

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：11601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18220

研究課題名(和文)環境負荷を考慮した多孔性と磁性のハイブリッド吸着能を有する環境浄化材料の開発

研究課題名(英文)Preparation of purification materials with porous and magnetic adsorption performance

研究代表者

中村 和正 (NAKAMURA, Kazumasa)

福島大学・共生システム理工学類・准教授

研究者番号：90433870

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：天然物由来および人工物由来の原料より、環境負荷を考慮して、新規浄化材料に適用可能な磁性多孔質カーボンナノファイバーおよび磁性多孔質バルク体炭素材料を作製した。それらの材料は、原料段階にて磁性流体を用い、磁性微粒子を添加することにより、高保磁力を有した。磁性多孔質カーボンナノファイバーは、原料へのヨウ素処理の有無で、細孔制御の可能性が示唆された。また、磁性多孔質バルク体炭素は、より粒子径の小さい熱可塑性ビーズを添加することにより、表面および断面ともに多数の気孔を生成させることが可能となった。

研究成果の概要(英文)：In order to apply to high-performance purification materials, porous magnetic carbon nanofibers or carbon bulk materials were prepared from biomass or mobile furan resin, respectively. The nanofibers and bulk materials prepared by mixing magnetic fluid into the raw materials had high coercive force. The magnetic nanofibers were suggested to control the pore properties with or without iodine treatment. A large number of pores were formed to the magnetic bulk materials by adding smaller thermoplastic beads to the raw resin.

研究分野：複合材料・表界面工学

キーワード：構造・機能材料 複合材料・物性 表面・界面物性 浄化 磁性

1. 研究開始当初の背景

科学技術の発展とともに、環境汚染の問題が深刻化している。近年、この問題の対策として、様々な浄化材料が求められ、その高機能化や高性能化が図られている。従来、汚染物質の除去は多孔質材料にて行われることが多いが、その材料に磁性を付与できれば、更なる浄化機能の向上が見込める。また、その材料の原料が天然物由来であれば環境負荷の低減にもつながる。一方、その材料の原料が人工物由来でも材料作製のプロセスを可能な限り簡略化できれば、同様に環境負荷を低減できる。新規浄化材料を開発するために、天然物由来や人工物由来の原料を利用し、多孔性と磁性を融合・相乗させ、磁性多孔質材料を作製することは、非常に意義深い。

2. 研究の目的

(1) 天然物由来の原料であるバクテリアセルロース(以下、BC とする)を、炭素化することにより、カーボンナノファイバー(以下、CNF とする)を作製する。このとき、木炭などバイオマスの高機能化に有効であったヨウ素処理の効果についても検討する。その上で、BC に磁性流体、または磁性粉末にて磁性微粒子を添加し、熱処理することで、磁性多孔質 CNF を作製し、多孔性と磁性が両立しうるか調査し、浄化材料として利用可能か考察する。

(2) BC 由来 CNF の高温安定性を調査するために、参照 CNF として気相成長炭素繊維を使用し、以前の研究にてまとめたバルク体炭素材料の高温安定性の調査条件にて、その繊維の高温酸化雰囲気中での安定性を検討する。

(3) 人工物由来の原料であるフラン樹脂初期重合体に流動性の高い状態にて、磁性流体、または磁性粉末を添加し、熱処理することで、磁性バルク体炭素材料を作製する。また、フラン樹脂初期重合体に熱可塑性ビーズを添加し、熱処理することで、多孔質バルク体炭素材料を作製する。その上で、フラン樹脂初期重合体に磁性流体や磁性粉末と、熱可塑性ビーズを同時に添加し、熱処理することで、磁性多孔質バルク体炭素材料を作製する。そしてその磁性多孔質バルク体炭素材料は多孔性と磁性が両立しうるか調査し、浄化材料として利用可能か考察する。

3. 研究の方法

(1) 原料であるバクテリアセルロース(以下、BC とする)には、フジッコ(株)製ナタデココを使用した。ブロック状のナタデココを洗浄・粉砕・吸引ろ過・乾燥させてシート状 BC を準備した。この BC を不活性雰囲気下 1000°C で熱処理することにより、カーボンナノファイバー(以下、CNF とする)を作製した。BC への磁性微粒子の添加は、 Fe_3O_4 が 1 wt.%

