

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360327

研究課題名(和文) 高比表面積を有する強磁性体内包カーボンナノ粒子の創製および水環境浄化技術への応用

研究課題名(英文) Novel synthesis of carbon nanoparticles including ferromagnetic nanoparticles with high surface area and application to water purification technology

研究代表者

佐野 紀彰 (Sano, Noriaki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70295749

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：Feナノ粒子内包カーボンナノホーン(Fe-CNH)をガス導入水中アーク法により合成した。Fe-CNHに細孔を開けて表面積を増加させるために、CO₂-N₂混合ガス、空気、オゾン水の3種類の条件下で酸化処理を施した。結果として、CO₂-N₂混合ガスとオゾン水の条件ではFeがマグネタイトとなり、Fe-CNHの磁化率が向上した。また、CO₂-N₂混合ガス中での処理により、Fe-CNHの表面積が2.5倍に増加した。オゾン水と炭素の反応により水中の全有機炭素量が増加するのでオゾンとFe-CNHの組み合わせでは純水は作れないことがわかった。Fe-CNHはバイオディーゼルの合成する触媒としては反応性が高い。

研究成果の概要(英文)：Fe-included carbon nanohorns (Fe-CNH) were synthesized by gas-injected arc-in-water method. To open small pores on Fe-CNHs, oxidation treatment was performed on Fe-CNH under the conditions in CO₂-N₂, air, and ozone-dissolved water. As a result, Fe became magnetite by the treatment using N₂-CO₂ and ozone water, and the magnetic susceptibility of Fe-CNH increased. Furthermore, the specific surface area increased by 2.5 times by the treatment using CO₂-N₂. Total organic carbon in water increased when ozone react with carbon, so that the combination of ozone and Fe-CNH may not be preferable to make pure water. The activity of Fe-CNH is very high as catalyst support when biodiesel is produced.

研究分野：化学工学

キーワード：材料合成プロセス カーボン プラズマ ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノホーン (CNH) はグラフェンを巻いた構造をしており、カーボンナノチューブと同様に比表面積が大きく化学的に安定で、吸着材、触媒担体、ドラッグデリバリー、等の様々な応用の開発が期待されている。CNH の合成法としてはレーザー蒸発法やアーク放電法などが知られており、ここでは安価に CNH 合成ができるガス導入水中アーク法を用いる。これまで、ガス導入水中アーク法によって水素吸蔵合金分散 CNH や多孔質の CNH など、合成時の条件の工夫や合成後の処理等によって CNH に様々な機能性を与えることができることが分かっている。

水中の有害な有機物を分解するためにオゾン酸化の利用が知られている。さらに、オゾン酸化を促進するために金属触媒や酸化触媒など、オゾン酸化促進触媒の利用も広く関心を集めている。この状況下で、CNH の水中オゾン酸化の促進触媒への応用も期待される。また、有機物の分解からバイオディーゼルの有用物質の合成への応用も考えられる。

以上の CNH の応用を考えると、その機能性を高めるためにその炭素部分を緩やかに酸化して細孔を開けて比表面積を増大させることが有効であると考えられる。また、Fe ナノ粒子を分散して内包させることによって、液体中から CNH を磁場で回収することができるようになる。そこで、Fe を分散させた多孔質の CNH を合成する手法の開発が有意義である。

2. 研究の目的

本研究では、磁場で回収可能な強磁性体ナノ粒子分散 CNH に細孔を開けて高比表面積を持たせた材料を合成する。さらに、その材料の触媒活性を確認し、機能性があることを実証する実験を行う。生成物の構造解析および水中有害有機物の分解実験の他、有機物の分解から有用な物質の合成が可能かどうかの検討も行う。

