

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）

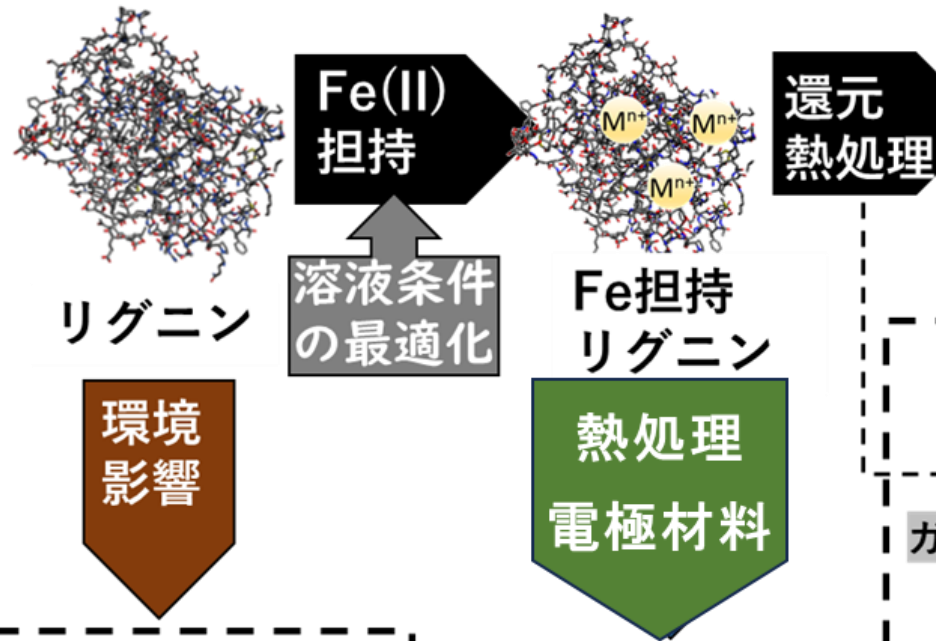
1. 廃材を用いたろ材及び土壌改質剤(群大)
2. 木質バイオマスの完全な再資源化(高知大)

