T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	非平衡プラズマにおける振動励起CO2の触媒表面反応に関する反応機構の研究
Title(English)	Mechanistic study on the catalytic surface reaction of vibrationally-excited CO2 in nonthermal plasma
著者(和文)	KIMDAE YEONG
Author(English)	Daeyeong Kim
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12359号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野﨑 智洋,関口 秀俊,山中 一郎,山本 貴富喜,笹部 崇
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12359号, Conferred date:2023/3/26, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（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		Dae-Yeong Kim	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	野崎 智洋	教授	審査員	笹部 崇	准教授
	審査員	関口 秀俊	教授			
		山中 一郎	教授			
		山本 貴富喜	准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「Mechanistic study on the catalytic surface reaction of vibrationally-excited CO_2 in nonthermal plasma（非平衡プラズマで振動励起された二酸化炭素の触媒表面反応機構解明）」と題し，全４章により構成される。

第１章「Introduction（緒論）」では，化学反応プロセスの低炭素化を目的として，熱エネルギーを電気エネルギーで代替するプロセス電化の概要について説明し，代表的な電化技術である電気化学反応と光触媒反応の利点と欠点について説明している。さらに，2000 年以降に勃興した新しい電化技術としてのプラズマ触媒反応の特徴と将来期待される役割について既報論文のレビューに基づいて説明したあと，難分解物質である二酸化炭素をプラズマ触媒反応により CH_4 や CO などの有用物質に変換することの意義を述べている。最後に，電気エネルギーを用いて高効率な二酸化炭素転換技術を実現するためには，プラズマ触媒反応の基礎的知見が決定的に不足している現状を説明したうえで，反応機構解明が本研究の目的であることを述べている。

第２章「Cooperative catalysis of vibrationally-excited CO_2 and alloy catalyst breaking the thermodynamic equilibrium limitation（振動励起された二酸化炭素と合金触媒の協奏効果による平衡限界を超えた二酸化炭素転換）」では，逆水性シフト反応（$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$）をモデル反応として，$Pd_2Ga/SiO_2$ 合金触媒と非平衡プラズマ（誘電体バリア放電（DBD））を組み合わせ，熱反応では二酸化炭素が反応しない 250°C の低温条件でも，DBD によって二酸化炭素の転換率が平衡組成を超えることを実証している。アレニウスプロットにより，DBD を照射することで二酸化炭素分解速度に対する活性化エネルギーが 75 kJ/mol から 43 kJ/mol まで大きく低下することを明らかにし，さらに量子化学計算と *in situ* 赤外吸収分光による中間生成物の反応挙動解明により，二酸化炭素が吸着水素と直接反応する Eley-Rideal 反応機構によって律速過程である単座フォルメート（m-HCOO）の生成および分解が促進されていること，m-HCOO の生成は二酸化炭素の振動励起に起因しており，一方 m-HCOO の分解は DBD によって増大した吸着水素によって加速されることを明らかにしている。

第３章「*In situ* infrared absorption probing of plasma catalysis: vibrationally-excited species induced Mars–van Krevelen type mechanism（*in situ* 赤外吸収分光によるプラズマ触媒反応の診断 : 振動励起分子により誘起される Mars–van Krevelen 反応機構）」では，振動励起された CO が Mars–van Krevelen 反応機構によって ZnO 格子酸素との反応を常温で促進することを検証している（$CO + ZnO \rightarrow CO_2 + ZnO_{1-x}$，$ZnO_{1-x}$: 酸素欠損を有する ZnO 結晶）。この反応機構の解明に向けて，まず赤外吸収分光により CO の振動温度を測定し，DBD の消費電力の増加とともに CO 振動温度は最高 1300 K まで上昇するが，ガス温度は 300 K にとどまる非平衡状態を形成していることを明らかにしている。さらに，振動温度の上昇とともに ZnO 格子酸素と振動励起 CO の反応が促進され，炭酸塩の生成量が増大することを確認している。二酸化炭素の分解過程で共存する CO の活性化および表面反応機構を解明することで，振動励起分子が誘起するプラズマ触媒反応の機構を明らかにしている。

第４章「Summary and future work（結論と展望）」では，本論文の結論を総括するとともに，今後の展望を述べている。

以上を要するに，本論文は二酸化炭素の低温活性化および有用物質への転換を目的としたプロセス電化を背景に，プラズマと触媒を組み合わせた複合反応場で熱平衡の制約を受けない二酸化炭素から一酸化炭素への転換を実現するとともに，その反応機構を明らかにし，反応促進効果を引き出すためのプラズマ発生方法および触媒設計指針について有益な知見を提供するものであり，工業上・工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）論文として十分な価値を有すると認められる。

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。