

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 15 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12261

研究課題名(和文) ナノセラミック触媒による二酸化炭素からのナノカーボン創製

研究課題名(英文) Catalytic Reaction from CO<sub>2</sub> to Nanocarbon using Nanoceramic

研究代表者

大場 友則(OHBA, TOMONORI)

千葉大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：80406884

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：セラミックのナノスケール化を行い、これによって、比表面積を大幅に向上させたナノセラミックの創製を試み、その二酸化炭素吸着特性について調べた。ナノサイズ化によって、通常のセラミックに比べ100倍以上の比表面積を有するナノセラミックの創製に成功した。このナノセラミックに対し、二酸化炭素を導入すると、同様に通常のセラミックと比べ、200～300倍もの吸着量となった。これは他の細孔体と比べても高い吸着密度となり、吸着された構造は室温においても、二酸化炭素の固体構造が発現した。また、二酸化炭素の脱着時に通常みられないヒステリシスを有することから、化学吸着したことが示唆される。

研究成果の概要(英文)：Ceramic normally has crystalline structure and its surface area is tiny amount. Nanoscaled ceramic could have large surface area. We here fabricated nanoscaled ceramic by sol-gel method and its surface area achieved to 100 times larger than crystalline ceramic. Carbon dioxide adsorption at ambient temperature also showed the huge amount, which was 200-300 times larger than that of typical crystalline ceramic. The adsorbed density of carbon dioxide in pores of nanoscaled ceramic was surprisingly larger than those on porous materials in literature, specially at high temperature. X-ray diffraction of carbon dioxide adsorbed on nanoscaled ceramics suggested that solid phase of carbon dioxide appeared. We further observed adsorption hysteresis in carbon dioxide adsorption isotherms, which is rarely observed at ambient temperature. This proposed that carbon dioxide strongly adsorbed on nanoscaled ceramic.

研究分野：物理化学

キーワード：二酸化炭素 セラミック 吸着

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の問題が取り沙汰される中、局地的な集中豪雨・水不足、海面上昇や台風の大規模化等地球温暖化が原因と考えられる自然災害が猛威をふるっている。地球温暖化の原因とされる温室効果ガスの人為的排出量の60%を占める二酸化炭素排出削減は喫緊の課題となっている。二酸化炭素排出削減対策としてコストの低い技術の確立をめざし各国が取り組んでいるが、回収面においても現在最も着目されているアミン系吸収剤で4 GJ/t(CO<sub>2</sub>)ものエネルギーコストを要する。また、貯蔵においてはそのコストは極めて高い。このように、二酸化炭素の回収・貯蔵のスキームでは膨大なコストを要するのみで、経済・産業の衰退を招く。

本研究ではナノセラミックを用いて**二酸化炭素の吸収・分解・ナノカーボン構築**を行うことで、理想的には1GJ/t(CO<sub>2</sub>)のエネルギーコストで高付加価値ナノカーボン(カーボンナノチューブ、グラフェン等)を創製することを目的とする。すなわち、二酸化炭素の排出をネガティブに捉えるのではなく、積極的に利用することでポジティブに産業に転換させることによって、クオリティーオブライフの向上を目指すものである。応募者はこれまで、ナノカーボン材料を利用して二酸化炭素の選択的分離(*Chem. Lett.* **2011**)や二酸化炭素の選択的吸着機構の解明(*J. Chem. Phys. Lett.* **2012**)に取り組んできた。また、チタン酸バリウム系ナノセラミック合成をおこなっている(*RSC Adv.* **2014**)。これらの技術を利用して本研究を遂行していく。

