

磁性メソポーラス炭素吸着材および 磁性固体酸触媒

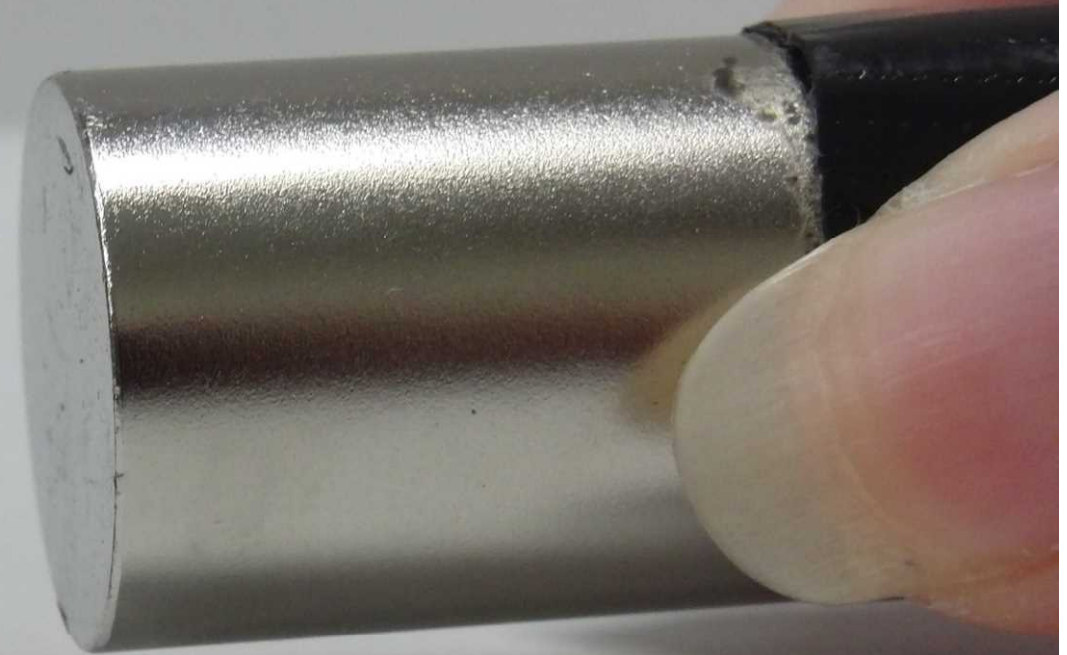
国立高等専門学校機構 津山工業高等専門学校
総合理工学科 機械システム系
准教授 山口 大造



2019年12月12日
高専 新技術説明会
(JST東京本部別館1Fホール)



- ① フッ素・放射性物質の
吸着剤 (触媒前駆体)
- ② 磁性固体酸触媒



①吸着剤(放射性物質)

OPEN

SUBJECT AREAS:
MAGNETIC PROPERTIES
AND MATERIALS
COMPOSITES
GEOCHEMISTRY

Received
10 February 2014

Accepted
25 July 2014

Published
13 August 2014

Correspondence and
requests for materials
should be addressed to

A Magnetic Carbon Sorbent for Radioactive Material from the Fukushima Nuclear Accident

Daizo Yamaguchi¹, Kazumi Furukawa², Masaya Takasuga² & Koki Watanabe¹

¹Department of Mechanical Engineering, Tsuyama National College of Technology, Institute of National Colleges of Technology, 624-1 Numa, Tsuyama-City, Okayama 708-8509, Japan, ²Motoyama Gokin Seisakusyo Co., Ltd., 1645-20 Ayabe aza Midoriyama, Tsuyama-City, Okayama 708-1104, Japan.

Here we present the first report of a carbon- γ -Fe₂O₃ nanoparticle composite of mesoporous carbon, bearing COOH- and phenolic OH- functional groups on its surface, a remarkable and magnetically separable adsorbent, for the radioactive material emitted by the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. Contaminated water and soil at a level of 1,739 Bq kg⁻¹ (¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs at 509 Bq kg⁻¹ and 1,230 Bq kg⁻¹, respectively) and 114,000 Bq kg⁻¹ (¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs at 38,700 Bq kg⁻¹ and 75,300 Bq kg⁻¹, respectively) were decontaminated by 99% and 90% respectively with just one treatment carried out in Nihonmatsu city in Fukushima. Since this material is remarkably high performance, magnetically separable, and a readily applicable technology, it would reduce the environmental impact of the Fukushima accident if it were used.

②磁性固体酸触媒

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Hydrolysis of Cellulose by a Mesoporous Carbon- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticle-Based Solid Acid Catalyst

Received: 01 October 2015

Accepted: 30 December 2015

Published: 09 February 2016

Daizo Yamaguchi, Koki Watanabe & Shinya Fukumi

Carbon-based solid acid catalysts have shown significant potential in a wide range of applications, and they have been successfully synthesized using simple processes. Magnetically separable mesoporous carbon composites also have enormous potential, especially in separation and adsorption technology. However, existing techniques have been unable to produce a magnetically separable mesoporous solid acid catalyst because no suitable precursors have been identified. Herein we describe a magnetically separable, mesoporous solid acid catalyst synthesized from a newly developed mesoporous carbon- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle composite. This material exhibits an equivalent acid density and catalytic activity in the hydrolysis of microcrystalline cellulose, to that of the cellulose-derived conventional catalyst. Since it is magnetically separable, this material can be readily recovered and reused, potentially reducing the environmental impact of industrial processes to which it is applied.



開発のねらい

磁性を有する多孔質磁性炭素

回収における問題解決のため
(Feの導入・メソ孔による炭素材料の
機能性付与)

Feは世界で4番目に多く存在する元素

多孔質炭素(活性炭・メソポーラス炭素)

ナノ細孔を有する炭素材料は、
大きい比表面積、化学・機械的安定、熱的・電氣的
伝導性などから

触媒担体, 吸着剤, ナノデバイス、二次電池・
キャパシタの電極... など

その用途開発の進展が著しく、多機能・高性能化が
ますます追求されるようになっている

順位	元素	クラーク数
1	酸素	49.5
2	ケイ素	25.8
3	アルミニウム	7.56
4	鉄	4.7
5	カルシウム	3.39
6	ナトリウム	2.63
7	カリウム	2.4
8	マグネシウム	1.93
9	水素	0.83
10	チタン	0.46
11	塩素	0.19
12	マンガン	0.09
13	リン	0.08
14	炭素	0.08
15	硫黄	0.06
16	窒素	0.03
17	フッ素	0.03
18	ルビジウム	0.03
19	バリウム	0.023
20	ジルコニウム	0.02
21	クロム	0.02
22	ストロンチウム	0.02
23	バナジウム	0.015
24	ニッケル	0.01
25	銅	0.01

既存技術の問題点

- 磁性材(金属ナノ粒子)は表面のみに存在するため、流失し磁性を失う
(炭素マトリクス中にナノ粒子を分散・埋包できれば解決！)
- 高価
- 鋳型を用いる複雑多段の合成手順を要することも実用化の障壁
- 導入官能基の電氣的安定が保てない程にグラファイト化されてしまう
→ 固体酸触媒となりにくい(600～2000℃の高温で焼成されるため)
- 磁性ナノ粒子は、スルホ化の過程において容易に分解されてしまう
→ 磁性を存在させながら、スルホ基を導入することが困難
(つまり、適切な触媒前駆体が存在しなかったことに起因して、
これまで磁性を有するカーボン系固体酸触媒は開発されていなかった)
- 既存のカーボン系固体酸触媒 → 低比表面積であること、
プロダクトとの分離にエネルギーを要することなどが課題
(芳香族炭化水素や(多)糖類などを基材とし、発煙硫酸および濃硫酸中で
熱処理(スルホ化)することにより得られる。単純なプロセスで得ることが
でき、高い酸密度を有する触媒である)

既存技術との比較・優位性

炭素材料	磁性／回収性	原料の価格	鑄型の使用	合成行程数	焼成温度	炭素の種類	官能基の導入
ポーラスカーボン (活性炭)	×	高	○	多	600～2000℃	グラファイト	×
複合材料 (炭素マトリクス中に金属または 化合物粒子が分散した材料)	○	高	○	多		グラファイト	×
カーボン系固体酸触媒	×	低	×	少	400℃	グラフェン	○
磁性炭素／磁性固体酸触媒	○	低	×	少	250℃	グラフェン	○

金属ナノ粒子(酸化鉄)は、単体で広い応用範囲とユニークな物理的特性をもつ

(磁性記憶媒体、磁性流体、触媒、核磁気共鳴映像法における造影剤、生物毒素除去、ドラッグデリバリーにおける磁性キャリアなど)

合成方法	合成ステップ数	鑄型	メソ孔	磁性	官能基付与
従来法1 (ハードテンプレート法)	14	要	○	○	×
従来法2 (ソフトテンプレート法)	23	要	○	○	×
開発法	3	不要	○	○	○

合成方法

磁性メソポーラス炭素

1

セルロース
+
金属塩

2

乾燥

3

炭化

磁性メソポーラス炭素
(MCNC)

