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

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Nonthermal plasma-enabled catalysis of methane dry reforming
著者(和文)	ShengZunrong
Author(English)	Zunrong Sheng
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11636号, 授与年月日:2020年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野﨑 智洋,山中 一郎,末包 哲也,肖 鋒,赤坂 大樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11636号, Conferred date:2020/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第　　号		学位申請者氏名		Sheng Zunrong	
論文審査 審査員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	野崎 智洋	教授	審査員	赤坂　大樹	准教授
	審査員	山中 一郎	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「Nonthermal plasma-enabled catalysis of methane dry reforming（非平衡プラズマ支援触媒反応によるメタンドライ改質の基礎研究）」と題し，以下に示す6章から構成される。

第1章「Introduction（緒論）」では，温室効果ガス排出抑制の観点から工業上重要な反応として注目されているメタンドライ改質（$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$）の重要性について述べるとともに，従来の高温熱エネルギーを用いる熱化学反応から脱却した，新しい反応制御が求められている背景を述べている。解決方法の一つとして，非平衡プラズマを介在させた触媒反応の可能性について述べ，特にエネルギー効率およびスケールアップの観点から，オゾン合成法として産業応用されている誘電体バリア放電（DBD: Dielectric Barrier Discharge）の優位性を述べ，本研究の目的であるプラズマ触媒反応機構を解明することの意義を述べている。

第2章「Oxidation behavior of Ni/Al_2O_3 catalyst（Ni/Al_2O_3 触媒の酸化挙動）」では，標準的な CH_4 改質触媒である Ni/Al_2O_3 触媒について CO_2 存在下で DBD を施し，Ni の酸化挙動を明らかにした。CO_2 を流通させただけでは Ni は酸化しないが，DBD を施すと NiO の形成が確認された。NiO の触媒能は低いものの CO_2 由来の酸素が NiO として触媒に固定されるため，Ni に吸着した CH_n（n = 0-3）の酸化が促進され，顕著なコーキング抑制機能を発現することを確認した。NiO の生成によりコーク生成が抑制され，これに対応して合成ガス（H_2+CO）の選択率が増加する特徴を有していた。非平衡プラズマに由来する特徴的な反応経路を明らかにした。

第3章「CO_2 activation behavior over La-Ni/Al_2O_3 catalyst（La-Ni/Al_2O_3 触媒による CO_2 活性化挙動）」では，第2章で得られた結果に基づき，プラズマ励起 CO_2 を利用した炭酸塩（CO_3^{2-}）の生成反応について，La を基点とした CO_2 活性化挙動に着目して反応機構の解明を行った。拡散反射赤外吸収分光（DRIFTS: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy）を応用し，拡散反射セルの中で DBD を発生させて粉体触媒に作用させながら吸着種の生成・消滅挙動を in situ 測定した。CO_2 プラズマを作用させると，Ni はほとんど酸化しないが炭酸塩の生成量が顕著に増大した。また，La を添加していない Ni/Al_2O_3 触媒の場合，炭酸塩はほとんど形成されないことから，DBD の制御と組合わせる触媒の適切な選定が重要であり，より高い反応促進効果が得られることを明らかにした。

第4章「Electrical properties of dielectric barrier discharge（誘電体バリア放電の電気特性）」では，原料気体の種類（および組成），比投入エネルギー（SEI: Specific Energy Input (eV/molecule)），空間速度（GHSV: Gaseous Hourly Space Velocity (h^{-1})），および周波数(f: Frequency (s^{-1}))に対する換算電界強度（$V \cdot m^2$）の関係をパラメトリックに関連付けることで DBD の電気特性を明らかにした。DBD の電気特性に最も大きな影響を及ぼすのは電源周波数であり，12 kHz よりも 100 kHz（いずれも正弦波高電圧）で DBD を形成することで，放電電力を一定に保ったまま約 2 倍の放電電流を獲得できることを明らかにした。電力を一定のまま高い電流を付与することでジュール損失などに起因した熱エネルギーの発生を低減し，種々の活性種を効率的に生成できる条件を抽出することに成功した。

第5章「Kinetic study on methane dry reforming（メタンドライ改質の速度論的解析）」では，第3章および第4章で得られた結果に基づき，SEI，GHSV，および f を変化させ，CH_4 消費反応速度に対する活性化エネルギーを測定することで，非平衡プラズマによる反応促進効果を定量的に評価した。熱反応に対する活性化エネルギーは 91 kJ/mol であり，CH_4 解離吸着反応が律速過程であることが示された。100kHz-DBD を適用した場合，活性化エネルギーは 45 kJ/mol まで低下した。分子線研究における CH_4 解離吸着素過程に基づく速度論的考察から，活性化エネルギーの低下は低エネルギー電子により生成される振動励起 CH_4 の発生に由来することが示唆された。ボルツマン方程式による輸送係数および電子−分子衝突周波数の解析から，100kHz-DBD が 12kHz-DBD よりも CH_4 および CO_2 振動励起に適していることを明らかにした。DBD 電気特性と，反応速度および活性化エネルギー間の相関関係から，活性化エネルギーは SEI，GHSV によって一義的に決定することはできず，放電電流（すなわち周波数）によって反応促進効果が決定されることを見出した。

第6章「Conclusion and future work（結論と展望）」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作用した触媒反応場において CH_4 および CO_2 の活性化機構を明らかにするとともに，非平衡プラズマによる反応促進効果を最大限に引き出しうるプラズマ発生方法およびプラズマ反応に適した触媒の選定について有益な知見を提供している。本研究は，非平衡プラズマによって，熱エネルギー以外の方法で化学的に安定な CH_4 および CO_2 を活性化する手法を与えるものであり，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。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。