

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：53601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15128

研究課題名（和文）カーボンナノファイバーマットの空間デザインによる新規重油回収材料の開発

研究課題名（英文）Development of Novel Heavy Oil Recovery Materials by Interspatial Design of Carbon Nanofiber Mats

研究代表者

滝沢 善洋 (Takizawa, Yoshihiro)

長野工業高等専門学校・リベラルアーツ教育院・准教授

研究者番号：10795082

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）：電界紡糸、不融化、炭素化の作製過程を経て得られる不織布状のカーボンナノファイバーマット(CNFM)のファイバー間の空間をデザインし、その空間を効率的に利用する新規の重油回収材料の開発を目指し研究を行った。空間の体積分率は炭素化前の不融化処理時間に相関して増加し、それに伴う重油吸着量の増加傾向があった。CNFMの吸着量は自重の約20倍(比較として同じ評価で、炭素化前のPANでは約3倍、市販の吸着材では約5倍)であった。以上の結果から、既存のポリマーを用いる重油回収とは異なるカーボンを用いるCNFMによる新規の重油吸着の可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は海上での重油吸着材としての利用を目的とした不織布上のカーボンナノファイバーマット(CNFM)の開発を研究対象とした。学術的意義はCNFMをナノファイバーと空間(空気層)と捉え、空間を効果的に利用することに着目し、これまでのファイバーの表面に着目する研究とは異なる新たな知見を供与できる点である。社会的意義はこれまでのポリマー由来の重油吸着材とは異なるカーボン由来の吸着材を利用することで海洋環境保全のための新たな重油回収の方法を提供できる可能性があることである。また、化学的に安定なカーボンナノファイバーを研究対象とするため、新たな応用研究創出につながる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：This study aims to develop non-woven textile carbon nanofiber mats (CNFMs) for the purpose of heavy oil recovery, utilizing both physical & chemical analysis methods. Polyacrylonitrile nanofiber mats (PANNFMs) are fabricated through the electrospinning of a PAN-DMF resin solution, followed by stabilization and carbonization processes to produce CNFMs. In our research, nanofiber mats are treated as composites consisting of nanofibers and air to facilitate material evaluation. The evaluation methods primarily involve scanning electron microscopy, image analysis, infrared spectroscopy, and the rule of mixture. We found that the volume fraction of air correlated directly to the absorption capacity for heavy oil. Notably, CNFMs exhibited approximately 20 times higher oil absorption compared to their own weight, making them more effective than PANNFMs and commercially available mats. Our research suggests the high potential of CNFMs for heavy oil recovery.

研究分野：複合材料

キーワード：カーボンナノファイバーマット 重油回収 電界紡糸 不融化 炭素化 機能化 画像処理 複合則

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

国連の持続可能な開発目標 (SDGs) に掲げられているように、海洋環境の保全は人間が豊かな生活を送るための重要な課題である。特に周囲が海に囲われている日本においては、海洋環境の悪化は水産物の品質や物流の安全性、観光産業に直接的に悪影響を及ぼす。

河川や海洋への汚染物質の放出がやむを得ない場合には環境への負荷を軽減するための前処理が可能である。しかし、産業活動に伴う事故や人為的ミスによる突発的な汚染物質の流出の場合には、迅速な対応と流出物の回収が重要となる。特にタンカーの座礁などによって流出する重油は時間とともに広範囲に拡散し、最終的には海底に沈降するため海洋環境を著しく悪化させるため、瞬時の対応が必要とされる。そのひとつに吸着材を用いる方法がある。電界紡糸で作製されるナノファイバーマットも表面積が大きいことから吸着材として検討されており、これまではポリマーナノファイバー自体を機能化することに研究の重点が置かれてきた。例えば、細孔構造導入、ファイバー形状制御、物質担持による機能性付与である¹⁻³⁾。

しかし、ファイバー自体の機能化だけでは性能が頭打ちになると予想した。それはナノファイバーマット内のファイバーの体積比がわずかに5 vol.%程度に過ぎないからである⁴⁾。実際にファイバーマットを重油に浸すと図1のようにナノファイバーマット内のファイバー同士から形成される空間に油膜が形成する箇所と、形成しない箇所が確認できた。そこで本研究ではナノファイバーマットの>95 vol.%にも及ぶ大きな空間(空気層)の機能化に着目することにした。(図2)

