

令和元年6月21日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05909

研究課題名(和文) 二酸化炭素の資源化を可能とする光透過性活性炭素繊維の創製

研究課題名(英文) Preparation of transparent activated carbon fibers for carbon dioxide recycling

研究代表者

服部 義之(Hattori, Yoshiyuki)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：20456495

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、硝酸および亜鉛イオンを含浸したコットン繊維を焼成することにより、ナノ細孔を有する活性炭素繊維を創製した。またフッ素ガスを用いたカーボン材料のフッ素化により、フッ素化活性炭素繊維およびフッ素化単層カーボンナノチューブを調製した。これらのフッ素化カーボンは、特異な二酸化炭素吸着能を示すことを明らかにした。さらに、ニッケルナノ粒子光触媒を担持したカーボン材料複合体を作製し、二酸化炭素と水素の混合ガスからメタンへの光化学変換反応が高効率で進行す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

本研究で開発した中空状活性炭素繊維は、高い比表面積と細孔容量を有するため、種々の分子およびイオンを高密度に貯蔵することが可能である。また、フッ素化ナノカーボンは不可逆的な二酸化炭素吸着能を有していることも明らかにした。さらにカーボンナノ空間中に高分散されたニッケルナノ粒子は、自発性圧縮作用を利用した光触媒反応が進行したことにより、高効率にメタンへの光化学変換が可能となった。これらの学術展開は、世界の環境問題への取り組みに必要とされている、二酸化炭素のエネルギー高度利用の構築へとつながる研究開発の一助となる。

研究成果の概要(英文)：Hollow nanoporous carbon fibers were prepared by the thermal decomposition of cotton fibers impregnated with zinc and nitrate ions. Activated carbon fibers and single walled carbon nanotubes were fluorinated by using fluorine gas. The adsorption/desorption hysteresis was observed for carbon dioxide isotherms of fluorinated ACF and SWCNT. Furthermore, the preparation of photo-catalyst nickel nanoparticles in carbon matrix was reported. The photo-catalyst showed the high photo-catalytic activity for methane production from mixed gas of carbon dioxide and hydrogen.

研究分野：カーボン科学

キーワード：活性炭素繊維 フッ素化学 吸着 二酸化炭素 光触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

活性炭素繊維 (Activated Carbon Fiber; ACF) は、エネルギー貯蔵・変換、ガス貯蔵・分離、環境浄化デバイスなど幅広い分野で実用化されている機能性材料である。ACF が発現するその機能性の起源は、自発性圧縮作用を誘起するナノ細孔場にある [1]。この自発性圧縮作用は、細孔壁からの分子に働く強い吸引ポテンシャル場によるもので、圧力に換算すると 2 万気圧以上に相当し、細孔内はハイドレート形成なども可能な高圧条件下となっている [2]。この様なナノ細孔場の特異性に関しては、幾つかの報告がある [3]。

この特異なナノ空間は、光化学にとっても大変興味深い反応場である。しかしながら ACF を含む炭素材料は“黒モノ”であるため、光触媒の担体に用いることは不可能である。そこで本研究では ACF の電子状態を sp^2 系から sp^3 系へ変調させることにより、光透過が可能な ACF の創製を試みた。ACF の電子状態の変調を実現する有力な手法として、フッ素化がある [4]。研究代表者らはフッ素化条件を制御することにより、電子状態を sp^2 系から sp^3 系へ変調させた“茶色の”フッ素化 ACF の構造と物性に関して報告している [5]。このフッ素化 ACF を用いれば、ナノ細孔中に光を導くことが可能となり、ACF のナノ細孔場での光化学反応が実現できる。既に、ゼオライトやシリカで細孔内を光化学反応場に用いた研究はある [6]。それらに比べ ACF が有意な点は、細孔壁の二次元原子密度がゼオライトなどに比べ圧倒的に高く (38.2 個/nm) 強力な分子吸着ポテンシャル場が形成されていることにある。

