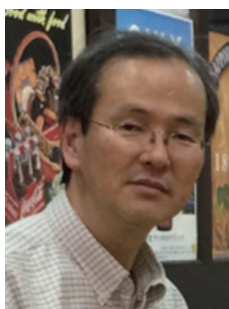


マイクロ波プラズマ CVD 法によるバイオマス为原料としたナノカーボンの合成

法政大学 生命科学部 緒方 啓典

信州大学 カーボン科学研究所 王 志朋, 森本 信吾, 橋本 佳男



(左から) 法政大学 生命科学部 緒方 啓典, 信州大学 カーボン科学研究所 王 志朋, 森本 信吾, 橋本 佳男



1. 緒言

農業および林業未利用物など生物系廃棄物はその量が年間数百万トンに上る。一方、これらの材料を付加価値の高い材料に転換する技術について、近年、環境そして工業の両面から注目され始めている [1][2]。従来、生物系廃棄物は低レベル構造材（稲わら）、肥料（もみ殻、草）、キノコ栽培用培地（コーヒー抽出残渣）、燃料（わら）などとして使われてきたが、こういった使い方では量においても質においても十分ではない。また、未利用材を焼却処分（野焼きなど）した場合には、温暖化ガスの放出、PM2.5（微粒子）、スモッグ、酸性雨などとして環境問題のもとにもなっている [3]。そこで最近の技術および加工法を用いて、生物系廃棄物の中から有用物を選択的に抽出、高付加価値の機能性材料を合成することは現代の重要な課題である。

今までに生化学的または熱化学的（マイクロ波加熱・分解）手法により生物系廃棄物の処理が行われている。生化学的処理ではバクテリア、酵母などの微生物を添加して化学薬品、燃料、ガスなどの有用物を引き出すのに使われている [4]。熱化学的処理には目的物を得るためのガス化、熱分解、熱改質、水熱処理などが含まれているが、中程度の反応温度での化学変化技術である [5]。これらの技術の一つである熱処理は生物系廃棄物をアルゴンガスまたは窒素ガス中で 500～1000℃に加熱してガス（水素、メタン、一酸化炭素、炭酸ガスなど）また

は熱分解油（液状有機化合物と水）さらには木炭（炭化物）を得るものであり、生成物の量と組成は処理温度と保持時間によって異なる [6]。一方、この熱分解法に比べてマイクロ誘電加熱は低温（150～300℃）での処理が可能で、簡単な処理で生物系廃棄物から高品位のガス、油、炭化物を得ることができるため注目されている [7]。これらの反応生成物の中で炭化物は物理的（CO₂、水蒸気、空気酸化など）または化学的（NaOH、KOH、K₂CO₃、ZnCl₂、H₃PO₄ など）賦活処理を行うことにより活性炭に転換され、触媒担持体、吸着材、電池、キャパシタ用の材料として広く使われている [8]。

最近ではゴムの木を炭素含有系ガスを含まない雰囲気下、マイクロ波誘電加熱法で 500℃に加熱することでカーボンナノチューブ（CNT）を得たとの報告がある [9]。CNT が合成されるメカニズムをマイクロ波で誘電加熱された生物系材料から発生する揮発性ガスを炭素源として、基材としての木炭、触媒としての木炭中の鉱物微粒子が相互作用することにより CNT が生成するとしている。我々のグループでも以前にカプトンポリイミドを炭素非含有雰囲気下でマイクロ波誘電加熱した際に 1～5 層のグラフェンの集合体であるカーボンナノシートができることを報告している [10]。ここでは炭素化されたポリイミドからマイクロ波プラズマ照射により気相に引き出された炭素が基材上に再析出することによりカーボンナノシートが生成するとしている。これらの報告は、マイクロ波技術を応用することにより生物系廃棄物を高付加価値なカーボンナノ材料（ナノカーボン）に転換することが可

