ac.jp



けでなく様々なラジカル、電子、イオン、光、電場が触媒または吸着した分子に作用して、非熱的な反応を生起する。現象が複雑であるため、プラズマによる反応促進効果は現象論的な説明にとどまることが多く、反応機構の全容解明には至っていない。筆者らは複雑な諸現象を網羅的に解析するのではなく、触媒反応を代表的な3つの機構に分類し、適切なモデル反応を適用することでプラズマ触媒反応の機構解明に取り組んだ（Langmuir-Hinshelwood 機構：CH₄ドライ改質、Eley-Rideal 機構：逆水性シフト反応、CO₂メタネーション、Mars-van Krevelen 機構：CO酸化反応、CO不均化反応、逆水性シフト反応）。これらの反応を選んだのは、代表的な温室効果ガスであるCO₂とCH₄の有効利用を背景にしている。基礎研究の成果に基づき、CO₂メタネーションおよびCO不均化反応については、実装を目指した技術開発に取り組んでいる。

プラズマ触媒反応の“その場観察”

振動励起された分子は基底状態より反応性が高く、低温で触媒反応を促進する。近年、分子線実験や量子化学計算の飛躍的な進歩により、特にCO₂やCH₄など重要分子について、振動モード固有の反応性など詳細が明らかにされている⁴⁾。一方、反応場の温度を上昇させず、振動温度だけを選択的に加熱する「非平衡状態」を工業的に利用できる条件で実現し、触媒反応に供する事例は少ない。非平衡プラズマを用いれば、電子エネルギー分布で大部分を占める低エネルギー電子を振動励起に利用して、非平衡反応を工業的に利用できる。筆者らは、高価な真空装置などを必要としない誘電体バリア放電（DBD：Dielectric Barrier Discharge）を用いて非平衡プラズマを形成している。DBDは低温で動作させる非平衡プロセスを実現する方法として、オゾン合成、CO₂レーザー、空気清浄機など広く産業応用されている信頼性の高い技術である⁵⁾。

図1にCREST研究で開発した*in situ*分光セルの概要を示す⁶⁾。FTIR（フーリエ変換赤外線分光法）で一般的に用いられるガラスセルを改良し、一對の電極系を組み込んでDBDを形成した。プラズマによる発熱や帯電・電界など不確定性を伴う諸現象を除外するために、プラズマと触媒が直接接触しないように電極系を設計し、ラジカル反応を抽出できるよう工夫している。プラズマは電氣的にON-OFF制御できるため、吸着種の過渡変化を容易に捉えプラズマ特有の反応を抽出できる。図1では透過型（TIR）を応用しているこ

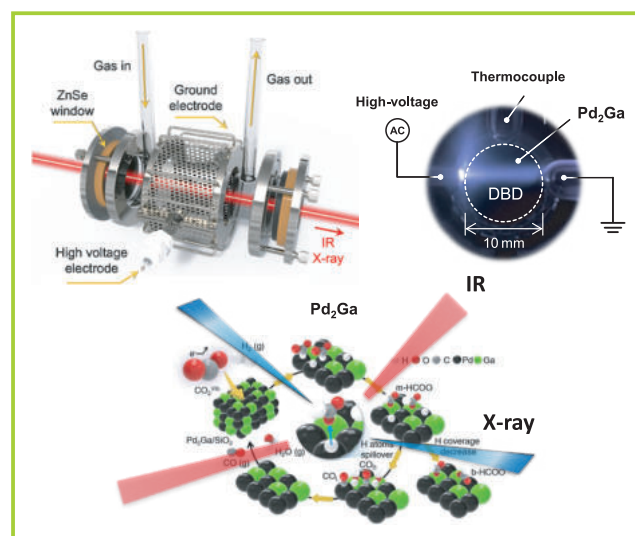


図1 *In situ* 分光セルの開発と反応機構解明

とも重要である。粉体の分析で多用される拡散反射型（DRIFTS）では、プラズマ反応と並行して生じる熱反応の影響が無視できず、特に温度を変化させると一貫性のあるスペクトルの解釈が難しい。図1に示した分光セルは*in situ* XAFSにも応用することが可能で⁶⁾、プラズマによる触媒構造や温度因子の変化なども同定できる。*In situ* FTIR, XAFSで同じ分光セルを使い同じ条件で分析するため、整合性が高いデータを取得して反応機構解明に供することができる。

プラズマと触媒の協奏反応

Pd₂Ga/SiO₂ 合金触媒を使って逆水性シフト反応（CO₂+H₂→CO+H₂O）にプラズマを適用すると、活性化エネルギーが67.7から43.0 kJ/molまで低下し、熱平衡を超えてCO₂を転換できる⁶⁾。振動励起されたCO₂がPdに吸着した水素と反応して単座フォルメート（m-HCOO）を生成する際、反応のエネルギー障壁が低下する。曲げ振動ではCO₂の分子軌道が変化してLUMO準位が低くなることが要因と考えられる（図2）⁷⁾。伸縮振動では分子軌道はほとんど変化しないため、プラズマと触媒のシナジーは弱い。また、Gaがm-HCOOを安定化させることが重要で、Pd単体にDBDを作用させても明確な反応促進効果は発現しない。プラズマは分子にエネルギーの下駄をはかせるだけのツールではないこと、プラズマに適切な触媒を適用することで非平衡反応を顕在化できる。