前述のとおり ACF に光触媒を担持しフッ素化すれば、光触媒能を有する ACF の調製が可能となるが、フッ素化に対して安定で、かつ高効率な光触媒を選択することが必要となる。その光色の候補として、ニッケルがある。最近、ニッケルおよび酸化ニッケルにおいて高効率な CO_2 還元光触媒能が報告された [7]。またニッケルは 873 K まで単体フッ素に対して安定であるため、光触媒にニッケルを選択すれば、光透過性をもつ ACF に光触媒であるニッケルを担持した試料の調製が実現できる。これにより、自発性圧縮効果により CO_2 がニッケル触媒上に高密度に濃縮された状態で光触媒反応が進行するため、高効率な CO_2 の光化学変換が可能であると考えられる。

2. 研究の目的

サブナノからサブミクロン孔径を階層的に持つ活性炭素繊維 (ACF) に二酸化炭素と水素を濃縮し、ACF の細孔中に担持した光触媒によりメタンへと変換、水の共存下においてハイドレート化貯蔵する 3 つの機能を集積化した ACF を創製する。そこで ACF 細孔中での光触媒反応を実現するため、ACF をフッ素化し光透過性を賦与することにより、炭素ナノ細孔空間の有する自発的圧縮作用により二酸化炭素と水素を光触媒上に濃縮し、光触媒反応によるメタンへの高効率変換を目指した。また生成したメタンは、水の共存下においてナノ空間に吸着させ、ナノ空間中でメタンハイドレートを形成させることにより、メタンを高密度に濃縮することを目指した。

3. 研究の方法

細孔中にナノニッケルが高分散された ACF を作製し、ニッケルの光触媒能により CO_2 と H_2 から CH_4 を生成する。 CO_2 および H_2 の触媒表面への拡散、および CH_4 の触媒表面からバルク空間への拡散を促進し変換効率を向上させるため、吸着・濃縮場であるミクロ孔に加え、拡散経路であるメソ孔とマクロ孔を階層化した ACF の創製を試みた。例えば、コットンに硝酸亜鉛水溶液を含浸し、不活性雰囲気、1000 °C で焼成することにより、発泡性のチューブ壁からなる中空状 ACF を創製した。これにより、1000 m^2/g の高比表面積を有し、次の 3 つの細孔が階層化された ACF の調製が可能となる。

- (1) 繊維中心に維管束系 (水などの通道) 由来の中空 (マクロ孔)
- (2) 繊維壁の発泡構造由来のメソ孔
- (3) 繊維壁を構成するナノシート状カーボン中のミクロ孔

この細孔が階層化された ACF のミクロ孔に、既に報告した ACF への酸化ニッケルの酸化ニッケルの高分散手法を用い [8]、含浸法により酸化ニッケルを ACF に高分散した。その後、得られた酸化ニッケル担持 ACF を水素雰囲気下で還元することにより、ニッケル高分散 ACF を作製した。得られたニッケル高分散 ACF に関して、高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM)、ラマン分光法、X 線回折法 (XRD)、気体吸着法、X 線光電子分光法 (XPS) などで解析した。

ニッケル高分散 ACF を、フッ素ガスを用いて反応温度 300-473 K でフッ素化を行った。フッ素化手法は、我々の既報の手法を用いた [9]。ACF のフッ素化では、反応温度の選択によるフッ素付加量の制御により、ACF の電子状態、つまり ACF の炭素二重結合へのフッ素付加により電子密度を減少させ電子による光吸収を抑制し、光が透過する ACF の作製を試みた。

ナノニッケルの構造は、光触媒能に大きな影響を与えることから、TEM、XRD、XPS により詳細に解析した。フッ素化による ACF の細孔構造の変化は、主に 77 K における窒素ガス吸着等温線測定法により詳細に解析した。

光触媒反応は、以下の手順で行った。ナノニッケル高分散 ACF の入った反応容器に $CO_2/H_2/N_2=15/70/15\%$ の混合ガスを導入し、ソーラーシミュレータで所定時間照射を行った。照射後の反応容器内のガスをガスクロマトグラフにより分析し、生成ガスの定性・定量分析を行った。ACF 中のフッ素濃度、光触媒の担持量、 CH_4 生成量・速度等の相関を考察し、効率的

