

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	プラズマと触媒の複合反応を利用したCO2水素化反応に関する基礎研究
Title(English)	
著者(和文)	李鳴
Author(English)	Ming Li
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12894号, 授与年月日:2024年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野崎 智洋,末包 哲也,齊藤 卓志,笹部 崇,長澤 剛
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12894号, Conferred date:2024/9/20, 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 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	李 鳴		審査員主査： Chief Examiner	

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「プラズマと触媒の複合反応を利用した CO₂水素化反応に関する基礎研究」と題し、誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge; DBD)およびグライディングアーク放電(Gliding Arc Discharge; GAD)を用いたプラズマ触媒による CO₂水素化反応の促進と反応メカニズムの解明を目的とし、全4章から成る。

第1章「序論」では、本研究の背景と目的を詳述する。地球温暖化対策としての CO₂水素化反応の意義と課題を説明し、プラズマと触媒の複合反応を利用するメリットと研究目的を述べる。CO₂水素化反応は、再生可能エネルギーを用いて CO₂を有用な化学品や燃料に変換する重要な技術である。しかし、従来の熱触媒法には効率的な反応進行には高温・高圧条件が必要となるし、転換率との両立も難しい。また、再生可能エネルギーの分散性や不安定性により、大規模な応用の面で障壁となっている。これらの課題に対し、本研究は非平衡プラズマ技術、特に DBD と GAD の応用でプラズマと触媒の複合反応に注目した。非平衡プラズマは高温電子を提供することで、CO₂の振動励起を促進し、反応の活性化エネルギーの低下に効果的。DBD は先行研究においてプラズマ触媒複合反応系の構築に用いられてきたが、最適な触媒の選択についてはまだ十分に解明されていない。一方、CO₂分子の振動励起により適した GAD は、その高いエネルギー密度のため、触媒と同時に使用すると触媒の不活性化を引き起こす可能性があるとして、プラズマ触媒反応への適用が困難とされてきた。そこで本研究では、以下の二つの目的を設定した。第一に、DBD を用いた Ni 合金触媒のスクリーニングにより、CO₂水素化反応に適した触媒組成を探索すること。第二に、GAD のプラズマ触媒複合反応への適用可能性を探り、同時に GAD が CO₂メタン化反応を促進するメカニズムを解明することである。

第2章「誘電体バリア放電による Ni 合金触媒のスクリーニング」では DBD を用いた CO₂水素化反応における Ni 合金触媒のスクリーニングを目的とした。そのために、NiCu/Al₂O₃、NiZn/Al₂O₃、NiGa/Al₂O₃、Ni₃Ga/Al₂O₃、NiIn/Al₂O₃を対象に、充填層反応器を用いて、200℃から500℃に昇温させ、DBD 有無においての触媒性能評価を行った。実験結果から、NiZn 触媒が 350℃において DBD 環境下で CO₂転換率が熱環境と比較して約 35%上昇し、約 5 倍の性能向上を示すことが分かった。触媒性能の差異に関して、in situ フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) を用いて、DBD 環境下と熱環境下における触媒表面の吸着種の違いを比較検討した。In-situ FTIR 分析により、NiZn 触媒表面上でのギ酸塩中間体と一酸化炭素の形成が DBD 環境下で顕著に促進されることを確認し、CO₂の活性化が効果的に進行していることを示す。また、NiZn 以外に、Ga 添加触媒が NiIn や NiCu よりも若干優れた性能を示したことから、Ga の添加がプラズマ環境下での触媒活性に正の影響を与える可能性が示唆された。

第3章「グライディングアーク放電によるプラズマ触媒反応の促進効果」では、GAD を用いたプラズマ触媒複合システムを構築し、CO₂のメタン化反応に焦点を当てる。FTIR セルを用いた小型化 GAD 反応器と電気回路を開発し、オシロスコープにより生成された GAD の放電特性を確認した。GAD が 100 Hz の周期で動作し、各周期がスパーク放電モード、グロー放電モード、消滅の3段階に分けられることが分かった。メカニズム解析の影響を排除するために、構成がシンプルな Ni/Al₂O₃触媒を使用し、温度を 250℃に固定してメタン化反応を行った。In-situ FTIR により反応中の活性種や中間体を観察し、GAD とプラズマ触媒相互作用が CO₂メタン化に与える影響を検討した。反応圧力 80 kPa での GAD の導入により CO₂転換率が 2%から 42%に向上したが、GAD 由来の気相反応で生成した副生成物 (CO、O₂) も顕著に検出された。そこで、高圧条件 (80 kPa) では CO₂転換率は高いものの、気相反応の影響によりメタン選択性が低下する傾向が見られた。一方、低圧条件 (10 kPa) では、気相反応が抑制され、相対的にメタン生成速度が向上することが分かった。反応ガスの切り替えを制御し、触媒表面の吸着種の変化を調べた。熱環境では触媒表面にギ酸塩の蓄積が確認され、メタン主にモノデンテートギ酸塩の分解に由来する CO と水素の還元で生成すると考えられる。一方、GAD 環境が CO₂転換を促進する主要な 3 つの経路を明らかにした：(1) CO₂の直接分解による CO 生成、(2) 触媒表面での CO₂活性化の促進、(3) ビデンテート型ギ酸塩の反応性向上。また、GAD により触媒表面での吸着種の脱離が促進され、反応サイトの再生が速やかに行われることも明らかになった。

