OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Theoretical and Experimental Study on Dry Reforming of Methane Over Cobalt-Based Catalysts: Insights Into Carbon Dioxide Activation and Carbon Deposition
Author(s)	Wong, Yee Jie
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/87728
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name (WONG YEE JIE)	
Title	Theoretical and Experimental Study on Dry Reforming of Methane Over Cobalt-Based Catalysts: Insights Into Carbon Dioxide Activation and Carbon Deposition (コバルトベースの触媒上でのメタンのドライリフォーミングに関する理論的および実験的研究：二酸化炭素の活性化と炭素の堆積への洞察)

Abstract of Thesis

The production of syngas (H_2 and CO) through dry reforming of methane (DRM) is a promising process which simultaneously utilizes two greenhouse gases, i.e., CH_4 and CO_2. Co was made the focus of research in this project to address the cost and carbon deposition issues. Theoretical research combined with experimental studies were conducted to investigate and develop an efficient carbon-resistant Co-based catalyst for DRM. Density functional theory (DFT) calculations were adopted to investigate the surface reactions of CO_2 with C* on Co nanoparticles. The high preference for C-C coupling over CO* production on Co (111) has been identified as the origin of carbon graphitization. Step and less-common surfaces (Co (211), Co (221), Co (100)) on the other hand, do not favor C-C coupling. Meanwhile, the results were being compared with Ni. CO_2 activation was discovered to be far more favored on Co than on Ni, which accounts for the lower carbon deposition on Co. Next, redox exsolution method was used to synthesize Co/Co-Al spinel for experimental DRM. Investigations on the effect of Co loading revealed that optimum Co loading is needed to control the Co particle size, providing balance between limiting carbon deposition rate and preventing dissolution of Co into the support. The best performing catalyst, Co-15, produced a stable 81.5% and 87.4% conversions for CH_4 and CO_2 continuously over 24 h of reaction time with 13.51 wt% of carbon deposition. Following that, the promoting effects of Fe on Co were examined, with a focus on CO_2 surface interaction. The strong adsorption strength of CO_2 adsorption but high activation energy of CO_2 dissociation on the surface of Fe-doped-Co compared to undoped-Co could suppress carbon deposition but reduce catalytic activity. Specifically, 0.5%Fe doping reduced the carbon deposition by ~35% but also reduced the CH_4 and CO_2 conversion by 5.9 and 3.4%, respectively. In addition, the addition of Fe inhibited the formation of graphitic carbon. Finally, the details of CO_2 activation were studied on Pt (997) surface. TPD desorption peaks were observed at ~79 K, 88-89 K, ~92 K, and ~103 K, which were respectively assigned to desorption of CO_2 from multilayer CO_2, CO_2 from terrace, CO_2 from step, and CO_2 from defect sites. The corresponding measured adsorption energies were −0.21 eV, −0.23−−0.24 eV, −0.28 eV and −0.34 eV, respectively. These adsorption energies were successfully reproduced using theoretical calculations with great accuracy. In short, theoretical and experimental studies on DRM over cobalt-based catalysts were conducted to gain insights into carbon dioxide activation and carbon deposition. This work demonstrated the possibility of developing catalysts with desired properties by combining theoretical and experimental approaches, as well as providing a potential pathway for future research to produce catalysts with higher efficiency for DRM.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　　名　　（　　WONG YEE JIE　　）			
論文審査担当者		（職）	氏　　名
	主 査	教授	森川良忠
	副 査	教授	Mariatti Jaafar（マレーシア科学大学）
	副 査	教授	桑原裕司
	副 査	准教授	濱田 幾太郎
	副 査	教授	Abdul Rahman Bin Mohamed（マレーシア科学大学）
	副 査	教授	Zainal Ahmad（マレーシア科学大学）
	副 査	教授	Aishah Abdul Jalil（マレーシア工科大学）
	副 査	教授	Lee Keat Teong（マレーシア科学大学）
	副 査	准教授	Mohamad Zailani Bin Abu Bakar（マレーシア科学大学）

論文審査の結果の要旨

メタンのドライリフォーミング (DRM) により合成ガス (H_2とCO) を生成する過程は、2つの温室効果ガス(CH_4とCO_2)を同時に利用する有望なプロセスである。しかしながらこの反応は吸熱過程であるため、高温の反応条件下で行う必要があり、触媒に炭素が堆積して劣化してしまうという問題がある。従来よく研究されてきたNiに比較して、Coは比較的炭素堆積が少ないことがこれまでの研究で報告されてきた。しかしながら、なぜCoの方が炭素堆積が少ないのか、また、炭素堆積はどのような条件に支配されるのか、などについてはまだ明らかとされていなかった。そこで、本論文では、これらの問いについて解明し、DRM用の効率的な炭素堆積に耐性のあるCoベース触媒を開発することを目的として、実験と理論を組み合わせた研究を実施している。

まず、密度汎関数理論（DFT）を用いた理論的な研究では、Co(111), (110), (100), (211), および (221)表面上でのCO_2とC* (吸着炭素)の反応について計算を行い、炭素堆積の表面構造依存性について詳細な研究を行なっている。その結果、Co (111) 表面が最も炭素堆積が生じやすく、次にCo(110)表面で起こりやすいのに対し、Co(100), (211), (221)表面では炭素堆積が比較的起こりにくいことを明らかにした。次に、CoとNiの違いについても詳細に研究を行なったところ、CO_2分子の解離反応障壁がCoの方が小さく、表面の酸素濃度が高くなり、表面の吸着炭素を酸化しやすくなるために、炭素堆積が比較的抑制されることを明らかにした。この知見をもとに、fcc(111)面は最も表面エネルギーの小さい表面であり、Coの粒子系が大きくなるとCo(111)面が優勢になるため、Co粒子径を小さくしてなるべくCo(111)面ができないようにすることを理論的に提案している。

一方、実験的な研究では、炭素堆積のCoの粒子サイズに対する影響について詳細に調べている。Coの担持量を変えた$Co\text{-}Al_2O_3$触媒を調整することによって、異なる微粒子サイズのCo担持触媒を作成し、その反応性について報告している。その結果、Co担持量が多いと大きなCo粒子を生じて炭素堆積も多くなるのに対し、Co担持量を減らすと小さなCo粒子を生じて炭素堆積が減る。しかしながらCo微粒子径を小さくしすぎるとCoが酸化されやすくなり触媒性能が落ちることもわかり、ちょうど良い微粒子系にする最適条件を求めて活性が高くしかも炭素堆積量が少ない触媒を調整することに成功した。さらに、Co触媒にFeをドープする効果についても実験的に調べたところ、Feをドープすることにより、ドライリフォーミングの反応活性を落とすことなく、炭素堆積を半分程度に抑制する効果があることを発見した。

以上のように、本論文は理論的研究手法と実験的研究手法を駆使して、Coベースの触媒を用いたメタンのドライリフォーミングに関して、特に炭素堆積を支配する要因を明らかにし、さらに触媒反応性を落とすことなく炭素堆積を抑制する触媒を設計する指針を与えており、今後実用触媒を開発する上で重要な基盤を与える研究であると評価できる。

　よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。