な CH₄ 生成条件を探索した。

細孔が階層化された ACF およびそのフッ素化物を用い、77 K から室温の範囲で H₂ および CO₂ 吸着等温線測定を行い、細孔内での分子吸着特性を解析した。疎水性表面を持つカーボン細孔中では水は高い構造秩序性を持ち [10]、H₂O-CH₄ の構造化に有利であると考えられる。条件によっては、細孔内でのメタンハイドレート生成を促進する可能性が高い。メタンのナノ空間中でのハイドレートの形成は近年実験で確認されたが [11]、その詳細は十分には解明はなされていない。細孔中でのハイドレート生成など特異な分子吸着機構の解明を進める一助としても、H₂ および CO₂ 吸着等温線測定の測定と解析を詳細に行った。

4. 研究成果

炭素前駆体にポリビニルアルコール、コットン繊維、セルロースナノファイバーを用いることにより、高比表面積、高細孔容量、および階層的な細孔構造を有するカーボン材料を作製した。例えば、コットン繊維を炭素前駆体に用いた場合は、直径が約 22 μm で繊維壁の厚さが約 11 μm の中空状活性炭繊維が生成した。この繊維壁はナノシートで形成されたメソ孔が存在し、さらに各ナノシートには平均細孔径約 0.8 nm のマイクロ孔が発達していることがわかった。また、前駆体としてセルロースナノファイバーを用いることで、比表面積が 2000 m²/g を超える高比表面積活性炭を作製することも可能となった。これらの研究成果は、学術雑誌および口頭発表として公表した。

ACF とフッ素ガスとの反応温度、希釈フッ素ガスの圧力、反応時間を制御することにより、フッ素濃度を制御した一連のフッ素化 ACF を調製した。303 から 523 K の温度範囲で ACF をフッ素化することにより、フッ素濃度を制御したフッ素化 ACF を作製した。473K 以上の温度でフッ素化することにより、白色の完全フッ素化 ACF (光透過可能な ACF) を作製した。これら一連のフッ素化 ACF に関して、水素、窒素、二酸化炭素の各吸着等温線を測定したところ、吸脱着ヒステリシスを示す特異的な吸着等温線が得られた。また、水素および重水素吸着等温線測定においては、顕著な量子分子篩効果が見られた。さらに、フッ素化 ACF の一連の研究で得られた知見を単層カーボンナノチューブに応用し、二酸化炭素吸着において顕著な吸脱着ヒステリシスをフッ素化単層カーボンナノチューブの調製にも成功した。これら一連のフッ素化ナノカーボンで観測されたガス吸脱着ヒステリシス現象は、二酸化炭素の分離技術において、非常に重要な知見と言える。以上のように、フッ素化カーボンの持つナノ空間は、非常に特異な吸着特性を示すことが明らかとなった。これらの成果は、学術雑誌および口頭発表として公表した。

フッ素化ナノカーボンの構造を精密に評価するため、フッ素化カーボン材料の表面増強 Raman 分光法による構造評価手法を行った。表面増強 Raman 分光法を用いることにより、これまで報告されていなかったフッ化黒鉛様構造固有の格子振動に由来する Raman 散乱を観測することに成功した。

高分子化合物と金属塩の複合体を適切な条件下で焼成することにより、平均直径 5-6 nm の金属ナノ粒子光触媒を作製した。またその金属ナノ粒子触媒を用いて、二酸化炭素と水素の混合ガスからメタンへの光化学変換が可能であることも確認した。さらに平均直径 5-6 nm のニッケルナノ粒子をカーボン担体中に高分散する手法も確立した。このニッケルナノ粒子 - カーボン材料複合体に関しては、二酸化炭素と水素の混合ガスからメタンへの光化学変換反応が進行することを確認した。またニッケル微粒子のみに比べ、高効率でメタンへの変換が可能であることを明らかにした。この結果は、ナノ空間の擬高圧効果による光化学反応の促進を示唆している。これら一連の成果は、口頭発表として公表した。

