

令和 5 年 4 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04807

研究課題名（和文）糖類を原料としたカーボン膜の作製とガス分離への応用

研究課題名（英文）Gas separation properties of carbon membranes prepared from sugars

研究代表者

磯部 敏宏（Isobe, Toshihiro）

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：20518287

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）：カーボン膜は、その耐化学的性質の高さから広い分野で利用可能な分離膜として注目されている。本研究は、カーボン膜を糖類水溶液の水熱処理法で作製した。様々な条件で作製した膜の微構造観察、元素分析、炭素原子間の結合状態を評価し、最適な糖の種類、溶液濃度、熱水時間と温度を決定した。最適条件で作製したカーボン膜のガス透過率測定で評価したところ、細孔径が約0.3 nmであり、水素ガスの精製に利用可能な分子ふるい膜として使用できることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在のカーボン膜は、ポリマー膜の炭化法や蒸着法など、限られた方法のみで作製されており、性能の向上とともに簡便な製造方法の開発が望まれている。本研究で構築した水熱処理法による作製方法は、これまでのカーボン膜の作製方法とは異なり、簡便に複雑形状の担体への成膜が可能な技術であることから、来る水素社会へ貢献が期待される技術である。また、水熱法の条件を詳細に検討できたことから、今後カーボン膜を作製する際の学術データベースとしての役割も期待される。

研究成果の概要（英文）：Carbon-based membranes are in the limelight as novel and high-performance materials for various applications. This study focuses on the fabrication of carbon-based membranes via a hydrothermal method from aqueous glucose solutions. We have optimized the operating time and temperature for the hydrothermal treatment by evaluating the surface microstructure of the as-prepared membranes using various techniques. The elemental constitution of the membrane was investigated, and its bonding state using characterization techniques. The result of the gas transmission rate measurement indicates that the pore size of the obtained carbon membrane is around 0.3 nm. The obtained membranes show appropriate pore sizes to act as molecular sieves for the purification of hydrogen gas.

研究分野：無機材料

キーワード：分離膜 水熱合成 ウェットプロセス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

大気汚染、土壌汚染、資源枯渇、地球温暖化、エネルギー問題など諸問題の解決は、わが国の持続可能な社会の構築に向けた喫緊の課題である。一方、プロセスの自動化、熱のカスケード利用など従来型の省エネ手法はすでに相当のレベルにあり、より一層の効率化には全く新しい原理によるプロセスの開発が必要である。膜によるガス分離は省エネルギーな方法として知られているが、エネルギー・化学産業の省エネルギーに広く資することが知られている。一方、特にガス分離膜分野においては、年々膜に求められる耐圧性、耐熱性、耐有機溶剤性などが過酷になっていることから、既存のゼオライト膜、無機膜や有機膜の高性能化はもとより、当該分野のブレークスルーとなる新規な膜材料の開発が期待とされている。アモルファスカーボン膜は、分子ふるい効果により高分子膜を凌ぐ高い気体分離性を示すことや耐熱性や耐薬品性に優れていることから、ブレークスルーになり得る新規な膜材料である(化学と工業, 70[8], 678(2017))。これまでに、前駆体(高分子膜)の高温炭化法やプラズマ気相蒸着法で作製され、その分離性能が報告されているが(Sep. Purif. Rev., 40[4], 261(2011)他) 有機膜・無機膜と比較すると分離対象が限定的で、いっそうの構造制御や分離機能レンジの拡大が期待されている(CRDS 戦略提案・報告書, CRDS-FY2015-SP-04)。

また、実用化を見据えた場合、高温炭化法は高温プロセスかつ大量の排ガスを生むプロセスであること、プラズマ気相蒸着法は真空プロセスであることから高コスト化が課題になっている。したがって、アモルファスカーボン膜の高機能化とともに、低コスト化が見込めるプロセスの構築も並行して期待されている。

### 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、水熱反応法で糖類水溶液からカーボン膜を作製するプロセスの確立と、そのプロセスで得られた膜の気体分離を評価し、ブレークスルーをもたらす新規な膜材料となりうるか検討することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### 3. 1. 原料となる糖類の種類を検討