の水溶液となるように磁性流体、または磁性粉末を調整した後、吸引ろ過時に滴下することで行った。BC のヨウ素処理は、乾燥後の BC に対し、真空デシケータ内にて 100°C でヨウ素蒸気に曝すことで行った。これら、磁性微粒子添加 BC やヨウ素処理 BC も不活性雰囲気下 1000°C で熱処理し、CNF を作製した。単味、磁性微粒子添加、ヨウ素処理後、そして磁性微粒子添加ヨウ素処理後 CNF に対し、振動試料型磁力計により磁気特性を、X 線回折装置により鉄や鉄系化合物の相を、走査型電子顕微鏡により磁性微粒子の微細形態を、窒素吸着装置により細孔特性を調査した。

(2) 高温酸化雰囲気中での BC 由来 CNF の安定性を調査するために、参照 CNF として昭和電工(株)製気相成長炭素繊維(以下、VGCF とする)を使用した。VGCF を 400 から 900°C の乾燥空気中に曝し、それぞれの温度にて等温重量減量曲線を得た。その後、550 から 850°C で得られた等温重量減量曲線に対し、アレニウスの式を適用することにより、反応による活性化エネルギーを算出した。また、処理前後の VGCF に対し、X 線光電子分光計により、表面に結合した官能基の種類と相対量を調査し、走査型電子顕微鏡により表面組織の変化も観察した。

(3) バルク体炭素材料の原料には日立化成(株)製フラン樹脂初期重合体を使用した。このフラン樹脂初期重合体に硬化剤を加え超音波攪拌し、初期硬化・本硬化後、不活性雰囲気下 1000°C で熱処理することにより、バルク体炭素材料を作製した。流動性の高い状態のフラン樹脂初期重合体に対し Fe_3O_4 が 1 wt.%となるように磁性流体、または磁性粉末を加え、磁性微粒子の添加を行った。また、フラン樹脂初期重合体に対し、10 wt.%となるように熱可塑性ビーズを添加した。これら、磁性微粒子や熱可塑性ビーズをそれぞれ、または同時に、添加した重合体も初期硬化・本硬化後、不活性雰囲気下 1000°C で熱処理し、磁性バルク体炭素材料、多孔質バルク体炭素材料、そして磁性多孔質バルク体炭素材料を作製した。単味、磁性、多孔質、そして磁性多孔質バルク体炭素材料に対し、振動試料型磁力計により磁気特性を、X 線回折計により磁性微粒子の鉄や鉄系化合物の相を、走査型電子顕微鏡により磁性微粒子の微細形態を、窒素吸着装置により細孔特性を調査した。

4. 研究成果

(1) バクテリアセルロース(以下、BC とする)であるナタデココを洗浄・粉砕・吸引ろ過・乾燥させ、不活性雰囲気下 1000°C で熱処理し作製したカーボンナノファイバー(以下、CNF とする)の収率は約 26%であり、走査型電子顕微鏡観察より、50 nm 径の CNF が融着しているような組織が観察された。一方、BC へ

ヨウ素処理を施し作製した CNF の収率は約 73%と、単味の BC 由来 CNF の収率よりも大幅に増加した。このとき、走査型電子顕微鏡観察より、CNF の表面がフィルム状組織に保護された 50 nm 径の CNF が融着せずに存在していた。磁気計測より、磁性流体や磁性粉末添加 BC 由来 CNF は強磁性化され、磁性流体添加 BC 由来 CNF は、マグネタイトの 2 倍以上の保磁力を有した。一方、磁性粉末添加 BC 由来 CNF の保磁力は、磁性流体添加 BC 由来 CNF のそれよりも 1/3 程度となった。また、磁性流体添加後ヨウ素処理を施した BC 由来 CNF の保磁力は、磁性流体添加 BC 由来 CNF よりも低下したが、マグネタイトと同等の保磁力を有した。X 線回折測定より、磁性微粒子は添加したフェリ磁性体の Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 が還元された強磁性の $\gamma\text{-Fe}$ 、常磁性の $\alpha\text{-Fe}$ 、強磁性の Fe_3C の各相が検出された。また、走査型電子顕微鏡観察より、磁性微粒子は、保磁力が大きい試料ほど粒子径が小さかった。つまり、これら鉄や鉄系化合物の相対量や磁性微粒子の粒子径が磁気特性に影響を与えていることが推察された。窒素吸着測定より、BC 由来 CNF、磁性流体添加 BC 由来 CNF、磁性流体添加後ヨウ素処理を施した BC 由来 CNF は、活性炭素繊維の比表面積と全細孔容量の最低限の値を満たした。その際、磁性流体添加 BC 由来 CNF はメソ孔、磁性流体添加後ヨウ素処理を施した BC 由来 CNF はミクロ孔が発達していたので、ヨウ素処理の有無で細孔径の制御が可能であると示唆された。一方、磁性粉末添加 BC 由来 CNF と磁性粉末添加後ヨウ素処理を施した BC 由来 CNF の比表面積と全細孔容量は、磁性流体添加したそれよりも大幅に減少した。以上の結果より、BC と磁性流体を用いることで、多孔性と磁性が両立した磁性多孔質 CNF が作製できた。このとき、磁性流体添加後のヨウ素処理の有無で、細孔径制御の可能性が示唆され、高機能性浄化材料への適用が期待できた。