## 2. 研究の目的

本研究ではナノセラミックを触媒として二酸化炭素からナノカーボンを創製するものであり、付加価値の高いナノカーボンを創製することで、その場でのカーボンサイクルシステムが構築できる。また、貯蔵プロセスを経ることのない、二酸化炭素の吸収・分解・ナノカーボン構築は従来の二酸化炭素回収・貯蔵の過程とは全く異なるスキームによって二酸化炭素排出問題を解決するものである。高付加価値ナノカーボンをその場で創製することにより、二酸化炭素排出量の多い産業部門や運輸部門、家庭部門においてさえ、二酸化炭素の排出からナノカーボン創製への転換が可能となる。すなわち、カーボンがマイナスからプラスに転換するカーボンサイクル社会の構築が可能となり、地球環境問題の解決のみならず、地域経済の活性化につながる。高付加価値ナノカーボンとして例えばカーボンナノチューブは1g当たり10~50万円で商業的に取り引きされているものもあり、その経済効果は計り知れない。

## 3. 研究の方法

チタン酸バリウム1分子に対し、二酸化炭素が1分子吸収されると仮定すると、理想的には二酸化炭素の吸収量は180 mg/g(ナノセラミック)となる。村田製作所はチタン酸バリウムを構成材料とするオルソチタン酸バリウムが550-800℃の高温で二酸化炭素を効率的に吸収-脱着することを示しており、チタン酸バリウム系材料が高い二酸化炭素親和性を持つことを報告している。応募者の合成したナノチタン酸バリウムは室温においても一定程度二酸化炭素を吸収することから、中低温での高い二酸化炭素吸収を有すると考えられる。また、ナノセラミックの表面積から見積もられる二酸化炭素の吸着量は15気圧でおおよそ100 mg/g(ナノセラミック)となる。よって、理想的に吸収反応が進行したと仮定すると、二酸化炭素の総吸収・吸着量は280 mg/g(ナノセラミック)となり、既存の吸収材・吸着材の常規を凌駕した二酸化炭素回収剤となる。

吸収された二酸化炭素をもとにナノセラミックから触媒的にナノカーボンを合成することにより、半永久的に二酸化炭素を吸収できると同時に付加価値の高いカーボンナノチューブや均一な細孔性カーボン等の創製可能なシステムの構築をおこなう。

二酸化炭素を吸収したナノセラミックからのナノカーボンの構築温度は400℃以下でおきるものとする。これまでの研究から大気中で二酸化炭素を一定程度吸収したナノセラミックを400℃で加熱したところ一部カーボンナノチューブの成長が確認されており、400℃以下で二酸化炭素は分解されることが見込まれる。より低温での二酸化炭素分解の可能性を探索するとともに、高温でのナノカーボン創製であっても、付加価値の高いナノカーボンが得られれば、そのメリットは十分に大きく、産業化の可能性が見込まれる。よって、低コストの二酸化炭素分解のみならず、高付加価値のナノカーボン創製にチャレンジする。これにより、ナノカーボン創製温度とナノセラミックサイズ依存性、加熱温度のナノカーボン構造の影響を検討し、最適な条件を探索する。

## 4. 研究成果

ナノセラミックの中でも特にチタン酸バリウムに着目し研究を行った。チタン酸バリウムのナノサイズ化には通常よく合成に用いられている固相法による合成を低温で焼成することで、マイクロメートルオーダーの結晶が100 nm オーダーの結晶へとサイズダウンした。さらに、小さな結晶を得るために、ゾルゲル水熱法によって、1~10 nmの結晶を得ることに成功した。これらの結晶はX線回折からチタン酸バリウムの結晶が得られて

いることを確認するとともに、X線回折による結晶子サイズ、透過型電子顕微鏡による直接観察、77 Kの窒素吸着等温線からの粒子径により、粒子サイズを見積もった。図1に示す様に結晶子径と粒子径はほぼ1:1の相関があり、粒子が一つの結晶で構成されていることを示唆している。

