

氏 名（本 籍）	MASUMBUKO ROBERT KARISA（ケニア共和国）
学 位 の 種 類	博 士（工学）
学位授与番号	甲第681号
学位授与日付	令和7年3月25日
専 攻	工学専攻
学位論文題目	Direct methanol synthesis in atmospheric pressure DBD plasma (DBD 大気圧プラズマを用いたダイレクトメタノール合成技術)
学位論文審査委員	(主 査) 教授 上坂 裕之 (副 査) 教授 神原 信志 教授 小林 信介

### 論文内容の要旨

メタノールは、酢酸や塗料の原料として広く利用され、今後はカーボンニュートラル燃料としての活用も期待されている。しかし、現在のメタノール生産は、99%が化石燃料（天然ガスや石炭）由来であり、1kg のメタノール製造につき約 2.2kg の CO<sub>2</sub> が排出される。そのため、持続可能な生産技術の確立が急務であり、特に CO<sub>2</sub> を原料とするメタノール合成は、炭素循環の観点から有望な技術とされている。しかし、CO<sub>2</sub> は熱力学的に安定した分子であり、その活性化が反応の障壁となるため、効率的な変換技術が求められている。

非熱平衡プラズマ（NTP）は、常温・常圧での CO<sub>2</sub> の活性化を可能にする技術として近年注目されており、特に誘電体バリア放電（DBD）プラズマを用いたメタノール合成は、エネルギー効率や産業適用性の観点から有望視されている。しかし、メタノールの選択性やエネルギー効率の向上が課題であり、プロセスの最適化が必要とされている。そのため、本論文では、再生可能資源（CO<sub>2</sub> および水電解由来の H<sub>2</sub>）を用いた DBD プラズマによるメタノール合成技術の確立を目的とし、リアクター設計とプロセスの最適化に取り組んでいる。以下に、本研究で得られた主要な知見を示す。

1. 高効率なメタノール合成を実現するため、独自の自己冷却型水電極を備えた DBD リアクターを開発し、外部冷却ファンや冷却水循環を導入した結果、室温条件での安定したプラズマ反応を実現した。また、放電ギャップ、冷却水温度、水電極の電気伝導率を調整することで、メタノール収率の向上が可能であることを明らかにした。
2. 触媒を使用しないリアクターにおけるメタノール選択性の向上を目指し、供給ガスの組成を最適化した。H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> (A) , H<sub>2</sub>+CO (B) , H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>+CO (C) の 3 種類のガス混合を比較した結果、C (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>+CO) が最も高いメタノール収率を示した。これは、CO<sub>2</sub> と CO の両方が炭素源となることで、メタン化や逆水性ガスシフト反応（RWGS）が抑制されたためであることを解明した。
3. 補助ガスとして N<sub>2</sub>、あるいは Ar を添加した実験では、N<sub>2</sub> が三体反応を促進してメタノールの生成を向上させる一方で、Ar はメタン生成を増加させることを明らかにした。N<sub>2</sub> の添加により、プラズマ放電の安定化と電力消費の低減が確認され、メタノールの生成効率（kWh 当たりの収率）は Ar 添加時の 4 倍に向上し、触媒を用いない条件でのメタノール選択性は 86%、収率は 22.5% を達成した。
4. 高電圧電極の構成がメタノール生産に及ぼす影響を検討しており、Cu, Al, ステンレス鋼(SUS304) の 3 種類の電極材料を用いた実験の結果、Cu 電極が最も高いメタノール収率（0.14 mmol/kWh）が得られることを示した。これは、Cu 表面での酸化還元反応がメタノール生成に寄与したためとしている。一方、Al 電極では表面酸化皮膜の影響でメタノール生成が最も低く（0.08 mmol/kWh）、電極における触媒活性が阻害されることを確認している。また、電極長（25～100 mm）の影響を調べた結果、放電ギャップと電荷密度が反応ガスの変換率、生成物選択性、およびメタノール生成に重要な役割を果たすことを示している。

### 論文審査結果の要旨

本研究で得られた知見は、メタノール合成における DBD リアクターの設計最適化を進めるととも

に、触媒との組み合わせによるエネルギーコスト削減の可能性を示唆するものである。また、高電圧電極の表面反応を活用することで、新たな電極材料（例えば二元合金や電極触媒コーティング）の開発に繋がると考えられる。そのため、本研究で見出した DBD プラズマガス改質に関する基礎的知見は、プラズマ化学のさらなる発展に寄与するものと期待される。

上記のように、本論文は有用な知見を数多く見出しており、新規性、有用性の点で優れていると評価できる。そのため学位審査委員会における審査の結果、この論文を学位論文に値するものと判定した。

### 最終試験結果の要旨

学位審査会は、提出論文の基礎となる発表論文（査読付論文 2 編）の内容を確認し、令和 7 年 1 月 23 日に開催された学位論文公聴会における論文提出者との質疑応答と口頭試問などに基づいて審査を行い、MASUMBUKO ROBERT KARISA 氏は博士の学位に相応しい資質を有していることが認められたため、最終試験に合格と判定した。

- 
- 1) Masumbuko R. K., N. Kobayashi, A. Suami, Y. Itaya, B. Zhang (2024) Effect of High Voltage Electrode Material on Methanol Synthesis in a Pulsed Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor, *Catalysts*, **14**, 891, DOI: 10.3390/catal14120891
  - 2) Masumbuko R. K., N. Kobayashi, Y. Itaya, A. Suami (2024) Enhanced methanol selectivity and synthesis in a non-catalytic dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor, *Chemical Engineering Science*, **287**, 119698, DOI: 10.1016/j.ces.2023.119698