

京都大学	博士（工学）	氏名	Purichaya Kuptajit
論文題目	Development of Fast Activation Method using Microwave-Induced Plasma for Preparation of High-Surface-Area Activated Carbon（高表面積活性炭合成のためのマイクロ波プラズマを活用した迅速賦活法の開発）		

（論文内容の要旨）

本論文は、マイクロ波プラズマを利用した活性炭合成のための新しい賦活法に関する研究をまとめたもので、緒論と本文4章、総論からなっている。

緒論では、従来の伝導伝熱を利用した賦活法、および既往の研究で対象とされたマイクロ波を利用した賦活法の問題点について論じており、反応時間を大幅に短縮できる新賦活法の意義を説明し、その開発の必要性を明確にしている。活性炭製造に要する賦活時間およびエネルギーは無視できない大きさであり、エネルギー消費を抑えた効率的な生産につながる新たな方法を開発することを目的とした研究が必要である。この要求に対して、賦活時間を劇的に短縮することができる新しい方法の開発を目指した研究を行っている。既往の研究例では賦活時間を短縮するためにプラズマ発生を伴わないマイクロ波加熱法に注目した例が存在する。本論文では、マイクロ波加熱によって原料が接触する気相中にプラズマが発生する条件を利用することによって原料の加熱を加速し、この条件を KOH を使用したアルカリ賦活に適用する方法について検討している。

第1章では、マイクロ波プラズマを利用した新賦活法の実験検証を行い、従来法では数時間を必要とする反応時間を数分に短縮できることを示している。また、反応条件と生成物の細孔構造の特徴から、昇温速度と賦活剤として使用する水酸化カリウム (KOH) の濃度の重要性を示している。炭素-KOH 混合粉にマイクロ波を照射してプラズマが発生する条件にすると短時間の賦活で活性炭が生成することを実験で明らかにしている。このマイクロ波プラズマ-KOH 賦活法 (MiWP-KOH 賦活法) を用いると、 $1266 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積をもつ活性炭を 80s の賦活時間、 $2189 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を持つ活性炭を 180 s の賦活時間で合成できる。この賦活法を用いると従来の熱伝導による賦活と比較して活性化時間を 1~2 桁短縮できることになる。同法において発生するプラズマの発光スペクトルの解析を行い、ガス温度が 5000 K に達することを確認している。同法では、単純なマイクロ波加熱ではなくプラズマ発生による加熱の効果が同法による迅速賦活には重要であることが示唆されている。

第2章では、新賦活法のマイクロ波プラズマ反応場における温度の経時変化を測定し、昇温速度を変化させた伝導加熱による賦活の結果と比較することにより、急速な温度上昇が生成物のマイクロ孔支配構造と高比表面積をもたらすことを明らかにしている。MiWP-KOH 賦活では 75 s 以内に約 800 °C の昇温がある。バッチ操作の MiWP-KOH 賦活法で活性炭を合成するときに急速な温度上昇が生成物の細孔構造にどのような影響を及ぼしているのかを、さまざまな昇温プログラムを用いた伝導加熱により賦活した結果と比較しながら考察している。MiWP-KOH 賦活で生成する活性炭では、メソ孔容積に対するマイクロ孔容積の比が 4.3~4.9 となり、マイクロ孔容積がメソ孔容積を大きく上回る。この特性は、伝導加熱の実験結果との比較から、急速な温度上昇速度がマイクロ孔支配構造の重要な要因となることを示唆するものである。MiWP-KOH 賦活では、同様の温度変化プログラムによる従来の伝導加熱による賦活よりも大きな表面積を生成す

