

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－中国共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「吸着-触媒材料-低温プラズマ複合化による VOC 処理技術の開発」
2. 研究期間：令和元年 4 月 1 日～令和 5 年 3 月 31 日
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	永長 久寛	教授	九州大学	研究統括、リ ア ク タ 開 発
研究参加者	北條 元	准教授	九州大学	触媒材料の解 析
研究参加者	Liu Xin	学生	九州大学	触媒材料の開 発
研究参加者	Ding Siyu	学生	九州大学	触媒材料の開 発とプラズマ 反応
研究参加者	Zheng Xuerui	学生	九州大学	低温プラズマ 反応
研究期間中の全参加研究者数			5名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Wang Lian	副教授	中国科学院	研究統括、触媒 反応開発
主たる 共同研究者	Jiang Zhi	副教授	上海交通大学	低温プラズマ 反応解析
研究参加者	Zhang Ye	助教	中国科学院	吸着剤の開発
研究期間中の全参加研究者数			3名	

4. 国際共同研究の概要

大気汚染を原因とした疾病の発現は世界的に喫緊の課題であり、東アジアにおいても揮発性有機化合物（VOC）による空気汚染の防止は、重要な環境問題である。環境基準の厳格化により、固定発生源から排出される低濃度 VOC の処理技術の確立は重要であるが、高効率で処理する決定的な技術が未だ確立されていない。本研究では、九州大学と中国科学院、上海交通大学が連携して、多様な VOC を高効率で処理する低コストの省エネルギー型低温プラズマ-吸着-酸化触媒材料複合システムを開発した。

日本側研究者はオゾン酸化触媒を基軸とした VOC 分解処理技術を開発しており、本研究で触媒材料および低温触媒酸化プロセスをさらに高度化した。沿面放電型反応器で発生するオゾン酸化剤としたベンゼン酸化反応において、構造を制御した多孔質材料に Mn 酸化物を担持することで高効率のベンゼン酸化分解プロセスを構築できることを見出した。また、TiO₂ を基材とした階層構造型触媒材料を開発し、熱や光を駆動力とした触媒酸化プロセスにおける有効性について実証した。さらに、これらを沿面放電型反応器と複合化し、ベンゼン分解効率などの基礎的データを取得した。

中国側研究者は、放電場におけるベンゼンの分解プロセスについて、質量分析法および量子化学計算について詳細に追跡した。また、Co-Ni 系複合酸化物ナノシートを低温プラズマに組み合わせることで VOC 分解効率が向上すること、Co 系複合酸化物の格子欠陥サイ

トを制御することで芳香族炭化水素化合物を効率良く酸化分解できることを明らかにした。これらの成果は高い VOC 除去・完全無害化特性を示す実用的なシステムの開発に有用な知見であり、国際的な産学連携の構築により社会実装を目指す。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

本研究は、九州大学と中国科学院、上海交通大学が連携して低温プラズマ技術を基盤とした次世代型の高効率揮発性有機化合物（VOCs）分解除去技術の開発と高度化を行った。放電場で発生するオゾンをも有効利用するためのオゾン酸化分解触媒、短寿命型の活性酸素種をも有効利用するための吸着剤、排熱を利用するための低温作動型酸化触媒を開発し、これらを低温プラズマと複合化した。

日本側はオゾン酸化用触媒としてゼオライト、マイクロ細孔材料を担体とした酸化マンガン系触媒を開発するとともに、VOC を効率良く吸着する炭素材料や高表面積型酸化物材料を調製し、これらを低温プラズマリアクタと複合化した。一方、中国側は金属酸化物・複合酸化物触媒の VOC 酸化分解特性について精査するとともに VOC 分解反応過程について追跡した。以上の検討に基づいて、各種材料の機能を最大限に発揮する低温プラズマリアクタを開発した。

沿面放電型反応器において、放電場に触媒を装填することにより **One stage** 型リアクタを構築した。階層構造を有する Pt/TiO₂ 触媒を開発した。同触媒は加熱条件下でベンゼン酸化反応において高い酸化活性を示しており、放電場で発生する排熱を活用して VOC 酸化を促進することがわかった。