電界紡糸で得られるナノファイバーは繊維径が数100 nmで、カーボンナノチューブ(繊維径0.4-40 nm)よりは太く、炭素繊維(繊維径10 μm)よりは細いという中間的な特徴を有する(図2a)。また、ナノファイバーが複雑に絡み合ったナノファイバーマットとして得られることから、カーボンナノチューブよりもハンドリング性が良く、炭素繊維より同体積当たりの表面積が大きく、重油吸着マットとして成型を伴わずに直接使用できるという利点がある(図2b)。

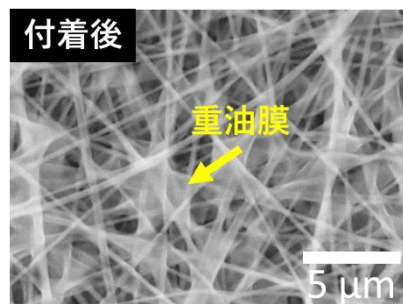


図1 重油付着前後のナノファイバーマットの様子

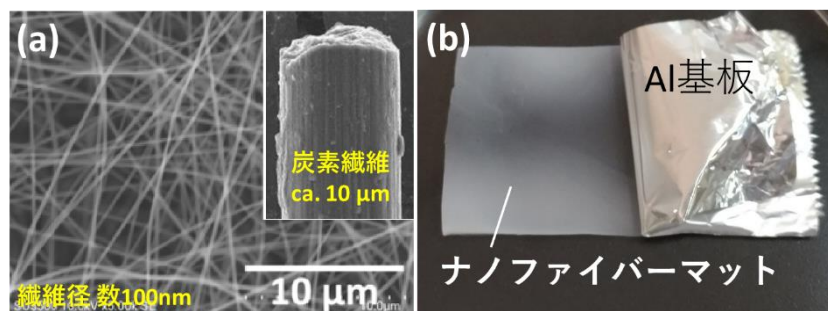


図2 (a)ナノファイバーと炭素繊維のサイズ比較、(b)ナノファイバーマット

2. 研究の目的

本研究の目的は炭素からなる新規の重油回収材料を開発すべく、電界紡糸で作製したカーボンナノファイバーマットのファイバー間の空間について化学的、物理的手法により分析を行ない、空間と重油吸着(回収)性能の関係を検証することである。

3. 研究の方法

研究の方法の概要を図3にまとめた。

3-1. カーボンナノファイバーマットの作製

7.2-12 wt.%のポリアクリロニトリル (PAN)をN, N-ジメチルホルムアミド (DMF)に加え、回転攪拌 (30 °C、45 rpm) で溶解し、PAN-DMF 樹脂溶液を調製した。調製したPAN-DMF 樹脂溶液を電圧10-20 kV、ノズル内径0.72 mm、押出速度0.4-1.2 mL/min、ノズル-集積部間距離15 cmの条件でPANNFMを作製した。作製したPANNFMを空気またはオゾン雰囲気下、280-350°C、3-9 hで熱処理することでPANNFMの不融化を行った。PANNFMを0-40 kPaで引張を行いながらの

不融化处理も行った。不融化处理後の PANNFM を Ar 雰囲気下、800 °C (昇温速度 10 °C/min)、1 h で熱処理し炭素化を行った。また、ファイバーマットの空間を意図的に縮小することを目的とし Ar 雰囲気下、Φ1cm のグラファイト容器中 50 MPa で圧縮しながら、800 °C (昇温速度 20 °C/min)、10 min で通電加熱を行い炭素化した。

3-2. 材料評価

走査型電子顕微鏡 (SEM) によりナノファイバーマットの形状、赤外吸収分光 (IR) によりナノファイバーの表面官能基について調べた。SEM 像 (倍率 3,000 倍) の任意の 512 x 512 pixel の画像に対し画像処理を行い、ナノファイバーマットの複雑な絡み合いによって生じるマット内の空間の大きさの分布を算出した⁵⁾。

