

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	プラズマ触媒によるメタン転換反応促進と機構解明
Title(English)	Reaction enhancement mechanism in plasma-catalyzed methane conversion
著者(和文)	亀島晟吾
Author(English)	Seigo Kameshima
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11175号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野崎 智洋,奥野 喜裕,末包 哲也,肖 鋒,志村 祐康
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11175号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

プラズマ触媒による
メタン転換反応促進と機構解明

東京工業大学工学院機械系エネルギーコース

亀 島 晟 吾

目次

1. 緒論.....	3
1.1. 電力の化学燃料への転換.....	4
1.2. プラズマメタン改質.....	5
1.2.1. 再生可能エネルギーとしてのメタン.....	6
1.2.2. メタン改質とその課題.....	8
1.3. プラズマ触媒反応.....	11
1.3.1. 誘電体バリア放電.....	11
1.3.2. プラズマ・触媒相互作用.....	13
1.4. 先行研究事例.....	14
1.5. 研究目的.....	15
1.6. 論文構成.....	15
2. プラズマ触媒反応によるバイオガス改質の基礎特性.....	17
2.1. 本章の要旨.....	18
2.2. パルス改質法による触媒劣化を抑制した反応診断.....	18
2.2.1. Ni 触媒上の炭素析出反応と脱炭素反応.....	21
2.2.2. エネルギー効率.....	23
2.3. 発光分光分析による反応機構解明.....	24
2.3.1. 発光スペクトルの同定.....	25
2.3.2. 触媒表面反応と発光スペクトルの同期.....	26
2.4. パルス改質法を応用した多条件反応診断.....	28
2.5. まとめ.....	34
3. 多孔体触媒と DBD の相互作用.....	35
3.1. 本章の要旨.....	36
3.2. プラズマ触媒反応による炭素析出の抑制.....	36
3.3. 析出炭素の可視化による反応トレース.....	39
3.3.1. 析出炭素分布.....	39
3.3.2. 反応律速と拡散律速.....	42
3.4. 多孔質触媒におけるプラズマ触媒相互作用.....	44
3.5. まとめ.....	46

4. 触媒による活性種の固定化と反応促進.....	48
4.1. 本章の要旨.....	49
4.2. 多孔質触媒最外殻の選択的酸化.....	49
4.3. プラズマ触媒による Ni 触媒の酸化促進メカニズム.....	52
4.4. 触媒細孔におけるプラズマの形成と浸透.....	52
4.5. 弱電離プラズマによるプラズマ触媒相互作用顕在化メカニズム.....	54
4.6. まとめ.....	55
5. 結論.....	57
5.1. 結論.....	58
5.2. 展望・課題.....	59
参考文献.....	61
業績一覧.....	70
謝辞.....	76

1. 緒論

1.1. 電力の化学燃料への転換

本章では、世界中で導入が進み存在感を増している再生可能エネルギーの高度利用法と、その中で本研究が果たす役割に関して述べる。

1.1 節では再生可能電力の利用法として注目されている電気化学合成によるエネルギーキャリア製造に関して述べる。1.2 節では本研究で研究対象としているメタンのドライ改質に関して述べ、1.3 節では、電気化学合成によるエネルギーキャリア合成の一つとしての非平衡プラズマを用いたメタン改質に注目し、その果たす役割と課題に関して述べる。1.4 節で、その先行研究事例と、それらと比較して本研究の特色を述べる。1.5 節では本研究で明らかにする内容を述べ、また本論文の構成を説明する。

近年、再生可能電力の供給が増加し、その利用法として電力から化学エネルギーを合成する電気化学変換が注目されている。以下では、現在行われている電力による化学エネルギー合成の代表として電力による水素の製造に関して述べる。

化石燃料の大量消費は経済成長を支えてきた一方で、CO₂ 大量排出による地球規模の環境問題を引き起こし、その改善を要求されている。そのため、再生可能電力は近年増加の一途をたどっており、図 1 は 2000 年から 2015 年の再生可能電力容量とその年間増加率を示している。2000 年代初期には年間約 5 %以下の増加率であったものが、2010 年以降では 9 %近い増加率を維持している。また、2000 年第初期には、再生可能電力のほぼ全てが水力であったものが、近年では風力、太陽光発電の増加が著しく、全体の約 4 割を占めていることが分か

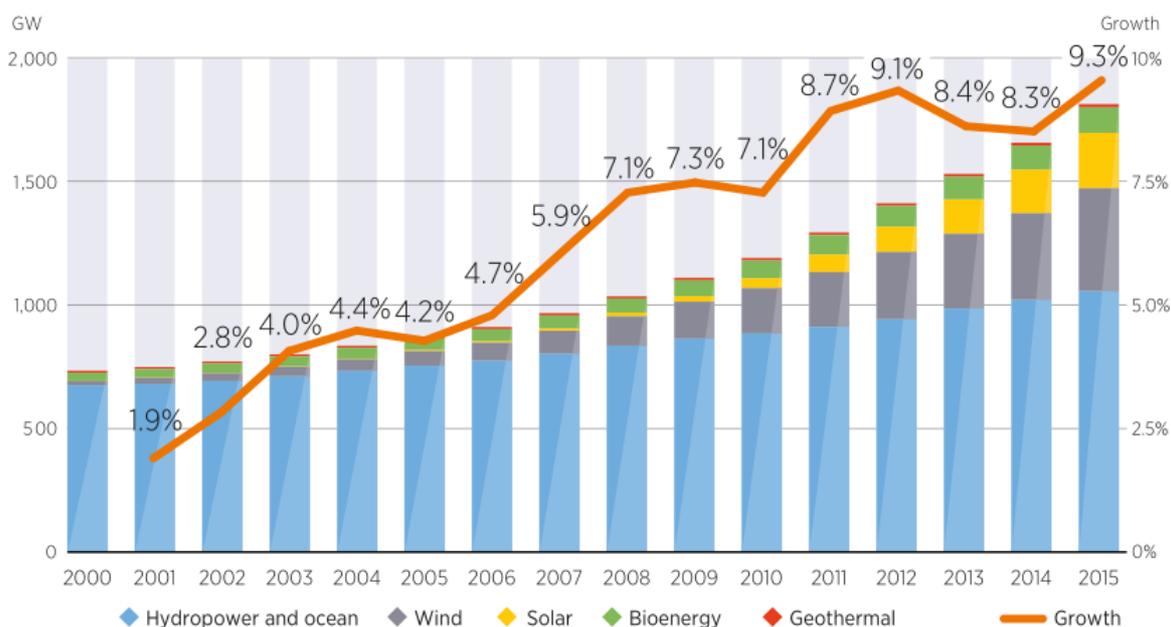


図 1 再生可能電力容量と年間増加率[1]

る。これらの電力は発電量が天候に左右されるため出力に変動が大きく、そのため電力の貯蔵は重要な課題であるが、その手段の一つとして高いエネルギー密度を持つ化学エネルギーへの変換が世界的に注目されている[2-4]。電力の化学燃料への変換で現在主流となっている手法は水の電気分解による水素の製造である。ヨーロッパでは太陽光や風力により発電された余剰な再生可能電力により水電解 H₂ を生産する、あるいは得られた H₂ をバイオマスなどから得られる CO₂ と反応させることで CH₄ を得る(メタネーション; $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) “Power to Gas”が行われており[3,4]、2015年時点で54%の転換効率で電力からメタンを得ることに成功している[8]。また天然ガスパイプラインには5%まで H₂ を混入させても問題ない[4]とされるため、メタン、あるいは水素を得る“Power to Gas”は、パイプライン網が発達したヨーロッパでは既存インフラとの適合性も良い。一方、日本においては天然ガスインフラが発達しておらず、ヨーロッパと同様の Power to Gas の実現は困難であり、異なる方式が電力の貯蔵性を向上する必要がある。本論文では、その一つとして再生可能電力を液体燃料へ転換することを想定した。液体燃料は、図2[7,8]に示すように二次電池や気体燃料と比べて数倍以上のエネルギー密度を有し、実現すれば電力の貯蔵・輸送に非常に魅力的な選択肢である。本論文では、電力の液体燃料化を実現する手段として、メタンのドライ改質を対象とした。次節ではドライ改質に関して述べる。

1.2. プラズマメタン改質

前節では、再生可能電力の利用法の一つとしてすでに実用化されている“Power to Gas”につ

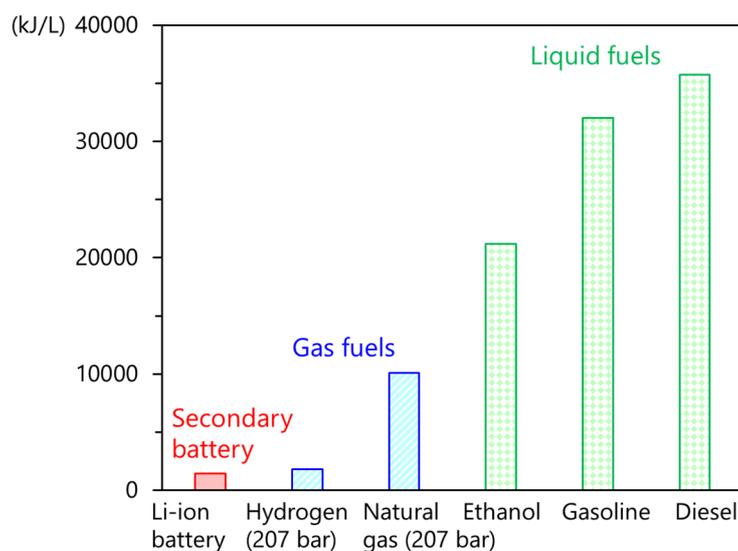


図2 各エネルギー貯蔵形態におけるエネルギー密度

Li-ion battery[7], Hydrogen (207 bar)[8], Natural gas[8], Ethanol[8], Gasoline[8], Diesel[8]

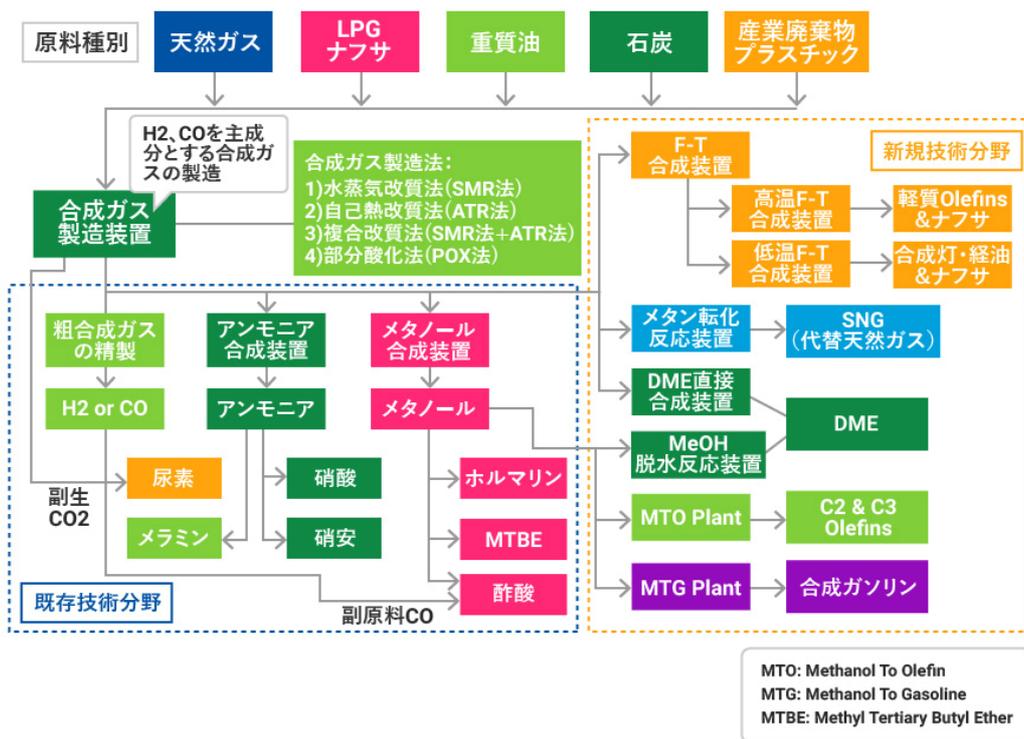


図3 H₂/CO 合成ガスによる化学品製造[11]

て述べた。本研究では、電力から化学燃料への転換においてメタンのドライ改質 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) を提案する。メタン改質により製造される H₂/CO 合成ガスは C1 化学と呼ばれるプロセスによりアンモニア合成や水素製造、さらには液体燃料を含む多様な製品を製造する基幹物質となる[2,9,11]。このプロセスを図3[11]に示す。そのため、再生可能電力によりプラズマを形成し、メタンのドライ改質を行うことで、水素だけでは実現できないエネルギー・物質循環利用が可能となる。そこで、本節ではメタンのドライ改質について述べる。

1.2.1. 再生可能エネルギーとしてのメタン

動植物に由来する資源のうち、化石燃料を除いたものをバイオマスと呼び、これは再生可能エネルギーとして利用される[12]。2030年におけるバイオエネルギー生産のポテンシャルは97-147 EJと試算されている(図4)[10]。バイオマスをエネルギー利用する際、バイオマスを物理的、熱化学的、あるいは生物化学的にエネルギーに変換する。バイオマスのエネルギー変換技術の代表例を表1に示す[12]。生物化学的変換の一つにメタン発酵があり、これによって製造されるものがバイオガスである。バイオガス製造に適したバイオマスとして、家畜糞尿や生活残渣、食品残渣などがあるが、2030年におけるバイオエネルギーの約25%を占めると予想されている[12]。バイオガスはメタンを主成分とするものの、その濃度は約60%

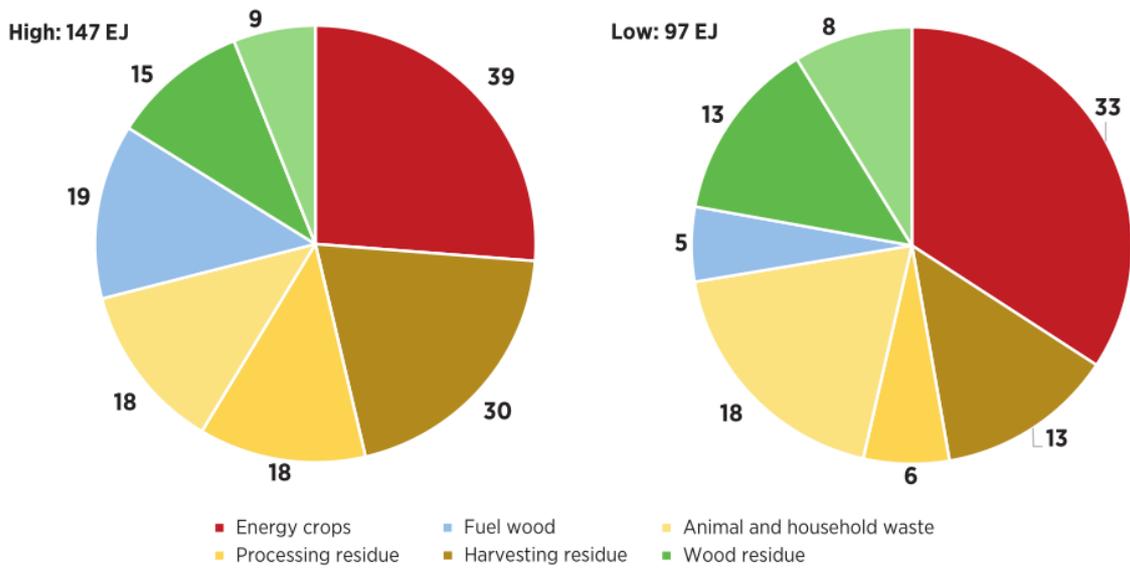


図4 2030年におけるバイオエネルギー生産のポテンシャル[7]

表1 バイオマスエネルギー変換技術[12]

エネルギー変換技術			エネルギー利用形態		
			発電	熱利用	輸送燃料
物理的 変換	固体燃料製造	薪, チップ			
		ペレット, プリケット	○	○	—
		RDF ^{*1} , バイオソリッド ^{*2} 等			
熱化学的 変換	気体燃料製造	熱分解ガス化	○	○	—
		水熱ガス化	△	△	—
	液体燃料製造	BTL (ガス化-触媒反応)	—	—	△
		バイオディーゼル燃料製造 (エステル交換・酸化安定化)	○ ^{*3}	—	○
		急速熱分解	—	—	△
		水熱液化	—	—	△
		藻類由来のバイオ燃料製造	—	—	△
	固体燃料製造	炭化・半炭化	○	○	—
生物化学的 変換	気体燃料製造	メタン発酵	○	○	○
		バイオ水素製造	△	—	△
	液体燃料製造	エタノール発酵	—	—	○
		ブタノール発酵	—	—	△

であり、CO₂を約40%含む。そのため、熱量が小さいため燃焼には向かないが、実際にはCH₄が低濃度であっても燃焼させ、発電・熱利用している[1]。これをH₂/CO合成ガスへ改質することで、先述のエネルギー・物質利用に貢献する。またエネルギー利用を考えても、液体燃料へ合成した後、水素需要地へ輸送し、需要地近隣の低温排熱を取り込んで水素に変換することでエネルギーの高質化が実現する[13]。

1.2.2. メタン改質とその課題

前項では、バイオガスを H₂/CO 合成ガスへ改質する意義を述べた。本項では、現行のメタン改質に関して述べた後、バイオガスを改質するに当たって生じる 2 つの課題、高温熱エネルギーとコーキング（固体炭素の析出）に関して述べる。

メタンを出発原料として H₂/CO 合成ガスを製造する場合、一般には水蒸気改質 (SMR; steam methane reforming, (R1)) や、反応器上段でメタンを部分酸化させ (R2) その際に発生する熱と水蒸気を用いて反応器下段で SMR を行う自己熱改質 (ATR; auto thermal reforming), あるいは部分酸化 (POX; partial oxidation, (R3)) などの手法がある。また、改質時に二酸化炭素を添加し、ドライ改質 (DMR; dry methane reforming, (R4)) を利用して、製造される H₂/CO 比を調整する場合がある。



これらは高温の熱エネルギーを必要とし、一般に 800 °C 以上で行われ、そのため原料メタンの一部を燃焼させている [14,15]。これがメタン改質の一つの課題である。以下、DMR において燃焼させるメタンの量を計算する。なお、一般に DMR ではコーキングが避けられないが、簡単のため (R4) の反応が理想的に進行した（転換率，選択率ともに 100 %）として計算した。

表 2 CH₄, H₂, CO の発熱量 (LHV; lower heating value)

	CH ₄	H ₂	CO
LHV	802.3	241.8	283.0
[kJ/mol]			

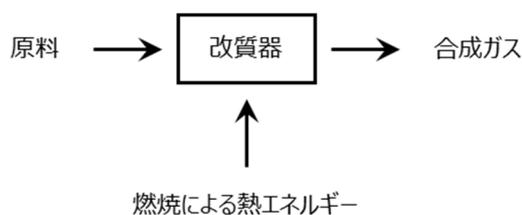


図 5 DMR のプロセス

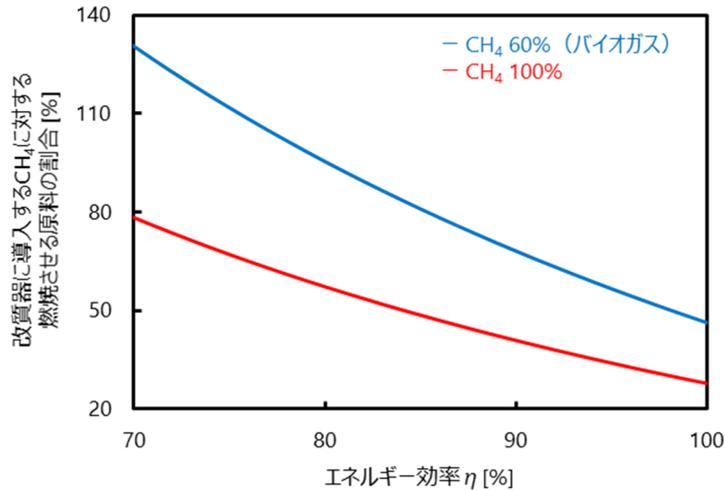


図6 エネルギー効率に対する燃焼させる原料の割合

計算に用いた発熱量は、NIST-JANAF Thermochemical Tables のデータを用いて算出し、その結果を表2に示す[16]。DMRのプロセスを図5とし、メタン転換率が100%、原料メタン濃度が100%において、式(1)で定義されるエネルギー効率 η が100%の理想的な場合でも改質器に導入するメタンの28%以上を燃焼に供する必要がある。

$$\eta[\%] = \frac{LHV_{syngas}}{LHV_{introduced CH_4} + LHV_{combusted CH_4}} \times 100 \quad (1)$$

これが、メタン濃度が60%のバイオガスになると、エネルギー効率 η が100%であっても燃焼させる割合は46%以上となる。図6にエネルギー効率 η に対する燃焼させる原料の割合を示すが、 η が90%にまで低下するだけで燃焼させる原料の割合は68%にまで増加し、高いエネルギー効率であっても製品となるメタンが劇的に減少することが分かる。また、高温熱エネルギーを要することはエネルギー効率以外の面でも、改質器や触媒に対する制約を生む。改質器の寿命は使用時の最高温度と温度勾配に大きな影響を受け、最高温度を僅かに低下させることができれば、寿命を多き伸ばすことができる。例えば、改質器の巻壁温度を850℃から20℃程度低下させることで寿命が2倍にのびるとされている[14]。原料を燃焼させる際の燃焼生成物としてCO₂やNO_xを生成することも問題となる[14]。

天然ガスからの液体燃料製造プロセスは、可採埋蔵量が5 tcf (trillion cubic feet) 以上で採算がとれるとされている[17]。100年かけて5 tcfのガスを採掘するとしても387万 Nm³/dの生産量となる。一方でバイオガスは、別海町を例にとると45 m³/dの乳牛糞尿からバイオガスを得ており[18]、牛糞尿からは25-30 Nm³_biogas/m³のバイオガスを得る[19]。つまり、別海町におけるバイオガス生産量は1125-1350 Nm³/dであり、天然ガスの規模とは比べ物にならない程小規模である。このように、小規模となることが避けられないバイオガスを改質するために

は、従来の高温改質は適用できず、燃焼を必要としない低温改質の技術を確認する必要がある。

メタン改質のもう一つの課題として、コーキングが挙げられる。コーキングはメタンの脱水素反応(R5)および逆 Boudouard 反応と呼ばれる(R6)により生じる。



生成した固体炭素は触媒の劣化や破砕、反応器の閉塞をもたらす。天然ガス改質では過剰水蒸気 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 > 1.5$ [19]) を添加するが、水蒸気の生成のためにも燃料が必要となる。また、過剰水蒸気雰囲気においては、触媒の Ni 微粒子のシンタリングが促進されてしまうことも報告されている[21]。シンタリングとは、微粒子が凝集し肥大化することであり、触媒粒子の表面積が減少し、触媒活性の低下につながる。また、ドライ改質においては、Ni 微粒子のサイズが約 10 nm よりも大きくなると炭素析出の選択性上昇してしまうことが報告されている [22]。これは CO_2 の活性サイトが Ni 微粒子のエッジ部や角[22]、または Ni と担体の界面[23–26]であるためである。粒子サイズが大きくなると CO_2 の活性サイトが減少し Ni への O 原子供給が遅くなり、炭素析出が加速する。言い換えれば、粒径を小さくすれば炭素析出を抑制

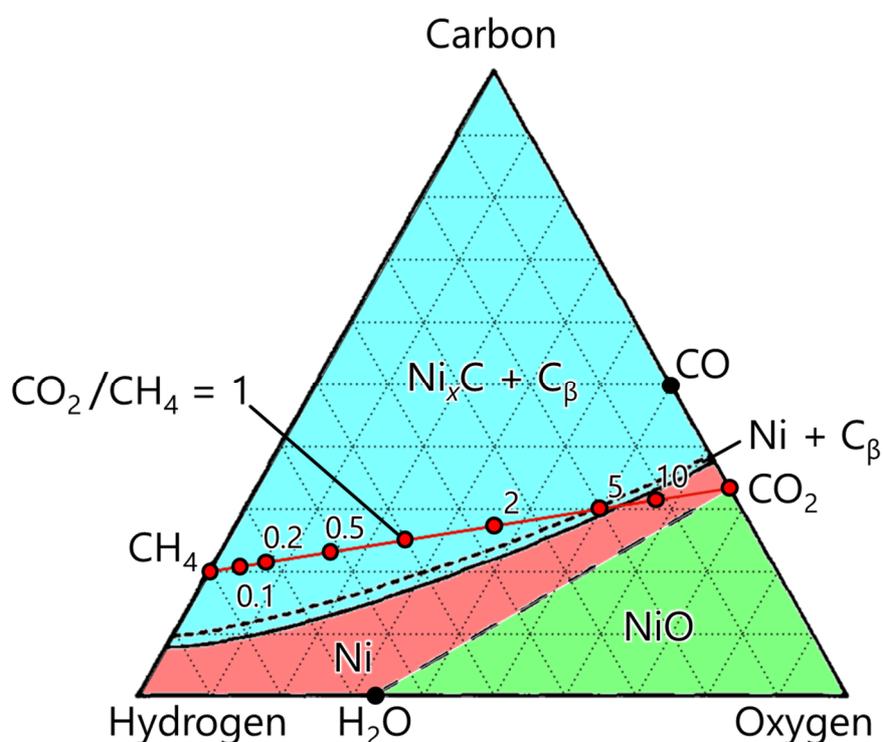


図 7 Ni-C-H-O 相図 (900 K, 1 bar) [27] (一部加筆)