< 引用文献 >

- K. Kaneko, *Carbon*, **38**, (2000) 287-303.
- M. E. Casco et al., *Nature Comm.*, **6**, 6432 (2015).
- Y. Hattori *et al.*, Adsorption Properties. In: *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Vol 5. 2013. p. 25-44.
- H. Touhara, *Carbon*, **38**, 241-267 (2000).
- Y. Hattori *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9764-9767 (2006).
- Y. Kuwahara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12462-12464 (2011).
- F. Sastre *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6798-6801 (2014).
- Y. Hattori *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **355**, 37-42 (2002).
- Y. Hattori *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 9764-9767.
- T. Iiyama *et al.*, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 2012, **14**, 981-986.
- M. E. Casco et al., *Nature Comm.*, **6**, 6432 (2015).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Kento Sagisaka, Atsushi Kondo, Taku Iiyama, Mutsumi Kimura, Hiroyuki Fujimoto, Hidekazu Touhara, Yoshiyuki Hattori, "Hollow structured porous carbon fibers with

the inherent texture of the cotton fibers”, *Chem. Phys. Lett.* **710**, 118-122 (2018).
DOI: 10.1016/j.cplett.2018.08.081 査読有
Yuta Sekiya, Hironori Sugiyama, Kento Sagisaka, Atsushi Kondo, Yoshiyuki Hattori,
“Restricted adsorption of carbon dioxide gas in fluorinated single-walled carbon
nanotubes”, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2018, VOL. 26, NO.
11, 746-750.
DOI: 10.1080/1536383X.2018.1493460. 査読有
Yoshiyuki Hattori, Rikio Kojima, Kento Sagisaka, Motoki Umeda, Toshihisa Tanaka,
Atsushi Kondo, Taku Iiyama, Mutsumi Kimura, Hiroyuki Fujimoto, Hidekazu Touhara,
“Preparation and formation mechanism of porous carbon nanosheets by thermal
decomposition of polyvinyl alcohol films impregnated with zinc (II) and nitrate
ions”, *Solid State Sciences*, **65**, 33-40 (2017).
DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2017.01.002 査読有

[学会発表](計12件)

K. Ito, K. Sagisaka, M. Kimura and Y. Hattori, “Porous Carbon Nanosheets Prepared from Cellulose Nanofibers”, 8th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology, 2018.
Hironori Sugiyama and Yoshiyuki Hattori, “Quantum Sieving Effect of Fluorinated Activated Carbon Fibers on Hydrogen isotope adsorption”, The 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry, 2018.
小笠原 悠二、杉山 広忠、匂坂 憲人、服部 義之, “ナノグラファイトのフッ素化と構造”, 第41回フッ素化学討論会, 2018.
大山 智文, 服部 義之, “セルロースナノファイバー由来カーボンに担持したニッケルナノ粒子の光触媒特性”, 第45回炭素材料学会年会, 2018.
Hironori Sugiyama and Yoshiyuki Hattori, “Influence of fluorination on nitrogen adsorption of activated carbon fibers”, ISPlasma2018 / IC-PLANTS2018, 2018.
Kento Sagisaka and Yoshiyuki Hattori, “Pore structure of Hollow Activated Carbon Fibers composed of nano-sheets structure”, ISPlasma2018 / IC-PLANTS2018, 2018.
Yuta Sekiya and Yoshiyuki Hattori, “Gas adsorption properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes”, The 6th Symposium on Future Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials, 2017.
杉山広忠、服部義之、金子克美, “異なる細孔構造を有するフッ素化活性炭素繊維への窒素および二酸化炭素吸着”, 第40回フッ素化学討論会, 2017.
杉山広忠、服部義之、金子克美, “完全フッ素化活性炭素繊維の窒素吸着特性”, 第40回フッ素化学討論会, 2017.
K. Sagisaka, H. Touhara, H. Fujimoto, T. Iiyama, M. Kimura, Y. Hattori, “Preparation of porous hollow carbon fibers and their electric double layer capacitor performance”, 2016 International Conference on Advanced Capacitors, 2016.
関谷勇太、杉山広忠、匂坂憲人、服部義之, “フッ素化単層カーボンナノチューブの気体吸着特性”, 第39回フッ素化学討論会, 2016.
川澄 直人、小笠原 悠二、杉山 広忠、匂坂 憲人、服部 義之, “フッ化黒鉛の Raman スペクトル”, 第39回フッ素化学討論会, 2016.

6. 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：田中秀樹

ローマ字氏名：TANAKA Hideki

研究協力者氏名：木村睦

ローマ字氏名：KIMURA Mutsumi

研究協力者氏名：飯山拓

ローマ字氏名：IIYAMA Taku

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。