

## 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会

### プラズマエレクトロニクス分科会主催シンポジウム T11

#### 「資源循環型社会実現に挑むプラズマ科学」開催報告

世話人 辻享志（産総研）、上坂裕之（岐阜大学）、八田章光（高知工科大）

人類はこれまで天然資源を利用し、ものの製造、消費、廃棄する経済構造の中で発展してきた。しかし 20 世紀からの爆発的な人口増加とともに、天然資源の枯渇、環境破壊、廃棄物処理場の不足、気候変動といった様々な問題が顕在化し、従来型のリニアエコノミーは限界を迎えつつあるといわれる。資源の循環利用を続けることで天然資源使用量や廃棄物量を可能な限り削減するサーキュラーエコノミー、資源循環型社会の構築が求められる。近年では脱炭素化の要請により、太陽光パネル、リチウムイオン電池(LiB)といった再エネ部材、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)などの軽量部材の需要が増し、これらの循環技術の構築が求められる。また、CO<sub>2</sub>の排出削減や資源化、空気や水を有効に利用する分子変換技術の構築も求められる。本シンポジウムでは、資源循環を担う技術を最前線でご活躍の先生方からご紹介いただき、課題や展望を議論した。

前半のセッションは分子変換に焦点をあてており、まず**渡辺隆行先生（九大）**に「**熱プラズマによる水素製造技術の動向**」と題したご講演を頂いた。熱プラズマを使ってメタンの直接分解により水素製造する技術は、高付加価値の固体炭素を副生できる。現在主流の化石燃料の水蒸気改質による水素製造に副生 CO<sub>2</sub>の回収・貯留を組み合わせる方法よりも経済的価値が高いことから注目されている。本技術は既に米国の Monolith 社により実用化されており、副生されたカーボンブラックの Goodyear 社のタイヤへの採用が検討されている。使い勝手の良い電気を使用し、有価価値の高いメタンから水素を製造することは、エクセルギー的にも非常にもったいない反応ではあるが、付加価値の高い炭素材料を作り出すことによって経済的価値が高まることを述べられた。渡辺研究室では熱プラズマを用いたメタンの改質反応により、カーボンブラックではなくより高付加価値のグラフェンライクな固体炭素が生成したことの紹介があった。また将来的には水素、炭素の原料は有価価値の高いメタンではなく鶏糞をはじめとしたゴミを用い、ゴミ処理、炭素製造、水素製造を行えるより優れた技術に発展することに期待を示された。

続いて**金賢夏先生（産総研）**に「**プラズマを用いた窒素循環技術の創出**」と題してご講演を頂いた。再エネの普及が進み、出力変動の平坦化に対するニーズが高い状況にある。電気エネルギーを化学エネルギーに変える Power-to-X を実現できるプラズマはこの要求に応える技術として期待される。Power-to-X を担う最新技術として、金先生が開発された 2 枚の並行平板電極間に発生させるスパーク放電による窒素固定化(NO<sub>x</sub>生成)の紹介があった。誘電体バリア放電よりも遥かに効率の良い反応であるが、これは、換算電界が低いため窒素の振動励起を促進し活性化エネルギーを下げられること、高いガス温度を維持できるために N<sub>2</sub>に戻る逆反応を抑制できることにある。スパーク放電を高周波数で発生させ振動励起

を促進させることや、電極間ギャップの増加、フローティング電極の挿入によるマルチギャップ化により効率が向上することを見出している。このような工夫によりエネルギー効率が 1.2 MJ/mol-N まで下がってきており、ハーバーボッシュ法を再エネで行ったときのエネルギーコスト (1 MJ/mol-N) まで下げることができれば、いよいよ企業との共同研究に持つていける段階まで近づいている状況であることを述べられた。