能であることを示しているが、今のところ CNT、カーボンナノシート（CNS）以外の報告例はない。

そこで、このレポートではマイクロ波プラズマ照射法（MPI）を用いて生物系廃棄物である籾殻およびコーヒー抽出残渣物から CNT、CNS 以外の有用ナノカーボンの合成に挑戦した結果を報告する。籾殻およびコーヒー抽出残渣物の主成分は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンであり、本研究の手法は自然界に最も多く存在する植物系バイオマスに適応することが可能である。生成した試料を分析した結果、生物系廃棄物の種に関係なくグラフェンナノシート（GNS）、CNT、グラフェン化した CNT（g-CNT）が主たる生成物であることが分かった。2～5 層のグラフェンで構成された GNS は大量のグラファイトエッジを持っている。CNT は直径 50～200nm で長さ数百 μm である。g-CNT は CNT を数層のグラフェンで繋げた特徴ある構造であり、GNS の構造に似ていることが分かった。



2. 実験の詳細

本実験では 100℃ で 6 時間乾燥した二種類の生物系廃棄物（籾殻、コーヒー抽出かす）を使用した。図 1 に実験装置の概略を示す。生物系廃棄物は小型のミルで粉碎し、ニッケル薄板（厚み 20 μm ）製のボートに入れたうえでプラズマ照射位置にセットした。マイクロ波は試料がセットされた石英管に対して直角に矩形導波管で導かれプラズマ化できるように位相調整を行った。試料の温度は投入するマイクロ波の強さで調整し、温度はニッケル薄板の裏側に熱電対を直接接触させて測定した。プラズマ照射前に全体を 300mTorr（40Pa）まで真空排気したあと水素とアルゴンの混合ガスを注入した。プラズマ照射後の試料周辺を観察するとマイクロ波入り口側

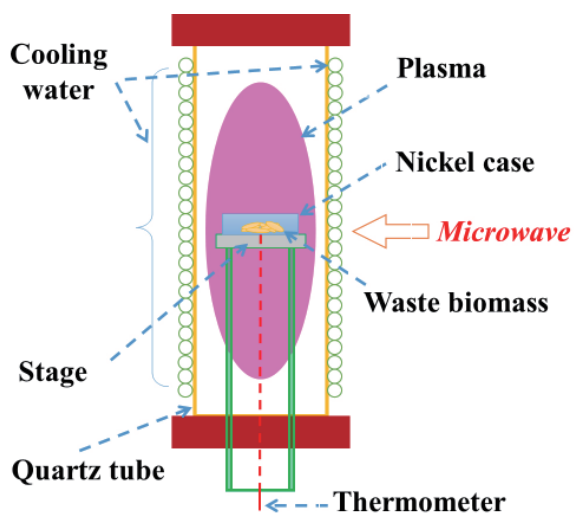


図 1 生物廃棄物からのナノカーボン製造装置の概略図

のニッケル薄板は黒い析出物で覆われていた。析出物を SEM（SU-8000/8200）、TEM（JEOL-2100F）、および顕微ラマン分光装置（Renishaw in via spectroscopy）を用いて分析した。



3. 結果と考察

最初に籾殻を原料として最高温度 640℃ でマイクロ波プラズマ処理時にニッケル薄板上に析出した黒い附着物を分析した結果を示す。SEM 観察によると黒色物は球状または繊維状の構造をしたものが共存していた。拡大観察すると図 2 に示すように球状物は多くのうねったエッジを持つ薄いシート（図 2a）でできているが、繊維状のものは図 2b, c に示す二種類が観察された。以下に示す TEM 観察によりシート状物は GNS（図 2a）、繊維状物はグラフェンの付着の程度に差はあるが CNT（図 2b）であることが分かった。グラフェンの付いた CNT は Parker らが報告しているものとよく類似しており、グラフェン化 CNT（g-CNT 図 2c）と称する。1 枚の GNS の厚みは 1nm 以下であった。グラフェンの付いていない CNT の直径は 50～200nm であった。

