

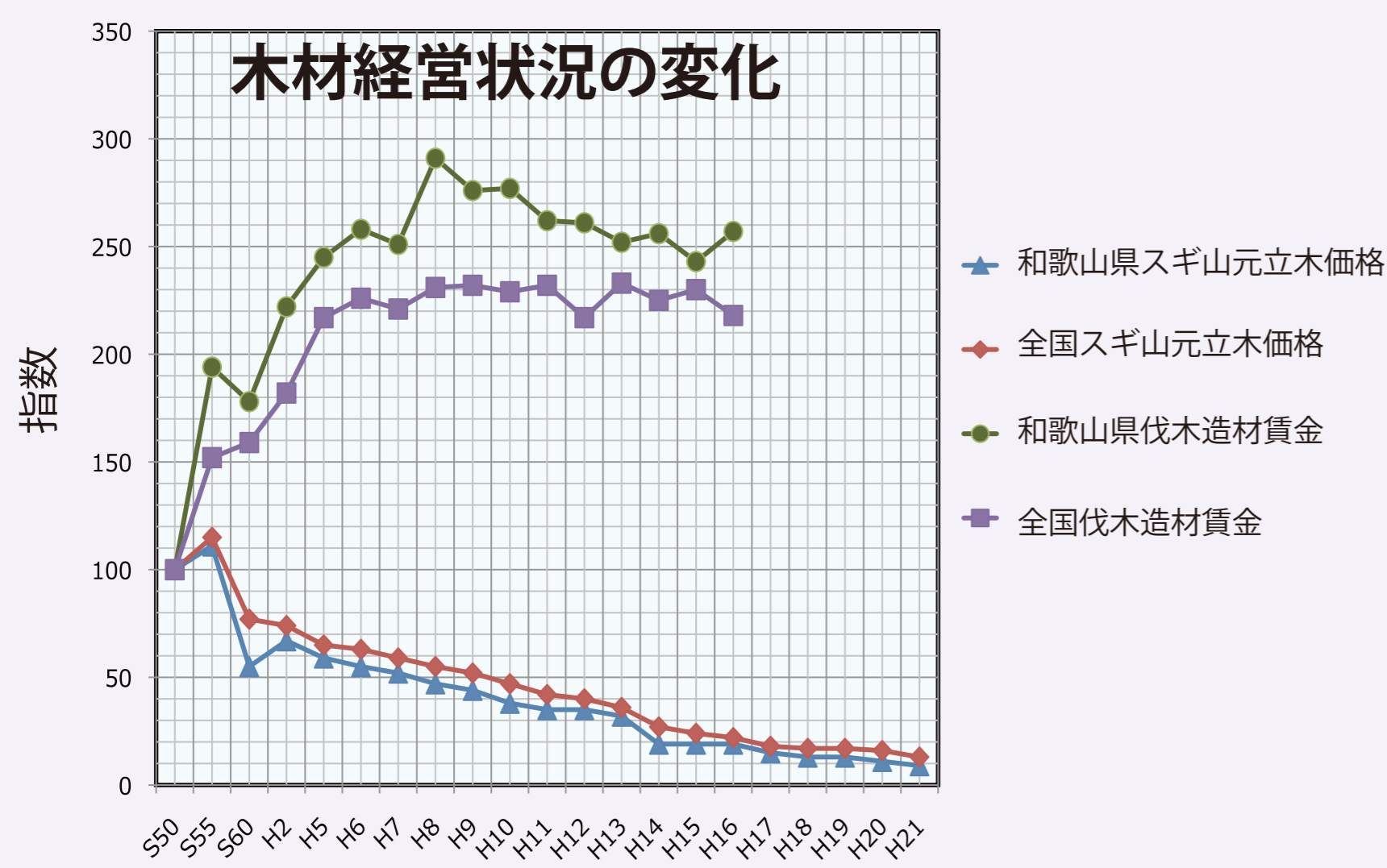
# 和歌山大学ナノカーボンテクノロジー拠点

- 木質材料の高度産業利用に向けた取組み -

和歌山大学大学院 システム工学部 教育学部

伊東千尋、村上俊也  
木曾田賢治、山口真範

## 紀の国（木の国）産業の創世と展開



- 紀伊半島の森林資源に新しい価値を与える産業
- ナノテクノロジー、ファインケミカル分野の産業であり、大規模な工場を必要としない。
- 新技術の開発とともに、付加価値の増加が見込まれる。
- 林業のおかれた状態を改善し、豊かな森林の保全に役立つ。

## 取組みの狙い



持続可能社会における森林の位置づけ

- 二酸化炭素の吸収源
- 豊かな保水力による水害の防止

紀伊半島における林業基盤再構築の必要性

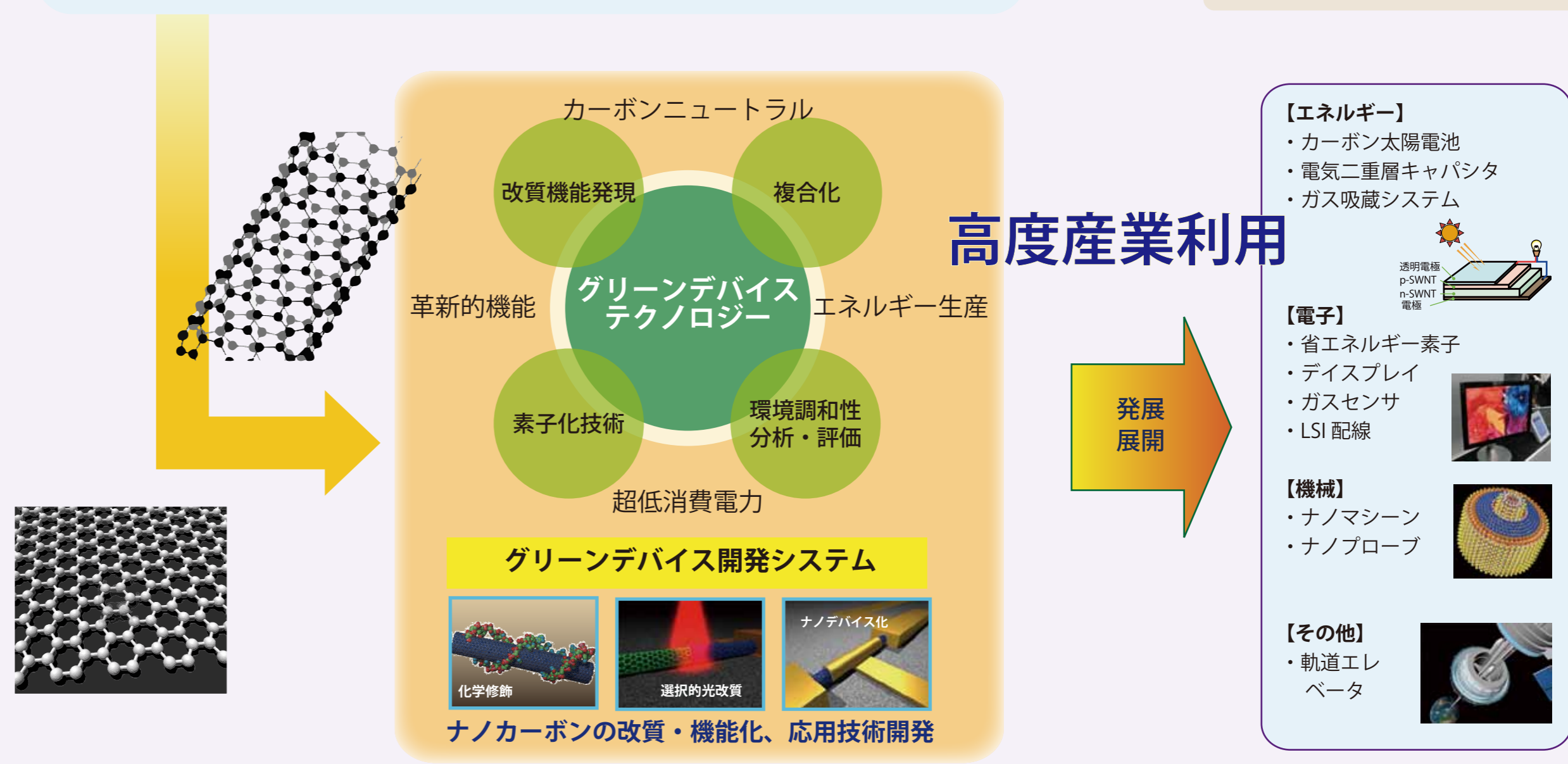
- 森林が県土総面積の77%を占める
- 放置林の増加による環境破壊
- 安価な輸入材の流入による経済価値の低下
- 就労者の高齢化による労働力の低下