アルミナ粉末(平均粒径: 約 150 nm) 蒸留水、ポリアクリル酸アンモニウムを混合して得られたスラリーを鋳込み法により成形し、1000 °Cで2時間焼成することでアルミナ多孔体を得た。次に、表1の糖類を 0.5 mol/L の水溶液に調製した。これらの水溶液中にアルミナ多孔体を含浸させ、200 °Cで5時間水熱処理した。その後、得られた膜を水、エタノール、アセトンを用いて洗浄、乾燥させることでカーボン膜を得た。得られたカーボン膜を、ガス透過試験で評価した。

表1. 原料となる糖類

単糖類	フルクトース、ラムノース、 リボース、グルコース
二糖類	スクロース

#### 3. 2. 水熱反応の温度条件や時間条件

3. 1. と同様の方法で作製したアルミナ多孔体を、0.5 mol/L のグルコース水溶液中に含浸させ、100 - 230 °C で1 - 7時間水熱処理した。その後、得られた膜を水、エタノール、アセトンを用いて洗浄、乾燥させることでカーボン膜を得た。得られたカーボン膜を、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) ラマン分光スペクトル、X 線光電子分光法 (XPS) 走査電子顕微鏡 (SEM) 電子線マイクロアナライザー (EPMA) ガス透過試験で評価した。用いたガスは He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> で、差圧法を用いた (J. Eur. Ceram. Soc., 27[1], 53 (2007))。ガス透過率 (GTR) は、膜の前面後面の圧力差を  $\Delta P$ 、流量計で求めたガス流量を  $Q$ 、サンプルの膜面積を  $A$  とし、式(1)から求めた。また、ガス選択率を式(2)から求めた。全てガス透過実験は室温で行った。

$$GTR = \frac{Q}{A\Delta P} \quad (1)$$

$$\alpha_{H_2/SF_6} = \frac{GTR_{H_2}}{GTR_{SF_6}} \quad (2)$$

### 4. 研究成果

#### 4. 1. 原料となる糖類の種類

ラムノースを出発原料として作製した場合、カーボン膜の一部がアルミナ多孔体から剥がれ落ちた。ラムノース以外を出発原料として作製した場合、膜の剥がれ落ちは観察されなかった。そこで、ラムノース以外を出発原料として作製したサンプルについて、H<sub>2</sub> と SF<sub>6</sub> のガス透過試験を行い、 $\alpha_{H_2/SF_6}$  を計算することで、細孔径を推察した。フルクトース、リボースを出発原料として作製した場合、H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス選択率が約 8.5 であった。この値は、Knudsen 拡散をする場合の理論ガス選択率 (J. Membr. Sci., 46[2-3], 225 (1989)) とよく一致したことから、膜の細孔は主

に、 $\text{SF}_6$  ガスの動的分子径である 0.55 nm 以上と考えられた。一方、グルコース、スクロースを出発原料として作製した場合、共に  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス選択率が 13.5 と Knudsen 拡散をする場合の理論ガス選択率より高かった。このため、これらのカーボン膜の分子ふるい能を有するカーボン膜であった。また、細孔径は、 $\text{H}_2$  ガス  $\text{SF}_6$  ガスの動的分子径である 0.29–0.55 nm と推察された。以上の結果から、糖の種類で細孔径を制御できることがわかった。また、グルコース、スクロースを出発原料として作製した場合、最も細孔径が小さく、水素ガス分離能を有するカーボン膜が作製できる可能性が示唆された。

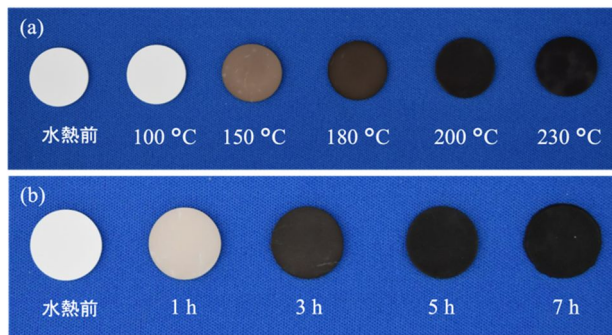


図 1 . グルコース水熱法で作製したカーボン膜の外観 (a) 100–230 °C で 5 時間、(b) 200 °C で 1–7 時間。

#### 4 . 2 . 水熱反応の温度条件や時間条件と膜厚の関係

以上の結果を踏まえ、グルコースを出発原料としたカーボン膜の成膜条件を詳細に検討した。図 1 に、作製したカーボン膜の外観写真を示す。水熱処理温度が 100 の場合、サンプルは、アルミナ多孔体の由来の白色だった。150 以上では水熱温度が上昇に伴い、色が黒色になった。処理温度を 200 として、カーボン膜の水熱処理時間への依存性を調べたところ、水熱処理時間が長くなるにつれて、色が濃くなることが分かった。この色の变化は、次のように、微細構造と密接に関連していることがわかった。

