

微細藻類残渣や農業廃棄物を原料とした  
機能性炭素材料の開発

王傲寒

2017年2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

微細藻類残渣や農業廃棄物を原料とした  
機能性炭素材料の開発

王傲寒

物性・分子工学専攻

## 目次

<b>第一章 序論</b>	<b>3</b>
1.1 微細藻類のエネルギー開発	4
1.2 ボトリオコッカスブラウニーからオイルまで	4
1.3 バイオマス残渣の研究の現状	5
1.4 バイオマス廃棄物のエネルギー変換技術	5
1.5 炭素化で新たな材料を開発	6
1.6 参考文献	6
<b>第二章 オイル抽出後ボトリオコッカスブラウニー残渣の炭素化前後における表面観察と磁性</b>	<b>8</b>
2.1 はじめに	9
2.2 序論	9
2.3 実験	10
2.3.1 ボトリオコッカス残渣の準備	10
2.3.2 ボトリオコッカス残渣の炭素化	10
2.3.3 測定方法	11
2.4 結果と考察	11
2.4.1 表面観察	13
2.4.2 熱重量分析とモルフォロジー	16
2.4.3 EDS測定	19
2.4.4 IR測定	20
2.4.5 XPS測定	21
2.4.6 メスバウアースペクトル測定とX線回折	23
2.4.7 ESR測定	24
2.4.8 SQUID測定	25
2.4.9 多孔性・導電性・磁性生成のメカニズム	26
2.4.10 将来の展望	28
2.4 結論	28
2.5 参考文献	29
<b>第三章 700 °C炭素化後のボトリオコッカス残渣表面に見られる六角形状結晶について</b>	<b>32</b>
3.1 本章の目的	33
3.2 序論	33
3.3 実験	34
3.4 結果と考察	34
3.4.1 SEMによる表面観察	34
3.4.2 IR測定	37
3.4.3 EDS測定	37
3.4.4 六角形の相似性	39
3.5 結論	39
3.6 参考文献	39

第四章	ボトリオコッカス残渣から触媒へ	42
4.1	本章の目的	43
4.2	序論	43
4.3	実験	43
4.4	結果と考察	44
4.5	結論	44
4.6	参考文献	45
第五章	維管束植物螺旋導管からマイクロカーボンコイルへ	46
5.1	はじめに	47
5.2	実験	47
5.3	結果と考察	48
5.3.1	螺旋紋導管の電子顕微鏡写真	48
5.3.2	TG 測定	55
5.3.3	I R スペクトル測定	55
5.4	結論	57
5.5	参考文献	58
第六章	総論	59
	謝辞	61

# 第一章

## 序論

## 1. 1 微細藻類のエネルギー開発

石油代替エネルギーの研究が急務となっている。いつか枯渇するであろう石油の代わりに、バイオマスエネルギー、特に微細藻類が近年注目を集め始めた。図1. 1にまとめたように、微細藻類は極めて高いオイル生産量をもち、年間約 15 万 L/ha の生産量に達するものもある[1]。中でもボトリオコッカスブラウニーに関しては 75%の高い含油量を有するので、新しいエネルギー資源となる可能性は大いにある。実際筑波大学の藻類バイオマス・エネルギーシステム開発研究センターはボトリオコッカスブラウニーの屋外大量培養に成功し、得られる炭化水素ボトリオコッセンは液体燃料として利用できる。またトウモロコシや大豆などと違い、微細藻類が食糧と競合しない点もまたその魅力の一つである。

各種作物・微細藻類のオイル生産量の比較		各種微細藻類の含油量	
穀物・藻類	オイル生産量 (L/ha/年)	微細藻類	含油量(% dry wt)
トウモロコシ	172	<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
大豆	446	<i>Chlorella</i> sp.	28-32
菜種油	1190	<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
ヤトロファ	1892	<i>Cylindrotheca</i> sp.	16-37
ココナッツ	2689	<i>Dunaliella primolecta</i>	23
パーム油	5950	<i>Isochrysis</i> sp.	25-33
微細藻類①	136,900	<i>Monallanthus salina</i>	>20
微細藻類②	58,700	<i>Nannochloris</i> sp.	20-35
		<i>Nannochloropsis</i> sp.	31-68
		<i>Neochloris oleoabundans</i>	35-54
		<i>Nitzschia</i> sp.	45-47
		<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
		<i>Schizochytrium</i> sp.	50-77
		<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

Y. Chisti. Biotechnol. Adv. 25 (2007) 294-306

図1. 1

## 1. 2 ボトリオコッカスブラウニーからオイルまで

ボトリオコッカスブラウニーは図1. 2に示すように株の採取、大量培養、凝集・沈殿、乾燥、抽出といくつもの過程を経てやっとオイルが得られる。しかしオイルが得られると同時にボトリオコッカスの残渣が大量に残る。この廃棄物をいかに扱うかは新エネルギーシステム構築の際に考えなければいけない課題である。



