

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	非平衡プラズマ触媒による非熱的CO2転換の基礎研究
Title(English)	
著者(和文)	齋藤敦史
Author(English)	Atsushi Saito
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12118号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野崎 智洋,平田 敦,伏信 一慶,齋藤 卓志,赤坂 大樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12118号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	機械系 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	齋藤敦史		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	野崎智洋
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「非平衡プラズマ触媒による非熱的 CO₂ 転換の基礎研究」と題し、CO₂ の有価物への転換に向けたプラズマ触媒プロセスにおける反応機構解明を目的としたものであり、全 5 章からなる。

第 1 章「緒言」では、本論文で対象とした CO₂ 削減に対する世界状況および国内製造業 (素材メーカー) の対応状況について示し、CO₂ の有価物への転換プロセスについて説明する。その中で、プラズマを用いた非熱プロセスおよび再生可能エネルギー利用の意義について述べたうえで、高効率な CO₂ 転換の実現を目指した表面反応の解明が研究目的であることを説明している。

CO₂ の有価物への転換は、熱反応による触媒プロセスが検討されているが、高温反応場を必要とすることから、カーボンリサイクルの観点では難しい状況である。その他の方法として、電気化学的なアプローチ、光化学的なアプローチが検討されているが、プラズマと触媒を組み合わせたプラズマ触媒は、プラズマの電子で分子を予め励起する反応プロセスであり、活性化エネルギーを低減することで反応を促進することが特徴である。再生可能エネルギーを直接利用できることも特徴であり、カーボンリサイクルに貢献できる環境調和型プロセスである。しかし、現象が複雑で触媒設計やプロセス条件設定に明確な指針が無く、手探りで開発が進められている。本研究では、プラズマを照射した状態で触媒反応を分析する *in situ* 分光法を適用し、プラズマ特有の反応によって生成される吸着種を同定すること、その結果に基づき反応経路を検証し、プラズマ触媒反応機構の解明を目的としている。

第 2 章「*In situ* Raman 分光分析による CO₂/CH₄ の表面反応解析」では、Cu/ZnO を用いて、CO₂ と CH₄ から有価物を生成する反応に *in situ* Raman 分析を適用し、反応中間体の帰属および反応機構の解明を行った。

CH₄ に含まれる水素を用いて CO₂ を CH₃OH に転換する反応をモデル反応としてプラズマ触媒反応機構を検証した。CO₂ から CH₃OH に転換する場合の代表的な触媒として Cu/ZnO を用いた。また、プラズマにより励起された副生成物 (H₂, H₂O) の影響も含めて反応機構を調べた。プラズマを作用させたときに CH₃COO が吸着種として生成することがわかった。また、CH₃COO に励起した H₂O を作用させると C₂H₅OH の中間体である CH₃CHO の生成が促進されることを明らかにした。反応経路として、振動励起 CH₄ が Cu へ CH₃ として吸着してから振動励起 CO₂ と直接反応する経路 (E-R 機構) を同定できた。CH₃COO から CH₃CHO への還元反応は吸着 H によるものであり、吸着種同士の反応により生成していることがわかった (L-H 機構)。CO₂ の水素化において、プラズマ特有の反応機構 (E-R 機構) を同定するとともに、担体物質である ZnO において多様な吸着種が生成され、プラズマ触媒反応に特徴的な影響を及ぼしていることを明らかにした。

第 3 章「*In situ* TIR 分光分析による CO₂ の水素化反応解析」では、プラズマ照射中の *in situ* 赤外吸収分光分析を適用して反応機構解明を行った。

第 2 章で得られた結果から、Cu/ZnO 上での CO₂ の転換において、ZnO の表面反応のほうが Cu の表面反応よりも多岐にわたるため重要であり、プラズマが作用している場で吸着種の生成に影響を与えていることが明らかとなった。第 3 章では、CO₂ と H の反応に着目し基礎反応を明らかにするため、ZnO 単体だけを用い、さらに CH₄ の代わりに CO₂/H₂ を対象に解析を行った。

