

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(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	Deng Siqi		
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名	
	主査	竹内 希	准教授	河辺 賢一	准教授	
	審査員	藤田 英明	教授	白藤 立	学外審査員 (大阪公立 大学教授)	
		浦壁 隆浩	特任教授			
赤塚 洋		准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Improvement of the carbon sulfonation via atmospheric pressure plasma contact with dilute sulfuric acid」と題し、英文で記述されており、7章から構成されている。

第1章では、研究背景を包括的に概観し、バイオマスエネルギー、スルホン化炭素触媒、プラズマを用いたスルホン化技術の重要性について述べている。気候変動を緩和し、化石燃料への依存を減らすための再生可能エネルギー源の重要性について論じ、持続可能な代替エネルギーとしてのバイオマスエネルギーの役割を示した。バイオマス変換プロセスの効率改善が求められており、バイオマスの加水分解のための高効率触媒の開発が必要となっていることが述べられている。

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、材料科学、および、触媒作用などに関連する現在の研究動向を幅広く調査した。特に、炭素材料の改質に重要な役割を果たす、硫酸ラジカルを含む活性種類について述べられている。さらに、環境および農業分野におけるプラズマ技術の広範な応用について概説している。本研究で用いる気液界面プラズマ技術は、廃水から有機汚染物質、重金属、微生物などを除去する有望な技術であり、また、土壌浄化、窒素固定、および肥料増進などの農業応用においても重要な役割を果たしている。プラズマ技術により、環境負荷の小さい、エネルギー効率に優れたプロセスが可能であり、持続可能な社会の実現において果たしうる役割について述べている。

第3章では、大気圧プラズマを利用した炭素材料スルホン化を行い、活性種が炭素材料に官能基を修飾する反応過程を推測している。発光分光計測により OH ラジカルの生成を確認し、また、その回転温度の推定から、プラズマ中のガス温度が 1000 度以上に達していることを確認した。また、プラズマリアクタからの排出ガス中に SO₂ および硫酸蒸気が含まれることを、フーリエ変換赤外分光計測により確認した。以上の結果から、プラズマ照射により蒸発した硫酸の熱分解によって、SO₃ および SO₂ が生成され、また、蒸発した水を原料として生成された OH ラジカルが SO₂ と反応し、HOSO₂ ラジカルが生成される機構が提案され、これら活性種が炭素材料へのスルホン基、ヒドロキシル基、およびカルボキシル基の修飾を行っていることを推測している。

第4章では、プラズマ-硫酸相互作用を介した炭素材料スルホン化機構において、液中に生成される硫酸ラジカル ($\cdot\text{SO}_4^-$) の役割を実証した。過硫酸イオンを含む溶液に炭素材料を懸濁し、UV 照射または熱により過硫酸イオンから硫酸ラジカルを生成する処理により、炭素材料のスルホン化が可能であることを確認した。また、硫酸溶液中に存在する HSO₄⁻イオンと OH ラジカルから硫酸ラジカルが生成される反応に着目し、硫酸へのプラズマ照射における液中での OH ラジカル生成量を見積もり、十分な量の硫酸ラジカルが生成されていることを示した。以上の結果から、プラズマを用いた炭素材料スルホン化において、液相での硫酸ラジカルが寄与しうることを明らかにした。

第5章では、第3章で提案されたスルホン化機構の実証のための実験を行った。1%の SO₂ を含むアルゴン気泡を、炭素材料を懸濁した塩化ナトリウム水溶液に供給し、その内部でプラズマを生成した。液中に硫酸イオンが生成されたことから、SO₂ ガスの酸化反応が起こり、SO₃ または HOSO₂ ラジカルが生成されていることを確認した。また、炭素材料のスルホン化を確認し、これら活性種によるスルホン化が可能であることを明らかにした。さらに、プラズマでスルホン化した炭素材料の加水分解性能向上がセルロースの加水分解反応試験で実証され、スルホン化炭素触媒の合成におけるプラズマ方式の有効性が確認された。

第6章では、誘電体バリア放電 (DBD) プラズマの炭素材料スルホン化処理への適用を検討してその有効性を実証し、得られた炭素材料触媒が、セルロースの加水分解反応において、高い触媒性能を有することを確認した。従来のスルホン化法と比較して、DBD プラズマ処理は化学薬品の使用

量を大幅に削減可能で、より環境負荷が小さくエネルギー効率に優れた技術であることを明らかにした。また、今後の課題として、プロセスのスケールアップ、長期安定性、処理条件の最適化などを提示している。

第7章では、本研究で得られた結論をまとめ、将来の展望を述べている。

以上を要するに本研究は、バイオマスをバイオ燃料へと変換するプロセスの高効率化において鍵となる炭素材料触媒を、プラズマ技術を用いて効率的に合成する手法を開発し、バイオマスエネルギーのさらなる活用に資するものであり、また、プラズマと液体との相互作用において重要な知見を得たものであることから、工学上及び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価値あるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東京科学大学リサーチポジトリ(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。