さらに、水素原子が共存するとm-HCOOの分解（律速過程）が促進され、その活性化エネルギー（74.1 kJ/mol）が大幅に低下することが示された。水素原子によ

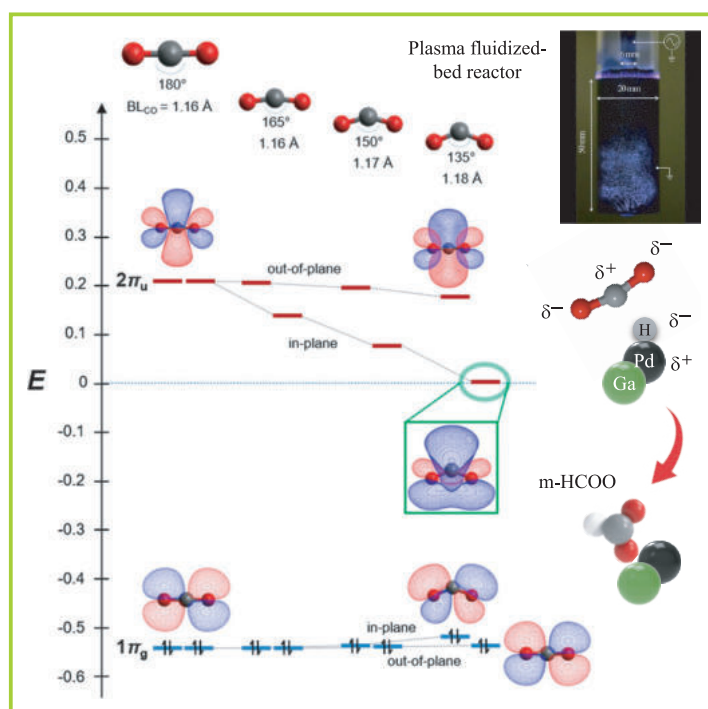


図2 振動励起 CO₂ と合金触媒の協奏効果 (文献7を基に筆者が加筆)

る反応促進効果は当初想定していなかった新しい発見である。水素原子は様々な反応系に応用できる可能性を秘めており、有機合成にプラズマを応用する新しい研究もスタートした。筆者らはCO₂メタネーションをモデル反応として水素原子の反応機構を調べた。水素原子はホルメートと直接反応して2つのC=O結合解離反応を促進する⁸⁾。水素原子の密度分布をTALIF (Two-Photon Absorption Laser-Induced Fluorescence) で測定した⁸⁾。水素原子は気相でほとんど消費されず、触媒表面まで到達していることを確認した。

基礎研究から実装へ

メタネーションに代表されるように、CO₂転換の多くはグリーン水素を必要とするため、社会実装を考えると水素サプライチェーンとの接続性を切り離して考えることはできない。そこで、水素を利用しないCO₂利用技術として、CO不均化反応(CO+CO→C+CO₂)に着目した。この反応は平衡的に低温ほど有利であるが、低温では反応速度の制約で炭素収率は著しく低下する。プラズマを用いれば平衡に有利な低温で反応を加速することが可能となり、平衡と速度の制約を打開して高収率で炭素を合成できる(Fe/MgO: 熱反応 109 kJ/mol > プラズマ反応 65 kJ/mol)⁹⁾。FeはCO雰囲気(600℃以下)で酸化されているが、振動励起されたCOが部分的に酸化鉄を還元して低温活性が発現すると考えられる。DBDを触媒流動層の中で形成し、

反応器を閉塞させず炭素を連続合成することにも成功している⁹⁾。この技術をCO₂からCOを生成する反応と組み合わせ、現在はNEDO助成を受け社会実装に向けた研究へ展開している¹⁰⁾。

おわりに

プラズマは単なる加熱源ではなく、適切な触媒と組み合わせることで、熱化学的に対応できないユニークな非平衡触媒反応を生起する。熱エネルギー以外の方法で物質生産を担う将来の技術として地位を確立するためには、学理の基盤となる基礎研究とともに、実装事例を増やして成果を広く発信することが必要である。当該分野の今後の発展に期待されたい。

- 1) 野崎智洋, 触媒 **2021**, 63, 171.
- 2) a) T. Nozaki et al., *Plasma Chem. Plasma Process.* **2023**, 43, 1385; b) A. George et al., *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2021**, 135, 109702.
- 3) a) T. Nozaki et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2024**, 63, 030101; b) A. I. Stankiewicz, H. Nigar, *React. Chem. Eng.* **2020**, 5, 1005.
- 4) a) J. Quan et al., *Nat. Chem.* **2019**, 11, 722; b) F. Muttaqien et al., *Chem. Comm.* **2017**, 53, 9222; c) A. L. Utz, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2009**, 13, 4.
- 5) a) R. Brandenburg et al., *Plasma Chem. Plasma Process.* **2023**, 43, 1303; b) 八木重典, バリア放電, 朝倉書店, **2012**.
- 6) a) D.-Y. Kim et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 14140; b) D.-Y. Kim et al., *EES Catalysis* **2025**. doi:10.1039/d5ey00101c
- 7) A. Alvarez et al., *ChemPhysChem* **2017**, 18, 3135.
- 8) D.-Y. Kim et al., *JACS Au* **2022**, 144, 14140.
- 9) X Chen et al., *ACS Energy letters* **2024**, 9, 6027.
- 10) https://www.sekisui.co.jp/news/2025/1437012_41954.html (プレスリリース) (2025年8月現在).