図1. 2

### 1. 3 バイオマス残渣の研究の現状[2-13]

世界中で行われているバイオマスに関する研究を Google Scholar で調べてみると、表1. 1のような結果になった。バイオマス廃棄物や微細藻類廃棄物についての研究は、それぞれの分野の三分の一、六分の一程度の止まっていることがわかる。さらに微細藻類の残渣に関する研究をより詳しく調べると、ほとんどは熱分解についての研究である。熱分解で残渣から更なるオイルの産出を図る研究は盛んに行われて、熱分解の条件を細かく調べるものもあれば熱分解の効率を高めるための触媒開発などもある。しかし残渣の処理方法がほとんど熱分解に限られている現状は、将来の大量生産に追い付かない可能性がある、微細藻類残渣を有効利用できる画期的な方法が早急に求められる。

表1. 1 2017年1月5日現時点での調査結果

検索ワード	ヒット数
Biomass	1,520,000
Biomass residue	486,000
Microalgae	117,000
Microalgae residue	17,900
Microalgae residue pyrolysis	16,000

### 1. 4 バイオマス廃棄物のエネルギー変換技術[14]

バイオマス廃棄物を再利用できる方法（エネルギー変換技術）は大きく二つに分けられる。燃料へ再変換する熱利用と、堆肥や飼料に変換するマテリアル利用がある。熱分解に関する研究は前者のためである。一方でマテリアル利用は日本国内では飽和状態に達している。このマテリアル利用の状況を打開する必要がある。

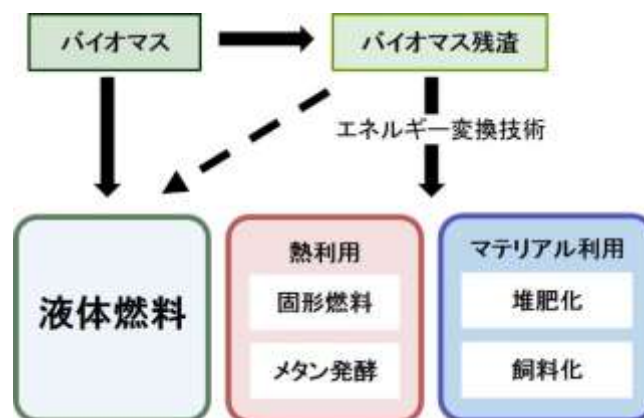


図1. 4

### 1. 5 炭素化で新たな材料を開発[14,15]

バイオマス廃棄物を熱変換の技術でマテリアルへ利用する。つまりバイオマス廃棄物を一つの“材料”として考える。これを炭素化技術で新たな機能性炭素材料へのマテリアル変換を狙うのが本研究の目的である。今までは微細藻類残渣を熱変換する技術がたくさんあるが、材料を評価する方法は基本的には熱重量分析法に頼っている。炭素化された微細藻類残渣を一つの材料とみなし、物質工学的な手法で多角的に評価することがまず、研究の第一歩である。

炭素材料は図1. 5が示すように、多孔質性、軽量性、高強度、高耐熱性、高耐食性、高電気伝導度など多くの特性をもつことで知られている。身近にあふれるスポーツ用品から人工衛星用の構造材料まで、多くの用途がある。バイオマス残渣、特に微細藻類残渣は炭素と酸素が細胞の主成分であるため、炭素化するには適した材料である。

#### 炭素材料の特性

1. 高い耐熱性: 酸素を含まない不活性雰囲気中なら3000 °Cの高温に耐える
2. 高い耐食性: 酸化剤以外の化学薬品に対して安定
3. 高い伝導性: 電気をよく通す
4. 高い電熱性: 熱をよく通す
5. 低い熱膨張: 熱膨張係数が低い
6. 軽量性 : 嵩密度は0.4~2.2 g/cm<sup>3</sup>と低く、軽い
7. 高い強度 : 高い破壊強度をもつ。特に2500 °Cまでの高温で高い強度を保つ
8. 多孔質性 : いろいろな大きさと形の細孔をもつことができる
9. 高い潤滑性 : よく滑り、他の材料を傷つけない
10. 毒性がない : 人体に対して毒性を示さない
11. 生体親和性: 生体液によって腐食されず、血液を凝固させることがない
12. 耐放射線性: 中性子線などの放射線に対して安定で、よく透過させる