(2) BC 由来 CNF の参照試料として、気相成長炭素繊維(以下、VGCF とする)を 400°C で乾燥空气中に暴露したところ、24 時間後でも、その重量減量は装置の検出限界以下であった。また、500°C で乾燥空气中に暴露したところ、24 時間で約 4.7 wt.%重量減量した。つまり、VGCF は 24 時間程度であれば、500°C まで空气中での使用が可能であることが分かった。一方、VGCF を 900°C で乾燥空气中に暴露したところ、重量減量を検出する間もなく燃え尽きてしまった。そこで、VGCF を 550 から 850°C の各温度にて乾燥空气中に暴露し、等温重量減量曲線を作成した。VGCF は乾燥空气中で 600°C と 700°C で保持したときに酸化速度に大きな差異が生じた。つまり、VGCF は乾燥空气中で、600°C 以下では燃え尽きるまでに 24 時間以上かかるのに対し、700°C 以上では燃え尽きるまでに 1 時間以下であった。また、VGCF の酸化中の官能基変化を調査した

ところ、乾燥空气中に曝露される温度が高いとカルボニル基やカルボキシル基など高酸化状態の官能基が増加し、炭素に対する酸素の相対量も増加することが分かった。それらの官能基の増加に伴い、VGCF 表面に大量の気孔が生成することも分かった。さらに、550 から 850°C の等温重量減量曲線より、アレニウスプロットを作成し、アレニウスの式を適用して、VGCF と乾燥空気との反応の活性化エネルギーを求めたところ 149 kJ/mol となった。つまり、850°C 以下では VGCF 表面の炭素と酸素の反応が酸化反応を律速していると考えられる。

(3) フラン樹脂初期重合体が流動性の高い状態にて、磁性流体や磁性粉末を添加し、硬化・熱処理し、バルク体炭素材料を作製した。磁気計測より、このバルク体炭素材料は、強磁性化された。この磁性バルク体炭素材料の破断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、磁性微粒子の分散性は、磁性流体添加バルク体炭素材料のほうが磁性粉末添加バルク体炭素材料よりも高くなった。また、磁性流体添加バルク体炭素材料は、マグネタイトの 3 倍以上の保磁力を有した。一方、磁性粉末添加バルク体炭素材料の保磁力は、磁性流体添加バルク体炭素材料のそれよりも 1/2 程度となったが、マグネタイトの約 1.7 倍の保磁力を維持していた。X 線回折測定より、磁性微粒子は添加したフェリ磁性体の Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 が還元された強磁性の $\gamma\text{-Fe}$ 、常磁性の $\alpha\text{-Fe}$ の各相が検出された。また、走査型電子顕微鏡観察より、磁性微粒子の粒子径は、磁性流体添加バルク体炭素材料で約 30 nm であり、磁性粉末添加バルク体炭素材料で約 50 nm であった。保磁力が大きい磁性バルク体炭素材料ほど粒子径が小さい粒子が観察された。つぎに、フラン樹脂初期重合体が流動性の高い状態にて、粒子径を 1~100 μm と変更した熱可塑性ビーズを添加し、硬化・熱処理し、多孔質バルク体炭素材料を作製した。この多孔質バルク体炭素材料の破断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、添加した熱可塑性ビーズに伴った大きさの気孔が大量に生成していた。同様にバルク体炭素材料表面を観察したところ、粒子径約 5 μm の熱可塑性ビーズを添加した多孔質バルク体炭素材料で気孔が大量に生成するのに対し、粒子径が大きいビーズを添加した多孔質バルク体炭素材料で気孔がほとんど観察されず所々で亀裂が発生していた。さらに、フラン樹脂初期重合体が流動性の高い状態にて、磁性流体や磁性粉末、および熱可塑性ビーズを同時に添加し、硬化・熱処理し、磁性多孔質バルク体炭素材料を作製した。磁気計測より、これら磁性多孔質バルク体炭素材料は、強磁性化され、熱可塑性ビーズ未添加の磁性バルク体炭素材料と同等の保磁力を有した。また、走査型電子顕微鏡観察より、これら磁性多孔質バルク体炭素材料は、磁性微

