

2025年9月11日

木質バイオマスに金属イオンを配位 することで有価炭素材料に変換

高知大学理工学部化学生命理工学科
教授 森 勝伸

分離技術（北大～産総研～群馬大～高知大）

1. キャピラリー電気泳動→唾液分析
2. イオンクロマトグラフィー→水質モニタリング
3. 電気透析抽出→医療用放射性同位体金属の分離精製
4. HPLC(固定相の開発)→アミノ酸・ペプチド吸着剤

環境材料科学(群馬大～高知大)

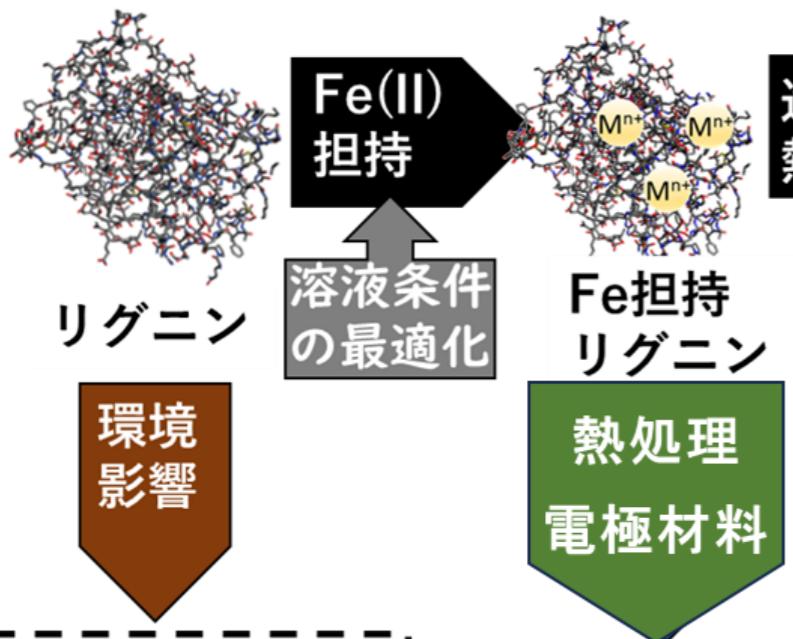
1. 廃材を用いたろ材及び土壤改質剤(群大)
2. 木質バイオマスの完全な再資源化(高知大)

酸塩基反応・酸化還元反応の活用

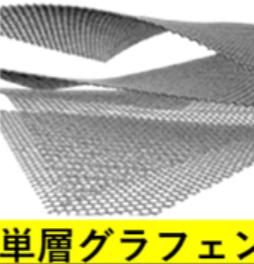
木質バイオマスの完全な再資源化

高知大学

木質バイオマスの完全な再資源化



静岡県立大学



挑戦
高分散ブレンド

樹脂

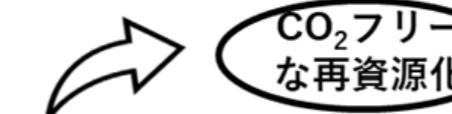
グラフェン-樹脂
高導電性ポリマーの合成



群大院理工



副生成物も資源化



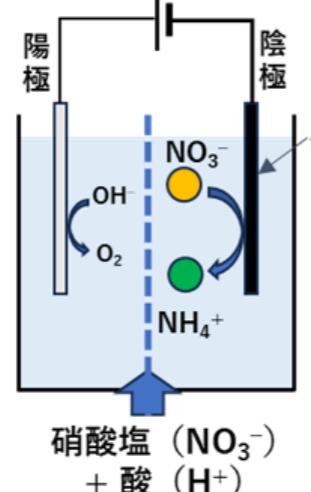
C1化学プロセス

炭素数1の化合物を原料に、炭素数1または2以上の化合物を合成する技術

- バイオマス分解
- CO₂放出サイクル

分析
化学

バイオマス及びその変換材料がもたらすの影響の解明



NH₃回収

NH₃の直接利用の取り組み



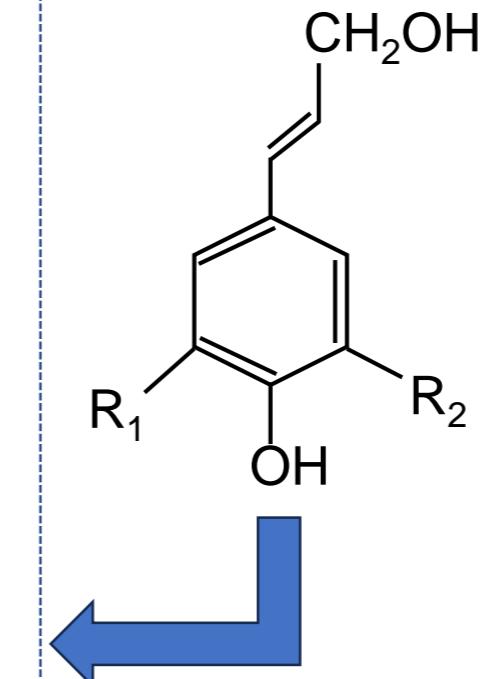
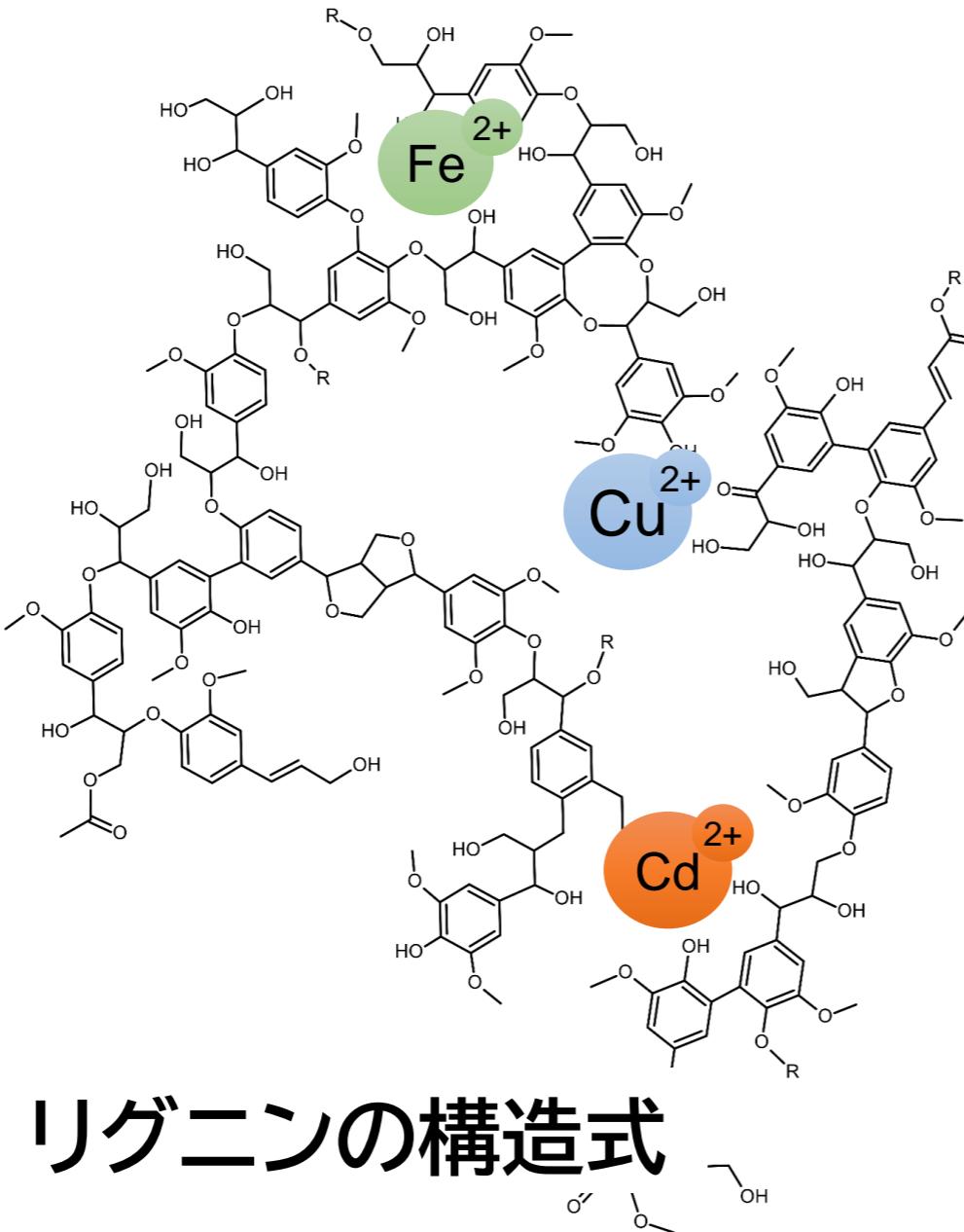
挑戦