図1. 5

### 1.6 参考文献

- [1] Chisti Y. Biodiesel from microalgae. *Biotech. Adv.*, **2007**, 25, 294-306
- [2] Zhao H.; Yan H.; Dong S.; Zhang Y.; Sun B.; Zhang C.; Ai Y.; Chen B.; Liu Q.; Sui T.; Qin S. Thermogravimetry study of the pyrolytic characteristics and kinetics of macro-algae *Macrocystis pyrifera* residue. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2013**, 111, 1685-1690.
- [3] Hu Z.; Ma X.; Chen C. A study on experimental characteristic of microwave-assisted pyrolysis of microalgae. *Biores. Technol.*, **2012**, 107, 487-493
- [4] Lapuerta M.; Armas O.; Rodriguez-Fernandez J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2008**, 34, 198-223.
- [5] Gouveia L.; Oliveira A.C. Microalgae as a raw material for biofuels production. *J. Ind. Microbiol Biotechnol*, **2009**, 36, 269-274.



- [6] Chu S.; Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, **2012**, 488, 294-303.
- [7] Clarens A. F.; Resurreccion E. P.; White M. A.; Colosi, L. M. Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44, 1813-1819.
- [8] Bartle J. R.; Abadi A. Toward sustainable production of second generation bioenergy feedstocks. *Energy Fuels*, **2010**, 24, 2-9.
- [9] Petrou E. C.; Pappis C. P. Biofuels: A survey on Pros and Cons. *Energy Fuels*, **2009**, 23, 1055-1066.
- [10] Perego C.; Bosetti A. Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials. *Micro. Meso. Mater.* **2011**, 144, 28-39.
- [11] Yin C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Biores. Technol*, **2012**, 120, 273-284.
- [12] Sainz M. B. Commercial cellulosic ethanol: The role of plant-expressed enzymes. *In Vitro Cell Dev. Biol. Plant*, **2009**, 45, 314-329.
- [13] Jahirul M. I.; Rasul M. G.; Chowdhury A. A.; Ashwath N. Biofuels production through biomass pyrolysis- a technological review. *Energies*. **2012**, 5, 4952-5001.
- [14] 名倉良雄、工藤喜史。廃棄物系バイオマスの利活用のための政策・施策について。廃棄物資源循環学会誌、Vol21, No.1, 3-10, 2-10.
- [15] 稲垣道夫。『カーボン 古くて新しい材料』森北出版株式会社

## 第二章

オイル抽出後ボトリオコックスブラウニー残渣  
の炭素化前後における表面観察と磁性

## 2. 1 はじめに

本研究では、物質材料の幅広い測定手法を用いて微細藻類の残渣およびその炭化物を評価し、微細藻類残渣の応用方法を提案し、エネルギー資源の新たな応用法を模索した。

微細藻類は既存の石油を代替する次世代バイオマス燃料として注目されている。従来のトウモロコシや大豆などと違って、微細藻類は食糧と競合しないため、持続的にエネルギーを供給することが可能である。エネルギー問題に関する研究は現在まで盛んに行われてきたが、研究の傾向としては生産性向上やコスト削減などに傾きがちである。この論文では、微細藻類の残渣に着目し、将来大量実用化が実現した際の問題点を指摘し、その残渣を材料科学の観点から研究を進めた。この研究では筑波大学藻類バイオマス・エネルギーシステム開発研究センターが独自に研究開発したボトリオコッカスの残渣を利用した。不活性ガス雰囲気下において諸条件下で焼成を行うことにより、磁性・導電性・多孔質な性質を併せもつ複合炭素材料を得た。この炭素材料の諸性質を測定し、微細藻類残渣の新たな利用方法を提示した。

## 2. 2 序論

石油代替エネルギーとして注目されているのがバイオ燃料である。この燃料は持続可能なエネルギー源として盛んに研究がなされてきた[1-10]。特に近年では微細藻類が台頭してきている。微細藻類には多くの利点が認められ、特に、1) 通年性の製造能力、2) 陸地の有効活用、3) 高い含油率が特徴として上げられる。ボトリオコッカスブラウニーは非常に高い含有率で炭水化物を作り出すことで知られており、直接軽油を生産できる微細藻類として大きく期待されている[11-13]。このようなエネルギーは次世代エネルギー資源として大きく注目されている。

筑波大学藻類バイオマス・エネルギーシステム開発研究センターはボトリオコッカスブラウニーの室外大量培養に成功した[14]。現在はオイルの抽出率やオイルを用いた研究開発が進んでいる[15-18]。ボトリオコッカスからオイルを抽出する研究は年々増加している一方で、その残渣についての研究はまだ足踏みである。これはボトリオコッカスに限ったことではなく、微細藻類全体に関しても言えることである。微細藻類を用いたエネルギー研究開発の最終的な目標は新たなエネルギーシステムの開発である。これには産油率の向上やコストの削減を考えるだけではなく、将来工業的に大量生産する際に生じる残渣の処理方法をあらかじめ考えて置く必要がある。残渣を活用できるシステムを開発することができれば、エネルギーシステム全体の採算が取れるとともに、環境問題を避けることもできる。