また、沿面放電型反応器の後段に触媒を装填することにより **Two stage** 型リアクタを開発した。低温プラズマ作動条件で高い酸化活性を示す触媒プロセスとして、沿面放電により発生するオゾンをも酸化剤とした触媒酸化法（オゾン触媒酸化法）が有効であり、この反応に有効な触媒としてゼオライト、メソポーラスシリカ系担体に酸化マンガンをも担持した触媒調製をした。低温プラズマを吸着材、触媒材料と複合化し、電極と誘電体の構造や配置、ギャップを最適化することでこれらの特性を制御した。オゾン酸化触媒、VOC 吸着材および階層制御型機能-構造材料の配置を適宜調整することで最も VOC 分解効率が向上する構造を設計・開発した。

5-2 国際共同研究による相乗効果

国際学会に参画し、ミーティングを開催することにより九州大学、中国科学院生態環境研究センター、上海交通大学の 3 者による国際連携を強化した。COVID-19 による国際交流が抑制される中でもオンラインミーティングやメール交換により頻繁に連絡を取り合い、各研究者が強みとする技術を集約することで低温プラズマ-触媒複合技術の研究を推進し、国際共著論文 5 報を含む論文 12 報を発表した。研究終了後においても引き続き強固な連携関係を維持することを合意した。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

本研究課題の推進により、**JST A-STEP**(研究成果最適展開支援プログラム)の研究プロジェクトにつながり、国内産業界との連携体制を構築した。高効率の VOC 処理技術を確立し、産業界に技術移転することで中国環境ビジネス市場への展開が見込まれる。中国科学院、上海交通大学との連携強化により、九州大学が推進する教育事業にも貢献することが予想される。本研究プロジェクトに参画した若手研究者が博士学位を取得するとともに、中国での大学教育職に就いており、さらなる国際交流に展開できる。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan—China Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Research on adsorption-catalysis-nonthermal plasma for VOCs removal at low temperature」
2. Research period : April 1 2019 ~ March 31 2023
3. Main participants :
Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Hisahiro Einaga	Professor	Kyushu University	Research management
Collaborator	Hajime Hojo	Associate professor	Kyushu University	Catalyst characterization
Collaborator	Xin Liu	Student	Kyushu University	Catalyst preparation
Collaborator	Siyu Ding	Student	Kyushu University	Catalytic reaction
Collaborator	Xuerui Zheng	Student	Kyushu University	Nonthermal reaction
Total number of participants throughout the research period:				5

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Lian Wang	Associate professor	Chinese Academy of Sciences	Research management, catalyst design
Co-PI	Zhi Jiang	Associate professor	Shanghai Jiao-Tong University	Nonthermal plasma
Collaborator	Ye Zhang	Assistant professor	Chinese Academy of Sciences	Adsorbent
Total number of participants throughout the research period:				3

4. Summary of the international joint research

The emergence of diseases caused by air pollution is a pressing issue worldwide, and preventing air pollution by volatile organic compounds (VOCs) is an important environmental issue in East Asia. Establishing treatment technology for low-concentration VOCs emitted from fixed sources is important. Kyushu University, the Chinese Academy of Sciences, and Shanghai Jiao Tong University collaborated to develop a low-cost, energy-saving, low-temperature plasma-adsorption-oxidation catalyst material composite system for the highly efficient treatment of various VOCs.

Japanese researchers have developed VOC treatment technology based on catalytic ozonation, and the low-temperature catalytic oxidation process was further upgraded. In the benzene oxidation using ozone generated in a discharge reactor, a highly efficient oxidation process could be developed using Mn oxides supported on porous materials with a controlled structure. We also developed hierarchically structured TiO₂ catalysts, demonstrating their effectiveness in the catalytic process driven by heat and light. Furthermore, these materials were combined with a creepage discharge reactor, and basic data such as benzene decomposition efficiency were obtained.

