

課題番号: 3RF-2201

研究課題名: セルロース系廃棄物転換に向けた低温・低環境負荷プラズマ反応場を用いた高効率触媒合成技術の開発

研究代表者名: 竹内希(東京工業大学)

体系的番号: JPMEERF20223R01

重点課題:

主:【重点課題⑪】ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発

副:【重点課題⑫】社会構造の変化に対応した持続可能な廃棄物の適正処理の確保に関する研究・技術開発

行政要請研究テーマ(行政ニーズ):

(3-2)地域の有機性廃棄物を活用した脱炭素化に資する自立分散型エネルギーシステム構築

研究実施期間: 2022年度～2024年度

研究体制:

サブテーマ1: 高橋克幸(岩手大学), 立花孝介(大分大学)

サブテーマ2: 立花孝介(大分大学), 竹内希(東京工業大学)

サブテーマ3: 竹内希(東京工業大学)

1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

【研究背景】

CO₂ガスの排出量削減が必須であると同時に、化石燃料の枯渇が懸念されている現在、再生可能エネルギーの一つとして、カーボンニュートラルを実現可能なバイオ燃料が着目されている。代表的なバイオマスであるセルロースは地球上で最も豊富な物質と考えられ、農業残渣などのセルロース系廃棄物を転換したバイオ燃料の利用拡大は、持続可能な社会の実現に向けて大きな意味を持つ。セルロースのバイオ燃料への代表的な転換経路は、①セルロースの加水分解によるグルコースへの転換と、②グルコースの水素化反応によるバイオ燃料への転換の2ステップからなる。本研究は、①の加水分解反応の転換率、選択率を大幅に向上させる、革新的な触媒合成プロセスの構築を目指すものである。炭素材料にスルホン基を修飾したスルホン化炭素材料が優れた加水分解触媒として知られているが、従来のスルホン化処理では200度以上に加熱した濃硫酸中で長時間処理する必要があり、コストや環境負荷の観点から実用化が困難であった。

【研究開発目的】

本研究の最終目的は、気液界面プラズマ技術によって、環境負荷の小さい希硫酸中、室温条件下で、短時間での炭素材料スルホン化処理を可能とし、加水分解触媒合成プロセスとして実用化することである(図1)。そのために、気液界面プラズマによる炭素材料のスルホン化反応機構の解明と、プラズマ反応場の制御・最適化を目指す。ラジカル計測や触媒合成実験と併せて、ラジカル生成反応と気液界面を介した物質移動を含む反応モデルを構築してスルホン化機構を解明し、また、最適なプラズマ反応場を形成するための高効率な高電圧パルス電源を設計・作成する。これらの達成により、セルロースをグルコースに転換する加水分解反応の転換率、選択率、および耐久性の大幅向上を実現する。

1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

「セルロース系廃棄物転換に向けた低温・低環境負荷プラズマ反応場を用いた高効率触媒合成技術の開発」

(代表・東京工業大学, 分担：岩手大学・大分大学)