オイル抽出後のバイオマス残渣を肥料や飼料として利用できる研究報告がある。また大量の残渣は固形燃料として再利用することも考えられる[19-21]。図 2. 1 が示すように、大量培養されたボトリオコッカスは凝集という過程を経る。この際に使われる凝集剤はポリシリカ鉄(PSI:  $(\text{SiO}_2)_n \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )である。凝集剤の添加によりボトリオコッカスは沈殿し、次のオイル抽出のプロセスに移せる。オイル抽出後に残るボトリオコッカスの残渣には大量の凝集剤が含まれており、ケイ素や鉄元素は次の処理をする段階では無視できなくなる[22]。しかし現段階ではボトリオコッカス残渣の炭素化で凝集剤の役割に言及した研究はない。これは微細藻類全体に関する研究についても言えることである。

この研究では筑波大学藻類バイオマス・エネルギーシステム開発研究センターからサンプルを提供いただき、オイル抽出後に“廃棄物”とみなされるボトリオコッカス残渣について炭素化処理を行い、その前後でみられる物質の変化を調べた。この研究の目的はボトリオコッカス残渣を“材料”として活用できるかどうかを物質工学的手法で評価するものである。



図 2. 1 ボトリオコッカス残渣が得られるまでのプロセスおよびそれを原料とした新しい材料開発へのシステム構築

## 2. 3 実験

### 2. 3. 1 ボトリオコッカス残渣の準備

この研究で使用したボトリオコッカス株(BOT-22)は日本沖縄県で採取され、筑波大学で培養されたものである[23]。この株は Race B に分類され、炭化水素のボトリオコッセン( $C_{34}H_{58}$ )をメインに産出する[24] (図 2. 2)。ボトリオコッカス残渣は図 2. 1 の手順で集められた。筑波大学でボトリオコッカスの大量培養が行われ、BOT-22 が大量に得られた。培養液はその後凝集剤 PSI[25]を用いて凝集され、日光下で乾燥された。乾燥したボトリオコッカスブラウニーはその後ヘキサンによりボトリオコッセンを抽出されたのち、ろ過して再び回収された。このように得られたものは本研究に実験材料となる。

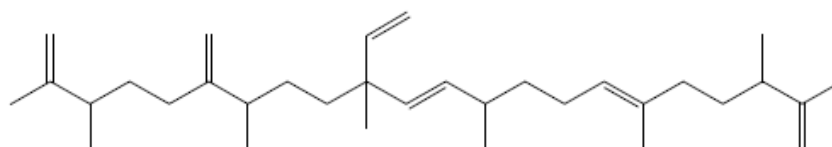


図 2. 2 ボトリオコッセンの化学構造式

### 2. 3. 2 ボトリオコッカス残渣の炭素化

ボトリオコッカス残渣は石英ボートに設置し、Massachusetts Institute of Technology (MIT)の Lincoln Laboratory が製造したゴールドファーネス電気炉中にセッティングした。この装置には石川産業の温度制御計が装備されている。また筑波大学伊藤伸一博士が作製した電気炉も使用した。炭素化は基本的にはアルゴンガス置換下で行われており、決められた温度まで昇温し、さらに室温に冷却するまで待った。炭素化過程に生成したガスは水とドラフトに引いた (図 2. 3)。

### 2. 3. 3 物性評価方法

#### IR

サンプルは事前に真空乾燥された。各サンプルは臭化カリウムペレット法により測定した。

#### TG と DTG

10.02 mg のバルクサンプルと、9.58 mg の粉末サンプルとをそれぞれ測定した。サンプルは白金 PAN にセッティングし、アルゴン雰囲気下で 900 °C まで加熱した。加熱速度は 10 °C/min、アルゴンガス流速は 200 mL/min である。この加熱速度は焼成炉で実際炭素化を行うとき条件と同じである。またアルゴンガス流速以外の条件は渡邊らの研究報告と同じように設定している[19]。

