

窒素ガスと電気から肥料をつくるプラズマ窒素固定技術

九州大学プラズマナノ界面工学センター

教授 古閑 一憲

雷：自然界のプラズマ。別名「稲妻」

雷は農耕文化と強いつながりを持つ。

昭和 4 5 年 5 月 8 日生 (52歳) 出身地 熊本
平成 6 年 3 月 九州大学 理学部 物理学科 卒業
平成 8 年 3 月 九州大学 総合理工学研究科
高エネルギー物質科学専攻 修士課程修了
平成 1 1 年 3 月 九州大学 総合理工学研究科
高エネルギー物質科学専攻 後期課程修了 博士 (理学) 取得

平成 1 1 年 4 月 九州大学 システム情報科学研究科
電子デバイス工学専攻 助手
平成 2 1 年 1 2 月 九州大学 システム情報科学研究所
情報エレクトロニクス部門 准教授
平成 2 3 年 1 0 月 ドイツ、ルール大学ボッフム 訪問研究員 (翌年 9 月まで)

大学院時代：対象 負イオンプラズマ (3 成分)

イオンシース不安定性

就職から現在まで：対象 反応性プラズマ (多成分)

プラズマ生成ナノ粒子の成長・輸送制御

第3世代太陽電池実現へのマイルストーン

世界最高性能の薄膜太陽電池作製に成功

プラズマ植物成長促進

発芽から収穫までの一貫したプラズマ照射効果を定量的に確認

プラズマ触媒反応場

1. プラズマの特長

低温プラズマは人類の技術社会を支える打出の小槌

従来：低圧低温プラズマ：半導体プロセスの重要プロセス

近年の大気圧低温プラズマ生成技術の進化により
プラズマの生体応用が急速に発展



特長①非平衡性

室温で高い化学反応性

$$T_{\text{gas}} \sim \text{R.T.}$$

$$T_{\text{electron}} \sim \text{数eV}$$

電子衝突による解離反応

特長②シナジー効果

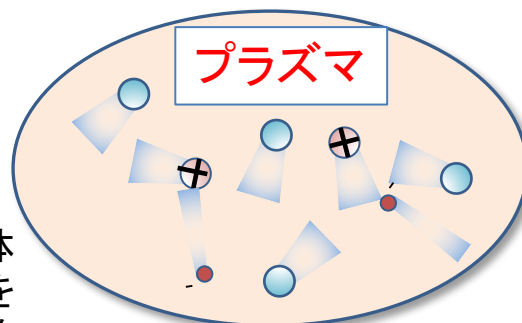
2つの要素で特異的な効果発揮

例) 反応性イオンエッチング

集積回路の高性能化を牽引。

血漿 ≠

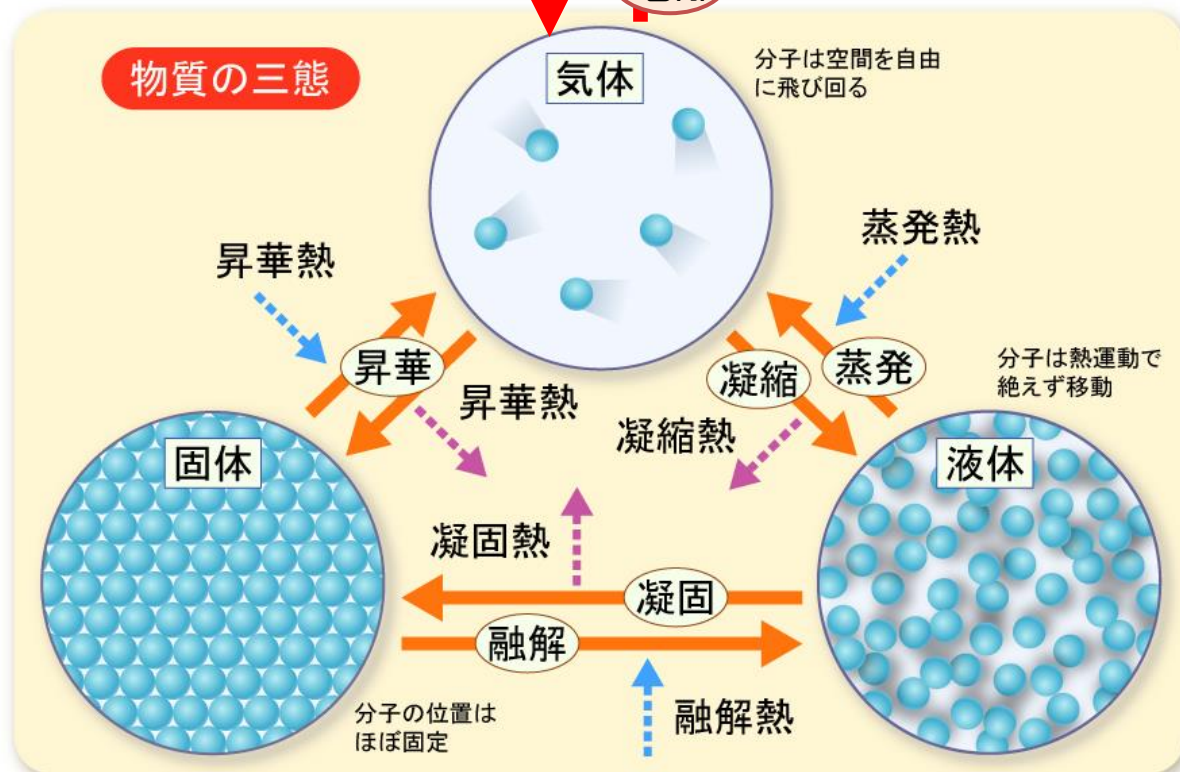
血液の50%を占める液体部分。出血を止める働きを持つフィブリノーゲンなどを含む。



