

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14264

研究課題名（和文）二酸化炭素を利用する革新的カーボンナノファイバー合成技術の確立

研究課題名（英文）Preparation of Carbon Nanofibers from CO₂-mixed Modeland its Reaction Mechanism

研究代表者

中林 康治（Nakabayashi, Koji）

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：80752550

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素を炭素源ガスとしてカーボンナノファイバーの合成研究を実施している。一般的に二酸化炭素は酸化性ガスとして働き、従来の概念では二酸化炭素を炭素源ガスとしてカーボンナノファイバーを合成することは不可能であった。しかしながら、二酸化炭素とメタンガス、水素ガスを混合したものを炭素源ガスとして利用し、触媒として鉄触媒を利用した場合、カーボンナノファイバーが合成されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

産業革命以降の化石エネルギーの大量消費に伴い大量の温暖化ガスである二酸化炭素（CO₂）が排出されるようになり、温室効果による地球温暖化が顕在化し、人類の営みに大きな影響を及ぼすことが危惧されている。このような背景から近年においては、持続可能な社会を構築するために、排出後のCO₂に対する固定化・有効利用技術の開発が求められている。本研究では、CO₂の有効利用法の一つとして、CO₂を炭素源として用いたカーボンナノファイバーの創製を提案している。本技術がCO₂の固定化・有効利用技術として確立されれば社会的、学術的に大変意義深いものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We report herein the effects of CO₂ on CNF growth using CO₂ and hydrocarbon gases on simple catalytic chemical vapor deposition (CCVD) catalysts, including Fe, Ni, and Co. Four factors were examined: the effectiveness of the catalyst, the reaction temperature, the CO₂ concentration, and the specific hydrocarbons supplied in the feed gas. Use of these techniques will enable one to expect (1) future utilization of exhaust gas emitted from thermal power stations and factories as a carbon source and (2) the future possibility of directly converting CO₂ to CNF by utilizing the heat given off by emission from factories and other thermal power-generating facilities as a heat source in CNF synthesis, as well as the future possibility of proposing an effective CO₂ utilization system that will be revolutionary in its impact.

研究分野：グリーンサステイナブルケミストリー

キーワード：二酸化炭素 炭素ナノ繊維 炭素材料 グリーンサステイナブルケミストリー 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我が国は、省資源・省エネルギー・環境技術の開発と普及のロールモデルとなることが国内外から期待されているが、その一方で、約12億トン/年の二酸化炭素(CO₂)を排出する。CO₂排出削減の目標(中・長期:25~50%)を達成するために省エネルギー技術の開発・導入や代替フロン等の削減対策等、CO₂をはじめとする温室効果ガスの排出を抑制する取組が行われている。それでも尚、大気中のCO₂濃度は上昇を続けており、地球温暖化を緩和・抑止し持続可能な社会を構築するためには、現行の取組のみならず排出後のCO₂に対する固定化・有効利用技術についても、将来的に導入可能な技術開発を推進する必要がある。全国地球温暖化防止活動推進センターによれば2015年の日本におけるCO₂排出量の内訳に着目すると実に71%もの割合が火力発電所や工場などから排出されている。このような莫大な量のCO₂排出を如何に有効活用していくかはアカデミアと産業・社会が一体となり考えなければならない。