脱水素

- 水素燃料電池発電
- 電気自動車など

バイオマスを用いたクリーンアンモニア合成

リグニンの重金属吸着



$R_1 = H, R_2 = H$
p-ヒドロキシフェニル単位

$R_1 = H, R_2 = OCH_3$
グアイアシル単位

$R_1 = OCH_3, R_2 = OCH_3$
シリンギル単位

- ・高い熱的安定性と剛性 → 強化充填剤¹
- ・高酸化活性 → 抗菌剤²
- ・豊富な水酸基や芳香族基 → モルタル、建材のバインダー³
- ・水との親和性や重金属との結合 → 保水材⁴/ 重金属の吸着材⁵
- ・高い炭素含有量 → 炭素材料の前駆体

炭素材料への変換

- ・カーボンナノシート⁶
- ・機能性活性炭⁷
- ・グラフェン/グラファイト⁸

※グラフェン生成に関する報告はほんの数例

¹ D. Kai et al., *Green Chem.*, 2016, **18**, 1175. ² B. Ndaba et al., *Sustain. Chem. Pharm.*, 2020, **18**, 100342. ³ A. Nadif et al., *Bioresour. Technol.*, 2002, **84**, 49.

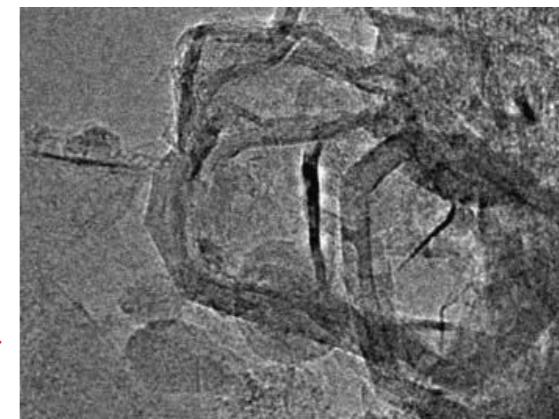
⁴ Y. Meng et al., *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, **135**, 815. ⁵ N. Chen et al., *Chin. J. Chem. Eng.*, 2019, **27**, 2544. ⁶ W. Liu et al., *RSC Adv.*, 2017, **7**, 48537.

⁷ Y. Chen et al., *J. Mater. Sci. Technol.*, 2018, **34**, 2189. ⁸ Q. Yan et al., *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 8020.

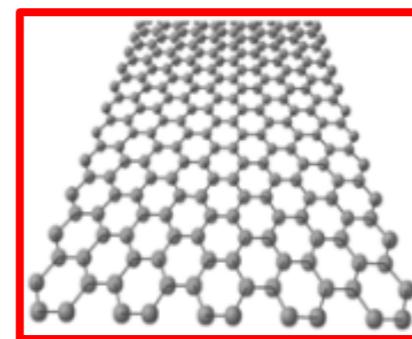
本技術の製造方法



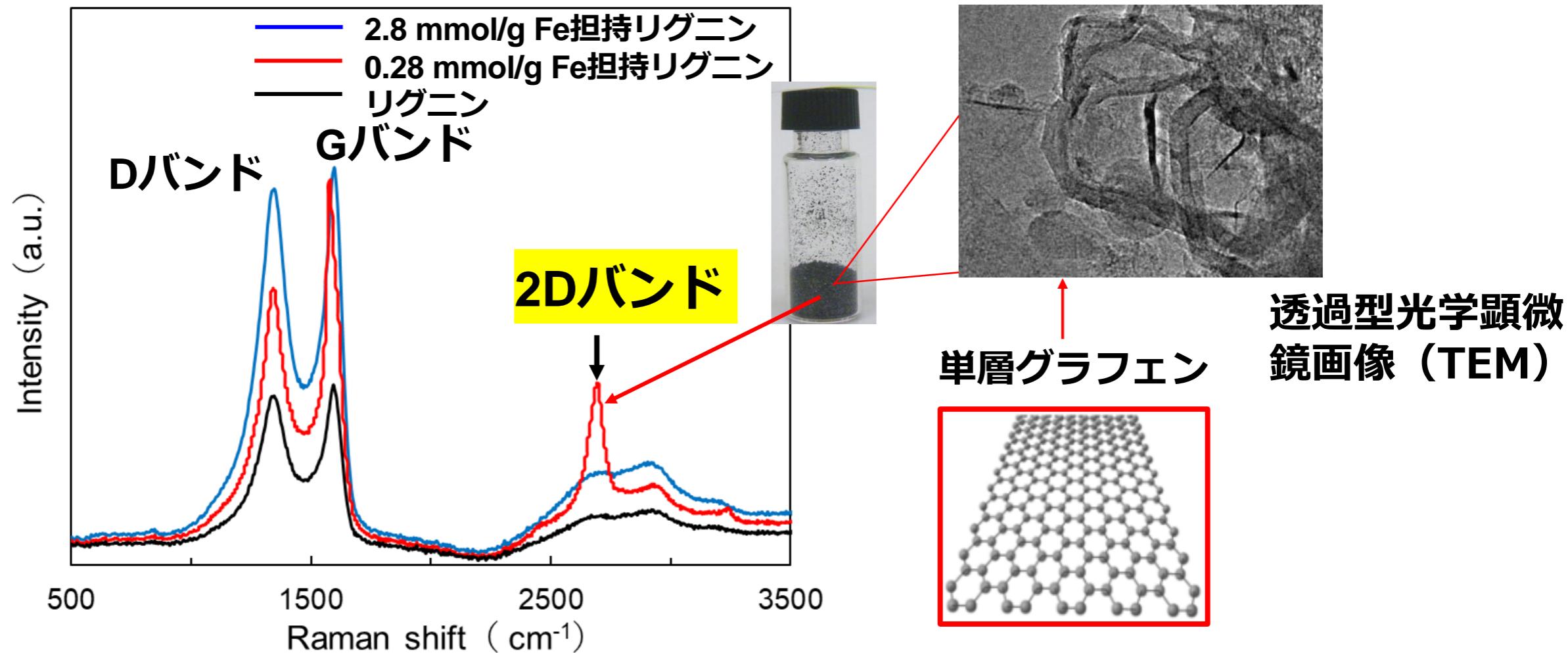
透過型光学顕微鏡
画像 (TEM)