地域技術センターとしての和歌山大学

木質資源の高度産業利用  
木材を活用した新規産業  
地域産業活性化

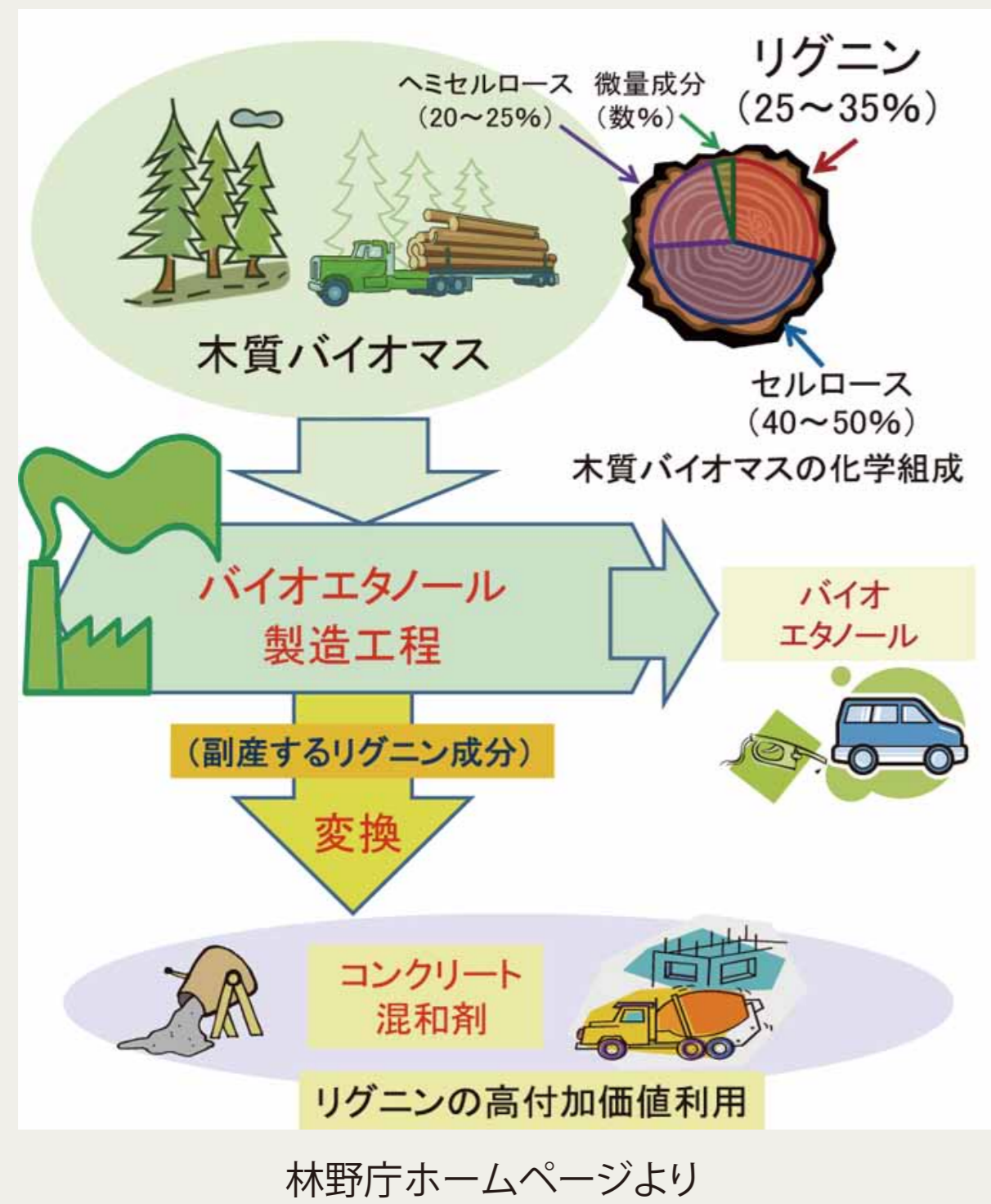
和歌山大学 9年計画・前文  
「地域を支え、地域を支えられる大学」である  
とともに、持続可能な社会の実現に寄与する

和歌山大学 行動宣言  
III 「和歌山の地域と世界にとって不可欠な農・林  
にかかわる地域創生支援事業に取組みます」

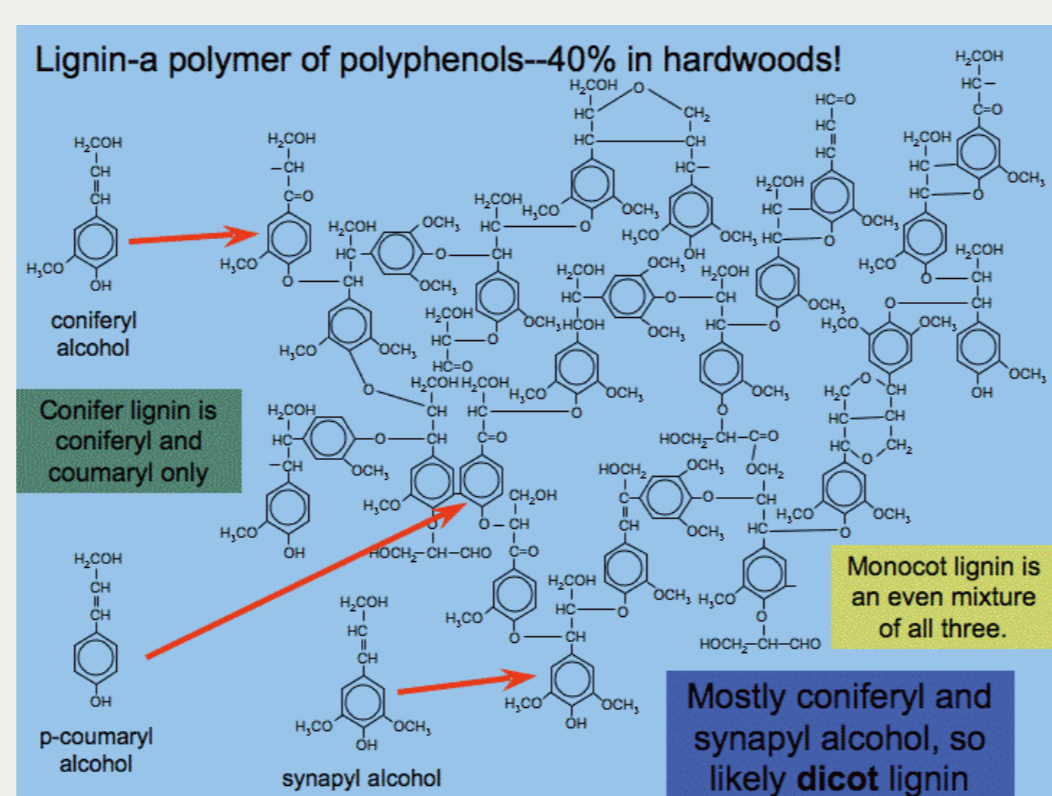


## 木材からの高効率バイオエタノール生成法の開発

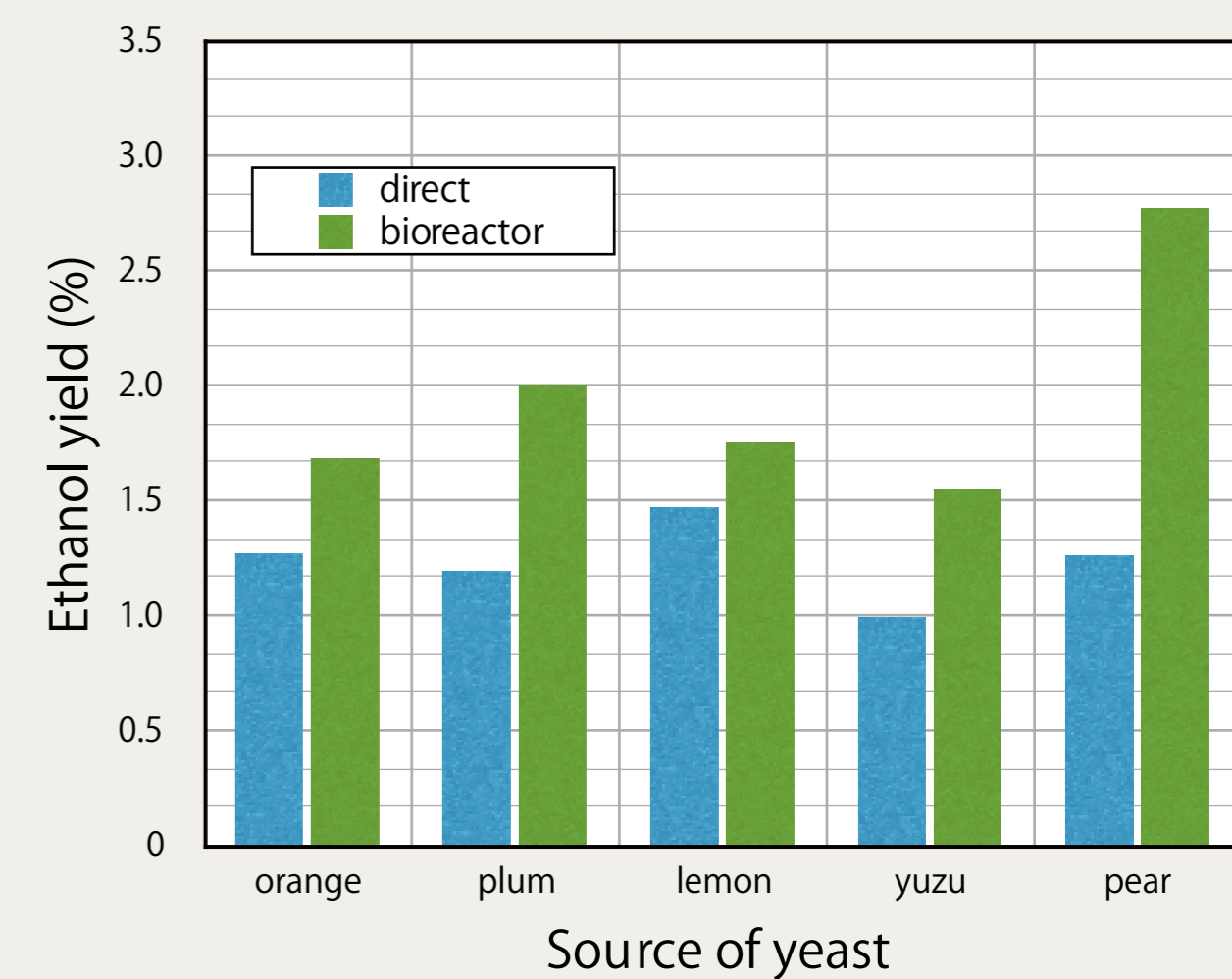
課題



木材に約30%含まれるリグリンはエタノールに変換できず、かつ加水分解により、フェノール性化合物を生じるため、酵母菌によるアルコール発酵を阻害する。このため、事前に除去する必要がある。このため、トウモロコシ等を原料としてアルコール発酵を行う場合に比べて、工程が複雑になる。