した改質が実現するが、粒径の小さい触媒を調製するには触媒金属の担持量を減らす必要があり処理能力が低くなるため、実用に向かない。

原料ガス中の CO_2/CH_4 比を増加させることでコーキングは抑制できるが、その場合、図 7[27] に示すように $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > \sim 10$ とする必要がある、メタン処理能力が著しく低下する。そのため、高いメタン分率で過剰水蒸気を使用せず、また触媒金属の担持量を少なくせずにコーキングを抑制するために、コーキング耐性の高い Ni 触媒に関する研究が数多く行われている。Ni 触媒のコーキング耐性向上のために、アルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物を添加することがある[28-30]。DMR の原料の一つである CO_2 が酸性のガスであるため、アルカリ金属やアルカリ土類金属の添加により CO_2 の吸着、分解が促進されることが期待できるためである。その他には、Redox 作用によるコーキング抑制を期待して、ランタンやセリウム酸化物、またペロブスカイト型触媒を用いることがある[31-33]。Redox とは、触媒自身が消費・再生されることであり[31]、DMR においては触媒中の O 原子により、 CH_4 や析出炭素が酸化され CO を生成し、触媒は CO_2 から O 原子を受け取り再生すると同時に CO を生成する。

1.3. プラズマ触媒反応

前節ではバイオガスを改質するに当たって、低温改質の技術開発が必要であることを示し、またメタン改質の課題であるコーキングとコーキング耐性の高い触媒開発に関して述べた。本節では、メタン改質の低温化を達成するためにプラズマ触媒反応に着目し、まず本研究で利用したプラズマである誘電体バリア放電 (DBD; dielectric barrier discharge) に関して述べ、DBD を触媒に重畳することで期待される効果に関して述べる。

1.3.1. 誘電体バリア放電

プラズマは一般には電場を印加し、荷電粒子にエネルギーを投入することで形成される。電場を印加した際、最初にエネルギーが投入される荷電粒子は電子である。イオンは電子に比べて 1000 倍以上重く、加速されるまでに時間がかかるためである。加速された高エネルギー電子がイオンや分子などの重粒子に衝突し、その後エネルギーを得た重粒子同士の衝突によるエネルギー輸送も生じる。電場によりエネルギーを得た高エネルギー粒子は、他の粒子と衝突し電離を引き起こすことでプラズマを維持する。この衝突頻度が十分でない場合、電子-分子間のエネルギー輸送が十分に行われず、電子と分子のエネルギーに大きな差が生じる。大気圧のような高圧では粒子間の衝突頻度が高く、エネルギー輸送が十分に行われるため、電子温度 T_e とガス分子温度 T_g はほぼ等しくなり、その温度は $\sim 10^4$ K に達し、このようなプラ

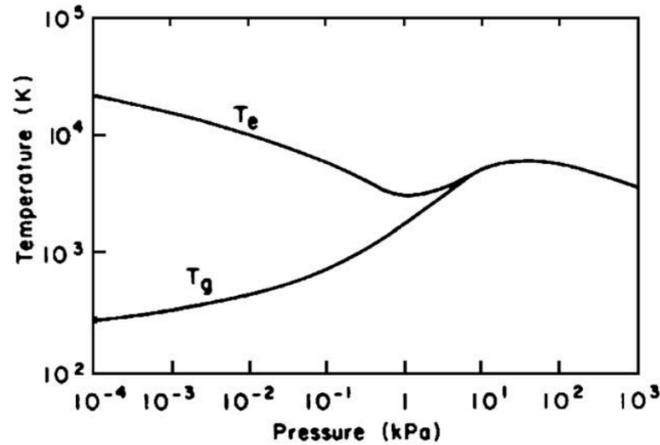


図 8 水銀プラズマにおける圧力変化に対する電子温度 (T_e) 及びガス分子温度 (T_g) [35]

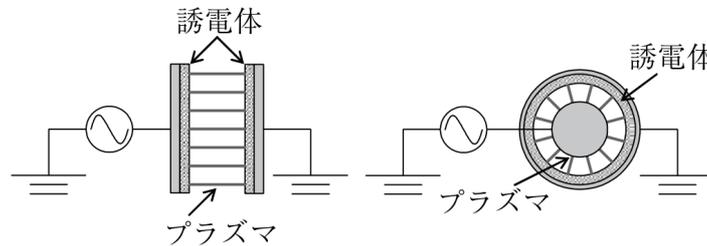


図 9 代表的な DBD 反応器

(左) 平行平板型 DBD 反応器, (右) 同軸円筒型 DBD 反応器 [36]

ズマを熱プラズマや平衡プラズマと呼ぶ。対して, Pa オーダー以下[34]では電子-分子間の衝突が抑制され, エネルギーの輸送が十分に行われぬ。そのため, 電子温度 T_e は $\sim 10^4$ K に達しながらもガス分子温度 T_g は $\sim 10^2$ K 程度の低温にとどまる非平衡プラズマが形成される (図 8[35])。非平衡プラズマは, オゾン合成やガス処理, 医療など幅広い産業に応用される。

非平衡プラズマは, 真空環境を利用すれば電子-ガス分子間の衝突が抑制され, 容易に形成されるが, 放電電流のアーク遷移を抑制することで大気圧に近い圧力でも形成できる。高い圧力で非平衡プラズマを形成することは, 真空装置の簡略化による低コスト化, 高密度によるガス分子同士の衝突頻度の向上に伴う反応促進などの恩恵がある。DBD は大気圧付近の高い圧力で非平衡プラズマを形成する手法の一つであり, オゾン合成で使用されている。DBD では, 平行平板型や同軸円筒型などの装置がよく用いられるが, その電極の少なくとも一つは誘電体で覆われている (図 9[36])。そのため, 誘電体表面に電荷が蓄積し, 逆電解を生じることで電極間の電界が弱まり, 放電電流がアーク遷移する前に消失し, 電極間の別の場所で再び放電が形成される。そのため, DBD は電極間で無数のマイクロ放電が生成と消滅を繰り返す。1本の放電の持続時間は ns のオーダーであり, 典型的な直径は約 $100 \mu\text{m}$, 電流密度は $10^2\text{--}10^3 \text{ Acm}^{-2}$ である[37]。

1.3.2. プラズマ・触媒相互作用

DBD 中では、高エネルギー電子との衝突によりガス分子は低温でありながらも活性化されるため、低温でも熱化学的に困難な反応を生起できる。しかし、DBD のみでは化学反応の反応選択性を制御することが難しいこともわかっている[38]。そのため、DBD を触媒に重畳させることで、DBD による低温での活性種供給、触媒による反応選択性向上が可能となる。本項では、DBD を触媒に重畳させた低温メタン改質 ($\sim 600^\circ\text{C}$) に関して述べる。

DBD と触媒をハイブリッドさせる反応系は多くの研究がなされており、Nozaki らは Ni 触媒をハイブリッドさせたプラズマ SMR ($300\text{--}600^\circ\text{C}$) において、プラズマにより CH_4 と H_2O の反応次数が増大し低温で反応が進行すること、またコーキング量も大きく減少することを明らかにしている[39,40]。また、Tu らはプラズマ触媒による DMR ($<300^\circ\text{C}$) において、反応場に Ni 触媒を充填した場合と非触媒石英ウールを充填した場合とを比較し、非触媒石英ウールの方が CH_4 転換率が高くなることを報告している[41]。これは触媒ペレットを充填した際、ペレット接点において電界集中が生じ、放電が接点を起点として形成され、その後フィラメント状に伸展する。

DBD を触媒充填層において形成することで、触媒表面において放電を形成し活性種を生成することができる。つまり、触媒に吸着する前にガス分子を DBD により活性化することで (図 10[42])、見かけの活性化エネルギーを下げるのが期待される。さらに、DBD により形成された触媒吸着種は、熱反応では困難な新たな反応パスを誘起する可能性もあり、その場合はさらなる活性化エネルギーの低減が期待される (図 11[43])。DBD は触媒表面で形成され

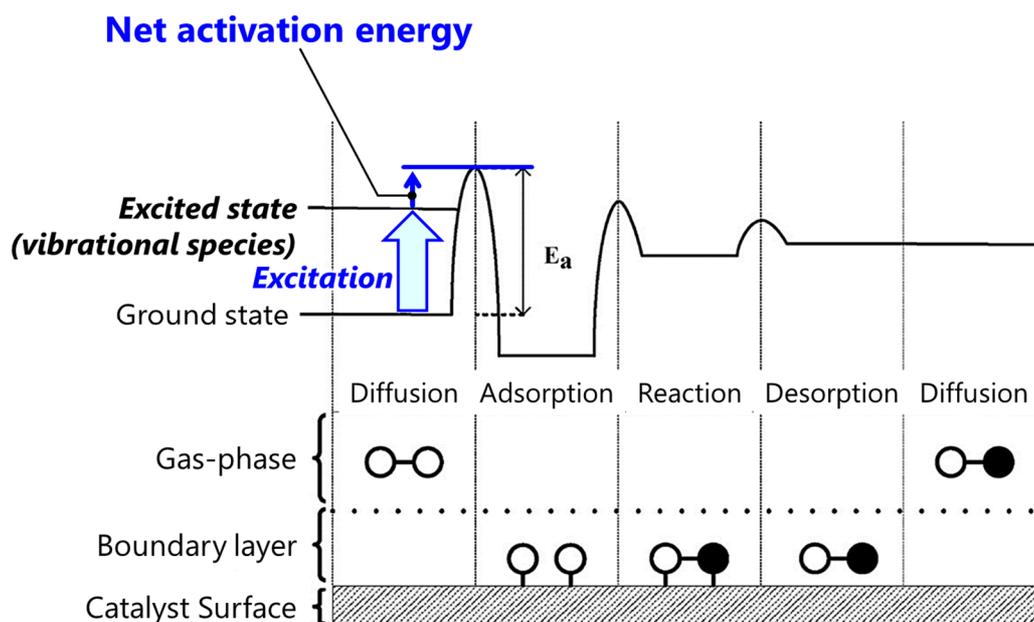


図 10 プラズマ触媒反応による見かけの活性化エネルギー低減[42] (一部加筆)

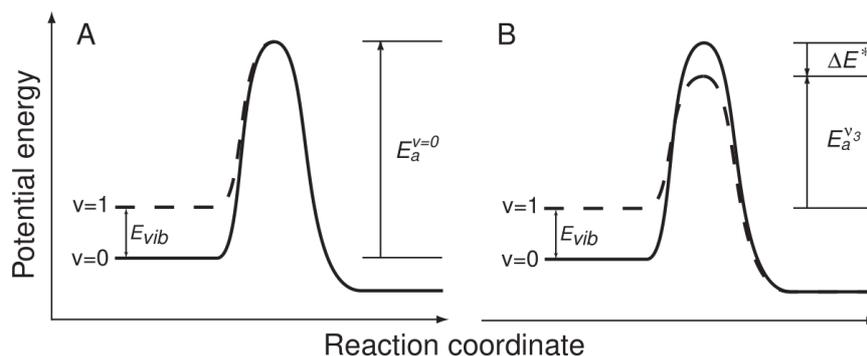


図 11 (A) 反応物の内部エネルギー増加による活性化エネルギーの低減,
(B) 新たな反応パスの実現による活性化エネルギーの低減[43]

るため、生成される活性種と触媒との距離が近くなり、触媒表面への効果的に活性種供給できるという特徴も持つ。一方で触媒表面における放電の伸展が十分でない場合、表面の大部分が放電と接触しない[44,45]。Kim らは触媒上の非平衡プラズマのダイナミクスに関して研究しており、触媒表面の誘電率が高いほど放電が触媒表面で進展し、プラズマ触媒相互作用が促進されることを見出している。

1.4. 先行研究事例

本項では、プラズマ触媒による DMR に関する先行研究を紹介し、それらの中で本研究の特色と位置づけを述べる。

前節で述べた Tu ら[41]の研究では、DBD を Ni/Al₂O₃ 触媒に重畳させている点で、本研究によく類似しているが、比投入エネルギー (SEI; specific energy input) が 14 eV/molec 以上となっている。DMR の反応吸熱量は 247 kJ/mol = 2.54 eV/molec である。反応吸熱量に対して過剰な電力を投入しており、そのためエネルギー効率 (放電電力に対する反応吸熱量の比) が 5% 以下と低い[46]。また Wang ら[47]も DBD と Ni/Al₂O₃ 触媒によるプラズマ触媒 DMR を過大な SEI (77 eV/molec) の下で行っており、エネルギー効率はやはり 4% と低い[46]。また、Ni 触媒は約 400 °C 以上で触媒機能を発現する。Tu ら[41]および Wang ら[47]の研究は、触媒温度がそれぞれ 300 °C 以下、400 °C となっており、触媒機能が十分に発現していなかった可能性がある。その場合、DBD により活性種を供給しても触媒上で反応が進行せず、プラズマ触媒による相乗効果が弱まる可能性がある。

本研究では、DMR の反応吸熱量と、触媒温度を考慮し、SEI が約 1 eV/molec、触媒層温度が 400–600 °C とした。それによって、詳しくは後述するが、エネルギー効率が約 40 % [2,46] と他研究に比べて高くなっている。

1.5. 研究目的

本研究では、DBD を Ni 触媒に重畳させ、400–600 °C でメタンのドライ改質を行い、DBD により供給される活性種による反応促進メカニズムを解明することを目的とした。ただし、先述の通り、SEI を 1 eV/molec 前後とし、過剰なエネルギー投入を行わないことで気相におけるガスの分解を抑制し、また、触媒層温度を Ni 触媒の機能が発現する 400–600 °C とすることで、DBD により気相で生成された活性種が、触媒に吸着後、触媒表面反応が進行するようにした。それによってプラズマ触媒相互作用が発現し、プラズマ触媒特有の反応促進メカニズムを考察できる。

1.6. 論文構成

上記の目的達成のために本研究では大きく 3 種類の実験を行い、それぞれが一つの章を構成している（第 2 章~第 4 章）。本論文の構成は下記の通りである。

第 1 章「緒論」では、本論文で対象としたメタン転換反応であるメタンのドライ改質 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) に関して説明し、DBD を改質反応に援用する意義と研究目的を述べた。

第 2 章「プラズマ触媒反応によるバイオガス改質の基礎特性」では、プラズマ触媒反応によるドライ改質の基本特性を理解するために、コーキングによる触媒劣化を回避した反応診断法を確立し、 CH_4/CO_2 比を 0.5–2 の間で反応診断を行った。また、発光分光分析をガス組成の分析と同期させることで、ガス組成のみからは得られない触媒表面反応の情報を得た。それらによって、DBD により反応が促進される過程を同定した。また、本章に関連する論文は下記の通りである。

- 亀島晟吾, 野崎智洋: 非平衡プラズマ・触媒ハイブリッド反応場におけるメタンの低温ドライリフォーミング, 静電気学会誌, 一般社団法人静電気学会, 38 巻, 5 号, pp.228–233, 2014。
- Seigo Kameshima, Keishiro Tamura, Yutaro Ishibashi, Tomohiro Nozaki: “Coking characteristics of dry methane reforming by DBD-catalyst hybrid reaction with cyclic operation”, *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, Institute of Electrostatics Japan, vol.9, no.1, pp.40–43, 2015.
- Seigo Kameshima, Keishiro Tamura, Yutaro Ishibashi, Tomohiro Nozaki: “Pulsed dry methane reforming in plasma-enhanced catalytic reaction”, *Catalysis Today*, Elsevier, vol.256, no.1, pp.67–75, 2015.

- 田村奎志朗, 亀島晟吾, 石橋裕太郎, 水上諒, 野崎智洋: DBD・触媒ハイブリッドによる CH₄/CO₂ 改質: 発光分光分析による反応機構解明, 静電気学会誌, 一般社団法人静電気学会, 40 巻, 1 号, pp.8–13, 2016。
- Seigo Kameshima, Keishiro Tamura, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Tomohiro Nozaki: “Parametric analysis of plasma-assisted pulsed dry methane reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst”, Plasma Processes and Polymers, WILEY-VCH Verlag, vol.14, no.6, e1600096(7pp), 2017.

第 3 章「多孔体触媒と DBD の相互作用」では、コーキングに焦点を置き、DBD によるコーキング低減メカニズムの解明を目的とした。そのために、析出炭素をマッピングすることで、DBD が誘起する反応と熱反応を分離し、プラズマ触媒相互作用を抽出した。その結果を基に、DBD による反応促進モデルを構築した。また、本章に関連する論文は下記の通りである。

- Seigo Kameshima, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Lukman Adi Prananto, Tomohiro Nozaki: “Interfacial reactions between DBD and porous catalyst in dry methane reforming”, Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing, vol.51, no.11, 114006(8pp), 2018.

第 4 章「触媒による活性種の固定化と反応促進」では、第 3 章で提案した反応促進モデルの検証を目的とした。そのために、CO₂ による触媒ペレットの酸化挙動を調べた。これにより、DBD により、Ni 触媒への吸着-脱離の熱平衡を超えた酸素原子の供給を見出し、改質中におけるプラズマ触媒による CH₄ 転換反応促進メカニズムを解明した。また、弱電離プラズマである DBD が、触媒を重畳することで顕著な反応促進を実現するメカニズムを解明した。また、本章に関連する国際会議発表は下記の通りである。

- ○Seigo Kameshima, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Naoaki Koda, Tomohiro Nozaki: “Plasma-induced reactive layer formation over porous catalyst pellet”, The 10th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, O7-2, Chung Yuan Christian University (Taoyuan, Taiwan), 2017 Dec. 15–17.
- ○Seigo Kameshima, Takumi Yamazaki, Naoaki Koda, Tomohiro Nozaki: “Nonthermal plasma enhanced CO₂ adsorption over Ni/Al₂O₃ catalysts”, The 27th Annual Meeting of MRS-J, A-O6-005, Yokohama Port Opening Plaza (Yokohama, Japan), 2017 Dec. 5–8.

第 5 章「結論」では各章で得られた結果をまとめ、本論文の総括を行った。

2. プラズマ触媒反応によるバイオガス改質の基礎特性

2.1. 本章の要旨

本章では、プラズマ触媒によるドライ改質の基礎特性を理解することを目的とし、反応診断を行った。その際、コーキングによる触媒劣化を抑制する必要があるため、そのためにパルス改質法を開発した。また、発光分光分析をガス組成分析に同期させ、ガス組成変化のみでは知りえない触媒表面反応の知見を得た。それらによって DBD により促進される反応過程を同定した。

2.2. パルス改質法による触媒劣化を抑制した反応診断

図 12a に本研究で使用した触媒充填型 DBD 反応器の概要を示す。反応器は内径 20 mm、肉厚 1.5 mm の石英管を用い、その軸に一致するように直径 3 mm のステンレス棒を高電圧電極として固定した。また、石英管外形に接する長さ 20 mm のステンレス製円筒部品を接地電極として用いた。接地電極には幅 10 mm のスリットを設けており、内部の様子を観察できるようにした。接地電極の位置に合わせて、平均粒径 3 mm の多孔質球状触媒ペレット（12

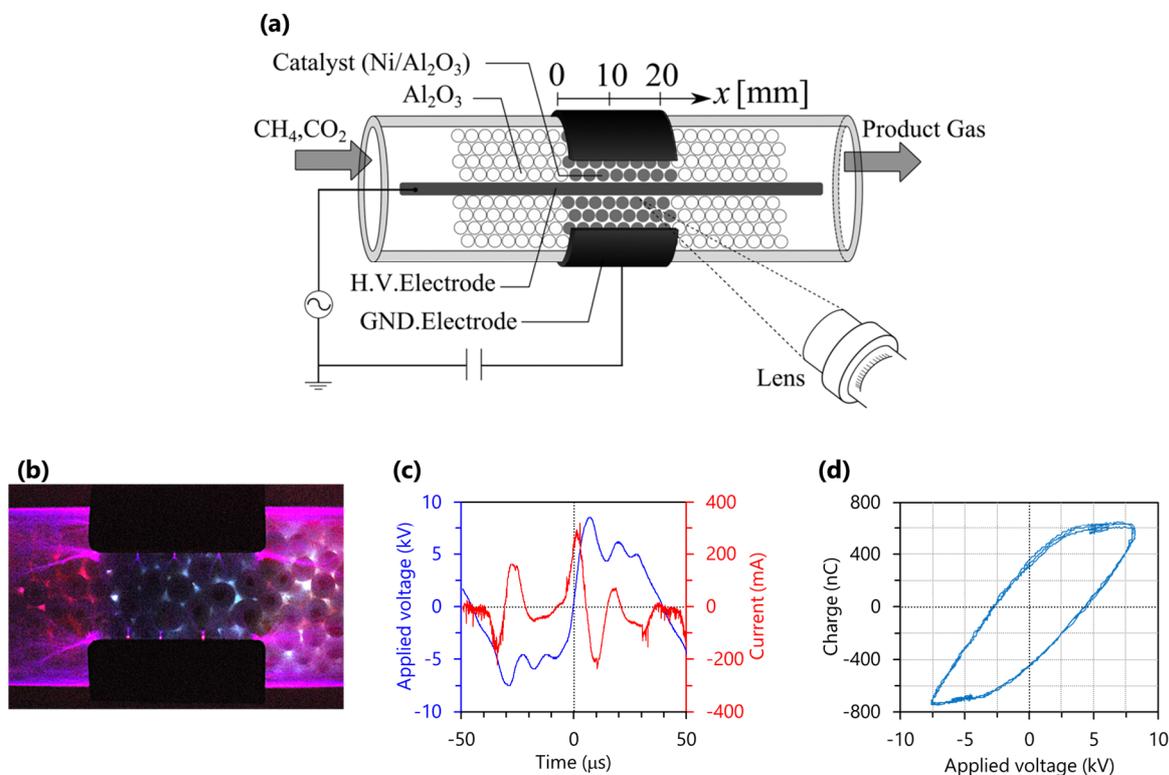


図 12 (a)プラズマ触媒改質器[48], (b)触媒充填層における DBD,
(c)電流・電圧波形, (d)Lissajous 波形

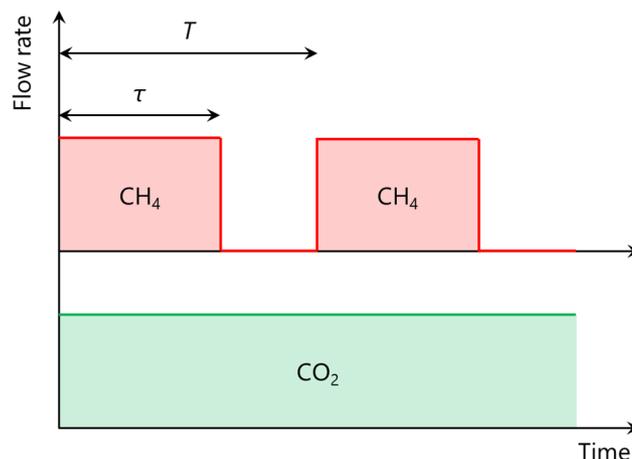


図 13 パルス改質法のガス供給サイクル

wt.%Ni/Al₂O₃; Süd-Chemie Catalysts Japan, Inc.) を 20 mm にわたって充填し、その両端を粒径 3 mm の非触媒 Al₂O₃ ペレットにより支持している。印加電圧は、電圧調整器 (S-130-10, YAMABISHI ELECTRIC Corp.) により電圧を調整し、その後、オゾン発生用高圧電源 (LHV13-AC, LOGY ELECTRIC Co. Ltd.) により昇圧して印加した。DBD を形成している際の触媒層の様子を図 12b に示す。接地電極は容量 0.033 μF のコンデンサを介して設置している。放電電力は Lissajous 図形の面積を計算することで求めた。図 12c, d に電流・電圧波形および Lissajous 図形を示す。また、接地電極のスリットを通して、触媒層の温度を赤外線カメラ (TH5140, NEC San-ei Instruments Ltd.) により測定している。反応器上流から原料ガス (CH₄, CO₂) を導入し、触媒層通過後の生成ガスはコールドトラップ (ca. -40 °C) により液体成分を捕集し、四重極型質量分析器 (QMS; quadrupole mass spectrometer, Prisma-100, Pfeiffer Vacuum GmbH) によりガス組成を解析した。QMS により測定するガス種は H₂, CH₄, CO, CO₂ とした。また、触媒表面に電気伝導性を有する固体炭素が析出した場合でも安定に放電を形成するため、反応圧力は微減圧とした。また、触媒は H₂/N₂ = 50/450 cm³/min, 600 °C の下 90 min 還元したのち実験に供した。

DMR は固体炭素の析出が避けられず、長時間改質を行うことで触媒が析出炭素により劣化し、最終的には破砕する。そこで、原料ガスを図 13 に示すようなパルスサイクルに従って供給した (パルス改質)。CH₄ 供給中 (以下、改質工程と称する) は、改質反応(R4)が進行する一方で、副反応として(R5,6)が進行することでコーキングする。



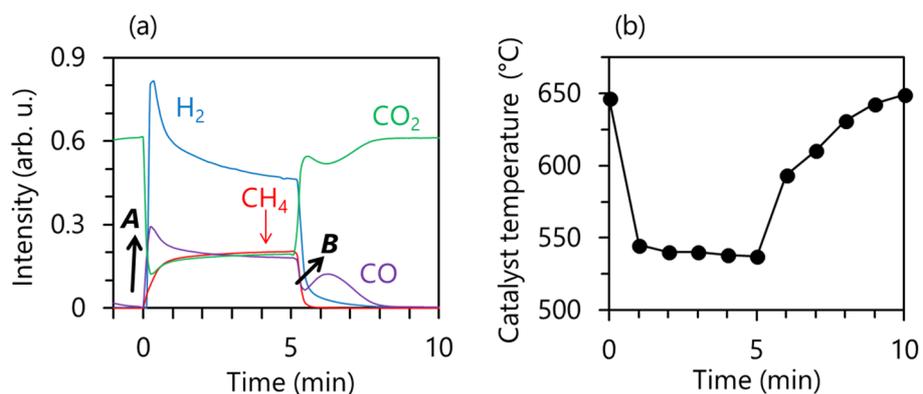


図 14 パルス改質法による(a)ガス組成変化と(b)触媒層中心の温度変化

CH₄ の供給を OFF にして以降は、再び CH₄ 供給が開始されるまでは CO₂ のみが供給される（以下、脱炭素工程と称する）。その間、逆 Boudouard 反応(R7)が進行することでデコーキングされ、触媒が再生される。このサイクルを用いて改質を行った際のガス組成の変化を図 14 に示す。実験条件の詳細は表 3 の通りである。