単層グラフェン



熱処理後のFe担持リグニンのラマンスペクトル



ポイント

リグニンを高分散状態で Fe^{2+} を吸着させること

メリット

- Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} を担持したグラフェンもできる
- 酸素を含む官能基を有する芳香族であれば合成できる

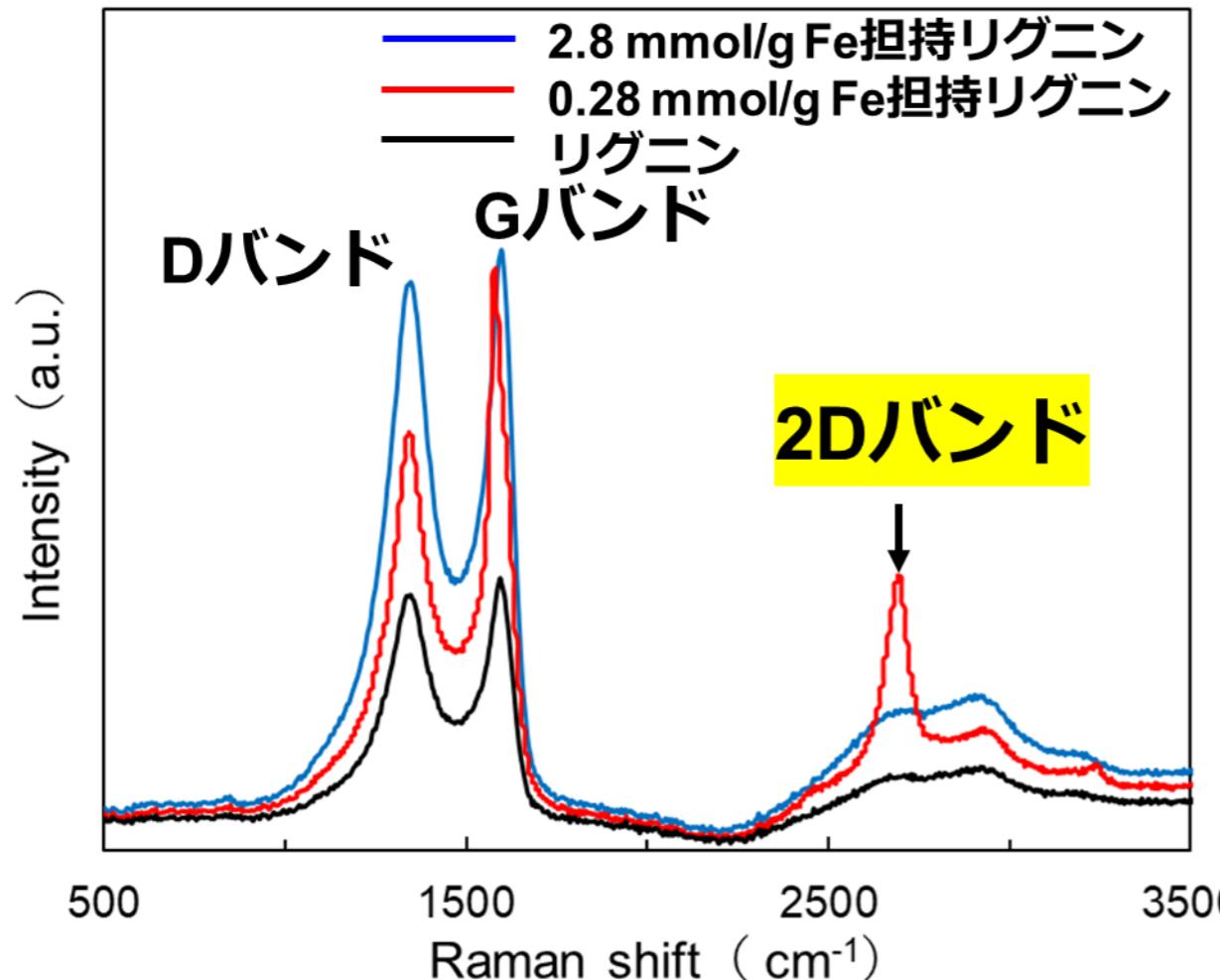
[補足] ラマンスペクトルについて

ラマンスペクトル

物質にレーザー光を照射したときに発生する
ラマン散乱光を波長ごとに測定・解析した像

分析方法

ラマン分光法



Dバンド

- 亂れや欠陥に由来するバンド
- 断裂した平面シート構造を持つグラフェンの末端構造に由来

Gバンド

- グラファイトの主要なラマン活性に由来するバンド
- カーボン由来(ベンゼン)の平面構造を由来