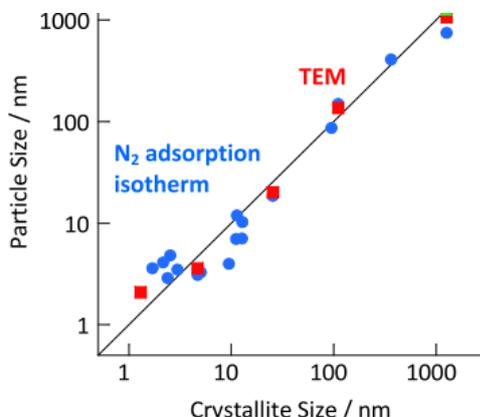


図1 X線回折から求まる結晶子径と窒素吸着、透過型電子顕微鏡観察から求まる粒子径との関係。

これらのナノセラミックに対し、二酸化炭素の吸着測定を行った(図2)。ここから、通常の結晶性のセラミックに対し、100倍以上の吸着能の向上がみられた。また、通常室温付近の二酸化炭素吸着ではみられない吸着ヒステリシスがみられたことから、二酸化炭素がナノセラミック表面上に化学吸着的に吸着されていることが明らかとなった。

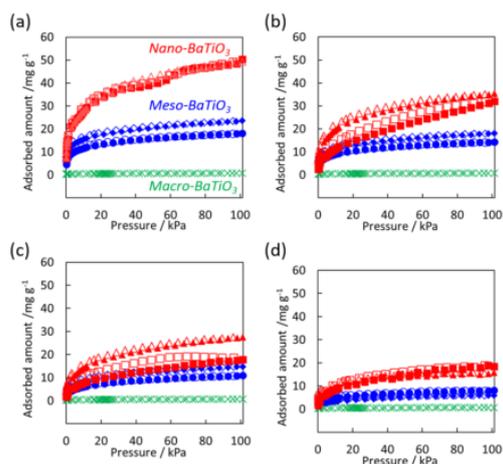


図2 結晶性のチタン酸バリウム(緑)、10 nmのチタン酸バリウム(青)、1 nmのチタン酸バリウム(赤)の二酸化炭素吸着等温線。吸着温度は273 K (a)、303 K (a)、333 K (a)、363 K (a)である。

図3に二酸化炭素吸着前後のナノセラミックのX線回折パターンを示す。特に1 nmのナノセラミックで、二酸化炭素吸着前後でのX線回折パターンの変化がみられ、これは二

酸化炭素の固体、ドライアイスのX線回折ピークと同じ位置に現れた。このことから、吸着した二酸化炭素は固体的な構造を形成していることが示唆され、強くナノセラミックに吸着し、その周囲の二酸化炭素も巻き込んで固体的構造を形成したと考えられる。

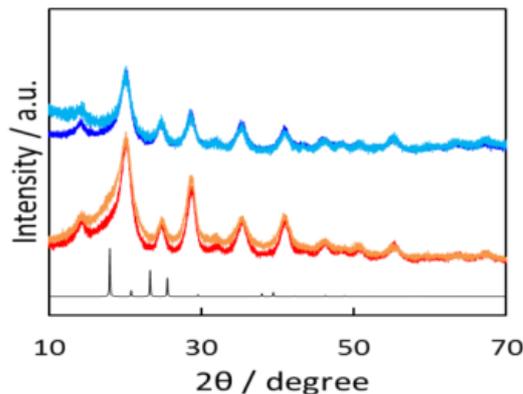


図3 10 nmのチタン酸バリウム(青)と1 nmのチタン酸バリウム(赤)のX線回折パターン。淡色は二酸化炭素吸着後。比較のため、ドライアイスのX線回折パターンを黒で示す。

本研究では、1-1000 nmまでのナノセラミックをサイズを制御して作り分け、その二酸化炭素吸着特性について調べた。その結果、二酸化炭素の吸着量がナノサイズ化したナノセラミックで、100倍以上多くなるとともに、その吸着構造は固体的であり、ナノセラミック表面に強く吸着した二酸化炭素が周りの二酸化炭素も巻き込んで、協同的に強く吸着していたことが示唆された。今後、この強い吸着特性を生かした、触媒反応性について調べていく。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計19件)