ここで、表 3 中の GHSV（gaseous hourly space velocity, 空間速度）および SEI（specific energy input, 比投入エネルギー）は、次式(2,3)で表される。

$$\text{GHSV}(\text{h}^{-1}) = \frac{\text{Flow rate} (\text{cm}^3/\text{min})}{\text{Reactor volume} (\text{cm}^3)} \times 60(\text{min}/\text{h}) \quad (2)$$

$$\text{SEI} (\text{eV}/\text{molec}) = \frac{P (\text{W}) \times 60}{Q (\text{cm}^3/\text{min})} \times \frac{1}{1.6 \times 10^{-19}} \times \frac{6.02 \times 10^{23}}{22400} \quad (3)$$

GHSV は供給流量と反応場体積の比であり、単位時間当たりのガス処理能力を意味する。そのため異なる装置間においても、その装置の処理能力を比較することが容易となる。また、SEI は単位分子当たりの消費エネルギーを意味し、SEI が等しければ、異なる放電電力であっても分子 1 個当たりの条件は等しいとみなすことができる。これら指標により、反応場の体積や供給流量が異なるシステムでも比較が容易となる。

表 3 実験条件：パルス改質法による反応診断

P (W)	SEI (eV/molec)	f (kHz)	V (kV _{p-p})	CH ₄ /CO ₂ (-)	GHSV (h ⁻¹)	τ (min)	T (min)	Pres. (kPa)
70	0.97	12	16	1.0	20600	5	10	10

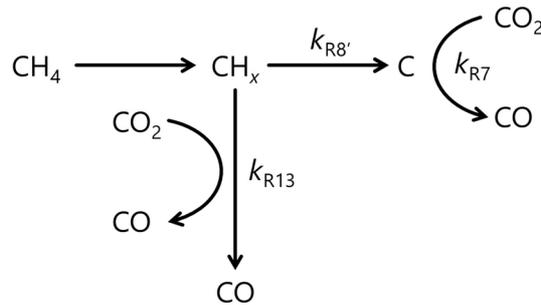


図 15 Ni 触媒上における炭素種の反応ネットワーク

2.2.1. Ni 触媒上の炭素析出反応と脱炭素反応

図 14 から、改質工程では改質反応により H₂ および CO が生成され、触媒層温度が 100 °C 以上低下している。これは、ドライ改質が吸熱を伴うためであり、その吸熱量は 247 kJ/mol_{CH₄} である。脱炭素工程では、前半において逆 Boudouard 反応により炭素除去のために CO₂ が消費され、それに対応する CO の増加が確認できる。その後、CO₂ の消費と CO の生成が確認されなくなるが、これは炭素の除去が終了したことを示す。また、2.4 節で示すが、本研究における炭素析出は CO ではなく CH₄ に起因していることが分かっている。そこで本研究では今後、固体炭素の析出はメタンの脱水素によるものとして扱う。逆 Boudouard 反応も吸熱反応であるが、(171 kJ/molCO₂) 改質反応よりも吸熱量が小さく、炭素除去完了後は逆 Boudouard 反応による吸熱もなくなるため、脱炭素工程において触媒層温度が上昇し、最終的に改質前と同程度まで温度が回復している。供給ガスを切り替えて稼働することは実用上好ましくないが、このように触媒の劣化を抑制して反応診断を行うことが可能となる。

Ni 触媒上のメタン改質は、CH₄ の逐次的な脱水素による H 原子を生成し(R8)、最終的に炭素が析出する(R8')。H 原子は、H 原子同士の再結合により H₂ を生成し(R9)、また CO₂ と反応することで CO と H₂O を生成する(R10,11) [49,50]。R10 と R11 は逆水性シフト反応 (RWGS; reverse water-gas shift reaction, (R12)) の一部である。また、CO₂ は CH_x と反応して H₂ および CO を生成する(R13)[49]。CO の生成に関して、Ni 触媒上の CO₂ の分解は無視でき[51]、本研究においても脱炭素過程において、固体炭素の除去終了後に CO₂ の消費および CO の生成が確認されなくなっている。

表 4 反応速度定数[53]

Temperature (°C)	k (s ⁻¹)	
	CO ₂ -CH _x	CO ₂ -C
440	1.8×10^{-2}	2.5×10^{-3}
484	5.0×10^{-2}	4.1×10^{-3}
560	-	6.7×10^{-3}



図 14 を見ると、改質工程の開始と同時に H₂ および CO のシグナルが鋭く増加している（矢印 A）。一方で、脱炭素工程開始時の CO の増加は、改質工程開始時に比べて緩やかである（矢印 B）。これは、脱炭素工程における CO 生成反応（逆 Boudouard 反応, R7）が、改質工程の H₂ および CO 生成反応比べて遅いことを示唆している[51]。Osaki ら[49]によれば Ni/Al₂O₃ 上の CO₂-CH_x (R13)の反応速度定数と CO₂-C (R7)の反応速度定数は表 4 の通りであり、R13 の方が一桁大きい。また、CH₄ の脱水素反応により生成される反応中間体 CH_x 種は、さらに脱水素し固体炭素となる(R8')か、もしくは CO₂ により酸化され CO となる(R13)。図 14 に示す通り、固体炭素が析出しているため、R8'は R13 よりも速いことが分かる。図 15 に Ni 触媒上の炭素種の反応ネットワークを示す。図中の k_{R_x} は、炭素析出(R8')および脱炭素(R7,13)にかかわる反応の反応速度定数であり、

$$k_{R8'} > k_{R13} > k_{R7}$$

の関係が成り立つ[2,51]。

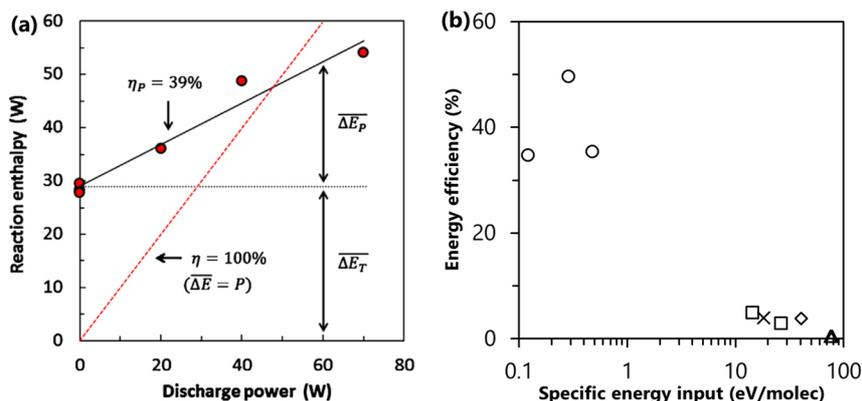


図 16 (a) プラズマ触媒反応による反応吸熱量増加[2]

(b) エネルギー効率と SEI : ○DBD + Ni/Al₂O₃ (本研究), □DBD + Ni/Al₂O₃ [41,52],
×DBD + Ni/Al₂O₃ [47], △DBD のみ[53], ◇DBD のみ[54]

表 5 メタン転換速度[46]

P (W)	0	20	40	70
	(熱反応)			
メタン転換速度 (mol/s)	1.3×10^{-4}	1.6×10^{-4}	2.2×10^{-4}	2.5×10^{-4}
メタン転換率 (%)	18	22	30	34

2.2.2. エネルギー効率

DBD により投入されたエネルギーのうち、改質反応の促進消費された割合を求めるために、エネルギー効率を算出した。なお、全体のエネルギー効率は全投入エネルギー（電気炉からの供給熱量 + 放電電力）に対する反応吸熱量の比であるが、本実験においては電気炉からの供給熱量の算出が困難である。そこで、放電電力に対する反応吸熱量の増加分としてエネルギー効率 η_P を定義した（式(3)）。その結果を図 16a に示す。

$$\eta_P = \overline{\Delta E}_P / P \quad (3)$$

$$\overline{\Delta E} = (\text{mean CH}_4 \text{ conversion rate}) \times \overline{\Delta H} \quad (\overline{\Delta H} = 247 \text{ kJ/mol}_{\text{CH}_4}) \quad (4)$$

$$\overline{\Delta E} = \overline{\Delta E}_P + \overline{\Delta E}_T \quad (5)$$

$$\text{mean CH}_4 \text{ conversion rate (mol/s)} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau (I_{\text{CH}_4}^0 - I_{\text{CH}_4}) \times Q_{\text{CH}_4}^0 \times \frac{1}{22400} dt \quad (6)$$

平均の反応吸熱量 $\overline{\Delta E}$ は DMR の反応吸熱量 $\overline{\Delta H}$ と改質中の平均メタン転換速度の積で算出した。ここで、 $\overline{\Delta E}$ は、熱反応による反応吸熱量 $\overline{\Delta E}_T$ とプラズマによる反応促進により増加する

反応吸熱量 $\overline{\Delta E_p}$ から構成される。熱反応による反応吸熱量 $\overline{\Delta E_T}$ は、DBD を利用しない際の吸熱量で定義し、これは本電力にかかわらず一定とする（図 16a 中の 0 W）。プラズマにより投入されたエネルギーの一部は、ラジカルなどを生成し、プラズマ特有の非熱的な反応促進をもたらすものの、一部はジュール加熱による触媒層温度の上昇による熱的な反応促進をもたらす。プラズマによる熱的・非熱的な反応促進を厳密に区別することは難しく、ここでは、それらをまとめて $\overline{\Delta E_p}$ として扱う。エネルギー効率は放電電力と $\overline{\Delta E_p}$ の比であり、これは図 16a 中の傾きに相当する。最小二乗法により傾きを算出したところ、エネルギー効率は 39% となった。平均メタン転換速度はメタンのマススペクトル I_{CH_4} と供給流量から求めた（式(6)）。上付き 0 は初期値である。表 5 にメタン転換速度を示す。また、参考までに転換率(%)も併記した。

図 16b はエネルギー効率と SEI の関係を示したものである。本研究のエネルギー効率は他研究[41,47,52-54]と比べて一桁大きくなっているが、これには SEI が大きくかかっていることが考えられる。ドライ改質の反応吸熱量は 247 kJ/mol_{CH₄} であり、これは 2.54 eV/molec である。文献[41,47,52-54]では、ドライ改質の反応吸熱量を大きく超える SEI (10 eV/molec 以上) において改質を行っており、そのため効率が著しく下がったと考えられる。また、これらの研究[41,47,52]では、C₂H_x や C₃H_x の生成も確認されており、これは気相中におけるメタンの分解が過剰に進行したことを示唆している。一方、本研究では、ドライ改質の反応吸熱量以下の SEI (1 eV/molec 以下) を用いて改質反応を行った結果、高いエネルギー効率を得た。C₂H_x, C₃H_x は確認されなかった。また、反応時の触媒温度も重要であり、Ni 触媒は約 400 °C 以上でメタン改質に活性を示しはじめ、低温 (200–300 °C) では、むしろメタネーション反応 (CO₂ + H₂ → CH₄ + H₂O) に活性を示す[55]。本研究では図 14b のとおり、約 530 °C において改質を行っている。一方、Tu ら[41,52]は約 300 °C、Wang ら[47]は 400 °C の触媒温度で改質を行っている。触媒温度が十分高くなかったために、触媒表面反応が進行しなかったことも、エネルギー効率が低くとどまった要因と思われる。

本研究では、DBD による触媒反応の促進メカニズムを解明することを目的としており、DBD によるガス分子の気相分解が過剰に進行する大 SEI や、触媒活性が発現しない低温での改質は本研究の目的に適さない。そのため、DMR の反応吸熱量 2.54 eV/molec と同程度の SEI (1 eV/molec 前後) と、十分な触媒活性が望める温度 (400 °C 以上) において実験を行っており、高いエネルギー効率はその条件設定が機能していることを示している。

2.3. 発光分光分析による反応機構解明

本項では、前項で確立したパルス改質法に発光分光分析を同期させて行い、プラズマ・触

表 6 実験条件：パルス改質と発光分光分析の同期

P (W)	SEI (eV/molec)	f (kHz)	V (kV _{p-p})	CH ₄ /CO ₂ (-)	GHSV (h ⁻¹)	τ (min)	T (min)	Pres. (kPa)	Bed temp. (°C)
70	0.97	12	16	2	10300	1	4	5	570

媒界面の反応を解析した。実験条件は先述の通り SEI を 1 eV/molec 前後、触媒層温度を 400 °C 以上としており、詳細を表 6 に示す。

2.3.1. 発光スペクトルの同定

図 12 の装置を用いて、触媒層におけるプラズマの発光を分析した。その際、ガス組成の変化による発光の変化を考察するために、 $x = 5$ mm および $x = 20$ mm の 2 つの位置において分析した。

図 17 に脱炭素工程開始直後 ($t = 1.25$ min) の発光スペクトルを示す。図 17a は小型分光器 (Ocean Optics; USB4000) を使用し、露光時間 1 秒、計測時間隔 1 秒とした。図 17b は、図 16a 中の 589 nm の発光をより詳細に調べるため、高い波長分解を持つ分光器 (Princeton Instruments, Spectra-Pro 2750, 1,200 g/mm, 750 mm focal length) を使用した。

図 17a より、N₂ の second positive system, CO の third positive system, CO の Ångström system が観察された。このうち N₂ の発光は反応器の外に設けた接地電極のエッジ部で空気が絶縁破壊したものである。また、589 nm の発光は高い波長分解能を有する分光器を用いた微細構造分析の結果、C₂ high pressure Swan system であることが分かった (図 17b)。これらのスペクト

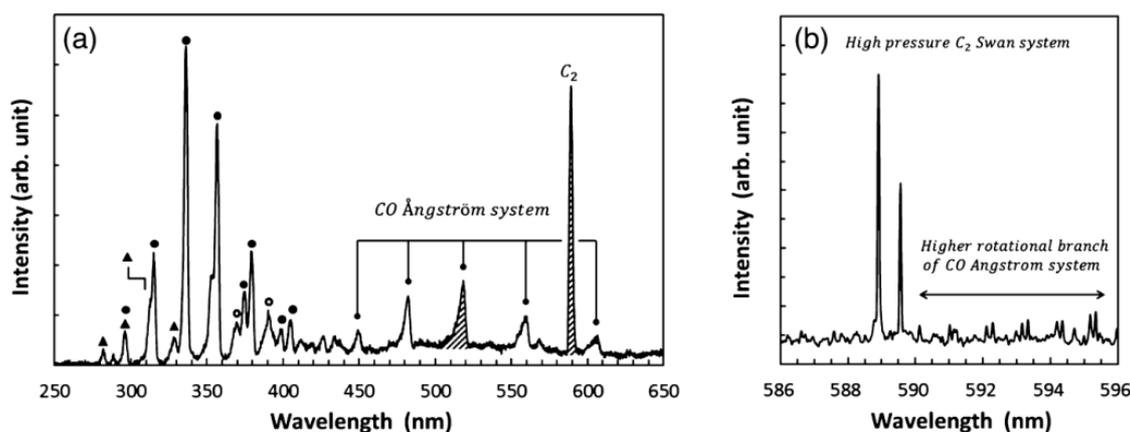


図 17 $x = 20$ mm, $t = 1.25$ min における発光スペクトル

(a) 250–650 nm; (b) 高波長分解能による C₂ high pressure Swan system

●: N₂ second positive system; ▲: CO third positive system; ○: 不明[2]

ルは文献[56]により同定した。C₂ high pressure Swan system は CO プラズマ中でよく観察される[57–59]。プラズマ中の CO は、電子励起された準安定 CO(a³Π_r)と振動励起された CO を介して原子上炭素を生成する(R14,R15)。原子上炭素の再結合により準安定状態 ⁵Π_g の C₂ が生成され(R16), その後衝突により緩和される(R17)。図 18 に示す通り, ⁵Π_g (ν=0) と d³Π_g (ν=6) はエネルギー準位が近く (それぞれ 3.79 eV, 3.71 eV), ポテンシャル曲線が交差しているため, (R18)が衝突により誘起される[58,59]。d³Π_g (ν=6)の寿命は短く, 発光を伴い脱励起し (d³Π_g (ν=6) → a³Π_u), これが C₂ high pressure Swan system である[59]。



2.3.2. 触媒表面反応と発光スペクトルの同期

図 17a において斜線で示した CO Ångström system (519.8 nm) と C₂ high pressure Swan system の発光強度を, 露光時間 1 秒, 計測時間間隔 1 秒で取得し (分光器: Ocean Optics; USB4000), ガス組成変化と同期させた。図 19[2]にその結果を示す。

触媒層入口においては CO および C₂ のいずれも発光が弱い (図 19a)。触媒層入口では, 反応が十分に進行しておらず, CO 濃度が低いためである。一方, 図 19b を見ると, 触媒層出口において, CO の発光強度変化は CO のガス組成変化と一致する。C₂ は CO から生成されるため (R14–R16), その発光強度もおおむね CO のガス組成変化に一致しているものの, CH₄ の供給を止め, 改質から脱炭素工程に移行する過渡状態において, 著しく強く発光している。これは Ni 触媒粒子表面の炭素の除去反応に起因すると考えられ, そのメカニズムを図 20[2]に示す。まず改質工程において, 触媒粒子上に固体炭素が析出するが, この炭素は, 2.2.1 でも述べた通りメタンの脱水素(R5)によるものと考えられる。析出した固体炭素は Ni 粒子中に拡散し, 固溶体を形成するが[60], その間もメタンの脱水素は進行しており触媒粒子表面には新たに炭素が析出する (図 20a)。そのため, 改質から脱炭素工程に移行する過渡状態において, 固体炭素は Ni 触媒粒子中と Ni 触媒粒子表面に存在する。これらの炭素が CO₂ により

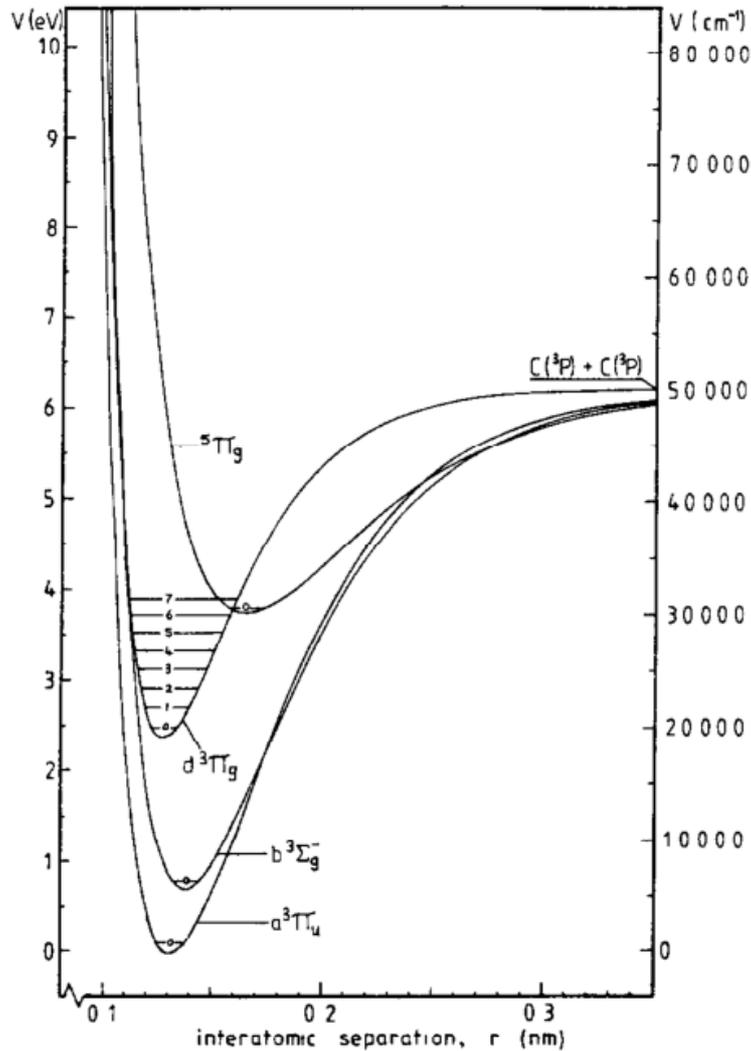


図 18 C₂ のポテンシャルエネルギー曲線の一部[59]

脱炭素されるが(R7), Ni 触媒粒子表面に存在する炭素は直ちに除去されるものの (図 20b), Ni 触媒粒子中に存在する炭素は, 触媒粒子内部から表面へ拡散し, その後除去される (図 20c)。つまり, 改質から脱炭素工程へ切り替えた直後において, Ni 触媒粒子表面に存在した炭素が除去されることで, 瞬間的に CO 濃度が上昇する。それによって, C₂ 生成が急激に進行し, 過渡状態において著しい C₂ high pressure Swan system の発光が確認されたと考えられる。Ni 触媒粒子表面の炭素が完全に除去されると, 粒子内部の炭素が表面へと拡散し, 脱炭素される。この過程において, 炭素の拡散が脱炭素を律速していることが分かっている[61]。そのため, CO 生成速度が過渡状態に比べて遅くなり, それに伴い C₂ の生成と発光も抑制されたと考えられる。

本項では, 発光分光分析によりプラズマ特有の反応を捉えることに成功した。発光分光分析は気相の分析であるが, パルス改質法による過渡解析と組み合わせることで, ガス組成のみからは得られない触媒表面反応に関する知見を得た。

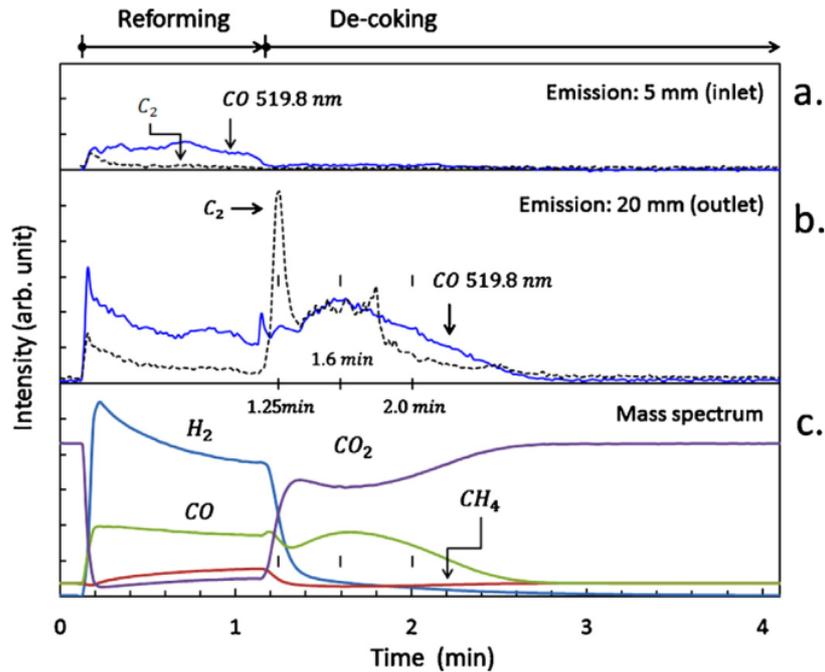


図 19 CO および C_2 発光強度とガス組成の経時変化[2]

(a) 触媒層入口および(b)触媒層出口における発光強度；(c)ガス組成変化

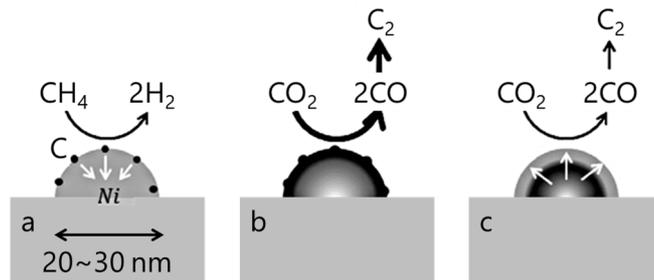


図 20 炭素の析出と脱炭素

(a)改質工程 ($0 < t < \tau$), (b)過渡状態 ($t = \tau$), (c)脱炭素工程 ($\tau < t < T$) [2,48]

2.4. パルス改質法を応用した多条件反応診断

前節までに、パルス改質法による触媒劣化を抑制した反応診断法を確立し、またそれに発光分光分析を同期させることで、ガス組成変化、もしくは発光分光分析単独では得られない触媒表面反応に関する知見を得ることに成功し、脱炭素過程における律速過程を同定した。本節では改質工程におけるプラズマ触媒による反応促進メカニズムを解明する。

パルス改質法により、逐次脱炭素を行うことで、触媒劣化を抑制して反応診断を行うことが可能となる。ここでは、サイクルごとに供給ガスの CH_4/CO_2 比を変更することで、複数条