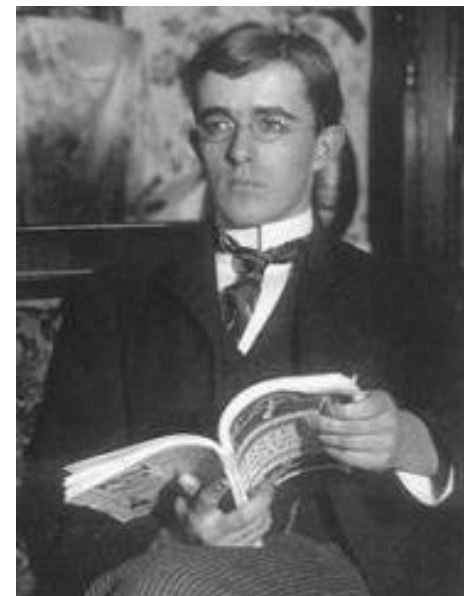
気体原子・分子がエネルギーを得て電離（イオン化）、気相中に電子、イオンと中性原子分子が共存する状態。

再結合
電離

物質の三態

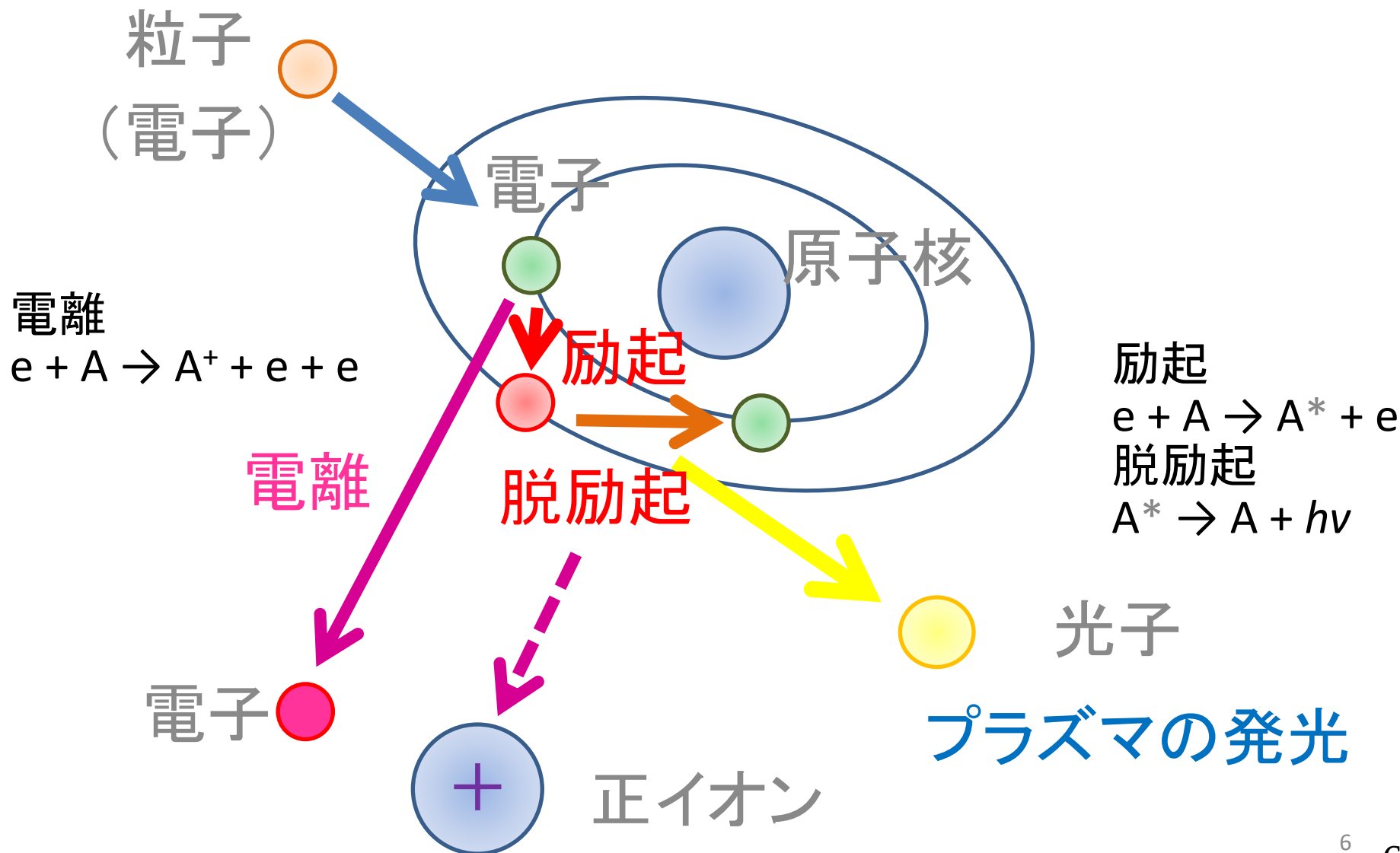


Irving Langmuirが1923年にプラズマと命名

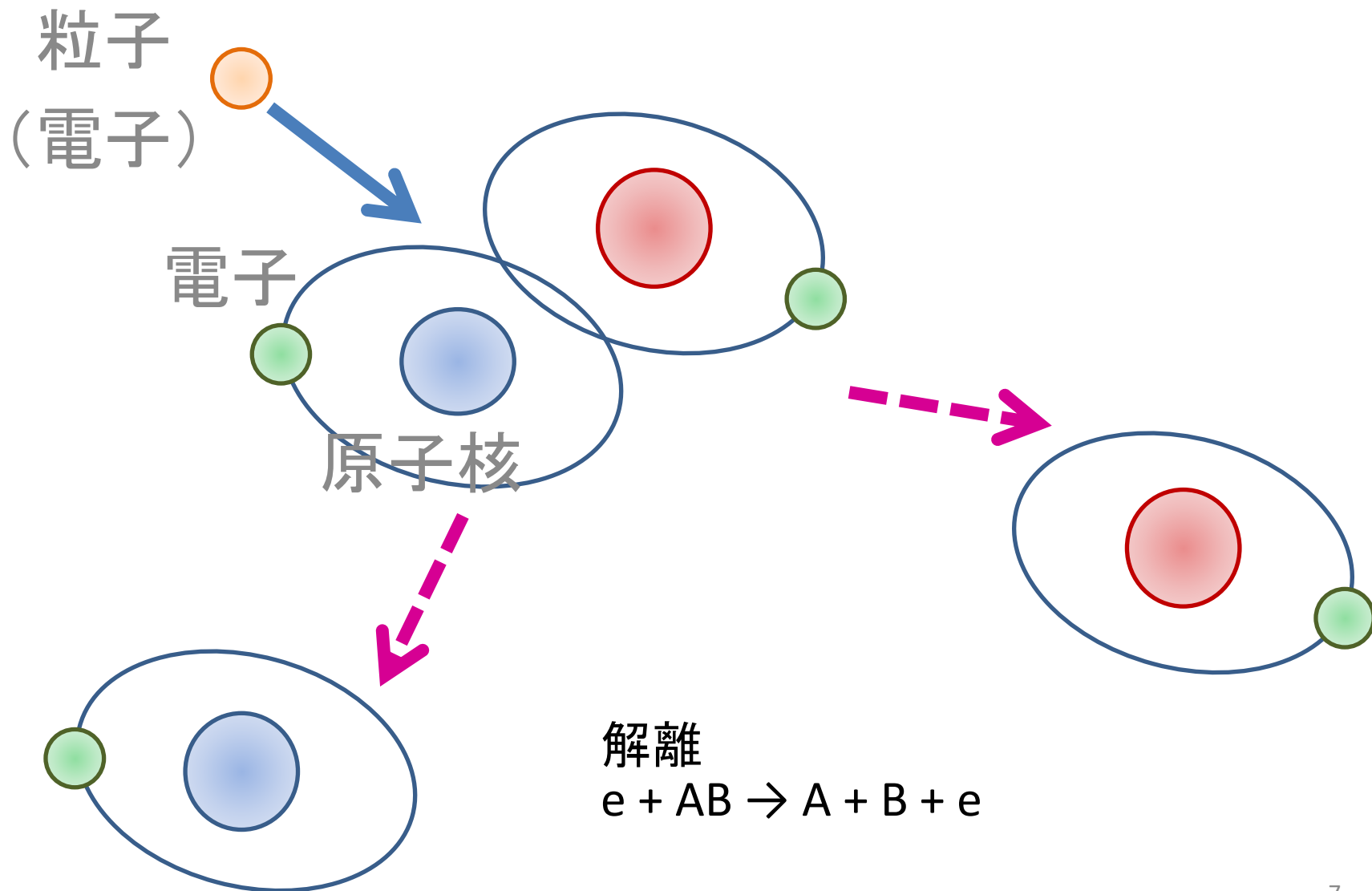


1932年 ノーベル化学賞
界面化学の分野への貢献
民間 (GE社) 研究者初

プラズマ生成に関わる過程①: 電離、励起



プラズマ生成に関わる過程②：解離