図 3 に籾殻から得られた代表的な GNS、CNT、g-CNT の TEM 像を示す。図 3a-b に示すように GNS は炭素 2-5 原子層で密につながれたシートが積まれた構造になっている。その厚みは固体炭素から MPI を用いて合成されたシート状物質 [11] と類似している。炭素面の面間距離は約 0.345nm で黒鉛（002）の面間距離に相当している。TEM 観察の結果によると CNT にはタケノコ状、イバラ状、パイプ状をしており、構造の差は CNT 成長の起点になった薄板表面のニッケル微粒子によるものと推定される。図 3c では直径 150nm パイプ状の CNT を示している。壁の厚さは 19～28nm であり、黒鉛面は CNT の長軸方向を向いている。図 3d の高分解能 TEM 像より面間隔は約 0.345nm であり、同じ製法で得られる CNS と同じであることが分かる。GNS が CNT 表面に生成しているものが g-CNT である。図 3e-f によると g-CNT に含まれるグラフェンと CNT は籾殻から合成されるグラフェンと CNT と似ていることがわかる。さらに、TEM 観察の結果より、籾殻から合成されたいずれのナノカーボンも高い結晶性を持つことがわかる。

さらに、ラマン分光法により籾殻から得られた上記 3 種のナノカーボンの微細構造解析及び結晶性評価を行った結果を図 4 に示す。図 4a より籾殻から得られたナノカーボン（GNS）のラマンスペクトルには主として 3 つの強いピーク（D、G、2D バンド）の他に G バンドの近くに弱いショルダー状の D' バンドがあることが分かる。D（1340 cm^{-1} ）バンドおよび、D'（1615 cm^{-1} ）バンドはそれぞれ黒鉛構造において欠陥および不純物に起因するものである。G（1580 cm^{-1} ）バンドは規則性黒鉛の面内伸