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

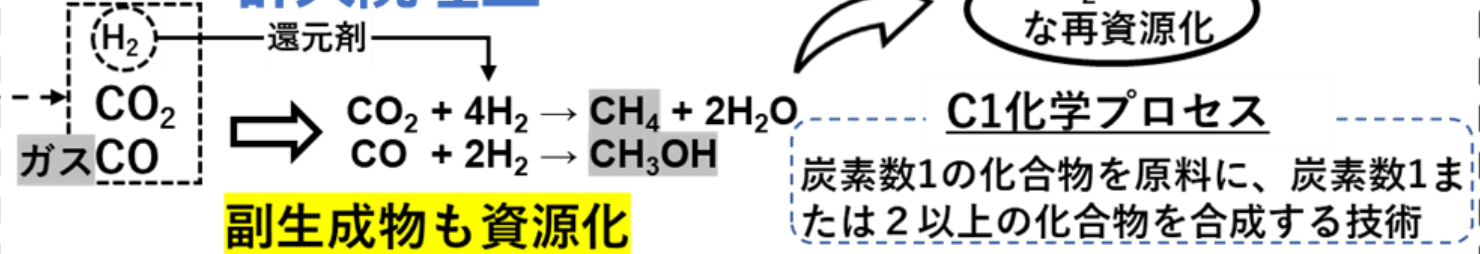
木質バイオマスの完全な再資源化



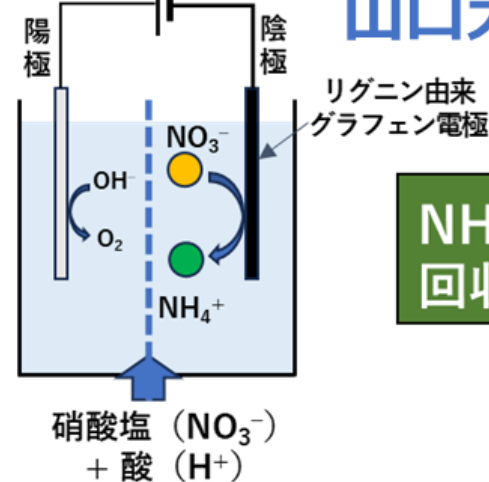
静岡県立大学



群大院理工



山口大院工



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

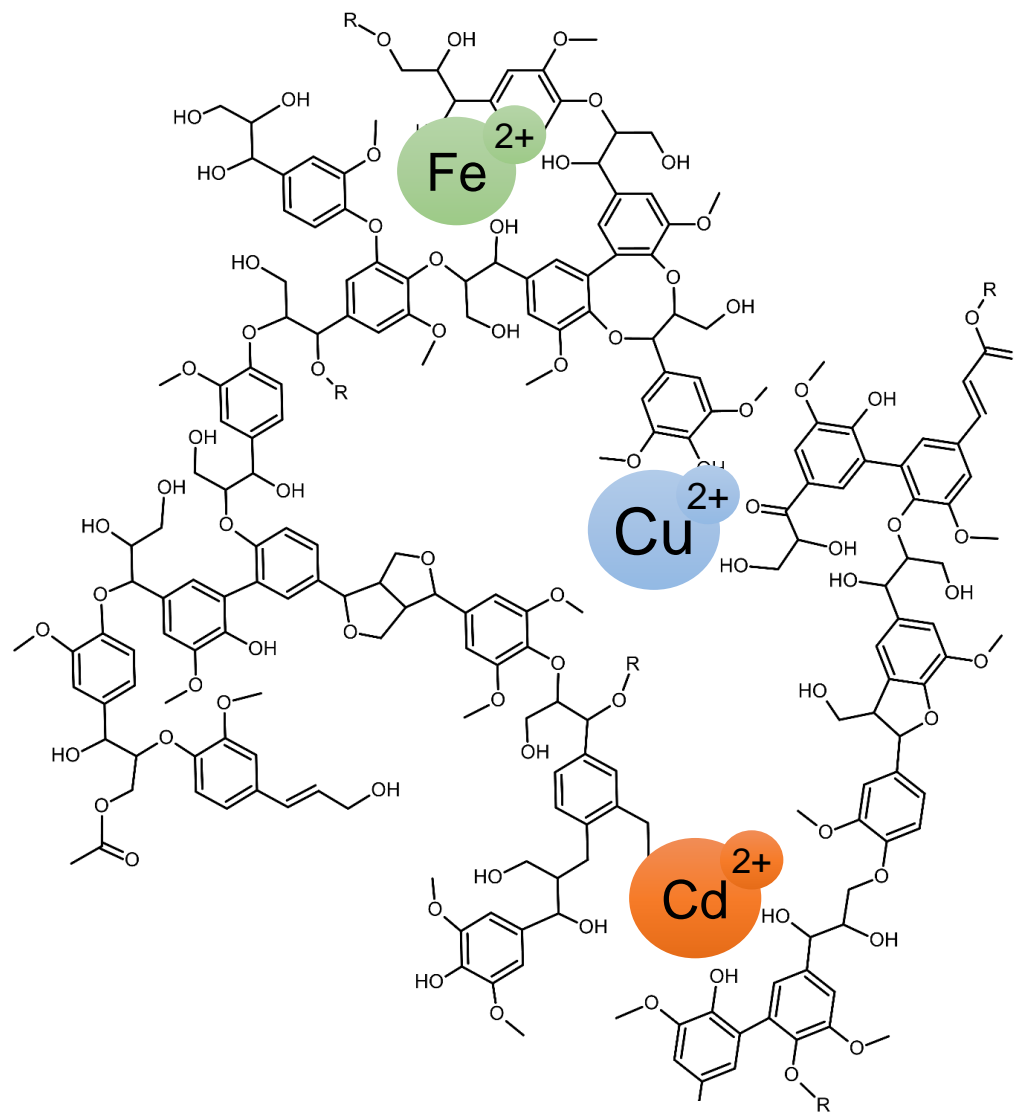
バイオマスを用いたクリーンアンモニア合成

- ・バイオマス分解
- ・CO₂放出サイクル

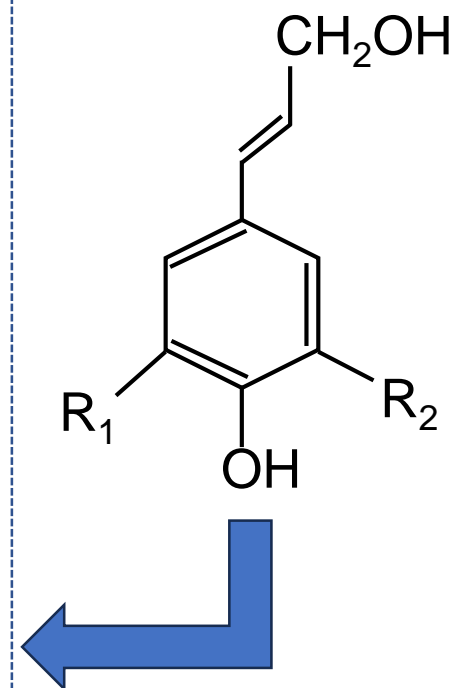
分析化学

バイオマス及びその変換材料がもたらす影響の解明

リグニンの重金属吸着



リグニンの構造式



$R_1 = H, R_2 = H$
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

$R_1 = OCH_3, R_2 = OCH_3$
シリングル単位

脱水素重合

- ・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
- ・機能的活性炭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.

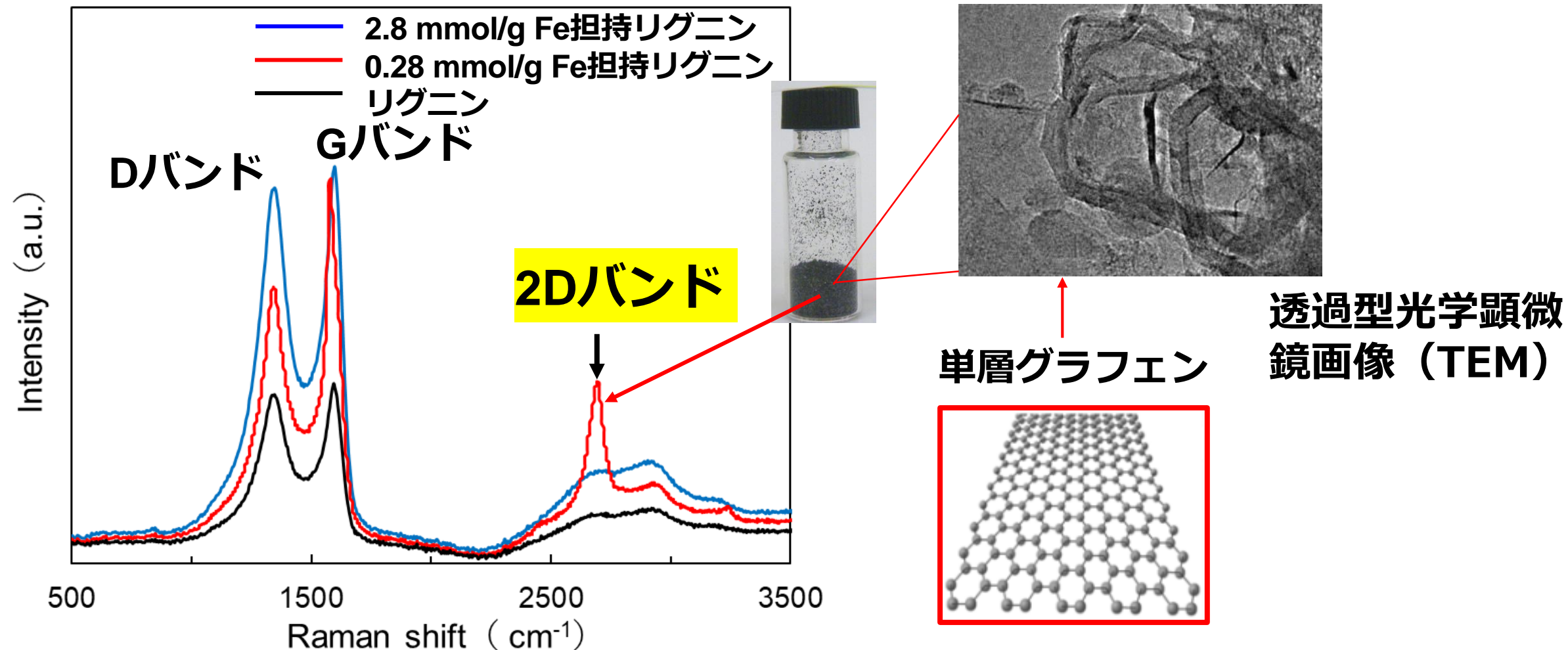
⁴ Y. Meng et al., *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, **135**, 815. ⁵ N. Chen et al., *Chin. J. Chem. Eng.*, 2019, **27**, 2544. ⁶ W. Liu et al., *RSC Adv.*, 2017, **7**, 48537.