プラズマ中の化学反応で種々の活性種が生成する。

活性窒素

二酸化窒素



亜硝酸



亜酸化窒素



酸化還元反応を行う

少量なら薬、多量となると毒

広義の活性酸素

フリーラジカル

一酸化窒素



酸素



アルコキシルラジカル



ヒドロペルオキシラジカル



ペルオキシラジカル



脂質ラジカル



オゾン



狭義の活性酸素

ヒドロキシルラジカル



スーパーオキシドイオン



過酸化水素



一重項酸素



次亜塩素酸



ペルオキシナイトライト

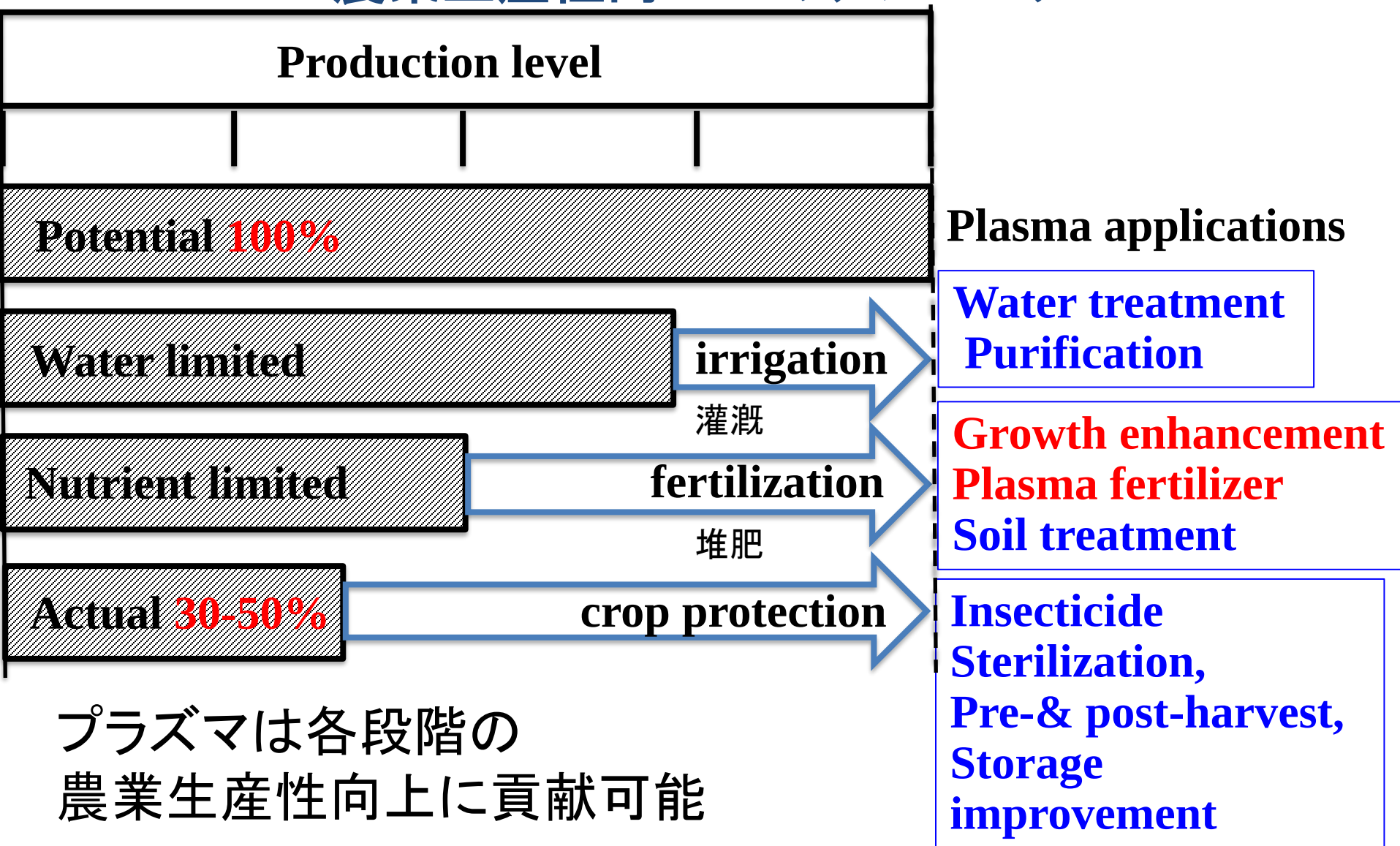


脂質ヒドロペルオキシド



2. プラズマを用いた窒素固定