3. 研究の方法

ガス導入水中アーク法を使用して Fe 分散 CNH を合成する。ここではそれを Fe-CN H と記す。その後、Fe-CN H を酸化中の加熱処理、二酸化炭素—窒素混合ガス中での酸化処理、オゾンを用いた水中での酸化処理、等の処理により Fe-CN H の炭素部分に細孔を与えて比表面積を増大させる試みを行う。生成物の主な構造の分析は透過顕微鏡 (TEM) を主に用い、Fe ナノ粒子の構造変化については X 線回折 (XRD) 、ラマン分光分析を使用し、比表面積の分析には N_2 吸着を用いた BET 法による解析を行った。さらに、室温における交流磁化率の解析を行った。

水中の有機物分解の実験では、フェノールを溶解した水にオゾンを用いてバブリングさせておき、その水に CNH を分散させる実験を行

った。

有機物の分解から有用物質を合成する実験としては、油脂からバイオディーゼルの生成がどうかを検証した。ここではトリカプリリンを原料として、メチルカプリレートが生成するかを調べた。

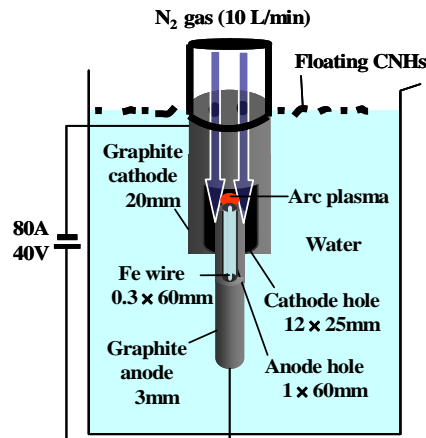


図 1 Fe-CN H を合成するために使用したガス導入水中アーク法装置の構造と寸法

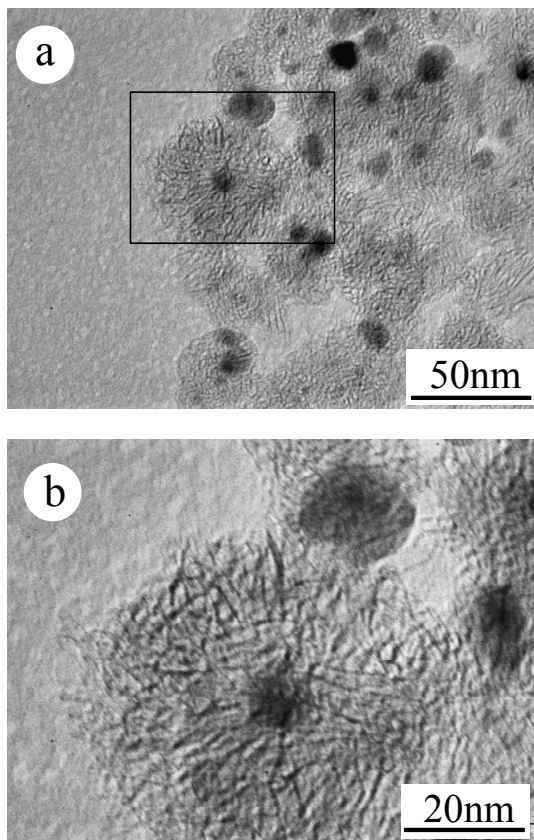


図 2 ガス導入水中アーク法によって合成した Fe-CN H の TEM 像 (b は a の中の四角枠の部分の拡大図)

4. 研究成果

(1) Fe-CN H の緩やかな酸化による細孔付与 $10\%CO_2-N_2$ 混合ガス中における酸化

ガス導入アーク法の装置の構造および寸法を図1に示す。底に穴を空けた黒鉛棒を水に沈めてアーク放電を起こすためのカソードとし、またカソード穴に挿入したアノードの黒鉛棒にも軸に沿って穴を空け（アーク放電はカソード穴中で起こる）所定の本数のFeワイヤーを入れた。それらのFeワイヤーがFe-CNHのFeの原料となる。黒鉛棒とFeワイヤーがアーク放電によって同時に蒸発し、カソード上部に開けたチャンネルから流入する窒素中でカソード穴内で急速冷却され、Fe-CNHが生成する。生成したFe-CNHは水面に浮遊し、回収が容易である。この方法で作製したFe-CNHのTEM像を図2に示す。