- ・数 μm を超える粒子からなる黒色粉末
- ・水を含めたほとんど全ての溶媒に不溶
- ・溶媒中で磁力による制御が可能



磁性メソポーラス固体酸

MCNC

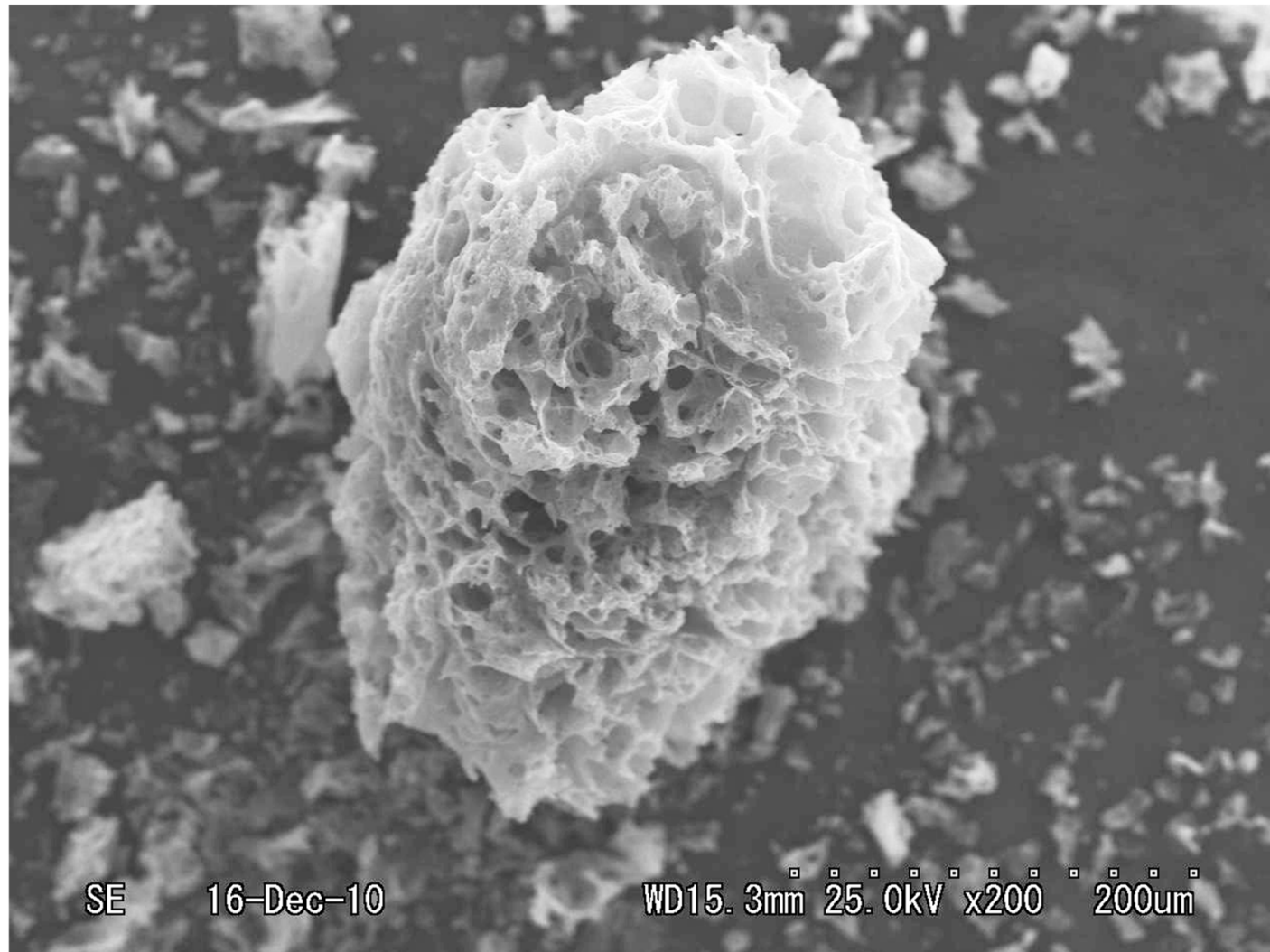
濃硫酸、発煙硫酸

80°C 10時間保持

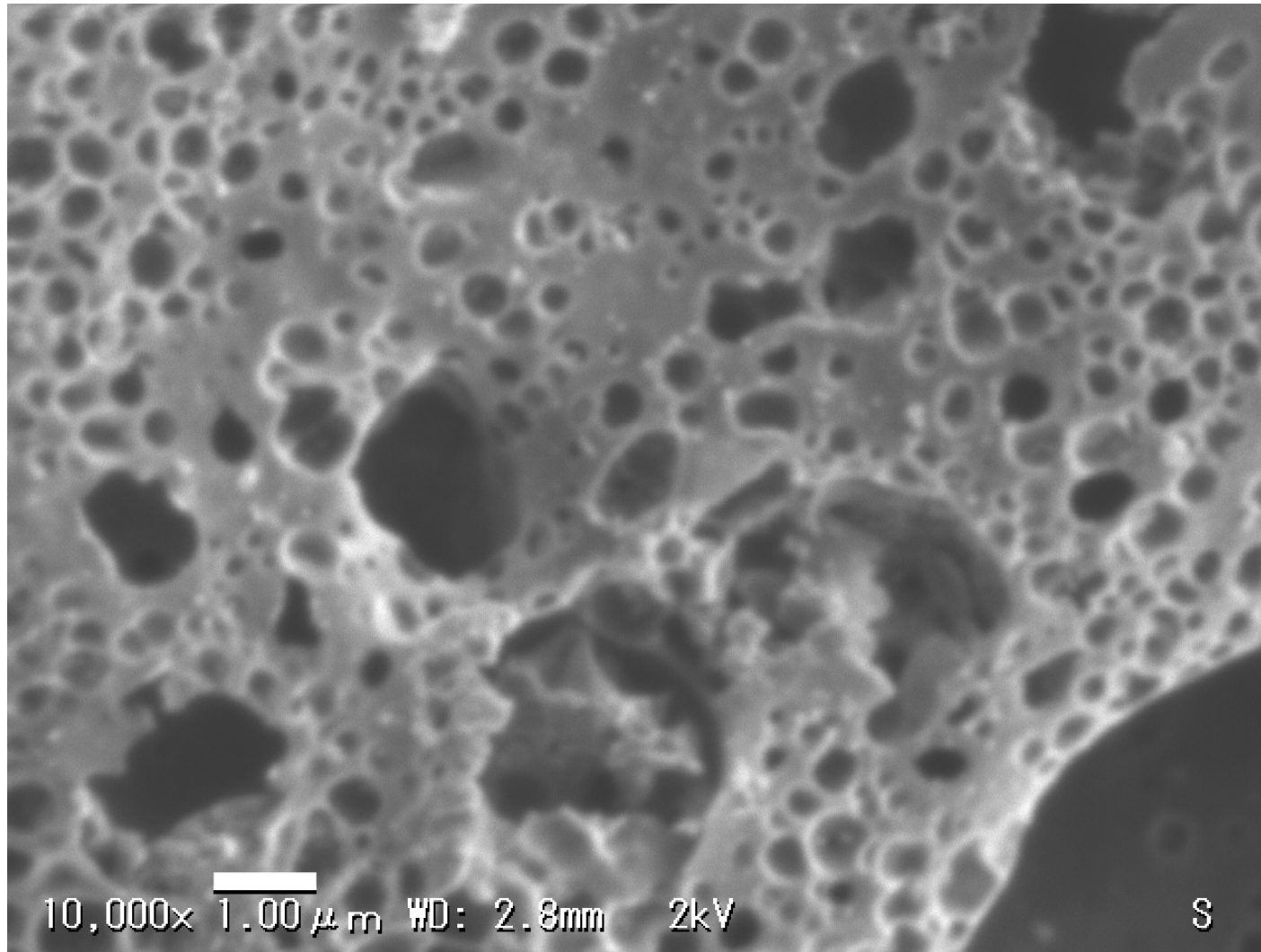
蒸留水で洗浄・乾燥

磁性メソポーラス固体酸(MCNC-SA)

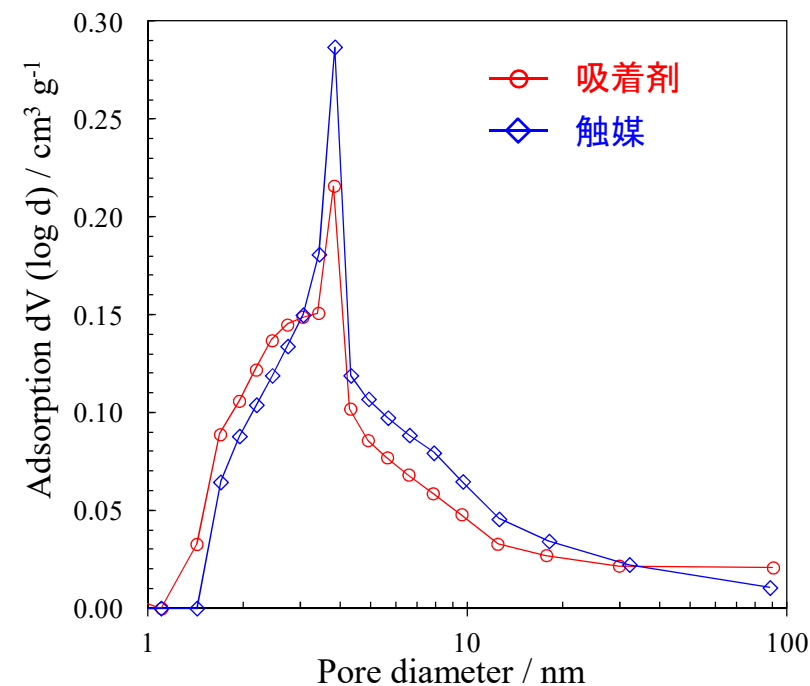
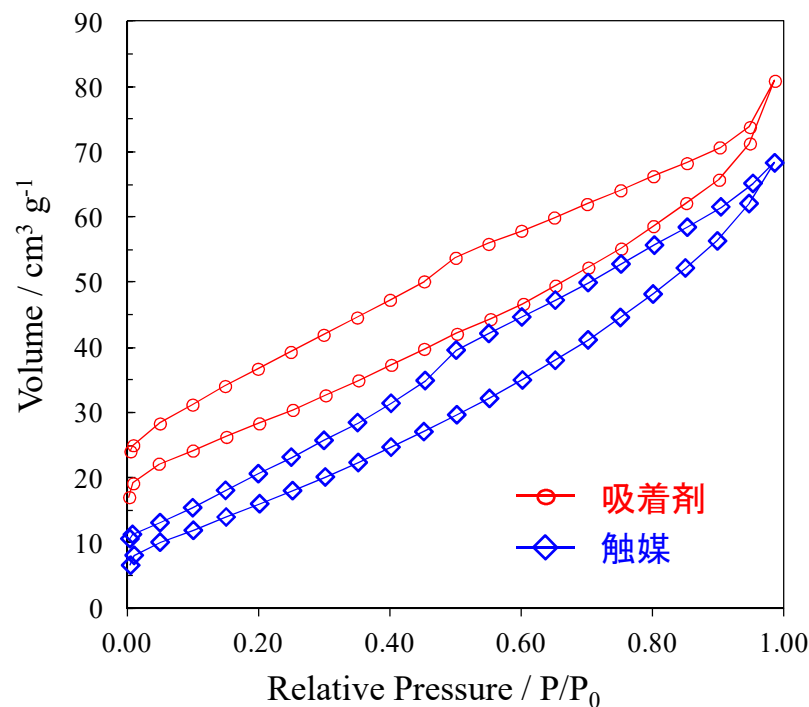
SEM