3-3. ナノファイバーマットのナノファイバーと空間の体積分率の算出

質量 m [g] のナノファイバーマットの面積 S [cm²] をサンプルのデジタル画像から、厚さ t [cm] を SEM 像から測定し、ナノファイバーマットの密度 ρ [g/cm³] を算出した (式(a))。 S と t の測定には ImageJ を用いた。ナノファイバーマットをナノファイバーと空間 (空気) の複合材と仮定し、複合則を用いてナノファイバーマットのファイバーの体積分率 v_f と空間の体積分率 v_a を算出した (式(b-d))。カーボンナノファイバーの密度は一般的なポリアクリロニトリル由来のカーボンファイバーの密度 $\rho_f=1.75$ ⁶⁾、空気の密度は $\rho_a=0$ を用いた。

$$\rho = \frac{m}{S \times t} \quad (a)$$

$$v_f + v_a = 1 \leftrightarrow v_a = 1 - v_f \quad (b)$$

$$v_f \rho_f + v_a \rho_a = \rho \quad (c)$$

$$v_f \rho_f = \rho \leftrightarrow v_f = \frac{\rho}{\rho_f} \quad (d)$$

3-4. 重油吸着性能の測定

質量 m_o [g] のナノファイバーマット (ca. 1 x 2 cm) を 30 mL の重油 (重油 A) に 20 min 間浸漬し、アルミ箔状に 5 min 静置し、ナノファイバーマットを持ち上げた際に 5 s 間油滴が垂れないのを確認してから、重油を吸着したナノファイバーマットの質量 m_a [g] を測定した。重油吸着性能 (E_{ab}) は (e) 式を用いて評価した。

$$E_{ab} = \frac{m_a - m_o}{m_o} \quad (e)$$

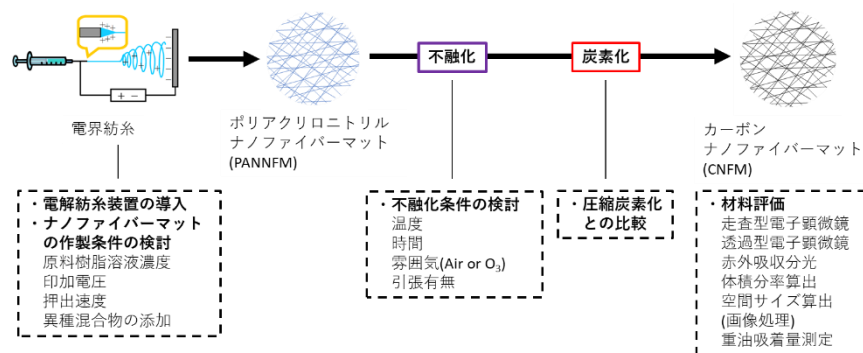


図3 本実験の方法の概要と実際の実施事項(点線内)

4. 研究成果

4-1. 原料樹脂溶液の濃度 (粘度) とナノファイバー直径の関係

カーボンナノファイバーマット (CNFM) の繊維径を SEM 像から算出し比較した。7.2 wt.% では繊維径は 113 ± 33 nm、12 wt.% では 1460 ± 200 nm となり、これまでに報告されている⁷⁾ ように樹脂濃度が大きい程繊維径が大きくなる傾向が得られた。この研究においては材料の扱いやすさと機械的強度の観点から最終的に 12 wt.% 将来的に可能性がある作製条件と判断した。12 wt.% よりも大きい 14 wt.% などの濃度では PAN が DMF に溶解せず均一な樹脂溶液が得られなかった。

4-2. 画像処理による CNFM の空間の大きさの算出と分布

7.2 wt.% PAN-DMF 樹脂溶液を用いて作製した CNFM と通電加熱 CNFM の結果を示した (図 4)。倍率 3,000 倍で撮影された SEM 像の任意の 512 x 512 pixel の領域 (a-1, b-1) に対して画像処

理を行い、ファイバー間の空間の大きさの分布を得た(図 4c)。PANNFM(炭素化前)、CNFM、通電加熱(圧縮炭素化)CNFM の代表的な空間の大きさはそれぞれ $5.3 \mu\text{m}$ 、 $3.4 \mu\text{m}$ 、 $2.1 \mu\text{m}$ と算出された。例として図 4(a-1) と (b-1) の黒で示されている領域は、それぞれ $3.4 \mu\text{m}$ 、 $2.1 \mu\text{m}$ の空間の大きさと画像処理において判定された箇所を表している。

