

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620142

研究課題名(和文) 強磁性カーボンナノチューブを用いたセルロース糖化触媒と放射性セシウム除染剤の開発

研究課題名(英文) Development of cellulose saccharification catalyst and anticontamination of radioactive cesium by using ferromagnetic carbon nanotubes

研究代表者

太田 和親(OHTA, Kazuchika)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：70160497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、市販されている粒状ポリスチレン(PS)をNiナノ粒子存在下、家庭用電子レンジで10分ほどのごく短時間加熱することで、強磁性を示すNi金属内包のCNTをグラム単位で大量に合成することに成功した。この「Niナノ粒子法」で触媒として用いるNiナノ粒子の直径が1nm大きくなると、生成するCNTの直径も約1nm大きくなることを見出した。このCNTを、水中プラズマ法または化学的酸化法により、表面に酸点を付加した。これらは表面にCOOH基、やOH基がついており、水中で2カ月以上たっても均一に分散したままであった。この酸点付加した強磁性CNTは木質バイオマスの糖化触媒や放射性セシウムの回収に使える。

研究成果の概要(英文)：We have successfully prepared ferromagnetic carbon nanotubes (CNT) containing nickel metal in gram scale from commercially available granulated polystyrene and nickel nanoparticles as the catalyst, by heating with a domestic microwave oven for about 10 min. We found that the bigger the diameter of nickel nanoparticles used in this "Ni nanoparticle method" becomes by 1 nm, the bigger the diameter of the resulted CNTs becomes by about 1 nm. The surface of the CNTs was added acidic points by using Plasma in Water Method or Chemical Acidification Method. The surface contains COOH and OH groups, so that these CNTs were homogeneously dispersed in water over two months. The acidified ferromagnetic CNTs can be applied to saccharification catalyst for woody biomass and collection of radioactive cesium.

研究分野：機能材料化学

キーワード：カーボンナノチューブ マイクロ波加熱 水中プラズマ 糖化触媒 放射性セシウム回収

## 1. 研究開始当初の背景

従来のカーボンナノチューブ(CNT)の合成には、代表的なものとして**アーク放電法**(S. Iijima, *Nature*, **354**, 56-8(1991))、**レーザー蒸発法**(A. Thess *et al.*, *Science*, **273**, 483-7(1991))、**化学的気相成長法**(M. Endo *et al.*, *J. Phys. Chem. Solid*, **54**, 1841-8(1993))などの方法がある。しかしこれらの方法はすべて、高エネルギー、高電圧、高真空の高価な装置が必要となす。CNTを大量に合成できない問題点があった。そこで最近我々はCNTを安価で省エネ、高速、大量に合成するために、家庭用電子レンジによるマイクロ波加熱を用いて、これまでに4つの簡便なCNT合成法:(1) **鑄体法**(K. Ohta *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 1100-1106 (2010).), (2) **混合法**(同左論文), (3) **ナノファイバー法**(K. Ohta *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, **21**, 1-6(2010)), (4) **Niナノ粒子法**(K. Ohta, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14569-14574(2011))を開発して来た。

「**鑄体法**」は、上下二つの磁製るつぼを重ねて、その中にNiステアレートなどの有機金属錯体を密封し、これを窒素気流下で5~20分間家庭用電子レンジで加熱し蒸し焼きにする方法である。この方法では従来になく安価で極短時間でCNTが合成できた。しかし、この方法ではNiステアレートなどの有機金属錯体1.00gに対して、得れたCNTが10.2~8.5mgと収量が低いと、有機金属錯体を合成しなければならないという手間がかかる問題点があった。

「**混合法**」は、上下二つの磁製るつぼのうち上の磁製るつぼの内壁をNi金属でコーティングし、下のるつぼには、原料のステアリン酸を入れて密封し、これを窒素気流下で家庭用電子レンジで加熱蒸し焼きにして、CNTを合成する方法である。この方法は上述の「**鑄体法**」とは違い、有機金属錯体を合成する必要はなく、その原料から合成できて手間が省ける。ステアリン酸1.00gに対して、CNTは43mgと収量が、「**鑄体法**」に比べて4倍ほど向上した。しかし、Ni金属をコーティングしなければならず手間がかかるという問題点が残った。

「**ナノファイバー法**」は、エレクトロスピンニング法で作成したポリスチレン(PS)のナノファイバー不織布にNiを蒸着したものを、窒素気流下で5~20分間家庭用電子レンジで加熱して蒸し焼きにし、Ni内包CNTを合成する方法である。ナノファイバー上に蒸着したNi金属の表面積が非常に大きいことが、CNTの合成に触媒として効率良く働いていることが判った。しかしこの方法でも、エレクトロスピンニングやNi蒸着に時間とエネルギーを要してしまう。