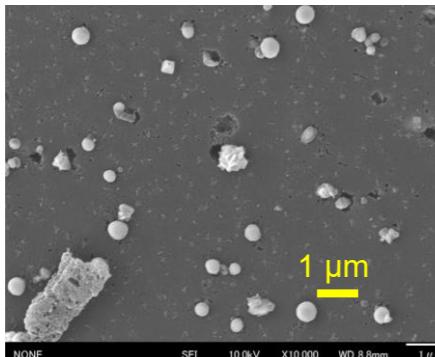
2Gバンド

- 単層グラフェンに由来

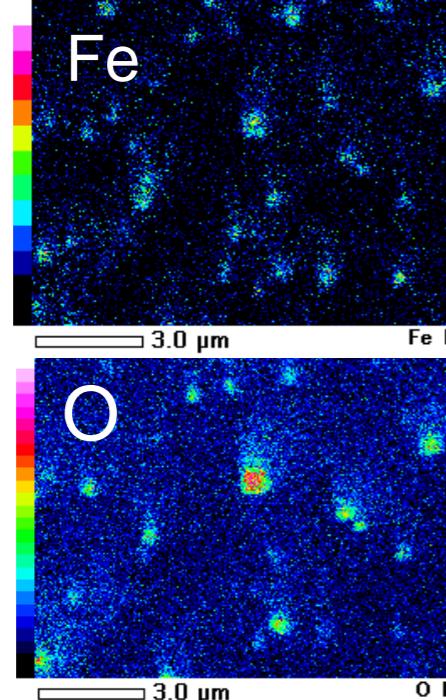
SEM-EDSによる表面観察とXRDによる結晶構造

SEM-EDS: 走査型電子顕微鏡-
エネルギー分散型X線分析装置

SEM画像

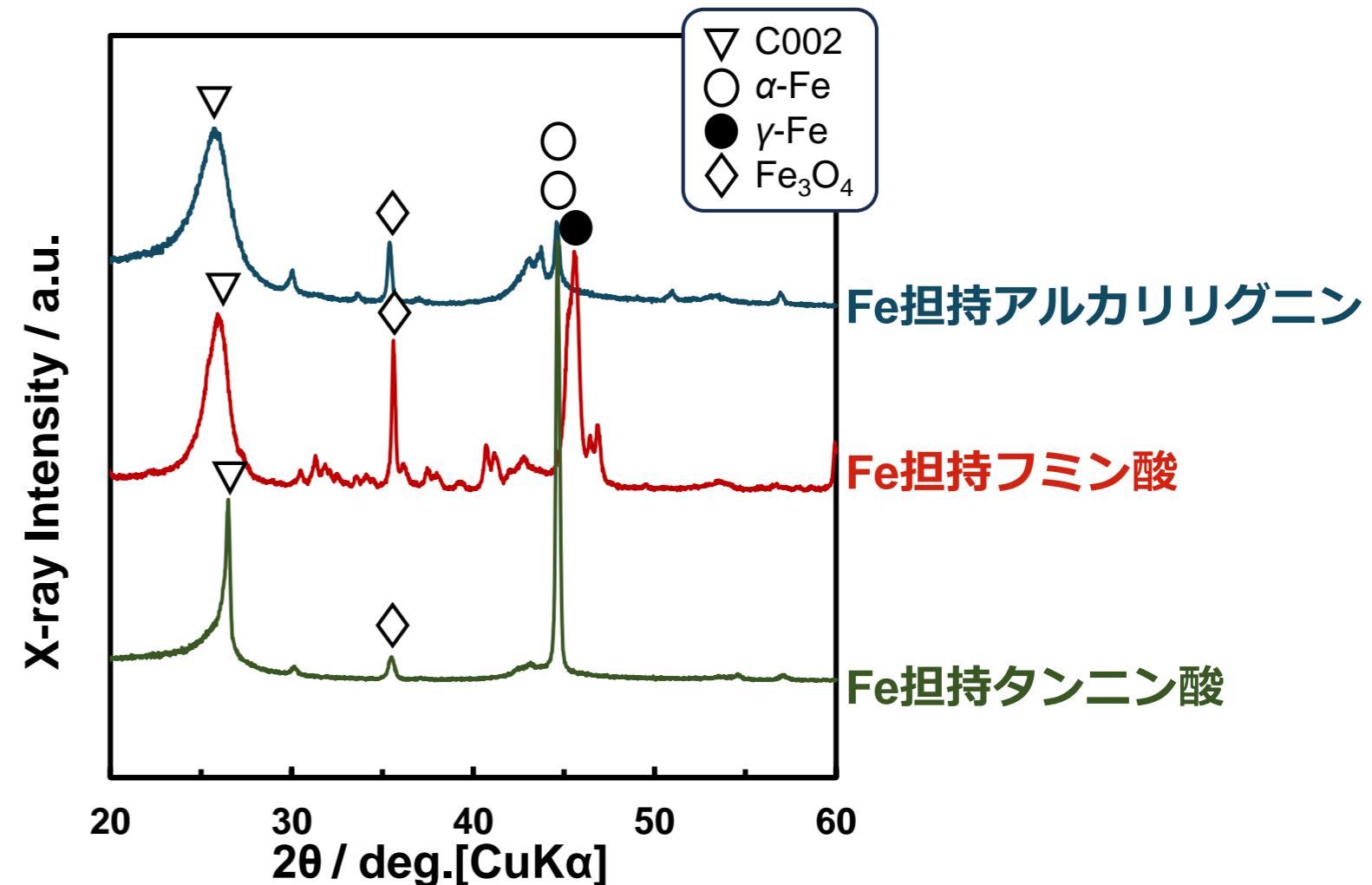


元素マッピング



Fe担持アルカリリグニン
Fe²⁺担持濃度 = 0.25 mmol/g

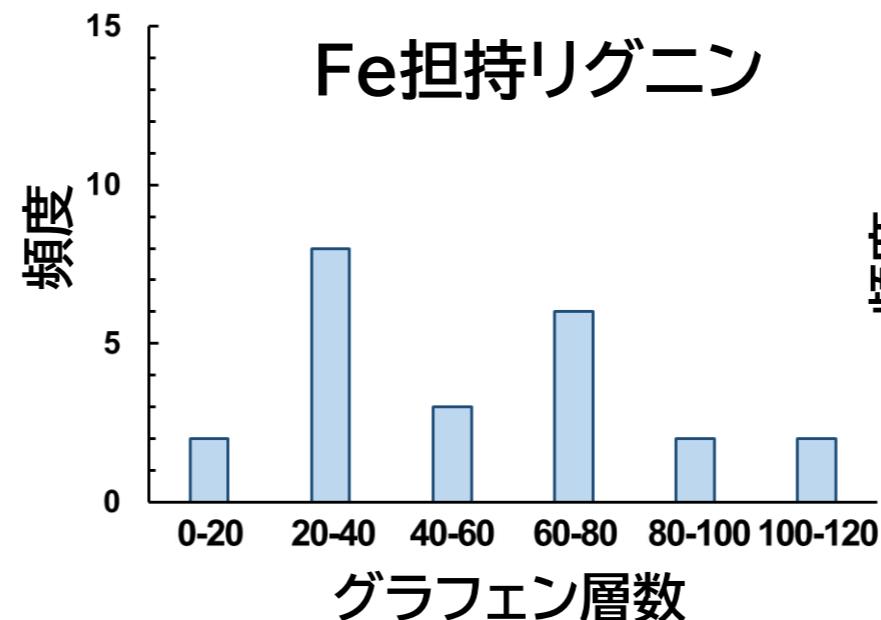
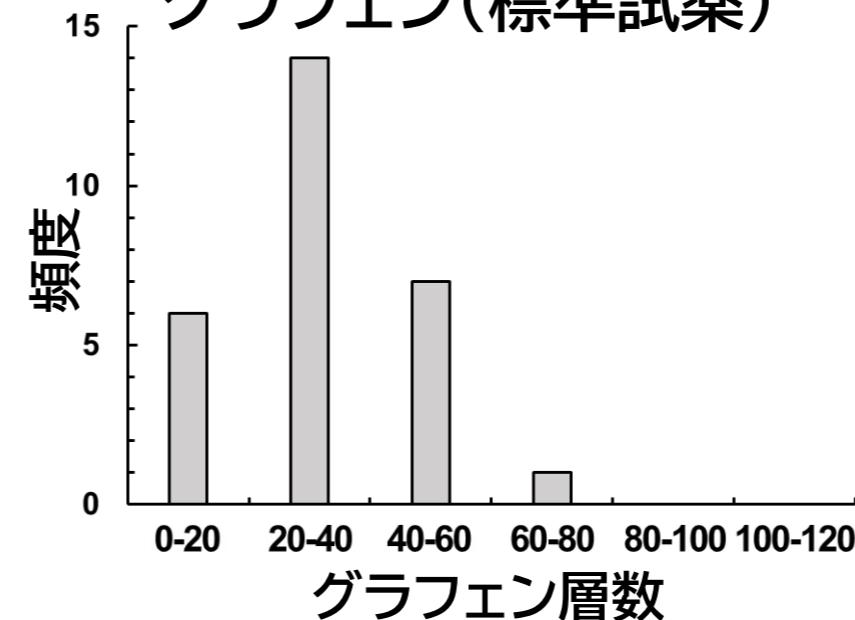
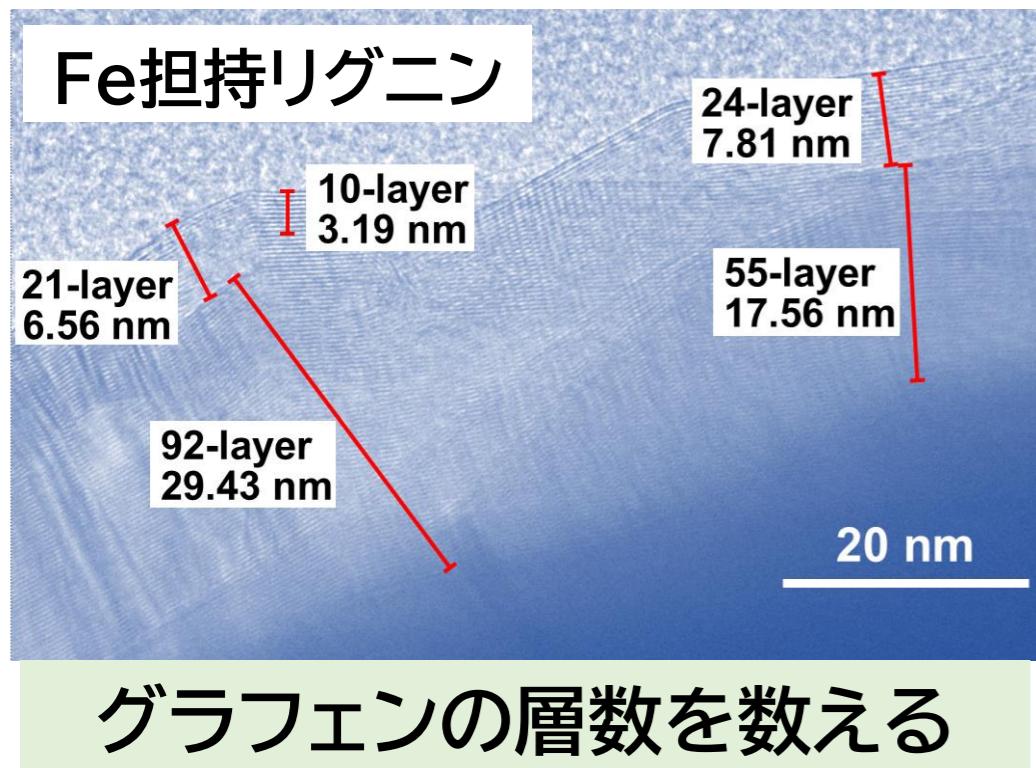
XRD: X線回折装置