結果



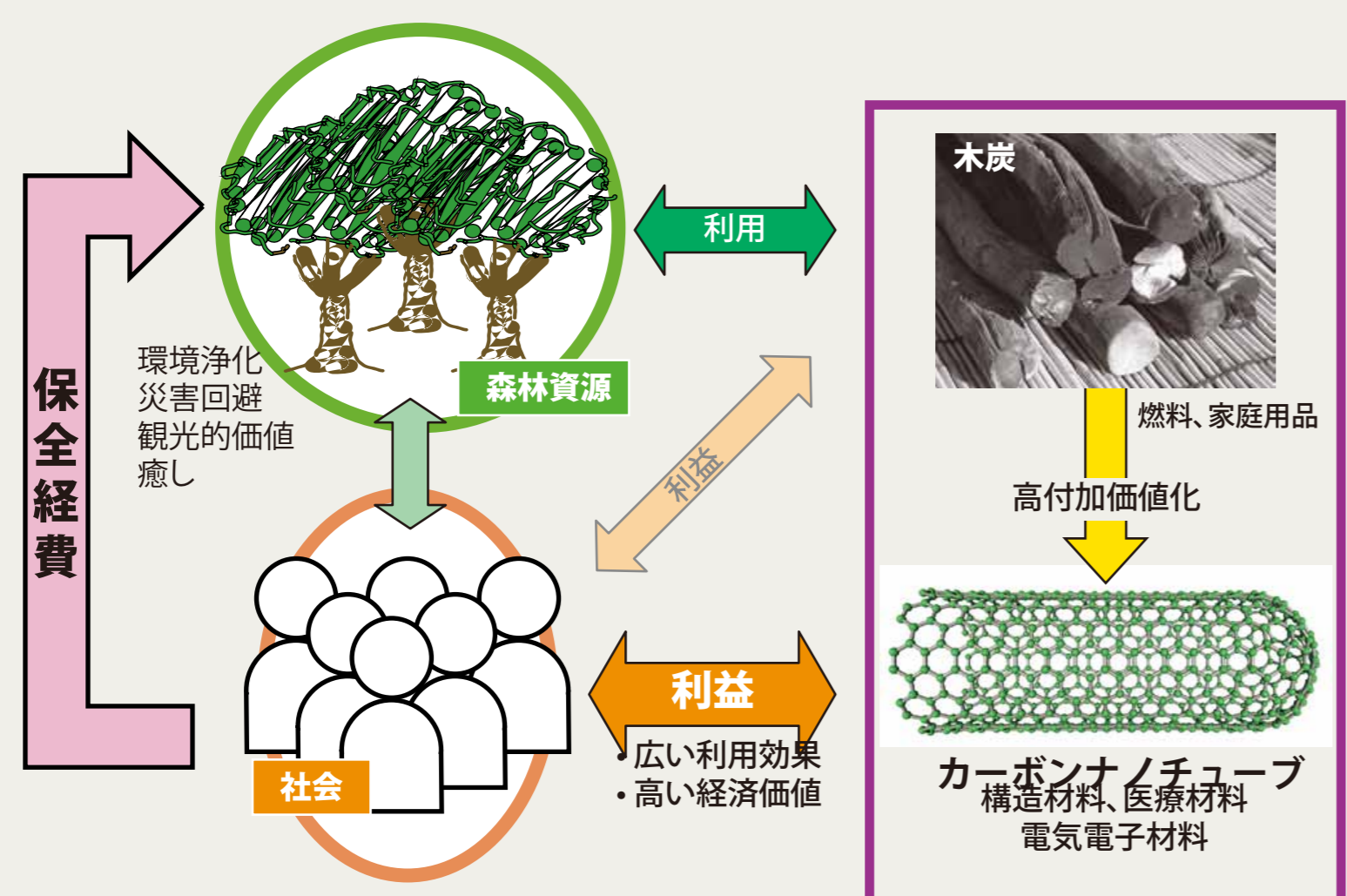
廃材から得たおがくずを硫酸法により糖化して得た4%グルコース液に直接酵母を加えた場合(直接法)と有機ゲルに固定化した酵母を用いた場合(バイオリアクター法)で得られるエタノール濃度を比較した。バイオリアクターの場合、リグニン除去工程が無しで、最大2倍強のエタノール収率を得ることができたことがわかった。

## 備長炭からのカーボンナノチューブ合成

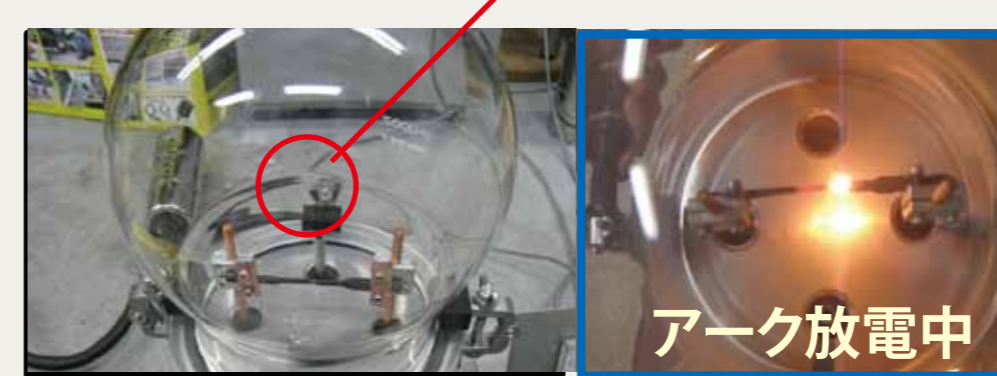
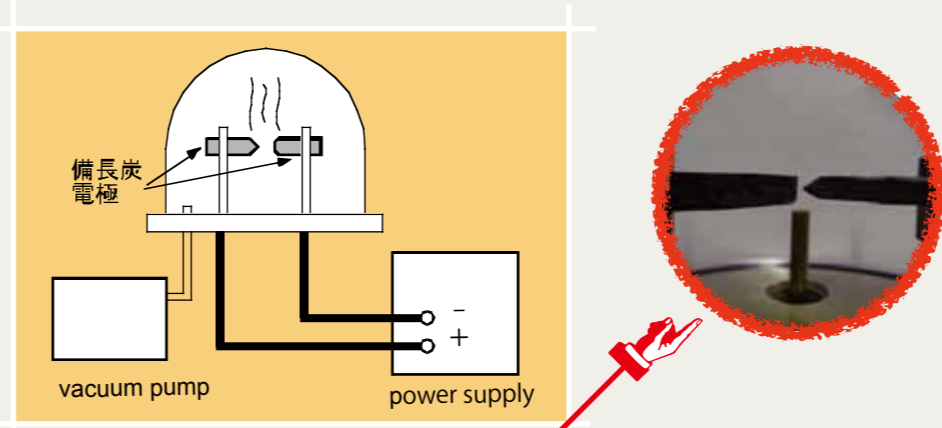
ナノカーボンの代表であるカーボンナノチューブは、石油由来の高純度グラファイトから生産される。このため、カーボンナノチューブの生産は、石油資源の枯渇、新たな二酸化炭素の発生で2点で問題を持つ。

紀州備長炭(あるいは白炭)は、高純度の炭素でありカーボンナノチューブの原料として利用可能である。さらに、備長炭からカーボンナノチューブを安価かつ高効率で合成することは以下の利点があり、新しい林産業として発展性を持つ。

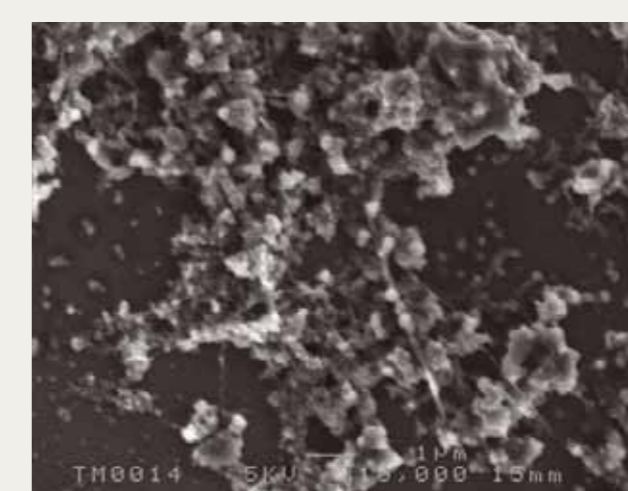
- (1) 樹木が固定した大気二酸化炭素の変換であり、新たな二酸化炭素放出を伴わない
- (2) 石油資源を利用しない
- (3) 安価な高付加価値化原料として高度産業利用が可能