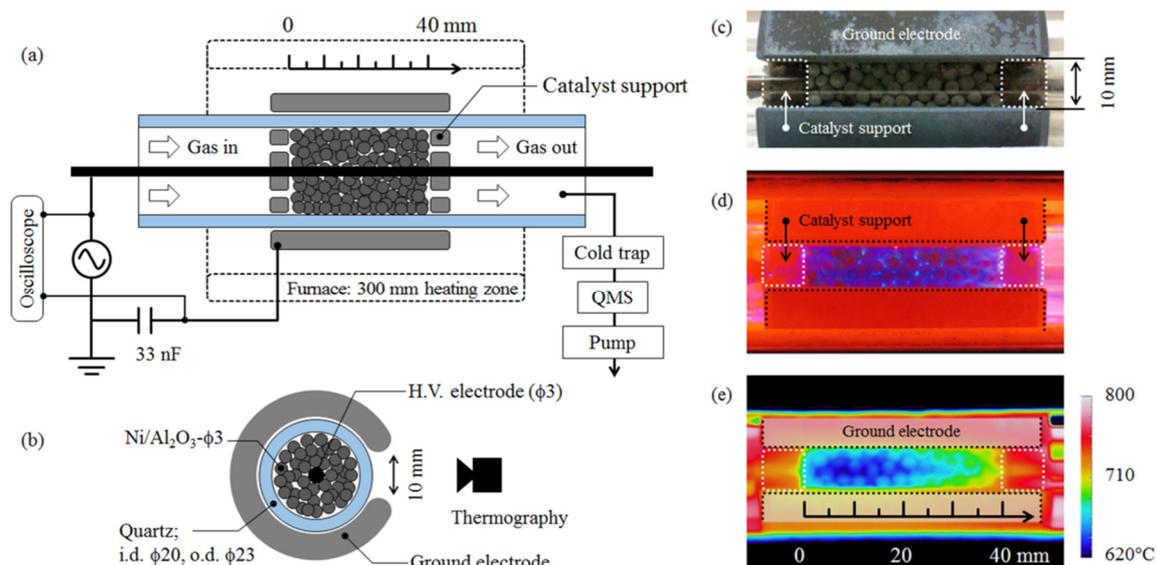


図 21 (a)プラズマ触媒反応器概観, (b)触媒充填層断面, (c)触媒充填層,
(d)触媒充填層における DBD, (e)熱画像[2]

件にわたる反応診断を一度に行った。なお、再現性の確認のため、 CH_4/CO_2 比の変更は 3 サイクルごとに行った。なお、ここからは実験装置意を変更し、触媒充填層が 40 mm、触媒ペレットの支持方式を非触媒 Al_2O_3 ペレットからステンレス製ディスクとした。図 21 に実験装置を示す。実験条件と結果（ガス組成変化）をそれぞれ表 7 と図 22 に示す[62]。なお、比較のため、同一条件において熱反応も行っている。図 22 より、同一 CH_4/CO_2 比の 3 サイクル内において、各サイクルごとの差は小さく、逆 Boudouard 反応(R7)による脱炭素により触媒の劣化を抑制し、パルス改質法が良好な再現性を有していることが分かる。

各 CH_4/CO_2 比における 3 サイクル目の脱炭素工程を図 23 にまとめる。 CH_4/CO_2 比が大きくなるにつれて脱炭素工程における CO_2 の消費と CO の生成が顕著であり、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 0.57$ （条件 a,b）では CO 生成と CO_2 消費が確認できない。これは、 CH_4/CO_2 比が小さい場合、1 min 間の改質工程における炭素析出が無視しうるほど少ないことを示している。なお、次章で示すが、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0.5$ においても、60 min の改質では炭素析出が確認されており、炭素析出が生じないわけではない。一般に、メタン改質では CH_4 , CO の両方から炭素が析出するが[63–67]、図 22,23 より、 CH_4 分圧が大きいほど炭素析出が激しく、 CO 分圧の影響がみられない。そのため、本研究では固体炭素の析出は CH_4 の脱水素(R4)によると考えられ、Boudouard 反応(R6)

表 7 実験条件：パルス改質による多条件反応診断

	CH ₄ /CO ₂ (-)	GHSV (h ⁻¹)	Pres. (kPa)	Bed temp. (°C)	τ (min)	T (min)	P (W)	SEI (eV/molec)	V (kV _{p-p})	f (kHz)
<i>a</i>	0.50						84.5	1.18		
<i>b</i>	0.57						85.3	1.19		
<i>c</i>	0.67						85.7	1.19		
<i>d</i>	0.80						86.0	1.20		
<i>e</i>	1.0	10300	5	550	1	4	84.8	1.18	16	12
<i>f</i>	1.25						88.9	1.24		
<i>g</i>	1.5						88.2	1.23		
<i>h</i>	1.75						89.2	1.24		
<i>i</i>	2.0						89.5	1.25		

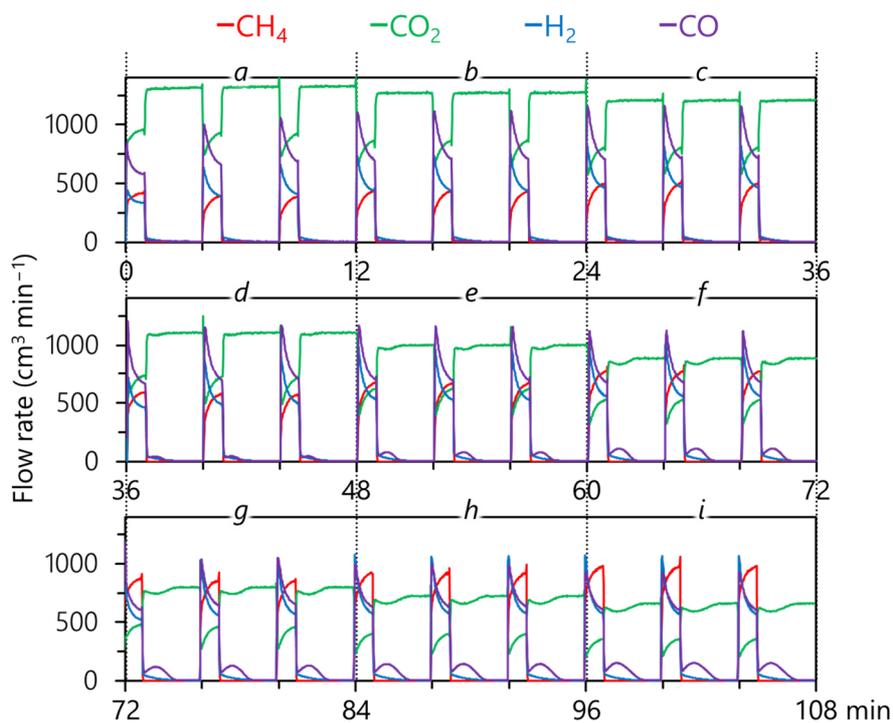


図 22 プラズマ触媒反応の多条件反応診断におけるガス組成変化
(図中 *a-i* は表 7 に対応する) [62]

による炭素析出は無視できる。

図 24[63]は改質工程における平均の転換率 (CH₄, CO₂) および収率 (H₂, CO, 固体炭素) である。以下に転換率および収率の算出方法を示す (式(7-9))。

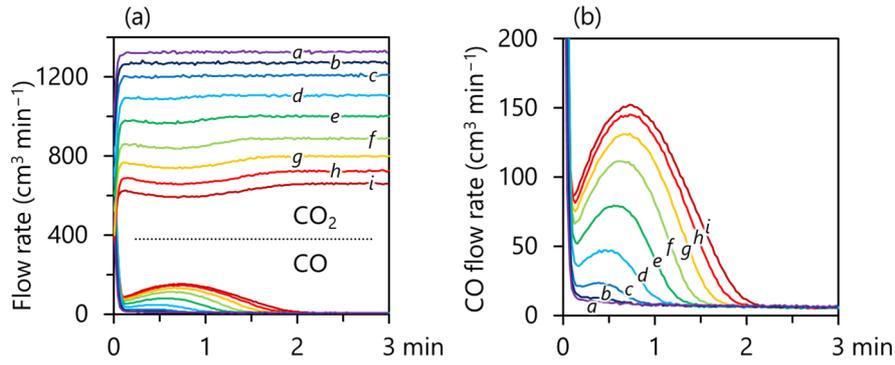


図 23 脱炭素工程 ($\tau < t < T$) における(a)CO および CO₂, (b)CO の拡大図[62]
(図中 a-i は表 7 に対応する)

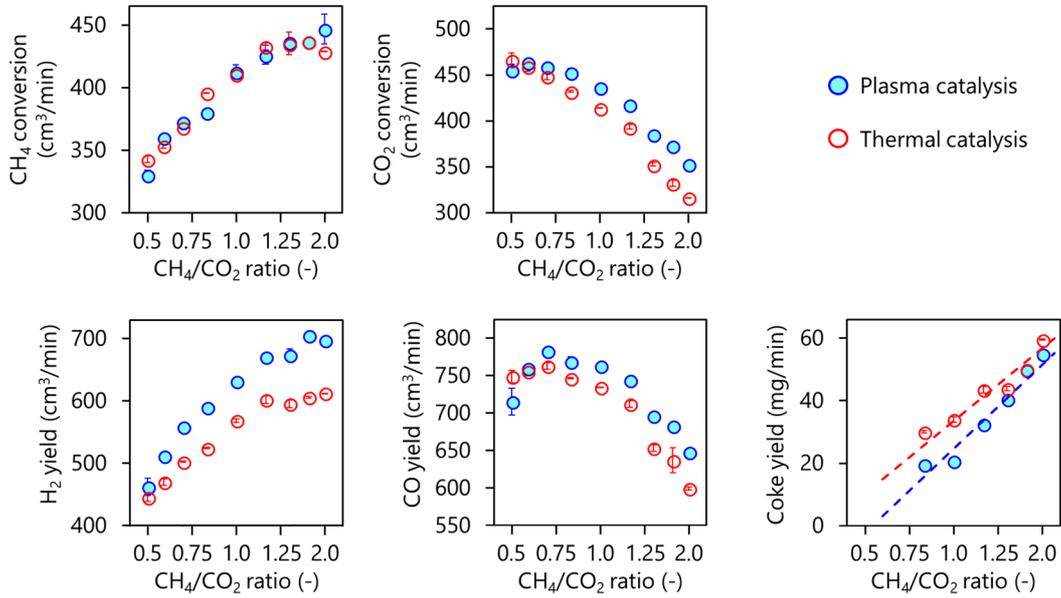


図 24 プラズマ触媒反応による転換率および収率の改善[62]

$$\text{Conversion of } i(\text{cm}^3/\text{min}) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (Q_i^0 - Q_i) dt \quad (i = \text{CH}_4 \text{ or CO}_2) \quad (7)$$

$$\text{Yield of } i(\text{cm}^3/\text{min}) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} Q_i dt \quad (i = \text{H}_2 \text{ or CO}) \quad (8)$$

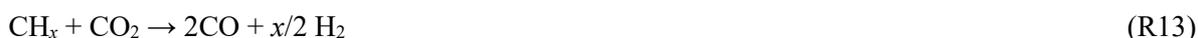
$$\text{Yield of coke}(\text{mg}/\text{min}) = \frac{1}{\tau} \int_{\tau}^T (Q_{\text{CO}_2}^0 - Q_{\text{CO}_2}) dt \times \frac{1}{22400} \times 12 \times 1000 \quad (9)$$

Q_i は*i*の流量(cm³/min)を示し、上付き 0 は供給流量を示す。図 24 をみれば、DBD によりメタン転換率に変化は現れない一方、CO₂ 転換率および H₂, CO 収率は DBD により約 10 %向上した。また、DBD により炭素析出は抑制されたことが分かる。

一般に、ドライ改質における CO 生成速度は次の式で表現される。

$$r_{\text{CO}} = k[\text{CH}_4]^n[\text{CO}_2]^m$$

ここで、 k は総括反応における反応速度定数である。また、 $[i]$ は成分 i の濃度を表し、 n および m は CH_4 、 CO_2 の反応次数である。ドライ改質においては、使用する触媒などで変化するもの、一般に CH_4 濃度に対して CO 生成速度が線形に増加する ($n=1$, $m=0$) ことが知られている[63,64,68]。CO は、メタンの脱水素(R8)と、それに続く CO_2 からの酸素原子の引き抜き(R10)、もしくは CH_x 種の酸化(R13)により生成される。また、 H_2O による CH_x 種の酸化によっても CO が生成される(R11,14)。 $n=1$, $m=0$ は(R8)が CO 生成を律速しており、(R10,11,13,14)は(R8)に比べて十分に速いことを示している。



本研究においても CH_4 濃度が低い ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 0.67$ (条件 $a-c$)) 場合、 CH_4 濃度の増加に対して CO 生成が増加しており、これは CH_4 の脱水素が律速過程であることを示唆している。一方、 CH_4 濃度が高い場合 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 0.67$ (条件 $d-i$)), CO は CH_4 濃度に対して減少するが、これは単に CO_2 の供給量が減少しているためである。

先述の通り、ドライ改質ではメタンの脱水素反応(R4)により H_2 が生成する。一方、 H_2 は RWGS(R12)により CO_2 とともに消費され CO および H_2O を生成する。メタン転換率は全ての条件において DBD の有無による差がないことから、(R4)は DBD による影響を受けていないことが示唆される。一方、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 0.67$ (条件 $d-i$) において CO_2 転換率が向上しているため、(R12)が DBD により促進されたと考えられる。しかしながら、(R12)の促進は H_2 を消費するが、DBD により H_2 生成は促進されている。このことから、DBD により活性化された CO_2 や H_2O (RWGS により生成)による吸着 CH_x 種の酸化が促進されたことが考えられる(R13,14)。これにより CO 生成も促進される。また、 CH_x 種が酸化されることで、さらなる脱水素が進行

せず炭素析出が抑制されたと考えられる。これをまとめた反応ネットワークを図 25 に示す。

$\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 0.67$ (条件 *a-c*) においては、 H_2 収率は DBD により向上しているものの、 CO_2 転換率、 CO 収率に DBD による促進効果が確認されなくなる。メタンの水蒸気改質中 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ or $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$)、触媒層温度が約 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下では CO よりも CO_2 が選択に生成されることが確認されている[69]。これは、熱平衡上、RWGS が H_2 および CO_2 側に傾くためである。つまり、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 0.67$ (条件 *a-c*) においては、メタン濃度が低く、触媒上に吸着した CH_x 種が少ないため、DBD により活性化された H_2O が(R14)のほかに、(R12)を逆向きに促進したことが考えられる。そのため、 CO_2 転換率、 CO 収率には DBD による影響が確認されず、 H_2 収率には顕著に DBD による効果が表れたと考えられる。

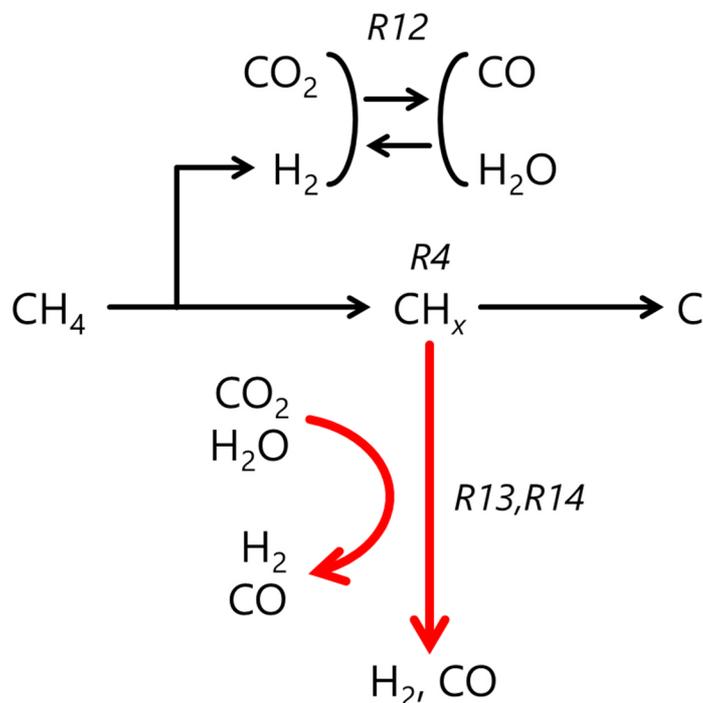
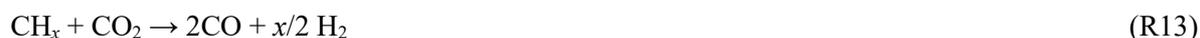
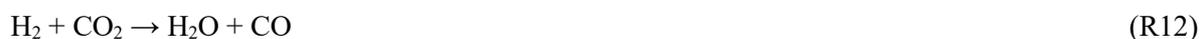


図 25 メタンのドライ改質における反応ネットワーク
(プラズマ触媒反応による反応促進過程を赤線で示す)

2.5. まとめ

本章では、プラズマ触媒によるドライ改質の基礎特性を理解することを目的とし、反応診断を行った。それによって得られた結論を以下にまとめる。

- ドライ改質に要求される反応エンタルピー (2.54 eV/molec) と同程度の SEI (1 eV/molec 前後) の DBD を形成し、また触媒活性が発現する触媒層温度 (400 °C 以上) を維持することで、高いエネルギー効率を得ることができる (約 40%)。それにより、気相中でのガスの過剰な分解を抑制し、かつ DBD により供給される活性種が触媒反応に寄与することができる。この条件下で改質を行うことで、プラズマ触媒反応の反応メカニズムを解明できる。
- メタンのドライ改質中、メタンは逐次的な脱水素により固体炭素として触媒上に析出する。メタンの脱水素により生成される中間体 CH_x は、 CO_2 や H_2O により酸化され、 H_2/CO を生成するが、この反応は CH_x のさらなる脱水素よりも遅く、そのため固体炭素が析出する。
- 改質から脱炭素工程へ移行する過渡状態において、プラズマ触媒反応中、 C_2 high pressure Swan system の著しい発光が確認された。これは、触媒上固体炭素の除去反応において、触媒微粒子最表面の炭素は CO_2 により容易に除去される、 CO 分圧が急上昇することに起因する。 CO 分圧の急上昇により C_2 生成が促進され、そのため C_2 high pressure Swan system の発光をもたらす。改質から脱炭素工程へ移行する過渡状態が終了し、完全に脱炭素工程に入ると C_2 発光強度は CO 分圧変化に追従するように変化する。これは、触媒微粒子内部に拡散し固溶体を形成している炭素の除去は、微粒子内部から表面への拡散が脱炭素を律速することを示唆している。
- $\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 0.67$ において、 CO 生成は CH_4 濃度の増加とともに増加する。これは CH_4 の脱水素が総括反応を律速していることを示唆している。また、プラズマ触媒反応により、 CO_2 転換率、 CO 収率、 H_2 収率がそれぞれ約 10 % 向上し、固体炭素析出が抑制される。これは、DBD により活性化された CO_2 や H_2O により、炭素析出の中間体である CH_x 種の酸化が促進されたためと考えられる。

3. 多孔体触媒と DBD の相互作用

3.1. 本章の要旨

前章では、プラズマ触媒反応によるドライ改質の基礎特性を理解するために反応診断を行い、CO₂やH₂Oによる固体炭素の前駆体であるCH_x種の酸化が促進されていることが示唆された。そこで本章では、プラズマ触媒による反応促進メカニズムを解明するために固体炭素の析出に焦点を絞り、実験を行った。その結果、多孔質触媒の最外殻においてプラズマ触媒相互作用が顕著に発現し、著しい反応促進が生じていることが示唆された。

3.2. プラズマ触媒反応による炭素析出の抑制

本章で使用した触媒は、前章で使用したものと同じく多孔質球状触媒（平均粒径 3 mm, 12wt.% Ni/Al₂O₃; Süd-Chemie Catalysts Japan, Inc.）である。前章で確立したパルス改質法を用い、表 8 の条件で実験を行った。プラズマ触媒反応において、印加電圧は 16 kVp-p, 12kHz である。また、反応場圧力は 5 kPa とした。また、触媒は H₂/N₂ = 100/900 cm³/min 流中、600 °C において 60 min 間還元したのち、実験に供した。なお、表 8 において改質時間 τ はすべての条件で 60 min だが、脱炭素時間 $T-\tau$ は異なっている（低温条件 a, d が 30 min, 中・高温条件 b, c, e, f では 5 min）。これは、中・高温では、後述するが、炭素析出量が少なく短い時間で十分に脱炭素が完了したためであり、この時間の差は実験結果に影響しない。

条件 a におけるガス組成変化を図 26a に示す。また、炭素析出量（式(10)）を図 26b に示す。図 26b において、各棒グラフの上の数字は触媒層温度(°C)である。また、式(7,8)により算

表 8 実験条件：プラズマ触媒反応による固体炭素析出の低減

		CH ₄ /CO ₂	GHSV	τ	T	Bed	P	SEI
		(-)	(h ⁻¹)	(min)	(min)	temp.	(W)	(eV/molec)
						(°C)		
プラズマ触媒 反応	a	0.5	5150	60	90	466	77	1.1
	b				65	533	89	1.2
	c				65	617	103	1.4
熱反応	d				90	465	-	-
	e				65	543		
	f				65	623		

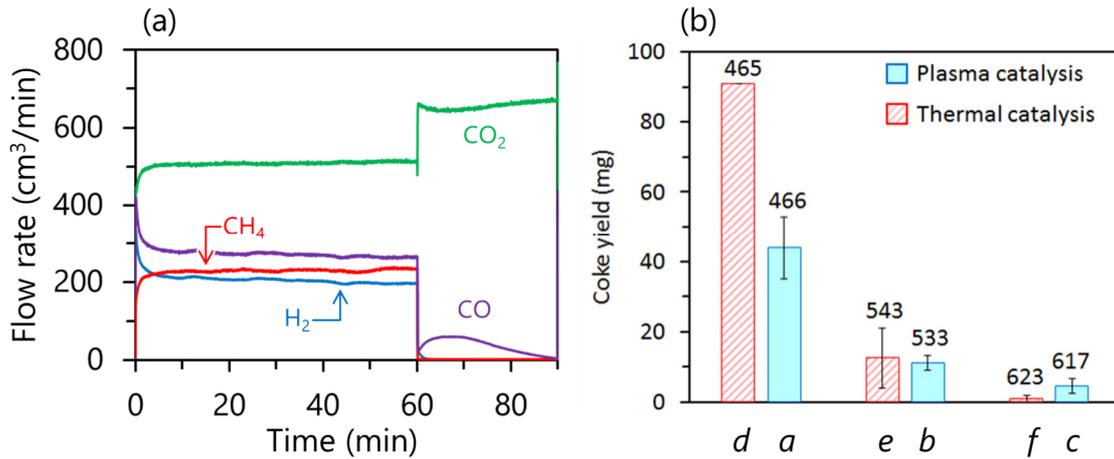


図 26 (a)ガス組成の経時変化 (条件 *d*, 詳細な条件は表 8 参照),
(b)析出炭素量 (*a-f*は表 8 に対応) [70]

出される転換率 (CH_4 , CO_2) および収率 (H_2 , CO) を図 28 に示す。炭素原子の収支バランス (式(11)) は全条件 *a-f*において 95%以上となった。

$$\text{Conversion of } i(\text{cm}^3/\text{min}) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (Q_i^0 - Q_i) dt \quad (i = \text{CH}_4 \text{ or } \text{CO}_2) \quad (7)$$

$$\text{Yield of } i(\text{cm}^3/\text{min}) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} Q_i dt \quad (i = \text{H}_2 \text{ or } \text{CO}) \quad (8)$$

$$\text{Yield of coke}(\text{mg}) = \int_{\tau}^T (Q_{\text{CO}_2}^0 - Q_{\text{CO}_2}) dt \times \frac{1}{22400} \times 12 \times 1000 \quad (10)$$

$$\text{C - balance } (\%) = \frac{\text{Output C}}{\text{Input C}} \times 100 \quad (11)$$

Output C (cm^3)

$$= (\text{Yield of coke}) \times 22400 / (12 \times 1000)$$

$$+ \tau \times (\text{Conversion of } \text{CH}_4 + \text{Conversion of } \text{CO}_2 + \text{Yield of } \text{CO})$$

$$\text{Input C } (\text{cm}^3) = \tau \times (Q_{\text{CH}_4}^0 + Q_{\text{CO}_2}^0)$$

図 26b をみると, 低温 (ca. 465 °C) においては DBD により炭素析出が大きく抑制されている (52%抑制) していることが分かる。一方, 炭素析出が抑制されれば, CO 収率は増加するはずであるが, それが確認できないが (図 27), これは測定誤差によるものである。条件 *d* における炭素析出は $90 \text{ mg}/60 \text{ min} = 1.5 \text{ mg}/\text{min}$ であり, 気体に換算すると $2.8 \text{ cm}^3 \text{ as gas}/\text{min}$ となる。これは CO 収率 (ca. $230 \text{ cm}^3/\text{min}$) に対して ca. 1.2%である。炭素の収支バランスが

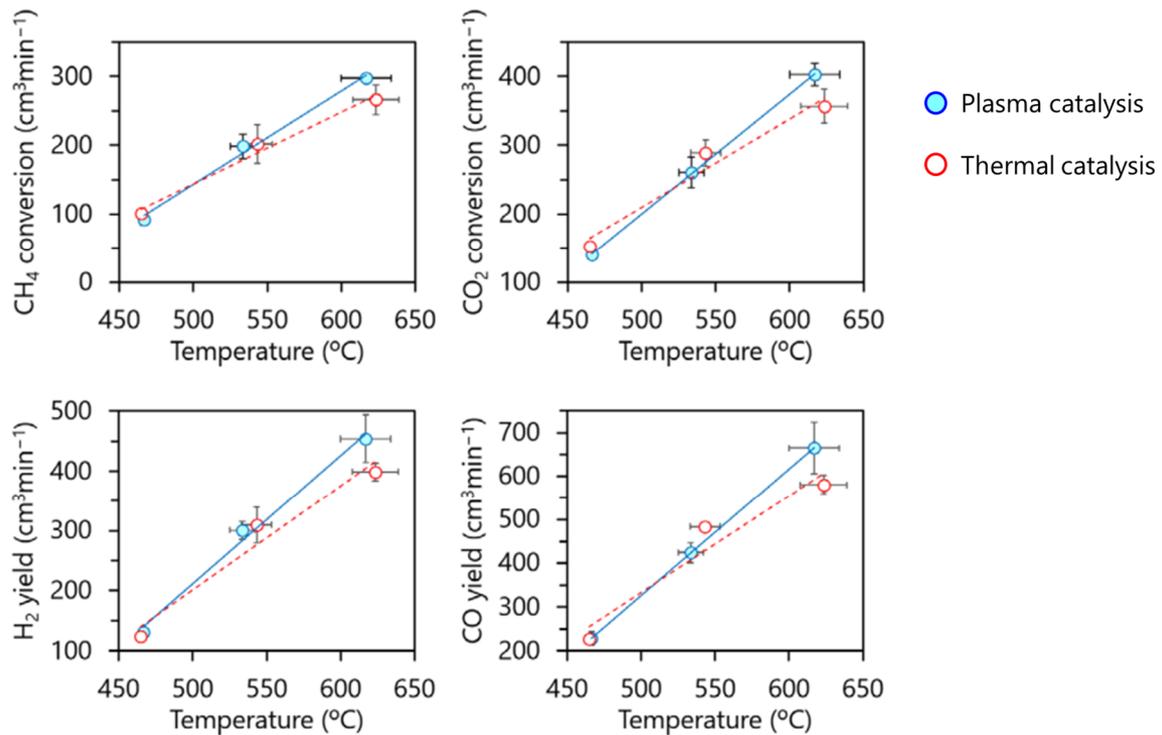


図 27 転換率および収率[70]