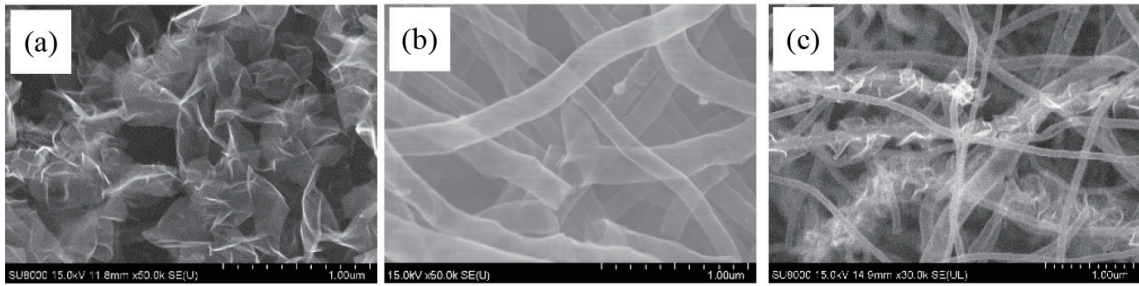


図2 籾殻からプラズマ法により合成されたナノカーボンのSEM像。
 (a) グラフェン様のもの、(b) CNT 様のもの、(c) グラフェン化CNT。

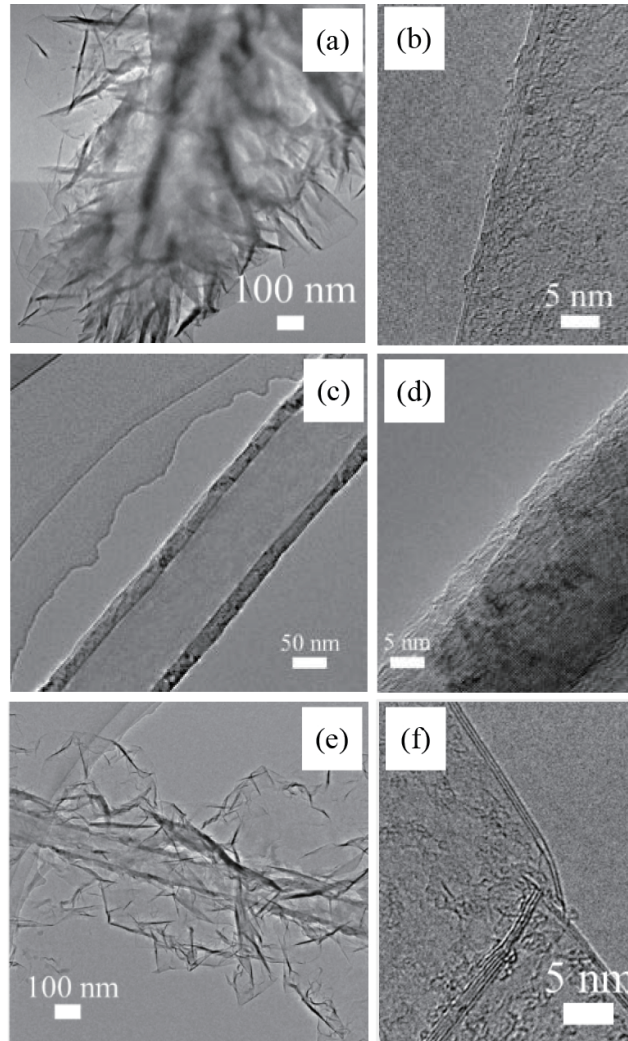


図3 籾殻から得られた代表的なナノカーボンのTEM像。
 (a, b) グラフェン様のもの、(c, d) CNT 様のもの、(e, f) グラフェン化CNT。

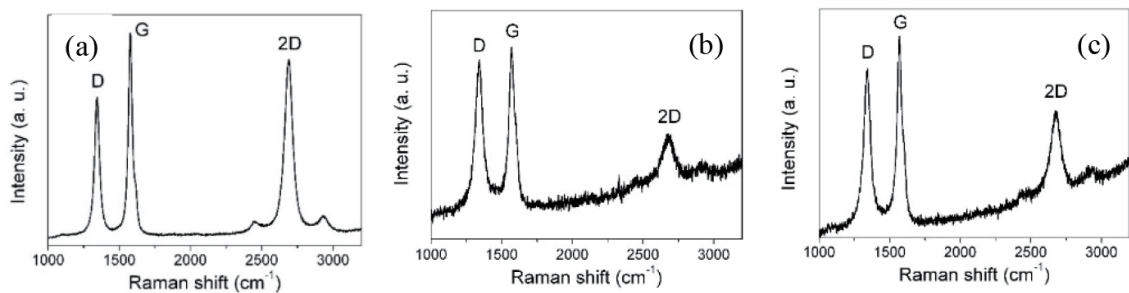


図4 籾殻から合成されたナノカーボンのラマン散乱スペクトル。
 (a) グラフェン、(b) CNT、(c) グラフェン化CNT。

縮振動に起因するものである。Gバンドの半幅幅 (FWHM ω_G) とDバンドとGバンドの積分強度比 (I_D/I_G) を黒鉛化の程度と黒鉛結晶の大きさの評価として用いた。2DバンドはDバンドの倍音であるが、2Dバンドの半幅幅 ω_{2D} および2DバンドとGバンドの積分強度比 I_{2D}/I_G は通常グラフェンの枚数の見積もりに使われている。GNSの測定結果から計算された上記パラメーターを表1に示す。 I_D/I_G および ω_G の値よりGNSのグラフェンシートのサイズは大きく、かつ結晶性が高いことを示し、SEM及びTEMでの観察結果と符合する。また、 I_{2D}/I_G および ω_{2D} の値よりGNSは主として2~5層のグラフェンで構成されていることが分かる。一方CNTとg-CNTのラマン散乱スペクトル (図4 (b), (c)) を比較すると両者は似た形状をしているが2Dピークには差があることが分かる。その結果、表1にあるように I_D/I_G の値は等しい (1.25) もの I_{2D}/I_G の値は0.55 (CNT), 1.01 (g-CNT) と大きく異なっている。GNSのラマン散乱スペクトルの測定結果と合わせるとg-CNTはGNSとCNTの両方の特徴を示す