図3に1000で10%CO₂-N₂混合ガス中においてFe-CNHを加熱したときの燃焼率を示す。0分であっても温度を1000まで上昇させるために30分かけているので、その間もFe-CNHの炭素部分に細孔が開く。したがって、0分でも燃焼率が約26%となっている。この図より、CNHの安定な部分が同条件では破壊されないので、燃焼率は約50%で止まることがわかる。

図4に、BET法で求めたFe-CNHの比表面積を示す。加熱処理を行う前の約200m²/gと比較して加熱処理後は約500m²/gの値で一定となり、比表面積が2倍以上となっていることがわかる。処理時間が比表面積に影響を与えない傾向は図3の燃焼率の傾向と一致する。

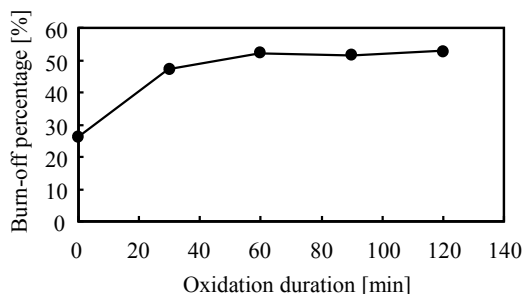


図3 10%CO₂-N₂混合ガス中加熱処理におけるFe-CNHの燃焼率に及ぼす処理時間の影響

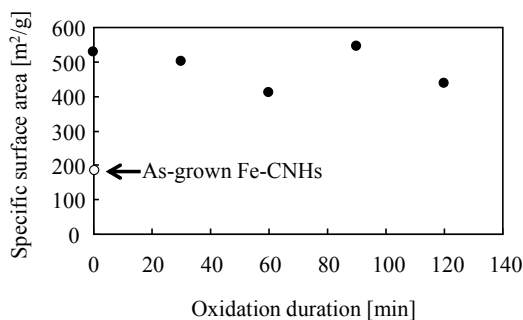


図4 10%CO₂-N₂混合ガス中加熱処理におけるFe-CNHの比表面積増加に及ぼす処理時間の影響

空気中における酸化

空気中の酸化によるFe-CNHの燃焼率を図5に示す。処理時間は30分で一定であり、処理温度を変化させた結果を示す。処理温度が高いほど燃焼率が増加する傾向が見える。図6に同条件でFe-CNHの比表面積が変化の様子を示す。燃焼率を25%程度にすると比表面積が最大となることがわかる。この温度以上に処理温度を上げると、Fe-CNHの炭素部分が破壊され、Feナノ粒子が融合して大きな粒子となることがTEM観察(図7)からわかった。