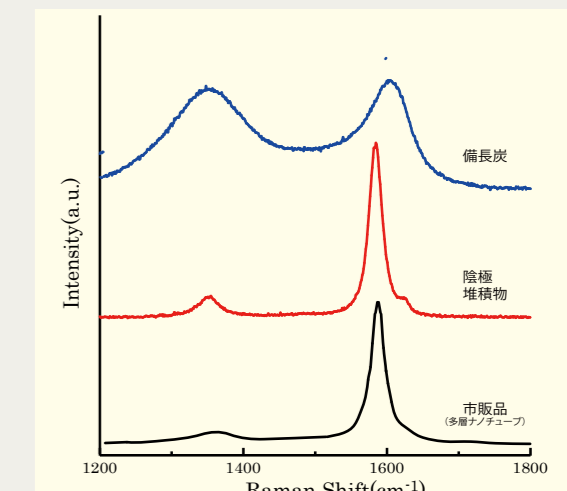
備長炭電極を用いたアーク放電により、安価かつ高効率にカーボンナノチューブを合成する方法を開発する。



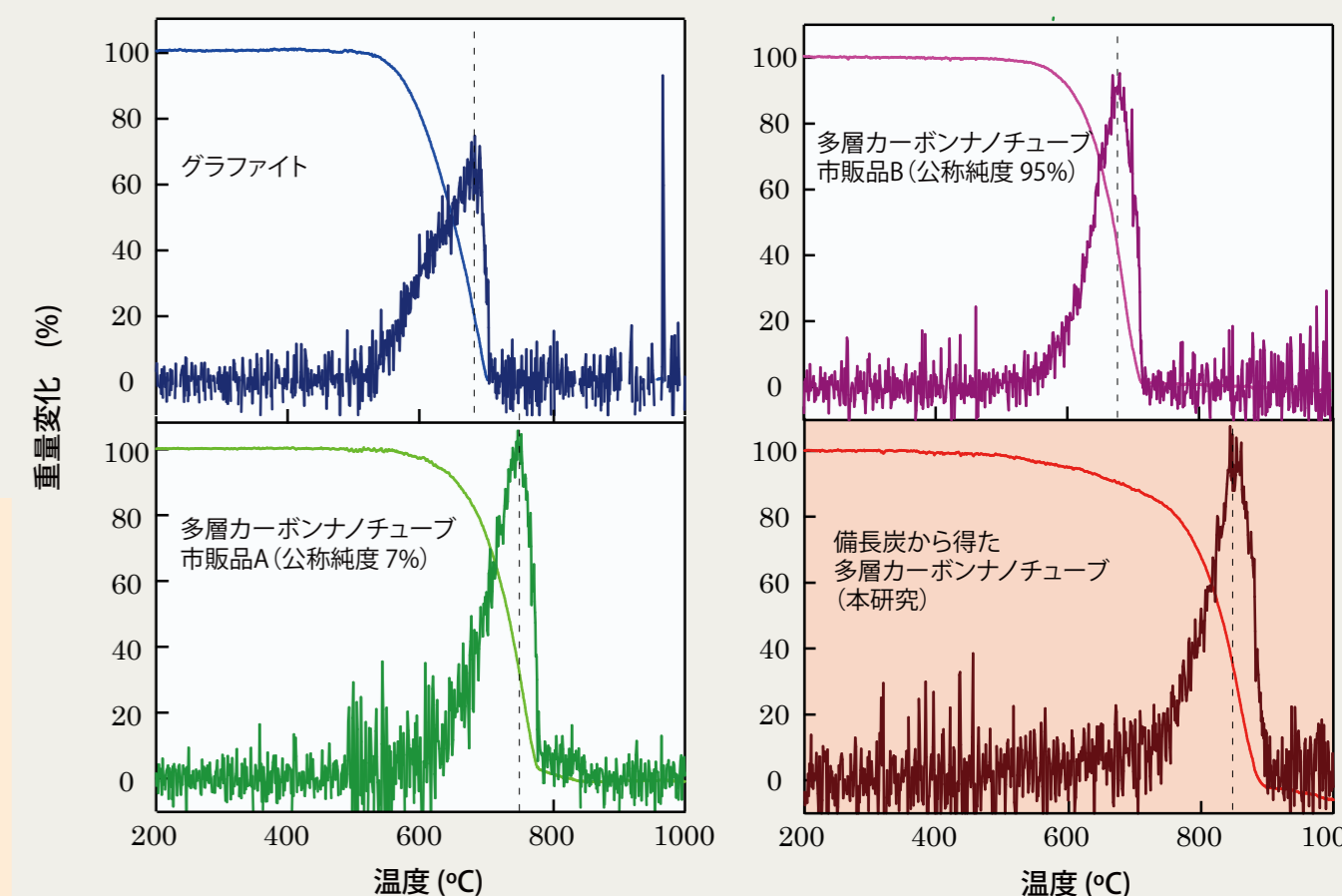
電極堆積物の走査電子顕微鏡写真



ラマン散乱測定による、陰極堆積物と備長炭、多層ナノチューブとの比較



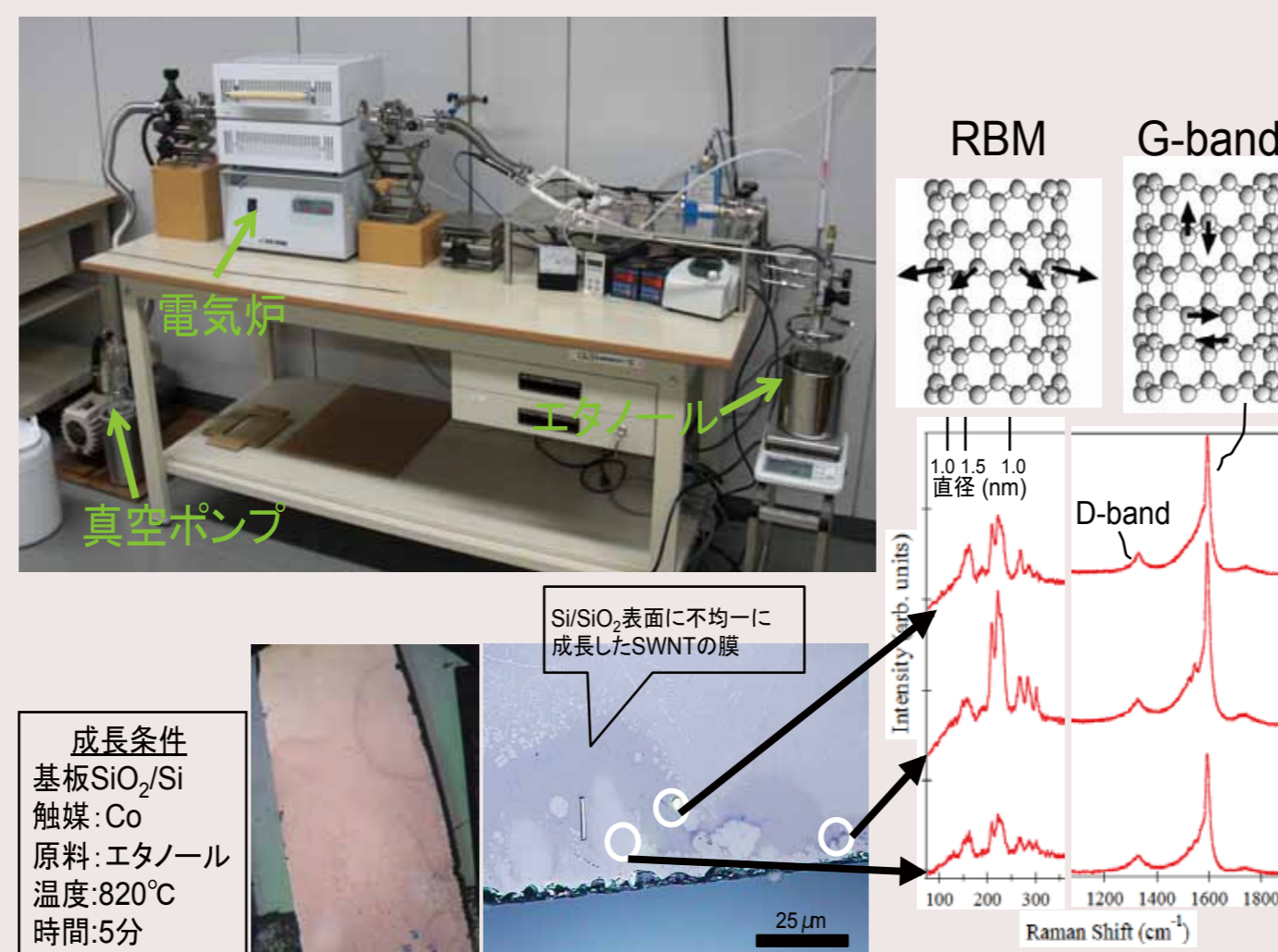
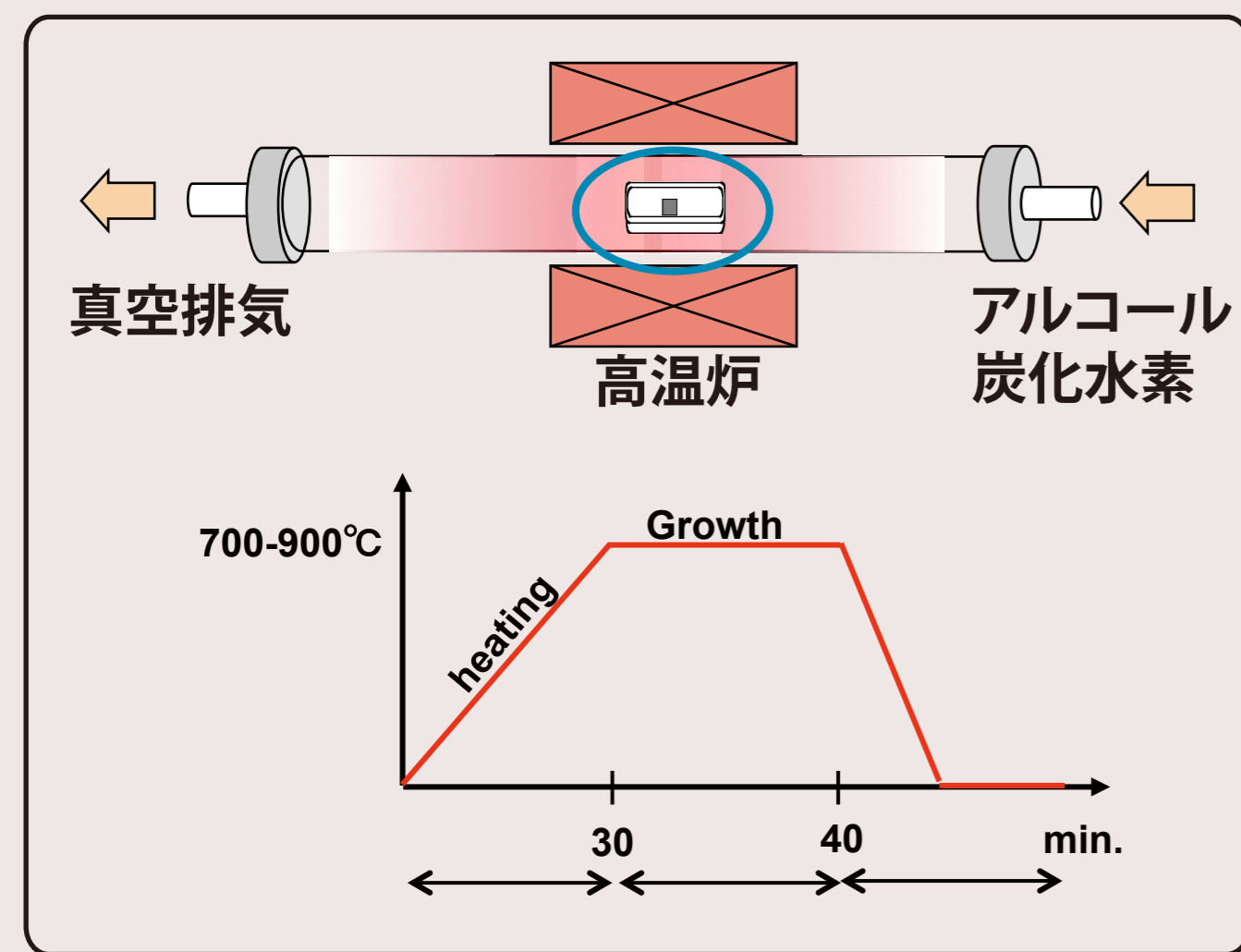
熱重量分析によるカーボンナノチューブ熱安定性の比較