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



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

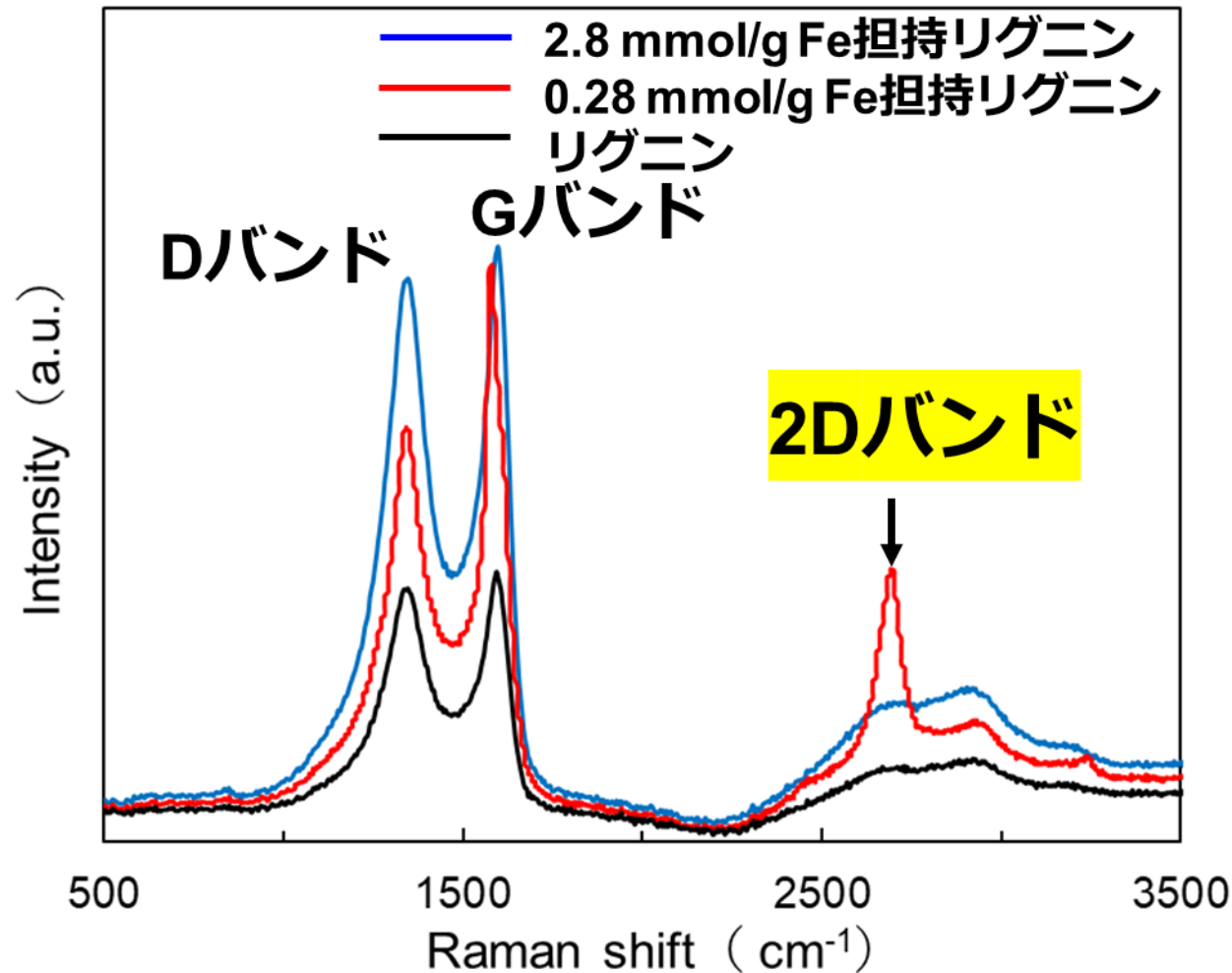
リグニンを高分散状態でFe²⁺を吸着させること

メリット

- Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺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

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

- 乱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

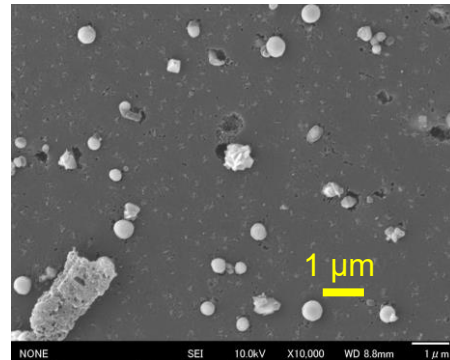
- グラファイトの主要なラマン活性に由来するバンド
- カーボン由来(ベンゼン)の平面構造を由来

2Gバンド

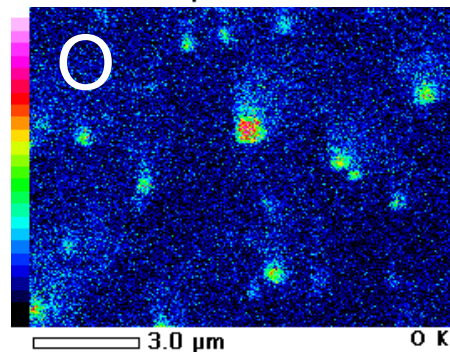
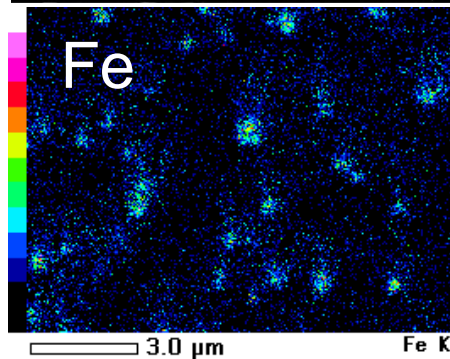
- 単層グラフェンに由来