京都大学	博士（ 工学 ）	氏名	Purichaya Kuptajit
<p>ることができ、細孔形成を促進するマイクロ波照射の効果が存在することが示唆されている。</p> <p>第 3 章では、原料中の賦活剤濃度と賦活時間について詳細に検討した結果を示している。賦活剤濃度が活性炭の比表面積とマイクロ孔容積の増加とともに再現性に大きな影響を与えることを明らかにし、目的とする生成物の細孔構造と収率を得るための反応条件を決定する指針を示している。ここでは、MiWP-KOH 賦活における細孔構造に与える反応条件として原料中の KOH 濃度と賦活時間について検討している。原料中 KOH 濃度と賦活時間の増加は、生成する活性炭の比表面積、マイクロ孔容積、メソ孔容積のいずれも増加する原因となることが示されている。ただし、高表面積の特性を安定させるためには、KOH の蒸発による損失から生じる反応の不安定状態を避けるために KOH 初期濃度を十分に高くする必要がある。また、安定したマイクロ波プラズマは原料温度が 450℃ 以上に上昇してから起こるが、その発生するタイミングを高い再現性で決めることが細孔構造を安定させるために不可欠である。</p> <p>第 4 章では、新賦活法の連続化の基礎となる擬似連続反応器を作製し、実験による検証を行っている。この反応装置では、装置内で原料を移動させてマイクロ波強度の高い空間を通過させるようにし、その通過中に賦活が行われる。実験の結果、バッチ反応器による実験で確認された細孔構造の特徴が擬似連続反応器でも見られ、また、比表面積およびマイクロ孔容積を効果的に大きくするための原料のマイクロ波反応場内の最適な移動速度を導き出している。さらに、ここでは生成物の細孔構造と収率の測定結果から、原料である炭素ゲルにおける細孔成長機構についてモデルを提案している。</p> <p>総論では、本研究で得られた成果を総括し、マイクロ波プラズマを利用した新賦活法を用いることにより従来法では実現不可能であった高速活性炭製造の可能性を述べ、また、得られる活性炭の細孔構造の制御性について述べている。さらに、反応条件が生成物の細孔構造に及ぼす影響について詳細に調べるとともに、同法の連続化を目指した基礎実験を、擬似連続装置を作製して検証している。以上の検討結果により、同法を用いて得られる活性炭の細孔構造の特徴が明らかになり、同法の連続化への道が開かれた。さらに、エネルギー効率に基づき、本研究で開発した新賦活法が活性炭製造の効率化、省エネ化に貢献できることを示している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、マイクロ波プラズマを利用した活性炭合成のための新しい賦活法に関する研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. マイクロ波プラズマを利用した新賦活法の実験的検証を行い、従来法では数時間を必要とする反応時間を数分に短縮できることを示している。このマイクロ波プラズマ-KOH 賦活法 (MiWP-KOH 賦活法) を用いると、 $1266 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積をもつ活性炭を 80s の賦活時間、 $2189 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を持つ活性炭を 180 s の賦活時間で合成できる。この賦活法を用いると従来の熱伝導による賦活と比較して賦活時間を 1~2 桁短縮できることになる。また、反応条件と生成物の細孔構造の特徴から、昇温速度と賦活剤として使用する水酸化カリウムの濃度の重要性を示している。

2. 新賦活法のマイクロ波プラズマ反応場における温度の経時変化を測定し、昇温速度を変化させた伝導加熱による賦活の結果と比較することにより、急速な温度上昇が生成物のマイクロ孔支配構造と高比表面積をもたらすことを明らかにしている。MiWP-KOH 賦活で合成する活性炭では、メソ孔容積に対するマイクロ孔容積の比が 4.3 ~4.9 となり、マイクロ孔容積がメソ孔容積を大きく上回ることがわかった。この特性は、伝導加熱の実験結果との比較から、急速な温度上昇速度がこのようなマイクロ孔支配構造の重要な要因であることが示唆された。

3. 原料中の賦活剤濃度と賦活時間について詳細に検討している。賦活剤濃度が活性炭の比表面積とマイクロ孔容積の増加とともに再現性に大きな影響を与えることを明らかにし、目的とする生成物の細孔構造と収率を得るための反応条件を決定する指針を示している。

4. 新賦活法の連続化の基礎となる擬似連続反応器を作製し、検証を行った結果を示している。この反応装置では、装置内で原料を移動させてマイクロ波強度の高い空間を通過させるようにし、その通過中に賦活が行われる。実験の結果、バッチ装置による実験で確認された細孔構造の特徴が擬似連続反応器でも見られ、また、比表面積およびマイクロ孔容積を効果的に大きくするための原料のマイクロ波反応場内の最適な移動速度を明らかにしている。

本論文は、マイクロ波プラズマを利用した新賦活法によって、従来法では実現できなかった高速活性炭製造が可能であることを述べ、また、得られる活性炭の細孔構造の制御性について述べている。装置内でのエネルギー効率に基づき、本研究で開発した新賦活法が活性炭製造の効率化、省エネ化に貢献できることを示すものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 3 年 8 月 10 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。