粒子未添加の多孔質バルク体炭素材料における気孔の発生傾向が同様であった。つまり、本作製法により、多孔性と磁性が両立したバルク体炭素材料が作製できた。これらのなかでも磁性流体とより小さい熱可塑性ビーズを同時に添加した磁性多孔質バルク体炭素材料が浄化材料に向いていることが示唆され、高機能性浄化材料への適用が期待できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Kazumasa Nakamura, Hitomi Kanno, Shihou Ishii, Wear properties of carbon composite reinforced by vapor-grown carbon fibers treated with nitric acid and aqueous hydrogen peroxide, Materials Letters, 査読有, Vol. 209, 2017, pp. 228-230.
DOI: 10.1016/j.matlet.2017.08.001

Kazumasa Nakamura, Yuko Sato, Tsugiko Takase, Surface oxidation and/or corrosion behavior of vapor-grown carbon fibers (VGCFs) in nitric acid, hydrogen peroxide, and sulfuric acid solutions, Diamond and Related Materials, 査読有, Vol. 76, 2017, pp. 108-114.
DOI: 10.1016/j.diamond.2017.04.019

Kazumasa Nakamura, Kyoko Okuyama, Tsugiko Takase, Magnetic properties of magnetic glass-like carbon prepared from furan resin alloyed with magnetic fluid, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 査読有, Vol. 425, 2017, pp. 43-47.
DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.114

Kazumasa Nakamura, Yuko Sato, Tsugiko Takase, Analysis of oxidation behavior of vapor-grown carbon fiber (VGCF) under dry air, Materials Letters, 査読有, Vol. 180, 2016, pp. 302-304.
DOI: 10.1016/j.matlet.2016.05.184

中村和正, 佐藤雅俊, 松崎利栄, 高瀬つぎ子, ヨウ素処理をしたバクテリアセルロース由来のカーボンナノファイバーで強化した炭素複合材料の摩耗特性, 炭素, 査読有, Vol. 2016, No. 274, 2016, pp. 139-144.
DOI: 10.7209/tanso.2016.139

〔学会発表〕(計 6 件)

中村和正, バイオマスセルロースナノファイバー由来機能性炭素材料の作製, (独)科学技術振興機構(JST) 新技術説明会、東京、2017年9月21日

中村和正, ヨウ素処理を利用したバイオ

マスからの機能性炭素材料の創製、日本セラミックス協会東海支部 第54回東海若手セラミスト懇話会 2017年夏期セミナー、愛知、2017年6月29日

国井郁子, 中村和正, 浅田隆志, ボールミ法を用いた磁性を有する鉄複合スギ炭素化物の作製 - フェニトロチオン吸着性能への炭素化温度の影響 -, 第67回日本木材学会大会、福岡、2017年3月17日

中村和正, ヨウ素処理を利用したバイオマス由来炭素材料の作製と高機能化, 東北大学 多元物質科学研究所 高分子・ハイブリッド材料研究センター 先端機能性材料に関する若手講演会、宮城、2017年1月30日

国井郁子, 中村和正, 浅田隆志, 磁性を有する鉄複合スギ炭素化物の作製とフェニトロチオン吸着性能, 第43回炭素材料学会年会、千葉、2016年12月7日

国井郁子, 中村和正, 浅田隆志, ボールミル処理による鉄複合炭素化物の作製と磁気特性評価, 第42回炭素材料学会年会、大阪、2015年12月2日

〔その他〕
ホームページ等
<http://sites.google.com/site/fukushimanakamura/home>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 和正 (NAKAMURA, Kazumasa)
福島大学・共生システム理工学類・准教授
研究者番号: 90433870