PANNFM は炭素化によって ca. 55-60 %の重量減少が生じ、同時に繊維径は小さく、さらにファイバー間の空間も収縮する。通電加熱の高圧下での炭素化では、空間は更に減少することが推測できる。したがって図 4c で示された代表的な空間の大きさの変化は妥当であると判断した。

このことからファイバーマットに生じる空間を画像処理によって相対的に評価することは可能であると結論づけて研究を遂行した。

4-3. ナノファイバーマットの表面官能基

赤外吸収(IR)スペクトルの結果を図 5 に示した。PANNFM (0 wt.% PEG) と 5.0 wt.% PEG 添加 PANNFM の結果を比較すると、PANNFM (0 wt.% PEG) では C=N 由来の吸収がより大きいのに対して、PEG 添加 PANNFM の場合には PEG 由来の官能基の吸収がより顕著であった。しかしながら炭素化後には PEG は炭素化過程で熱分解によって消失するため、CNFM、5.0 wt.% PEG 添加 CNFM のスペクトルは酷似している。炭素化後には C-H (2900 cm^{-1} 、 $1300-1500 \text{ cm}^{-1}$ 付近)、 $\text{C}\equiv\text{N}$ ($2200-2300 \text{ cm}^{-1}$ 付近)、C-O ($1200-1300 \text{ cm}^{-1}$ 付近)、C-O-H や C-O-C (1100 cm^{-1} 付近)の吸収がブロードに変化していることから、酸性官能基が減少し、表面がより疎水的になっていることがわかった。

4-4. 重油吸着性能

7.2 wt.% PAN-DMF 樹脂溶液を用いて作製した PANNFM、1.0 wt.% PEG 添加 PANNFM、5.0 wt.% PEG 添加 PANNFM は重油 A をそれぞれ自重の 2.8 倍、2.8 倍、4.5 倍吸着した(図 6a) 。一方、CNFM、通電加熱 CNFM はそれぞれ自重の 17 倍、0.1 倍吸着した。PANNFM、CNFM、通電加熱 CNFM について、4-3 の図 4 で示した代表的な空間の大きさと、重油吸着性能についてプロットしたグラフ(図 6b) から、PANNFM に比べ、炭素化をして疎水性が向上した CNFM の方が約 6 倍多く重油を吸着した。また、疎水性は同等の CNFM と通電加熱 CNFM の比較では、大きな空間を持つ CNFM が約 170 倍の重油を吸着した。

以上の結果から、ファイバーマットによる重油吸着を行う場合には、ナノファイバーは疎水性の高い炭素が効果的で、さらにある一定の空間の大きさが必要であることが示された。