SEM-EDS: 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

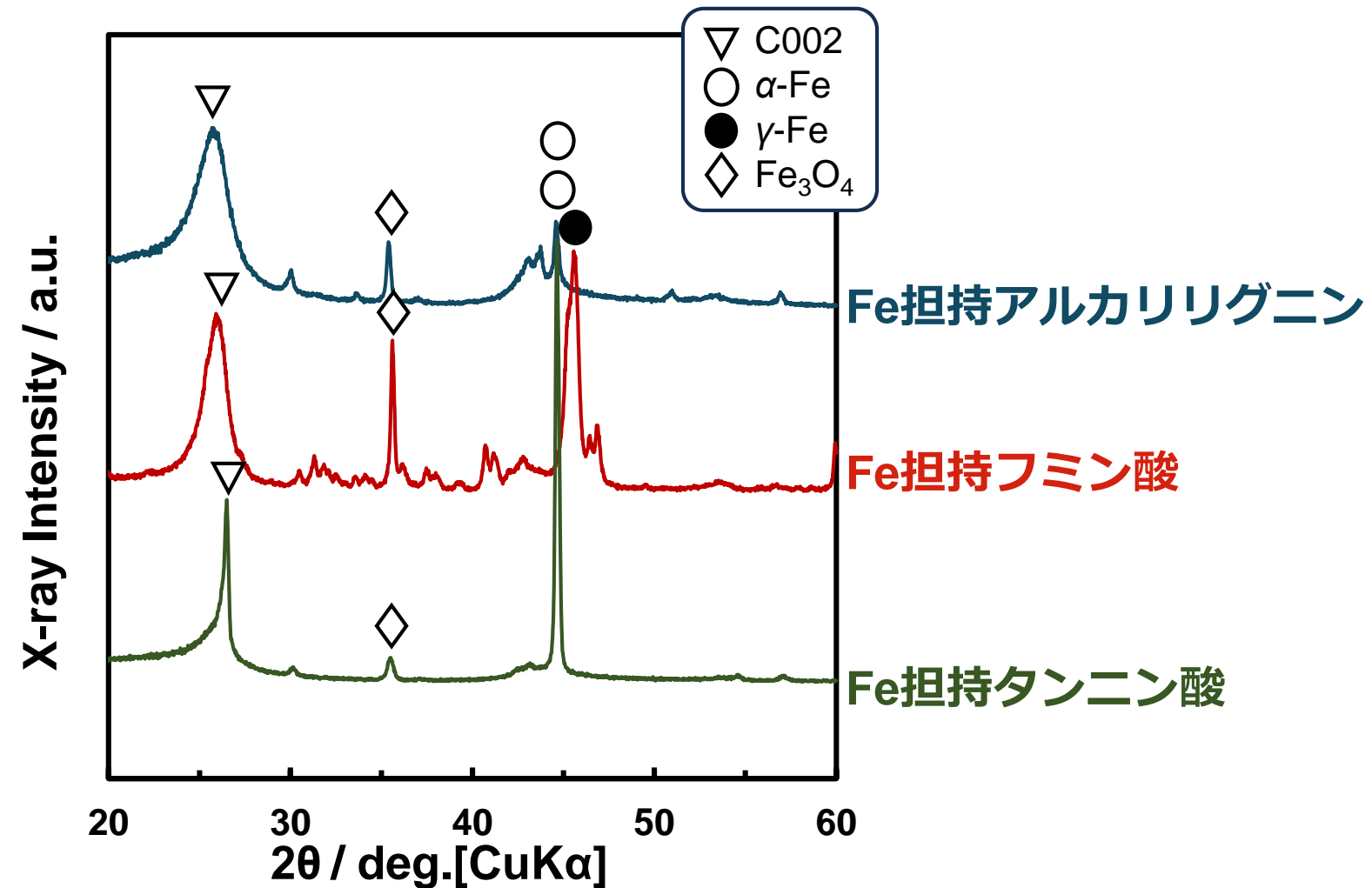


元素マッピング



Fe担持アルカリリグニン
Fe²⁺担持濃度 = 0.25 mmol/g

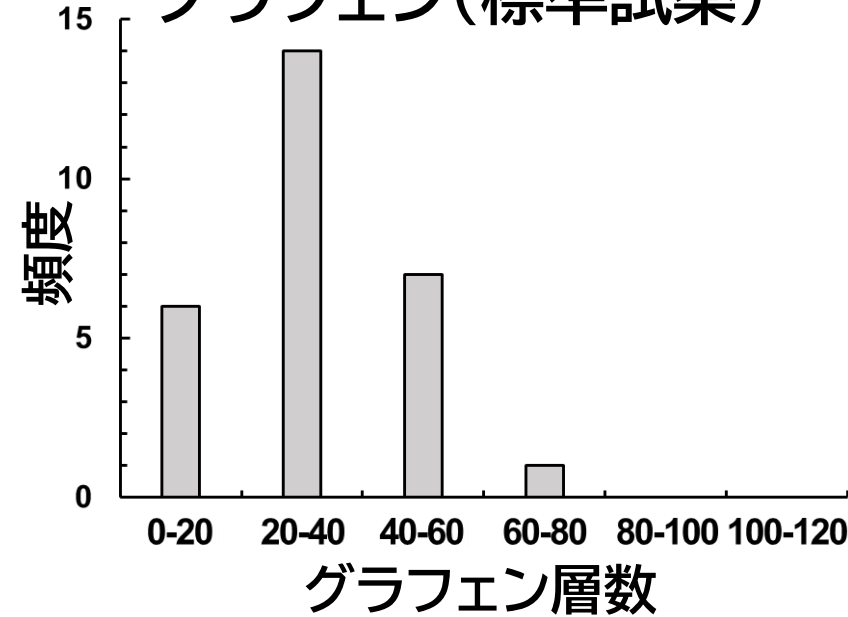
XRD: X線回折装置



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性がある

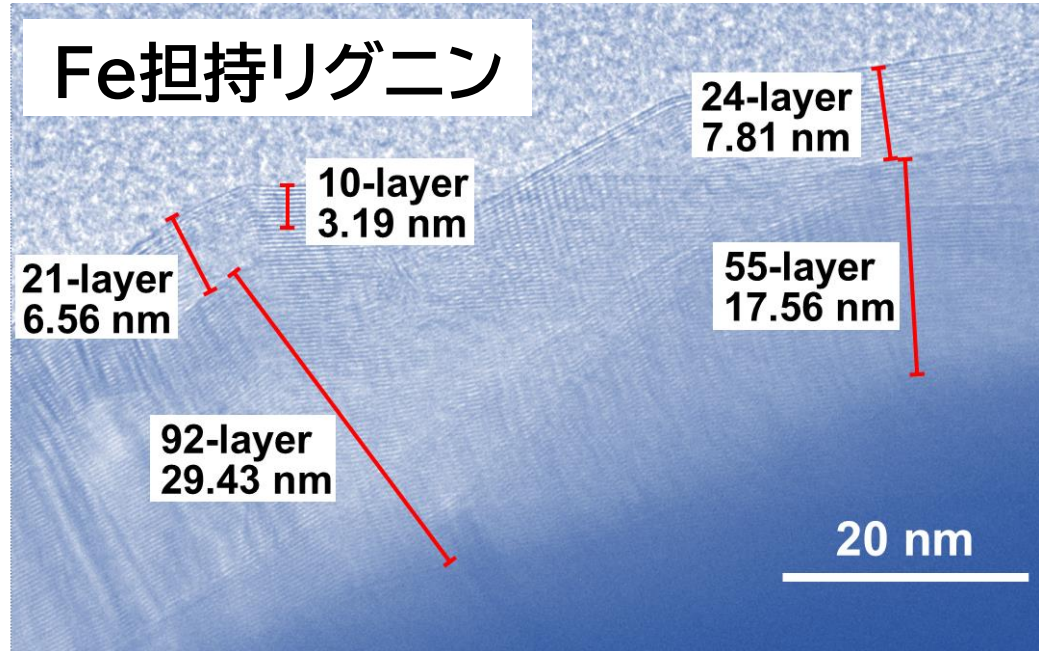
グラフェンの層数

グラフェン(標準試薬)