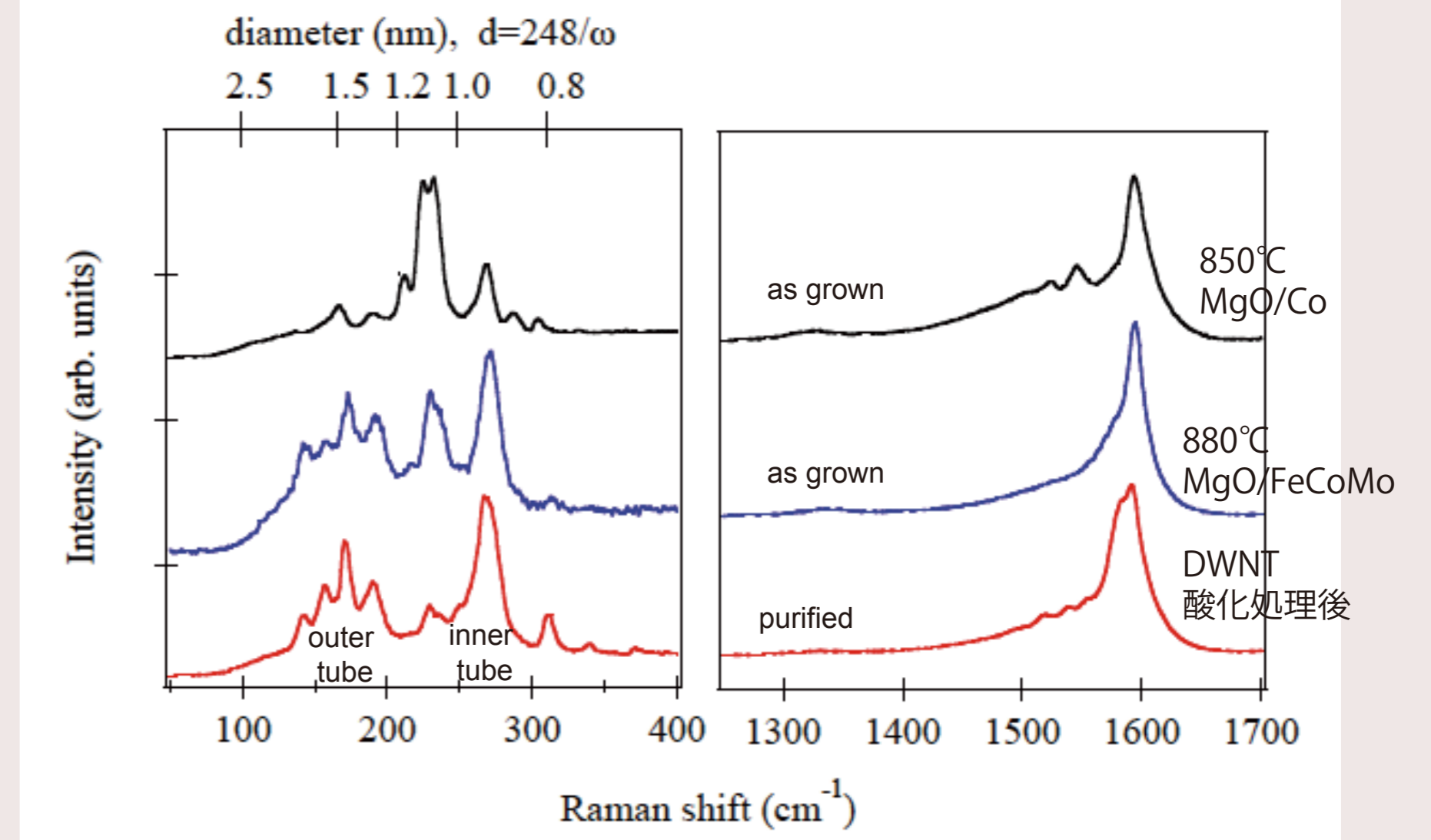
- 備長炭を電極としたアーク放電により、陰極堆積物に針状のナノ物質の形成を確認した。
- ラマン散乱スペクトルの比較より、針状の物質は多層カーボンナノチューブと同定できる。
- 備長炭より作られる多層カーボンナノチューブは、市販炭素グレードの多層ナノチューブよりも高い耐熱性を持つ。

# 高品質カーボンナノチューブの合成

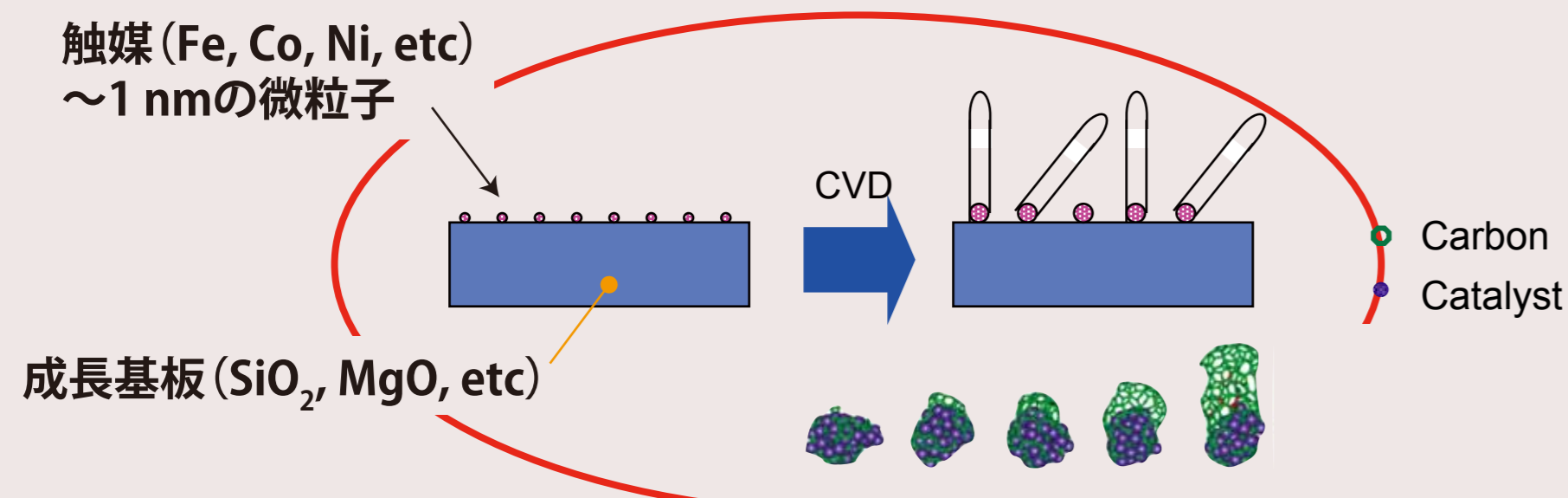
## 化学気相堆積法 (CVD)