#### SEM と EDS

サンプルはあらかじめ真空乾燥し、表面のチャージアップを防ぐため金コーティングを行った。

#### XPS

ワイドスキャンとナロースキャンをそれぞれ 5 回ずつ行った。

#### ESR

サンプルは石英管の中に封入して測定を行った。

#### XRD

900 °C で焼成したサンプルを粉末に砕いて室温で測定した。

#### SQUID

サンプルは粉末に砕いて測定した。

#### Mössbauer spectroscopy

細かく砕いた粉末状のサンプルを窒化ホウ素と混ぜて測定した。

## 2. 4 結果と考察

ボトリオコッカス残渣のバルク状サンプル（センチメートルオーダー）を 900 °C まで焼成した際に電気炉の中で三種類の物質が得られた（図 2. 3）。

物質 A・・・ボトリオコッカス残渣の炭素化物（図 2. 4）

物質 B・・・石英管の内壁（炉の両端加熱されていない部分）に付着した茶褐色油状有機物質

物質 C・・・石英ボートや石英管の内壁（炉の中央部加熱されている部分）に付着した金属光沢を有する多層構造物質（図 2. 4）

本研究では物質 A について詳細に物性測定を行い、材料としての可能性を評価した。物質 A は石英ボートの中で破片になることなく炭素化できた。この物質は黒い色で、硬い板などに落とすと透過するような音がする。炭素化後のサンプルは炭素化前より明らかに体積の収縮があった。さらに炭素化後のサンプルは磁石に引き付けられるがわかった（図 2. 5）。さらにデジタルテスターで電気抵抗を測定したところ、センチメートルオーダーのサンプルでは 2 桁から 3 桁ほどの電気抵抗を示した。

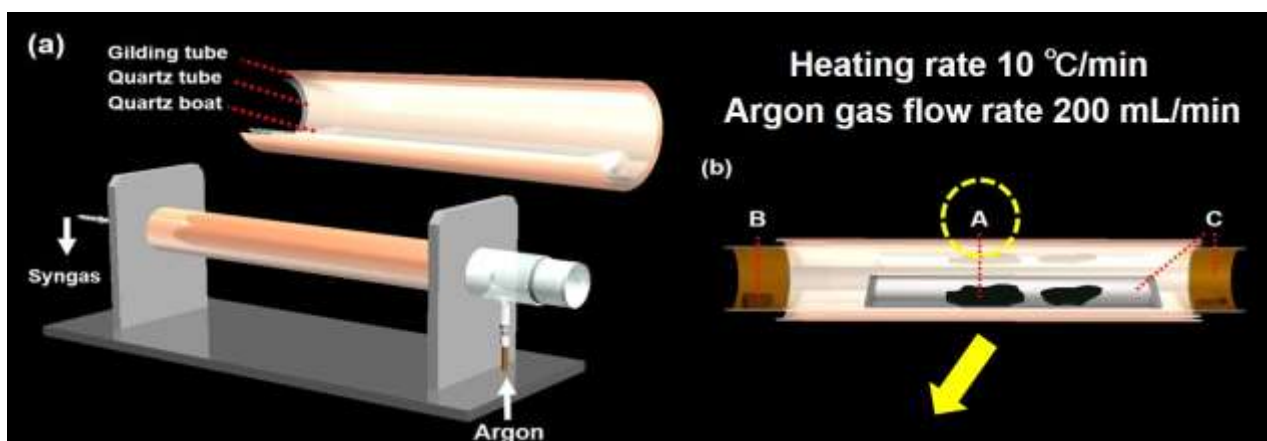


図 2. 3 (a) ゴールドファーネスの外観と内部構造。(b): (A) 炭素化後のボトリオコッカス残渣 B) 石英管の内壁（炉の両端加熱されていない部分）に付着した茶褐色油状有機物質; (C) 石英ボートや石英管の内壁（炉の中央部加熱されている部分）に付着した金属光沢を有する多層構造物質。

