

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	齋藤 敦史		
論文審査 審査員			氏 名	職 名		
			氏 名	職 名	氏 名	職 名
	主査		野崎 智洋	教授	赤坂 大樹	准教授
	審査員		平田 敦	教授		
			伏信 一慶	教授		
			齊藤 卓志	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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反応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章より構成されている。

第1章「緒言」では、CO₂ の有価物転換に関する世界状況および国内製造業の対応状況について概説し、CO₂ の有価物への転換プロセスの必要性を述べている。熱反応による触媒反応プロセスは実用上きわめて重要であるにもかかわらず、CO₂ を活性化するために高温反応場を必要とするため燃焼を避けられず、CO₂ 有価物転換による実質的な CO₂ 排出量削減が難しいことを指摘している。非熱的な低温プロセスとして、電気化学反応、光化学反応が有力候補であるものの、エネルギー効率やコストの面で課題があることを指摘したうえで、プラズマと触媒を組み合わせたプラズマ触媒反応の優位性を説明している。プラズマによって CO₂ を振動励起することで触媒反応の活性化エネルギーを低下させ総括反応速度を加速できること、さらにプラズマの生成に再生可能エネルギーを直接利用できることの意義について説明したうえで、高効率な CO₂ 転換の実現を目指したプラズマ触媒反応の機構解明が研究目的であるとしている。

第2章「*In situ* Raman 分光分析による CO₂/CH₄ の表面反応解析」では、バイオガス主成分の CH₄ を CO₂ フリー水素の代替と位置づけ、CO₂ から CH₃OH を合成する反応をモデル反応として *in situ* Raman 分光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ている。CO₂ から CH₃OH 転換で代表的な触媒として Cu/ZnO を用い、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ている。プラズマを作用させると熱反応では生成されない反応中間体 (CH₃COO など) が生成され、これは振動励起 CH₄ を経由して生成された CH₃ などの吸着種が振動励起 CO₂ と直接反応する経路 (E-R 機構) であることを示している。さらに、吸着水素が関与した表面反応 (L-H 機構) によって反応中間体が CH₃OH へ転化する可能性を指摘している。CO₂ 水素化反応において、プラズマ特有の反応機構を同定するとともに、触媒の担体である 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反応経路を生起していることを明らかにしている。

第3章「*In situ* TIR 分光分析による CO₂ の水素化反応解析」では、第2章で得られた成果に基づき、ZnO 表面で生成される活性種の同定を目的として、プラズマ照射中の *in situ* Transmission IR (TIR) 分光分析を適用して反応機構解明を行っている。副反応を避けるため CO₂ と H₂ を対象に ZnO 担体との反応を解析した結果、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、水素を吸着する活性サイトを与えていることを明らかにしている。また、プラズマを作用させたときに限り、CO₃²⁻、HCOO、HCO、H₂CO が生成されるものの、これら吸着種の表面反応はプラズマの影響を強く受けないことを明らかにしている。以上の結果に基づき、プラズマ触媒反応では担体効果が強く発現することを指摘している。

第4章「DFT による反応経路解析」では、第2章、第3章で実施した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 計算により推定し反応機構についてさらに詳細な検討を行っている。解析では、第2章、第3章で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て取りうる吸着種を解析の対象にしている。H₂CO や CH₃CHO の吸着エネルギーは約 100 kJ/mol と推定され、比較的脱離しやすいものの実験により同定できたのはプラズマ照射中の計測によるもので、本研究で考案した *in situ* 振動分光分析の有用性を示している。さらに、CO₂ と ZnO に吸着した水素の直接反応による 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ことを示しており、第3章で示した振動励起 CO₂ と ZnO に吸着した水素の反応機構を支持している。DFT 解析の援用により、実験で観察した吸着種が関与した反応経路を示している。

第5章「結言」では、各章で得られた知見および結論を総括するとともに、今後の研究に必要な課題と本研究の展望について述べている。以上を要するに、本論文はプラズマが作用した非熱的な触媒反応場において CO₂ の活性化機構を明らかにするとともに、プラズマによる反応促進効果を引き出しうる触媒の選定について有益な知見を獲得している。本研究は、プラズマによって熱エネルギー以外の方法で化学的に安定な CO₂ を活性化し、含水素化合物を生成する新しい手法を与えるものであり、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」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。