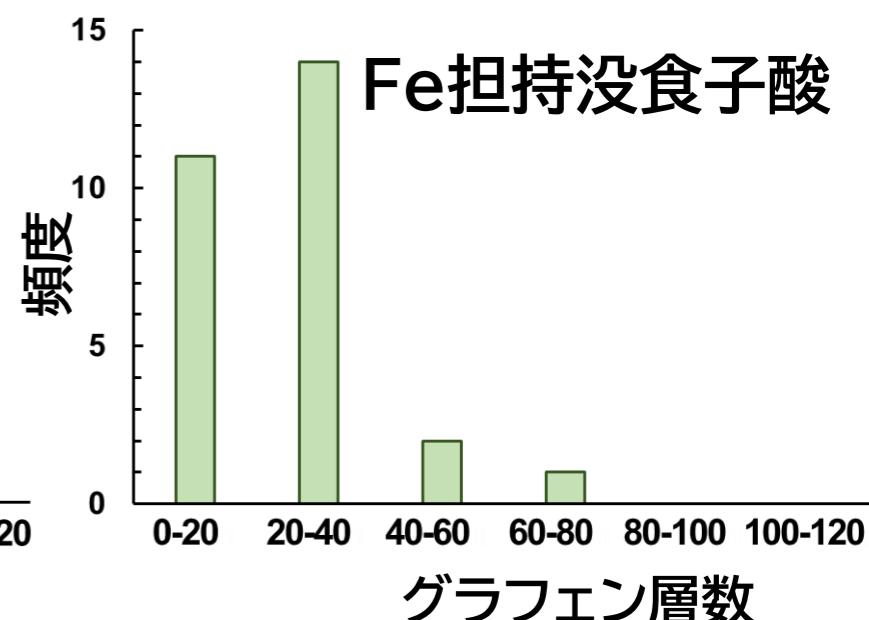
Feの単体や酸化物がグラフェンを生成する触媒として機能し、グラフェンを生成する可能がある

グラフェンの層数

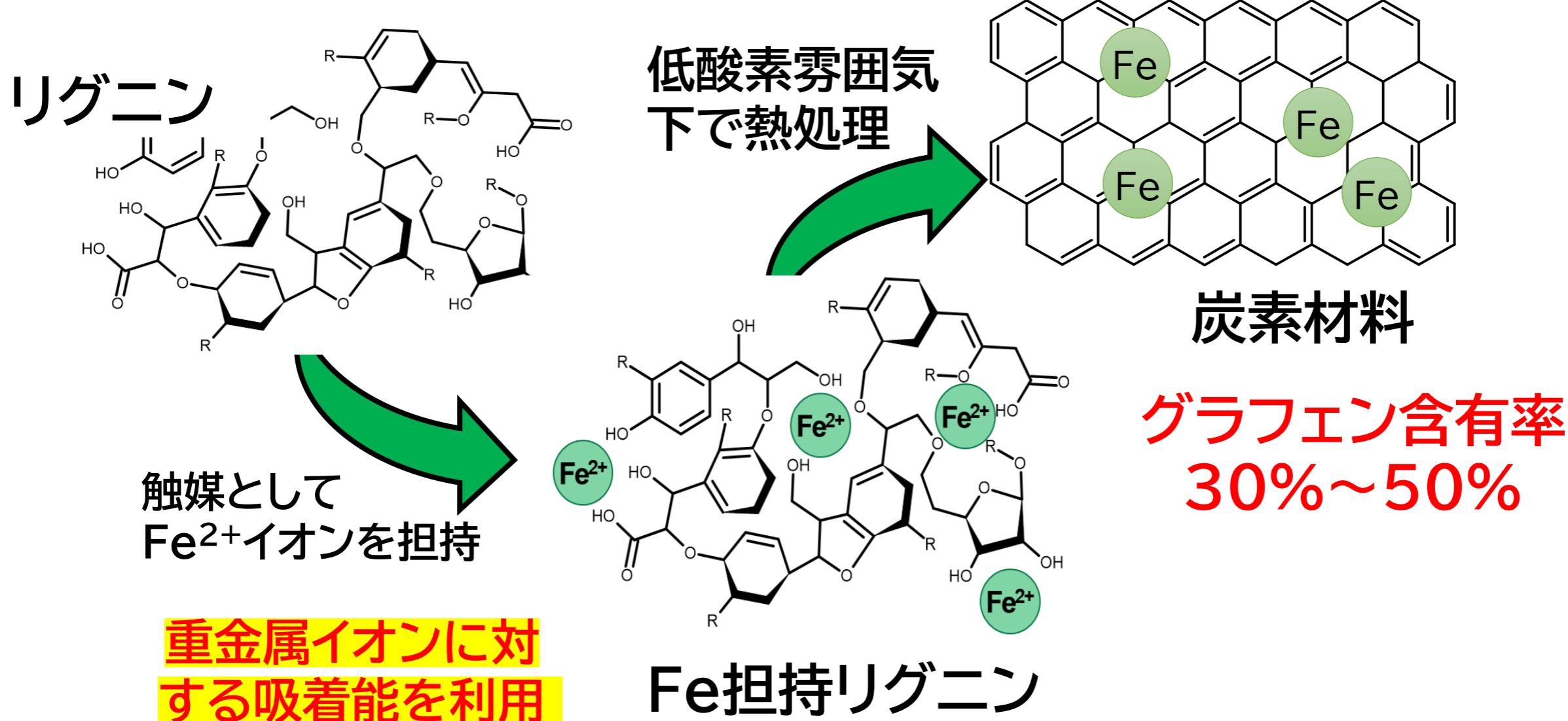
グラフェン(標準試薬)