図 2 に得られたサンプルをダイヤモンドカッターで切断した断面を光学デジタルカメラ、EPMA で分析した結果を示す。図 2(a)に示すように、アルミナ多孔体の表面に選択的に析出していった。これはカーボンが図 1 で着色していたサンプル全てで見られた傾向であったこと。そこで、カーボンの析出状態を EPMA によって観察した。典型的な結果を図 3(b)に示す。カーボン

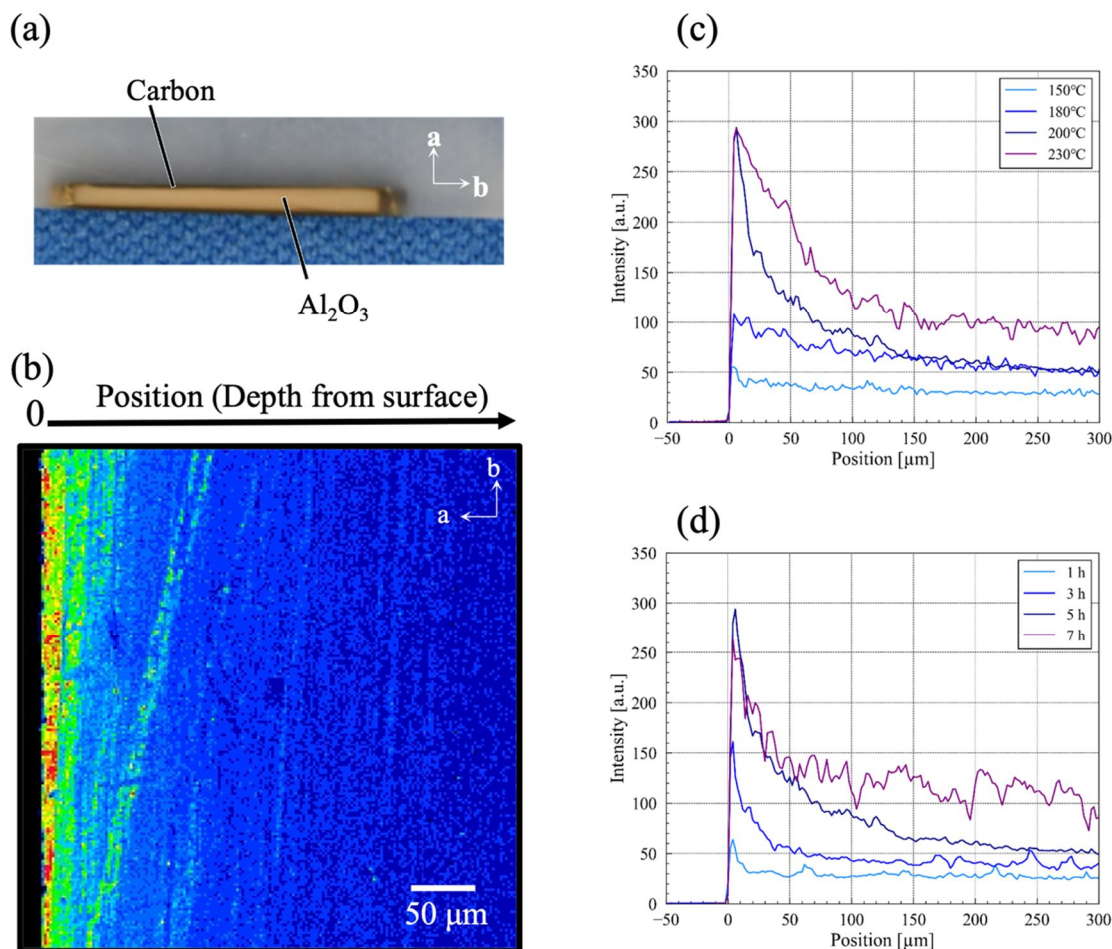


図 2 . 成膜されたカーボン膜の詳細。(a) 200 °C、5 時間の水熱処理条件で作製したサンプルの断面写真。(b) その断面を EPMA のマッピングモードで観察した結果。(c) 水熱温度の異なるサンプルと (d) 時間の異なるサンプルを EPMA の線分析モードで分析して得られたアルミナ多孔体の表面からの深さ距離とカーボンのシグナルの関係。