一般講演を挟んだ後、**春山哲也先生 (九工大)** に「**元素循環を担うプラズマ相/液相反応**」と題したご講演を頂いた。大気と水とを構成する N、O、C、H を化合し、合成した化合物を使用した後は、大気、水に戻る元素循環のコンセプトを、先生が開発された 2 つのプラズマ相/液相界面反応 (Plasma/Liquid(P/L) 反応) の実例を用いて提唱された。1 つ目は酸素と水の P/L 反応である。酸素分子にプラズマを作用させて発生する原子状酸素に水 (液体) を共存させると、水から水素を引き抜きヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) ができ、UV が共存すると  $\text{HOO}\cdot$  のようなラジカルもできて、一重項酸素と  $\cdot\text{OH}$  に戻る。このようにプラズマと紫外線と水蒸気の共存する反応場の形成により、 $\cdot\text{OH}$  が  $9 \mu\text{mol}$ 、一重項酸素が  $15 \text{mmol}$  と高濃度で生成できた。このプロセス装置は市販化されており、炭素材料の改質、半導体材料の改質、クリーニング、高度殺菌、有機物分解などに活用され、有機化学合成への活用も検討されている。2 つ目は窒素と水の P/L 反応でアンモニア合成を行うものである。放電で窒素を活性化して得られる原子状窒素、励起分子、窒素イオンなどの内、主に原子状窒素は相界面で水分子から水素を引き抜き、高い選択性でのアンモニア合成が実現した。窒素と水の P/L 反応の最新の研究成果では、合成したアンモニアを水相中に溶存蓄積させ、気相中には一酸化窒素と水素を生成させることに成功している。

続いて**高島圭介先生 (東北大)** に「**大気圧空気プラズマを活用した持続可能な食糧生産システム**」と題して、SDGs にもある持続可能な食糧生産システムの構築に向けたプラズマ応用についてご紹介頂いた。高島先生のグループでは、空気と水を原料に、大気圧プラズマで病害防除や肥料付与を実現するシステムの構築を進められている。病害防除の例として、細菌やウイルスに汚染された液体にプラズマ活性ガスを吹き付けると発芽が阻害され、植物に溶液を擦り付けた際の感染性が抑制された。また世界で初めてとなる空気由来の  $\text{N}_2\text{O}_5$  選択合成装置を作り、 $\text{N}_2\text{O}_5$  ガスの吹き付けにより植物が抗菌ペプチド遺伝子を発現するなど、植物の免疫を活性化できることが明らかとなった。免疫活性化の正体は抗菌ペプチド遺伝子の発現である。施肥効果については、窒素を除いた土壌に  $\text{N}_2\text{O}_5$  を吹き付けると土壌に生える植物の窒素欠乏病状が軽減されることが見出された。 $\text{N}_2\text{O}_5$  は  $\text{NO}$  や  $\text{NO}_2$  と比べ硝酸化しやすく 100% 水に回収できることから優位性がある。農業肥料に用いる際には、現状の濃度でも十分すぎるほどである。課題としては、エネルギーコスト (現状:  $\text{N}_2\text{O}_5$  生成時 83 MJ/mol-N) を挙げられており、ハーバーボッシュ法 ( $0.4 \text{MJ/mol-N}$ ) 程度まででなくともエネルギー源次第で、十分に大規模プラントとコスト的に張り合えることをご紹介いただいた。

後半のセッションはマテリアル（固体材料）の利用技術に焦点を当てた。後半最初は**所千晴先生（早大・東大）**に「**マテリアル資源循環の実現に向けた分離技術**」と題したご講演を頂いた。マテリアル循環は、回収、輸送、分離に多くのエネルギーが必要で思うように進んでいない。マテリアルを原子、イオンまで分解するのではなく、機能単位ごとに選択性高く分離する技術が重要となる。その方法として所先生は新規電気パルス法を開発した。剥離面に直接放電し、熱や剥離力の発生を制御する精緻な剥離方法である。マイクロ秒程度のパルスなので必要なエネルギーも少ない。事例としてLiB、太陽光パネル、CFRPへの応用を紹介された。その中でLiBは集電箔に正極活物質が接着剤で塗布されてそれが巻物のように巻かれた構造をとる。従来の粉碎法では選択性良く剥がれないが、電気パルスを集電箔に流すと、ジュール熱で界面の接着剤が失活し、機械的な力も働いて、集電箔と正極活物質がきれいに剥がれた。分離された正極活物質には目立った損傷は見られず、充放電特性も維持した。質疑応答では分離技術を体系化された学問としていき、それを理解してモノづくりを進めるような体制の構築が資源循環社会の実現に重要との認識を示された。