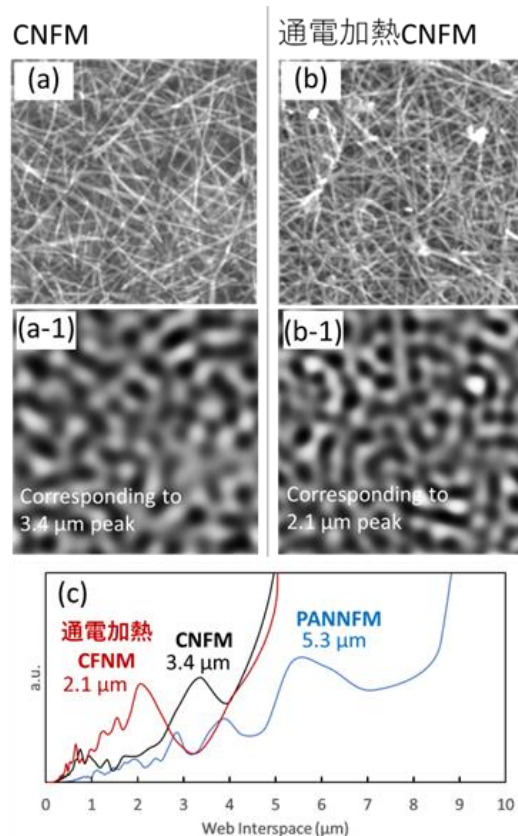


図 4 空間の大きさの算出；(a)CNFM、(b)通電加熱 CNFM、(c)空間の大きさ分布

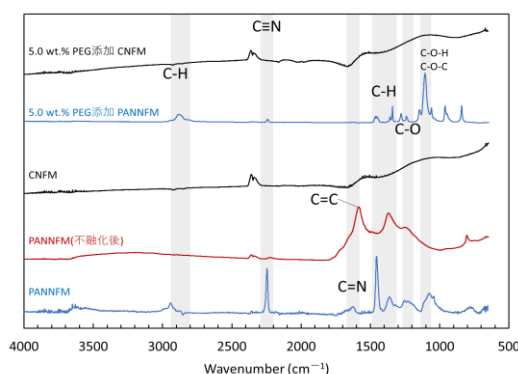


図 5 NFM の IR スペクトル

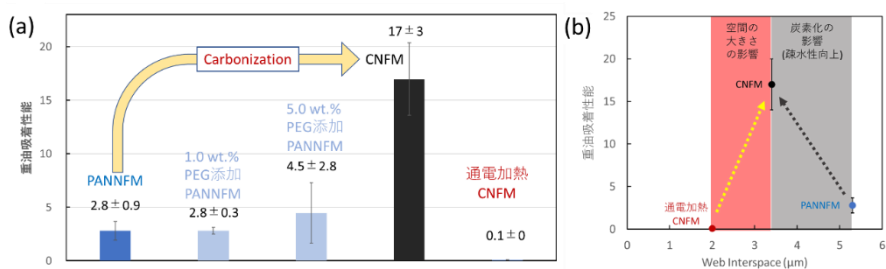


図 6 (a)重油吸着性能、(b)重油吸着性能と空間の大きさの関係

4-5. カーボンナノファイバーマットの空間と重油吸着量の相関評価

本研究を遂行する過程で CNFM の機械的強度の向上が課題となり、今後特性向上の見込みのある 12 wt.% PAN-DMF 樹脂溶液を用いて作製条件(A-I)を変え CNFM を作製した。CNFM 内の空間と重油吸着量の評価を行い、表 1 にまとめた。IR で測定した CNFM の吸収は作製条件によらず類似していたことから表面官能基の影響は無視できると判断した。

CNFM の空間の体積分率 v_a は 0.86-0.96 と算出された。不融化時間が 3 h のときに、引張の有無による空間の体積分率の差は 0.1 %程度であったが、6 h では引張有は引張無に比べ 6 % 大きくなった。280 °C と 350 °C の不融化温度の違いによる影響はわずかで差は 0.1 %程度であった。したがって CNFM の体積分率の制御は電界紡糸時の PANNFM の作製条件の検討だけでなく、不融化時の引張と時間の調節により可能であることが示唆された。

不融化時間 6 h で引張有の場合に、引張無に比べ、空間が 6 vol.%程度、重油吸着量は 4 wt.% 大きくなった。ただし、吸着量は空間の体積分率の大きさには必ずしも影響されないことを示唆する結果となった。CNFM の重油 A に対する重油吸着量は自重の約 13-20 倍で、市販の吸着材の約 3-5 倍大きかったことから、ポリマーでなくカーボンであることの有効性が示された。

4-3 と同様に CNFM 内の代表的な空間の大きさと重油吸着量について調べたところ、明確な相関関係は見出すことができなかった。4-3 のように明白な空間の大きさの差異が推測される場合には代表的な空間の大きさを比較することができたが、類似サンプルの詳細を比較をする際には比較する空間の大きさの対象を拡張するなどの工夫が必要と推測され、今後の課題として研究したい。