The Chinese researchers detailed the benzene decomposition process in the discharge

field using mass spectrometry and quantum chemical calculations. They also found that the VOC decomposition efficiency can be improved by combining Co-Ni composite oxide nanosheets with low-temperature plasma and that aromatic hydrocarbon compounds can be efficiently oxidized and decomposed by controlling the lattice defect sites of the Co-based composite oxide. These results are useful knowledge for developing practical systems that exhibit high VOC removal and complete detoxification characteristics, and we aim to implement them in society by establishing international industry-academia collaboration.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

In this study, Kyushu University, the Chinese Academy of Sciences, and Shanghai Jiao Tong University collaborated to develop a highly efficient VOC removal process based on low-temperature plasma technology. An ozone oxidation and decomposition catalyst for the effective use of ozone generated in the discharge field, an adsorbent for the effective use of short-lived reactive oxygen species, and a low-temperature oxidation catalyst for the use of waste heat were developed, and these were combined with low-temperature plasma.

The Japanese side developed manganese oxide on zeolite and microporous materials for ozone oxidation and combined these with low-temperature plasma reactors. The Chinese side examined the VOC oxidation properties of metal oxide catalysts.

In a discharge reactor, a one-stage reactor was constructed by loading catalysts in the discharge field. A Pt/TiO₂ catalyst with a hierarchical structure was developed. The catalyst showed high oxidation activity in the benzene oxidation reaction under heated conditions, and it was found that VOC oxidation was promoted by utilizing the waste heat generated in the discharge field. A two-stage reactor was also developed by loading the catalyst in the latter part of the discharge reactor. We prepared a catalyst with manganese oxide supported on zeolite and mesoporous silica supports as an effective catalyst for this reaction. Low-temperature plasma was combined with adsorbent and catalyst materials, and these properties were controlled by optimizing the structure, arrangement, and gap of electrodes and dielectrics. The structure with the highest VOC degradation efficiency was designed and developed by adjusting the arrangement of the ozone oxidation catalyst, VOC adsorbent, and hierarchically controlled function-structure materials accordingly.

5-2 Synergistic effects of the joint research

We strengthened international collaboration among Kyushu University, the Center for Ecological and Environmental Research of the Chinese Academy of Sciences, and Shanghai Jiao Tong University by participating in international conferences and holding meetings. Even though COVID-19 curtailed international exchanges, we maintained frequent contact through online meetings and e-mail exchanges. Even though international exchanges through COVID-19 were curtailed, we promoted research on low-temperature plasma-catalyst composite technology through frequent communication via online meetings and e-mail exchanges and published 12 papers, including 5 international co-authored papers. The researchers agreed to maintain a strong collaborative relationship after the completion of the research.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

The promotion of this research project has led to a JST A-STEP research project and established a collaboration system with domestic industry. Developing highly efficient VOC treatment technology and technology transfer to the industry is expected to expand into the Chinese environmental business market. Strengthened collaboration with the Chinese Academy of Sciences and Shanghai Jiao Tong University is also expected to contribute to the educational projects promoted by Kyushu University. Young researchers who participated in this research project have obtained doctoral degrees and university teaching positions in China, which can be developed into international exchange.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) 発表件数 : 計 5 件

・査読有り : 発表件数 : 計 5 件

1. Yi Zhang, Jin Shi, Wenjian Fang, Mingxia Chen, Zhixiang Zhang, Zhi Jiang, Wenfeng Shangguan, Hisahiro Einaga, Simultaneous catalytic elimination of formaldehyde and ozone over one-dimensional rod-like manganese dioxide at ambient temperature. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019 July; 94(7):2305-2317.
2. H. Guo, Z. Zhang, Z. Jiang, M. Chen, H. Einaga, W. Shangguan, "Catalytic activity of porous manganese oxides for benzene oxidation improved via citric acid solution combustion synthesis", *Journal of Environmental Sciences*, 98, 196-204 (2020).
3. H. Guo, Y. Li, Z. Jiang, Z. Zhang, M. Chen, H. Einaga, W. Shangguan, "Effective low-temperature catalytic abatement of benzene over porous Mn-Ni composite oxides synthesized via oxalate route by the oxalate route", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95, 1008-1015 (2020).
4. Y. Ma, L. Wang, J. Ma, F. Liu, H. Einaga, H. He, "Improved and reduced performance of Cu- and Ni-substituted Co_3O_4 catalysts with varying $\text{Co}_{\text{Oh}}/\text{Co}_{\text{Td}}$ and $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ratios for the complete catalytic oxidation of VOCs", *Environmental Science & Technology*, 56, 9751-9761 (2022).
5. Z. Jiang, D. Fang, Y. Liang, Y. He, H. Einaga, W. Shangguan, "Catalytic degradation of benzene over non-thermal plasma coupled Co-Ni binary metal oxide nanosheet catalysts", *Journal of Environmental Sciences*, 132, 1-11 (2023).