分子サイズが小さく、酸素含有官能基の割合が高い炭素源から、グラフェン層数が小さい炭素材料が生成

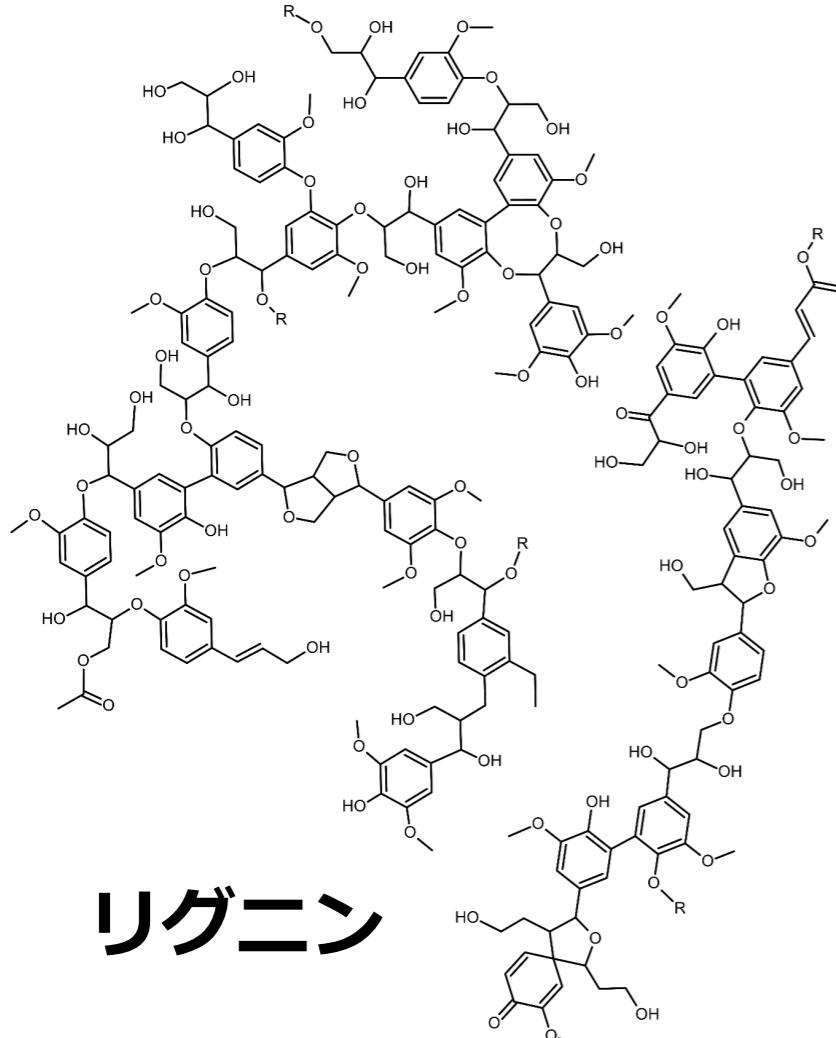


予測されるメカニズム

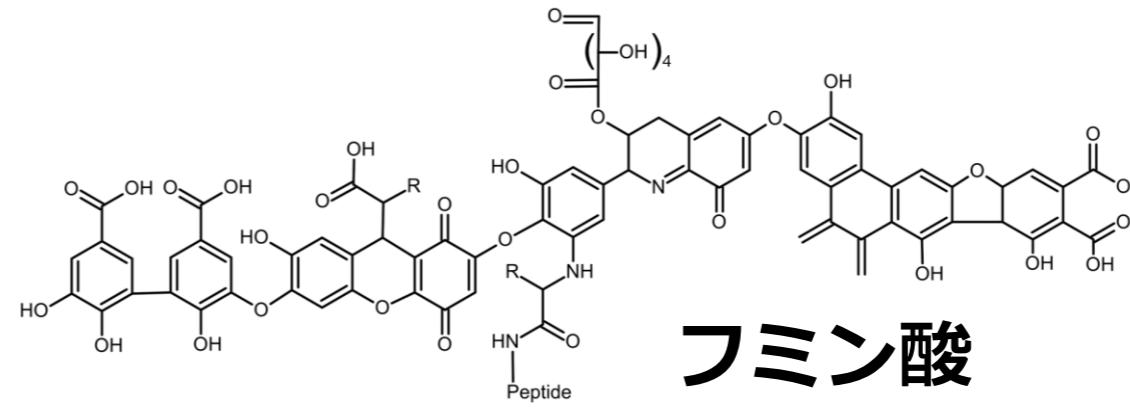


RSC Advances, 11, 18702 (2021)
ACS Appl. Nano, Accepted

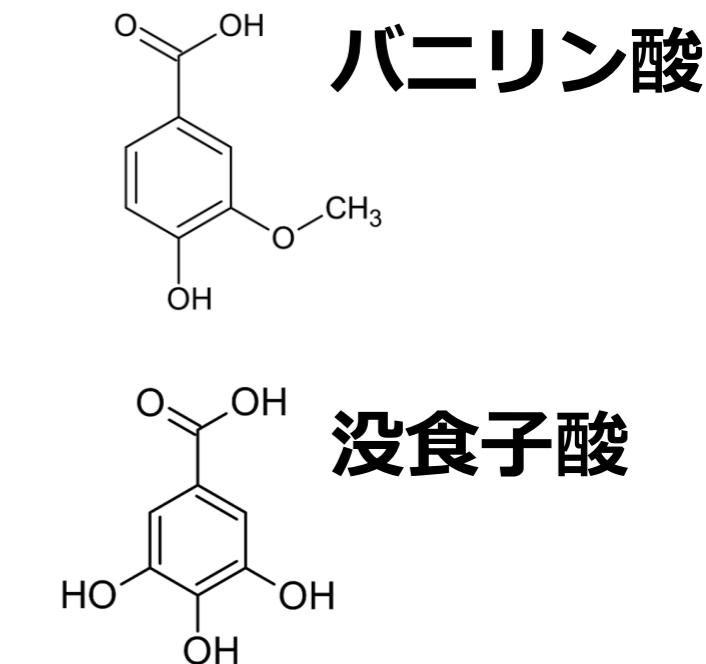
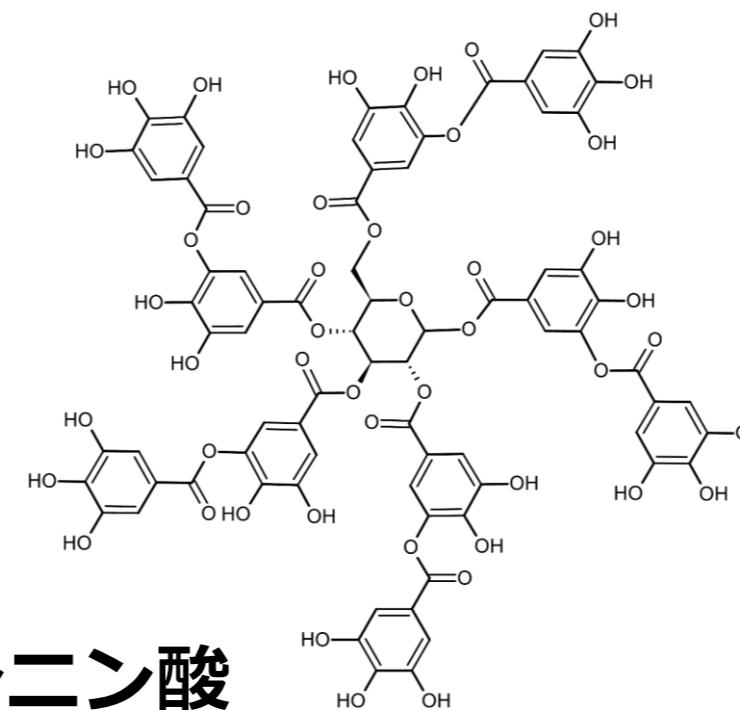
様々な炭素源に適応可能