このように上の3つの方法は、従来の方法と比べて、省エネで極短時間でCNTが簡便に得られることが判ったが、これらの方法でもまだ時間とエネルギーを要する工程があることと、収量が低いことが問題として残っ

た。

そこで我々は、さらに省エネで手間がかからず高収量でCNTを合成する方法として、市販されている粒状ポリスチレン(PS)をNiナノ粒子存在下家庭用電子レンジで加熱して蒸し焼きにするという「**Niナノ粒子法**」を、新たに最近開発した。これにより10分ほどのごく短時間でCNTをグラム単位で大量に合成することに成功した。

## 2. 研究の目的

我々が最近開発したカーボンナノチューブ(CNT)合成法「**Niナノ粒子法**」を用いて、家庭用電子レンジにおいて10分程度の極短時間ポリスチレンを加熱蒸し焼きにすることにより、強磁性多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を大量合成する。これにより実験室で安価で大量に強磁性MWCNTを作る。我々は本法で合成した**強磁性Ni内包MWCNT**を利用して、セルロースの糖化触媒および放射性セシウム除染吸着剤を開発することを目的としている。

## 3. 研究の方法

まず、粒子径( $D_{Ni}$ )の違うNiナノ粒子( $D_{Ni} = 10, 20, 50, 90\text{nm}$ )とポリスチレン(PS)を用いて、より直径の細い強磁性多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を大量合成する。より直径の細い**強磁性Ni内包CNT**は表面積がより大きいので、糖化触媒能や放射性セシウムを吸着する能力が高いと考えられる。次に、酸点(COOH基や $\text{SO}_3\text{H}$ 基)を導入したNi-CNT-(COOH)<sub>n</sub>を合成し、その水への溶解性を調べる。さらには、その酸点付与したNi-CNT-(COOH)<sub>n</sub>のセルロースに対する糖化触媒能や、今国家的な大問題となっている放射性セシウムの除染に役立てるため、セシウム吸着能を調べた。

## 4. 研究成果

### (1) マイクロ波加熱による強磁性CNTsの合成とそのTEM観察

我々は、粒子径( $D_{Ni}$ )の違うNiナノ粒子( $D_{Ni} = 10, 20, 50, 90\text{nm}$ )と粒状ポリスチレンとを、家庭用電子レンジを用いて蒸し焼きにしてNi-MWCNTsを合成した。大変興味深いことに、Niナノ粒子径( $D_{Ni}$ )を大きくすればするほどNi-MWCNT外径( $D_{CNT}$ )が大きくなることが分かった。触媒のNiナノ粒子径( $D_{Ni}$ )が1nm大きくなると、生成するNi-MWCNTの外径( $D_{CNT}$ )もほぼ1nm大きくなることを明らかにした。また、合成したCNTsの磁性の有無を確認するために市販の磁石を近づけたところ、CNTsが磁石に集まってくることが分かった。よって、合成したCNTsが磁性を有していることが確認された。

### (2) 水中プラズマによる強磁性CNTsの表面修飾

栗田製作所より借用した水中プラズマ発生装置と反応系を用いて、CNTsの表面修飾を

行った。水中プラズマ処理を行っていないCNTsでは超音波分散後、3時間程で沈殿してしまうが、水中プラズマ処理を行ったCNTsでは、反応終了後、5か月経過しても高い分散性を維持している。このことから、水中プラズマ処理によりCNTsの表面に親水性官能基が形成されたことが示唆される。結合した官能基を特定するためにX線光電子分光法(XPS)測定を行った。XPS測定、ラマン分光法、pH測定においてはこの水中プラズマ処理CNTs(sp-CNTs)を用いた。

### (3) 測定

#### X線光電子分光(XPS)測定

水中プラズマ処理しないpristine CNTsと水中プラズマ処理したsp-CNTsのXPSスペクトルを測定して比較した。そして水中プラズマ処理の前後で酸素原子の組成が増加したかどうかを調べるため、XPSスペクトルからCとOの元素組成を求めた。

この結果、水中プラズマ処理なしのCNTs(pristine CNTs)のOの組成は1.83%であることが分かった。Pristine CNTsの場合と同様に計算すると、sp-CNTsの全てのOの組成は $2.45+0.43=2.83$ より、2.83%であることが分かった。これにより、水中プラズマ処理により含酸素官能基の増加が確認された。

#### sp-CNTsのpH測定

sp-CNTsのpHを測定した。サンプルAは蒸留水25 mLのみのブランク用サンプルである。サンプルB~Eは蒸留水25 mLにCNTs 2.5 mg程度分散させたものである。式(1)を用いて、おおよその酸点の量を求めた。尚、蒸留水中に溶け込んだCO<sub>2</sub>の影響を差し引くために、Aの結果を用いた。また、サンプルB及びCはブランクサンプルAの結果と差がないため計算は行わなかった。

$$\{[H^+] \times (\text{入れた水の量})\} / (\text{CNT量}) = (\text{おおよその酸点の量}) \quad (1)$$