## 二層ナノチューブを造る

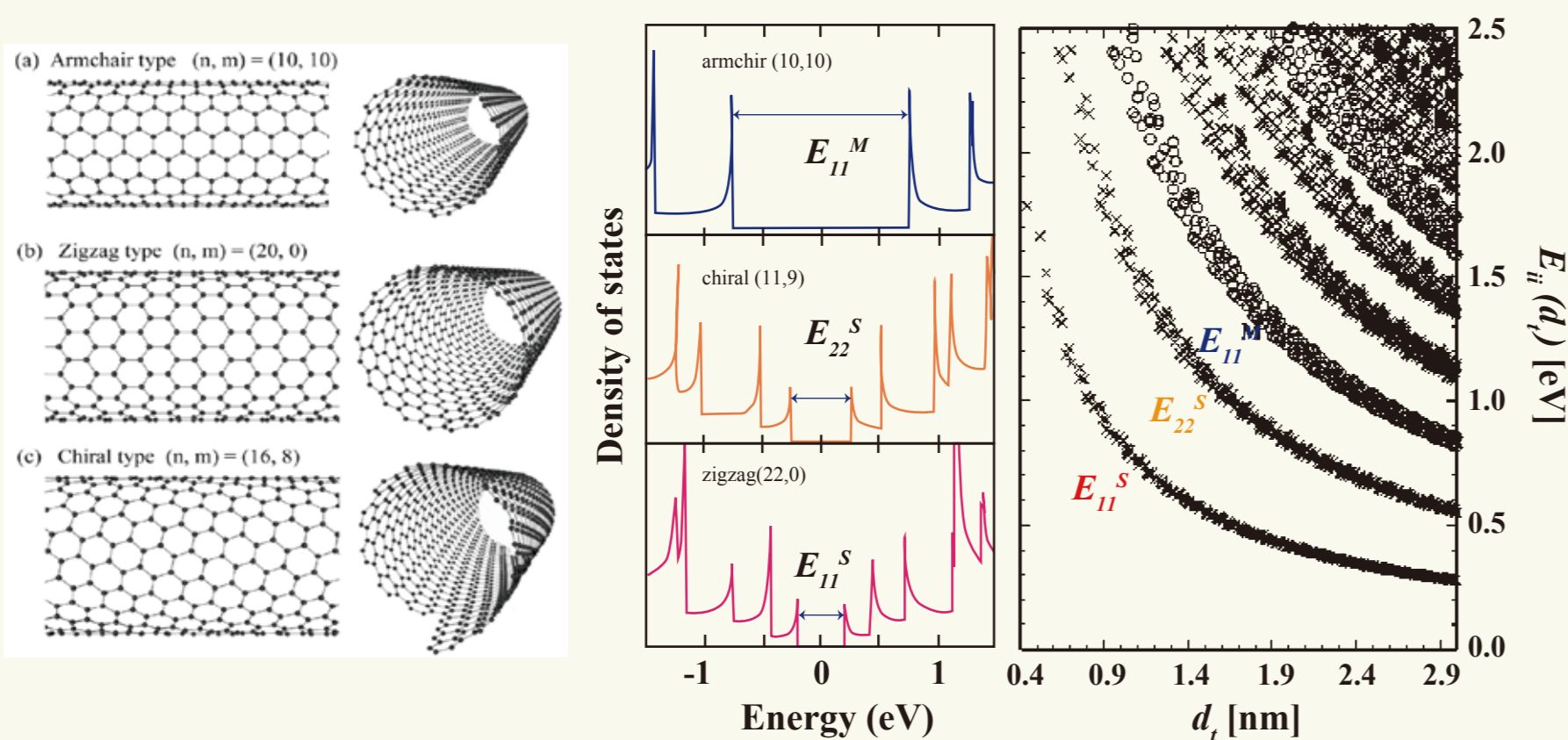


木質バイオエタノールのナノカーボン化に応用可能  
付加価値の高い単層、二層カーボンナノチューブの形成  
ドーピング等の改質に対応可能



# カーボンナノチューブの改質

## カーボンナノチューブの機能化：電気特性を変える



カーボンナノチューブには、金属と半導体がある。

↓  
Si半導体のように電気特性を制御できれば、電子材料としての応用が期待できる。

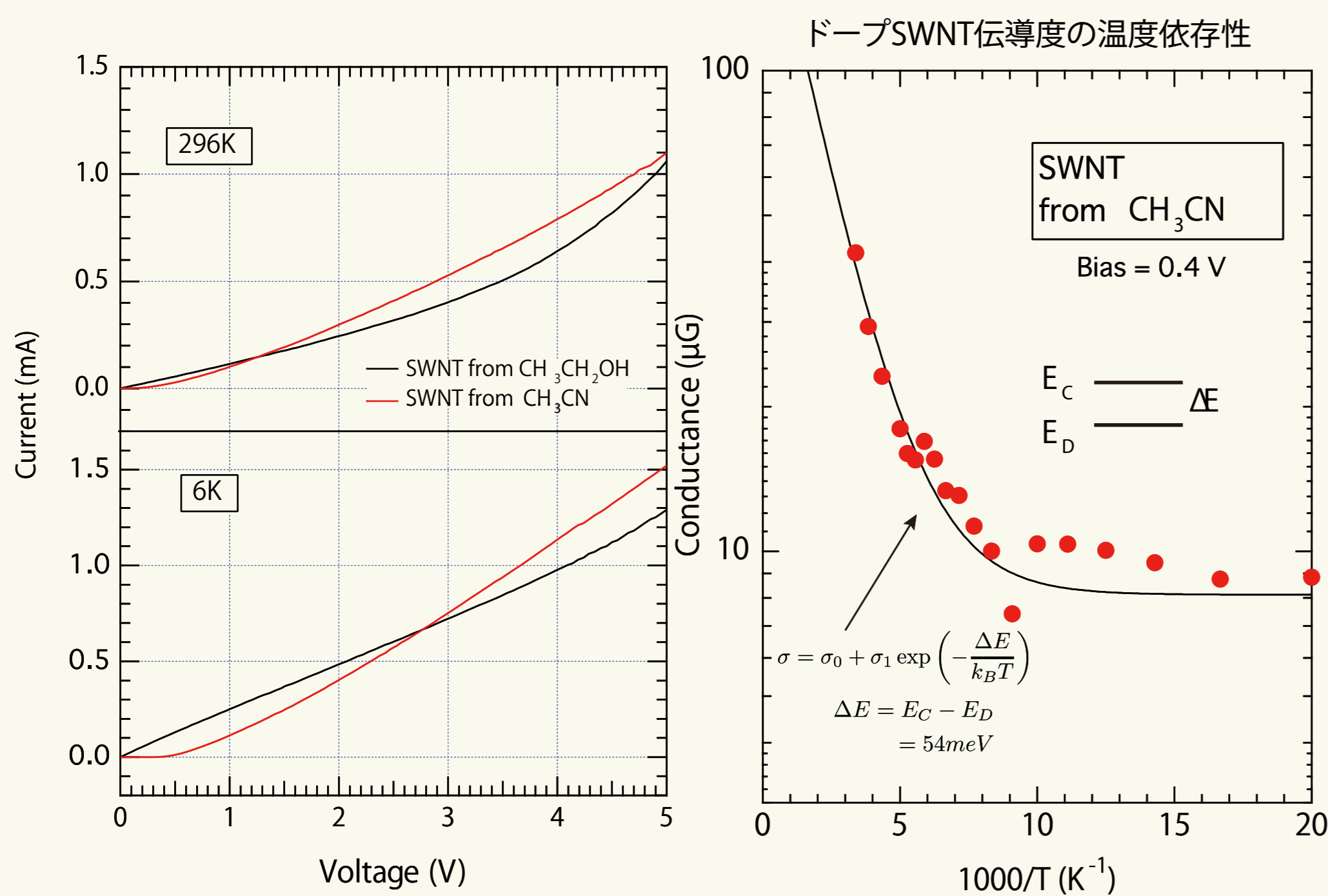
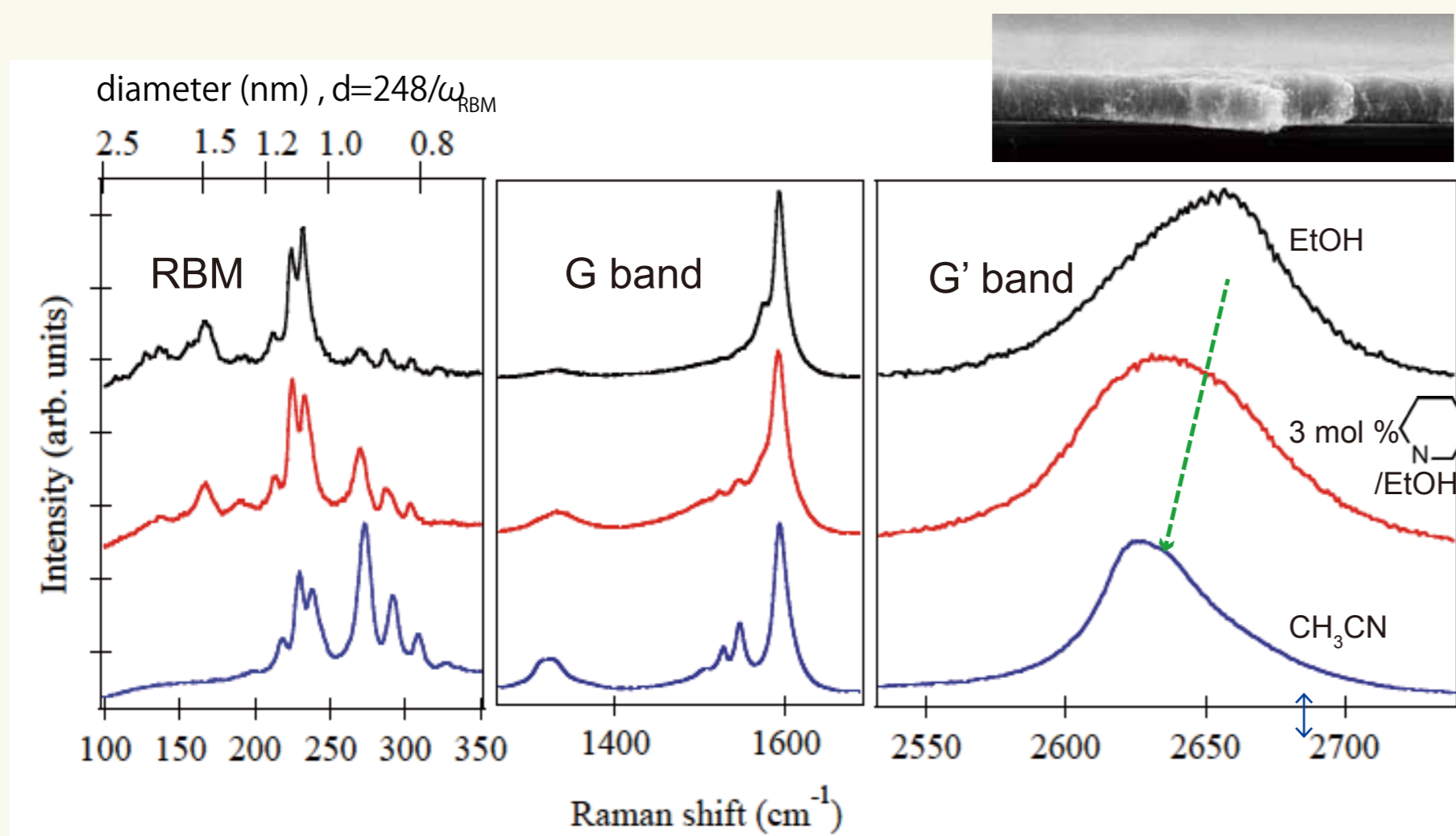
不純物添加（ドーピング）による伝導特性の制御