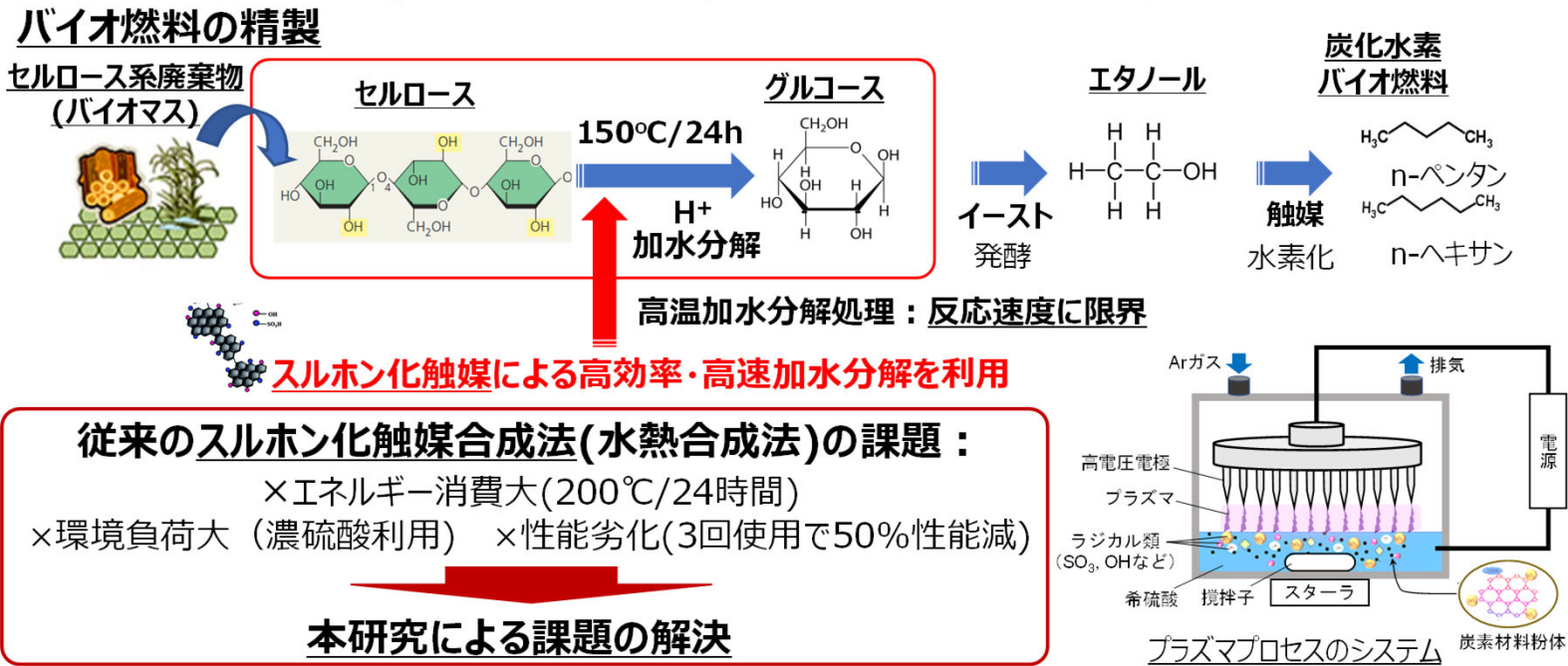


図1 研究背景、研究開発目的の概略図

1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

【研究目標（全体目標）】

本研究の最終目的は、気液界面プラズマ技術によって、環境負荷の小さい希硫酸中、室温条件下で、短時間での炭素材料スルホン化処理を可能とし、加水分解触媒合成プロセスとして実用化することである。そのために、気液界面プラズマによる炭素材料のスルホン化反応機構の解明と、プラズマ反応場の制御・最適化を目指す。ラジカル計測や触媒合成実験と併せて、ラジカル生成反応と気液界面を介した物質移動を含む反応モデルを構築してスルホン化機構を解明し、また、最適なプラズマ反応場を形成するための高効率な高電圧パルス電源を設計・作成する。これらの達成により、セルロースをグルコースに転換する加水分解反応の転換率、選択率、および耐久性の大幅向上を実現する。

全体の目標として、濃度**1 mol/L**以下の希硫酸を用いた室温での気液界面プラズマ処理により、**45分以内**の短時間で炭素材料のスルホン化処理を実現する。これにより、従来手法である濃硫酸（**18 mol/L**）を用いた水熱合成法（**200度、24時間**処理）に対して、エネルギー消費ならびに環境負荷を**1/100**以下へと低減する。同時に、プラズマ－溶媒－炭素材料間の粒子輸送とスルホン化反応の機構を明らかにし、反応場をモデル化するとともに、反応の高精度制御を可能とする。これにより、水熱合成法で合成した加水分解触媒の性能（セルロースの転換率**37%**、グルコースの選択率**74%**程度）に対し、転換速度を**20%**増加させ、さらにグルコース選択率を**90%**へと向上させた触媒の作製を実現する。さらに、従来は**3**回の繰り返し使用により触媒性能が**50%**程度に劣化するのに対し、**10**回の繰り返しでも**90%**以上の性能維持を可能とする。