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$$

$$(\text{水の量}) = 25 \text{ mL}$$

$$(\text{CNT量}): (\text{D}): 2.53 \text{ mg} (\text{E}): 2.48 \text{ mg}$$

\*[H<sup>+</sup>]は各サンプルのpH測定結果から、ブランクサンプルAの[H<sup>+</sup>]を引き、溶存したCO<sub>2</sub>の影響を相殺したものである。

以下にサンプルD及びEの計算結果を載せる。

#### サンプルD

pH値は誤差0.3以内に収まった2回(4.23、4.26)の平均値(4.245)とした。

$$\{(10^{-4.245} - 10^{-6.54}) \text{ mol/L} \times 25 \text{ mL}\} / 2.53 \text{ mg} = 5.59 \times 10^{-4} \text{ mol/g} = 0.559 \text{ mmol}$$

#### サンプルE

pH値は2回(4.05、3.96)の平均値(4.005)とした。

$$\{(10^{-4.005} - 10^{-6.54}) \text{ mol/L} \times 25 \text{ mL}\} / 2.48 \text{ mg} = 9.94 \times 10^{-4} \text{ mol/g} = 0.994 \text{ mmol/g}$$

以上の結果から、溶存したCO<sub>2</sub>の影響は最小化されているため、サンプルD及びEの結果から、酸点が導入されている可能性が高い。XPS、pH測定の結果を以下の2点にまとめる。(i) XPS測定より、水中プラズマ処理により含酸素官能基の増加が確認された。(ii) pH測定の結果から、0.5~1.0 mmol/g程度の酸点が確認された。(i)と(ii)より、水中プラズマ処理により含酸素官能基が導入され、その官能基の中には酸点を有する官能基が含まれることがわかる。また、その酸点を有する官能基は-OH基または-COOH基であると示唆された。

CNTsに酸点を導入するために、別報として従来の混酸法を用いて、上と同様なXPS測定を行い、酸点が導入されたCNTsが同じスペクトルを与えることも確かめた。このことより、簡便な水中プラズマ法によってCNTsの表面に酸点が導入されたことが確立された。

### (4) 結論

以上のように本研究では、初めて使用するニッケルナノ粒子の直径と生成するカーボンナノチューブの直径が比例関係にあることを明らかにした。また、水中プラズマにより強磁性CNTsの表面に-OH、-COOHといった酸点を容易に付加できることを明らかにした。しかしながら、これらの酸点付加Ni-MWCNTsの糖化触媒能と放射性セシウムの吸着率は時間がなく実施することができなかった。今後の研究で実施したい。

## 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 1件)

1. “Synthesis of carbon nanotubes by microwave heating: Influence of diameter of catalytic Ni nanoparticles on diameter of CNTs”, Kazuchika Ohta, Toshiki Nishizawa, Takahiro Nishiguchi, Ryo Shimizu, Yoshiyuki Hattori, Shuji Inoue, Masakazu Katayama, Kazuhiko Mizu-uchi and Takumi Kono, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 2773-2780(2014).査読有

### 〔学会発表〕(計 3件)

1. Synthesis of carbon nanotubes by microwave energy, Kazuchika Ohta, Toshiki Nishizawa, Takahiro Nishiguchi, Yoshiaki Chino, Ryo Shimizu, Yoshiyuki Hattori, Shuji Inoue, Masakazu Katayama, Kazuhiko Mizu-uchi and Takumi Kono, Pacificchem2015, Hawaii, USA, December 15-20, 2015, **招待講演：特別賞受賞 (Excellent Award)**.

2. マイクロ波加熱によるカーボンナノチューブの合成と水中プラズマによるその表面修飾、○千野賢明, 西口貴大, 高木泰史, 太田和親, 第9回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム(2015 JEMEA Symposium)(上

智大学 東京都千代田区)2015年11月19日  
～11月20日、O28、口頭発表.

3. マイクロ波加熱を用いたカーボンナノチューブ(CNT)の合成(3): Ni ナノ粒子触媒の直径が及ぼすCNT直径への影響、西澤俊輝、高木泰史、太田和親、西口貴大、第7回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム(2013 JEMEA Symposium)(東京工業大学 東京都目黒区)2013年9月2日～4日、2B01、口頭発表.

#### 【図書】(計 1件)

1. 家庭用電子レンジによるカーボンナノチューブの高速合成: ニッケルナノ粒子触媒の粒径が及ぼす影響、太田和親; 「最新マイクロ波エネルギーと応用技術」、吉川昇 監修、産業技術出版、960(450-460)第5章4節4.6、2015年2月.

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

太田 和親(OHTA, Kazuchika)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号: 70160497