続いて、**守富寛先生（守富環境工学総合研究所・岐阜大）**に「**繊維強化プラスチックの再利用技術**」と題したご講演を頂いた。軽量で高強度な炭素繊維は、航空、風力発電など様々な用途で使用され、生産量は右肩上がりが増している。一方で、作製の際に1/3が廃材となることに加え、航空機の退役廃材も出るため、2030年には2020年の生産量以上の廃材がでることが予測される。炭素繊維は大量のエネルギーを使って作製されるため、焼却はもったいないし、脱炭素社会に向けての制約もある。守富先生は企業と共同で、CFRPから炭素繊維を低エネルギーで取りだせる装置を開発した。一旦灯油等で昇温するとCFRPの樹脂の熱分解ガスが発生するが、これを燃料に使用する仕組みであり、炉を連結することで余った熱も共有できる。11台の炉が連結された年間処理能力2000tの世界最大級の再利用設備を完成させた。この再利用炉のエネルギーコストは8.5MJ/kg-CFと、他の方法と比較しても1桁程度低い。また再利用品の用途開発についても紹介された。再利用品は細かくカットされて回収されることが多いが、これをペレット化し射出成型して用いることや、湿式抄造法でペーパー化する取り組みなどが紹介された。また水素タンクの補強材などに使われる長い炭素繊維を回収し、長さを損なわずに再利用することの他、加工の際に出る粉塵を燃料電池のカーボン剤として利用した例も紹介された。プラズマ利用の可能性についても議論いただき、プラズマの熱の利用や樹脂との親和性を上げる炭素繊維改質への応用の可能性を示唆された。

最後に**南英治先生（京大）**に「**バイオリファイナリー技術創出に向けた低温プラズマの応用**」と題して木質バイオマスのガス化に関するご講演を頂いた。地球上のバイオマスの90%が森林で、光合成の規模としては1年で大気中のCO<sub>2</sub>の10%を固定し、それは世界のエネルギー需要の4~5倍に相当する。木材はセルロース、ヘミセルロース、リグニンからなる。これらを合成ガス（H<sub>2</sub>+CO）化できれば、ガスタービンによる高効率発電やFT法による有用炭化水素への変換が可能である。しかしガス化に困難がある。ガス化時にタール・コー

クが発生して配管を閉塞するためガス化炉を安定稼働できないからである。河本晴雄教授（京大）が中心に見出してきた木質バイオマスの熱分解の反応機構によれば、熱分解一次生成物に対しラジカル連鎖や水素化による安定化を図ればタール・コーク生成よりもガス化を促進できるはずであり、それには水素添加プラズマが良いのではないか。南先生はこの発想で木質成分を赤外線加熱で熱分解し、発生した揮発生成物をプラズマ（誘電体バリア放電）に通過させた。セルロースの場合、固形物の抑制は見られなかったがプラズマ援用によりガス収率増加が確認された。リグニンの場合、熱分解一次生成物がラジカルで直ちに重合するため、熱分解後即時にプラズマ処理を施す必要があるとされている。リグニンの基本芳香族核をモデル分子として使用し、熱源をプラズマだけにして処理するとガス化が促進され、さらに水素添加によって固形物生成が抑制した。本来、ガス化には 600°C 以上の高温が必要だが、プラズマでは高々 100-200°C でガス化反応が進行した。

口頭セッションに引き続き、招待講師の先生方に再度ご登壇いただき、上坂裕之先生を司会とした総合討論が開催された。窒素固定に関して、常温常圧での触媒技術に対してプラズマの優位性に関する議論があり、用途により需要濃度が異なるため目指すスペックが変わってくるといったご意見や、 $N_2$  を直接酸化して  $NO_x$  にすることは触媒反応ではできないため、触媒と競合せず、プラズマの強みを発揮できるというご意見が得られた。また、太陽光パネルから出るシリコン廃材の利用方法に関する議論も行われた。

今回のシンポジウムを通じてプラズマによる分子変換が循環社会に貢献できる技術として非常に発展していることが共有された。また、マテリアル循環の最前線のご紹介から、エネルギー、コストを極力かけない精緻な分離技術の必要性や、再利用材に適した用途開発など課題が共有された。ご講演の中にあつたように、これからは再利用を想定したモノづくりが大切であり、モノづくり側と再利用処理側の相互理解が重要になる。それに加え、応用物理をはじめ科学技術に関わる研究者、技術者が各人のもつ技術、材料が資源循環に貢献する要素にならないかを真剣に考える。このような動きが活発化すれば、資源循環型社会をより早期に構築していけるのではないかと期待される。そのきっかけとして本シンポジウムが少しでも貢献できれば幸甚である。

謝辞 ご多忙の中、ご講演を頂いた講師の先生方、会場ならびにオンラインで聴講頂いた参加者に感謝申し上げます。また、準備の段階からご助言いただいた伊藤昌文先生、石川健治先生をはじめ、プラズマエレクトロニクス分科会幹事の先生方に感謝申し上げます。

（文責 辻享志）