2. 研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価（サブテーマ1）

サブテーマ1：高効率プラズマ源の開発

【サブテーマ1の研究目標】

優れたプラズマ生成制御性を有する高電圧パルス電源の開発を行う。プラズマの進展とそれに伴う電子密度等のプラズマパラメータを計測してプラズマの等価電気回路モデルを構築し、このモデルを元に、電源回路パラメータをプラズマ負荷に最適化し最大の電源効率を得る。そして、サブテーマ2、3と相互連携し、ラジカル供給とスルホン化のエネルギー効率を最大化する。

【令和4年度研究計画】

優れたプラズマ生成制御性を有する高電圧パルス電源の開発を行う。電源方式は小型半導体スイッチを用いた高効率誘導性エネルギー蓄積型パルス電源とし、印加電圧ピーク値は数kV、周波数は数kHz、パルス幅は100 ns程度とする。製作したプラズマ源は、サブテーマ2、3に供給する。

【令和5年度研究計画】

液面ならびに液中に生成したプラズマの時間発展を、高速・高感度カメラを用いて観測するとともに、その電気的特性の時間変化を解析する。同時に、高感度分光器を用いてプラズマの発光分光計測を行い、ガス温度、電子密度等のプラズマパラメータを計測し、プラズマの等価電気回路モデルを構築する。溶媒の沸点、粘度、電気伝導度はプラズマの発展とその状態に影響を及ぼす重要なパラメータとなるため、その関係性を明らかにする。

【令和6年度研究計画】

サブテーマ2、3からのフィードバックならびに、令和5年度に構築した等価電気回路モデルを元に、電源回路パラメータをプラズマ負荷に最適化した高効率プラズマ源を構築し、ラジカル供給とスルホン化のエネルギー効率を最大化する。

【自己評価】 計画以上の進展がある

2. 研究目標の進捗状況

(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し

【具体的な理由・根拠】

処理容量の大容量化のために、放電方式には反応面積を大きくできる誘電体バリア放電（DBD）を採用し、DBDを発生させるための電極とリアクタを開発した。また、最適なプラズマ反応場を形成するための高効率な高電圧パルス電源を開発した。パルスパワーの発生方式には誘導性エネルギー蓄積方式（IES）を採用した。図2に、使用したDBDリアクタの概略図を示す。

令和4年度の当初の目的として、小型半導体スイッチを用いた高効率誘導性エネルギー蓄積型パルス電源を開発し、出力電圧は無負荷で最大20 kV弱、パルス幅は無負荷で130 ns程度となり、最大動作周波数は2 kHz程度と当初の目的を十分に達成した。さらに、令和5年度に先立ち、DBD方式を採用した大面積の放電リアクタを開発し、安定した放電が発生できることを確認した。リアクタ接続時の電圧電流波形を図3に示す。これらのことから、計画以上の進展があるものと判断した。

【目標達成の見通し】

令和5年度以降は、令和4年度に開発した技術を元に、開発項目に沿って研究を行っていく。基礎的な知見と技術は十分に蓄積されていることから、これを継続的に深めていくことによって、十分に目標を達成できるものとする。