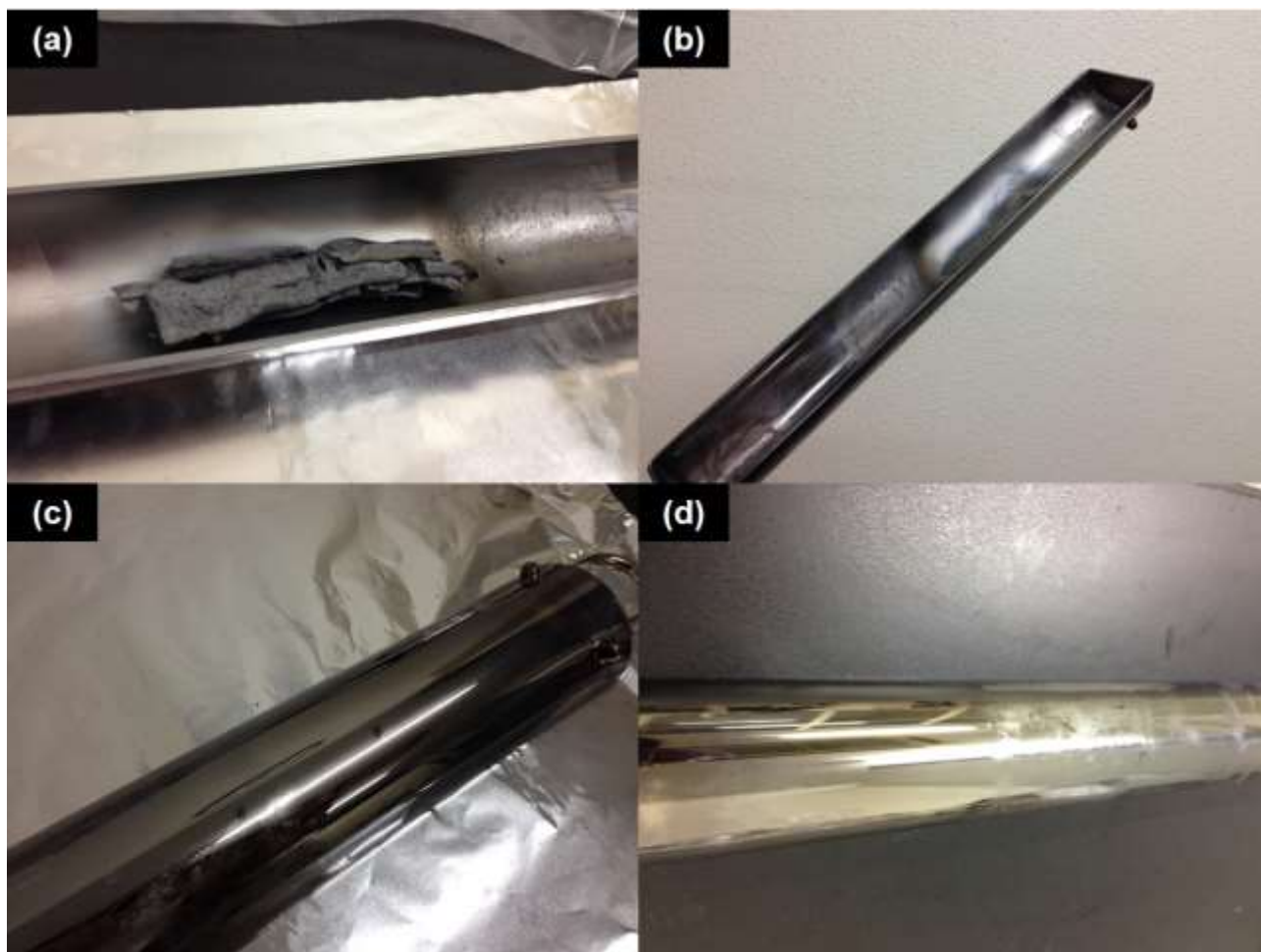


図 2. 4 (a) 物質 A（炭素化後ボトリオコッカス残渣）の写真。(b-d) 銀色金属光沢を示す物質 C の写真。



図2．5 炭素化後のボトリオコッカス残渣が磁石に引き付けられる様子。

#### 2．4．1 表面観察

炭素化前のボトリオコッカス残渣を SEM で観察した。大量の水気を含むため真空乾燥と金蒸着を行い、チャージアップを防いだ。下の図2．6は横幅3cmほどあるバルク状のボトリオコッカス残渣である。材料は水気を含むため、少し折り曲げることもできる。



図2．6 炭素化前のバルク状ボトリオコッカス残渣

このサンプルの表面をSEMで観察すると、図2．7(a)にあるように、ボトリオコッカスの孢子が互にくっつくように凝集している様子が分かる。孢子は中央部に凹みがあり、周りが分厚いような楕円状をしており、長軸の長さはおおよそ7－8 $\mu\text{m}$ ある。このようなものが表面上を均一に覆っている。孢子の凝集したものとは離れたところには図2．7(b)に見られるような、球状の孢子が互にくっつくものもみられる。図2．7(c)はキノコの傘のような形をしたものが見られる。図2．7(d)のようにボトリオコッカスの孢子が凝集沈殿する過程で多層構造をなしていることがわかる。