SEM



N₂ adsorption-desorption isotherms



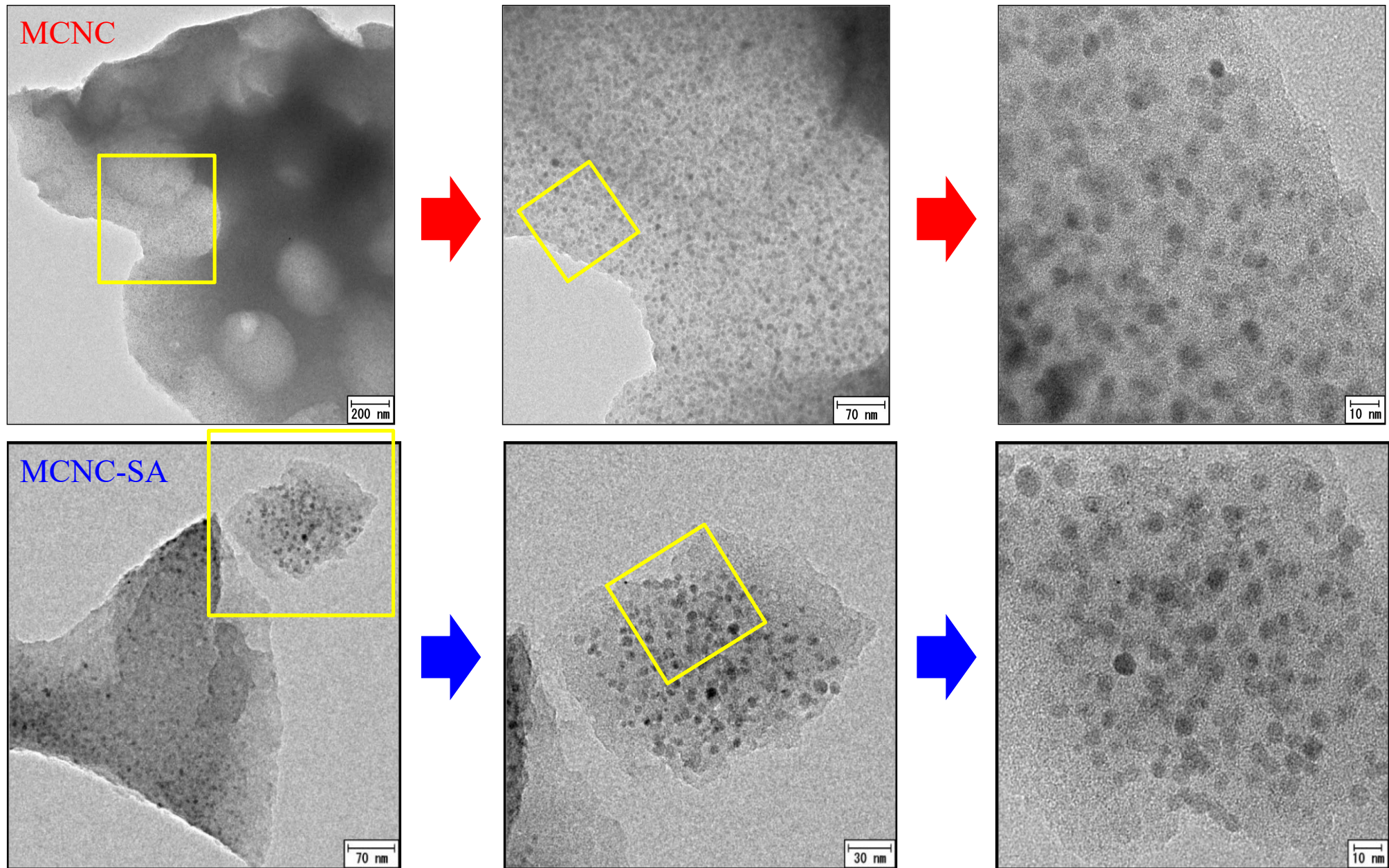
比表面積

細孔容量

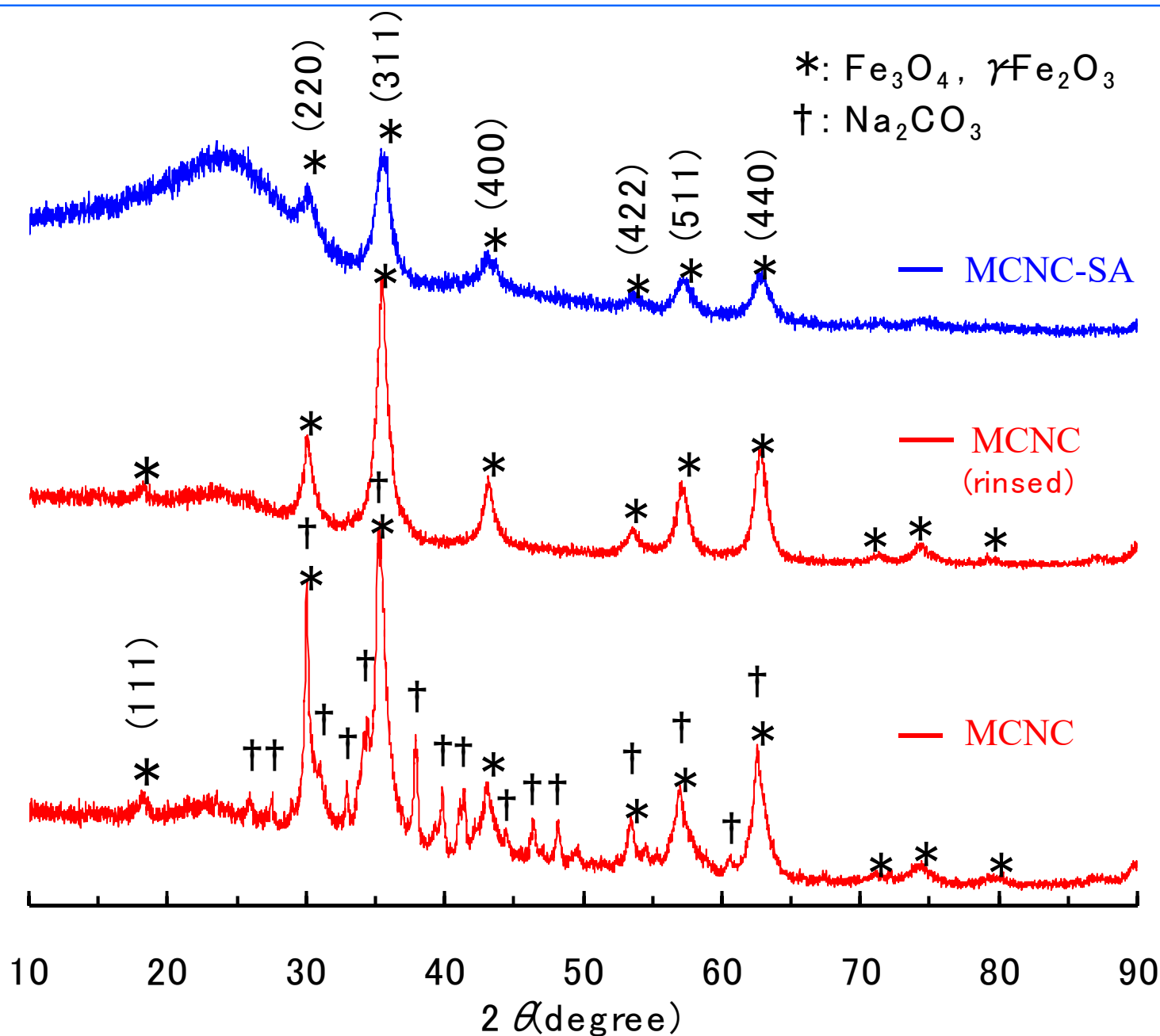
細孔径

	BET specific surface area / m ² g ⁻¹	Total pore volume / cm ³ g ⁻¹	Average pore size / nm
MCNC	100.6	0.125	4.98
MCNC-SA	65.6	0.106	6.44