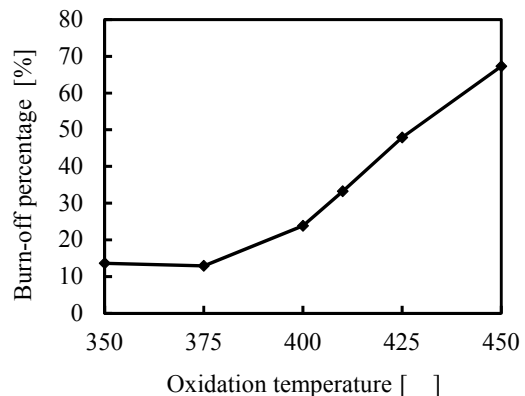


図5 空気中加熱処理におけるFe-CNHの燃焼率に及ぼす処理温度の影響

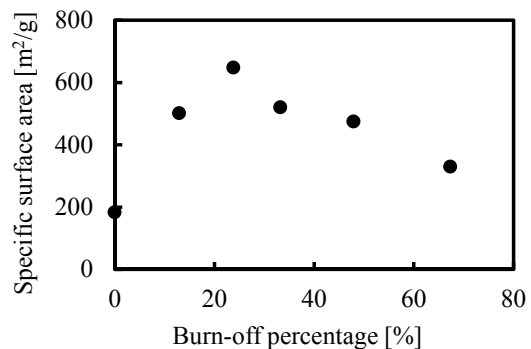


図6 空気中加熱処理におけるFe-CNHの比表面積に及ぼす処理温度の影響

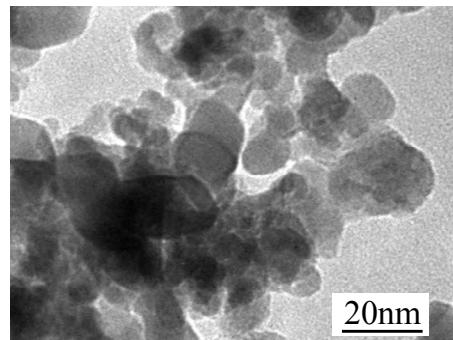


図7 425で空気中酸化処理を施したFe-CNHのTEM像(炭素部分が破壊され、Feナノ粒子が融合して大きな粒子となっている。)

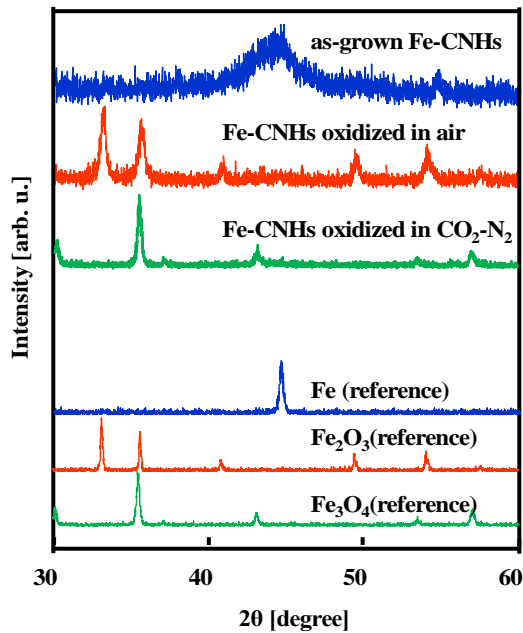


図8 Fe-CNHのXRD分析結果(ガス中酸化処理の影響)

Fe-CNH中のFeナノ粒子へのガス中酸化処理(10%CO₂-N₂混合ガス中および空気中)の影響

図8に10%CO₂-N₂混合ガス中および空気中での酸化処理のFe-CNHの結晶構造に及ぼす影響を示す。ここではXRD分析結果が示されている。10%CO₂-N₂混合ガス中の処理ではFeがFe₃O₄(マグネタイト)になっていることがわかる。一方、空気中の酸化処理ではFeがFe₂O₃(ヘマタイト)となることがわかる。

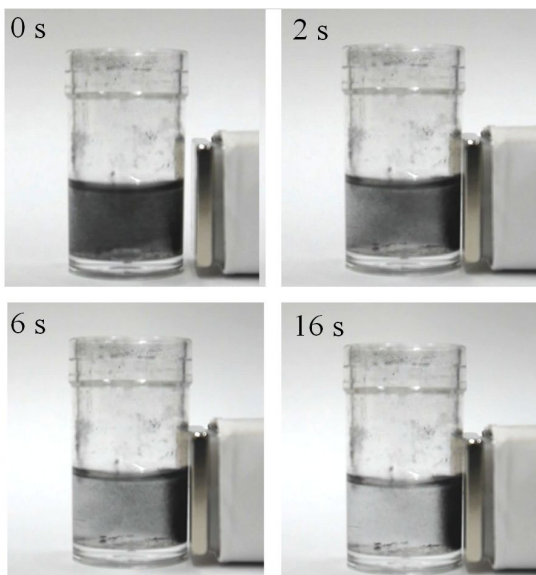


図9 10%CO₂-N₂混合ガス中の酸化処理を施したFe-CNHがエタノール中で永久磁石にトラップされる様子

10%CO₂-N₂混合ガス中の酸化処理を施し

たFe-CNHの磁性

図9に10%CO₂-N₂混合ガス中で酸化処理を受けたFe-CNHがエタノール中で永久磁石に引き寄せられる様子を示す。Fe-CNH中に分散するFeがフェリ磁性を持つFe₃O₄になるため、磁石に引き寄せられる。図10にその交流磁化率の測定結果を示す。ここでは、加熱処理をした方がより磁化率が高くなるのが分かる。図10は0Hzにおける磁化率を示す。磁化率が最小となる処理時間がある。最初は金属Feがわずかに残っているために磁化率が最大となり、処理時間が90分を超えるとFe₃O₄の平均結晶粒径が大きくなっていくことがその原因である。

