

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	希硫酸と接触する大気圧プラズマを用いた炭素材料スルホン化の改善
Title(English)	Improvement of the Carbon Sulfonation via Atmospheric Pressure Plasma Contact with Dilute Sulfuric Acid
著者(和文)	DengSiQi
Author(English)	Siqi Deng
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第280号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹内 希,藤田 英明,浦壁 隆浩,赤塚 洋,河邊 賢一,白藤 立
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第280号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

## 論文要約

本論文は、大気圧プラズマと希硫酸を用いた炭素材料のスルホン化手法を開発し、その機構と特性を解明することを目的としている。バイオマス由来の炭素材料を触媒として用いる際、スルホン基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) を付与することで酸触媒としての性能を向上させることができる。しかし、従来のスルホン化手法では、高温・高濃度硫酸を用いるため環境負荷が高く、より持続可能な代替技術が求められている。本研究では、大気圧プラズマを活用することで、より低環境負荷かつエネルギー効率の高いスルホン化法を実現し、そのメカニズムの解明を試みた。

第1章では、バイオマスエネルギーの重要性、スルホン化炭素触媒の役割、およびプラズマ技術を用いたスルホン化の利点について概観した。再生可能エネルギーとしてのバイオマス利用を促進するためには、高効率な触媒の開発が不可欠であり、プラズマスルホン化が有望な手法であることを示した。

第2章では、プラズマ技術、活性酸素・窒素種、プラズマ-液体相互作用、材料改質技術などの最新の研究動向を整理し、本研究の基盤となる知見を整理した。特に、スルホン化に関与する硫酸ラジカル ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) の生成とその役割について詳細に検討し、環境・農業分野におけるプラズマの応用可能性についても議論した。

第3章では、大気圧プラズマを用いた炭素材料のスルホン化を実施し、そのメカニズ

ムを解析した。発光分光法（OES）により OH ラジカルの生成を確認し、ガス温度が 1000°C を超えることを示した。また、フーリエ変換赤外分光法（FTIR）により、プラズマ照射によって硫酸蒸気が分解し、 $\text{SO}_2$  および  $\text{SO}_3$  が生成されることを確認した。さらに、これらの活性種が炭素表面のスルホン化を促進する可能性を示唆した。

第 4 章では、プラズマスルホン化における液相の役割を解明するために、硫酸ラジカルの生成とその影響を調査した。過硫酸塩を用いたラジカル発生実験により、液相において十分な  $\text{SO}_4\cdot^-$  が生成されることを示し、このラジカルが炭素材料のスルホン基導入に寄与することを実証した。

第 5 章では、 $\text{SO}_2$  を含むアルゴン気泡中でプラズマを発生させ、気相でのスルホン化機構を検討した。 $\text{SO}_2$  の酸化により  $\text{SO}_3$  や  $\text{HOSO}_2$  ラジカルが生成され、それが炭素材料と反応してスルホン基を付与することを確認した。また、プラズマ処理後の炭素材料がセルロース加水分解触媒として高い活性を示すことを実証し、プラズマスルホン化の有効性を示した。

第 6 章では、誘電体バリア放電（DBD）プラズマを用いた炭素材料のスルホン化を試み、その性能向上を図った。DBD プラズマ処理により、高いスルホン基密度を持つ炭素触媒が得られ、セルロース加水分解反応で優れた触媒性能を発揮することを確認した。従来の加熱処理や強酸を用いたスルホン化と比較し、DBD プラズマ法は化学薬品

の使用量を大幅に削減でき、より環境負荷の低い手法であることを示した。

第7章では、本研究の成果を総括し、今後の展望として、プロセスのスケールアップ、長期安定性、最適化条件の検討を課題として提案した。

本研究の成果は、プラズマ技術を活用した炭素材料の新規スルホン化法を確立し、バイオマス変換触媒の持続可能な製造に貢献するものである。また、プラズマと液体の相互作用に関する重要な知見を提供し、工業的応用に向けた基盤を築いた。これにより、バイオマスエネルギーのさらなる活用や、グリーンケミストリーの発展に寄与することが期待される。