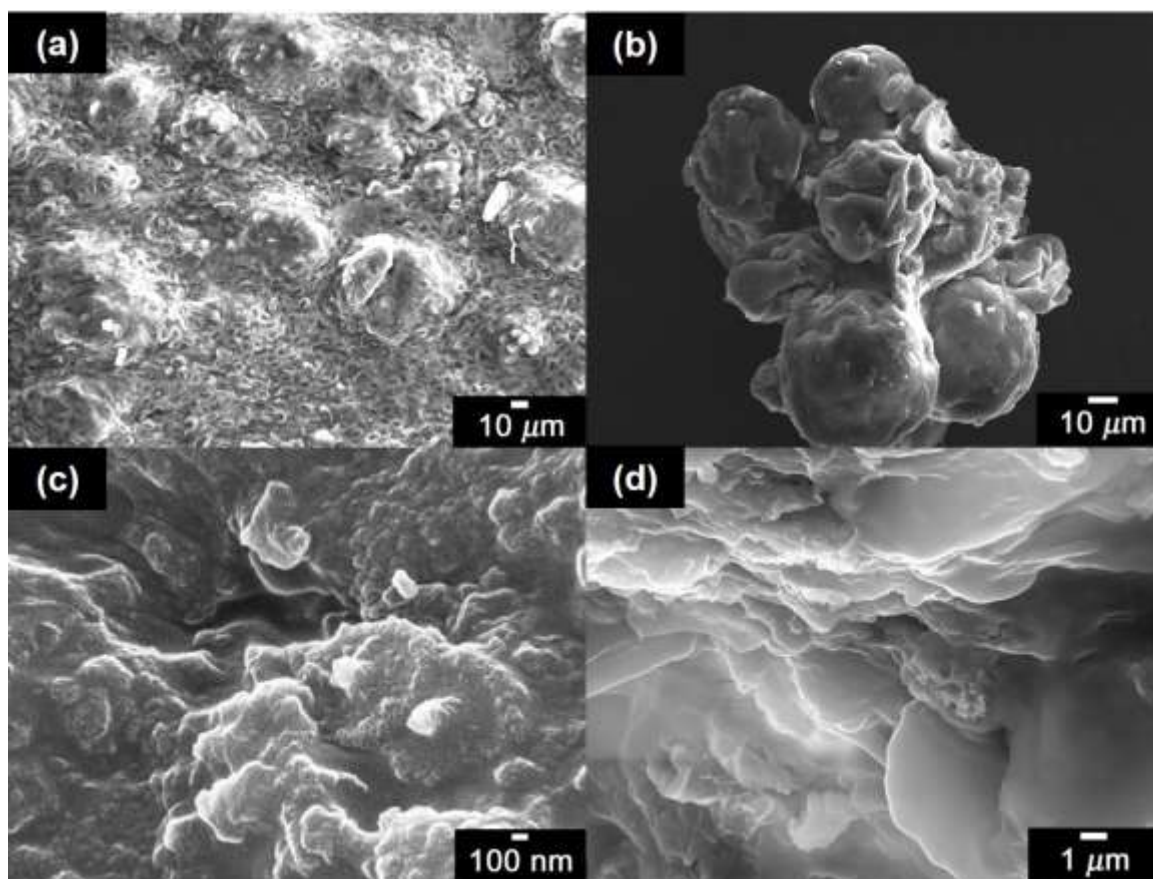


図2．7 SEMによる炭素化前のボトリオコッカス残渣の表面構造。

図2．8は900℃で炭素化後のバルク状ボトリオコッカス残渣のSEM写真である。図2．8(a)からこのサンプルは多孔質であることがわかる。ただし、サンプル内部の孔の大きさはサンプル表面の孔のよりも大きいことがわかる。図2．8(b)はより広い範囲を観察したSEM写真である。バルク状のサンプルが炭素化処理によって亀裂が生じていることがわかる。炭素化前に見られる楕円形の孢子は観察されなくなった。多孔質はサンプル内部の水分や有機ガスが飛んでいく際に残ったボトリオコッカス骨格が形成したと思われる。図2．8(c)はサンプルを少し拡大して観察したSEM写真である。表面に白い粒状のものが大量に付着している。この粒状のものは炭素化前では見られなかったものであり、炭素化処理により生成したものである。図2．8(d)はあらかじめ乳鉢で粉末状にしたボトリオコッカス残渣を炭素化したものであり、図2．8(a)にある多孔質は見られなかった。