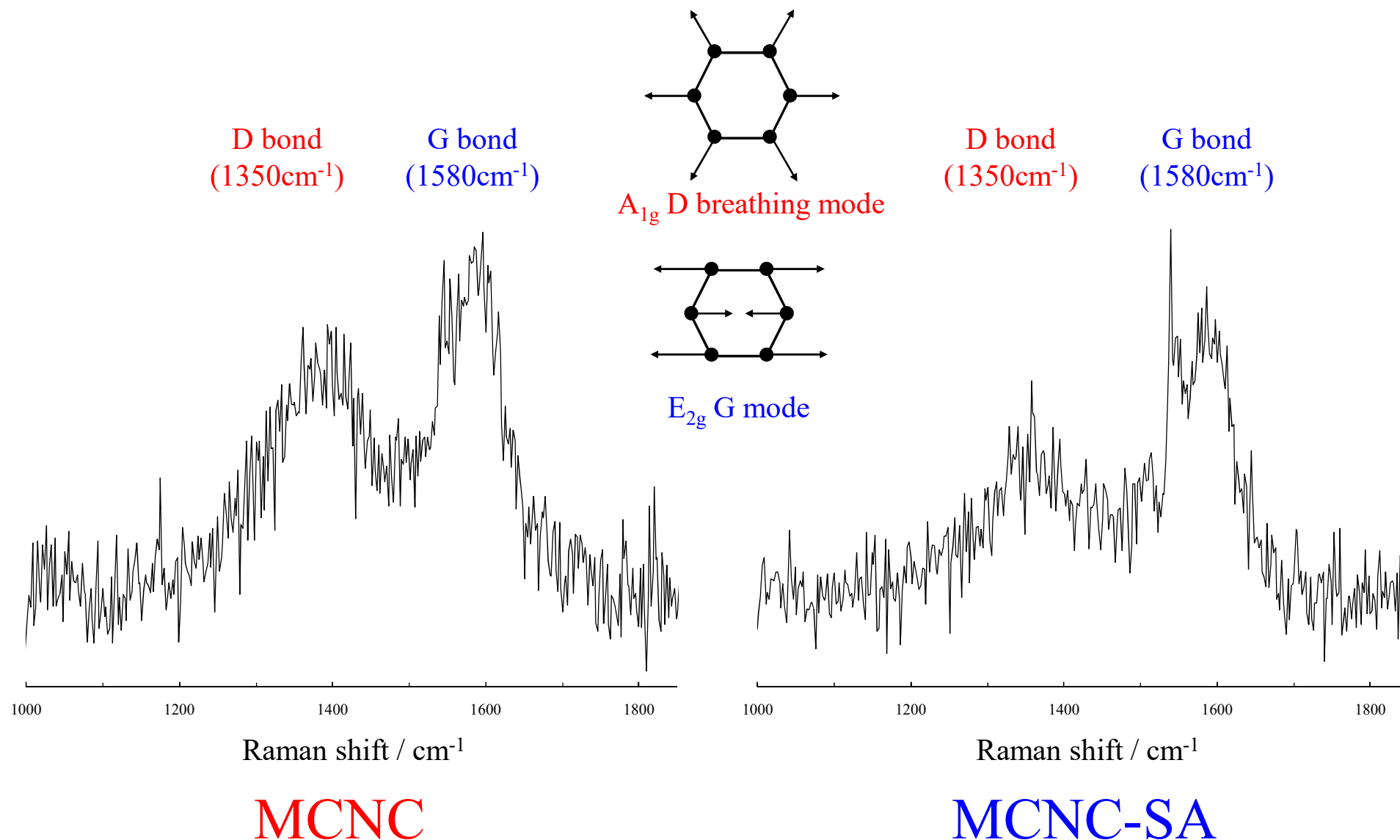
TEM



Powder XRD

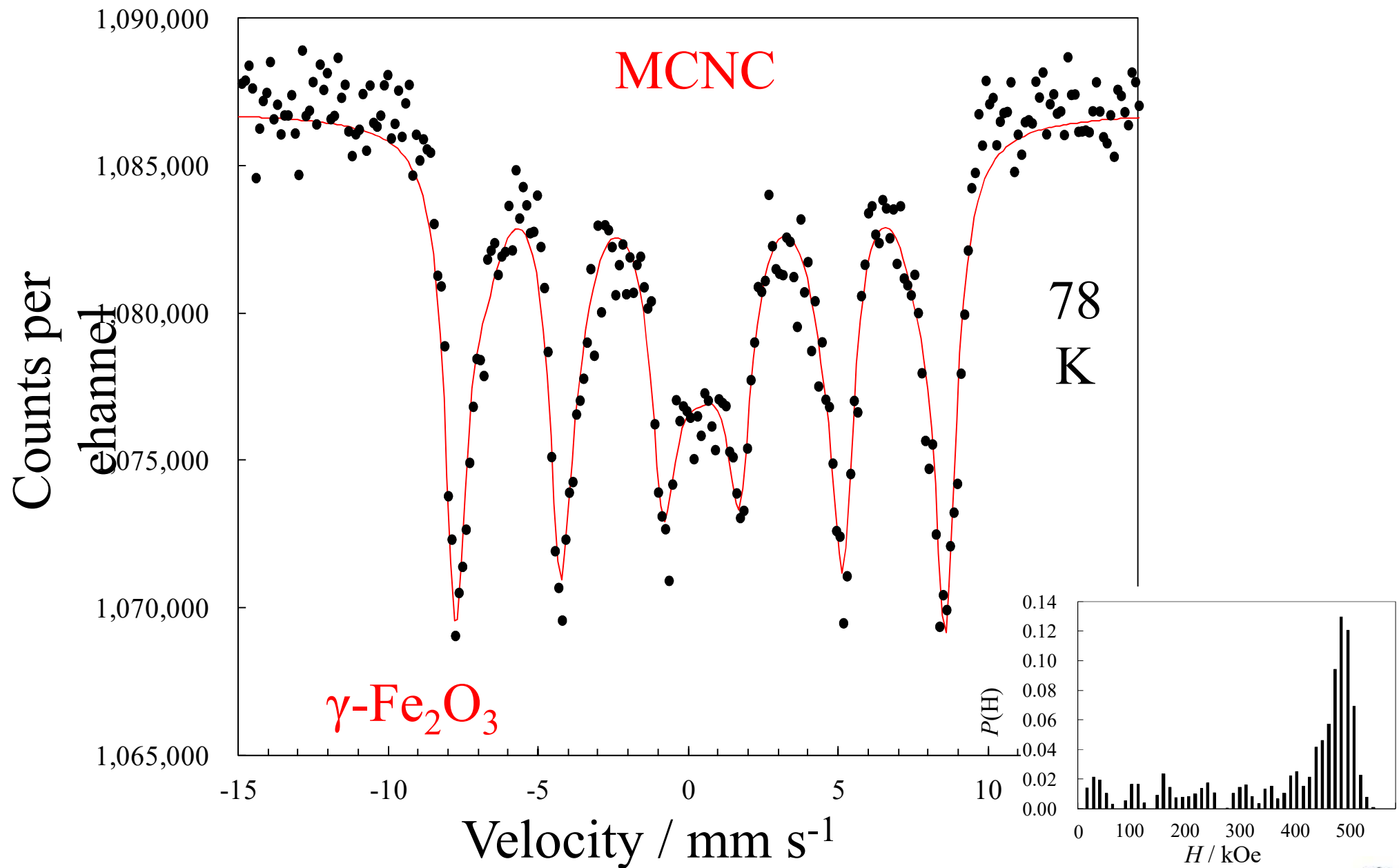


Raman spectroscopic analysis

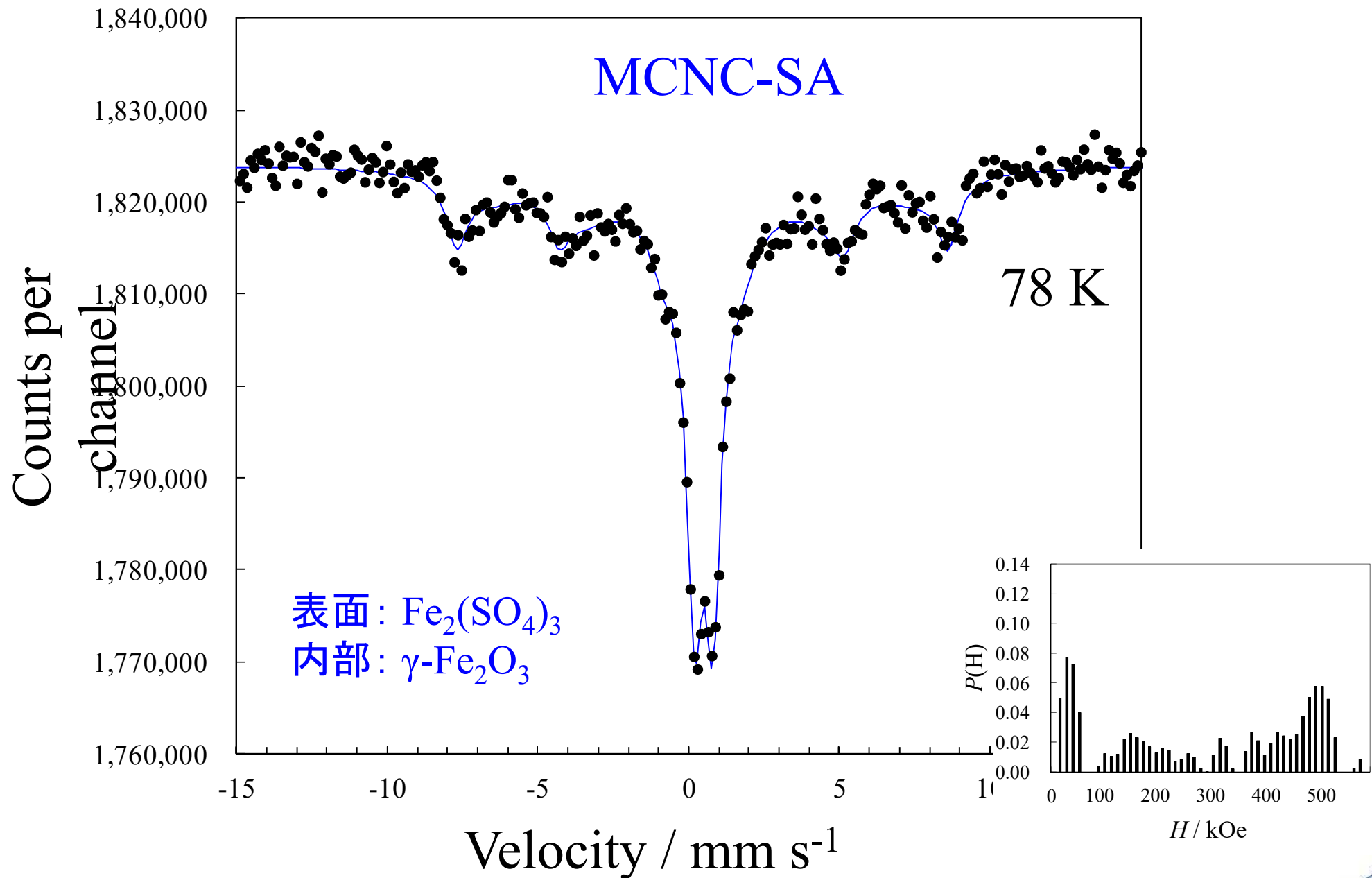


G bondに対するD bondの比が0.8 → 平均的なグラフェンシートのサイズは約60 nm

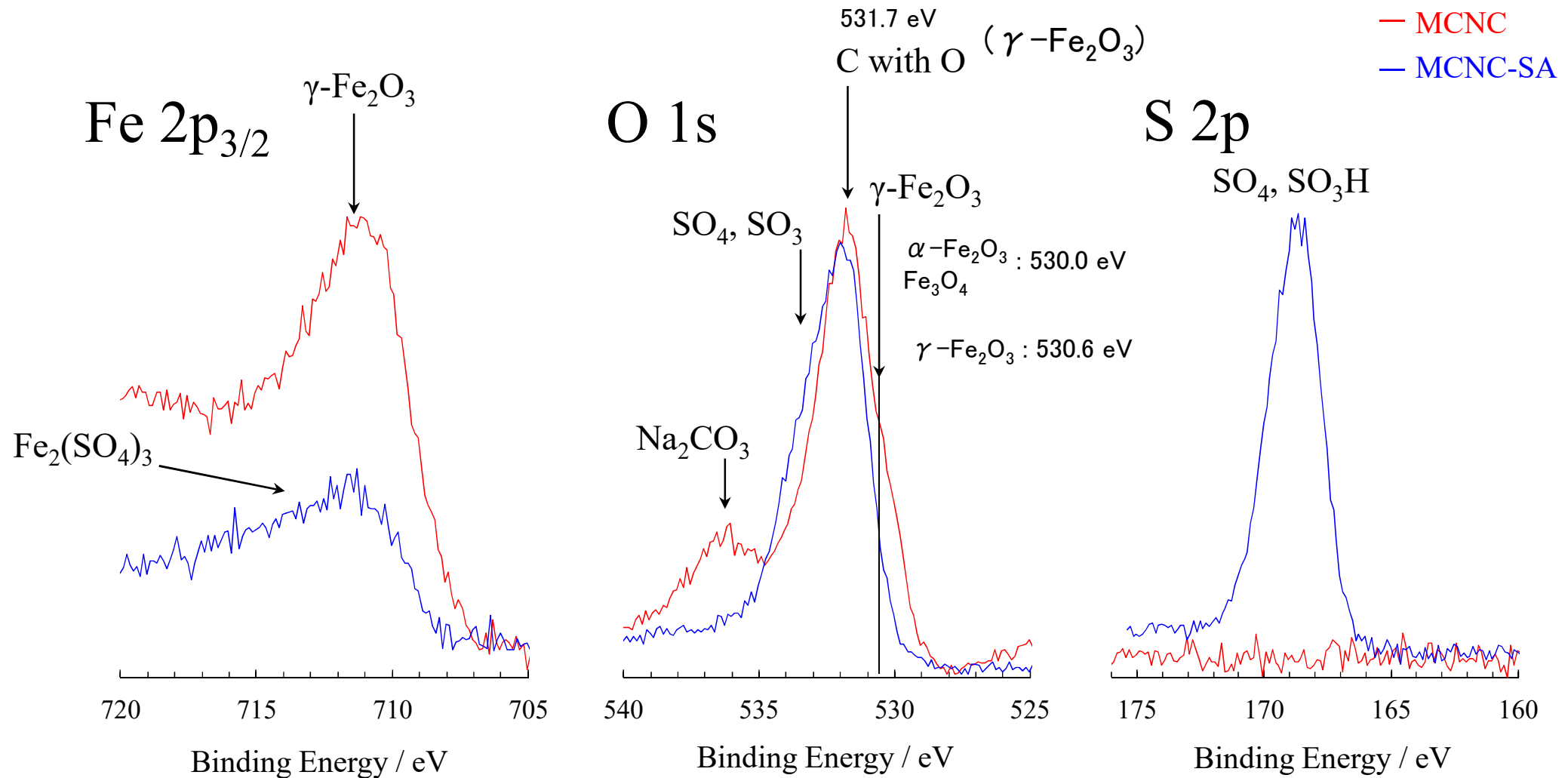
Mössbauer spectra



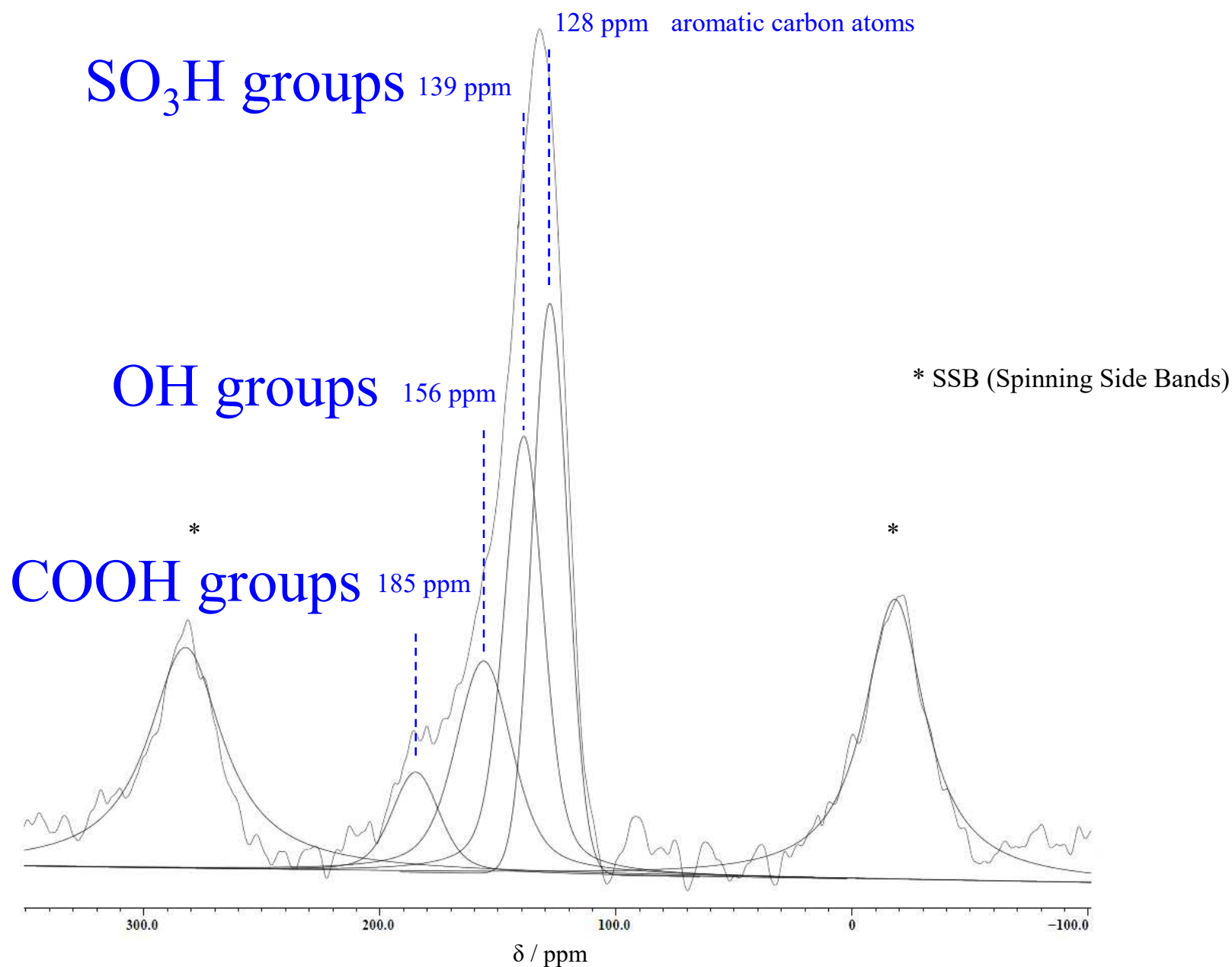
Mössbauer spectra



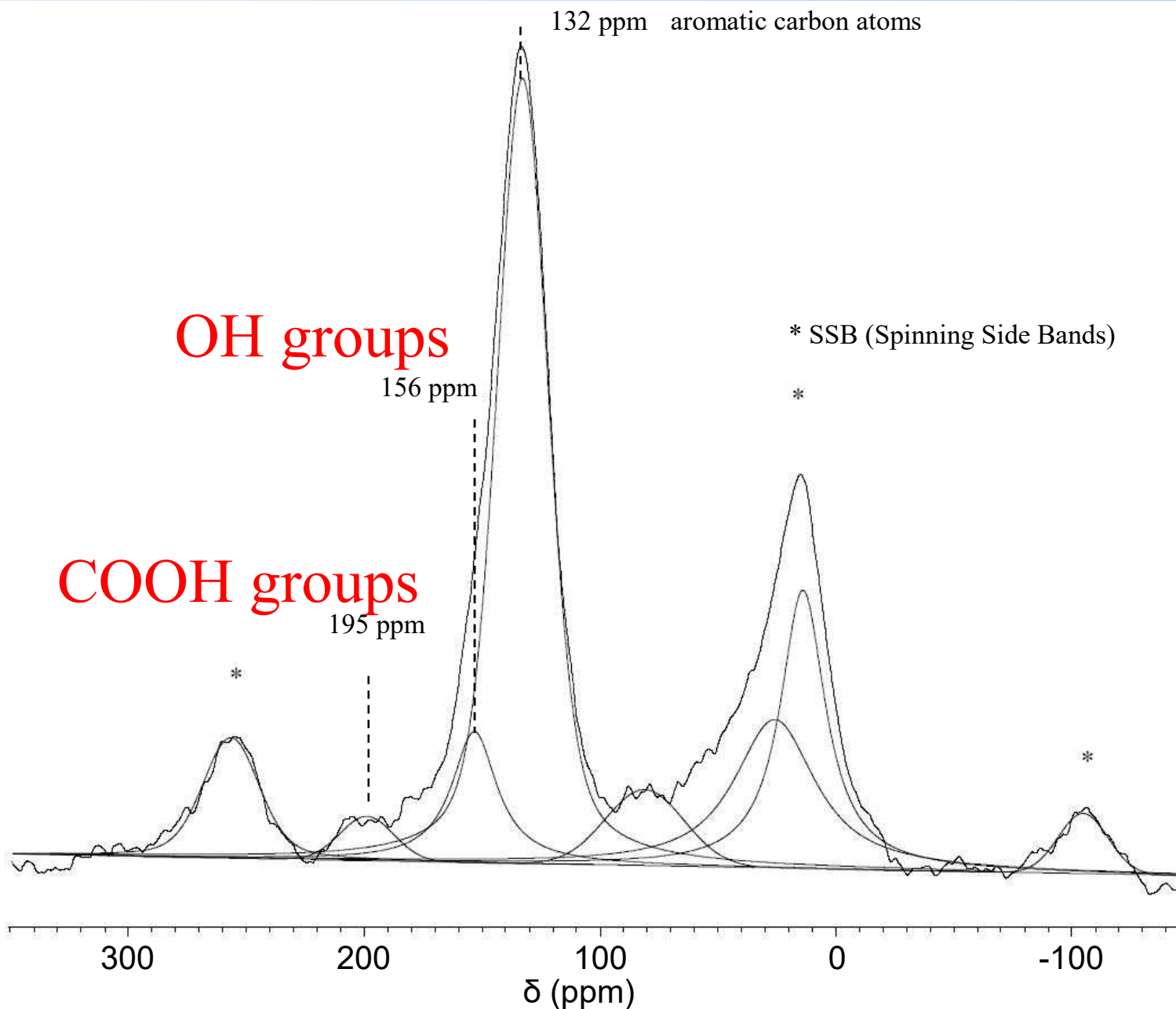
XPS



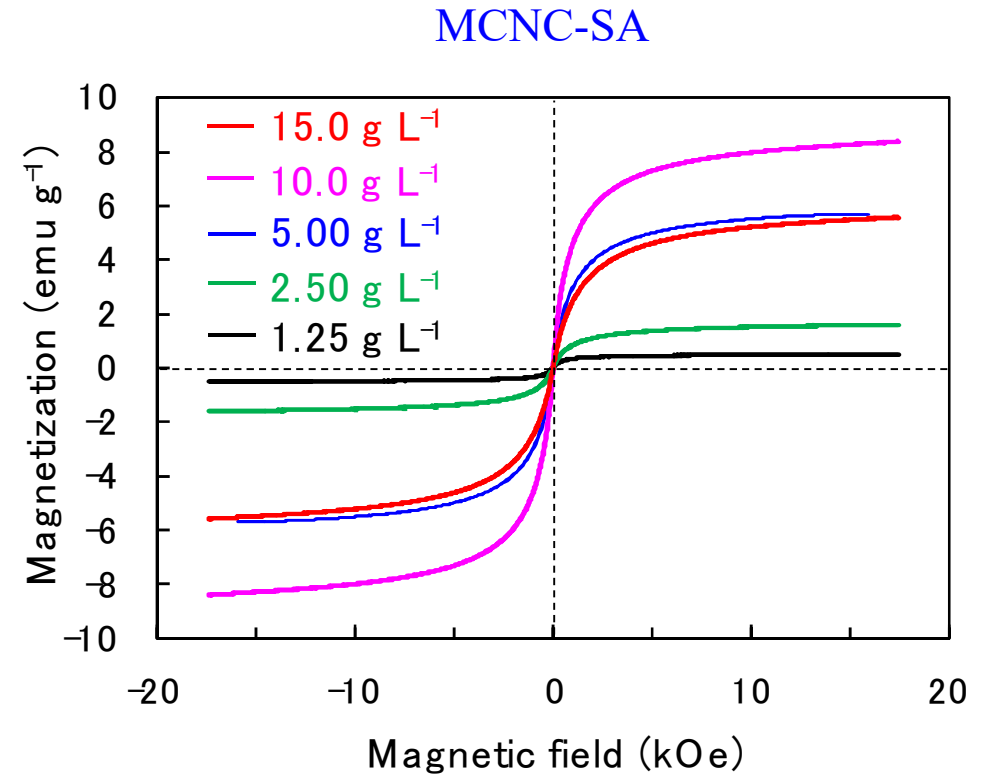
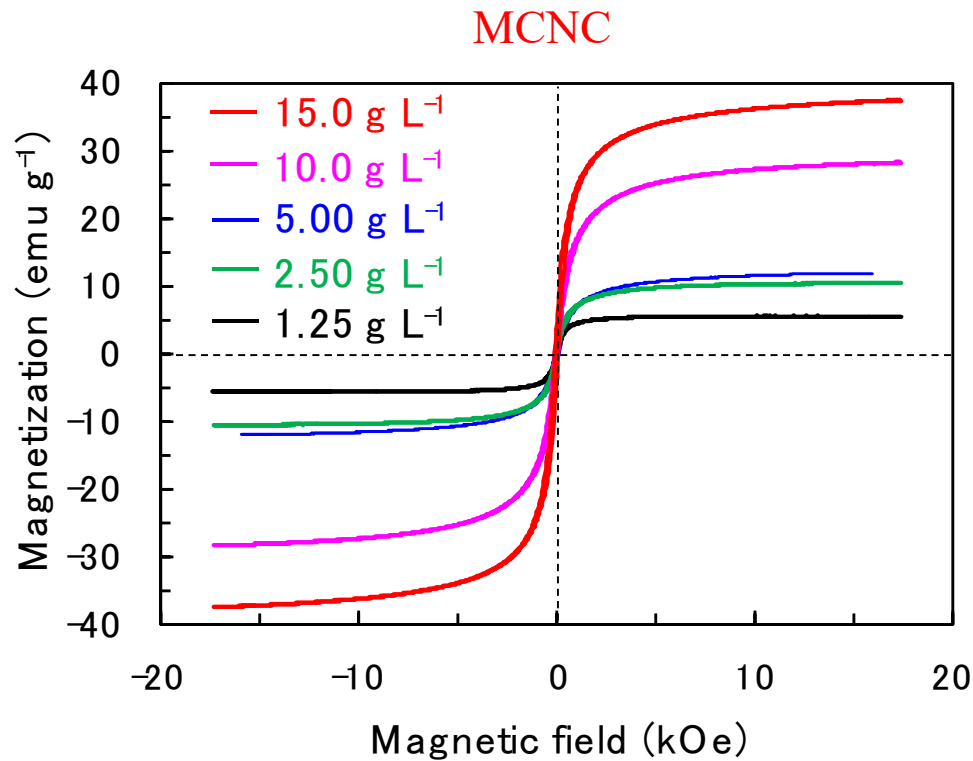
^{13}C NMR (MCNC-SA)



^{13}C NMR (MCNC)



VSM