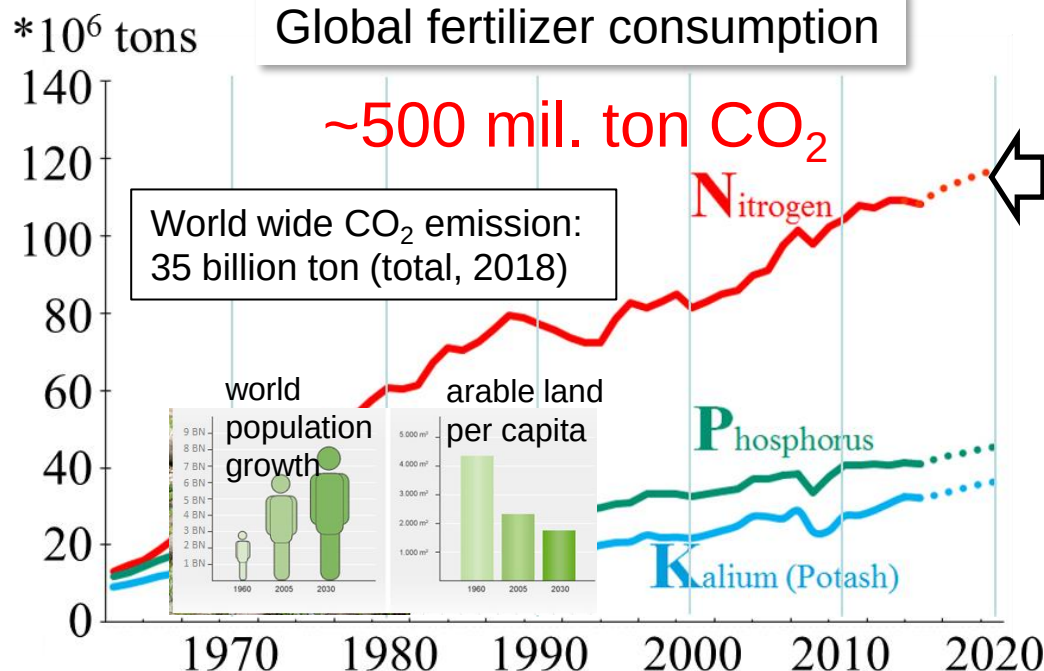
農業生産性向上へのアプローチ



環境にやさしく、低コストな窒素固定法が 求められています

Use of fertilizer increases
to increase crop yields.

Global fertilizer consumption



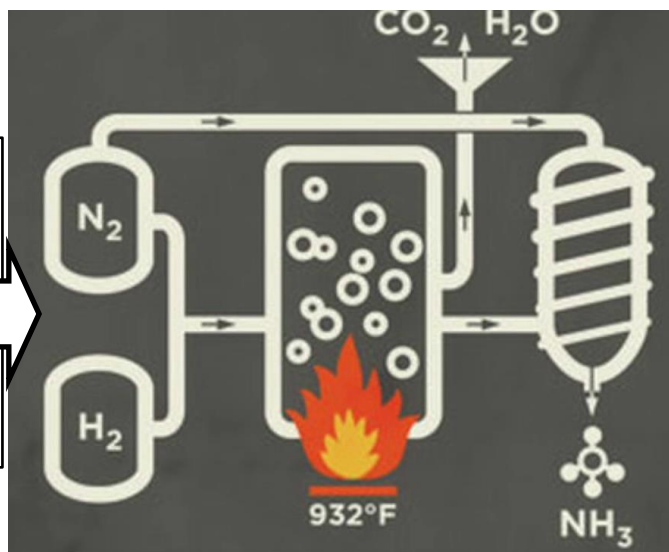
Greenhouse gas (GHG) emission

Products	g CO ₂ per kg N
NH ₃	1887.4
HNO ₃	7211.2
N ₂ H ₄ O ₃ (AN)	6198.9