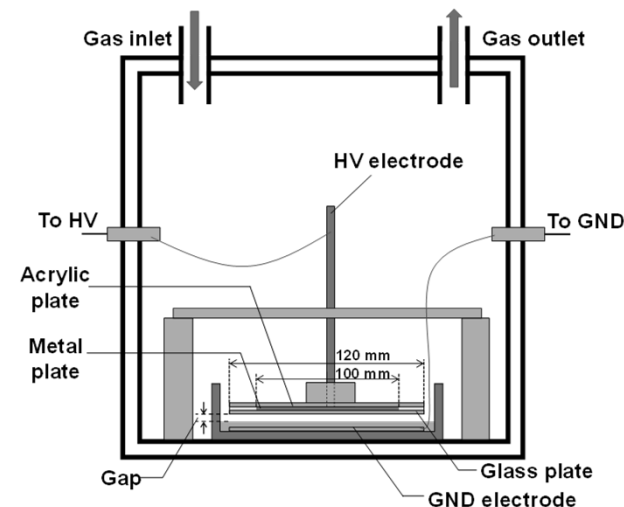


図2 DBDリアクタ

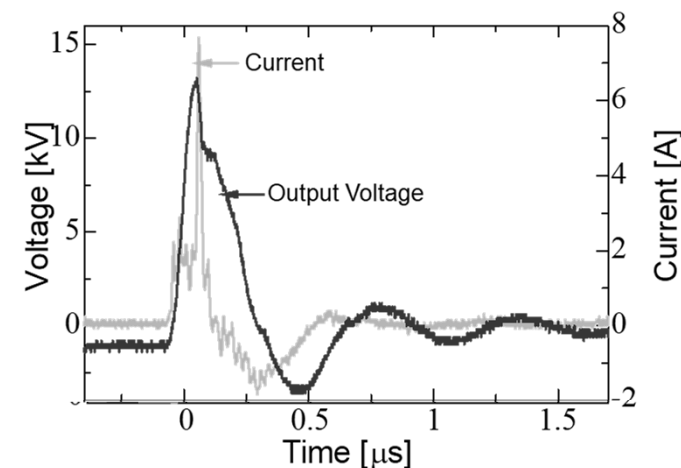


図3 DBDリアクタでの電圧電流波形 6

2. 研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価（サブテーマ2）

サブテーマ2：計測と数値計算によるプラズマ反応場の解析

【サブテーマ2の研究目標】

スルホン化にとって最も重要となる、プラズマ由来の気中および液中ラジカルの定量分析を行う。そして、プラズマ中の反応、気液界面を介してのラジカル類の拡散・吸収、液中粒子のプラズマ中への輸送、および液中反応を考慮した反応過程をモデル化して反応場を解析する。これらにより得られた液中ラジカル供給量とサブテーマ3で得られた炭素材料の官能基修飾量との相関により、炭素材料スルホン化の主要反応機構を明らかにする。

【令和4年度研究計画】

プラズマ照射時に希硫酸にて生成される液中ラジカルを電子スピン共鳴法（ESR法）により計測する。これらの測定と並行して液中での化学反応に関する速度定数を収集し、液中反応モデルの基礎を構築する。構築した液中反応モデルの計算結果とラジカル計測結果を比較することにより、モデルの妥当性を検証する。

【令和5年度研究計画】

気中ラジカルの密度変化および密度分布を、プラズマ生成と同期した発光分光計測およびレーザー誘起蛍光法により詳細に観測する。本測定に並行して気中ラジカルの液相への輸送過程に関するモデルを作成し、さらに本モデルと令和4年度に作成した液中反応モデルを連成する。連成した反応モデルとラジカル計測結果との比較により、反応モデルの妥当性検証および精度向上を行う。

【令和6年度研究計画】

プラズマパラメータおよび収集したプラズマ反応に関する速度定数を用いてプラズマ（気相）反応モデルを構築する。本モデルと令和5年度に構築した反応モデルを連成してプラズマ反応場のモデルを構築する。本モデルとサブテーマ3で得られた官能基修飾量の結果を用いて、炭素材料のスルホン化メカニズムを解明する。

【自己評価】 計画通り進展している

2. 研究目標の進捗状況

(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し

【具体的な理由・根拠】

気液界面プラズマによる炭素材料のスルホン化機構の解明を目指して、電子スピン共鳴法（ESR法）を用いた液中ラジカルの計測を実施した。希硫酸へ気液界面プラズマを照射し、その際に生成される液中ラジカルのESR法で観測した。また、紫外線により生成した液中ラジカルもESR法で測定した。その結果、硫酸へのプラズマ照射時にSO₄⁻ラジカルとHSO₄⁻イオンが反応すること、プラズマ照射後も長寿命活性種による反応が進行することが新たに判明した。図4に、硫酸にArプラズマを照射した際の、液中へのラジカル生成経路を示す。