- (1) Watanabe, T.; Khan, S. M.; Kanoh, H.; Ohba, T. Significant CO<sub>2</sub> Adsorption Ability of Nanoscale BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Fabricated by Carbon-Template-Solvothermal Reactions. *Phys. Chem. Indian J.* **2017**, *12*, 101, <http://www.tsiournals.com/articles/significant-co2-adsorption-ability-of-nanoscale-batio3-ceramics-fabricated-by-carbontemplatesolvothermal-reactions.html>. 査読有
- (2) Shimizu, K.; Ohba, T. Extremely Permeable Porous Graphene with High H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Separation Ability Achieved by Graphene Surface Rejection. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 18201-18207, 10.1039/c7cp03270f. 査

- 読有
- (3) Oya, Y.; Hata, K.; Ohba, T. Interruption of Hydrogen Bonding Networks of Water in Carbon Nanotubes Due to Strong Hydration Shell Formation. *Langmuir* **2017**, *33*, 11120-11125, 10.1021/acs.langmuir.7b01712. 査読有
- (4) Ohba, T. Fast Ion Transportation Associated with Recovering Hydration Shells in a Nanoelectrolyte between Conical Carbon Nanopores During Charging Cycles. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10439-10444, 10.1021/acs.jpcc.7b02326. 査読有
- (5) Kitayama, H.; Shimizu, K.; Ohba, T. Graphene-Laminated Architectures Obtained by Chemical Vapor Deposition: From Graphene to Graphite. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *687*, 303-306, 10.1016/j.cplett.2017.09.035. 査読有
- (6) Chen, L.; Watanabe, T.; Kanoh, H.; Hata, K.; Ohba, T. Cooperative CO<sub>2</sub> Adsorption Promotes High CO<sub>2</sub> Adsorption Density over Wide Optimal Nanopore Range. *Adsorption Sci. Tech.* **2017**, *36*, 625-639, 10.1177/0263617417713573. 査読有
- (7) 星大樹; 渡邊拓海; 大場友則. カーボンナノホーン中での batio<sub>3</sub> 超微粒子の合成. *TANSO* **2017**, *280*, 198-202, [https://www.jstage.jst.go.jp/article/tanso/2017/280/2017\\_028006/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/tanso/2017/280/2017_028006/_article/-char/ja/) 査読有
- (8) Ohba, T.; Ideta, K.; Hata, K.; Yoon, S. H.; Miyawaki, J.; Hata, K. Fast Water Relaxation through One-Dimensional Channels by Rapid Energy Transfer. *Chemphyschem* **2016**, *17*, 3409-3415, 10.1002/cphc.201600895. 査読有
- (9) Ohba, T. Limited Quantum Helium Transportation through Nano-Channels by Quantum Fluctuation. *Sci Rep* **2016**, *6*, 28992, 10.1038/srep28992. 査読有
- (10) Ohba, T. Significant Curvature Effects of Partially Charged Carbon Nanotubes on Electrolyte Behavior Investigated Using Monte Carlo Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 14543-14548, 10.1039/c6cp02111e. 査読有
- (11) Ohba, T. Consecutive Water Transport through Zero-Dimensional Graphene Gates of Single-Walled Carbon Nanohorns. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8855-8862, 10.1021/acs.jpcc.6b03142. 査読有
- (12) 清水研吾; 大場友則. グラフェン曲率界面での特異分子相互作用の発現と挙動. *Acc. Mater. Surf. Res.* **2016**, *1*, 86-98, <https://www.hyomen.org/paperList?number=3>. 査読有
- (13) Takase, A.; Kanoh, H.; Ohba, T. Wide Carbon Nanopores as Efficient Sites for the Separation of Sf<sub>6</sub> from N<sub>2</sub>. *Sci Rep* **2015**, *5*, 11994, 10.1038/srep11994. 査読有
- (14) Ohba, T.; Yamamoto, S.; Takase, A.; Yudasaka, M.; Iijima, S. Evaluation of Carbon Nanopores Using Large Molecular Probes in Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Experiments. *Carbon* **2015**, *88*, 133-138, 10.1016/j.carbon.2015.02.077. 査読有
- (15) Ohba, T.; Yamamoto, S.; Kodaira, T.; Hata, K. Changing Water Affinity from Hydrophobic to Hydrophilic in Hydrophobic Channels. *Langmuir* **2015**, *31*, 1058-1063, 10.1021/la504522x. 査読有
- (16) Ohba, T.; Hata, K.; Chaban, V. V. Nanocrystallization of Imidazolium Ionic Liquid in Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 28424-28429, 10.1021/acs.jpcc.5b09423. 査読有
- (17) Ohba, T. Water Assistance in Ion Transfer During Charge and Discharge Cycles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15185-15194, 10.1021/acs.jpcc.5b02631. 査読有
- (18) 大場友則. ナノ制御空間中での特異的分子間相互作用の発現. *Colloid & Interface Communication* **2015**, *40*, 38-40, 査読有
- (19) 大場友則. 一次元ナノ空間中の特異水素結合構造の解明. *化学と工業* **2015**, *68*, 1042-1043, 査読有