NH ₄ NO ₃ +CaCO ₃ *MgCO ₃ (CAN)	7395.8

S. Woods et al., A review of greenhouse gas emission factor for fertilizer production, IEA Bioenergy Task vol. 38 (2004).

2. 技術シーズ／従来技術(ハーバーボッシュ法)との比較

Conventional tech.:
Haber-Bosch process

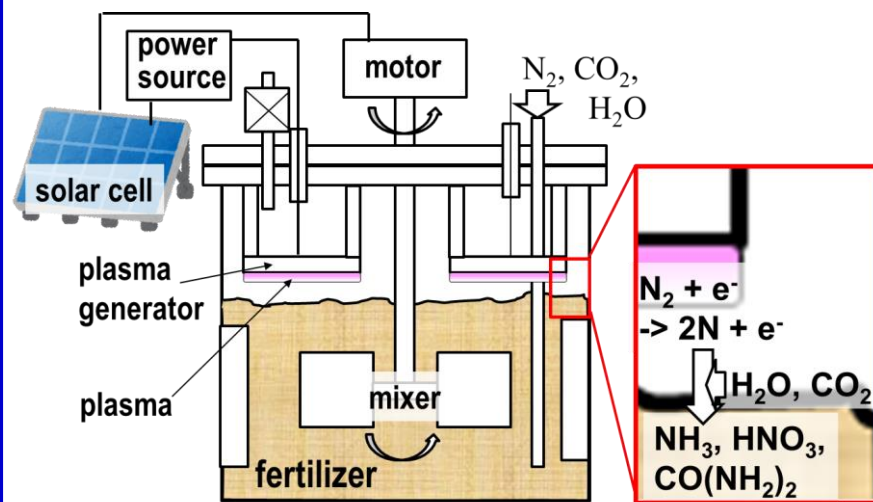


<https://hb-process.weebly.com/>

Disadvantages:

1. Uses of CH₄.
2. Uses of fossil fuel.
3. Greenhouse gas (GHG) emission.

Our solution:
Plasma process

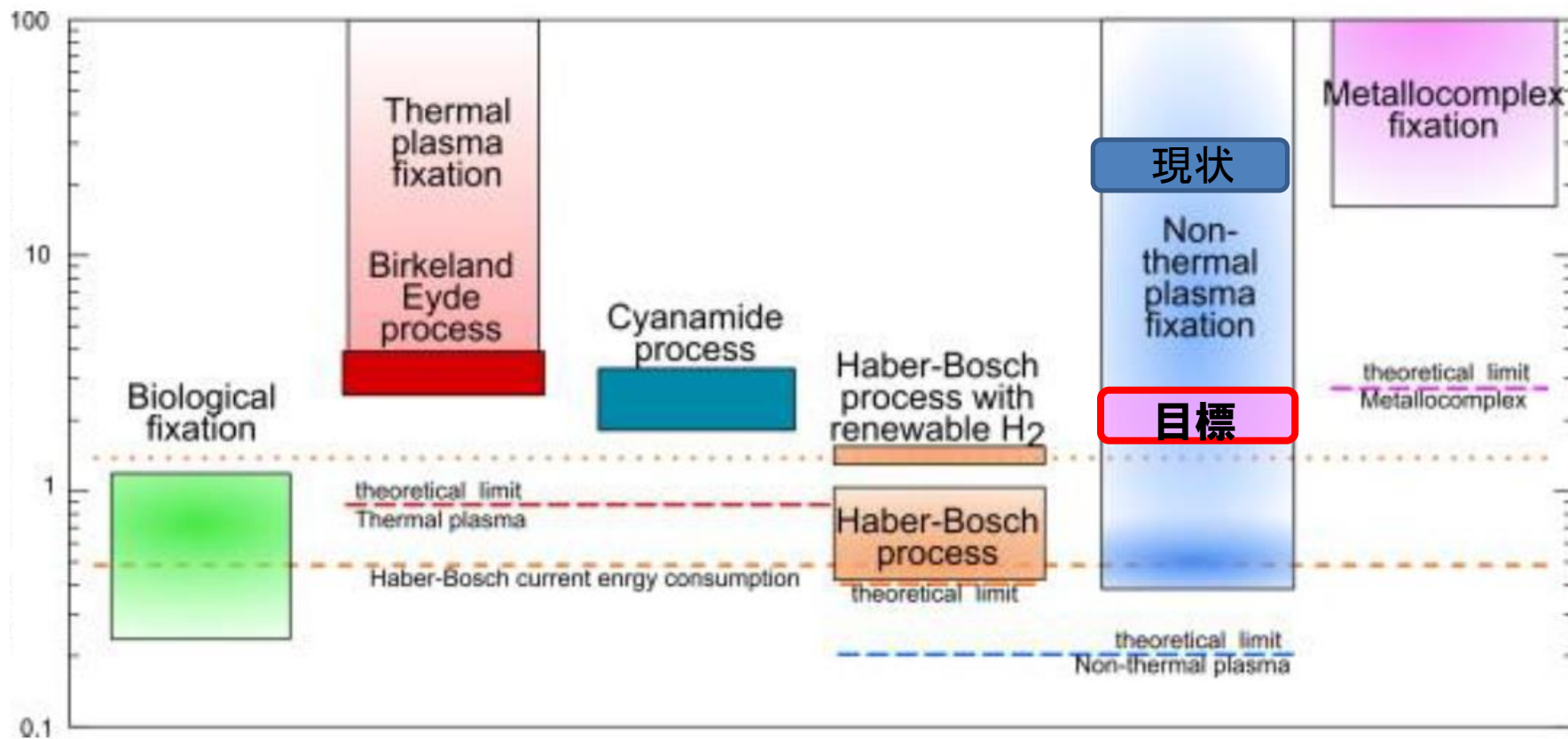


Advantages:

1. Only N₂ and water.
2. Uses of electricity.
3. Quite low GHG emission.

プラズマは高いポテンシャルを持つ技術。

窒素固定のエネルギー消費 (MJ/mol)

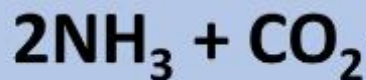
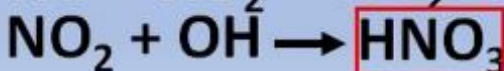
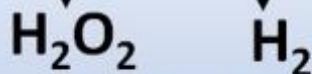
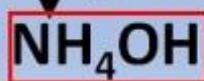
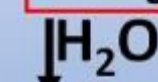
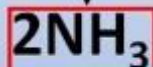
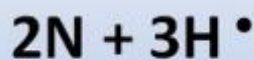
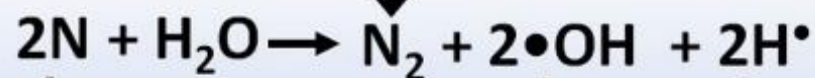


現状

目標

S. Li et al., Processes 6 (2018) 248.

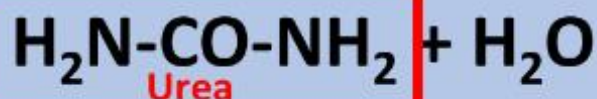
技術シーズ／鍵となる化学反応



Ammonium carbonate



water
beneath
manure



Urea

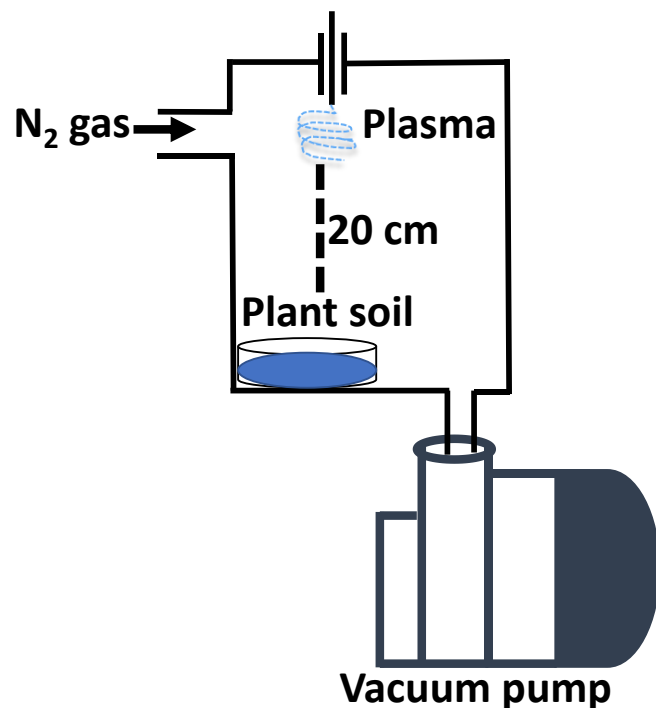
- プラズマ中高エネルギー電子による N_2 の衝突解離を利用。
- 肥料中 H_2O と溶存 CO_2 との反応により窒素・炭素固定。
- **予備実験：プラズマ照射による窒素固定を確認。**