シグナル強度を、赤が最も高く、青を最も低いようにカラースケールで表示した。なお、図中の座標軸の通り、図 3(a)の上面は、図 3(b)の左側である。この結果、表面近傍のカーボン濃度は、多孔質アルミナ内部のカーボン濃度よりも高いことがわかった。また、熱水条件とカーボン析出量の関係をライン分析モードで整理した。図 3(c)に各温度で水熱処理して得られたサンプルの表面からの深さとカーボンの EPMA 信号強度との関係を示す。150 で処理されたサンプルは、測定されたすべての深さで低いカーボン強度を示した。これは、150 では少量のカーボンのみが生成したことを意味する。これは、図 1(a)の外観で 150 のサンプルの着色が淡いことと一致した。180 で処理されたサンプルのカーボン強度は、すべての測定範囲で、150 で水熱処理されたサンプルのカーボン強度よりも高く、さらに、内部よりも表面でわずかにカーボンのシグナル強度が高かった。これは、内部にも少量のカーボンが生成したことを示すと同時に、表面に選択的にカーボンが析出したことを示す。この選択性は、水熱処理温度が 200 で顕著であった。反対に、230 で処理したサンプルの表面近傍のカーボンのシグナルは 200 とほとんどかわらず、内部にややシグナル強度が上昇した。これは、200、230 共に表面近傍のアルミナ粒子間隙がカーボンでほぼ埋められたため、変化しなかったためと考えられた。次に、図 3(d)に 200 で、1-7 時間で水熱処理して得られたサンプルの表面からの深さとカーボンの EPMA 信号強度との関係を示す。

表面のカーボンのシグナル強度は、5 時間までの時間の増加とともに増加した。一方、7 時間のサンプルは 5 時間よりわずかに減少した。対照的に、内部カーボン強度は時間とともに増加する傾向があった。これは、水熱処理により、アルミナ粒子間隙がカーボンでほぼ埋まった後も、ごく僅かなグルコース水溶液の侵入と炭化があることが原因と考えている。以上のように、グルコース溶液水熱法を使用して、アルミナ多孔体表面にカーボン膜を成膜することができ、最適な温度と時間条件があることが分かった。

#### 4.3. カーボン膜の組成と構造

得られたカーボン膜を XPS で分析したところ、酸素と炭素原子が含まれていることが分かった。水熱処理温度が 150、5 時間のサンプルの場合、酸素と炭素の原子比 (O/C) は約 0.45 であり、230、5 時間でも O/C が約 2.8 であった。また、200、1-7 時間で測定した場合、O/C は約 3.5 で、ほぼ一定だった。以上のことから、本研究で検討した水熱条件では、カーボン単体が得られることはなく、O 元素が多く含まれるカーボン膜と分かった。そこで、FT-IR によって、カーボンの結合状態を評価した。得られた結果を図 3 に示す。約 3350 および 1050  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、O-H (ヒドロキシ基またはカルボキシ基) 伸縮振動および C-OH 曲げ振動に対応し (Carbon, 47[9], 2281 (2009))、水熱処理による炭化後も多数の-OH 基が膜内に残っていることがわかった。また、 $\sim 1700$ 、1600、1530 および 1380  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、それぞれ、芳香族カルボン酸の C=O 伸縮振動、C=C 振動 (Chemistry, 15[16], 4195(2009))、C-C 伸縮振動 (Chem. Eng. 3[9] 2237(2015)) および O-C=O 振動に対応する (J. Hazard. Mater. 173[1-3] 377(2010))、さらに、 $\sim 1300$  および 1200  $\text{cm}^{-1}$  の 2 つのピークは、C-O-C の伸縮振動に同定された (Carbon, 48[7], 1990(2010))。以上のように、カーボン膜には、C, H, O 元素に由来する多くの結合を含むことが分かった。次に、各ピークの強度を評価したところ、熱水温度の上昇とともに FT-IR のピークが増加した。これは、温度が上昇するにつれて炭化反応が進行したためと考えられる。200, 230°C、5 時間の条件で水熱処理したサンプルのスペクトルはほぼ同じであったが、後者の C-OH ピークはわずかに小さかった。これは、より高温になるとヒドロキシ基が減少する反応が進んだと考えられ、XPS の 200°C、5 時間の条件で水熱処理したサンプルより、230°C、5 時間の条件で水熱処理したサンプルの O/C 値が低いこととよく一致した。200°C、1-7 時間の条件で水熱処理したサンプルのデータを比較すると、3 時間以上の FT-IR スペクトルはほぼ同じだった (図 3(b))。この結果は、200、1-7 時間で測定した場合、O/C は約 3.5 で、ほ