Samples	M_r (emu g ⁻¹)	M_s (emu g ⁻¹)	H_c (Oe)	M_r / M_s
1.25 g L ⁻¹	0.80	5.56	57	0.143
2.50 g L ⁻¹	0.90	10.48	53	0.086
5.00 g L ⁻¹	1.29	11.89	111	0.109
10.0 g L ⁻¹	2.30	28.33	73	0.081
15.0 g L ⁻¹	3.56	37.51	74	0.095

Samples	M_r (emu g ⁻¹)	M_s (emu g ⁻¹)	H_c (Oe)	M_r / M_s
1.25 g L ⁻¹	0.05	0.51	42	0.089
2.50 g L ⁻¹	0.05	1.61	25	0.028
5.00 g L ⁻¹	0.17	5.70	28	0.030
10.0 g L ⁻¹	0.20	8.38	23	0.024
15.0 g L ⁻¹	0.03	5.58	9	0.006



フッ素吸着試験 (フッ化カリウム使用)

本技術に関する知的財産権

発明の名称	①炭素質複合体及びその製造方法
発明者	山口 大造
出願人	(独)国立高等専門学校機構
出願番号	特願2015-144448
公開番号	特開2017-024940
発明の名称	②フッ素吸着材及びその製造方法
発明者	山口 大造
出願人	(独)国立高等専門学校機構
出願番号	特願2014-124033
公開番号	特願2016-002517(早期審査対象出願)
登録番号	特許第5751685号

吸着試験結果

繰り返し実験

試料 #	A	B	C	D	E	G	H	J	K
KF希釈液量 (mL)	50	50	50	50	50	150	50	50	50
KF初期濃度 (mgF/L)	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.8	1.6	2.0	2.0
吸着剤重量 (g)	1.0	3.0	5.0	5.0	5.0	15.0	5.0	5.0	5.0
振とう時間 (min)	60	60	60	60	10	60	60	60	300
分析結果 (mgF/L)	4.9	2.0	1.3	1.3	1.5	1.6	0.3未満 (ND)	0.3未満 (ND)	0.3未満 (ND)
吸着率 (%)	46	78	86	86	84	84	97以上	85以上	85以上
吸着剤1kg当たりの 吸着量 ((mgF/L)/kg)	4,200	2,367	1,560	1,560	1,520	547	475	340	340

測定: JISに準拠(吸光光度法(連続流れ分析法(CFA法)))