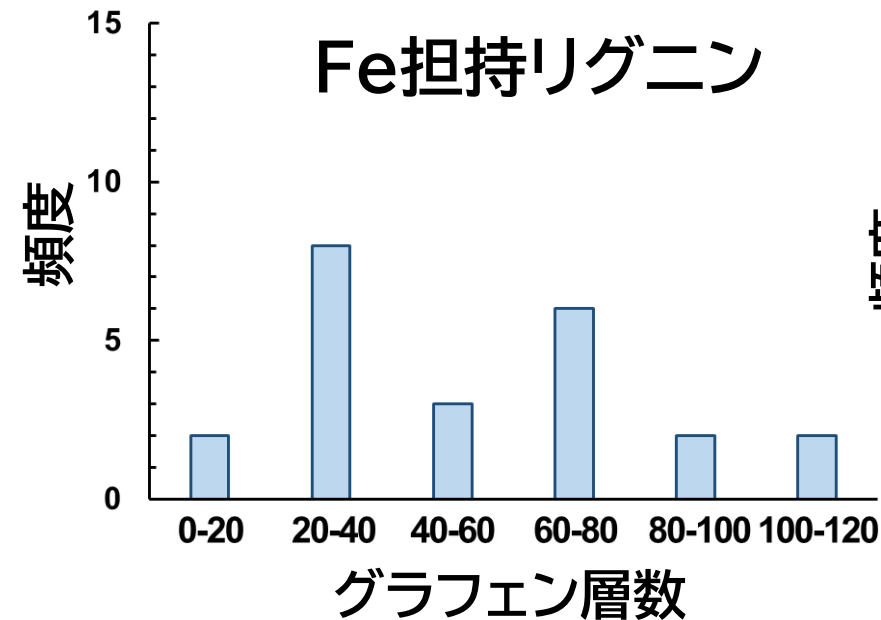


分子サイズが小さく、酸素含有官能基の割合が高い炭素源から、グラフェン層数が小さい炭素材料が生成

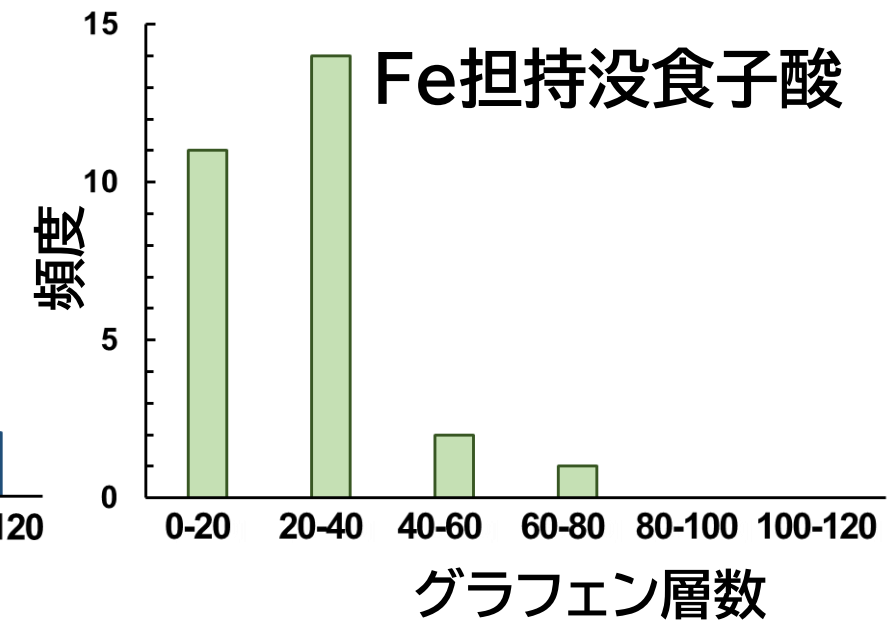
Fe担持リグニン



グラフェンの層数を数える

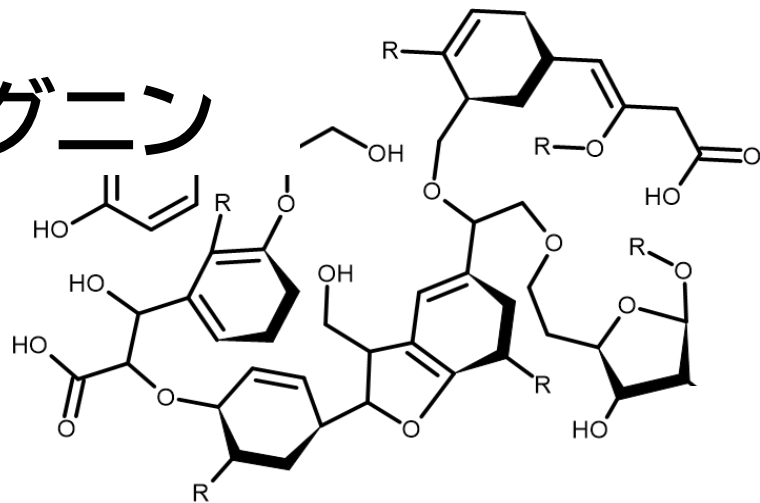


Fe担持没食子酸



予測されるメカニズム

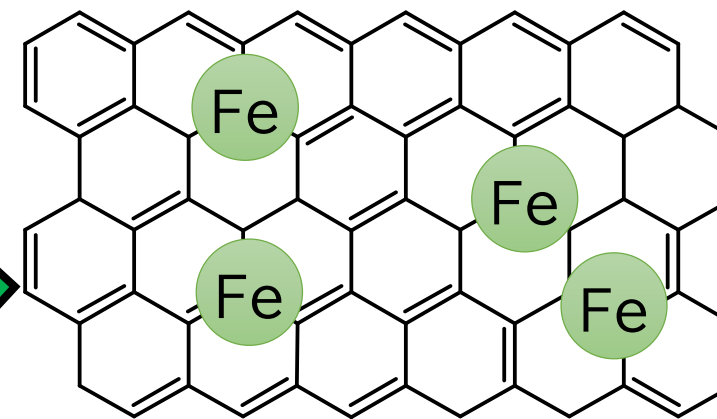
リグニン



触媒として
 Fe^{2+} イオンを担持

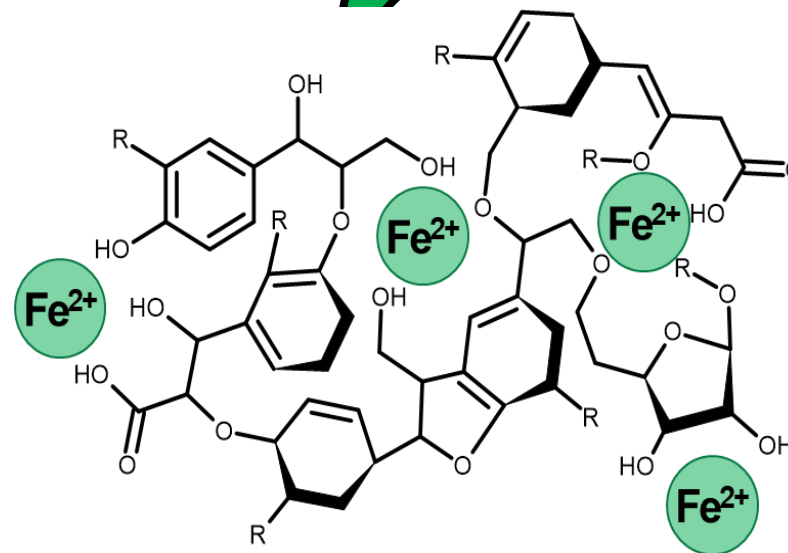
重金属イオンに対
する吸着能を利用

低酸素雰囲気
下で熱処理



炭素材料

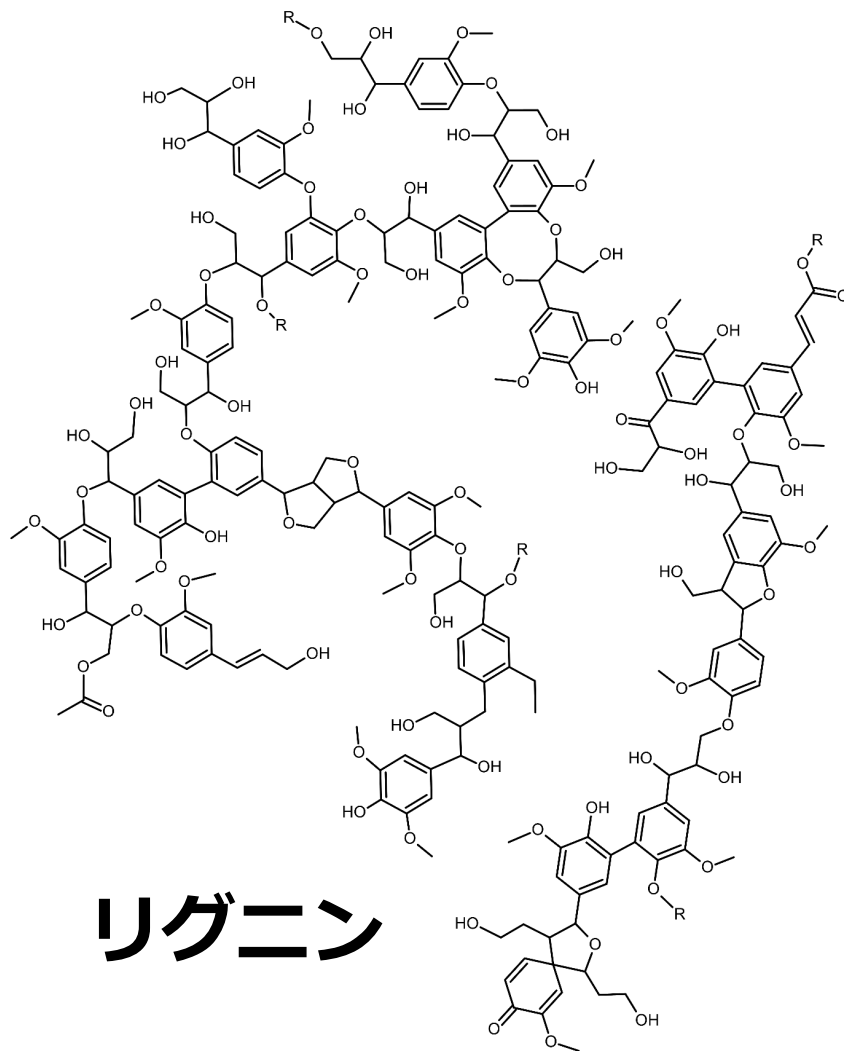
グラフェン含有率
30%~50%



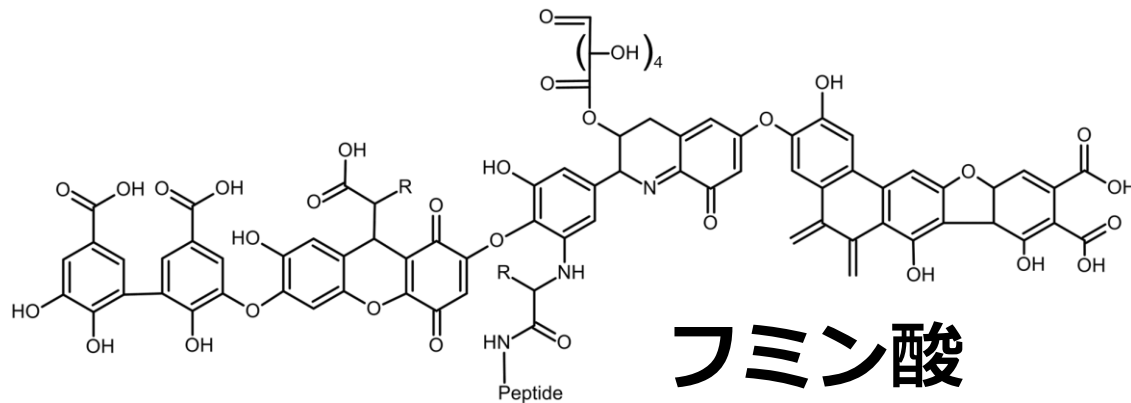
Fe担持リグニン