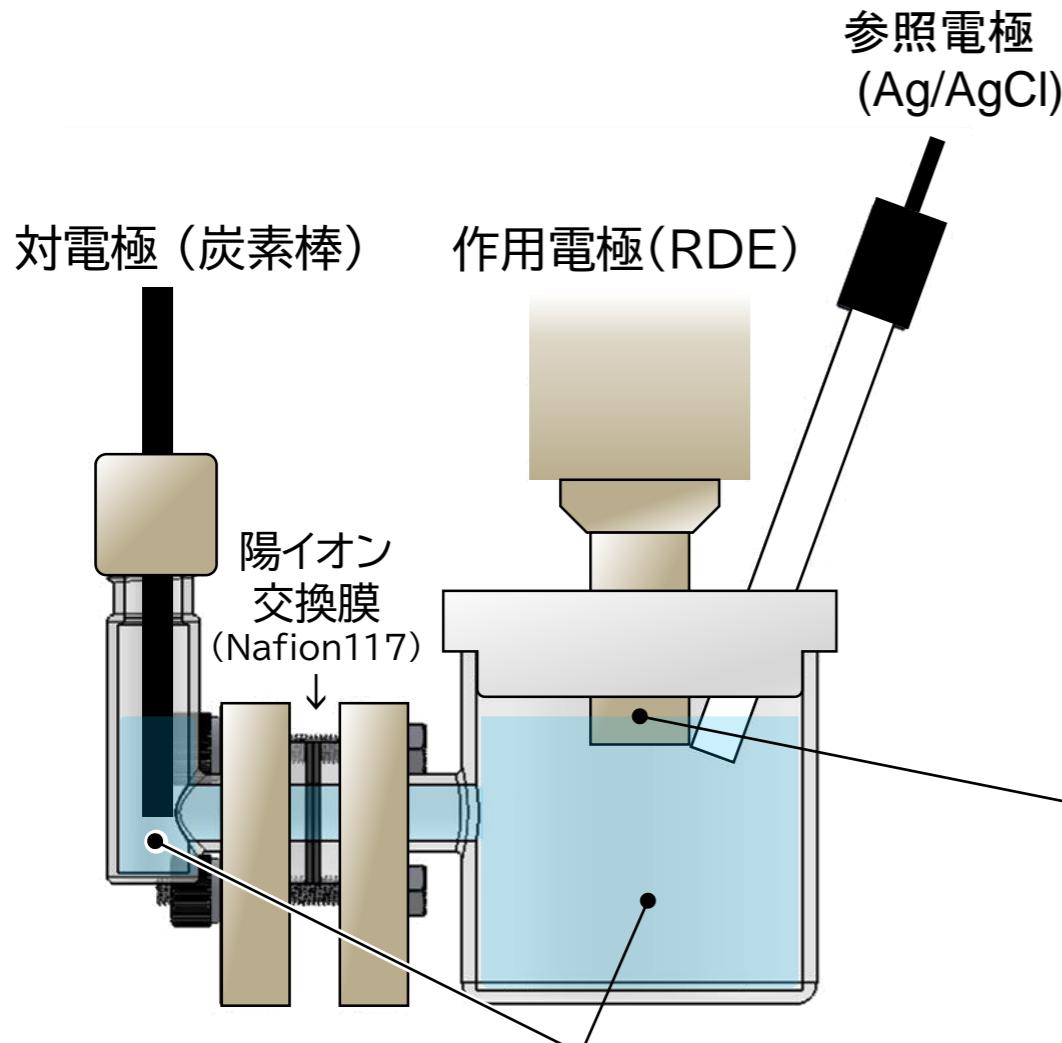
タンニン酸



フミン酸



硝酸塩の還元とアンモニアの生成

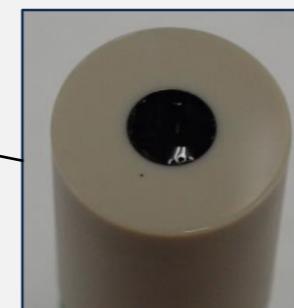


■ 回転ディスク電極(RDE)の作製



- 触媒粉末 (5 mg)
- アセチレンブラック (5 mg)
- ナフィオン (95 μL)
- 蒸留水 (350 μL)
- エタノール (350 μL)

