

2023年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】超臨界 CO₂ により活性炭細孔内に含浸された有機物の吸着状態分析

【整理番号】TK23-022

【代表機関】東北大学

【調査研究代表者(氏名)】中安 祐太

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

物質・材料研究機構	永村直佳	主任研究員
高エネルギー加速器研究機構	小澤健一	准教授
筑波大学	武安光太郎	助教

【TIA 外連携機関】

【報告書作成者】中安祐太

【報告書作成年月日】2024 年 4 月 22 日

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

キノン類の超臨界含浸されたサンプルを作製した上で、KEK にて放射光測定を行った。結果として、これまで KEK の利用実績が無かった研究代表者と所属学生が放射光測定を習得し、今後の研究遂行が容易になった。さらに、東北大、NIMS、筑波大、KEK との連携もでき、その他の課題での研究連携も可能となった。さらに、この活動を基に基盤 B 課題にも採択された。

【調査研究内容(実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果)】

作成した液体含浸サンプル(L-CHL_AC_30%、L-CHL_AC_10%)、および超臨界含浸サンプル(sc-CHL_AC_9.5%、sc-CHL_AC_32%)について X 線吸収微細構造(XAFS)の測定と X 線光電子分光(XPS)を行うことによって AC 内に含浸された CHL についての界面における吸着状態や結合状態について明らかにすることを目的とした。

XAFS において、BL-7A では、X 線の測定エネルギー範囲が C K-edge が 280-320 eV で、O K-edge が 524-544 eV で測定を行った。その後、BL-13B においても同様のエネルギー範囲で測定を行った。スペクトルは全電子収量法で得た。測定の際、サンプルを測定ホルダーにつけるときのには導電性銅テープを用いて貼り付けた。

XPS では、0-1400 eV の範囲で試料の Survey スペクトルを測定した。また、AC については C1s と O1s の narrow スペクトルを、CHL と L-CHL_AC と sc-CHL_AC については C1s と O1s、C12p の narrow スペクトルをそれぞれ調査した。測定試料はサンプル測定ホルダー上のインジウム箔に貼り付けた。

BL-7A で得られた電子収量 NEXAFS スペクトルでは、C K-edge において 284-288

eV の範囲で L-CHL_AC_10%、L-CHL_AC_30%、sc-CHL_AC_9.5%、sc-CHL_AC_32%において CHL 由来のピークが観測された。また、O K-edge においても 527-544 eV の範囲でピークが観測された。BL-7A で観測されたこれらのピークをさらにエネルギー分解能が高い BL-13B で測定を行った。結果として、C K-edge の 284-286 eV で観測されたピークは CHL の芳香環由来の $C1s \rightarrow \pi^*$ 遷移ピークに帰属された。また、sc-CHL_AC_32%においてこのピークのトップが液体含浸サンプルと比べて高エネルギー側にシフトした。これは CHL の $C1s$ 軌道あるいは π^* 軌道のエネルギー準位が変化していることを示しており、高エネルギー側にシフトしていることから CHL の酸化数が δ^+ になるような結合等の存在を示唆している。また、O K-edge については 528-534 eV において CHL の $C=O$ 結合由来の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移ピークが、535-537 eV において O-CH、O-H 結合の $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移ピークが、540-541 eV において $C-O$ 結合の $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移ピークがそれぞれ観測された。こちらにおいても $C=O$ 結合由来のピークトップがシフトしていることからエネルギー準位の変化が確認された。

XPS 分析における Survey スペクトルの結果から、200 eV 付近で $C12p$ スペクトルが、285 eV 付近で $C1s$ スペクトルが、530 eV 付近で $O1s$ スペクトルが確認された。 $C1s$ スペクトルにおいて $C=C$ 結合のピークにシフトは確認できなかった。このことから、前述した XAFS の結果において CHL 芳香環由来の $C1s \rightarrow \pi^*$ 遷移ピークが高エネルギー側にシフトしたのは $1s$ 軌道ではなく π^* 軌道のエネルギー準位が高くなったことに起因することが明らかとなった。ここで π^* 軌道のエネルギー準位が高くなったのは CHL と AC の間に結合が新たに形成されることで π 軌道が安定化してエネルギー準位が低くなることに起因する。

また、 $C12p$ スペクトルにおいてすべての測定試料において有機塩化物由来の $C12p_{3/2}$ ピークと $C12p_{1/2}$ ピークが確認された。これらのピークは、L-CHL_AC_10%、L-CHL_AC_30%、sc-CHL_AC_32%において CHL 単体よりも高エネルギー側にシフトした。それに加えて含浸サンプルでは特に sc-CHL_AC_32%において 198 eV 付近で無機塩化物由来の $C12p_{3/2}$ ピークが確認された。この無機塩化物由来の $C12p_{3/2}$ ピークは CHL 単体では確認されなかったピークであるため含浸サンプルにおいて新しく CHL と AC の間に形成された結合をあらわしている。ここで、有機塩化物由来の $C12p_{3/2}$ ピークと $C12p_{1/2}$ ピークが高エネルギー側にシフトしていることから結合を形成する際に電子を提供しているのは Cl である。Cl が電子を AC の C に提供することで Cl の酸化数がわずかに増加して結合が生じていると考える。

以上より新しく形成された結合は AC の C と CHL の Cl による C-Cl 結合であることが予測された。

【今後の活動予定】

本研究成果を基に、科研費基盤 B「超臨界含浸法により作製された有機物担持ポラスカーボン電極の特性評価」に申請し採択された。今後は、炭素や酸素だけではなく、塩素や硫黄の K-edge の XAFS 測定も行い、吸着・結合状態を明らかにしていく。

【SDGs17 目標について、調査研究成果について、貢献ができると思われる項目があれば、最大3つまで☑をご記載下さい。】

研究成果に関連する SDGs 目標がある。

関連する SDGs 目標は無い

1 <input type="checkbox"/> 貧困をなくそう	2 <input type="checkbox"/> 飢餓をゼロに
3 <input type="checkbox"/> すべての人に健康と福祉	4 <input type="checkbox"/> 質の高い教育をみんなに
5 <input type="checkbox"/> ジェンダー平等を実現しよう	6 <input type="checkbox"/> 安全な水とトイレを世界中に
7 <input checked="" type="checkbox"/> エネルギーをみんなに、そしてクリーンに	8 <input type="checkbox"/> 働きがいも経済成長も
9 <input type="checkbox"/> 産業と技術革新の基盤を作ろう	10 <input type="checkbox"/> 人や国の不平等をなくそう
11 <input type="checkbox"/> 住み続けられるまちづくりを	12 <input checked="" type="checkbox"/> つくる責任、つかう責任
13 <input type="checkbox"/> 気候変動に具体的な対策を	14 <input type="checkbox"/> 海の豊かさを守ろう
15 <input type="checkbox"/> 陸の豊かさを守ろう	16 <input type="checkbox"/> 平和と公正をすべての人に
17 <input type="checkbox"/> パートナリーシップで目標を達成しよう	

以上