(Greiss reagent)

	NO_2^-	NO_3^-
control	12 uM	213 uM
Low pressure plasma 3min	33 uM (21uM)	270 uM (57uM)
Atmospheric air plasma 9 min	18 uM (6 uM)	327 uM (114uM)

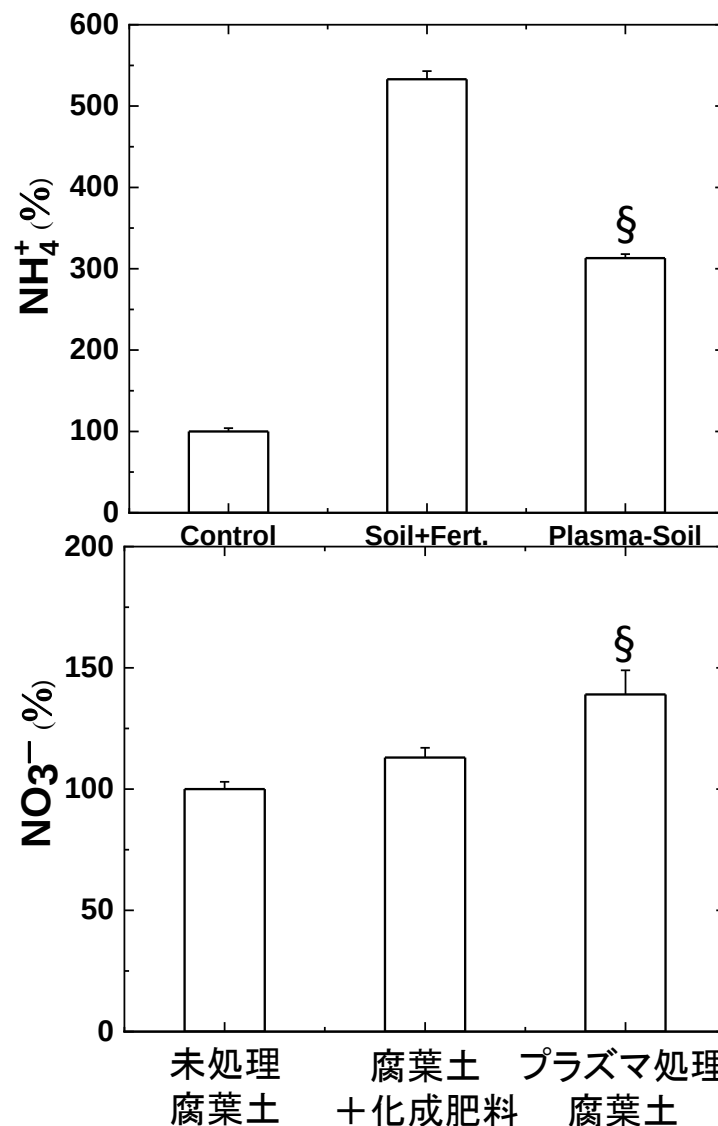
試験的評価において、 プラズマを用いた 窒素固定を確認

アンモニア、硝酸ともに検出。



条件等

99 % N₂ + 1% Air, 200 Pa, 3 min



Schematic representation of plasma treated soil effect

After 2 days of imbibition Radish
Sprouts

Control

Fertilizer-0.5 gm

Plasma treatment for 3min



After 3 days of imbibition Tomato

Control

Fertilizer-0.5 gm

Plasma treatment for 3min



実用化に向けた課題

- 現在、低エネルギー消費 (2MJ/mol) 実現に向けたプラズマ源開発が課題。
- 今後、窒素固定エネルギー消費について、放電方式を含め実験データを取得し、適用していく場合の条件設定を行っていく。

企業への期待

- 窒素固定の鍵となるプラズマ源（電極・電源）製作についての技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、窒素固定技術を用いる農業事業体、肥料メーカーなど、農業分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