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文) : 発表件数 : 計 7 件

・査読有り : 発表件数 : 計 7 件

1. S. Hamada, H. Hojo, H. Einaga, "Effect of catalyst composition and reactor configuration on benzene oxidation with a nonthermal plasma-catalyst combined reactor", *Catalysis Today*, 332, 144-152 (2019).
2. X Liu, Y. Zhang, S. Matsushima, H. Hojo, H. Einaga, "Photocatalytic oxidation process for treatment of gas phase benzene using Ti^{3+} self-doped TiO_2 microsphere with sea urchin-like structure", *Chemical Engineering Journal*, 402, 126220 (2020).
3. X. Liu, S. Ding, S. Shigenobu, H. Hojo, H. Einaga, "Catalyst design of Pt/ TiO_2 microsphere for benzene oxidation under microwave irradiation", *Catalysis Today*, 376: 285-291 (2021).
4. S. Ding, C. Zhu, H. Hojo, H. Einaga, "Enhanced catalytic performance of spinel-type Cu-Mn oxides for benzene oxidation under microwave irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127523 (2022).
5. S. Ding, H. Hojo, H. Einaga, "Microwave-assisted removal of benzene with high efficiency on cobalt modified copper-manganese spinel oxides", *J. Environmental Chemical Engineering*, 10, 108212 (2022).
6. S. Ding, C. Zhu, H. Hojo, H. Einaga, "Effect of Cobalt Substitution into Copper-Manganese Oxides on Enhanced Benzene Oxidation Activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 323, 122099 (2023).
7. H. Hojo, Y. Inohara, R. Ichitsubo, H. Einaga, "Catalytic properties of LaNiO_3 and Mn-modified LaNiO_3 catalysts for oxidation of CO and benzene", *Catalysis Today*, 410, 127-134 (2023).

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件

*その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計 0 件

*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 1 件

永長久寛、「オゾンを酸化剤とした触媒酸化技術の原理と応用」、フジコー技報「創る」、27, pp.17-21 (2019).

2. 学会発表

*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件（うち招待講演：0 件）

*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 9 件（うち招待講演：5 件）

*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件

*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 2 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

該当なし

4. 研究交流の実績（主要な実績）

1) 2019年11月6日～9日に中国、江蘇省、Yancheng で開催された国際会議（The 9th East Asia Joint Symposium on Environmental Catalysis and Eco-materials）に王蓮（Wang Lian）中国科学院 副教授、江治（Jiang Zhi）上海交通大学 副教授、張燕（Zhang Ye）中国科学院助教、永長および九州大学博士課程学生 2 名が参加した。なお、この際には上海交通大学 上官文峰 教授、中南大学 劉 恢 副教授（当時、現教授）など、上海交通大学と九州大学にゆかりのある研究者が参加した。

2) 合同ミーティング：同上の国際会議期間中に Wang Lian 副教授、Jiang Zhi 副教授、Zhang 助教、永長が参加し、Joint meeting を開催した。研究に関する進捗状況を報告するとともに、情報交換を行った。

3) 2020年1月14日-16日に永長が中国科学院生態環境研究センターを訪問した。Wang Lian 副教授、He Hong 教授、Zhang Chanbin 副教授が参加し、研究成果について報告するとともに、研究計画について打ち合わせを行った。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0 件

6. 受賞・新聞報道等

7. その他