2. 研究の目的

炭素ナノ繊維(Carbon nanofiber: CNF)は1~10²nmオーダーの繊維径を有する繊維状炭素材料であり、炭素六角網面の積層によって形成される点多層CNTなどに近い構造を持つ。製造工程の違い(反応温度、炭素源ガス種、触媒金属種)によって炭素六角網面の多様な積層形態および表面構造を実現することができるため、CNFは電池材料、吸着材、触媒担体といった幅広い分野への応用が検討されている炭素ナノ材料である(図1)。ところが、CNFの利用に関しては製造コストが高額であるといった観点から、研究が広がりを見せていないのも事実である。CNFの製造に関しては、アーク放電法、レーザーアブレーション法、CCVD法(Catalytic chemical vapor deposition)など様々な方法が検討されている。アーク放電法や、レーザーアブレーション法は高純度なCNFが製造できるものの、装置自体が大掛かりであり製造コストが高い。また、炭素源としては炭素電極を用いているので大量生産には不向きである。それに対し、CCVD法は、様々な炭化水素ガス(CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、CO、)雰囲気下でFe、Ni、そしてCoなどの遷移金属を主触媒として用いることにより簡便に・大量にCNFを調製することができる手法である。また通常この反応は、500~1000の高温下で行われ、CNFはこれら金属触媒上で炭化水素などの炭素源ガスを分解することでその触媒上に直接CNFを調製することができる。しかしながら、CCVD法で用いる炭素源ガスはCO₂を除く高価なものに限られ、こちらも炭素源ガス種による製造コストの高額な点が課題とされてきた。近年において、CO₂は安価であり、先にも述べたような削減対象のガスであるといったことから、CNF製造における炭素源ガスとして注目されてきたが、現在までにCO₂を直接炭素源ガスとしてCNFを製造する例が皆無である。その理由としては、CO₂がCNF成長の阻害剤(酸化性ガス)として機能するため、炭素源ガスとしてCNF合成に直接利用する試みは断念されてきたという歴史的背景があった。このような背景のもと、筆者らは、CO₂ガスを炭素源とし、高付加価値な炭素ナノ材料であるCNFの直接的な大量合成に挑戦する。

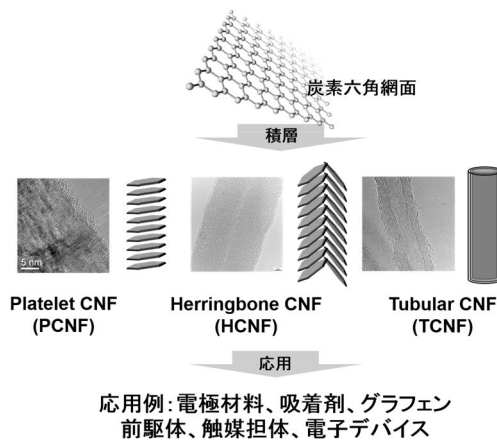


図1. 様々な種類のCNFとその応用

3. 研究の方法

当研究室では、十数年に渡るCNF合成に関する多くの知見があり、触媒の調査やガス種の検討などトライ&エラーで様々な研究を重ねてきた^{1, 2, 3)}。近年、筆者はこれまでの研究においてCO₂を用いて直接的にCNFに転換する技術の端緒を得ている。具体的には、使用する装置としてCCVD法を選択した。CCVD法では、触媒が存在する電気炉(500~1000)にフロー式で炭素源ガスを流通させるだけでCNFを得ることができる。また、触媒としてはFe系

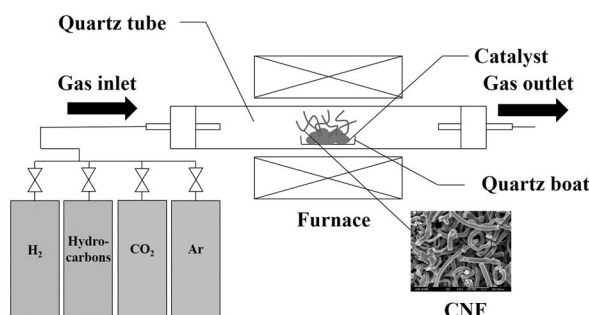


図2. CO₂を含む種々の炭素源ガスを用いたCNF合成(CVD法)

触媒を用い、炭素源ガスに CO_2 、 H_2 、 C_2H_4 を組み合わせた混合ガスを使用した場合、CNF が得られることを明らかにしている (図 2)。エチレンと水素からなる原料ガス ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2=1/1$ (vol/vol)、総流量 200 ml/min) 中に 0~50 vol% の CO_2 を混合させ、これを FN64 ((Fe/Ni=6/4)(wt/wt)) 触媒の下、560~640 で熱分解させて CNF を調製した。