上述した液中ラジカルの調査と並行して、気中で生成されるラジカルの調査および気相反応の考察を、フーリエ変換赤外分光装置（FTIR）および分光計測により進めた。気相ではSO₂が観測された。分光計測により得られたプラズマ中のガス温度が3000 Kと高いことから、硫酸へのプラズマ照射時に、気相にて硫酸分子の熱分解でSO₃およびSO₂が生成されていることが推測される。SO₂はOHラジカルと反応してHOSO₂ラジカルを生成することから、SO₃およびHOSO₂ラジカルによって炭素材料がスルホン化される可能性が示され、サブテマ3でもこれを支持する結果が得られた。

また、プラズマによるガス温度上昇と、気液界面を介したラジカル類の拡散・吸収を考慮可能なプラズマ反応モデルの基礎を二次元軸対称モデルで構築し、アルゴン+水蒸気雰囲気下での反応シミュレーションを行った。

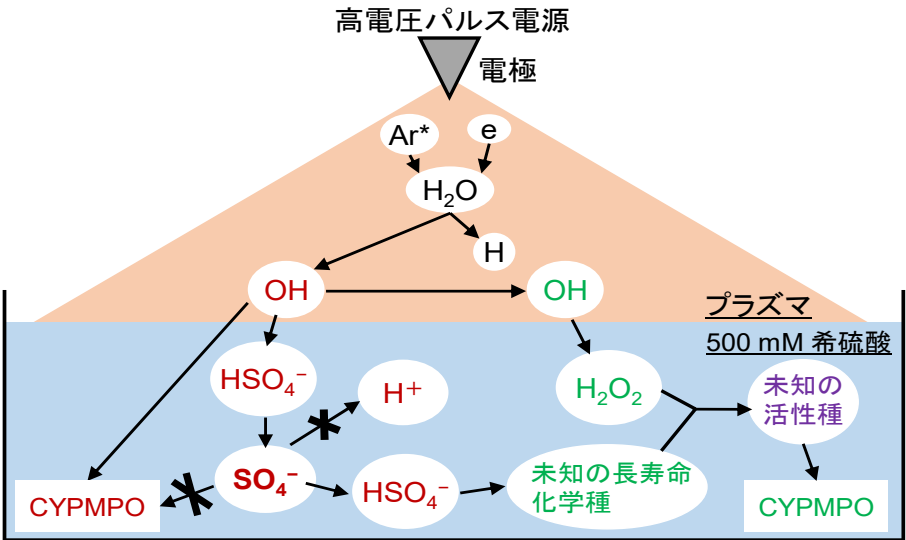


図4 硫酸へのアルゴンプラズマ照射による液中ラジカル生成経路

2. 研究目標の進捗状況

(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し

【具体的な理由・根拠（つづき）】

反応モデルの構築も着実に進めている。液中反応に関する反応過程および速度定数は文献調査を通して多く収集したため、未知のラジカルが同定でき次第、液中反応に関するモデルを構築する準備は整っている。気液界面を介した活性種輸送を考慮可能なプラズマ反応モデルは当初の予定を前倒しして進め、すでにモデルの基礎は構築済みの状態である。

以上の液相・気相ラジカル計測の進捗状況および反応モデルの構築状況から、計画通り進んでいると判断した。

【目標達成の見通し】

今後も液中ラジカルおよび気中ラジカルの計測を通じて、ラジカルの密度変化・密度分布・種類の同定を目指す予定である。液中ラジカルについては、液体クロマトグラフ/質量分析計を用いた分析により、未知の液中ラジカルを同定することを予定している。また、気中ラジカルについては、発光分光計測およびレーザー誘起蛍光法を用いてラジカルの密度変化・密度分布を調査する予定である。

新たなラジカル計測にて得られた知見を反応モデルに反映させることで、これまでに構築したプラズマ反応モデルをさらに高精度化する予定である。また、構築した反応モデルとラジカル計測結果を比較することにより、反応モデルの妥当性検証を行うことも予定している。最終的には、構築した反応モデルの計算結果とサブテーマ3で得られた炭素材料の官能基修飾量を比較することにより、炭素材料のスルホン化メカニズムを解明できると考えている。