カーボンナノチューブは構造と特性（電子構造）の間に強い相関を持つ

↓  
構造制御により電子的特性の制御が可能

部分的に構造を変えることで電子素子化できる

### ①窒素をドーピングする（伝導性の制御）

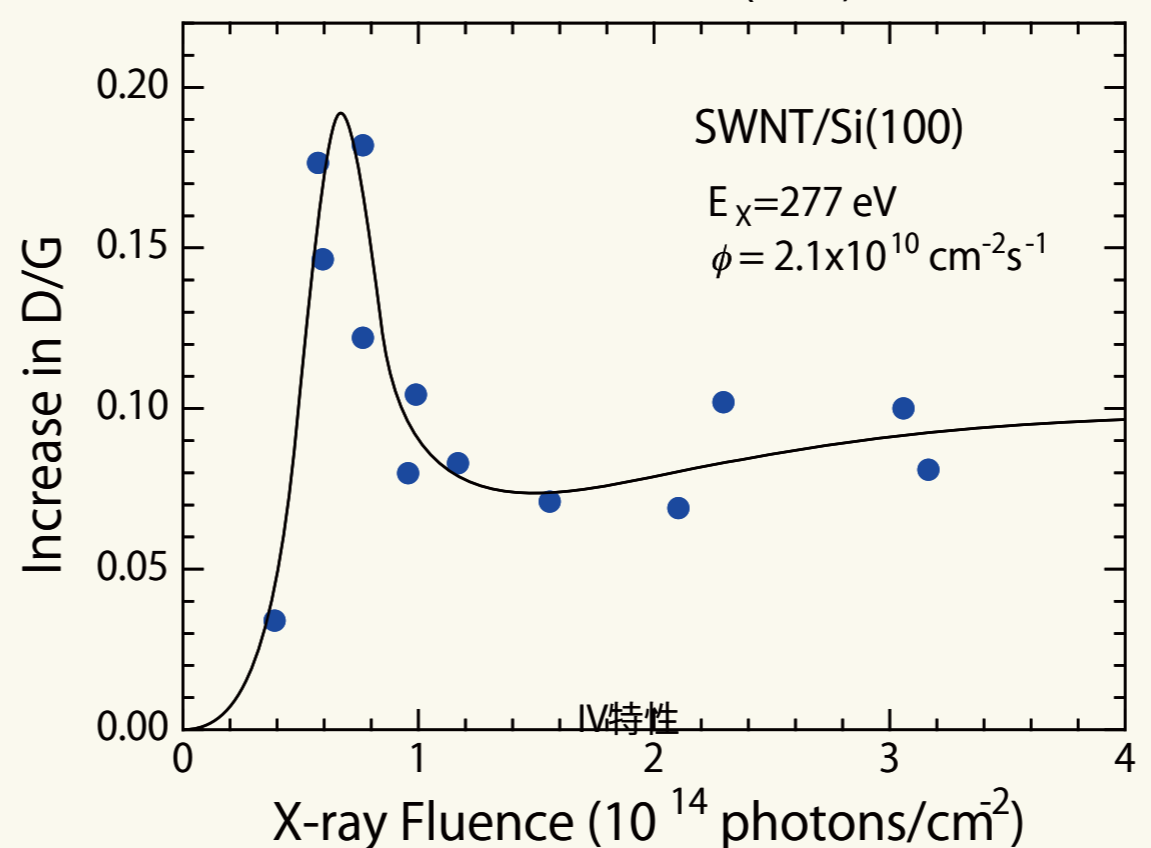
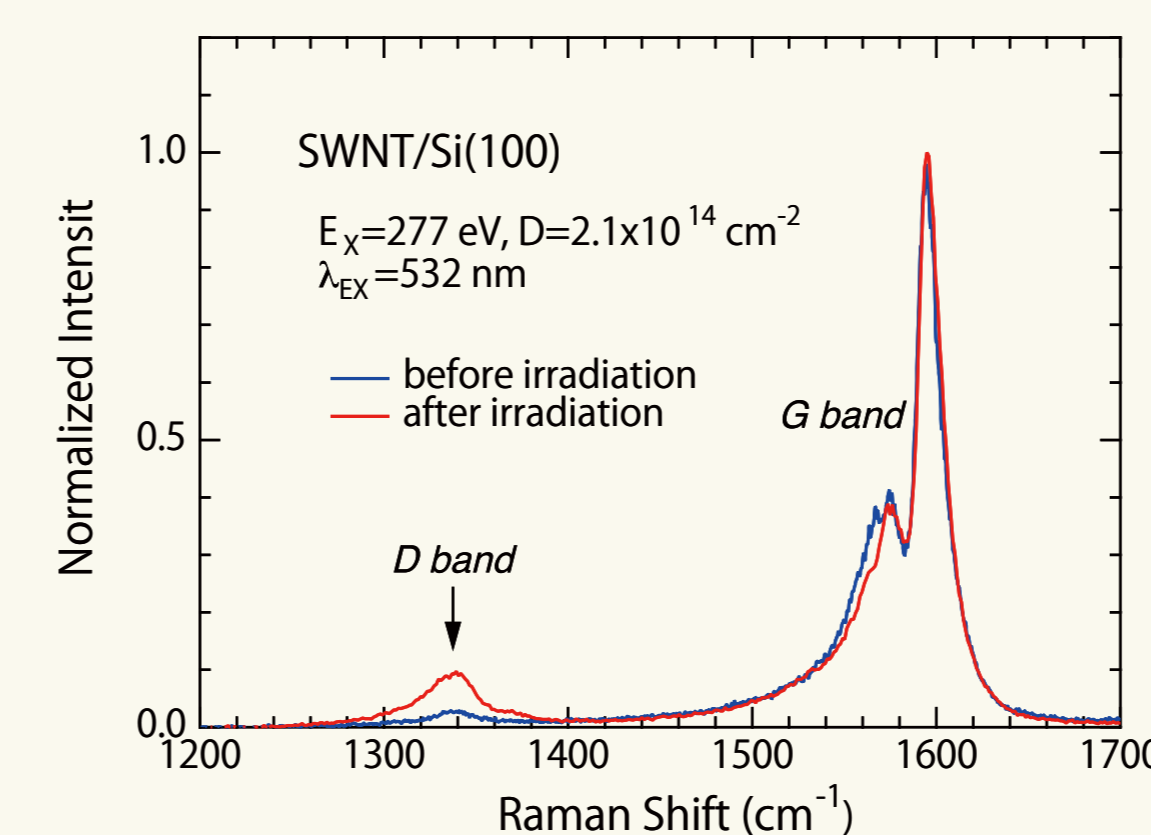