95%以上であることを考慮すると、5%は測定誤差の範囲であり、そのため、転換率および収率には DBD による反応促進が明確には確認されなかったと考えられる。

触媒層温度が高温になるにしたがって、DBD の有無にかかわらず固体炭素の析出は非常に少なくなる。一方、転換率および収率は、触媒温度の上昇に伴って DBD による反応促進が顕著に確認されるようになり、最終的には 620 °C においてそれぞれ 10–15 %ずつ促進される。これは高温において (620 °C 以上)、CH₄ および CO₂ の転換反応、すなわち CH₄ の脱水素反応 (R8) および CH_x 種の酸化 (R13) が DBD により促進されていることを示唆している。また、H₂ 収率も増加していることから、H₂O による CH_x 種の酸化 (R13) も促進されていると考えられる。



前章において CH₄ の脱水素に DBD による反応促進が表れないことを述べたが、本章では CH₄ の脱水素反応も DBD により促進されていることを示唆している。これは触媒層温度の違いが原因と考えられる。前章では触媒層温度が 550 °C であり (表 7)、この温度においては、図 27 を見ると、CH₄ 転換率に大きな差はない。また、図 27 では、触媒層温度 550 °C 付近において、CO₂ 転換率、H₂ 収率、CO 収率にも大きな差は確認されないが、本実験は CH₄/CO₂ =

0.5である。この比においては前章の結果（図 24）においても DBD による反応促進効果は小さく、結果に矛盾はない。触媒層温度の差により、DBD による反応促進効果に差が出る理由については後述する。

3.3. 析出炭素の可視化による反応トレース

3.3.1. 析出炭素分布

炭素析出に関して、より詳細に解析するため、60 min 間の改質後、脱炭素工程を行わず、 $N_2 = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ 流中で触媒層温度が室温となるまで冷却した。炭素が析出した状態の触媒ペレットを 2 つの半球状に分割し、その断面における炭素の分布を電子プローブマイクロアナライザ（EPMA; electron probe microanalyzer, JXA-8200, JEOL）により可視化した。その結果を図 28 に示す。再現性の確認のため、すべての条件において複数個の触媒ペレットを分析した。

熱反応では、低温（条件 *d*）において炭素が触媒ペレット中心付近に多く析出している。触媒層温度の上昇に従って（条件 *d* → *e* → *f*）、析出炭素が減少し、高温（条件 *f*）では炭素析出が確認されない。これは、ガス分析から算出した炭素析出（図 26b）と一致する。一方、プラズマ触媒反応では、ペレットごとに個体差はあるものの、低温においても触媒ペレット中心部の炭素析出が大きく抑制されている。この個体差は触媒ペレットの位置によるものと考えられる。ドライ改質において炭素は CH_4 および CO から析出するが[63–67]、本研究では前章で述べた通り、 CH_4 が炭素析出の主要因であり、 CO からの析出は無視できる[62]。触媒層入り口付近においては、 CH_4 が反応せずに残っており、触媒層出口付近に比べてその濃度が高い。そのため、図 28a のうち、炭素が多く析出しているものは触媒層入り口付近の物であったと考えられる。なお、プラズマ触媒反応において、触媒層半径方向の位置の違い（高電圧電極からの距離の違い）は単純に考えれば反応の差を生み出す要因となりうるが、実際はそれによる差は小さいと考えられる。触媒層において、ペレット同士の接点は電界を強調する。充填する誘電体の形状や気孔率、誘電率にもよるが印加された電界の 10–250 倍の強度の電界を形成するため[71]、放電は誘電体ペレット接点において形成され、その後放電は誘電体表面に沿って進展する[45,72,73]。そのため、触媒層半径方向の位置の違いはプラズマ触媒反応において大きな差異をもたらさないと考えられる。また、図 28a を見るとプラズマ触媒反応におけるペレットの一部は、ペレット表面付近で著しい炭素析出が確認される。これは熱反応（図 28d）には見られない現象である。これはペレット表面で形成される放電が、表面を一様に覆うわけではなく、接点からフィラメント状に進展し、ペレット表面において放電と接触している箇所と放電と接触していない箇所が生じるためである。実際、改質後のペレット

表面において、プラズマ触媒反応後のペレット表面は熱反応と異なり、炭素の有無が明確に分かれている (図 29)。図 28a において、表面に炭素が確認されたペレットはこの部分が反映されたと考えられる。

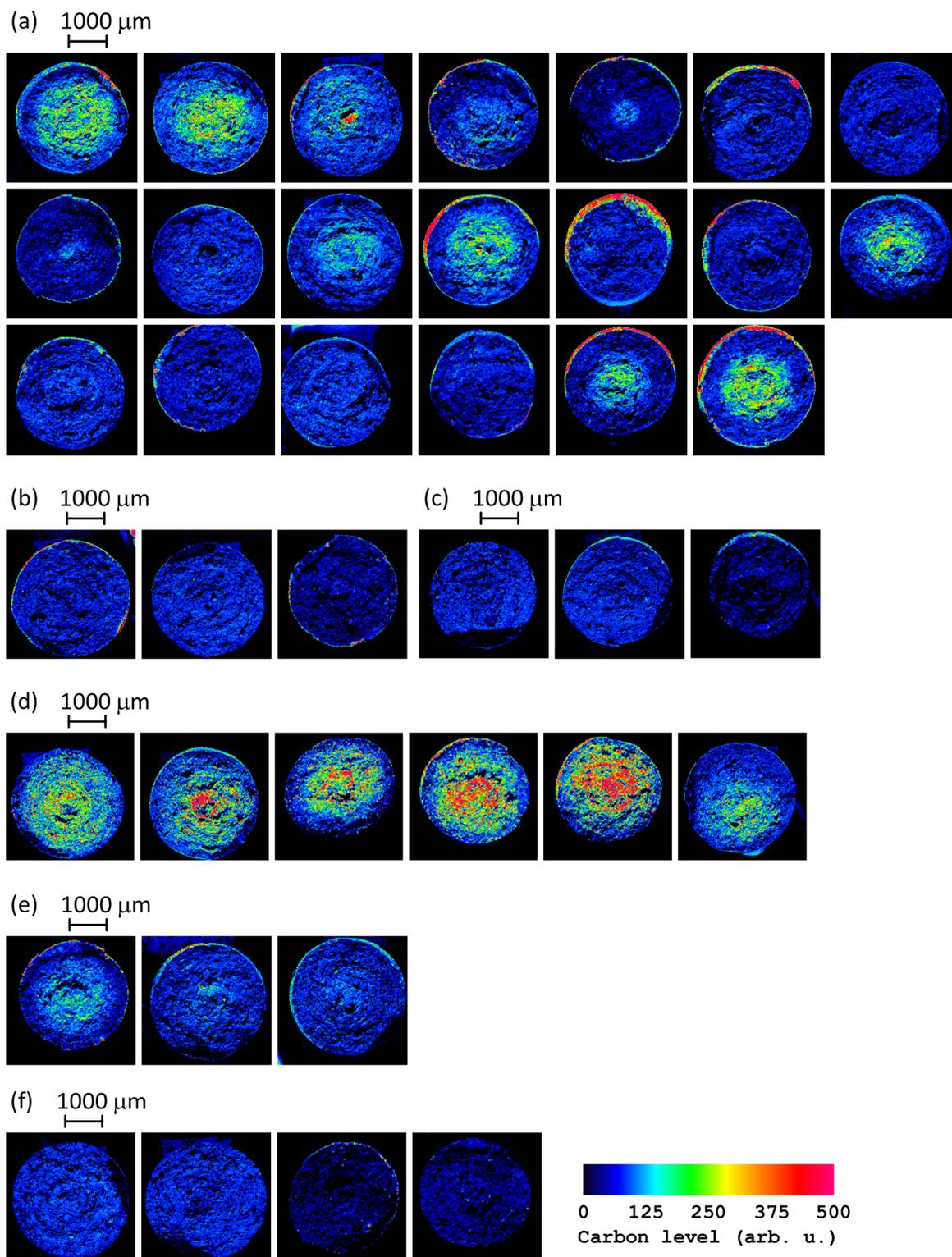


図 28 触媒断面における炭素分布

(a-c) プラズマ触媒反応, (d-f) 熱反応 ((a-f) は表 8 の条件に対応する) [70]

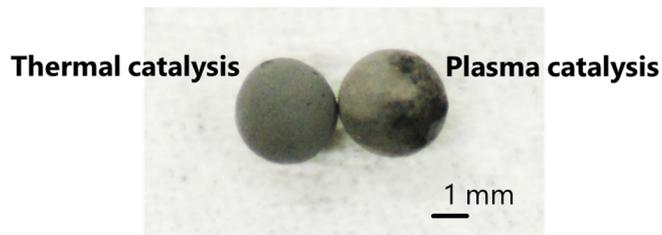


図 29 改質後の触媒ペレット表面における炭素析出

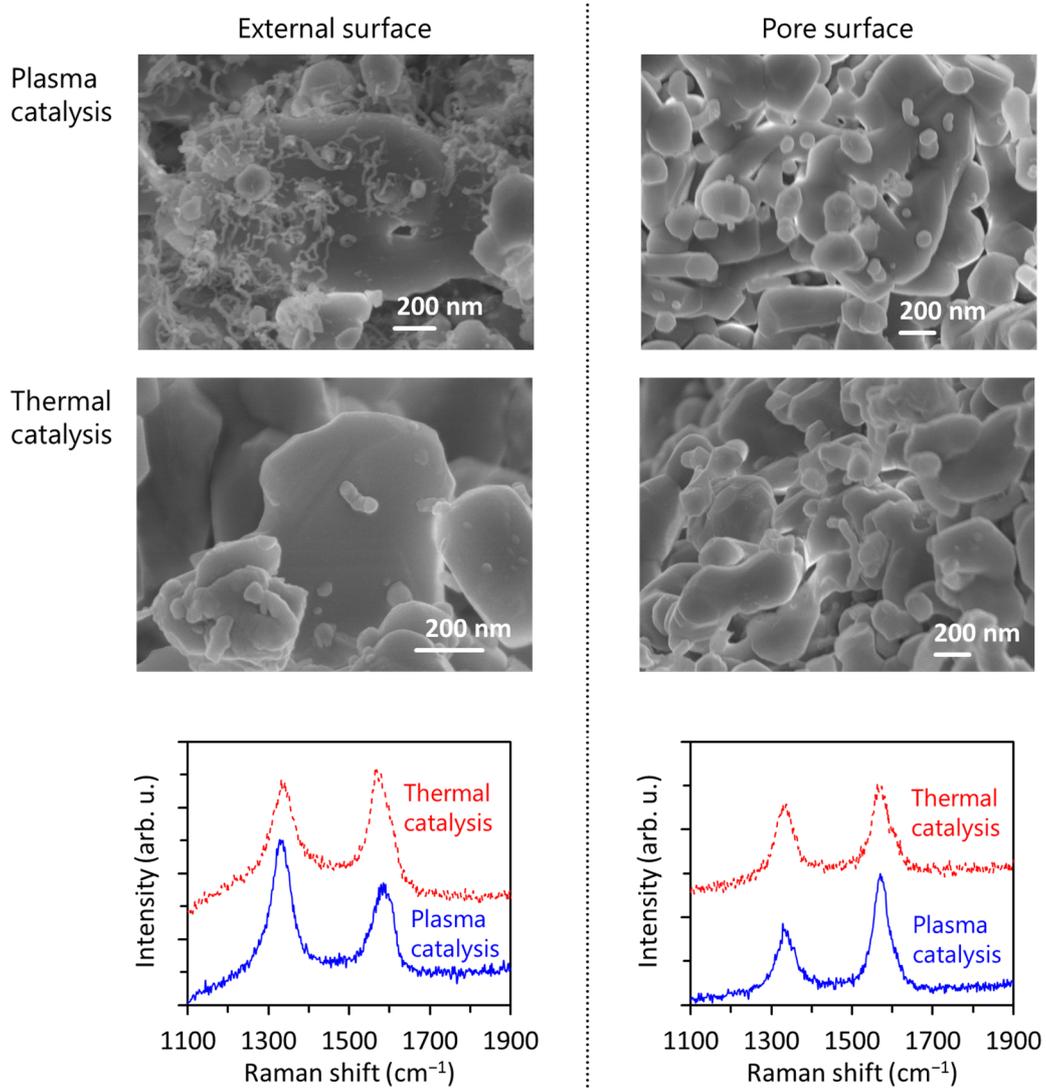


図 30 触媒外表面および細孔（外表面から 1 mm）における

析出炭素の SEM 像, Raman スペクトル

プラズマ触媒反応：条件 *a* (465 °C), 熱反応：条件 *d* (466 °C) [70]

さらに詳細に析出炭素を分析するため、炭素析出の差が大きい条件 *a, d* において、SEM (FE-SEM; JSM-7500F, JEOL Ltd.) および顕微 Raman 分光分析 (532 nm, NRS-4100; JASCO Co.) により触媒ペレットに析出した炭素質を分析した (図 30)。図 30 より、熱反応では触媒ペレッ

トの外表面と細孔内部における析出炭素質に大きな差はない。一方、触媒ペレット外表面においてプラズマ触媒反応では D/G 比が比較的大きいアモルファス状のカーボンフィラメントが析出している。一方、プラズマ触媒反応でも細孔内部においては、熱反応とほぼ同質の炭素が析出している。カーボンナノチューブ合成[74]や、プラズマ触媒反応によるメタンの水蒸気改質[40]において、DBD により Ni 触媒上で CH₄ の脱水素が促進され、アモルファス状のカーボンが析出することが確認されている。本研究においても同様に、触媒外表面で DBD により CH₄ の脱水素が促進されたと考えられる。アモルファス状の炭素は反応性が高く、改質中 CO₂ や H₂O による脱炭素反応が促進されたと考えられる。これは、これまでの実験結果、プラズマ触媒反応により炭素析出が抑制されることとよく合致する。また、図 30 は DBD が触媒外表面のみに作用し、細孔内部においてはその影響が及ばないことを明確に示している。しかしながら、図 28a,d を見ると、先述の通り触媒ペレットの内部において炭素析出が大きく抑制されている。

3.3.2. 反応律速と拡散律速

一般に熱反応において、低温においては反応が遅く触媒細孔内部まで原料ガス分子が拡散できる。そのため触媒ペレット全域で反応が生じる。一方、高温では反応が速くなり、ガス分子は触媒の細孔内部へ拡散するよりも速く外表面で反応が完結する。そのため、触媒の内部は反応に関与しない。これを図 31 に模式的に示す。また、これは触媒有効係数 η という無次元数で表すことができ、 η は Thiele 数 m により算出される。これらは触媒の形状や反応次数によって表現が変化する。本研究は多孔質球状触媒を用い、またメタンのドライ改質は一般にメタンの 1 次反応とされているため[63,64,68]、ここでは触媒形状を球状、反応を 1 次反応と仮定する。その場合 η , m は式(12,13)となる[75]。

$$\eta (-) = \frac{1}{m} \left(\frac{1}{\tanh(3m)} - \frac{1}{3m} \right) \quad (12)$$

$$m (-) = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k}{D}} \quad (13)$$

R (m)は触媒半径、 k (s⁻¹)は反応速度定数、 D (m²s⁻¹)は拡散定数である。Thiele 数は反応速度定数と拡散定数の比であり、触媒有効係数は実際の総括反応速度と理想的な反応速度（触媒細孔が触媒外表面の条件にさらされている条件）の比となる。

k が D/R^2 よりも十分小さい場合、すなわち拡散が十分速い場合、 m は小さくなり、 η は 1 に

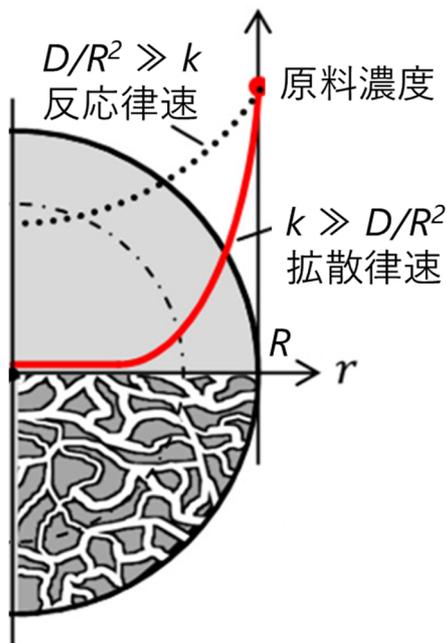


図 31 律速段階の温度依存性[70]

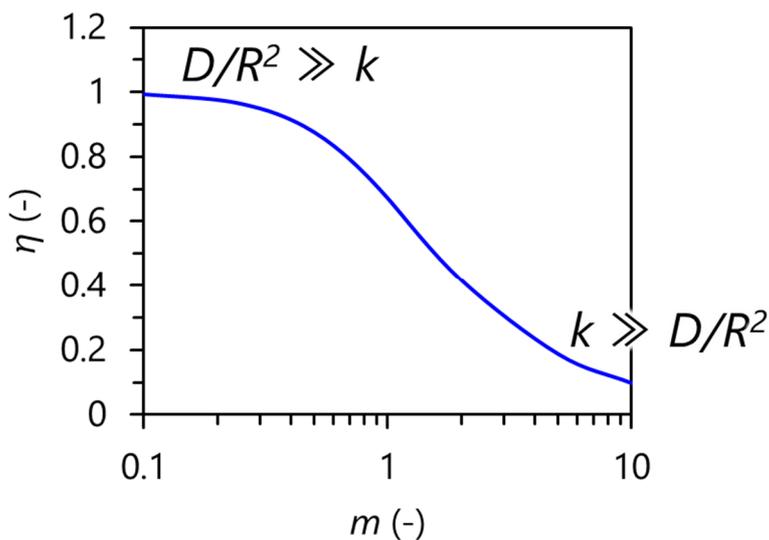


図 32 触媒有効係数 η と Thiele 数 m

漸近する (図 32)。これは触媒の外表面、細孔内部の全域が反応に使用されていることを意味し、触媒温度が低い場合にこの状況となる (反応律速, 図 31 中 $D/R^2 \gg k$)。一方、触媒温度が高い場合、 k が D よりも十分大きくなり、 η は 0 に漸近する (図 32)。この場合、触媒外表面で原料ガスが完全に消費され反応が完結する。ガス分子は細孔内部に拡散する前に消費されるため、触媒細孔内部は反応に関与しない (拡散律速, 図 31 中 $k \gg D/R^2$)。熱反応における析出炭素分布 (図 28d-f) に関して、炭素析出挙動は触媒有効係数で説明できる。低温においては $D \gg k$ の条件であると考えられる。そのため触媒有効係数が 1 に近く、触媒全域が反

応に關与し、触媒ペレット中心で炭素析出が生じた (図 28d)。なお、触媒ペレット中心部で炭素析出が顕著で、ペレット外表面に近づくにつれて炭素析出が少なくなっている (図 28d)。一方、高温では、 $k \gg D/R^2$ であると考えられ、触媒有効係数が 0 に近くなる。つまり、触媒外表面で反応が完結し、触媒ペレット内部は反応に關与せず、そのため炭素析出が生じない。

プラズマ触媒反応においては、DBD の影響を受ける触媒ペレット最外殻において反応速度定数が向上していると考えられる。前述の通り、触媒ペレット中心部は DBD の影響を受けないが、DBD により反応速度定数が向上したペレット最外殻において CH_4 の脱水素と CO_2 による脱炭素が促進される。そのため、ペレット最外殻において反応が完結し、細孔内部へ CH_4 が拡散しなかったために、ペレット中心部では DBD の影響を受けないにもかかわらず炭素析出が著しく抑制されたと考えられる。

低温 (条件 a, d) において、転換率や収率にプラズマ触媒による反応促進効果が明確に確認できないことを先に述べたが (図 27)、これは触媒有効係数 η により説明される。条件 d において、 $\eta \sim 1$ であり、つまり触媒ペレットの全域で反応が進行する。一方、条件 a ではプラズマ触媒の反応促進効果により触媒ペレット最外殻において反応が完結し、ペレット内部は反応に關与しない。つまり、条件 d において反応に關与している Ni 触媒の量は、条件 a よりも極めて多い。そのため、最終的な転換率および収率が同程度となった。一方、高温における熱改質 (条件 f) の場合、触媒ペレット最外殻に担持された Ni 触媒のみが反応に關与している ($\eta \ll 1$)。この場合、DBD を重畳させる (条件 c) とペレット最外殻に限って反応促進効果が発現するが、ペレット内部の触媒はもともと反応に關与していないため熱反応 (条件 f) と比べて反応に關与する触媒量が変化しない。そのため高温においてはプラズマ触媒による反応促進効果が明確に表れたと考えられる (図 27)。

3.4. 多孔質触媒におけるプラズマ触媒相互作用

プラズマ触媒反応において、多孔質触媒最外殻は DBD により高い反応性を有するようになる。ここで、DBD の影響を受ける最外殻の厚みを決める要素に関して、Kim ら[76,77]が検討している。プラズマにより生成される活性種 i の寿命 τ_i とその拡散定数 D_i から、活性種が 1 次元拡散できる距離 L_D を式(14)により見積もることができる。

$$L_D = \sqrt{2D_i\tau_i} \quad (14)$$

プラズマにより生成される活性種として、例えば、 $\text{O}(^1\text{D})$ の寿命は 10 ns と見積もられ、 $\text{O}(^3\text{P})$ や OH はそれぞれ 50 μs と 100 μs である[76]。これらから 1 次元拡散距離 L_D は 0.7–65 μm と

見積もられる[76]。また、Kimらは触媒細孔内部において、活性種の Knudsen 拡散と吸着種の表面拡散が重要な役割を果たすとしている。Knudsen 拡散とは、ガス分子同士の衝突よりもガス分子と壁面との衝突の方が支配的になっている状態である。ガス分子同士の衝突が支配的な場合は分子拡散と呼ぶ。分子拡散と Knudsen 拡散のどちらが支配的であるかは、分子の平均自由行程 λ と代表長さ、ここでは触媒細孔径 d の比で決まり、 $d/\lambda > 10$ の場合は分子拡散、 $d/\lambda < 0.1$ の場合は Knudsen 拡散が支配的である[78]。分子の平均自由行程は次式で表される。

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P}$$

k_B (J/K)はボルツマン定数、 T (K)はガス分子の温度、 σ (m)はガス分子サイズ、 P (Pa)は圧力である。ここで、本研究における反応物 (CH_4 および CO_2) のガス分子サイズは 0.33–0.39 nm である[79,80]。ガス温度は 465 °C、圧力が 5 kPa (表 8, 条件 *a*) とすると、平均自由行程は $\lambda = 3.0\text{--}4.2 \mu\text{m}$ となる。図 30 の SEM 像をみると、触媒細孔径は 1 μm 以下であることは確実である。つまり、本研究において、 $d/\lambda = 0.23\text{--}0.33$ となる。このことから、本研究は完全な Knudsen 拡散とは言い難いが、分子拡散よりは Knudsen 拡散に近い状態であると考えられる。Knudsen 拡散の状態では、プラズマにより生成される活性種は、ガス分子よりも触媒に衝突する可能性が高い。また、活性種は、その活性の高さから、触媒に衝突した際、触媒の活性サイトが空いていれば吸着する可能性が高いと考えられる。一度吸着すれば、拡散性は著しく落ちるが、一方でその寿命は著しく伸びる[77]。そのため、DBD の影響を受ける最外殻の厚みは、ガス分子の 1 次元拡散距離と吸着後の表面拡散距離の和により定まる。本来短寿命のプラズマ由来の活性種が触媒ペレット最外殻に吸着、固定化することで著しく寿命が延び、最外殻における反応速度定数が著しく向上したことが示唆される。これは弱電離プラズマである DBD には極めて重要なメカニズムである。DBD 中では、ストリーマーと呼ばれるフィラメント状の放電が、ns オーダーでランダムに生成と消滅を繰り返す。Zhang ら[72]によれば、空気雰囲気において Al_2O_3 ペレット充填層に形成された DBD 中のストリーマーは、電子密度が最大で約 10^{17}cm^{-3} 程度となる。つまり、触媒充填層において形成された DBD は、ストリーマー中において最大約 1 %の電離度を持つ。ストリーマー外の空間を含めると当然 1 %未満の電離度となる。本研究においては、プラズマ触媒反応により、転換率や収率が 10%近く向上しており、DBD の電離度から考えれば桁違いの反応促進効果となるが、触媒ペレット最外殻における活性種の固定化がこれを実現していると考えられる。