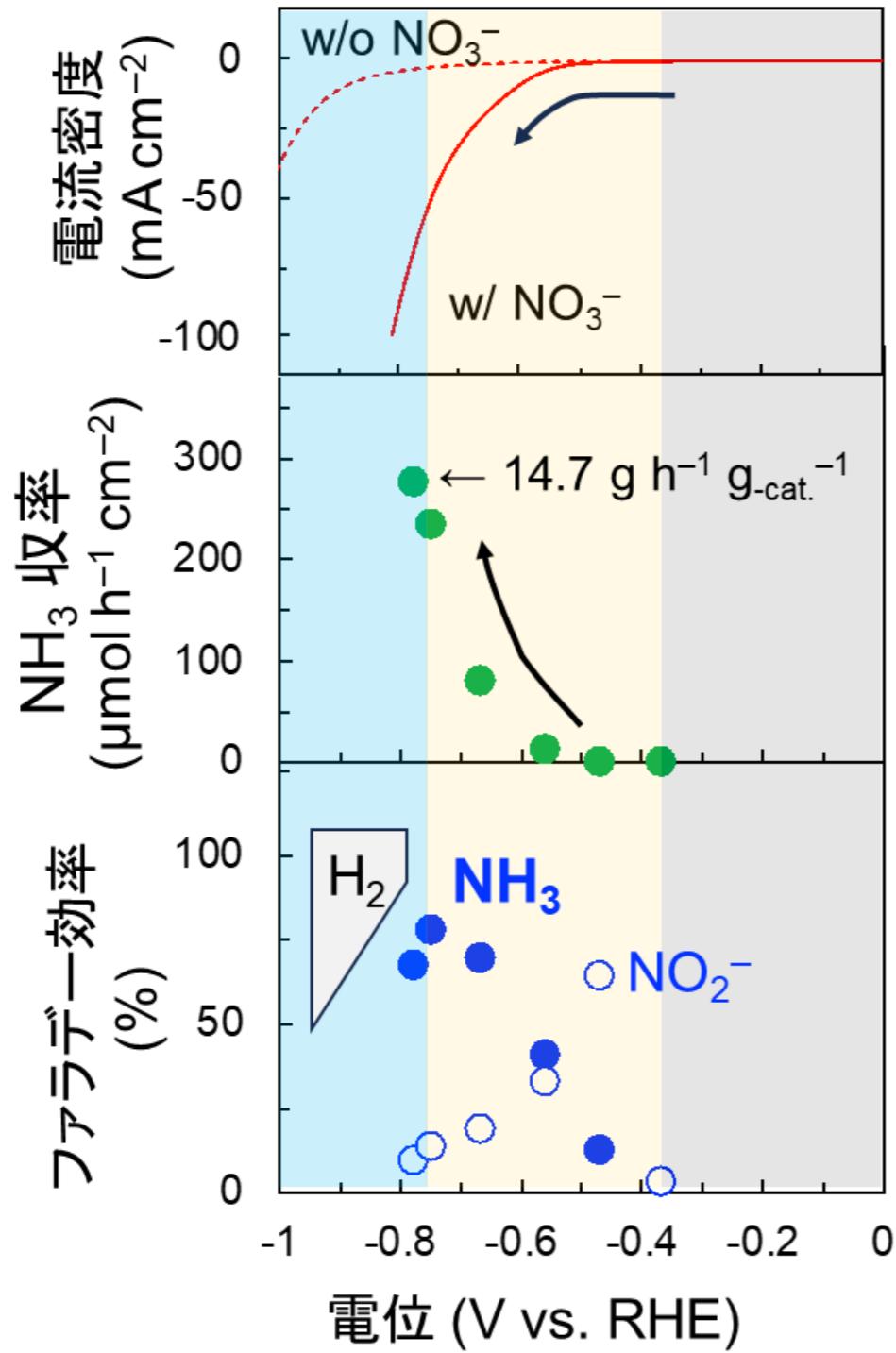
10 μL 滴下



- グラッシャーカーボン(GC)
- 有効面積: 0.196 cm^2
- 触媒量: 0.32 mg cm^{-2}
- 回転速度: 1600 rpm

電気化学試験は $-0.4 \sim -2.0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) の範囲でサイクリックボルタンメトリー(CV)を49サイクル行った後に実施。

硝酸塩の還元とアンモニアの生成

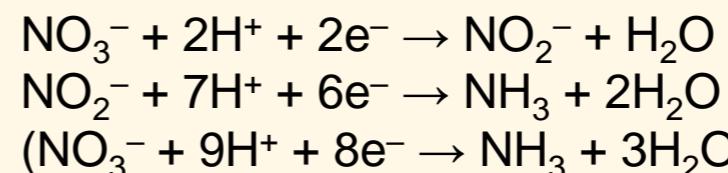


① 未反応領域

~ -0.4 V (vs. RHE)

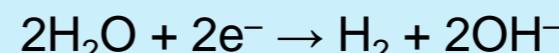
② 硝酸還元反応(NO₃RR)領域

-0.4 ~ -0.75 V (vs. RHE)



③ 水素発生反応(HER)との競合領域

-0.75 V (vs. RHE) ~



窒素をほとんど生成せずに
アンモニア生成が可能

従来技術とその問題点

- 木質バイオマスから、最近5年間でグラフェンに変換する技術の論文は100報程度 Scopus, Google Scholar等
- グラフェンの品質と純度：熱分解や触媒条件によってできる製品は酸化グラフェン（GO）や還元型GOを中心
- 単層性の制御が難しく、従来グラファイト由来グラフェンと比べて性能面でまだ劣る

新技術の特徴・従来技術との比較

	本技術	従来のバイオマスグラフェン法
原料	リグニン、タンニン酸、バニリン酸、没食子酸など、酸素官能基が豊富な芳香族分子	廃果皮、藁、食品残渣などの複合有機物質
触媒	Fe ²⁺ を配位、Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ への変換を含む (Co ²⁺ 、Ni ²⁺ も可)	熱処理のみ、またはFe/Co/Niなどを充填剤や共処理物として使用
前処理	Fe ²⁺ 水溶液への分散→凍結乾燥	KOH活性化、加熱乾燥、あるいは直接炭化
焼成条件	1280°C, Ar雰囲気、低酸素制御	800-1200°C前後、大気またはガス中
生成物	高結晶性・層数制御可能なグラフェン様炭素(GLC)	ターボストラティック炭素、多層グラフェン、またはアモルファス炭素
分析技術	Raman、TEM、XRD、酸塩基滴定、BET、FTIRなど網羅的に分析	Raman、BET、TEMが中心だが分子設計の視点の分析は希少

想定される用途

- ・ **エネルギー・電池**：リチウムイオン電池、スーパーキャパシタ
- ・ **化学素材**：ポリマー複合材料、導電性塗料、熱伝導シートなど
- ・ **エレクトロニクス**：放熱材料(熱伝導性グラフェン複合材)、電磁波シールド材(EMI shielding)
- ・ **化粧品・ライフサイエンス素材**：抗菌・抗酸化・UVカット機能の付加材料
- ・ **鉄触媒を用いたプロセス**：金属資源節約技術
- ・ **環境**：パルプ残渣・食品副産物の高度再資源化技術

実用化に向けた課題

技術的課題

- 熱処理温度(1280 °C)が依然として高温
→エネルギーコスト削減の余地がある
- Feの残存や Fe_3Si 等の副反応の制御
→特にフミン酸などの腐植物質に由来するSiとの反応)

社会実装課題

- スケールアップ時のFe添加・分散工程の均質化(実験では攪拌 + 凍結乾燥)
- 触媒の再利用・回収設計
- 製品としての規格化と用途開発 想定される用途以外の用途を考える

社会実装への道筋

時期	取り組む課題や明らかにしたい原理等	社会実装へ取り組み
基礎研究	<ul style="list-style-type: none"> ・実装可能なりグニン由来グラフェンの結晶性向上 → 目標値 グラフェン転化率: 50%以上、表面積: 1000 m²/g以上 	
現在～	<ul style="list-style-type: none"> ・熱処理条件の設定 (1000°C以下のグラフェン生成) → 分散方法、ガスの封入量、昇温・恒温・降温時間の設定 	
～5年間	<ul style="list-style-type: none"> ・硝酸塩還元・アンモニア生成の高効率化 → 目標値 高選択性(目標値: 90%以上)、高生成速度(目標値: 800 μmol/(h·cm²))、低電力消費(目標値: 6.5Wh/kg-NH₃)の実現 	<ul style="list-style-type: none"> ・研究資金獲得:JST・A-Step本格型、NEDO等への公募を積極的に行う。 ・ラボスケールからパイロットスケールへの試み
～5年間	<ul style="list-style-type: none"> ・導電性ポリマーの創出 → 合成プロセスの最適、コスト算出(目標値 約10 S/mの導電率) ・排ガスの再利用 → 熱処理時のガス成分の定量 → 有機ガスの合成 	<ul style="list-style-type: none"> ・バイオマス由来導電性ポリマーやC1化学におけるJST・A-Step育成型、NEDO等への公募を積極的に行う。
～5年間	<ul style="list-style-type: none"> ・多種多様なバイオマス材料への対応 (食品廃棄物、植物、木質等) 	<ul style="list-style-type: none"> ・ラボスケールからパイロットスケールへの試み

企業への期待

項目	内容
共同研究	特定用途(電池電極、導電性フィルム等)に向けた材料特性最適化
技術移転／ライセンス	本技術の合成フローの製造ライセンス提供
パイロット試作支援	貴社原料(廃材)に応じた本技術の試作評価
LCA*評価／環境戦略支援	環境認証やSDGs貢献を見据えた共通戦略構築

* ライフサイクルアセスメント

企業への貢献、PRポイント

- ・本技術は、環境と機能性の両立を図ることを目的に開発されました。
- ・本技術は、複数業種で製品競争力の源泉となる可能性を有しています。
- ・「サステナブル先端素材の戦略的パートナー」という立ち位置で、多様な業種に対応可能だと考えております。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : グラフェンの製造方法
- 出願番号 : 2023-039760
- 出願人 : 高知大学
- 発明者 : 森 勝伸、森みかる、石井孝文

产学連携の経歴

- 2023-2024年 S株式会社
委託研究・共同研究を実施

お問い合わせ先

高知大学 次世代地域創造センター
(株)テクノネットワーク四国 (四国TLO)

TEL 088-844-8918

e-mail licence_info@s-tlo.co.jp