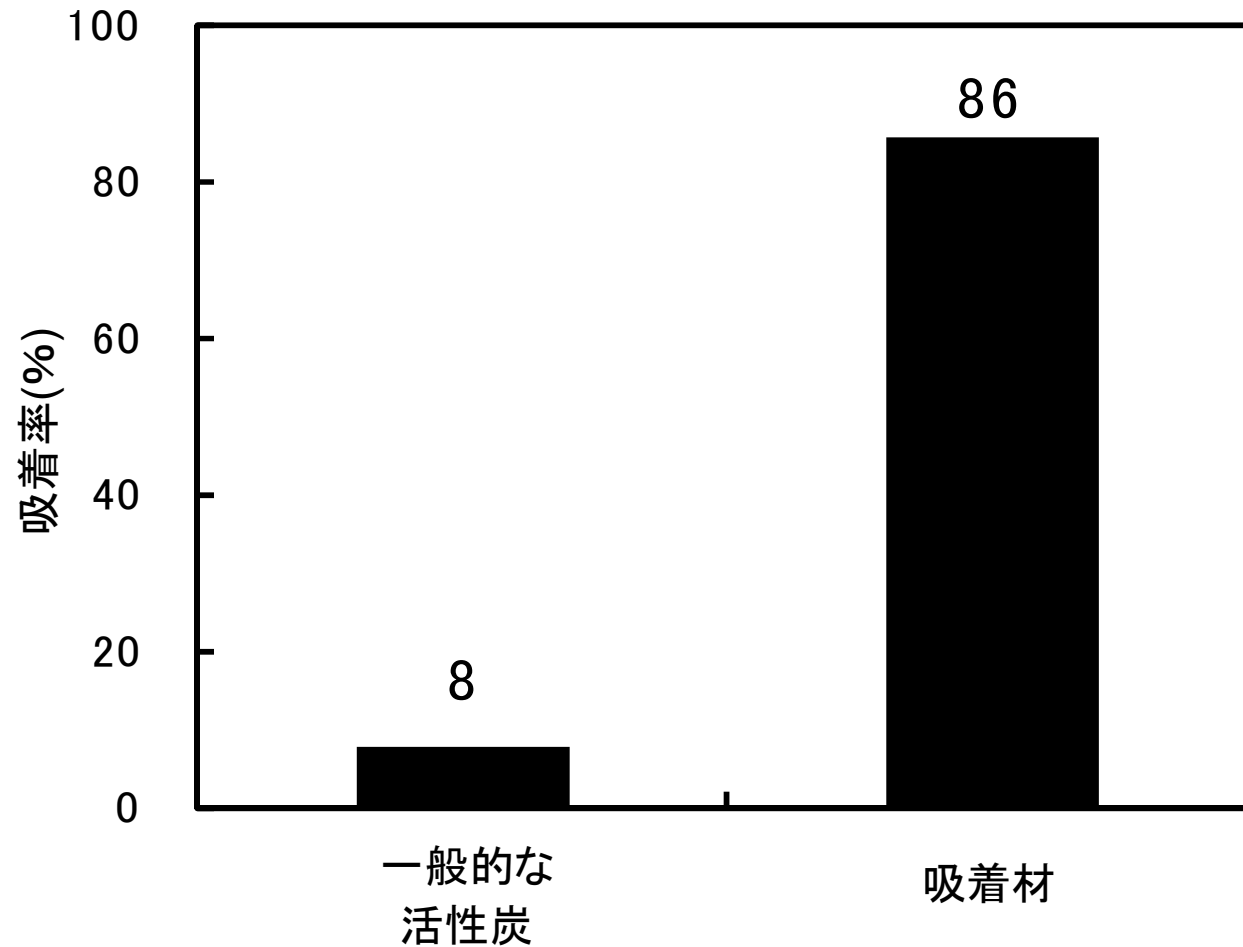
装置: BLTEC社製, Auto Analyzer3

※吸着材: 150μm以下



吸着試験結果

一般的な活性炭との比較



測定: JISに準拠(吸光光度法(連続流れ分析法(CFA法)))
装置: BLTEC社製, Auto Analyzer3

※吸着材: 150 μ m以下

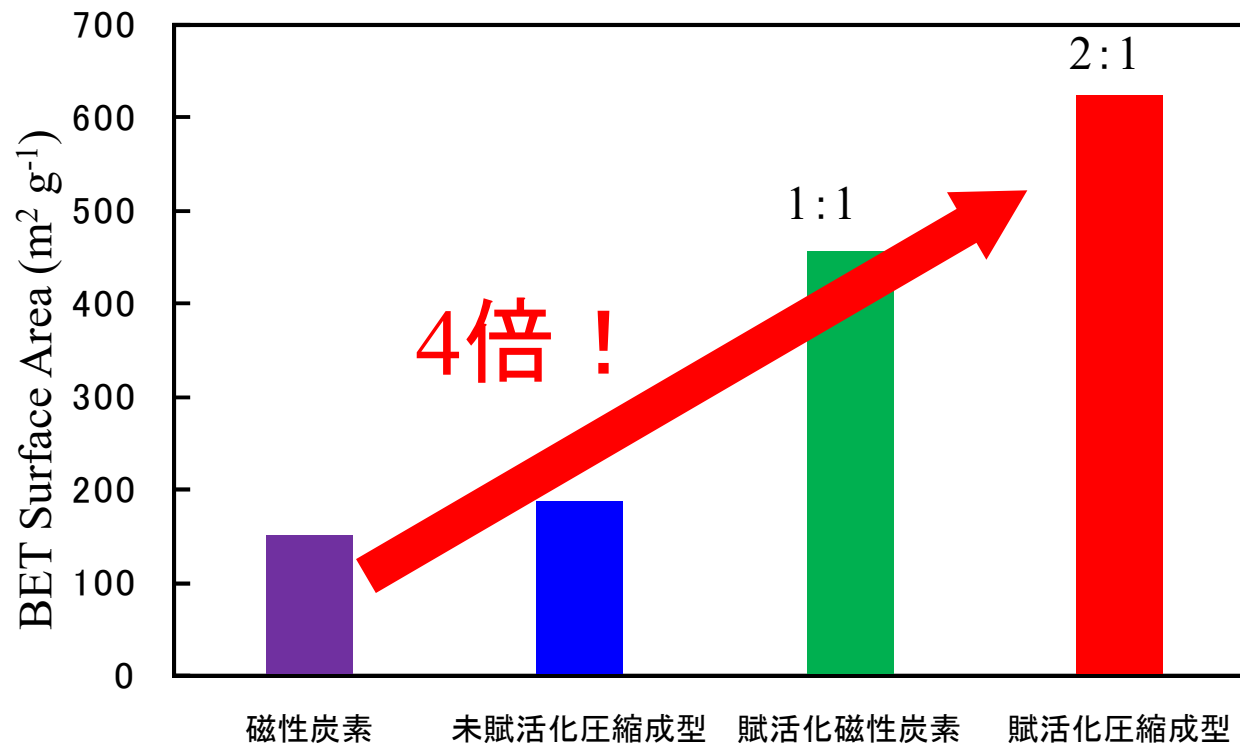
ペレット化と賦活化を 1 step で実現し高性能化に成功



N₂吸脱着法のまとめ

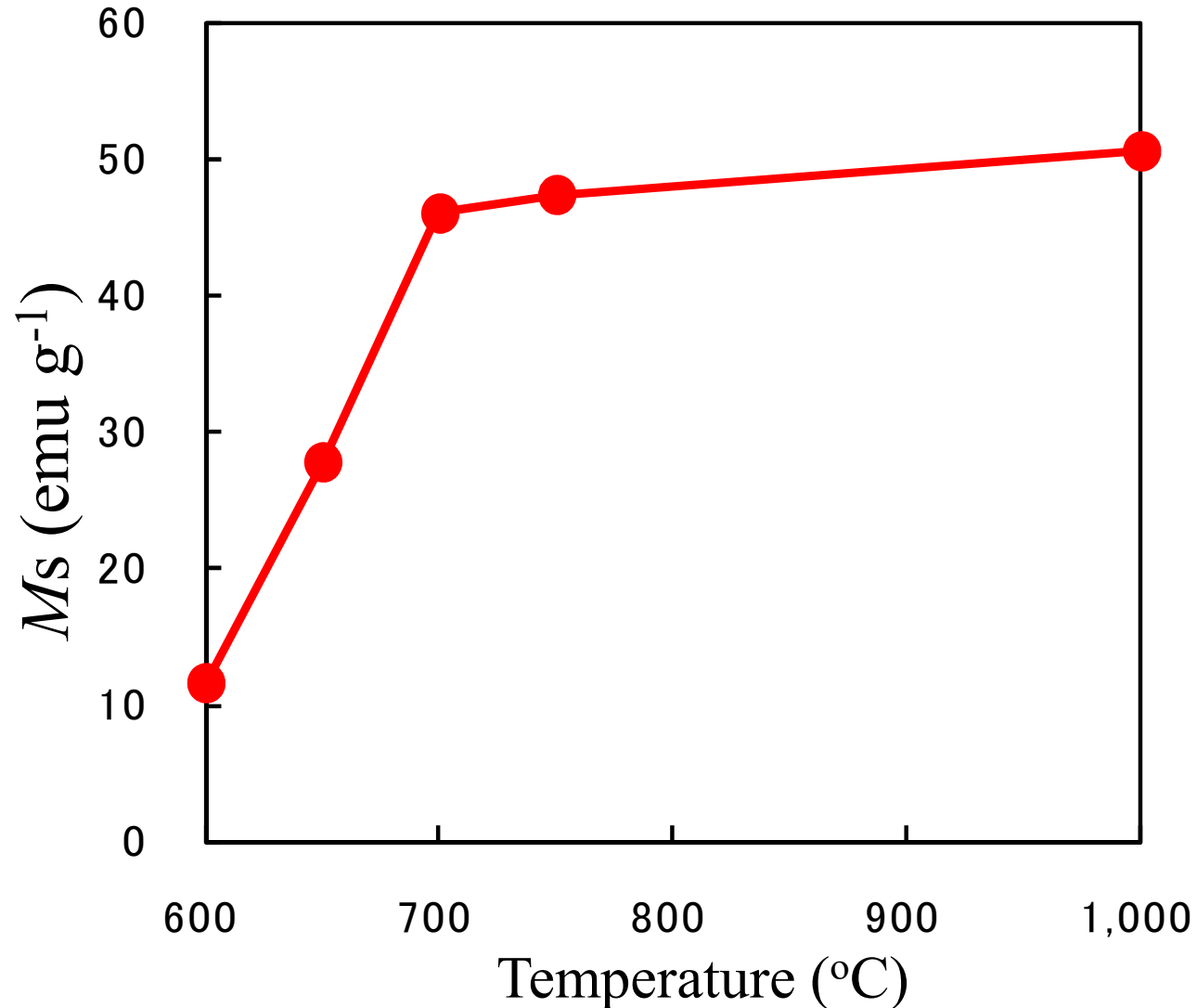
Sample	BET Surface Area (m ² g ⁻¹)	Total Pore Volume (m ³ g ⁻¹)	Average Pore Size (nm)
磁性炭素	149.91	0.111	2.97
未賦活化圧縮成型	188.46	0.349	7.41
賦活化磁性炭素	455.25	0.338	2.97
賦活化圧縮成型	623.44	0.557	3.57

1000°C処理



賦活化圧縮成型処理における飽和磁化の焼成温度依存性

飽和磁化 M_s



磁性固体酸触媒の性能 (MCNC-SA)