3.5. まとめ

本章では、プラズマ触媒反応による固体炭素析出の抑制に焦点を絞り、触媒ペレット状に析出した炭素を詳細に分析した。それによって得られた結論を以下にまとめる。

- 高温 (620 °C) において、プラズマ触媒反応により CH₄ および CO₂ 転換率, H₂ および CO 収率が 10–15 % ずつ向上した。これは CH₄ の脱水素反応 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_x + (4-x)\text{H}$) と、それにより生成される中間体 CH_x 種が CO₂ および H₂O により酸化される反応 ($\text{CH}_x + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + x/2 \text{H}_2$; $\text{CH}_x + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + (2+x)/2 \text{H}_2$) が DBD により促進されたことを示唆している。一方、低温 (465 °C) では転換率および収率のいずれにも明確な反応促進は確認されなかった。炭素析出に関して、低温 (465 °C) ではプラズマ触媒反応により炭素析出が約 50 % 抑制された。高温では熱反応、プラズマ触媒反応にかかわらず炭素析出は非常に少なかった。
- 低温 (465 °C) における熱反応では、触媒ペレット断面においてペレット中心部に多量の炭素析出が確認された。これは触媒温度の上昇とともに減少し、高温 (620 °C) においてはペレット断面に炭素析出が検出されなくなった。これは、触媒有効係数 η により説明できる。低温熱反応では反応速度定数が拡散定数に比べて小さく、そのため η が 1 に近い値となる。これは触媒全域が反応に関与することを意味し、そのため低温では触媒ペレット中心部に炭素が析出した。高温では反応速度定数が拡散定数に比べて大きくなり、そのため η が 0 近づく。これは触媒ペレットの大部分が反応に関与しないことを示し、つまり、ガス分子は触媒ペレット最外殻において、内部へと拡散するよりも速く消費されたことを意味する。そのため、ペレット内部は反応に関与せず、炭素析出も生じなかった。
- プラズマ触媒反応においては、炭素析出が生じない高温 (620 °C) においては熱反応と同様、ペレット断面に炭素が検出されなかった。これは、やはりガス分子がペレット内部へ拡散する前に消費されたためである。一方、低温 (465 °C) においては、触媒ペレット中心部における炭素析出が、熱反応と比べて著しく抑制された。これはガス分析による結果 (DBD により炭素析出 50 % 抑制) と良く一致する。しかしながら、触媒ペレット外表面および断面における炭素質の違いから、DBD はペレットの最外殻のみの反応を促進し、ペレット内部には関与していないことが確認された。これは、触媒ペレット最外殻において、DBD により反応速度定数が向上したことを示唆している。それによって、低温においてもペレット最外殻で反応が完結し、内部へ原料ガス分子が拡散せず、その結果 DBD の影響が及ばないにもかかわらず触媒ペレット内部における炭素析出が抑制された。これは、低温において熱反応とプラズマ触媒反応で反応に関与している Ni 触媒の量が大き

く異なることを示している。プラズマ触媒反応では触媒ペレットの最外殻に担持された微量の Ni 触媒のみが反応に関与し、ペレット全域の Ni 触媒を利用する熱反応と同等の転換率、収率を得た。DBD により触媒ペレット最外殻における反応速度定数が著しく向上した可能性を示唆している。なお、高温では、熱反応、プラズマ触媒反応のいずれもペレット最外殻のみしか反応に関与しないため、DBD による反応促進作用が転換率、収率の向上という形で明確に確認できた。

- プラズマ触媒反応は、DBD により触媒ペレット最外殻における反応速度定数を著しく向上するが、DBD が影響を及ぼし得る最外殻の厚みは、DBD により生成される活性種の拡散距離と触媒に吸着後の表面拡散距離により定まる。それによって定まる厚さの範囲内において、活性種は吸着、拡散する。活性種は一般に短寿命だが、触媒に吸着することで拡散性を犠牲に長寿命化するため、蓄積していく。活性種が蓄積したペレット最外殻は反応速度定数が著しく向上したと考えられる。そのため、電離度が 1 %に達しない DBD であっても転換率、収率が 10%以上向上するという顕著な反応促進効果を得ることができた。

4. 触媒による活性種の固定化と反応促進

4.1. 本章の要旨

前章では、プラズマ触媒反応では多孔質触媒ペレットの最外殻に吸着した活性種が蓄積することで、最外殻における反応速度定数が向上していることが示唆された。本章ではプラズマ触媒反応における最外殻への活性種の吸着、蓄積を検証することを目的とした。前章までで、炭素析出の低減において、DBD の効果が顕著に表れている。これは CH_x 種の酸化が促進されている、つまり CO_2 が DBD により活性化されていることを示唆している。そこで、本章では多孔質触媒の CO_2 による酸化挙動を調べた。その結果、振動励起 CO_2 により、触媒ペレット最外殻の約 $20 \mu\text{m}$ において、酸化能の強い層の形成が確認された。これは前章で示唆された最外殻への活性種の吸着、蓄積による反応促進を裏付けるものである。

4.2. 多孔質触媒最外殻の選択的酸化

本章では、 CO_2 による触媒の酸化挙動を調べるため、メタンを使用しない。実験条件は表 9 にまとめる。比較のため、同一条件において熱反応も行っている。なお、 N_2 を供給ガス全体の 9 割を占めているが、これは酸化による触媒層温度の過度な上昇を抑制するためである。また、反応場圧力は 5 kPa とした。また、触媒は $\text{H}_2/\text{N}_2 = 100/900 \text{ cm}^3/\text{min}$ 流中、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ において 60 min 間還元したのち、実験に供した。 CO_2 により触媒を酸化すると CO の生成が期待できるが ($\text{Ni} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{CO}$)、本研究ではガスの分析手段として質量分析を用いている。本実験では希釈ガスとして N_2 を使用しており、これは質量分析において CO とオーバーラップする。そのため本実験では CO の分析が困難であるため、分析対象ガスは CO_2 のみとした。

表 9 実験条件：触媒の酸化挙動

CO_2/N_2	GHSV	Time	Bed temp.	P	SEI
(-)	(h^{-1})	(min)	($^\circ\text{C}$)	(W)	(eV/molec)
0.11	2575	60	500	70	1.9

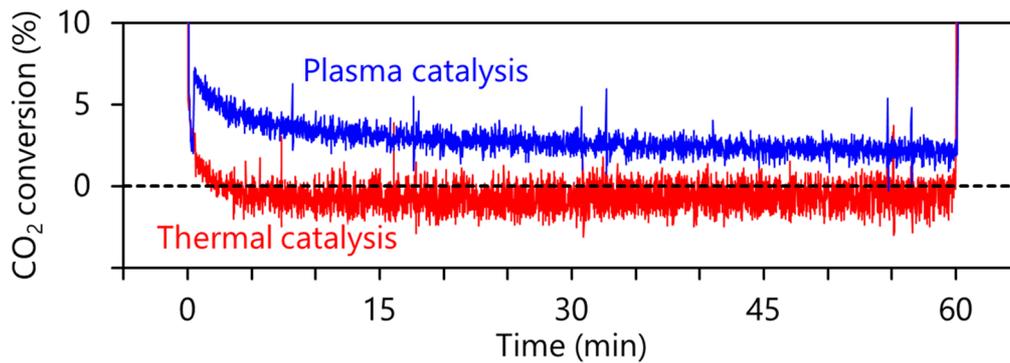


図 33 CO₂ 転換率の経時変化

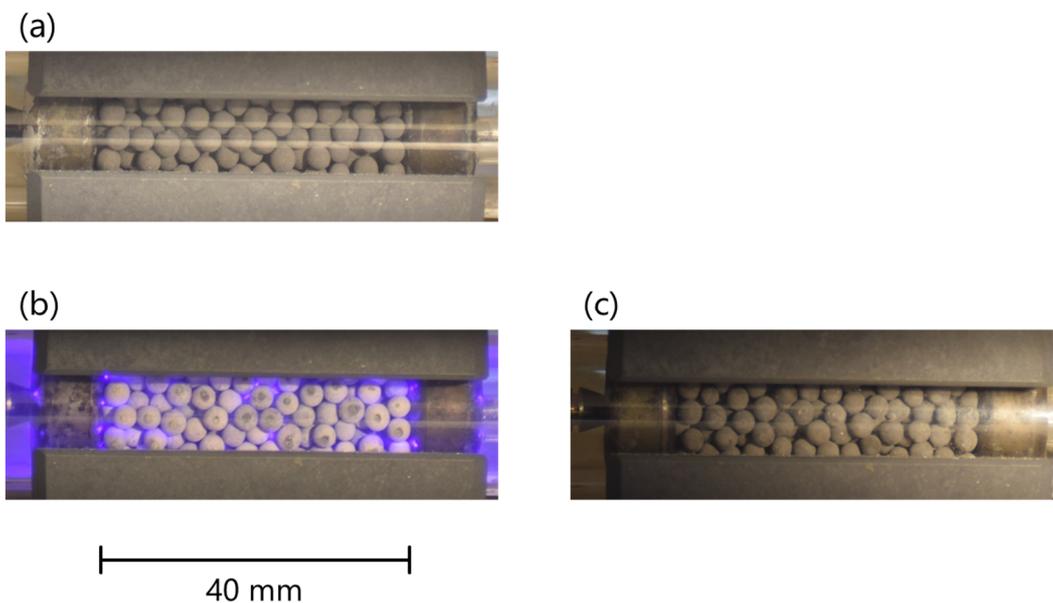


図 34 触媒ペレットの色の变化

(a) 酸化前 ($t=0$ min), (b) プラズマ触媒反応後 ($t=60$ min), (c) 熱反応後 ($t=60$ min)

本実験における CO₂ 転換率の変化を図 33 に示す。転換率は式(15)で算出する。

$$\text{Conversion of CO}_2(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{Q_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{CO}_2}^0}\right) \quad (15)$$

また、触媒ペレットの色の变化を図 34 に示す。なお、図 34b において、触媒層全体が紫に発光しているが、これは N₂ の発光である。図 33 をみると、熱反応による酸化では CO₂ 転換率が 60 min にわたって 0 %となっている。一方、プラズマ触媒反応では 60 min にわたって 2–5%の転換率が確認できる。これは、プラズマ触媒反応により触媒が酸化されていることを示唆している。図 34a,b をみると、プラズマ触媒反応による酸化後、触媒ペレットの色が変化している (黒→白)。一方、図 34a,c をみると、熱反応による酸化後は触媒ペレットの色が変化

していない（黒→黒）。このことから、プラズマ触媒反応によってのみ触媒が酸化されたことが分かる。

触媒の酸化挙動をより詳細に調べるために、60 min の酸化後に触媒ペレットを取り出し、顕微 Raman 分光分析（532 nm, NRS-4100; JASCO Co.）により断面における Ni 酸化物の分布を調べた。その結果を図 35 に示す。図 35f を見ると触媒ペレットの外表面のみが酸化されていることが分かる。また、図 35d からペレット外表面から約 20 μm 程度の厚さの白い層が確認できる。この 20 μm の層は、図 35b において NiO の層であることが分かる。500 cm^{-1} 付近のピークは NiO を示す[81]。一方、図 35a,c,e を見ると、熱反応では触媒を酸化できなかったことが明確に分かる。

最外殻のみ DBD の影響が表れるという点において、前章の炭素析出挙動と、本章の酸化挙

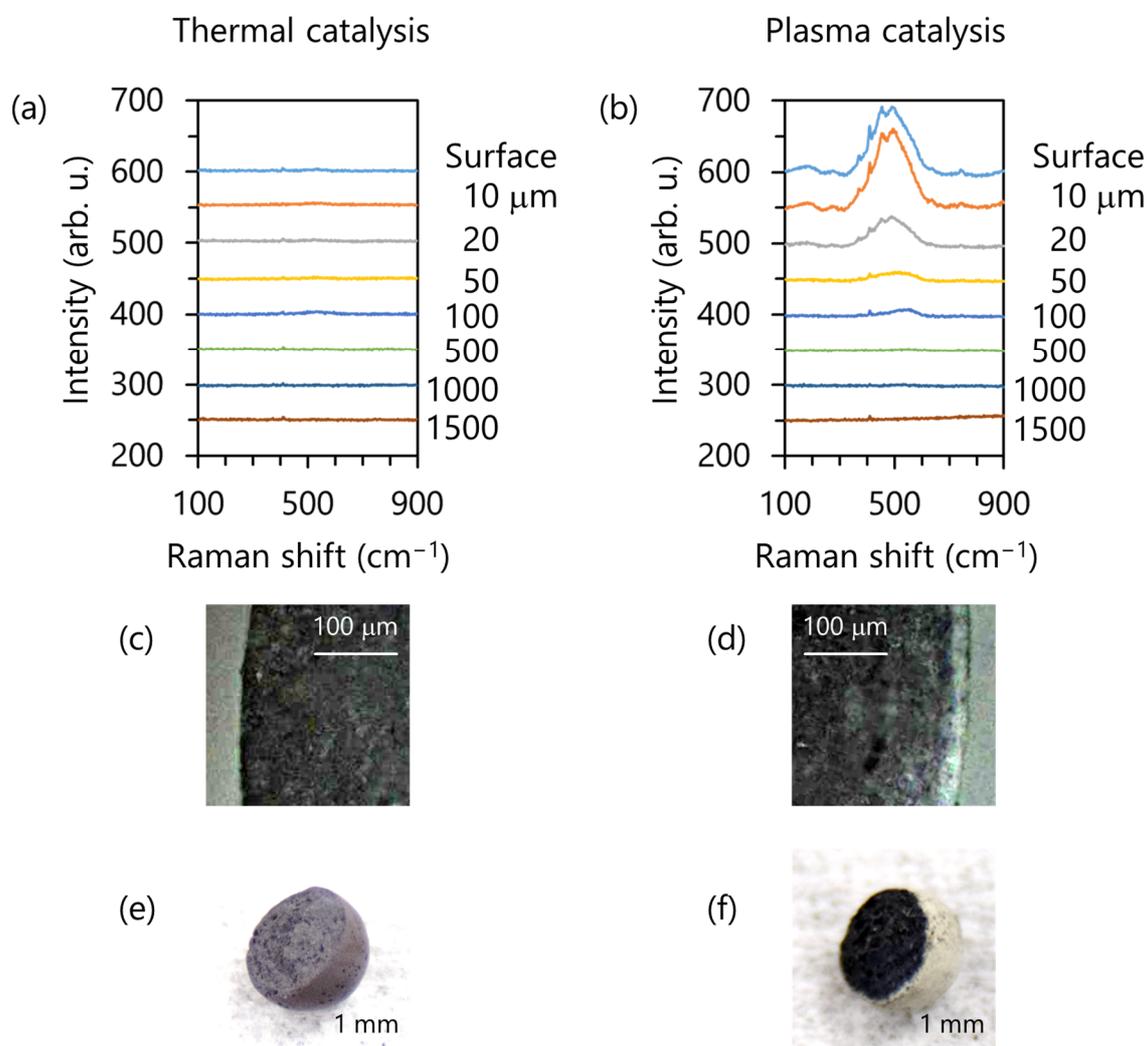


図 35 触媒ペレット断面における NiO 分布

(a,b) Raman スペクトル（Surface は触媒ペレット外表面，数字は外表面からの深さ）

(c,d) 触媒ペレット断面エッジ部の顕微画像，(e,f) 触媒ペレットの表面および断面

動は同じ傾向を示している。これは DBD が触媒最外殻にのみ影響を持つことを強く示している。また、その厚さは本節の結果から 20 μm 程度であることが分かった。

4.3. プラズマ触媒による Ni 触媒の酸化促進メカニズム

熱反応において CO_2 は Ni の表面上ではなく、Ni と担体の界面に吸着する[23-a40a]。その後、界面部分の Ni を酸化する。つまり、ドライ改質においては反応サイトが Ni 微粒子と担体の界面部分に限られる。また、界面部分の Ni の酸化が完了すれば、それ以上酸化されない。一方で、プラズマ触媒反応においては、 CO_2 は DBD により活性化される。Aerts ら[82]は、大気圧下の DBD 中における CO_2 の分解過程を数値計算により解析している。その結果、ストリーマ中で振動励起 CO_2 の濃度は最大で約 44% の CO_2 が振動励起されることを示している。しかしながら、DBD は放電が持続的でなく、フィラメント状放電が生成と消滅を繰り返すため、放電消滅後に振動励起 CO_2 は V-V, V-T 緩和により基底状態の CO_2 へと戻り、 CO_2 の分解にはほとんど寄与しないことも示している。一方、本研究のようなプラズマ触媒反応では、振動励起 CO_2 の有する数 eV の内部エネルギーにより[83,84]、Ni への吸着やその後の酸化を促進すると考えられる。実際、Ni への解離吸着に関して、分子線を用いた実験により、メタン[85]や水分子[86]を振動励起することでその解離吸着速度が大きく向上することが確認されており、 CO_2 に関しても同様のことが期待される。

本研究では、NiO が形成されていることから、 CO_2 の Ni への吸着だけでなく、その後の酸化まで促進されていることが分かる。この NiO の形成は反応促進において非常に重要である。DBD により生成された振動励起 CO_2 等により吸着が促進されたとしても、吸着種は最終的に触媒温度によって決まる吸着-脱離の熱平衡に支配される。しかしながら、NiO を形成することで、熱平衡を超えた O 原子が触媒上に存在できる。また、プラズマ触媒反応中は、触媒表面における電荷再結合やラジカルの二量化なども生じるが、これは 1-10 eV/molec のエネルギーを放出する[23]。これに伴う非平衡加熱も、吸着している Ni- CO_2 にエネルギーを与え、NiO の形成を促進すると考えられる[23,87]。実際、プラズマ触媒反応に使用した触媒において、担体の結晶性が高くなることが確認されており、プラズマ触媒反応において非平衡加熱が生じ、触媒に対して一定の影響を持つことが示唆されている[87]。

4.4. 触媒細孔におけるプラズマの形成と浸透

本研究では炭素析出挙動および触媒の酸化挙動から、多孔質触媒の最外殻においてのみ

DBD は影響を及ぼし、触媒内部には DBD は関与しないことが実験事実として確認されている。これは、Paschen の法則と Debye 長により説明できる。

Paschen の法則は火花電圧に関する法則であり、火花電圧 V_b は圧力 p とギャップ長さ d の関数として表現される (式(16))。

$$V_b = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln(\ln(1 + 1/\gamma))} \quad (16)$$

ここで A , B , γ は実験で求まる定数であり、Helling ら[80]によれば、 CO_2 に関して $A=20 \text{ Torr}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $B=466 \text{ VTorr}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\gamma=0.01$ である。これを用いて火花電圧 V_b を計算した結果を図 36 に示す。図 36 より $d=200 \mu\text{m}$ 程度で V_b は最小となり (Paschen minimum = $200 \mu\text{m}$)、さらに

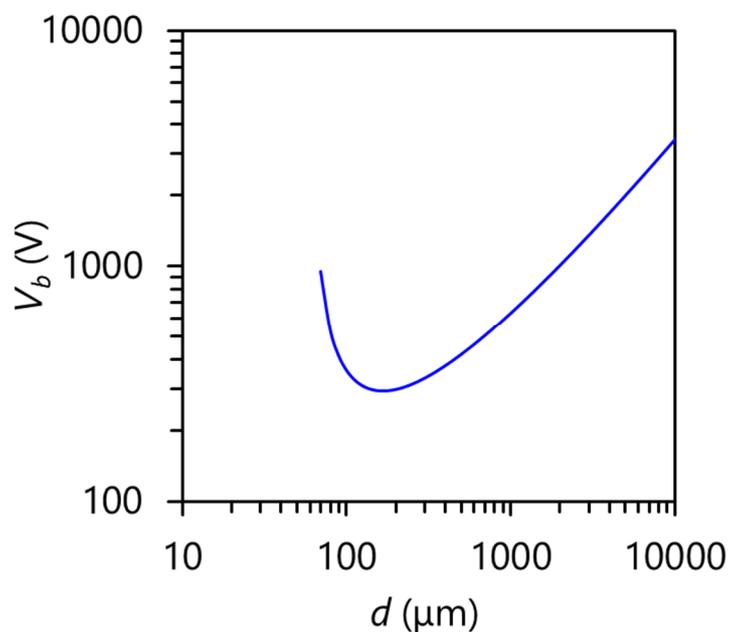


図 36 Paschen の法則 (CO_2 , 5 kPa)

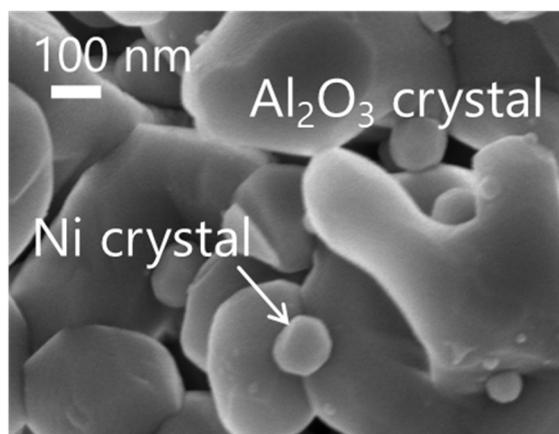


図 37 触媒ペレット外表面の SEM 像

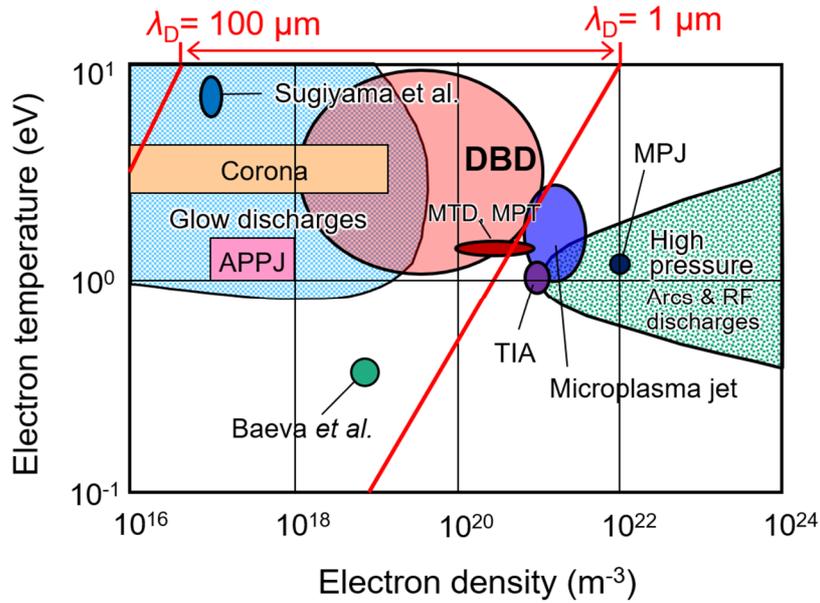


図 38 各種大気圧プラズマの電子温度と電子密度[89]

d を小さくすると、極めて大きな電圧が必要となり、実際にはプラズマの形成が困難となる。本研究において d は触媒細孔径となり、これは約 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが触媒ペレットの SEM 像より確認できる (図 37)。つまり、本研究において、触媒細孔内部では DBD は形成されないことを示している。

次に、触媒外表面で形成されたプラズマが、細孔内部へ拡散していくことが考えられるが、これは Debye 長により評価できる。Debye 長は式(17)により計算できる。

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 T_e}{ne^2}} \quad (17)$$

ϵ_r は比誘電率であり、 ϵ_0 は真空の誘電率である。 T_e は電子温度、 n は電子密度である。ここで、DBD では、 T_e や n を測定することは困難である。しかしながら、一般に $T_e = 1\text{--}10 \text{ eV}$ 、 $n = 10^{18}\text{--}10^{21} \text{ m}^{-3}$ とされており、そのため、 $\lambda_D = 1\text{--}100 \mu\text{m}$ となる (図 38[89])。これは細孔径 $1 \mu\text{m}$ よりも大きく、そのため触媒ペレット外表面で形成されたプラズマは細孔内部へ拡散することは困難となる。そのため、DBD は触媒ペレット外表面においてのみ触媒と相互作用し、触媒内部には関与しない。このことは、これまでの本研究の実験事実と良く一致する。

4.5. 弱電離プラズマによるプラズマ触媒相互作用顕在化メカニズム

DBDは弱電離プラズマであり、電離度は先述の通り1%に満たない。そのため、ガス分子のほとんどが基底状態である。本研究では転換率や収率がDBDにより10%以上向上している。DBDにより生成される活性種は、確かに高い活性を持つが、電離度が低いため活性種濃度も低く、そのみで顕著な反応促進効果を説明することはできない。しかしながら、本研究により、活性種が触媒最外殻に蓄積・固定化し、極めて高い触媒活性を持つ層を形成することを見出した。その層の内部を通過する際に、DBDにより生成された活性種に限らず、ガス分子の大部分を占める基底状態の分子の反応をも促進することで顕著な反応促進を実現したと考えられる。具体的には、振動励起CO₂や非平衡加熱により、触媒ペレット最外殻20 μmにおいてNiOとして熱平衡を超えたO原子が触媒に存在できるようになる。プラズマ触媒反応により形成されたNiOの層はメタン改質中、基底状態のCH₄も含めて酸化を著しく促進し、固体炭素の析出が抑制される。この反応ネットワークを図39に示す。

4.6. まとめ

本章では、前章で示唆された多孔質触媒最外殻における反応促進メカニズムの裏付けをとるために、触媒をCO₂により酸化し、NiOの分布を調査した。それによって得られた結論を以下に示す。

- プラズマ触媒反応による多孔質触媒の酸化は、ペレット最外殻20 μmに限られる。これは、前章の炭素析出挙動とも一致し、DBDが触媒最外殻にのみ影響し、触媒内部には関与しないことを強く支持する。そこで触媒細孔内部におけるDBDの挙動を調べるためにPaschen minimumとDebye長を求めたところ、Paschen minimum = ca. 200 μm, Debye長 =