表 1 CNFM(作製条件 A-I)の体積分率、重油吸着性能の関係と市販品との比較

| サンプル | 作製条件 [不融化条件→炭素化条件] | 体積分率 | | 重油吸着性能 E_{ab} |
|------|---|-----------------|-----------------|--------------------|
| | | 空間 v_a | ファイバー v_f | |
| A | 280 °C, 3 h → 800 °C, 1 h, 40 kPa | 0.957 ±0.003 | 0.043 ±0.003 | 19.9 ± 0.5 |
| B | 280 °C, 3 h → 800 °C, 1 h, 0 kPa | 0.957 ±0.003 | 0.043 ±0.003 | 14.4 ± 2.2 |
| C | 280 °C, 6 h → 800 °C, 1 h, 40 kPa | 0.893 ±0.009 | 0.107 ±0.009 | 22.1 ± 1.5 |
| D | 280 °C, 6 h → 800 °C, 1 h, 0 kPa | 0.861 ±0.007 | 0.139 ±0.007 | 17.6 ± 0.6 |
| E | 350 °C, 3 h → 800 °C, 1 h, 40 kPa | 0.959 ±0.002 | 0.041 ±0.002 | 22.0 ± 1.6 |
| F | 350 °C, 3 h → 800 °C, 1 h, 0 kPa | 0.962 ±0.001 | 0.038 ±0.001 | 13.6 ± 0.2 |
| G | 350 °C, 6 h → 800 °C, 1 h, 40 kPa | 0.908 ±0.010 | 0.092 ±0.010 | 70.1 ± 19.6* |
| H | 350 °C, 6 h → 800 °C, 1 h, 0 kPa | 0.856 ±0.014 | 0.144 ±0.014 | 19.4 ± 4.9 |
| I | 280 °C, 3 h(O ₃) → 800 °C, 1 h, 0 kPa | 0.914 ±0.006 | 0.086 ±0.006 | 21.4 ± 0.6 |
| J | 市販品(ポリプロピレン) | NA | NA | 4.6 ± 2.5 |

*G の重油吸着性能は誤差が大きく、さらなる検証が必要である。

今後の課題

CNFM サンプルを作製し重油吸着試験を実施する過程で、CNFM の機械的特性の不十分さが明らかとなり、当初の予定を変更し特に PANNFM の不融化条件を検討することで機械的特性の向上についても検討してきた。次第に CNFM の柔軟性が向上してきたが、実際に応用を検討している海洋での利用を想定した際には未だに機械的特性が十分でないことが予想される。したがって CNFM の機械的強度の向上を今後の課題とし研究を進める。

参考文献

- (1) Qiao Ying, Zhao Lili, Sun Haixiang and Li Peng. PAN/PS electrospun fibers for oil spill cleanup. 2014 Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2014). IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 62, 012032 (2014).
- (2) Reshmi C. R., Suja P. Sundaran, Juraji A. and Sujith Athiyannathil. Fabrication of superhydrophobic polycaprolactone/beeswax electrospun membranes for high-efficiency oil/water separation. *RSC Adv.* 7(4), 2092-2102 (2017).
- (3) Haitao Zhu, Shanshan Qiu, Wei Jiang, Daxiong Wu, and Canying Zhang. Evaluation of Electrospun Polyvinyl Chloride/Polystyrene Fibers as Sorbent Materials for Oil Spill Cleanup. *Environ. Sci. Technol.* 45(10), 4527-4531 (2011).
- (4) Xiao-Hong Qin, Dong-Po Xin. The study on the air volume fraction of electrospun nanofiber nonwoven mats. *Fibers and Polymers.* 11, 632-637 (2010).
- (5) Kyoichi Oshida. Structural analysis of carbon materials by microscopy and image processing. *TANSO.* 278, 91-102 (2017).
- (6) Prabhakar V. Gulgunje, Bradley A. Newcomb, Kishor Gupta, Han Gi Chae, Thomas K. Tsotsis, Satish Kumar. Low-density and high-modulus carbon fibers from polyacrylonitrile with honeycomb structure. *Carbon* 95, 710-714 (2015).
- (7) Nicusor Amariei, Liliana Rozemarie Manea, A. P. Berdea, Andrei Berdea. The influence of Polymer Solution on the Properties of Electrospun 3D Nanostructures. *Materials Science and Engineering.* 209(1) (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yoshihiro Takizawa, Kozo Osawa, Tomoyuki Itaya, Hiroko Akiyama, Kyoichi Oshida |
| 2. 発表標題 Preparation and interspace design of carbon nanofiber mats for oil adsorption |
| 3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kyoichi Oshida, Nozomi Kobayashi, Kozo Osawa, Yoshihiro Takizawa, Tomoyuki Itaya, Masahiko Murata, Shogo Sato |
| 2. 発表標題 Creation of micro and macro spaces by electrospinning and application to electrode materials of energy devices |
| 3. 学会等名 2019 MRS Fall MEETING & EXHIBIT (国際学会) |
| 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 | 押田 京一 (Oshida Kyoichi) | | |
| 研究協力者 | 板屋 智之 (Itaya Tomoyuki) | | |

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 | 竹内 健司 (Takeuchi Kenji) | | |

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 |
|---------|---------|
| | |