空気中の酸化処理を施したFe-CNHの磁性

図11に空気中酸化処理を施したFe-CNHの交流磁化率を示す。10%CO₂-N₂混合ガス中での処理と逆で、加熱処理を施すとFe-CNHの磁化率は顕著に減少する。この傾向はXRDで確認されたようにFeがFe₂O₃へ変化したことで説明される。

オゾン水中による酸化処理を施したFe-CNHの磁性

図12にオゾン水をバブリングさせた水中にFe-CNHを分散させて酸化処理を行ったサンプルの交流磁化率を示す。オゾン水による酸化処理を行うとFe-CNHの磁化率がやや向上する傾向がある。

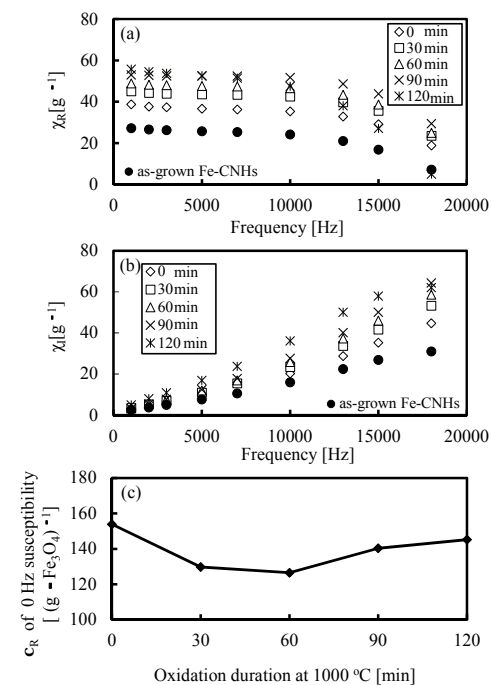


図10 10%CO₂-N₂混合ガス中で酸化処理を受けたFe-CNHの(a)交流磁化率の実数部、(b)虚数部、および(c)0Hzにおける実数部の値。

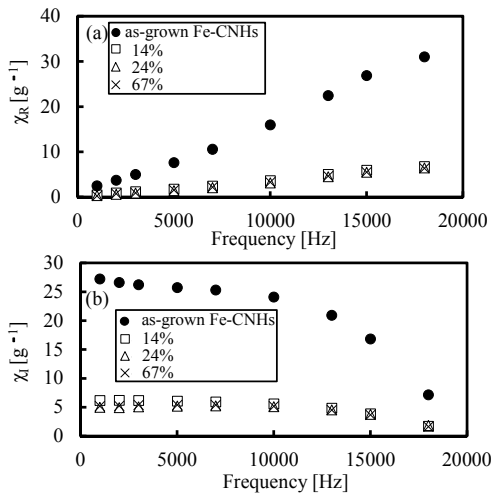


図 11 空气中で酸化処理を受けた Fe-CNH の(a) 交流磁化率の実数部、(b) 虚数部

オゾン水による酸化処理では Fe-CNH の比表面積の変化があまりなく、この点が 10%CO₂-N₂ 混合ガス中における酸化処理の場合と大きくことなる。すなわち、オゾン水による酸化により、Fe-CNH の構造に大きな変化を与えることなく Fe を Fe₃O₄ に変化させることができることが分かった。オゾン水による酸化は常温で行うことができ、またオゾンは簡単に分解して酸素となるので、安全に処理できるという利点がある。

(2) Fe-CNH の反応性 (水質浄化への応用に関して)