[学会発表] (計 27 件)

- (1) 北山大輝; 大家由郁; 清水研吾; 大場友則. グラフェン層構造制御とその物性評価. In 日本化学会 第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス (千葉県・船橋市), 2018 年 3 月 20-23 日.
- (2) 渡邊拓実; 星大樹; 大場友則. カーボンナノ空間を用いたナノチタン酸バリウムの合成と高親和的二酸化炭素吸着. In 日本化学会 第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス (千葉県・船橋市), 2018 年 3 月 20-23 日.
- (3) 大家由郁; 大場友則. カーボンナノチューブ中における特異的水和構造の形成.

- In 日本化学会 第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス(千葉県・船橋市), 2018 年 3 月 20-23 日.
- (4) 清水研吾; 大場友則. グラフェン界面による高  $H_2/CO_2$  分離能と高透過性の発現. In 日本化学会 第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス(千葉県・船橋市), 2018 年 3 月 20-23 日.
- (5) 星大樹; 渡邊拓実; 大場友則. カーボンナノ空間を利用した低次元チタ酸バリウム結晶の創製. In 日本化学会 第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス(千葉県・船橋市), 2018 年 3 月 20-23 日.
- (6) Shimizu, K; Oya, Y; Ohba, T. Water confined in carbon nanotube. In The 5th Symposium on Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials, 信州大学工学部(Nagano・Japan), February 22, 2017.
- (7) Akaiwa, J; Shimizu, K; Watanabe, T; Ohba, T. Recent advances on molecular mechanism of molecules adsorbed in carbon nanospaces. In The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology, 九州大学(Fukuoka・Japan), March 20-22, 2017
- (8) 大場友則. ガス吸着測定による炭素細孔の構造評価. In 炭素材料学会基礎講習会, 日本教育会館(東京都・千代田区), 2017 年 10 月 12-13 日.
- (9) 清水研吾; 大家由郁; 大場友則. 極小細孔を通過する量子ヘリウムのゆらぎ挙動の解明. In 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 神戸大学鶴甲第 1 キャンパス(兵庫県・神戸市), 2017 年 9 月 6-8 日.
- (10) 清水研吾; 大場友則. グラフェン表面への吸着を利用した  $H_2 / CO_2$  高選択分離. In 第 27 回吸着シンポジウム, ホテルメイプルイン幕張(千葉県・千葉市), 2017 年 8 月 31 日-9 月 1 日.
- (11) 渡邊拓実; 大場友則. セラミックのナノサイズ化による二酸化炭素吸着の可能性探索. In 第 27 回吸着シンポジウム, ホテルメイプルイン幕張(千葉県・千葉市), 2017 年 8 月 31 日-9 月 1 日.
- (12) 清水研吾; 大家由郁; 大場友則. 水素の高選択性分離ナノカーボンの開発. In 都市ガスシンポジウム, イイノホール&カンファレンスセンター(東京都・千代田区), 2017 年 6 月 7 日.
- (13) 清水研吾; 渡邊拓実; 赤岩淳; 大場友則. 分子動力学シミュレーションによるグラフェン電極間電解液の輸送ダイナミクスの解明. In 第 97 回日本化学会春季年会, 慶応義塾大学(神奈川県・横浜市), 2017 年 3 月 16-19 日.