MCNC-SA の酸点密度

Samples ^a (with iron nitrate concentration)	- SO ₃ H (mmol g ⁻¹)	- COOH (mmol g ⁻¹)	- OH (mmol g ⁻¹)	H/C	S/C
1.25 g L ⁻¹	1.62	2.04	0.09	0.48	0.032
2.50 g L ⁻¹	1.51	1.67	0.16	0.50	0.031
5.00 g L ⁻¹	1.45	1.52	0.04	0.41	0.032
10.0 g L ⁻¹	1.38	1.75	0.01	0.43	0.032
15.0 g L ⁻¹	1.46	1.82	0.21	0.51	0.032

a) Determined by Boehm titration with elemental sulphur analysis

各種酸触媒の特徴

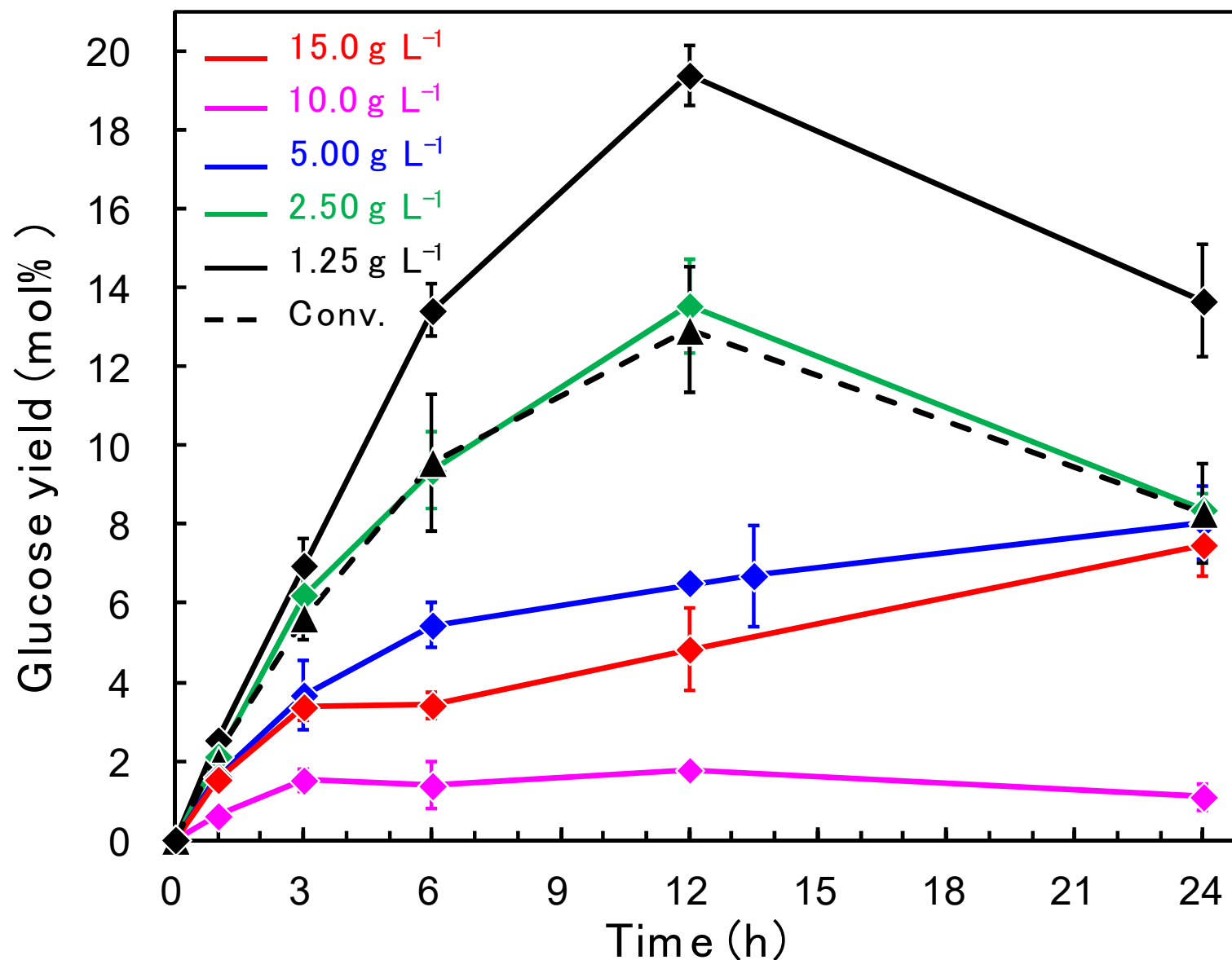
Table 1. Hydrolysis of Crystalline Cellulose by Various Acid Catalysts^a

catalyst	functional groups	density mmol g ⁻¹	maximum acidity H ₀	surface area m ² g ⁻¹	yields of hydrolysis products
H ₂ SO ₄		20.4	−11	—	glucose: 10% β-1,4 glucan: 38%
niobic acid	acidic OH	0.4	−5.6	90	—
H-mordenite	acidic OH	1.4	−5.6	480	—
Nafion	SO ₃ H	0.9	−11 to −13	<1	—
Amberlyst-15	SO ₃ H	4.8	−2.2	50	—
carbon material (CH _{0.62} O _{0.54} S _{0.05})	SO ₃ H	1.9	−8 to −11	2	glucose: 4%
	COOH	0.4	—		β-1,4 glucan: 64%
	phenolic OH	2.0	—		

^a Catalyst, 0.3 g; cellulose, 25 mg; water, 0.7 g; reaction time, 3 h.

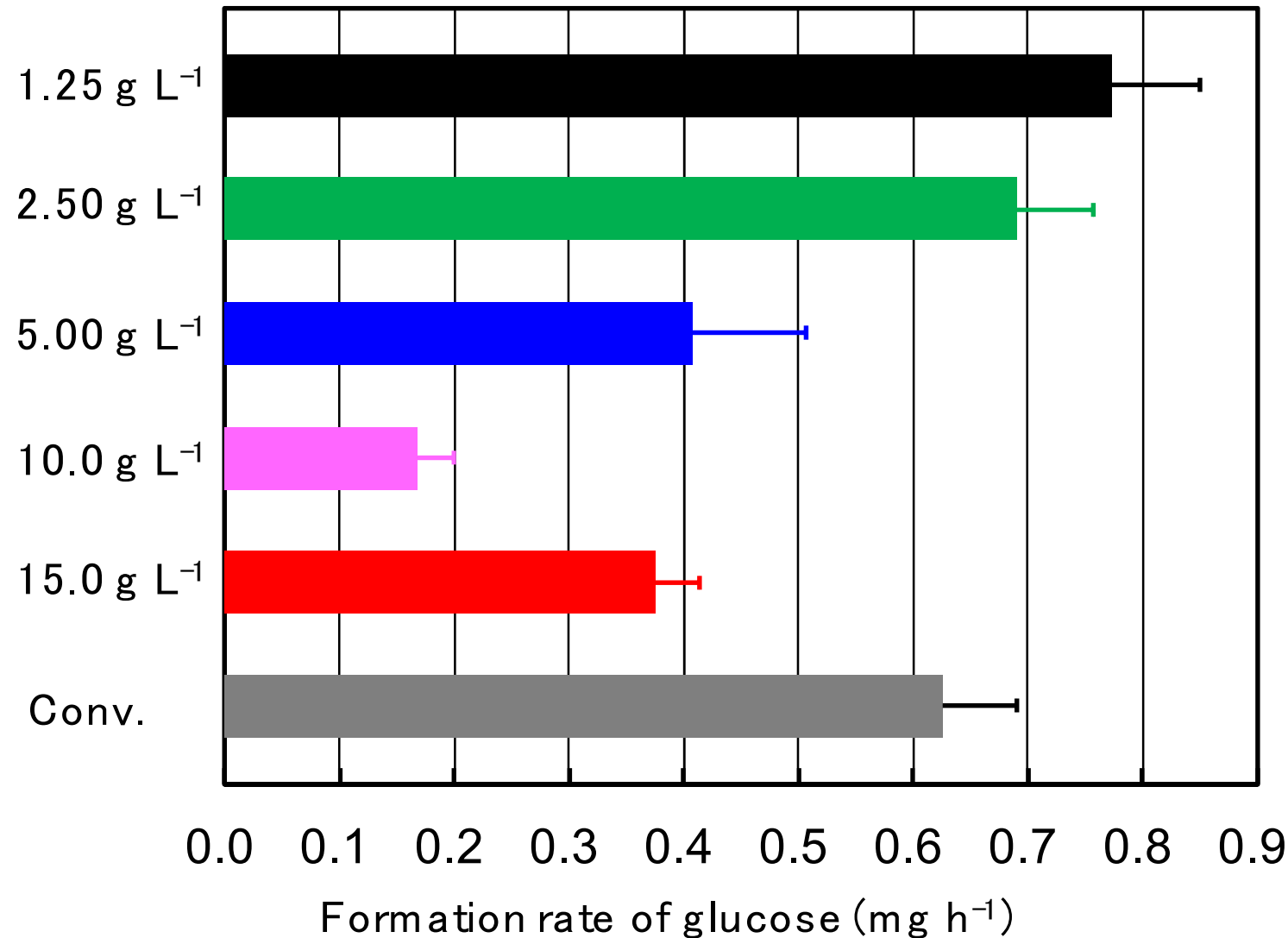
Suganuma et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12787–12793.

セルロース糖化結果



Temperature, 393 K; catalyst, 30 mg; cellulose, 30 mg; water, 0.3mL.

セルロース糖化結果



Temperature, 393 K; catalyst, 30 mg; cellulose, 30 mg; water, 0.3mL; time, 3 h.

想定される用途と企業への期待

基礎技術(達成済)

- ・ 量産製造技術 (基礎開発済)
- ・ シート化技術
- ・ 電極化技術
- ・ 繊維製造技術 など
- ・ 造粒技術
- ・ 触媒化技術

工業分野

- ・ 接着剤
- ・ 塗料
- ・ 電導紙
- ・ プラスチック
- ・ 合板材
- ・ チタンアルミ合金
- ・ 重合触媒
- ・ 電子材料(コンデンサ)
- ・ 固体高分子形燃料電池触媒
- ・ セラミック複合炭
- ・ コンクリート
- ・ 磁性半導体
- ・ カーボンファイバー代替材料
- ・ 電磁波遮蔽

医療分野

- ・ ドラッグデリバリー
- ・ 磁気共鳴画像診断法における造影剤
- ・ 酸触媒の殺菌作用

環境分野

- ・ 水質浄化技術
- ・ 家畜糞尿処理技術
- ・ 酸触媒の殺菌作用
- ・ 重金属(セシウム等)吸着除去
- ・ レアメタルリサイクル
- ・ CO₂低減(固定化)

農業分野

- ・ 土壌改良材
- ・ 水耕栽培アレロパシー除去技術
- ・ 温室栽培のアレロパシー除去技術
- ・ 酸触媒の殺菌作用
- ・ 肥料担体

バイオエネルギー分野

- ・ 酸触媒として糖化技術

これらの技術を持つ企業様との
共同研究を希望！

お問い合わせ先

津山工業高等専門学校 総合理工学科

准教授 山口 大造（やまぐち だいぞう）

TEL/FAX 0868-24-8255

e-mail tnt_yama@tsuyama-ct.ac.jp

同 学術・社会連携推進係

三嶋、竹中

TEL : 0868-24-8217、FAX : 0868-24-8406

e-mail rennkei@tsuyama-ct.ac.jp