2. 研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価（サブテーマ3）

サブテーマ3：炭素材料のスルホン化と材料分析

【サブテーマ3の研究目標】

プラズマ生成条件を変化させて炭素材料のスルホン化処理を行い、官能基修飾量や比表面積などの諸特性に与える影響を調査する。また、得られた炭素材料を加水分解触媒として用いてセルロースをグルコースへと転換し、触媒性能を求める。プラズマ生成条件、材料特性、および触媒性能の関係を、海外共同研究先との連携により機械学習も活用して明らかにして、サブテーマ1にフィードバックしてプラズマ反応場の最適化を可能とする。

【令和4年度研究計画】

酸化グラフェンやカーボンナノチューブなど、粒径、形状、親水性などの諸特性が異なる炭素材料粉末を希硫酸中に懸濁し、プラズマ処理によるスルホン化を行う。滴定試験などによる修飾された官能基の種類・量の測定や、比表面積測定などを通して、処理後の炭素材料の特性を明らかにする。

【令和5年度研究計画】

プラズマ生成条件と材料特性の関係を、機械学習も活用して明らかにし、サブテーマ1にフィードバックして、パルス電源によるプラズマ反応場、ひいては、材料特性の制御を可能とする。また、セルロースをグルコースへと転換する加水分解触媒として用いて、その触媒性能を評価する。

【令和6年度研究計画】

材料特性と触媒性能の関係を、機械学習も活用して明らかにし、サブテーマ1にフィードバックして、パルス電源によるプラズマ反応場の最適化を行い、研究の全体目標を達成する触媒性能向上と環境負荷低減を実現する。従来の濃硫酸・高温による処理法と比較をすることによって、本方式の妥当性を評価する。

【自己評価】 計画通り進展している

2. 研究目標の進捗状況

(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し

【具体的な理由・根拠】

図5に示す大気圧水面上プラズマによる炭素材料スルホン化処理を行い、先行研究で用いていた低圧水面上プラズマとの比較を行った。処理対象の炭素材料として、親水性、材料中に存在する欠陥量、および比表面積が異なる、多層カーボンナノチューブ (CNT) (疎水性、欠陥：多、比表面積：大)、グラファイト (疎水性、欠陥：少、比表面積：小)、およびカーボンブラック (CB) (親水性、欠陥：多、比表面積：中) を用い、材料特性がスルホン化に与える影響を調査した。

大気圧水面上プラズマによりスルホン化したCNTの官能基修飾量 (処理時間30分および40分) を、先行研究の低圧プラズマによりスルホン化したCNTと比較した。グラファイト処理の結果と併せて表1に示す。先行研究で行っていた滴定試験の判定方法ではスルホン基とカルボキシル基の分離が困難なため、スルホン基修飾量の直接的な比較は難しいが、大気圧プラズマ処理によって低圧プラズマ処理を大きく上回る官能基修飾が可能であることが確認できた。これ以降は、滴定試験の判定方法を変更し、スルホン基の修飾量を測定可能とした。

CNTおよびCBに対して、処理液の種類を変えてスルホン化処理を行った。スルホン基修飾量は、硫酸>硫酸水素カリウム>硫酸ナトリウム>水、の順で大きく、 SO_2 の生成が確認された処理液で大きな修飾量が得られたことから、 SO_2 の前駆体である SO_3 もしくは SO_2 とOHラジカルとの反応で生成される HOSO_2 ラジカルがスルホン化に寄与しているという仮説と矛盾がない。また、CBの官能基修飾量はCNTと比較して小さいことが分かった。以上の結果から、大気圧水面上プラズマでも炭素材料のスルホン化処理が可能で、疎水性で、欠陥が多く、比表面積が大きい材料においてスルホン基の修飾量が大きいことが分かった。