### ❖ ドーピングの効果

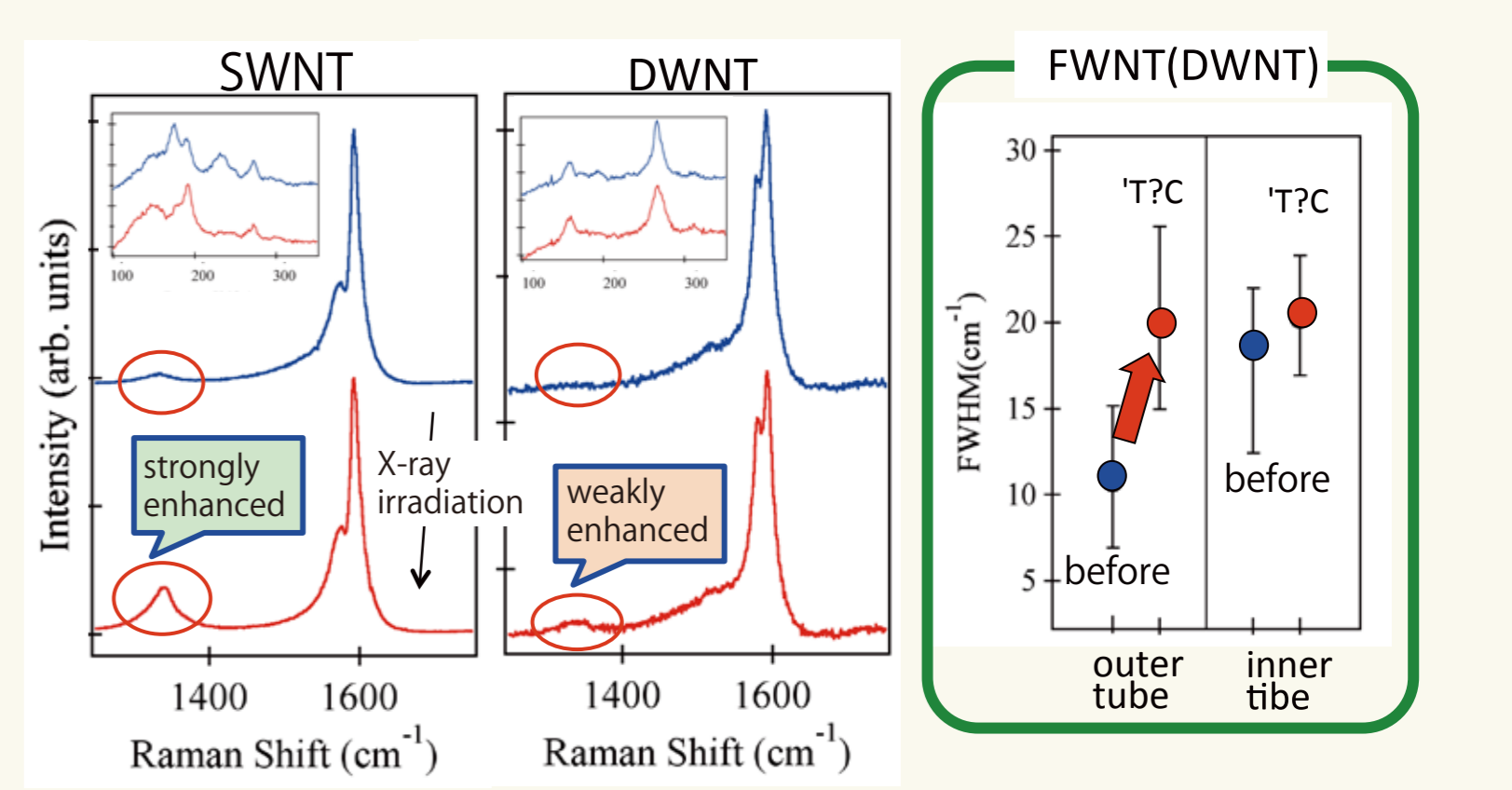
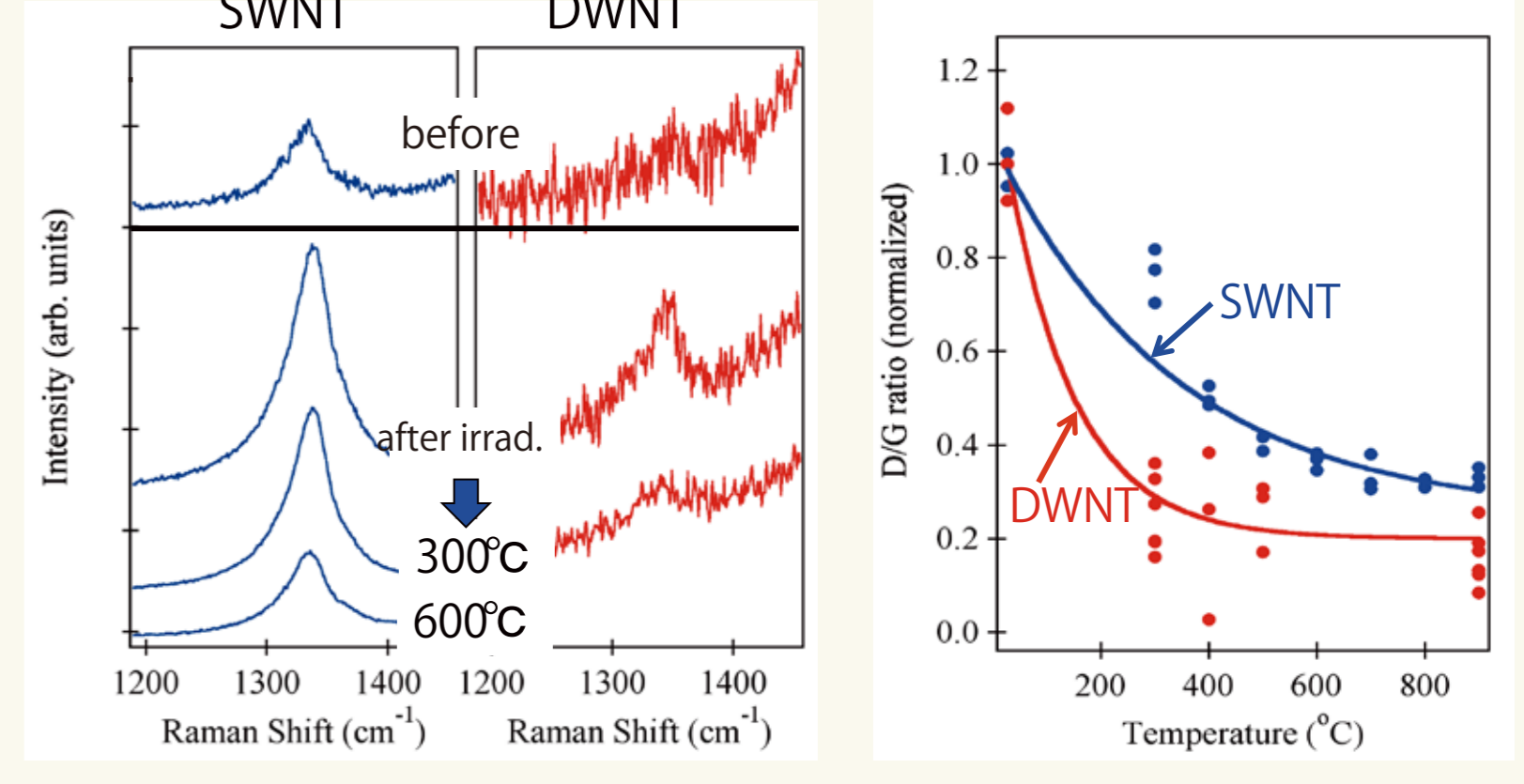
Dバンド強度増加 ⇒ 欠陥の増加  
Gバンドシフト ⇒ ドーピング(NとCの置換)  
ΔE=54 meVにドナーレベルが形成された

### ②X線を用いて構造を変える（構造を変えて電気特性を変える）

#### 単層ナノチューブ (SWNT) のX線照射効果



#### X線誘起欠陥の安定性、収量の構造依存性



### ❖ SWNTのX線照射効果

- D bandの強度増大 → 欠陥の導入
- 特徴的な強度依存性 → 管構造の変化
- X線照射によって導入される欠陥は、熱回復可能なFrenkel対

### ❖ 欠陥収量、欠陥安定性の構造による違い

- 欠陥収量  
DWNT < SWNT  
inner tube < outer tube
- 欠陥の安定性  
SWNT: > 600°C, DWNT: > 300°C