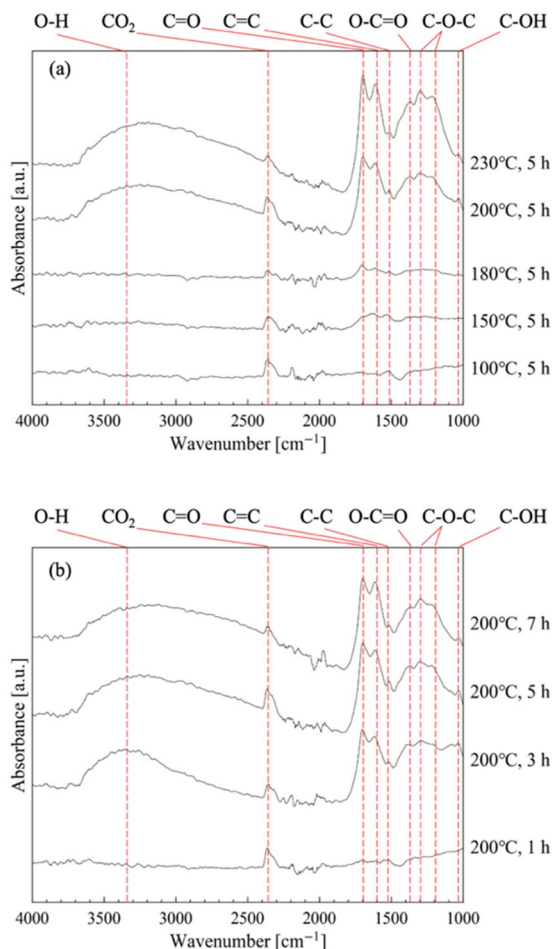


図 3. (a) 150–230°C、5 時間の条件で水熱処理したサンプルと (b) 200°C、1–7 時間の条件で水熱処理したサンプルの FT-IR スペクトル。

ば一定だったという、XPSの結果と一致した。このようには、カーボン膜内には、水熱処理後にもヒドロキシ基やカルボキシ基が膜内に保持されていることがわかった。

また、得られたサンプルをラマンスペクトル評価したところ、全てのサンプルにおいて、炭素の特徴的な G バンドに起因する約  $1585\text{cm}^{-1}$  のピークを示した。これは、グラファイトのような構造が存在することを示しており、既往のグルコース水熱法によって作製されたカーボン粒子のラマンスペクトルの結果とよく一致した (Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 415, 288 (2012))。最後に、XRD でカーボンの結晶構造を評価したところ、全てのサンプルで、結晶構造由来のピークが見られなかった。このため、カーボン膜を構成するカーボン是非晶質であると考えられる。

以上の検討結果から、作製した膜は、カーボンの他、ヒドロキシル基やカルボキシ基が含まれるアモルファスカーボン膜であると分かった。また、この構造は、グルコース水熱法によって作製されるカーボン粒子と酷似した構造を持つと明らかになった。