- (14) Akaiwa, J; Watanabe, T; Shimizu, K; Hoshi, D; Ohba, T. Synthesis of Nano Piezo Material and Its Properties. In 2nd Joint Workshop on Chirality in Chiba University and Soft Molecule Activation, (Chiba・Japan), December 20, 2016.
- (15) 大場友則. 0 次元ゲート通過する水蒸気の異常分子吸着挙動. In 第 30 回日本吸着学会, 長崎大学(長崎県・長崎市), 2016 年 11 月 10-11 日.
- (16) 大場友則. 炭素細孔の構造評価 ―ガス吸着測定と解析のポイント―. In 炭素材料学会 10 月セミナー, 日本教育会館(東京都・千代田区), 2016 年 10 月 14 日.
- (17) 大場友則. グラフェン曲率界面での特異分子挙動, In 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会. 北海道教育大学旭川校(北海道・旭川市), 2016 年 9 月 22-24 日.
- (18) 清水研吾; 加納博文; 大場友則. グラフェンによる高い透過性を有した気体分離シートの創製. In 第 10 回分子科学討論会, 神戸ファッションマート(兵庫県・神戸市), 2016 年 9 月 13-15 日.
- (19) 大場友則. グラフェンゲートによる分子分離とそのメカニズム解明. In 第 10 回分子科学討論会, 神戸ファッションマート(兵庫県・神戸市), 2016 年 9 月 13-15 日.
- (20) 渡邊拓実; 赤岩淳; 星大樹; 大場友則. セラミックのナノサイズ化による高親和的  $CO_2$  吸着能の発現. In 第 10 回分子科学討論会, 神戸ファッションマート(兵庫県・神戸市), 2016 年 9 月 13-15 日.
- (21) 清水研吾; 大家由郁; 大場友則. 水素の高選択性分離ナノカーボンの開発. In 都市ガスシンポジウム, イイノホール&カンファレンスセンター(東京都・千代田区), 2016 年 6 月 1 日.
- (22) 清水研吾; 山本翔太郎; 加納博文; 大場友則. ピコメートル制御グラフェンゲートを用いた高効率分子分離の可能性. In 日本化学会 第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス(京都府・京田辺市), 2016 年 3 月 24 日.
- (23) Yamamoto, S, ; Shimizu, K ; Takase, A ; Ohba, T. Anomalous Properties of Molecules via Various Channels of Nanocarbons. In 13th Korea-China-Japan Joint Symposium on Carbon Saves the Earth, (Xi'an・China), August 19-22, 2015.
- (24) 山本翔太郎; 清水研吾; 加納博文; 大場友則. Anomalous Molecular Interactions of Molecules Adsorbed in Carbon Nanospaces. In 第 4 2 回炭素材料学会年会, 関西大学 (大阪府・吹田市), 2015 年 12 月 2-4 日.
- (25) 大場友則. ナノ制御空間中での特異的分子間相互作用の発現. In 第 6 6 回コロ

イドおよび界面化学討論会，鹿児島大学  
(鹿児島県・鹿児島市)，2015年9月10-12  
日。

(26) 大場友則，極小空間中での分子物性科学。  
In 未来のコロイドおよび界面化学を創  
る若手討論会，ホテルウェルビューかご  
しま(鹿児島県・鹿児島市)，2015年9月  
8-9日。

(27) 大場友則，疎水性ナノ空間中水分子の特  
異水素結合形成機構の解，In 第17回花  
王研究奨励賞受賞記念講演，花王株式会  
社すみだセミナーハウス(東京都・墨田  
区)，2015年6月4日。

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大場 友則 (OHBA, Tomonori)  
千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：80406884