ことがわかる。これより、グラフェンとCNTの特徴を併せ持った新規ハイブリッド材料として、様々な分野での用途が期待できる。

もう一つの生物系廃棄物であるコーヒー抽出残渣粉砕物 (SCGs) はインスタントコーヒー製造段階で大量に発生するバイオマスである。粉砕の時と同じ手法でマイクロ波プラズマ処理をしてニッケル薄板上に黒色の堆積物を得たSCGsから得られたGNSは図5aに示すように花卉状をしている。また図5d-cより2~5層のエッジのはっきりしたグラフェンでできていることもわかる。図5bでは表面を薄いシートで包まれた繊維状物が確認できる。図5cでは部分的にグラフェンで覆われたCNTを見ることができる。図5f-gからグラフェンで覆われたものと覆われていないものが混在している事が分かる。SEMおよびTEM観察の結果より生物系廃棄物からマイクロ波プラズマ法処理で得られるナノカーボンはほぼ類似の構造を持つことが分かった。

表1 図4のD, G, D', 2Dバンドのピーク位置, 半幅幅, 及びピーク強度比 (I_D/I_G , I_{2D}/I_G)

構成炭素体	D ピーク (cm^{-1})	半幅幅 ω_D (cm^{-1})	G ピーク (cm^{-1})	半幅幅 ω_G (cm^{-1})	D' ピーク (cm^{-1})	半幅幅 $\omega_{D'}$ (cm^{-1})	2D ピーク (cm^{-1})	半幅幅 ω_{2D}	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
グラフェン	1343.5	40.4	1577.3	32.7	1615.4	22.8	2687.9	67.2	0.90	1.59
CNT	1340.1	63.3	1570.7	47.7	1605.7	22.2	2676.5	105.4	1.25	0.55
グラフェン 化CNT	1340.2	59.6	1569.8	38.8	1606.2	20.4	2676.9	78.7	1.25	1.01