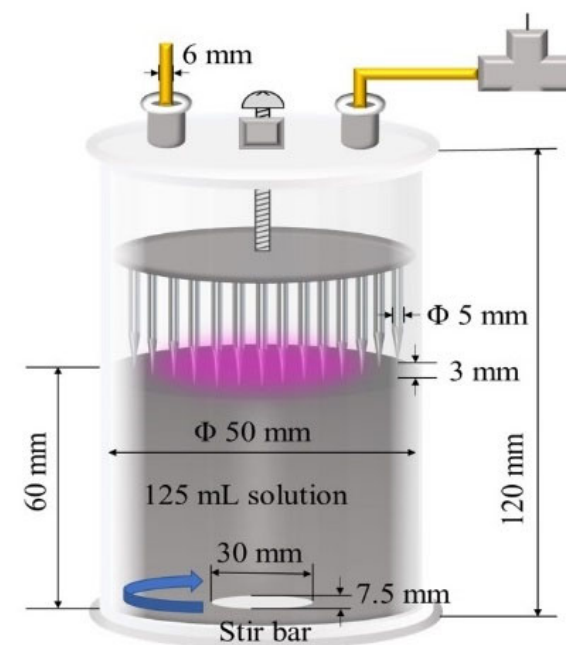


図5 炭素材料のスルホン化に用いたプラズマリアクタ

2. 研究目標の進捗状況

(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し

【具体的な理由・根拠（つづき）】

大気圧下において、先行研究の低圧下よりも多くの官能基を炭素材料に修飾できることが確認できた。また、滴定試験の判定方法の見直しにより、スルホン基の修飾量の測定が可能となった。XPSおよび元素分析においても、滴定試験と矛盾しない結果が得られている。処理液の種類を変えたスルホン化試験では、サブテーマ2で提案した、 SO_3 および HOSO_2 ラジカルによるスルホン化反応過程を支持する結果が得られた。

異なる特性を有する炭素材料に対するスルホン化処理の比較により、欠陥が多く、疎水性で、比表面積が大きい材料に対して、多くの官能基修飾が可能であることを見いだした。

令和4年度の終盤以降、セルロースの加水分解試験を行い、触媒性能の評価を行っている。今後の処理対象とする炭素材料選定の基準と、触媒性能と材料特性の関係を調査する上で必要な材料特性の評価法を確立できたことから、計画通りに進んでいると判断した。

【目標達成の見通し】

大容量処理が可能なDBD方式を用いて、欠陥が多く疎水性の炭素材料である、CNTを中心にスルホン化処理を行い、材料特性および触媒性能の評価を進めていく。既に、先行研究において高い触媒性能が得られたCNTと同等以上の官能基修飾を達成していることから、今後サブテーマ1と連携してプラズマ処理条件の最適化を進めることで、目標とする触媒性能を達成できる可能性は非常に高い。

表1 CNTおよびグラファイトの官能基就職量と先行研究（低圧プラズマ）との比較

	Total acid density [mmol/g]	SO_3H and COOH density [mmol/g]	OH density [mmol/g]
CNT-Original	2.85	0.30	2.55
CNT-30 min	4.10	2.25	1.85
CNT-40 min	4.85	2.40	2.45
CNT-先行研究	3.47	0.52	2.95
Graphite-Original	1.70	0.10	1.60
Graphite-30 min	2.00	0.20	1.80
Graphite-45 min	2.80	0.30	2.50

3. 研究成果のアウトカム（環境政策等への貢献）

【行政等が活用することが見込まれる成果】

地球温暖化防止に向けて、厳しいCO₂の削減目標が掲げられている。この実現のために、様々な再生可能エネルギーの研究開発・導入が進んでおり、セルロースのようなバイオマスもこの中に含まれる。セルロースは地球で最も豊富な資源とも言われ、農業残渣や食品廃棄物などに含まれる膨大な量のセルロースも貴重なエネルギー資源となり得る。本研究で確立する加水分解触媒合成プロセスによって、セルロースからのバイオ燃料合成が促進され、カーボンニュートラルな燃料利用が拡大すれば、化石燃料由来のエネルギー利用を低減してCO₂排出の抑制が可能となる。また、農業残渣などの廃棄物処理のコスト・エネルギーを削減するだけでなく、農業が盛んな地域などで風力発電や太陽光発電の余剰電力を利用したバイオ燃料合成が可能となれば、自立分散型エネルギーシステムの構築にもつながる。