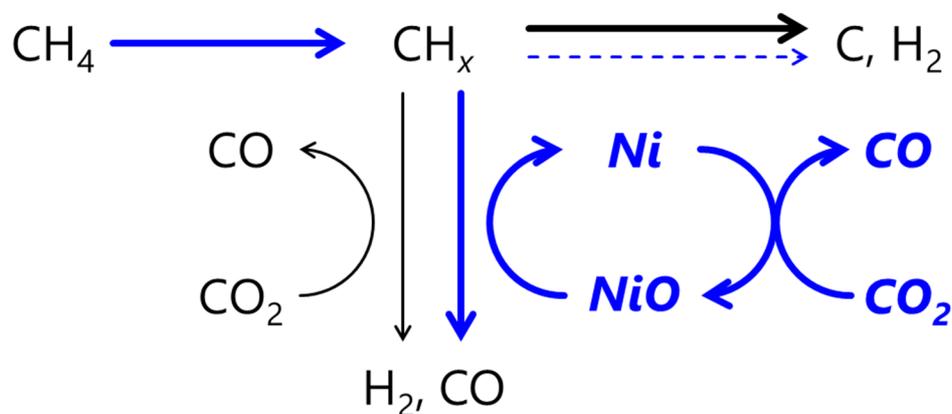


図39 プラズマ触媒反応によるメタンのドライ改質の反応ネットワーク
青太実線：DBDにより促進される反応パス，青点線：DBDにより抑制される反応パス

1–100 μm となった。触媒細孔径は SEM 観察の結果、1 μm 以下であることが分かっており、これは Paschen minimum, Debye 長よりも小さい。そのため、細孔内部において DBD が形成される、あるいは触媒外表面で形成された DBD が細孔内部へ拡散するということが分かった。これは実験による結果と良く一致する。

- CO_2 により触媒を酸化した結果、熱反応では酸化が困難な温度であっても、プラズマ触媒反応では触媒は著しく酸化された。これは DBD により生成される振動励起 CO_2 が、Ni 触媒粒子と担体の界面に限らずテラスやステップ、キンクといった箇所も酸化するためと考えられる。また、触媒上で生じる電荷再結合などによる非平衡加熱が、吸着した CO_2 にエネルギーを与え、それによって NiO への酸化を促進している可能性も示唆されている。
- 吸着した CO_2 は吸着-脱離の熱平衡に支配され、触媒上に平衡を超えて存在することは困難である。NiO の形成は、熱平衡を超えた O 原子が触媒上に存在することが可能となる。そのためプラズマ触媒反応において、触媒ペレット最外殻 20 μm において、極めて酸化能の強い層が形成されることになる。ドライ改質中は、メタンはこの層内を通過する間に酸化が完了し、触媒内部へ拡散しないと考えられる。この際、最外殻 20 μm においては触媒自体の活性が向上していると考えられ、つまり、メタンが基底状態であっても酸化することが可能となる。DBD は電離度が低い弱電離プラズマであり、そのため活性種濃度も低い。低濃度の活性種では、本研究でこれまで示してきた顕著な反応促進の全てを説明することはできない。しかしながら、触媒ペレット最外殻に吸着し、固定化され蓄積することで、触媒そのものの活性が向上し、基底状態のガス分子の反応をも促進することが分かった。これは DBD のような弱電離プラズマによる触媒反応促進において極めて重要なメカニズムである。

5. 結論

5.1. 結論

本研究では、プラズマ触媒反応によりメタンのドライ改質を低温、約 400–600 °C の温度域で行い、プラズマ触媒相互作用のメカニズムを解明した。その結果得られた知見を下記にまとめる。

第 2 章では、プラズマ触媒によるドライ改質の基礎特性を解析することを目的とした。そのために、ドライ改質の課題である炭素析出による触媒劣化を抑制して反応診断を行うためにパルス改質法を考案した。また、エネルギー効率を考慮することで、研究目的に適った条件設定ができていることを確認した。さらに、発光分光分析とパルス改質を同期させることで、プラズマと触媒微粒子界面に生じるプラズマ触媒反応特有の反応、CO 分圧の急激な上昇に伴う C₂ 生成と C₂ high pressure Swan system の発光を捉えた。また、本来気相反応の情報である発光スペクトルから、触媒表面反応の情報を得ることに成功した：脱炭素において、Ni 微粒子最表面の炭素は CO₂ により直ちに除去できるが、Ni 内部へ拡散し、固溶体を形成している炭素は、Ni 内部から表面への拡散が脱炭素を律速する。さらに、パルス改質を応用することで、炭素析出が生じる条件を含んだ多条件反応診断を、触媒を劣化させずに行うことに成功した。それにより、メタンの脱水素が総括反応の律速過程であることを同定し、また、DBD により活性化された CO₂ や H₂O により CH_x 種の酸化が促進され、それによって CO₂ 転換率、H₂ 収率、CO 収率の向上と炭素析出の抑制をもたらしていることを解明した。

第 3 章では、第 2 章で明らかになった DBD による炭素析出の抑制に焦点を置き、炭素析出低減メカニズムの詳細な解析を行った。そのために、ガス組成分析だけでなく、触媒ペレットの析出炭素分布を EPMA により可視化し、また SEM, Raman 分析を通して、DBD と触媒の相互作用を解析した。その結果、DBD により触媒ペレット中心部における炭素析出が著しく抑制されていることを発見した。一方で、DBD と触媒の相互作用は、触媒ペレット最外殻に限られ、触媒内部には DBD は関与していないことも明らかとなった。このことから、DBD により触媒ペレット最外殻において著しい反応促進がなされたことが示唆された。つまり、プラズマ触媒反応では、触媒内部へ拡散するよりも速く最外殻において反応が完結することで、触媒内部へはメタンが到達せず、炭素析出も生じなかった。これは 2 つの重要な事柄を示しており、1 つは、プラズマ触媒による反応促進効果が非常に大きいということである。DBD は多孔質触媒の最外殻に担持された微量な触媒としか相互作用せず、にもかかわらず反応を完結させるほどの促進効果を得た。これまで多孔質触媒内部で生じる熱反応によりプラズマ触媒反応の効果が薄れて見えていたが、実際には非常に大きな反応促進がなされていた。

つまり、触媒細孔径を大きくするなどして、細孔内部にも DBD が関与できるようにすることで、これまで以上の反応促進が期待できる。もう一つは DBD が弱電離プラズマであるにもかかわらず、顕著な反応促進が実現できたということである。DBD の電離度は 1%未満であり、そのため生成される活性種も非常に少ない。しかしながら、触媒と重畳させることで、少量の活性種が触媒に吸着・固定化され、蓄積していく。また短寿命の活性種であっても触媒に吸着することで長寿命化し、触媒ペレット最外殻部分の触媒活性を向上させたと考えられる。

第 4 章では、第 3 章で示唆された触媒ペレット最外殻における反応促進を検証し、裏付けることを目的とした。第 3 章までで DBD による炭素析出の抑制効果が十分確認されていたため、炭素析出抑制において重要となる酸化剤 (CO_2) に着目した。 CO_2 で触媒を酸化することで形成される NiO の分布を調べ、プラズマ触媒相互作用を解明した。プラズマ触媒反応によって、触媒ペレット最外殻において $20\ \mu\text{m}$ の厚さの NiO 層が形成された。これは第 3 章の炭素析出挙動と同様に、DBD の影響が触媒層最外殻に限られることを示している。そこで、Paschen minimum (ca. $200\ \mu\text{m}$) と Debye 長 ($1\text{--}100\ \mu\text{m}$) を計算することで、触媒細孔内部の DBD の挙動を考察した。Paschen minimum, Debye 長のいずれも触媒細孔 ($<1\ \mu\text{m}$) より大きく、DBD は触媒細孔内部で形成されないこと、また触媒外表面で形成されたプラズマが細孔内へと拡散しないことが分かった。NiO の形成は熱反応では確認されなかったため、プラズマ特有の現象によるものであり、 CO_2 の振動励起と非平衡加熱によるものと考えられる。振動励起 CO_2 の持つ内部エネルギーにより、Ni に吸着する際、吸着だけでなく NiO の形成を促進したと考えられる。また、電荷再結合などが触媒上で生じることで、吸着した CO_2 に対してエネルギーを供給し、NiO への酸化を促進した。DBD により活性化されることで CO_2 の吸着が促進されても、吸着種は最終的には吸着-脱離の熱平衡に支配されるため、触媒上に存在できる量は限られる。一方、NiO へと Ni を酸化することで、熱平衡を超えた O 原子が触媒上に存在することが可能となる。そのため、最外殻 $20\ \mu\text{m}$ において極めて酸化能の高い層が形成される。メタン改質中は、その高酸化能層においてメタンの酸化が促進される。触媒の活性が著しく向上しているため、基底状態のメタンであっても酸化することが可能となる。DBD が供給する短寿命活性種をペレット最外殻に固定化・蓄積し、その部分において触媒活性を著しく向上させることで、DBD のような弱電離プラズマでも、顕著な反応促進を可能とすることが解明された。

5.2. 展望・課題

本研究ではプラズマ触媒相互作用を調査し、DBD のような弱電離プラズマが顕著な反応促

進を実現するメカニズムを解明した。その中で、プラズマ触媒反応においては NiO が反応中間体となる新たな反応ネットワークを提案したが、一般に NiO は触媒活性が低く、反応中間体として機能するかは今後慎重に検討する必要がある。このようにプラズマ触媒反応に特有な反応中間体が触媒上でどのように機能しているかを特定する必要がある。それによって、全体の反応ネットワークが明らかとなり、律速段階となる反応を推定できる。本研究でも、NiO が中間体となることで CH₄ の転換反応が著しく促進されており、律速段階が CH₄ の解離吸着から他の反応に移行している可能性がある。律速段階の同定は総括反応における見かけの活性化エネルギーを見積もることにもつながり、逆に見かけの活性化エネルギーが分かれば律速段階を推測できる。活性化エネルギーは Arrhenius プロットにより求まるが、これには反応次数を求める必要がある。一般に反応次数は、触媒化学では He や Ar, N₂ などの不活性なバランスガスを併用する手法で同定する。プラズマ触媒反応においては、バランスガスも励起され、反応に関与しうるため、従来の触媒化学で発達した手法を適用できない。プラズマ触媒反応における活性種の寄与を定量的に評価し、またその反応機構を解明するにあたって、新たな解析法を確立する必要がある。活性種の寄与や、反応ネットワークを理解することで、適切な触媒の設計が可能となり、効率の良いオペレーションが可能となる。

参考文献

- [1] International Renewable Energy Agency; REthinking Energy: Towards a new power system, 2014.
- [2] S. Kameshima, K. Tamura, Y. Ishibashi, and T. Nozaki; Pulsed dry methane reforming in plasma-enhanced catalytic reaction, *Catalysis Today*, **256** (2015) 67-75.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.05.011>
- [3] 独立行政法人科学技術振興機構；再生可能エネルギーの輸送・貯蔵・利用に向けたエネルギーキャリアの基盤技術，<http://www.jst.go.jp/crds/pdf/2012/SP/CRDS-FY2012-SP-08.pdf>
- [4] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, L. Zhao, A. Otto, B. Kumar, M. Weber, and D. Stolten, “Power to Gas,” in *Transition to Renewable Energy Systems*, Eds. D. Stolten and V. Scherer, Wiley-VCH, 2013, pp. 813-847.
<https://doi.org/10.1002/9783527673872.ch39>
- [5] A. Sternberg, A. Bardow; Power-to-What? – Environmental assessment of energy storage systems, *Energy & Environmental Science*, **8** (2015) 389-400
<https://doi.org/10.1039/C4EE03051F>
- [6] ETOGAS GmbH; http://etogas.com/fileadmin/documents/datasheets/ETOGAS_Power-to-SNG_Datasheet_EN_Rev1.pdf
- [7] J.-M. Tarascon, M. Armand; Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **414** (2001) 359-367
<https://doi.org/10.1038/35104644>
- [8] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co; Electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas, *Energy Conversion and Management*, **48** (2007) 1255-1265
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.09.019>
- [9] M.-S. Fan, A.Z. Abdullah, and S. Bhatia; Utilization of Greenhouse Gases through Dry Reforming: Screening of Nickel-Based Bimetallic Catalysts and Kinetic Studies, *ChemSusChem*, **4** (2011) 1643-1653.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201100113>
- [10] International Renewable Energy Agency; Global Bioenergy Supply and Demand Projections for the Year 2030, 2014.
- [11] <https://www.chiyodacorp.com/jp/service/gtl/>
- [12] NEDO；再生可能エネルギー技術白書 第4章 バイオマスエネルギー，第2版，2013
- [13] 岡崎健；バイオマス水素化を例とした低中温廃熱の高質化有効利用システム，水素エネルギーシステム，**29** (2004) 18-24.

- [14] 五十嵐 ; 水素の製造と利用に関する最近の話題, **25** (2000) 62-70.
- [15] 社団法人 日本エネルギー学会 天然ガス部会編 ; 天然ガスのすべて – その資源利用から利用技術まで –, 株式会社コロナ社, 2008.
- [16] <http://kinetics.nist.gov/janaf/>
- [17] 伊原賢 ; ガスの有効利用の促進, 石油技術協会誌, **65** (2000) 524-537.
- [18] 大久保, 秀島, 主藤, 近江谷 ; 乳牛ふん尿のバイオメタン製造プラント導入による温室効果ガス排出削減とその経営収支に関する分析, 農業農村工学会論文集, **78** (2010) 43-55.
- [19] 松田 ; 家畜ふん尿のエネルギー利用とその課題, 農業機械学会誌, **66** (2004) 8-11.
- [20] J.R. Rousrup-Nielsen, J.B. hansen; Steam Reforming for Fuel Cells, in: D. Shekhawat, J.J. Spivey, D.A. Berry (eds.), *Fuel Cels: Thecnologies for Fuel Processing*, Elsevier, 2011, pp. 49-71
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53563-4.10004-5>
- [21] D.H. Prasad, S.Y. Park, H. Ji, H.-R. Kim, J.-W. Son, B.-K. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee; Effect of steam content on nickel nano-particle sintering and methane reforming activity of Ni–CZO anode cermets for internal reforming SOFCs, *Applied Catalysis A: General*, **411-412** (2012) 160-169
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.035>
- [22] T. Osaki; Effect of Nickel Diameter on the Rates of Elementary Steps Involved in CO₂ Reforming of CH₄ over Ni/Al₂O₃ Catalysts, *Catalysis Letters*, **145** (2015) 1931-1940
<https://doi.org/10.1007/s10562-015-1608-2>
- [23] Z. Sheng, S. Kameshima, K. Sakata, T. Nozaki; Plasma-Enabled Dry Methane Reforming, in: N. Britun, T. Silva (eds.), *Plasma Chemistry and Gas Conversion*, IntechOpen, London, 2018.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.80523>
- [24] B. Mutz, M.A. Gänzler, M. Nachtegaal, O. Müller, R. Frahm, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt; Surface oxidation of supported Ni particles and its impact on the catalytic performance during dynamically operated methanation of CO₂, *Catalysts*, **7** (2017) 279
<https://doi.org/10.3390/catal7090279>
- [25] L. Foppa, T. Margossian, S.M. Kim, C. Müller, C. Copéret, K. Larmier, A. Comas-Vives; Contrasting the role of Ni/Al₂O₃ interfaces in water–gas shift and dry reforming of methane, *Journal of the American Chemical Society*, **139** (2017) 17128-17139
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b08984>
- [26] M.C. Silaghi, A. Comas-Vives, C. Copéret; CO₂ activation on Ni/γ-Al₂O₃ catalysts by first-principles calculations: From ideal surfaces to supported nanoparticles, *ACS Catalysis*, **6** (2016) 4501-4505.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00822>

- [27] A. Sacco, Jr., F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S. Lee, and R.A. Gately; Carbon deposition and filament growth on Fe, Co, Ni foils using CH₄-H₂-H₂O-CO-CO₂ gas mixtures, *Journal of Catalysis*, **119** (1989) 322-341.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90163-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90163-2)
- [28] S. Wang and G.Q. Lu; Effects of promoters on catalytic activity and carbon deposition of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts in CO₂ reforming of CH₄, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **75** (2000) 589-595
[https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200007\)75:7<589::AID-JCTB241>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200007)75:7<589::AID-JCTB241>3.0.CO;2-7)
- [29] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, and T. Mori; Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, **144** (1996) 111-120
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00100-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00100-7)
- [30] T. Osaki and T. Mori; Role of potassium in carbon-free CO₂ reforming of methane on K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis*, **204** (2001) 89-97.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3382>
- [31] 関根 ; 大気圧プラズマ反応工学ハンドブック 反応過程の基礎とシミュレーションの実際, 神原, 大久保, 佐藤, 野崎編集, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2013, pp. 115-127, 「第7章 気固反応の基礎」.
- [32] H.-S. Roh, K.Y. Koo, U.D. Joshi, and W.L. Yoon; Combined H₂O and CO₂ reforming of methane over Ni-Ce-ZrO₂ catalysts for gas to liquids (GTL), *Catalysis Letters*, **125** (2008) 283-288.
<https://doi.org/10.1007/s10562-008-9560-z>
- [33] G.S. Gallego, F. Mondragón, J. Barrault, J.-M. Tatibouët, and C. Batiot-Dupeyrat; CO₂ reforming of CH₄ over La-Ni based perovskite precursors, *Applied Catalysis A: General*, **311** (2006) 164-171.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.024>
- [34] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince; Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **61** (2006) 2-30.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003>
- [35] M.I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, Thermal Plasmas; Fundamental And Applications. Volume I, Plenum Press, New York, 1994
- [36] 朽久保 ; 大気圧プラズマの基礎, 電学誌, 126 (2006) 781-7837
- [37] N.A.S. Amin; Co-generation of synthesis gas and C₂+ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review, *Fuel*, **85** (2006) 577-592
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.002>

- [38] 野崎 ; 大気圧プラズマ反応工学ハンドブック 反応過程の基礎とシミュレーションの実際, 神原, 大久保, 佐藤, 野崎編集, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2013, pp.145-202, 「第9章 大気圧プラズマ反応の基礎」.
- [39] T. Nozaki, H. Tsukijihara, W. Fukui, and K. Okazaki; Kinetic analysis of the catalyst and nonthermal plasma hybrid reaction for methane steam reforming, *Energy & Fuels*, **21** (2007) 2525-2530.
<https://doi.org/10.1021/ef070117+>
- [40] T. Nozaki, W. Fukui, and K. Okazaki; Reaction enhancement mechanism of the nonthermal discharge and catalyst hybrid reaction for methane reforming, *Energy & Fuels*, **22** (2008) 3600-3604.
<https://doi.org/10.1021/ef800461k>
- [41] X. Tu, J.C. Whitehead; Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: Understanding the synergistic effect at low temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, **125** (2012) 439-448.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.006>
- [42] H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, Y. Chao, M.B. Chang; Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—Interaction, integration, and prospects, *Applied Catalysis B: Environmental*, **85** (2008) 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.021>
- [43] E.C. Neyts, A. Bogaerts; Understanding plasma catalysis through modelling and simulation—a review, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **47** (2018) 224010
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/22/224010/>
- [44] H.J. Gallon, H.-H. Kim, X. Tu, and J.C. Whitehead; Microscope-ICCD image of an atmospheric pressure CH₄ and CO₂ dielectric barrier discharge, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, **39** (2011) 2176-2177.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2157946>
- [45] H.-H. Kim, Y. Teramoto, T. Sano, N. Negishi, and A. Ogata; Effects of Si/Al ratio on the interaction of nonthermal plasma and Ag/HY catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **166-167** (2015) 9-17.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.008>
- [46] 亀島, 野崎 ; 非平衡プラズマ・触媒ハイブリッド反応場におけるメタンの低温ドライリフオーミング, 静電気学会誌, **38** (2014) 228-233.
- [47] Q. Wang, B.-H. Yan, Y. Jin, Y. Cheng; Dry Reforming of Methane in a Dielectric Barrier Discharge Reactor with Ni/Al₂O₃ Catalyst: Interaction of Catalyst and Plasma, *Energy & Fuels*, **23** (2009)

4196–4201.

<https://doi.org/10.1021/ef900286j>

- [48] 田村, 亀島, 石橋, 水上, 野崎; プラズマ・触媒ハイブリッドによるパルス CH₄/CO₂ 改質と反応機構解明, 静電気学会誌, **40** (2016) 8-13.
- [49] T. Osaki, T. Horiuchi, K. Suzuki, T. Mori; Kinetics, intermediates and mechanism for the CO₂-reforming of methane on supported nickel catalysts, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **92** (1996) 1627-1631.
<https://doi.org/10.1039/FT9969201627>
- [50] J. Guo, Z. Hou, X. Zheng; DRIFTS Study on Adsorption and Activation of CH₄ and CO₂ over Ni/SiO₂ Catalyst with Various Ni Particle Sizes, *Chinese Journal of Catalysis*, **28** (2007) 22-26.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(07\)60009-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(07)60009-6)
- [51] S. Kameshima, K. Tamura, Y. Ishibashi, T. Nozaki; Coking Characteristics of Dry Methane Reforming by DBD-catalyst Hybrid Reaction with Cyclic Operation, *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, **9** (2015) 40-43
- [52] X. Tu, H.J. Gallon, M.V. Twigg, P.A. Gorry, J.C. Whitehead; Dry reforming of methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **44** (2011) 274004
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/27/274007>
- [53] Q. Wang, B.-H. Yan, Y. Jin, Y. Cheng; Investigation of Dry Reforming of Methane in a Dielectric Barrier Discharge Reactor, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **29** (2009) 217-228
<https://doi.org/10.1007/s11090-009-9173-3>
- [54] H.K. Song H. Lee, J.-W Choi, B.k. Na; Effect of Electrical Pulse Forms on the CO₂ Reforming of Methane using Atmospheric Dielectric Barrier Discharge, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **24** (2004) 57-72
<https://doi.org/10.1023/B:PCPP.0000004882.33117.42>
- [55] E. Jwa, S.B. Lee, H.W. Lee, Y.S. Mok; Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO₂ over Ni-zeolite catalysts, *Fuel Processing Technology*, **108** (2013) 89-93
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.03.008>
- [56] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon; *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman & Hall Ltd, London, 1956.
- [57] R. Geiger, D. Staack; Analysis of solid products formed in atmospheric non-thermal carbon monoxide plasma, *Journal of Physics D: applied Physics*, **44** (2011) 274005
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/27/274005>

- [58] C.E. Little, P.G. Browne; Radiation-induced perturbations in C₂ and CH sidelight in the CO-He-Xe laser, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **22** (1989) 1269–1283
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/22/8/021>
- [59] C.E. Little, P.G. Browne; Origin of the high-pressure bands of C₂, *Chemical Physics letters*, **134** (1987) 560-564
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)87193-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)87193-2)
- [60] A.M. Amin, E. Croiset, W. Epling; Review of methane catalytic cracking for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** (2011) 2904-2935.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.035>
- [61] A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, S. Jesse, I.N. Ivanov, G. Eres; In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **81** (2005) 223-240
<https://doi.org/10.1007/s00339-005-3256-7>
- [62] S. Kameshima, K. Tamura, R. Mizukami, T. Yamazaki, T. Nozaki; Parametric analysis of plasma-assisted pulsed dry methane reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst, *Plasma Processes and Polymers*, **14** (2017) e1600096
<https://doi.org/10.1002/ppap.201600096>
- [63] S. Wang, G.Q. Lu; A Comprehensive Study on Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38** (1999) 2615-2625
<https://doi.org/10.1021/ie980489t>
- [64] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat; Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria, *Applied Catalysis B: Environmental*, **60** (2005) 107-116
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.001>
- [65] Y. Cui, H. Zhang, H. Xu, W. Li; Kinetic study of the catalytic reforming of CH₄ with CO₂ to syngas over Ni/ α -Al₂O₃ catalyst: The effect of temperature on the reforming mechanism, *Applied Catalysis A: General*, **318** (2007) 79-88
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.044>
- [66] J.M. Ginsburg, J. Piña, T. El, H.I. Solh de Lasa; Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44** (2005) 4846-4854
<https://doi.org/10.1021/ie0496333>
- [67] J. Guo, H. Lou, X. Zheng; The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst, *Carbon*, **45** (2007) 1314-1321
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.01.011>

- [68] U. Olsbye, T. Wurzel, L. Mleczko; Kinetic and Reaction Engineering Studies of Dry Reforming of Methane over a Ni/La/Al₂O₃ Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36** (1997) 5180-5188.
<https://doi.org/10.1021/ie970246l>
- [69] T. Nozaki, H. Tsukijihara, K. Okazaki; Hydrogen Enrichment of Low-Calorific Fuels Using Barrier Discharge Enhanced Ni/ γ -Al₂O₃ Bed Reactor: Thermal and Nonthermal Effect of Nonequilibrium Plasma, *Energy & Fuels*, **20** (2006) 339-345
<https://doi.org/10.1021/ef050141s>
- [70] S. Kameshima, R. Mizukami, T. Yamazaki, L.A. Prananto, T. Nozaki; Interfacial reactions between DBD and porous catalyst in dry methane reforming, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51** (2018) 114006.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaad7d>
- [71] A. Fridman; *Plasma Chemistry*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2008
- [72] Y. Zhang, H.-y. Wang, W. Jiang, A. Bogaerts; Two-dimensional particle-in-cell/Monte Carlo simulations of a packed bed dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure, *New Journal of Physics*, **17** (2015) 083056.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/8/083056>
- [73] K. van Laer, A. Bogaerts; How bead size and dielectric constant affect the plasma behaviour in a packed bed plasma reactor: a modelling study, *Plasma Sources Science and Technology*, **26** (2017) 085007.
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa7c59>
- [74] T. Nozaki, K. Okazaki; Carbon Nanotube Synthesis in Atmospheric Pressure Glow Discharge: A Review, *Plasma Processes and Polymers*, **5** (2008) 300-321
<https://doi.org/10.1002/ppap.200700141>
- [75] H.S. Folger; *Elements of Chemical Engineering*, 5th edn., Prentice Hall, 2016
- [76] H.-H. Kim, Y. Teramoto, N. Negishi, A. Ogata; A multidisciplinary approach to understand the interactions of nonthermal plasma and catalyst: a review, *Catalysis Today*, **256** (2015) 13–22
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.009>
- [77] H.-H. Kim, A. Ogata, M. Schiorlin, E. Marotta, C. Paradisi; Oxygen Isotope (¹⁸O₂) Evidence on the Role of Oxygen in the Plasma-Driven Catalysis of VOC Oxidation, *Catalysis Letters*, **141** (2011) 277-282
<https://doi.org/10.1007/s10562-010-0491-0>
- [78] 平野 ; 動的吸着特性におけるゼオライト吸着剤のマクロ細孔の影響, 東ソー研究・技術報