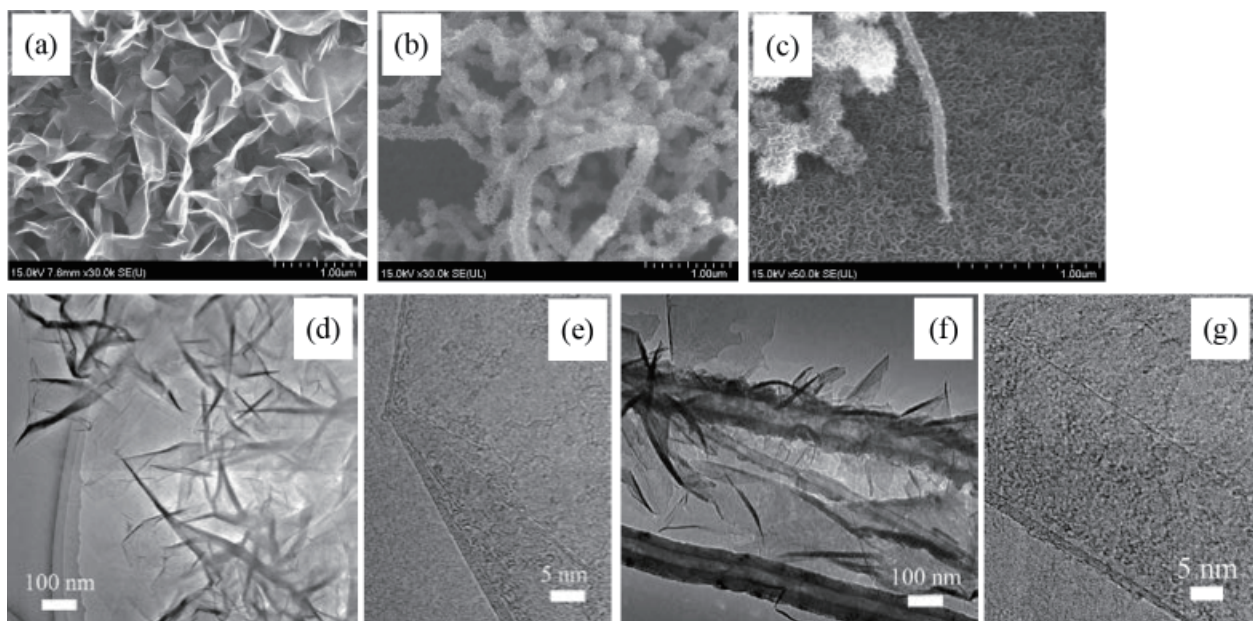


図5 コーヒー抽出残渣から作られたナノカーボンの電子顕微鏡像。
(a) グラフェン様のもの SEM 像, (b) グラフェン化CNTのSEM像, (c) グラフェン化CNTの一本のSEM像,
(d, e) グラフェンのTEM像, (f, g) グラフェン化CNTのTEM像。



4. 結論

セルロース、ヘミセルロース、リグニンで構成された生物系廃棄物をマイクロ波プラズマ法で処理した結果、GNS, CNT, g-CNT という特徴的な構造を有するナノカーボン材料が得られることが分かった。GNS は花弁状をしていて、エッジのはっきりした2～5層のグラフェンで構成されている。また、g-CNTは直径が50～200nmのCNT表面をグラフェンで覆われた構造を有しており、その特異的な構造から電池の電極材料をはじめ様々な用途への応用が期待される。MPI法は生物系廃棄物の種に関係なく付加価値の高い新規ナノカーボンを合成するのに有効な手法であると考えられる。



5. 謝辞

本研究は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受けて行われた。なお、支援者の一人王志朋がプラズマ処理による新規ナノカーボン材料の合成を行っている法政大学 緒方教授に本プラットフォーム事業利用による合成、評価の研究課題の実施（CsTEMやラマン散乱による分析）を提案し、得られた成果をまとめたものである。



参考文献

- [1] L.R. Lynd, Annu. Rev. Energy Environ. 21, (1996) 403.
- [2] J.C. Serrano-Ruiz, R. Luque, and A. Sepúlveda-Escribano, Chem Soc Rev. 40, (2011) 5266.
- [3] P.M. Lemieux, C.C. Lutes, D.A. Santoianni, Prog. Energ. Combust. 30, (2004) 1.
- [4] J. Lee, J. Biotechnol. 56, (1997) 1.
- [5] T. Damartzis, A. Zabaniotou, Renew. Sust. Energ. Rev. 15, (2011) 366.
- [6] A.V. Bridgwater, Biomass Bioenergy. 38, (2012) 68.
- [7] C. Yin, Bioresour. Technol. 120 (2012) 273.
- [8] H. Yin, B. Lu, Y. Xu, D. Tang, X. Mao, W. Xiao, D. Wang, and A.N. Alshawabkeh, Environ. Sci. Technol. 48, (2014) 8101.
- [9] K. Shi, J. Yan, E. Lester, and T. Wu, Ind. Eng. Chem. Res. 53, (2014) 15012.
- [10] Z. Wang, H. Ogata, S. Morimoto, M. Fujishige, K. Takeuchi, Y. Hashimoto, and M. Endo, Carbon 72, (2014) 421.
- [11] Z. Wang, M. Shoji, K. Baba, T. Ito, H. Ogata, Carbon 67, (2014) 326.

(信州大学 カーボン科学研究所 橋本 佳男)



【お問い合わせ】

分子・物質合成プラットフォーム

信州大学

☎ 026-269-5670

E-mail icst@shinshu-u.ac.jp

ホームページ

<http://www.shinshu-u.ac.jp/institution/icst/nano/>