第4章「結論」では、前章で得られた結果を総括する。DBD を用いた Ni 合金触媒のスクリーニングにおいて、NiZn 触媒が DBD 環境下で顕著な性能向上を示した。これは、DBD が触媒表面での CO₂由来のギ酸塩吸着種の形成を促進したためである。この結果は、CO₂のメタン化反応における DBD による振動励起の有効性を実証している。さらに、CO₂の振動励起にはより適しているとされる別種のプラズマである GAD の触媒複合反応における可能性も探究した。FTIR 反応器内で生成した GAD を用いることで触媒へのダメージを回避しつつ、熱環境下での CO₂転換率を 2%から 42%へと大幅に向上させることに成功した。この顕著な向上は、CO₂の直接分解だけでなく、主に GAD がギ酸塩吸着種の直接的なメタン化を可能にしたことに起因している。

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 : Department of, Graduate major in	機械 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	李 鳴		審査員主査 : Chief Examiner		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis, titled "Fundamental Research on CO₂ Hydrogenation Using Combined Plasma-Catalytic Reactions," aims to elucidate the promotion and reaction mechanisms of CO₂ hydrogenation using plasma-catalysis with Dielectric Barrier Discharge (DBD) and Gliding Arc Discharge (GAD). The thesis consists of four chapters.

Chapter 1, "Introduction," details the background and objectives of this research. It explains the significance and challenges of CO₂ hydrogenation as a measure against global warming and discusses the advantages of using combined plasma-catalytic reactions. CO₂ hydrogenation is a crucial technology for converting CO₂ into valuable chemicals and fuels using renewable energy, with methanation being particularly notable in Power-to-Gas technology. However, conventional thermal catalysis methods face challenges such as high temperature and pressure requirements, and difficulties in balancing conversion rates. This research focuses on non-equilibrium plasma technology, particularly DBD and GAD, to address these issues. The study has two main objectives: first, to screen Ni-alloy catalysts using DBD to identify optimal compositions for CO₂ hydrogenation; second, to explore the applicability of GAD in plasma-catalytic reactions and elucidate its mechanisms in promoting CO₂ methanation.

Chapter 2, "Screening of Ni Alloy Catalysts by Dielectric Barrier Discharge," focuses on screening Ni-alloy catalysts for CO₂ hydrogenation using DBD. Various catalysts including NiCu/Al₂O₃, NiZn/Al₂O₃, NiGa/Al₂O₃, Ni₃Ga/Al₂O₃, and NiIn/Al₂O₃ were evaluated in a packed bed reactor from 200 °C to 500 °C. Results showed that the NiZn catalyst exhibited a fivefold performance improvement at 350 °C under DBD conditions, with CO₂ conversion increasing by about 35% compared to thermal conditions. In-situ FTIR analysis confirmed that DBD significantly promoted the formation of formate intermediates and carbon monoxide on the NiZn catalyst surface, indicating effective CO₂ activation.

Chapter 3, "Promotional Effect of Plasma-Catalytic Reactions by Gliding Arc Discharge," describes the development of a plasma-catalytic system using GAD for CO₂ methanation. A miniaturized GAD reactor with an FTIR cell was developed, and discharge characteristics were analyzed using an oscilloscope. The study found that GAD operates in a 100 Hz cycle with three stages: spark discharge, glow discharge, and extinction. Using Ni/Al₂O₃ catalyst at 250 °C, CO₂ conversion increased from 2% to 42% with GAD introduction at 80 kPa. The study also revealed that GAD promotes CO₂ conversion through three main pathways: direct CO₂ decomposition, enhanced CO₂ activation on the catalyst surface, and increased reactivity of bidentate formate species.

Chapter 4, "Conclusion," summarizes the results. The DBD screening identified NiZn as a highly effective catalyst under plasma conditions. The GAD experiments demonstrated significant improvement in CO₂ conversion while avoiding catalyst damage. These findings provide important insights for enhancing the efficiency and reaction control of CO₂ hydrogenation using plasma-catalysis, contributing to the development of CO₂ reduction technologies and sustainable society realization.

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).