プラズマによって励起された H₂ により、ZnO 表面にダングリングボンドが形成され、H を吸着する活性サイトを与えていることを明らかにした。また、プラズマを作用させたときに限り、CO₃²⁻、HCOO、HCO、H₂CO が生成されることを明らかにした。HCOO、HCO、H₂CO はプラズマを停止させた後の Ar 雰囲気でも増加したことから、吸着種同士の表面反応も混在していることが示唆された。この検証により、金属担持触媒の担体物質である ZnO 上での種々の反応が明らかとなり、プラズマ触媒において担体効果を加味した触媒設計が極めて重要であることがわかった。

第 4 章「DFT による反応経路解析」では、第 2 章、第 3 章で行った吸着種の振動分光分析では得られない吸着エネルギー、反応エネルギーを DFT 計算によりまとめ、反応機構についてより詳細な検討を行った。第 2 章、第 3 章の実験から同定した吸着種に加え CO₂ 還元における炭素の酸化数に応じた取りうる化学種を考慮して DFT 計算を行った。ここでは励起種の影響は含めていない。

CO の吸着エネルギーは約 56 kJ/mol と小さく、離脱しやすいため表面反応に寄与しないことがわかり、実験と同様の結果となった。HCOO, CH₃COO から生成される H₂CO や CH₃CHO の吸着エネルギーは約 100 kJ/mol と推定された。極端に吸着しやすい構造ではないものの、実験で同定できたのは、プラズマ照射中の *in situ* 計測であったためである。さらに、CO₂ と ZnO に吸着した H の直接反応による HCOO 生成では、C と H の結合の後に、単座配位を経て二座配位に構造変化する経路を取りうることがわかった。これは、第 3 章で示した振動励起 CO₂ と ZnO 吸着 H の反応機構を支持している。また、炭素数 C1 (C₁H_xO_y) の反応エネルギー解析の結果、HCO を中間体とする HCOO から H₂CO への反応経路が同定でき、これは熱反応では得られない反応であることが示された。これらの DFT 解析の援用により、実験で観察した種々の吸着種の反応経路に関して有望な候補を明示できた。

第 5 章「結言」では、プラズマ照射中の *in situ* 分光計測によりわかったプラズマ触媒の反応機構をまとめた。本研究により、プラズマ触媒に使用する触媒の設計やプロセス条件の指針を提言できる知見が得られた。また、再生可能エネルギーを最大限に生かした CO₂ の有価物への変換プロセスにおけるプラズマ触媒の可能性を示した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	機械	系
Department of, Graduate major in	エネルギー	コース
学生氏名：	齋藤 敦史	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	野崎 智洋	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：		
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This paper is "Basic research on non-thermal CO₂ conversion by non-equilibrium plasma catalyst", and the purpose is to elucidate the reaction mechanism in the plasma catalyst process for conversion of CO₂ into valuable resources.

Chapter 1, "Introduction," shows the global situation for CO₂ reduction and the response situation of domestic manufacturing industries (material manufacturers), and explains the process of converting CO₂ into valuable resources. I described the significance of non-thermal processes using plasma and the use of renewable energy, and explained that the research purpose is to elucidate the surface reaction aiming at the realization of highly efficient CO₂ conversion.

In Chapter 2, "Surface reaction Analysis of CO₂ / CH₄ by *in situ* Raman spectroscopy", *in situ* Raman analysis is applied to the reaction of producing valuable resources from CO₂ and CH₄ in the plasma catalyst process, and the attribution and reaction of reaction intermediates are applied.

In Chapter 3, "Analysis of CO₂ hydrogenation reaction by *in situ* TIR spectroscopy", the reaction mechanism was elucidated by applying in situ infrared absorption spectroscopy during plasma irradiation in the plasma catalyst process.

In Chapter 4, "Reaction path analysis by DFT," the adsorption energy and reaction energy that cannot be obtained by the vibration spectroscopic analysis of the adsorbed species performed in Chapters 2 and 3 are summarized by DFT calculation, and the reaction mechanism is examined in more detail.

In Chapter 5, "Conclusion", the reaction mechanism of the plasma catalyst found by in situ spectroscopic measurement during plasma irradiation is summarized.

From this research, I have obtained the knowledge that We can propose the design of the catalyst used for the plasma catalyst and the guideline of the process conditions. I also showed the possibility of plasma catalysts in the process of converting CO₂ into valuable resources by making the best use of renewable energy.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

