

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第 号		学位申請者氏名		亀島 晟吾	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	野崎 智洋	教授	審査員	志村 祐康	准教授
	審査員	奥野 喜裕	教授			
		末包 哲也	教授			
		肖 鋒	教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「プラズマ触媒によるメタン転換反応促進と機構解明」と題し、以下の5章から構成されている。

第1章「緒論」では、二酸化炭素排出量抑制を達成する上での水素エネルギーの意義について述べ、高温熱エネルギーを必要とする従来の熱化学的手法から脱却した、新規な水素製造技術が求められている背景を述べている。光反応や電気化学反応など、非熱エネルギーを利用する様々な反応制御が考えられるなか、エネルギー・物質変換効率および生産性の観点から、オゾン合成法として広く産業応用されている誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge; DBD) に着目し、これに触媒を介在させた反応場でメタンを水素リッチガスに転換する技術の有用性について論じている。高効率物質変換を実現するプラズマ触媒反応場の設計を可能とするためには、従来の現象論的、各論的な議論から脱却した、現象の本質理解に基づいた反応機構解明が必要であると述べている。以上を踏まえて、再生可能エネルギーであるバイオガス (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合ガス) を水素リッチガスに転換する反応を対象に、プラズマ触媒反応機構を解明することが本研究の目的であると述べている。

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、工業用 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 (直径 3mm の球形多孔体ペレット) を用い、メタンおよび二酸化炭素をパルス状に供給して反応過渡解析を行うプロセス診断法を開発し、プラズマ触媒反応の基本特性 (原料転換率、生成物選択率、エネルギー効率など) が、放電エネルギー密度 (eV/molecule) および空間速度 (hr<sup>-1</sup>) によって統一的に整理できることを示している。そのうえで、バイオガス改質反応の律速過程を同定し、DBD によって水素選択率増大およびコーキング (固体炭素の析出) 抑制効果が発現する条件を明らかにしている。

第3章「多孔体触媒と DBD の相互作用」では、DBD により誘起される反応パスを抽出するために、敢えて炭素が析出する条件でバイオガス改質反応を行い、触媒ペレットの断面に析出した炭素質の分布を可視化することで改質反応をトレースしている。熱反応では触媒ペレット中心部分で多量の炭素質を確認したが、DBD を用いると炭素析出量が 50% 以上低減することを明らかにした。触媒ペレットの細孔径は (1 μm 以下)、デバイ長 (1-100 μm) およびパッシェン曲線の極小値 (200 μm) より十分小さいことから、DBD は触媒ペレットの内部にほとんど影響を及ぼしていないことを論じている。そのうえで、DBD による種々の反応促進効果は、触媒ペレット最外殻に担持された Ni 触媒が DBD により改質されることを起源とする仮説を与えている。

第4章「触媒による活性種の固定化と反応促進」では、第3章で与えた仮説、すなわち DBD による Ni 触媒の改質について仮説の妥当性を検証している。二酸化炭素だけを流通させたプラズマ反応場に Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を暴露させた場合、触媒ペレット最外殻の厚さ約 20 μm の領域においてのみ NiO が形成されることを明らかにした。熱反応の場合 NiO は形成されず、二酸化炭素の吸着量は熱平衡の制限をうけること、DBD が介在する反応場では励起された二酸化炭素と Ni の反応により NiO が生成され、その結果、吸着平衡の制約を超えて表面酸素を与えることを明らかにした。NiO の形成は触媒ペレット最外殻に限定されることを確認し、第3章で提案した新規反応パスに関する仮説の妥当性を裏付けている。DBD で生成された低濃度活性種が触媒反応によって高濃度に蓄積されることが、メタン活性化およびコーキング抑制効果の起源であると結論付けている。

第5章「結論」では、各章で得られた知見および結論を総括している。

以上を要するに、本論文は、誘電体バリア放電が介在する触媒反応場においてバイオガス改質反応の基本特性を明らかにし、プラズマ触媒反応が誘起する水素収率増大およびコーキング抑制効果に対する反応機構を解明したものであり、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は、博士 (工学) の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。