4. 研究成果

調製した CNF を走査電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察したところ、いずれの条件でも 3 種類の CNF の混合物が確認された。しかし、 CO_2 濃度および反応温度によって TCNF の混合割合は変化した。例えば、反応温度 600 では CO_2 濃度増加に伴い TCNF の混合割合の増加が見られ、図 3 に示すように CO_2 濃度 50 % の条件では繊維径 50 nm 以下の TCNF が大部分を占めることが分かった。こうした変化は CO_2 による触媒の酸化が原因であると考えている。 CO_2 由来の炭素が実際に CNF として固定されているかを確認するために、 CO_2 の炭素がアイソトープラベルされた $^{13}\text{CO}_2$ を用いて CNF 調製を行い CNF 中の ^{13}C 量についても調査した。その結果、ラマンスペクトル分析により合成された CNF 中に ^{13}C が存在することも確認しており、 CO_2 を直接的に CNF に転換させることに成功した⁴⁾。

本研究は、CNF 合成における学術的な課題と CO_2 削減といった産業界からの要請を満たす研究であり、インパクトの大きな研究になるものと考えられる。この手法を用いれば、将来的には炭素源として、火力発電所や工場から排出される排ガス (CO_2 を含む) を利用、CNF 合成の熱源として、工場などから排出される熱源を利用することにより CO_2 を直接的に CNF に転換できないかと期待でき、画期的な CO_2 有効利用システムを提案できる (図 4)。

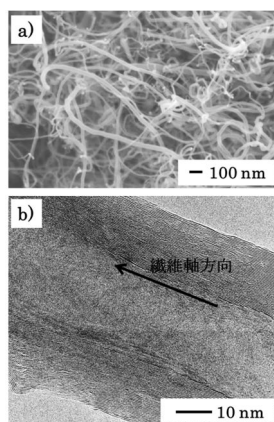


図 3. 反応温度 600、 CO_2 濃度 50 % で調製した TCNF の a) SEM および b) TEM 像

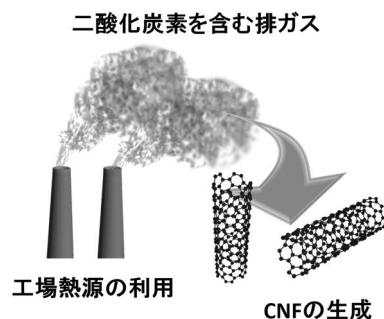


図 4. CO_2 を含んだ排ガスを炭素源とした CNF 製造の概念図

参考文献:

1. Tsuji, M., Yoon, S-H., Mochida, I. *et al.* (2007) : Langmuir 23 387-390.
2. Lim, S., Yoon, S-H., Mochida, I. *et al.* (2007) : Carbon 45 173-179.
3. Lee, K-J., Yoon, S-H., Mochida, I. *et al.* (2007) : Small 3 1209-1213.
4. Nakabayashi, K., Yoon, S-H. *et al.* (2020) : ACS Sustainable Chemistry & Engineering 18 3844-3852.

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 Nakabayashi Koji, Matsuo Yoshinori, Isomoto Kazuya, Teshima Kazunari, Ayukawa Tsubasa, Shimanoe Hiroki, Mashio Takashi, Mochida Isao, Miyawaki Jin, Yoon Seong-Ho | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Establishment of Innovative Carbon Nanofiber Synthesis Technology Utilizing Carbon Dioxide | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering | 6. 最初と最後の頁 3844 ~ 3852 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07253 | 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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 中林 康治, 鮎川 翔, 宮脇 仁, 尹 聖昊 |
| 2. 発表標題 二酸化炭素を炭素源ガスとして利用したカーボンナノファイバーの合成に関する研究 |
| 3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中林 康治 |
| 2. 発表標題 二酸化炭素を利用したCNF合成に関する研究 |
| 3. 学会等名 28th Annual Meeting of MRS-Japan 2018 |
| 4. 発表年 2018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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|