#### 4.4. カーボン膜のガス透過試験

図 4 に作製したカーボン膜のガス透過試験の結果を示す。図 4(a)および(b)は、横軸に  $(T/M)^{-0.5}$  を、縦軸に式(1)から求めた GTR の値を示す。ここで、T および M は、それぞれ各透過ガスの測定温度 (約 300 K) および分子量を表し、 $(T/M)^{-0.5}$  はクヌーゼン理論から導かれたパラメーターである (J. Membr. Sci., 46[2-3], 225 (1989))。図 4(a)に示すように、100–180°C、5 時間の条件で水熱処理したサンプルでは、 $(T/M)^{-0.5}$  と GTR の間に比例関係が見られた。これは、細孔径がガスの平均自由行程 (約 80 nm) よりも小さく、 $\text{SF}_6$  の動的直径 (約 0.55 nm) よりも大きいクヌーゼン拡散に起因と考えられる (J. Membr. Sci., 46[2-3], 225 (1989))。同様に、200°C、1、3、7 時間の条件で水熱処理したサンプルについても、直線関係が見られた (図 4(b))。つまり、200、230°C、5 時間の条件で水熱処理したサンプル以外のサンプルの細孔径は主に約 0.55–80 nm であると考えられる。反対に、200、230°C、5 時間の条件で水熱処理したサンプルは、GTR の値が極めて小さく、さらに  $(T/M)^{-0.5}$  と GTR の間に比例関係が見られなかった。そこで、図 4(c)のように、ガス分子の運動直径と GTR の関係でプロットした。この結果、He と  $\text{H}_2$  ガスの GTR は、他のガスの GTR よりも高いことが明らかになった。これは、これらのサンプルが分子ふるい能を有することを示している。さらに、それらの細孔径は  $\text{H}_2$  の動的直径 (0.29 nm) と  $\text{CO}_2$  の動的直径 (0.33 nm) の中間にあたる約 0.3 nm と推定される。特に、水熱処理温度 200 と 230°C を比較すると、200 のサンプルの  $\text{CO}_2$ 、Ar、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  の GTR は、230 のサンプルのそれより低く、より細孔径分布の小さな分子ふるい膜であること示唆された。

本研究では、グルコース水熱法を新たなカーボン膜作製法として提案し、その水熱処理条件を検討した。その結果、また、適切な水熱処理条件を選択することで、細孔径約 0.3 nm のガス分離膜を作製した。さらに、本実験で作製したアモルファスカーボン膜は水素精製用の分子ふるい膜として利用できる可能性を示すことに成功した。