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

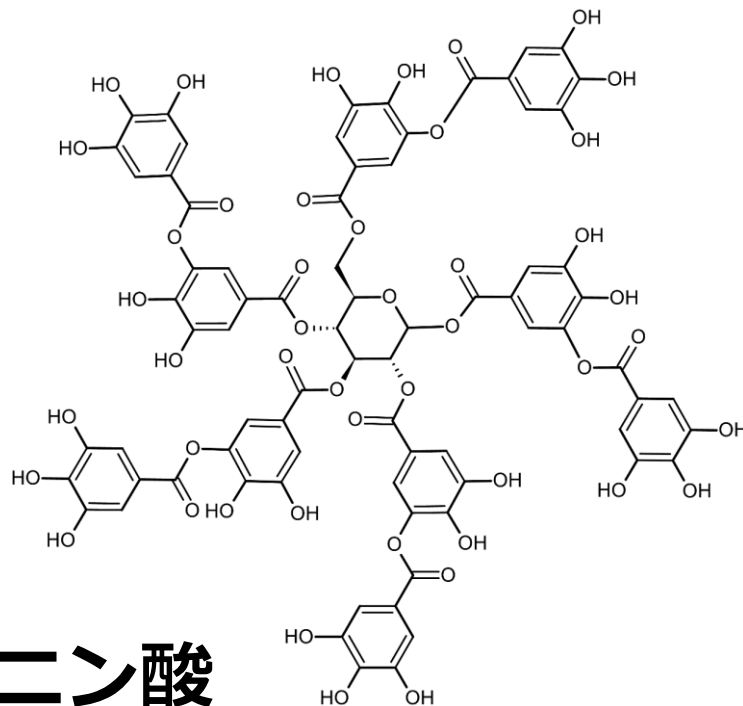
様々な炭素源に適応可能



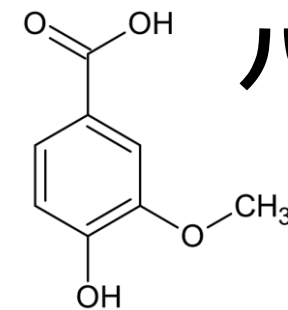
リグニン



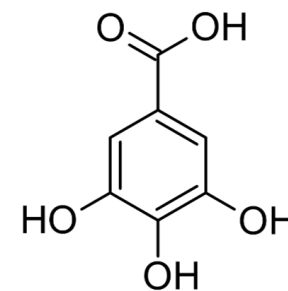
フミン酸



タンニン酸

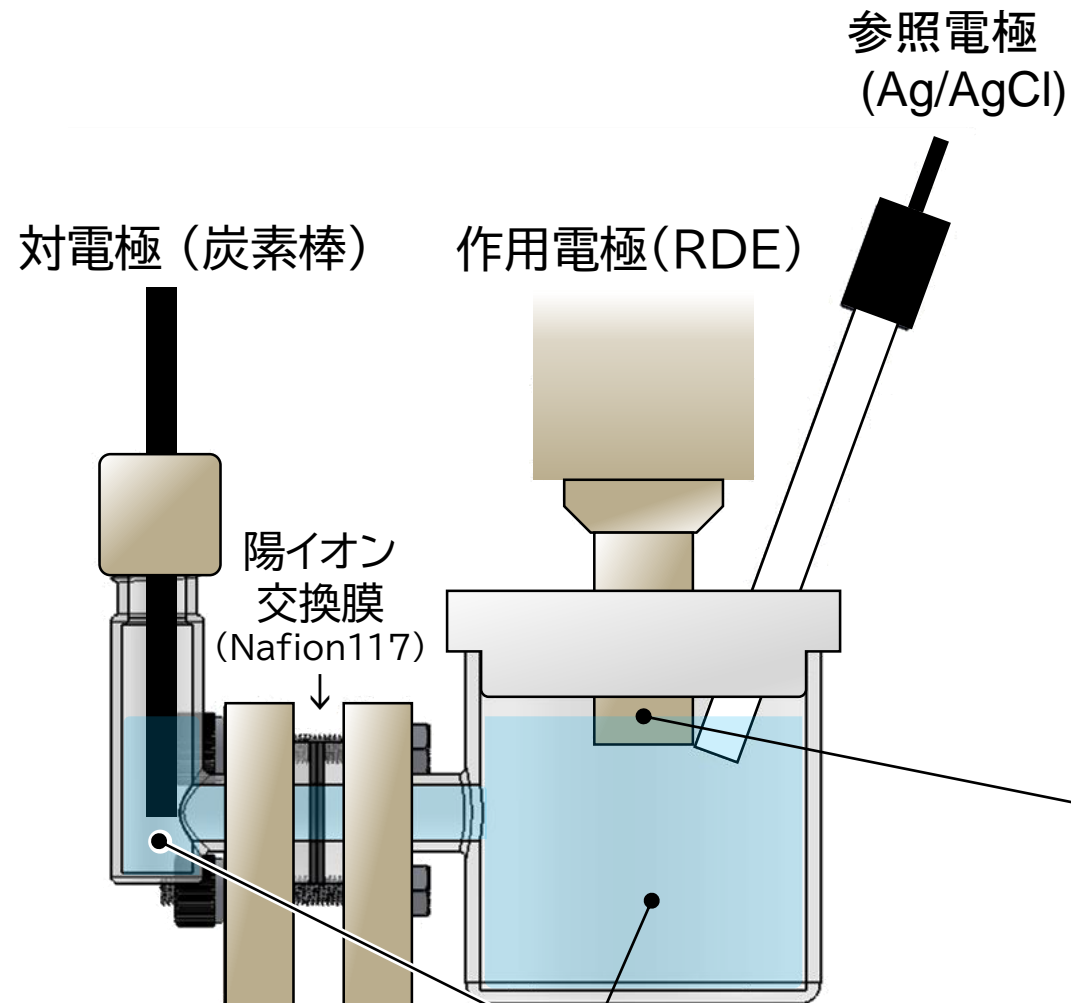


バニリン酸



没食子酸

硝酸塩の還元とアンモニアの生成



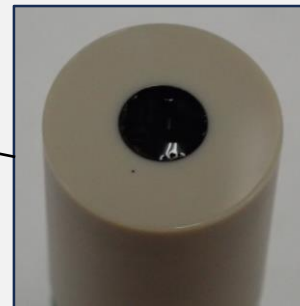
(a) 0.1 M K_2SO_4 + 0.5 M $\text{KNO}_3/\text{KNO}_2$
(b) 0.25 M K_2SO_4

■ 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)

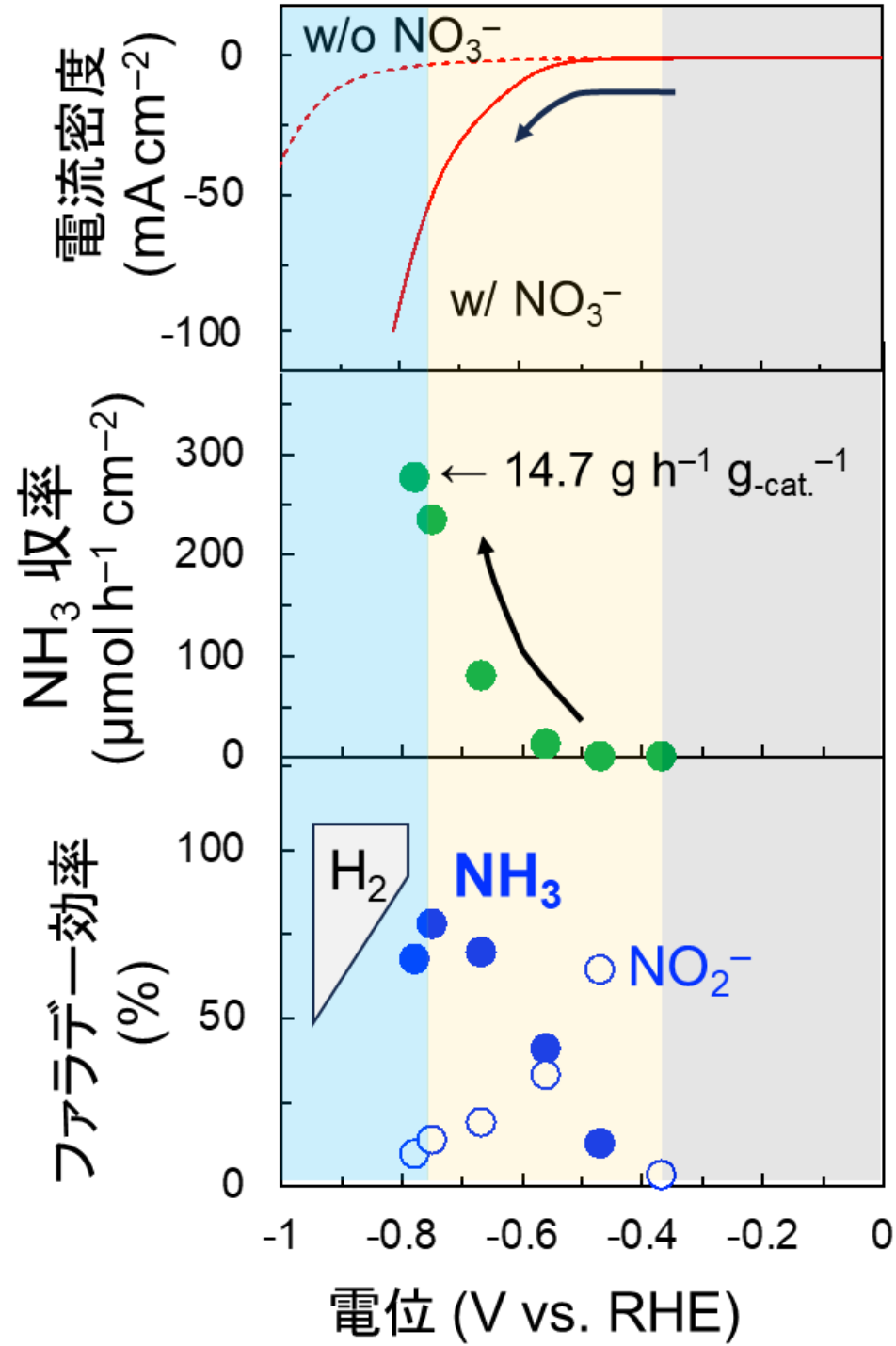
10 μL 滴下