水中フェノールの分解

水中フェノールのオゾン分解に CNH を分散させてその分解速度や全有機炭素量の減少の測定を行った。CNH が少量ではフェノールの分解速度の向上を観測することはできなかった。また、水中の全有機炭素量が増加する傾向も見られ(炭素部分とオゾンとの反応で生成物が生じるため) 純水を作る用途には同方法は向かないことが明らかになった。

油脂の分解 (エステル交換反応によるバイオディーゼルの合成)

油脂の一種であるトリカプリリンとメタノールの反応 (エステル交換反応) からバイオディーゼルの一種であるメチルカプリレート合成する触媒の担体として Fe-CNH を用いる実験を行った。10%CO₂-N₂ 混合ガス中で酸化処理を受けた Fe-CNH、空气中で酸化処理を受けた Fe-CNH、酸化処理無しの Fe-CNH に CaO を担持し、触媒としてバッチ反応でトリカプリリンと反応させた。また、比較として Fe-CNH なしで CaO を触媒とした実験も行った。図13.にその結果を示す。同図より、Fe が Fe₃O₄ となる 10%CO₂-N₂ 混合ガス中で酸化処理を受けた Fe-CNH を使用すると極めて高い収率でメチルカプリレートが合成されることが分かった。

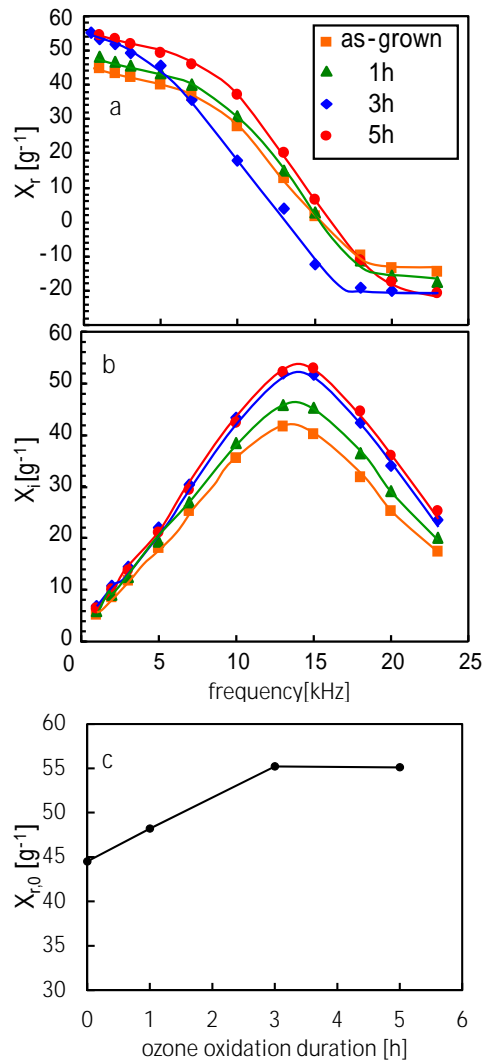


図 12 オゾン水で酸化処理を施した Fe-CNH の交流磁化率: (a) 実数部、(b) 虚数部、(c) 0Hz における実数部

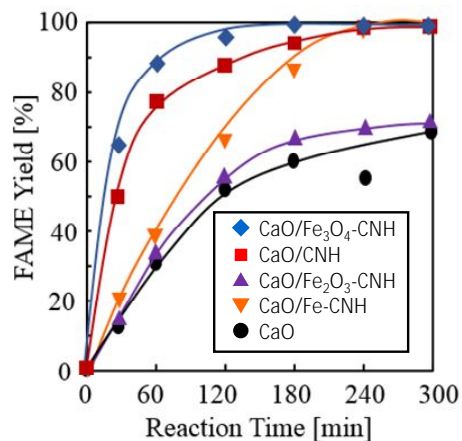


図 13 Fe-CNH を触媒担体としてトリカプリリンとメタノールの反応 (エステル交換反応) からメチルカプリレート合成する実験の結果

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 6 件)