【行政等が既に活用した成果】

特に記載すべき事項はない。

4. 研究成果の発表状況

【誌上発表（査読あり）：0件】

【誌上発表（査読なし）：1件】

1. プラズマ材料表面処理技術の動向調査専門委員会編、“プラズマ材料表面処理技術の最新動向、5.3節：気液界面プラズマによる炭素材料改質”、電気学会技術報告第1546号、pp. 59-61、2022

【口頭発表（学会等）：8件】

1. 鎌田俊輔、榊原哲、高橋克幸、高木浩一、立花孝介、竹内希、O.L. Li、“高導電性溶液処理の大容量化のための誘電体バリア放電用電極の開発”、電気学会放電・プラズマ・パルスパワー研究会、2023.6.8～6.10（山形テルサ、オンライン）
2. 村田菜緒、立花孝介、齊藤楓、金澤誠司、高橋克幸、稗田純子、竹内希、Oi Lun Li、“電子スピン共鳴法を用いて調査した負極性アルゴンプラズマ照射時における希硫酸中での化学反応過程”、第46回静電気学会全国大会、pp. 103-104、9aA-2、2022.9.9（琉球大学、オンライン）
3. Siqi Deng、竹内希、稗田純子、高橋克幸、立花孝介、Oi Lun Li、“気液界面プラズマプロセスによるスルホン化炭素触媒の合成”、第46回静電気学会全国大会、pp. 173-174、9aA-19、2022.9.9（琉球大学、オンライン）
4. 立花孝介、村田菜緒、齊藤楓、金澤誠司、高橋克幸、稗田純子、竹内希、Oi Lun Li、“希硫酸への正極性アルゴンプラズマ照射により生成される液中ラジカルの電子スピン共鳴法による測定”、第46回静電気学会全国大会、pp. 105-106、9aA-3、2022.9.9（琉球大学、オンライン）
5. K. Tachibana、N. Murata、K. Saito、S. Kanazawa、K. Takahashi、J. Hieda、N. Takeuchi、and O.L. Li、“Measurement of Radicals Generated by Plasma in Contact with Dilute Sulfuric Acid by Using Electron Spin Resonance (ESR) Method”、GEC 2022/ICRP-11/SPP-40/SPSM35、IR4.00003、October 6、2022、Sendai、Japan
6. S. Deng、N. Takeuchi、J. Hieda、K. Takahashi、K. Tachibana、and O.L. Li、“Experimental study of the plasma chemistry in atmospheric pressure plasma contacts with dilute sulfuric acid”、GEC 2022/ICRP-11/SPP-40/SPSM35、IR4.00006、October 6、2022、Sendai、Japan
7. 立花孝介、“気液界面プラズマ照射時に希硫酸にて誘起される化学反応過程の調査 —炭素材料のスルホン化メカニズム解明を目指して—”、静電気学会関西支部講演会、2023.3.20（オンライン）
8. N. Takeuchi、S. Deng、K. Takahashi、K. Tachibana、J. Hieda、and O. L. Li、“Efficient Carbon Sulfonation Using Plasma in Contact with Dilute Sulfuric Acid”、243rd ECS MEETING、D01-1513、May 31、2023、Boston、USA（招待講演）

【国民との科学・技術対話：1件】

1. インターネット上で研究成果を継続的に発信している。

5. 研究の効率性

研究体制、課題管理について効率的に実施した点

研究者3名が、それぞれが得意とする分野を中心として研究を進め、対面やオンラインでの情報共有・議論を頻繁に行うことで、強固に連携して課題に取り組んだ点。また、材料解析、触媒性能評価、レーザー計測、機械学習など、専門性の高い領域に関しては、それぞれを特異とする研究協力機関との連携を通して研究を進めている点。

研究資金の運用について工夫した点

所属先の共用設備のセルフユーザとして各種計測を行うことで、計測機器を購入したり、測定を外注する場合に比べて、大きく費用を低減した。