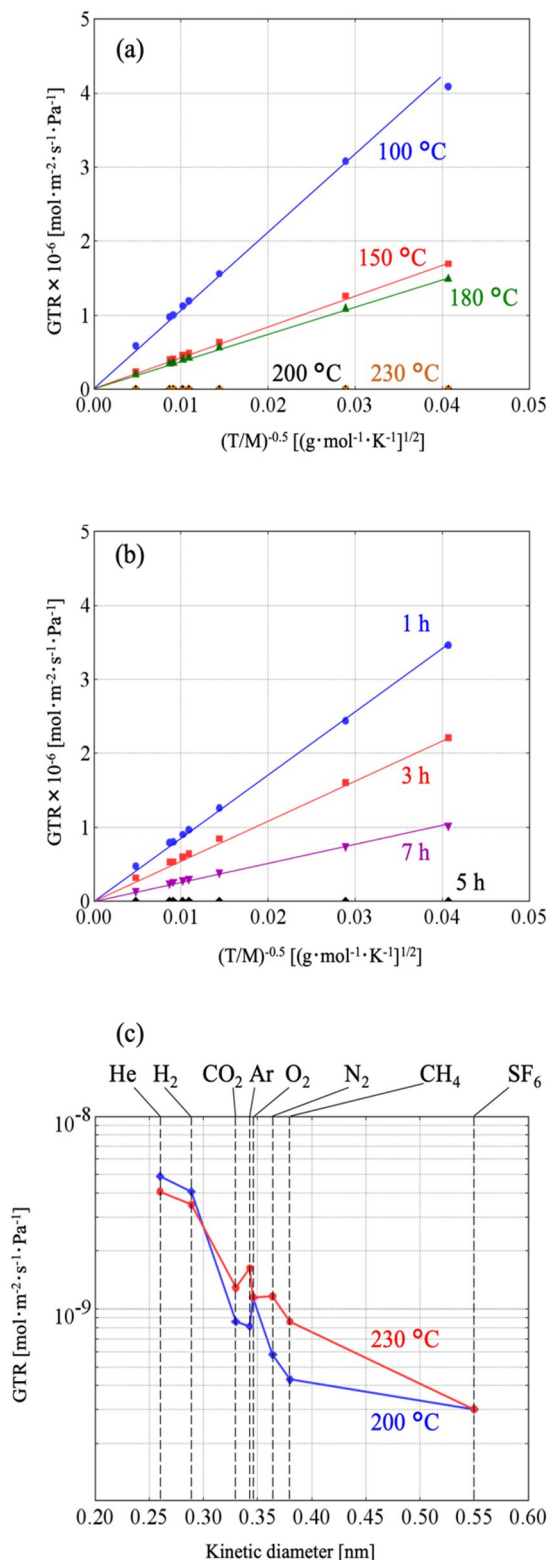


図 4. ガス透過試験の結果。(a) 150–230°C、5 時間の条件で水熱処理したサンプルと(b) 200°C、1–7 時間の条件で水熱処理したサンプルについて、 $(T/M)^{-0.5}$  と GTR の関係。(c) 200、230°C、5 時間で水熱処理したサンプルの透過試験に用いたガス分子の動的直径と GTR の関係。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakamura Yosuke, Matsushita Sachiko, Nakajima Akira, Isobe Toshihiro	4. 巻 49
2. 論文標題 Preparation of amorphous carbon membranes synthesized via a glucose-solution hydrothermal method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 9932 ~ 9939
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2022.11.170	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 磯部 敏宏
2. 発表標題 糖類水熱法による多孔質材料の合成と吸着分離分野への応用
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2022 年度春季大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤健, 大村飛人, 松下祥子, 中島章, 磯部敏宏
2. 発表標題 多孔質セラミックス膜を用いた膜蒸留への検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会第3回資源・環境関連材料部会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤健, 大村飛人, 松下祥子, 中島章, 磯部敏宏
2. 発表標題 膜蒸留用カーボン膜の作製とその性質
3. 学会等名 第10回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yosuke Nakamura, Shoya Sano, Yuta Shimamura, Sachiko Matsushita, Akira Nakajima, Toshihiro Isobe
2. 発表標題 The effect of hydrothermal conditions on gas permeability of carbon membrane
3. 学会等名 The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yosuke Nakamura, Shoya Sano, Yuta Shimamura, Sachiko Matsushita, Akira Nakajima, Toshihiro Isobe
2. 発表標題 Preparation of micro-porous carbon membranes by glucose hydrothermal method
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村洋介, 松下祥子, 中島章, 磯部敏宏
2. 発表標題 水熱法を用いたガス分離用アモルファスカーボン膜の作製と評価
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村洋介, 嶋村 優太, 磯部敏宏, 松下祥子, 中島章
2. 発表標題 アモルファスカーボン膜のガス透過特性に及ぼす水熱合成条件の影響
3. 学会等名 化学工学会 第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋村優太, 中村洋介, 磯部敏宏, 松下祥子, 中島章
2. 発表標題 水熱法を用いたアモルファスカーボン膜の作製と透水性の評価
3. 学会等名 化学工学会 第84年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	大木 優利  (Oki Yuri)	東京工業大学・未来社会デザイン機構・URA  (12608)	
研究協力者	堀 克明  (Hori Katsuaki)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・部門長  (12608)	
研究協力者	源関 聡  (Genseki Akira)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・副部門長  (12608)	
研究協力者	飯田 裕  (Iida Hiroshi)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・技術専門員  (12608)	
研究協力者	金井 貴子  (Kanai Takako)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・技術専門員  (12608)	



## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	菊池 良平  (Kikuchi Ryohei)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・技術専門員  (12608)	
研究協力者	幸喜 順  (Koki Jun)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・技術専門員  (12608)	
研究協力者	鈴木 優一  (Suzuki Yuichi)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・技術専門員  (12608)	
研究協力者	多田 大  (Tada Masaru)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・技術専門員  (12608)	
研究協力者	畠山 直之  (Hatakeyama Naoyuki)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・技術専門員  (12608)	
研究協力者	吉川 英見  (Yoshikawa Hidemi)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・技術専門員  (12608)	
研究協力者	太田 稜  (Ota Ryo)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・技術職員  (12608)	
研究協力者	印牧 嘉裕  (Kanemaki Yoshihiro)	東京工業大学・オープンファシリティセンター分析部門・技術職員  (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------