N. Sano, D. Hirama, H. Tamon, Simultaneous enhancement in porosity and magnetic property of Fe-dispersing single-walled carbon nanohorns by oxidation using CO₂. Chem. Eng. J. 271 (2015) 43-49. 査読有 doi: 10.1016/j.cej.2015.02.074

N. Sano, K. Taniguchi, H. Tamon, Gas flow rate in the gas-injected arc-in-water method as a critical factor to synthesize high-dispersion Pd-Ni alloy nanoparticles in single-walled carbon nanohorns. J. Chem. Eng. Jpn. 47 (2014) 821-826. 査読有 doi: 10.1252/jcej.14we002

C. Poonjarernsilp, N. Sano, N. Sawangpanich, T. Charinpanitkul, H. Tamon, Effect of Fe/Fe₂O₃ loading on the catalytic activity of sulfonated single-walled carbon nanohorns for the esterification of palmitic acid. Green Chem. 16 (2014) 4936-4943. 査読有 doi: 10.1039/c4gc00262h

N. Sano, K. Taniguchi, H. Tamon, Hydrogen storage in porous single-walled carbon nanohorns dispersed with Pd-Ni alloy nanoparticles. J. Phys. Chem. C 118 (2014) 3402-3408. 査読有 doi: 10.1021/jp4098155

N. Sano, T. Nakamura, H. Tamon, T. Suntornlohanakul, C. Poonjarernsilp, T. Charinpanitkul, Fabrication of carbon nanotube film directly grown on conductive stainless steel film and application to dielectrophoretic nanoparticle capture. J. Appl. Phys. 115 (2014) 154302 査読有 doi: 10.1063/1.4870856

N. Sano, T. Suntornlohanakul, C. Poonjarernsilkp, H. Tamon, T. Charinpanitkul, Controlled synthesis of various palladium alloy nanoparticles dispersed in single-walled carbon nanohorns by one-step formation using an arc discharge method. Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 4732-4738. 査読有 doi: 10.1021/ie500146f

〔学会発表〕(計 8 件)

N. Sano, Variety of nanotube family materials for sustainable technologies. International Conference on "Safe and Sustainable Nanotechnology", 2014年10月14日~17日、Pitsanulok (Thailand) 総会講演

K. Yamada, N. Sano, H. Tamon, Synthesis of carbon nanohorns dispersed with iron

nanoparticles for preparation of solid base catalyst. International Conference on Separation Science and Technology 2014, 2014年10月30日~11月1日、奈良

山田貢平、佐野紀彰、田門肇、強磁性体内包固体塩基カーボンナノ材料の合成、化学工学学会第46回秋季大会、2014年9月17日~19日 伊都

山田貢平、佐野紀彰、田門肇、オゾン酸化処理による Fe ナノ粒子内包カーボンナノホーンの磁化特性・細孔構造の向上、分離技術学会年会 2014、2014年5月30日~31日 名古屋

佐野紀彰、カーボンナノホーン、ナノチューブの合成およびその賦活効果、第151回活性炭研究会、2014年3月25日 大阪 招待講演

佐野紀彰、山田貢平、田門肇、オゾン酸化を用いた高比表面積を有する強磁性ナノ粒子内包カーボンナノホーンの作製、化学工学学会第79年会、2014年3月18日~20日、岐阜

N. Sano, Single-step synthesis of carbon nanohorns including Pd-Ni alloy nanoparticles and their ability for hydrogen storage. THEMEC'2013, 2013年12月2日~6日、Las Vegas (USA) 招待講演

N. Sano, Synthesis of carbon nanohorns using gas-injected arc-in-water method for energy applications. 2014 International Workshop on Plasma Applications in Nanocarbon Materials and Devices. 2014年2月3日 福岡 招待講演

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

日本経済新聞「酸の溶液使わずバイオ燃料生産 京大など触媒開発」2014年4月22日

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐野 紀彰 (Sano, Noriaki)
京都大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70295749

(2)研究分担者

田門 肇 (Tamon, Hajime)
京都大学・工学研究科・教授
研究者番号：30111933