- ・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

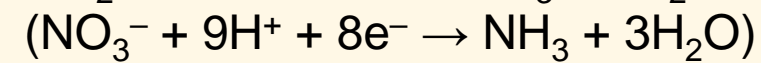
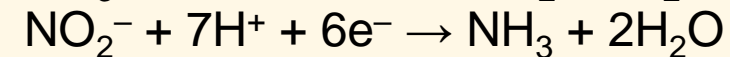
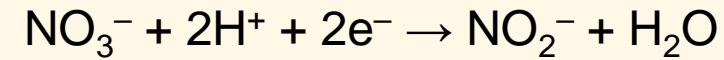


① 未反応領域

 $\sim -0.4 \text{ V (vs. RHE)}$

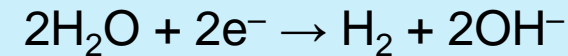
② 硝酸還元反応(NO_3RR)領域

$-0.4 \sim -0.75$ V (vs. RHE)



③ 水素発生反応(HER)との競合領域

$-0.75 \text{ V (vs. RHE)} \sim$



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が中心
- **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、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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℃, Ar雰囲気、低酸素制御	800–1200℃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Fe₃Si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"> ・実装可能なリ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℃以下でのグラフェン生成） ➡ 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

産学連携の経歴

- **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)

T E L 088 – 844 – 8918

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