告, **52** (2008) 55-60

- [79] L.M. Robeson, B.D. Freeman, D.R. Paul, B.W. Rowe; An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis, *Journal of Membrane Science*, **341** (2009) 178-185
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.06.005>
- [80] W.J. Massaman; A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₂, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP, *Atmospheric Environment*, **32** (1998) 1111-1127
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00391-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00391-9)
- [81] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärss; Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, *Journal of Physics: Conference Series*, **93** (2007) 012039
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/93/1/012039>
- [82] R. Aerts, T. martens, A. Bogaerts; Influence of Vibrational States on CO₂ Splitting by Dielectric Barrier Discharges, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (2012) 23257–23273
<https://doi.org/10.1021/jp307525t>
- [83] A. Bogaerts, T. Kozák, K. van Laer, R. Snoeckx; Plasma-based conversion of CO₂ : Current status and future challenges. *Faraday Discussions*, **183** (2015) 217-232
<https://doi.org/10.1039/C5FD00053J>
- [84] G.J. van Rooij, D.C.M. van den Bekerom, N. den Harder, T. Minea, G. Berden, W.A. Bongers, R. Engeln, M.F. Graswinckel, E. Zoethouta, M.C.M. van de Sanden; Taming microwave plasma to beat thermodynamics in CO₂ dissociation, *Faraday Discussions*, **183** (2015) 233-248.
<https://doi.org/10.1039/C5FD00045A>
- [85] B.L. Yoder, R. Bisson, P.M. Hundt, R.D. Beck; Alignment dependent chemisorption of vibrationally excited CH₄ (v₃) on Ni(100), Ni(110), and Ni(111), *The Journal of Chemical Physics*, **135** (2011) 224703
<https://doi.org/10.1063/1.3665136>
- [86] P.M. Hundt, B. Jiang, M.E. Maarten, E. van Reijzen, H. Guo, R.D. Beck; Vibrationally Promoted Dissociation of Water on Ni(111), *Science*, **344** (2014) 504–507.
<https://doi.org/10.1126/science.1251277>
- [87] Z. Sheng, S. Kameshima, S. Yao, T. Nozaki; Oxidation behavior of Ni/Al₂O₃ catalyst in nonthermal plasma-enabled catalysis, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51** (2018) 445205
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aae17d>
- [88] Ch. Helling, M. Jardine, C. Stark, D. Diver; Ionization in atmospheres of brown dwarfs and extrasolar planets. III. Breakdown conditions for mineral clouds, *The Astrophysical Journal*, **767** (2013) 136

<https://doi.org/10.1088/0004-637X/767/2/136>

[89] J.R. Roth, *Industrial Plasma Engineering* (Principles vol.1), 1st edn., CRC Press., London, 1995

業績一覧

—博士論文に直接関係するもの—

● 学術論文

1. Seigo Kameshima, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Lukman Adi Prananto, Tomohiro Nozaki: “Interfacial reactions between DBD and porous catalyst in dry methane reforming”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, vol.51, no.11, 114006(8pp), 2018.
2. Seigo Kameshima, Keishiro Tamura, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Tomohiro Nozaki: “Parametric analysis of plasma-assisted pulsed dry methane reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst”, *Plasma Processes and Polymers*, WILEY-VCH Verlag, vol.14, no.6, e1600096(7pp), 2017.
3. 田村奎志朗, 亀島晟吾, 石橋裕太郎, 水上諒, 野崎智洋: DBD・触媒ハイブリッドによるCH₄/CO₂改質: 発光分光分析による反応機構解明, 静電気学会誌, 一般社団法人静電気学会, 40巻, 1号, pp.8–13, 2016.
4. Seigo Kameshima, Keishiro Tamura, Yutaro Ishibashi, Tomohiro Nozaki: “Pulsed dry methane reforming in plasma-enhanced catalytic reaction”, *Catalysis Today*, Elsevier, vol.256, no.1, pp.67–75, 2015.
5. Seigo Kameshima, Keishiro Tamura, Yutaro Ishibashi, Tomohiro Nozaki: “Coking characteristics of dry methane reforming by DBD-catalyst hybrid reaction with cyclic operation”, *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, Institute of Electrostatics Japan, vol.9, no.1, pp.40–43, 2015.
6. 亀島晟吾, 野崎智洋: 非平衡プラズマ・触媒ハイブリッド反応場におけるメタンの低温ドライリフォーミング, 静電気学会誌, 一般社団法人静電気学会, 38巻, 5号, pp.228–233, 2014.

● 国際会議 (○: 発表者)

査読有・口頭発表

1. Zunrong Sheng, Seigo Kameshima, Kenta Sakata, ○Tomohiro Nozaki: “Nonthermal plasma enabled catalysis of greenhouse gas”, *2018 MRS Fall Meeting & Exhibit*, PM07.06.02, Hynes Convention Center (Boston, USA), 2018 Nov. 25–30.
2. ○Zunrong Sheng, Seigo Kameshima, Tomohiro Nozaki: “CO₂ oxidation of Ni-based catalyst in nonthermal plasma-assisted dry methane reforming”, *The 6th East Asia Joint Symposium on Plasma and Electrostatic Technologies for Environmental Application*, O14s, Ocean Suites Jeju Hotel (Jeju, Korea), 2018 Nov. 8–10.
3. ○Tomohiro Nozaki, Zunrong Sheng, Seigo Kameshima, Kenta Sakata, Yoshiki Watanabe: “Plasma catalysis of methane towards industry application”, *The 6th East Asia Joint Symposium on Plasma and Electrostatic Technologies for Environmental Application*, O11, Ocean Suites Jeju Hotel (Jeju, Korea), 2018 Nov. 8–10.
4. ○Zunrong Sheng, Seigo Kameshima, Tomohiro Nozaki: “Oxidation characteristic of Ni/Al₂O₃ catalyst in DBD-enabled dry methane reforming”, *International Symposium on Plasmas for Catalyses and Energy Materials 2018*, Tianjin University (Tianjin, China), 2018 Oct. 20–23.
5. ○Tomohiro Nozaki, Zunrong Sheng, Seigo Kameshima, Kenta Sakata, Yoshiki Watanabe: “Plasma catalysis of dry methane reforming: bridging micro and macroscopic understanding”, *International Symposium on Plasmas for Catalyses and Energy Materials 2018*, Tianjin University (Tianjin, China), 2018 Oct. 20–23. Invited

6. ○ Tomohiro Nozaki, Seigo Kameshima, Zunrong Sheng: “Nonthermal plasma enabled electrification of energy and materials conversion processes”, *The 7th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology*, WA2-1, Songdo Convensia (Incheon, Korea), 2018 July 24–28. Invited
7. ○ Tomohiro Nozaki, Seigo Kameshima, Takumi Yamazaki, Kenta Sakata: “Nonthermal plasma-assisted catalysis of greenhouse gas”, *The 10th Anniversary Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials/The 11th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science*, 08aA06I, Meijo University (Nagoya, Japan), 2018 Mar. 4–8. Invited
8. ○ Tomohiro Nozaki, Seigo Kameshima, Takumi Yamazaki: “Plasma-mediated low-temperature catalysis of methane and carbon dioxide”, *The 10th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology*, S10-01, Chung Yuan Christian University (Taoyuan, Taiwan), 2017 Dec. 15–17. Invited
9. ○ Seigo Kameshima, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Naoaki Koda, Tomohiro Nozaki: “Plasma-induced reactive layer formation over porous catalyst pellet”, *The 10th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology*, O7-2, Chung Yuan Christian University (Taoyuan, Taiwan), 2017 Dec. 15–17.
10. ○ Seigo Kameshima, Takumi Yamazaki, Naoaki Koda, Tomohiro Nozaki: “Nonthermal plasma enhanced CO₂ adsorption over Ni/Al₂O₃ catalysts”, *The 27th Annual Meeting of MRS-J*, A-O6-005, Yokohama Port Opening Plaza (Yokohama, Japan), 2017 Dec. 5–8.
11. ○ Seigo Kameshima, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Lukman Adi Prananto, Naoaki Koda, Kenta Sakata, Ken Okazaki, Tomohiro Nozaki: “Plasma-excited H₂O induced coking suppression in DBD-Ni/Al₂O₃ catalyst hybrid dry methane reforming at low temperature”, *The 23rd International Symposium on Plasma Chemistry*, I-3-8, Le Centre Sheraton Montreal Hotel (Montreal, Canada), 2017 July 30–Aug. 4.
12. ○ Seigo Kameshima, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Tomohiro Nozaki: “Plasma-assisted oxidation of adsorbed CH_x in CH₄/CO₂ reforming”, *The 5th East Asia Joint Symposium on Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Application*, T-O-12, Dalian University of Technology International Convention Center (Dalian, China), 2017 June 9–11.
13. ○ Seigo Kameshima, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Lukman Adi Prananto, Naoaki Koda, Kenta Sakata, Tomohiro Nozaki: “Reactivity of plasma-excited H₂O in CH₄/CO₂ reforming”, *The 64th JSAP Spring Meeting 2017*, 16a-315-13, PACIFICO YOKOHAMA (Yokohama, Japan), 2017 Mar. 14–17.
14. ○ Ryo Mizukami, Seigo Kameshima, Takumi Yamazaki, Naoaki Koda, Kenta Sakata, Tinnapop Moonmuang, Tomohiro Nozaki: “Coke formation behavior over Ni/Al₂O₃ pellets during nonthermal plasma hybrid CH₄/CO₂ reforming”, *The 26th Annual Meeting of MRS-J*, C4-O20-013, Yokohama Port Opening Plaza (Yokohama, Japan), 2016 Dec. 19–22.
15. ○ Seigo Kameshima, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Naoki Koda, Kenta Sakata, Tomohiro Nozaki: “Plasma-activated-H₂O induced reaction enhancement mechanism in hybrid dry methane reforming”, *The 26th Annual Meeting of MRS-J*, C4-O20-012, Yokohama Port Opening Plaza (Yokohama, Japan), 2016 Dec. 19–22.
16. ○ Tomohiro Nozaki, Seigo Kameshima, Keishiro Tamura: “Plasma-catalyst interaction in CO₂/CH₄ system”, *The 4th Japan-Korea Joint Symposium on Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Application*, Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan), 2015 Dec. 10–11.
17. ○ Tomohiro Nozaki, Seigo Kameshima, Keishiro Tamura, Ryo Mizukami: “Greenhouse gas utilization by renewable electricity”, *The 25th Annual Meeting of MRS-J*, C5-K8-001, Yokohama Port Opening Plaza (Yokohama, Japan), 2015 Dec. 8–10. Keynote.

18. ○Keishiro Tamura, Seigo Kameshima, Yutaro Ishibashi, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Tomohiro Nozaki: “Transient Analysis of Pulsed Dry Methane Reforming in DBD-Catalyst Hybrid Reaction”, *The 9th International Conference on Reactive Plasmas/The 68th Gaseous Electric Conference/The 33rd Symposium on Plasma Processing*, KW1.00002, Hawaii Convention Center (Honolulu, USA), 2015 Oct. 12–16.
19. ○Tomohiro Nozaki, Seigo Kameshima, Keishiro Tamura: “Greenhouse gas conversion by non-thermal plasma and catalyst interfacial reaction”, *The 21st Korea-Japan Workshop on Advanced Plasma Processes and Diagnostics*, Osaek Greenyard Hotel (Yangyang, Korea), 2015 Oct. 3–4. Plenary
20. ○Tomohiro Nozaki, Seigo Kameshima, Keishiro Tamura, Yutaro Ishibashi, Ken Okazaki: “Pulsed dry methane reforming in DBD and catalyst hybrid reaction”, *The 22nd International Symposium on Plasma Chemistry*, O-12-4, University of Antwerp (Antwerp, Belgium), 2015 July 5–10.
21. ○Seigo Kameshima, Keishiro Tamura, Tomohiro Nozaki: “Coking characteristics of dry methane reforming by DBD-catalyst hybrid reaction with cyclic operation”, *The 3rd Korea-Japan Conference on Plasma and Electrostatics Technologies*, O19S, Ocean Suites Jeju Hotel (Jeju, Korea), 2014 Nov. 5–7.
22. ○Tomohiro Nozaki, Seigo Kameshima: “Non-thermal plasma conversion of greenhouse gases into syngas”, *The 9th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy*, K9, Dalian University of Technology (Dalian, China), 2014 June 16–20. Invited

査読有・ポスター発表

23. ○Seigo Kameshima, Zunrong Sheng, Kenta Sakata, Tomohiro Nozaki: “Plasma-enhanced CH₄ oxidation by CO₂ via catalyst oxidation/reduction cycle”, *The 40th International Symposium on Dry Process*, P-19, Nagoya University (Nagoya, Japan), 2018 Nov. 13–15.
24. Zunrong Sheng, Seigo Kameshima, ○Tomohiro Nozaki: “Temperature programmed reaction diagnosis of plasma-mediated CH₄ reforming”, *Gordon Research Conference on Plasma Processing Science*, Bryant University (Smithfield, USA), 2018 Aug. 5–10.
25. ○Takumi Yamazaki, Seigo Kameshima, Kenta Sakata, Naoaki Koda, Tomohiro Nozaki: “Hydrogen enrichment of biogas by nonthermal plasma-mediated catalysis”, *The 27th Annual Meeting of MRS-J*, A-P6-006, Yokohama Media & Communications Center, Hall (Yokohama, Japan), 2017 Dec. 5–8.

査読無・口頭発表

26. ○Zunrong Sheng, Seigo Kameshima, Takumi Yamazaki, Dimas Adrianto, Tomohiro Nozaki: “Oxidation behavior of Ni/Al₂O₃ catalysts in CO₂ DBD”, *The 12th Japan-China-Korea Student Symposium*, Tokyo Institute of Technology (Tokyo, Japan), 2018 Mar. 16–17.
27. ○Seigo Kameshima, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Tomohiro Nozaki: “Plasma-assisted dry methane reforming: Synergistic effect induced by radical species”, *The 11th China-Japan-Korea Student Symposium*, Zhejiang University (Hangzhou, China), 2017 Mar. 9–11.
28. ○Keishiro Tamura, Seigo Kameshima, Ryo Mizukami, Takumi Yamazaki, Tomohiro Nozaki: “Plasma assisted CH₄/CO₂ reforming: reaction enhancement mechanism by non-thermal effect”, *The 10th Kore-China-Japan Student Symposium*, Korea Advanced Institute of Science and Technology (Daejeon, Korea), 2016 Mar. 3–5.

● 国内会議 (○ : 発表者)

査読有・口頭発表

1. ○**亀島晟吾**, Zunrong Sheng, 坂田謙太, 野崎智洋: プラズマ励起 CO₂ による Ni 触媒への O 原子供給と新規触媒反応パスの発現, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-136-5, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市), 2018 年 9 月 18-21 日。
2. Zunrong Sheng, 坂田謙太, **亀島晟吾**, ○野崎智洋: プラズマ触媒作用による CH₄/CO₂ 改質反応の速度論的解析, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-136-4, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市), 2018 年 9 月 18-21 日。
3. ○坂田謙太, **亀島晟吾**, Zunrong Sheng, 渡邊善紀, 野崎智洋: プラズマ・触媒反応による CH₄/CO₂ 改質の反応速度論的解析, 第 42 回静電気学会全国大会, 13pB-2, 東京工業大学 (東京都目黒区), 2018 年 9 月 13-14 日。
4. ○**亀島晟吾**, 山崎匠, 野崎智洋: 非平衡プラズマによる Ni の酸化・還元機構解明, 第 65 回応用物理春季学術講演会, 17p-C201-5, 早稲田大学 西早稲田キャンパス (東京都新宿区), 2018 年 3 月 17-20 日。
5. ○Zunrong Sheng, **亀島晟吾**, 山崎匠, Dimas Adrianto, 野崎智洋: “Oxidation behavior of Ni/Al₂O₃ catalysts in CO₂ DBD”, 2018 年度 (第 19 回) 静電気学会春期講演会, 2a-4, 東京大学 (東京都文京区), 2018 年 3 月 5 日。
6. **亀島晟吾**, 水上諒, 山崎匠, ○野崎智洋: DBD・触媒ハイブリッド CH₄/CO₂ 改質の炭素析出挙動, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 8p-A402-3, 福岡国際会議場 (福岡県福岡市), 2017 年 9 月 5-8 日。
7. ○野崎智洋, **亀島晟吾**, 水上諒: プラズマ触媒化学に基づく水素・炭素系燃料の創製, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-301-9, パンフィコ横浜 (神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 14-17 日。招待講演
8. ○Lukman Adi Prananto, **亀島晟吾**, 野崎智洋: “Use of radio-frequency plasma on dry methane reforming”, 2017 年度(第 18 回)静電気学会春季学術講演会, 2a-5, 東京大学 (東京都文京区), 2017 年 3 月 7 日。
9. ○野崎智洋, **亀島晟吾**, 山崎匠, Tinnapop Moonmuang: 触媒充填層で形成される非平衡プラズマと CH₄/CO₂ 改質反応への応用, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2016, G121, 愛媛大学 (愛媛県松山市), 2016 年 10 月 22-23 日。
10. ○**亀島晟吾**, 田村奎志朗, 石橋裕太郎, 野崎智洋: プラズマ支援 CH₄/CO₂ 改質のパルス診断, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14a-A22-2, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市), 2016 年 9 月 13-16 日。招待講演
11. ○野崎智洋, **亀島晟吾**, 田村奎志朗: プラズマメタン改質とコンビナトリアル的な反応解析, プラズマ/パルスパワー/放電合同研究会, PST-16-020, 岩手大学 (岩手県盛岡市), 2016 年 5 月 26-28 日。
12. ○水上諒, **亀島晟吾**, 田村奎志朗, 山崎匠, 野崎智洋: ドライリフォーミングにおける触媒表面反応, 2016 年度(第 17 回)静電気学会春期講演会, 2p-7, 東京大学 (東京都文京区), 2016 年 3 月 7 日。
13. ○**亀島晟吾**, 田村奎志朗, 石橋裕太郎, 水上諒, 野崎智洋: プラズマ支援 CH₄/CO₂ 改質の反応促進およびコーキング抑制効果, 第 35 回水素エネルギー協会大会, B11, タワーホール船堀 (東京都江戸川区), 2015 年 12 月 3-4 日。
14. ○田村奎志朗, **亀島晟吾**, 石橋裕太郎, 水上諒, 野崎智洋: プラズマ・触媒ハイブリッドによるパルス CH₄/CO₂ 改質と反応機構解明, 第 39 回静電気学会全国大会, 24pB-7, 首都大学東京 (東京都八王子市), 2015 年 9 月 24-25 日。

15. ○田村奎志朗, 亀島晟吾, 石橋裕太郎, 野崎智洋: DBD・触媒ハイブリッドによる CH₄/CO₂ 改質: 発光分光分析による反応機構解明, 2015 年度(第 16 回)静電気学会春期講演会, 2p-2, 東京大学 (東京都文京区), 2015 年 3 月 5 日。
16. ○亀島晟吾, 田村奎志朗, Sampson Moore, 野崎智洋: プラズマ支援ドライメタンリフォーミングにおける逆水性ガスシフト反応とメタネーションの影響, 第 38 回静電気学会全国大会, 8pB-3, 広島国際大学 呉キャンパス (広島県呉市), 2014 年 9 月 8-9 日。
17. ○亀島晟吾, 野崎智洋: 非平衡プラズマ・触媒ハイブリッド反応場におけるメタンの低温ドライリフォーミング, 2014 年度 (第 15 回) 静電気学会春期講演会, 1p-6, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都目黒区), 2014 年 3 月 5 日。
18. ○森山翔太, 亀島晟吾, 岡崎健, 野崎智洋: 低温プラズマを用いたメタン部分酸化～非平衡反応場における反応制御～, 第 43 回石油・石油化学討論会, 2B22, 北九州国際会議場 (福岡県北九州市), 2013 年 11 月 14-15 日。

査読有・ポスター発表

19. ○亀島晟吾, 水上諒, 山崎匠, Lukman Adi Prananto, 幸田尚彬, 坂田謙太, 野崎智洋: 非平衡プラズマ・触媒ハイブリッドによる CH₄/CO₂ 改質の機構解明, 第 54 回日本伝熱シンポジウム, H1426, 大宮ソニックシティ (埼玉県さいたま市), 2017 年 5 月 24-26 日。

査読無・口頭発表

20. ○亀島晟吾, Zunrong Sheng, 山崎匠, 野崎智洋: プラズマを利用した触媒反応によるメタンのドライ改質, 第 29 回応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会 プラズマ新領域研究会, 北海道大学工学部 (北海道札幌市), 2018 年 11 月 26 日。招待講演

● その他 (受賞等)

1. 亀島晟吾: 独立行政法人日本学術振興会 特別研究員 DC1, 科研費 特別研究員奨励費 (JPY 2,800,000), 2016 年 4 月-2019 年 3 月 (予定)。
2. 亀島晟吾: HRSB 賞, 国際会議費用援助 (JPY 107,000), 一般社団法人静電気学会, 2017 年 10 月。
3. Seigo Kameshima: International Plasma Chemistry Society Student Award, 国際会議参加費免除 (CAD 350), The 23rd International Symposium on Plasma Chemistry Awards Committee, 2017 July.
4. 亀島晟吾, 田村奎志朗, 石橋裕太郎, 野崎智洋: 第 14 回プラズマエレクトロニクス賞, 公益社団法人応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会, 2016 年 3 月。
5. 亀島晟吾, 野崎智洋: 静電気学会論文賞, 一般社団法人静電気学会, 2015 年 11 月。
6. 亀島晟吾: 優秀論文賞, 一般社団法人静電気学会, 2014 年 11 月。
7. 亀島晟吾: 増田賞, 一般社団法人静電気学会, 2014 年 9 月。
8. 亀島晟吾: 優秀賞, 一般社団法人静電気学会, 2014 年 3 月。

—博士論文に直接関係しないもの—

● 学術論文・著書

1. Tomohiro Nozaki, Seigo Kameshima, Zunrong Sheng, Keishiro Tamura, Takumi Yamazaki: “Nonthermal plasma conversion of methane”, in: Xin Tu, J. Christopher Whitehead, Tomohiro Nozaki (eds.), *Plasma Gas Conversion*, Springer. in press
2. 坂田謙太, 亀島晟吾, Zunrong Sheng, 渡邊善紀, 野崎智洋: プラズマ・触媒反応による CH₄/CO₂ 改質の反応速度論的解析, 静電気学会誌, 一般社団法人静電気学会, 43 巻, 1 号, pp.1-6, 2019。

3. Zunrong Sheng, Seigo Kameshima, Kenta Sakata, Tomohiro Nozaki: “Plasma-Enabled Dry Methane Reforming”, in: Nikolay Britun, Tiago Silva (eds.), *Plasma Chemistry and Gas Conversion*, Chapter 3, IntechOpen (London), 2018.
4. Zunrong Sheng, Seigo Kameshima, Shuiliang Yao, Tomohiro Nozaki: “Oxidation behavior of Ni/Al₂O₃ catalyst in nonthermal plasma-enabled catalysis”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol.51, no.44, 445205(8pp), 2018.
5. Tomohiro Nozaki, Shodai Abe, Shota Moriyama, Seigo Kameshima, Anil Ağral, Valentin Goujard: “One step methane conversion to syngas by narrow-gap dielectric barrier discharge”, *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, vol.54, no.1S, 01AG01(6pp), 2015.

● 解説、総説

1. 野崎智洋, 亀島晟吾: 非平衡プラズマと触媒の複合効果によるメタン転換, 伝熱, 公益社団法人日本伝熱学会, 56 巻, 236 号, pp.31–38, 2017。
2. 野崎智洋, 亀島晟吾: 非平衡プラズマにより誘起される触媒作用—温室効果ガスの低温・高速転換を目指して, 応用物理, 公益社団法人応用物理学会, 86 巻, 3 号, pp.214–219, 2017。
3. 亀島晟吾, 田村奎志朗, 石橋裕太郎, 野崎智洋: プラズマエレクトロニクス賞を受賞して, プラズマエレクトロニクス分科会会報, 公益社団法人応用物理学会, 64 巻, 1 号, pp.9–11, 2016。

謝辞

本論文の執筆にあたって、数多くの方々から多大なご指導、ご教鞭を賜りました。そのことに記すとともに感謝申し上げます。

野崎智洋教授には、学部時代から6年間にわたって多くのことで支えていただきました。そのおかげでDC1採用や、数多くの賞を受賞することができました。非常にご多忙であるにもかかわらず、時間を割いてご対応していただき、心より深く感謝申し上げます。

また、奥野喜裕教授、肖鋒教授、末包哲也教授、志村祐康准教授には、ご多忙の中、博士論文審査員を引き受けてくださったにもかかわらず、私の都合で度々ご迷惑をおかけしてしまったことを深く謝罪いたします。また、そのような中でも論文の審査を続けていただいたことに心から深く感謝申し上げます。

野崎研究室のメンバーであり、共通のテーマを研究する Zunrong 君、坂田君、渡邊君、永井君、そして既に卒業された田村君、石橋君、水上君、山崎君には、実験、データ解析等で様々なことをお願いし、それらを快く対応していただき、心よりお礼申し上げます。またそのほかのメンバーにも、研究活動を行うに当たって様々な面でご協力いただいたこと、また充実した研究室生活を送らせていただいたことに感謝いたします。

日本学術振興会、静電気学会からは本研究を遂行するにあたって、助成金をいただき、また、日本学術振興会からは経済的にも支援していただきました。

最後に、博士論文を執筆するに当たって、ご協力いただいた全ての方々、そして支えてくださった家族、友人に深く感謝を申し上げます。

2019年2月