知財1

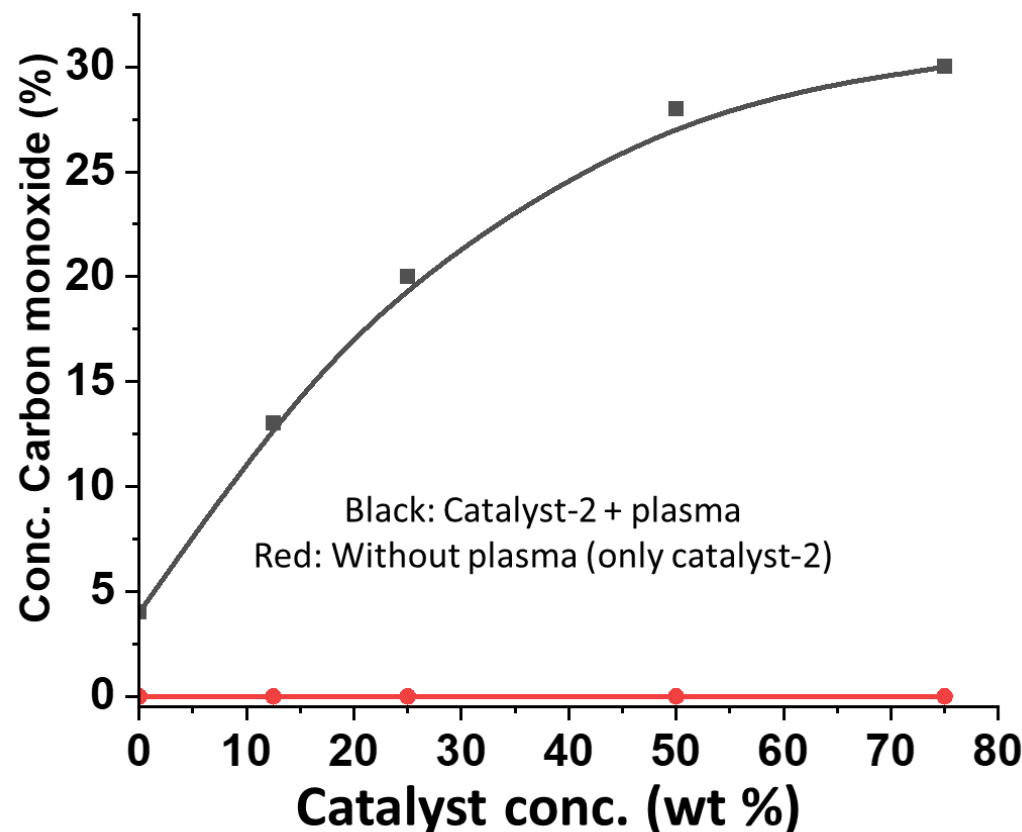
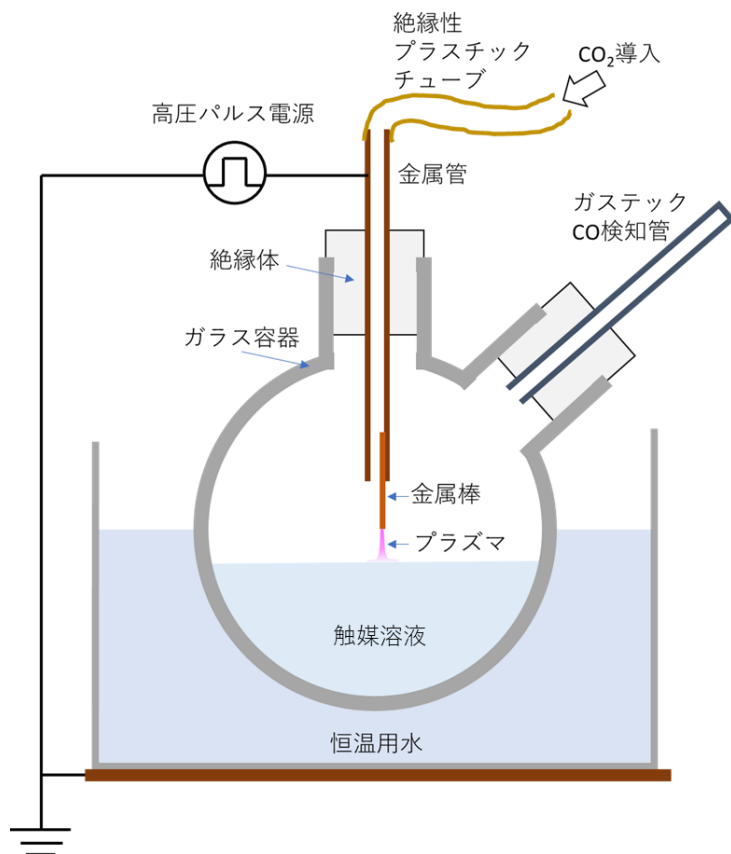
- 発明の名称 : 有機質肥料の製造方法、植物の栽培方法、
土壌の改良方法、及び有機質肥料の製造装置
- 出願番号 : PCT/JP2021/038171
- 出願人 : 九州大学
- 発明者 : パンカジ・アタリ、古閑一憲、他

知財2

- 発明の名称 : 一酸化炭素を含む合成ガスの製造方法および製造装置
- 出願番号 : 特願2022-039792
- 出願人 : 九州大学
- 発明者 : パンカジ・アタリ、古閑一憲、他

発展的成果(知財2): プラズマと触媒溶液を用いた高効率CO₂変換

プラズマと触媒溶液を併用することで、
従来にない低エネルギー消費でCO₂からCOを生成することに成功。
(従来のプラズマ触媒法：25kJ/L[1]、本技術：1kJ/L以下)



お問い合わせ先

**国立大学法人九州大学
オープンイノベーションプラットフォーム
サイエンスドリブンチーム**

Tel: 092-802-5137

Fax: 092-802-5145

Email: transfer@airimaq.kyushu-u.ac.jp

以上、ご清聴ありがとうございました。