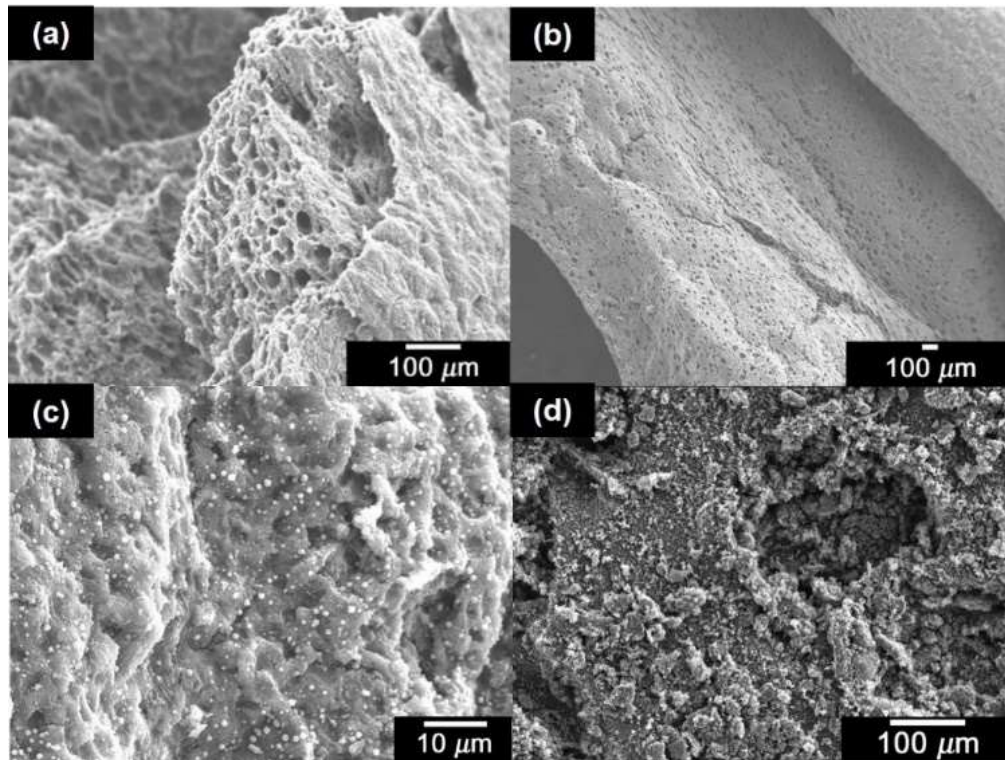


図 2. 8 SEMによる 900 °C炭素化後のボトリオコッカス残渣の表面構造。

白い粒状のものをさらに拡大してみると図 2. 9(a)に見られるように多面体の結晶であることがわかった。この結晶は炭素化後のボトリオコッカス残渣の方面および内部に均一的に分布し、大きさはおよそ一辺が数百ナノメートルから 1 マイクロメートルに及ぶ。特に図 2. 9(d)では八面体の構造をもつ結晶が観察された。

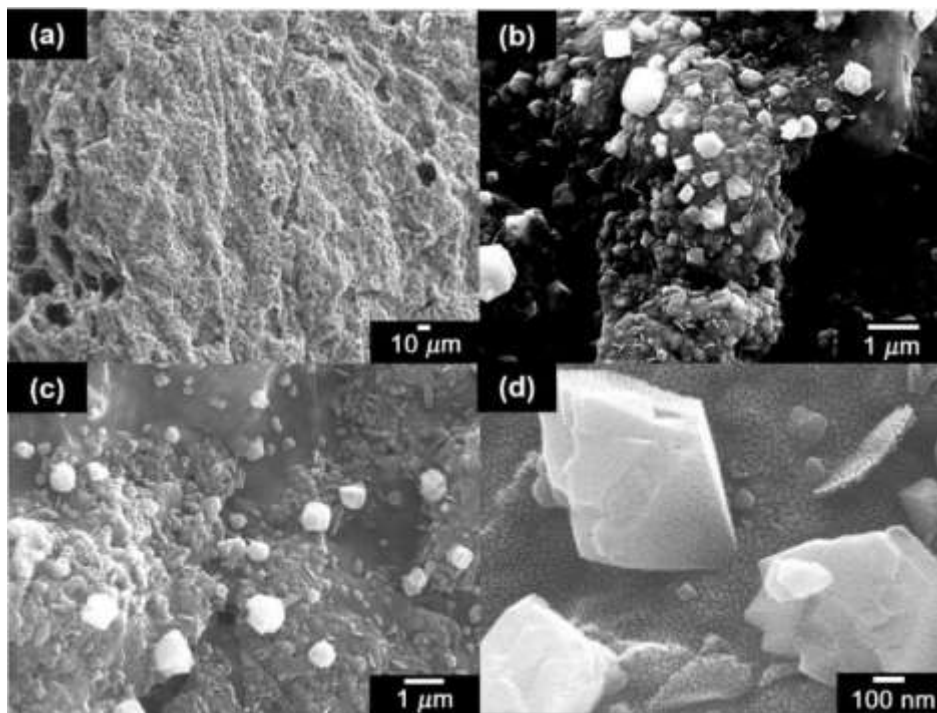


図 2. 9 SEMによる 900 °C炭素化後のボトリオコッカス残渣方面にみられる結晶構造。

## 2. 4. 2 熱重量分析とモルフォロジー

図 2. 1 0 に示すように、バルク状と粉末状のボトリオコッカス残渣をそれぞれ 900 °C まで熱重量分析を行った。サンプルの形態にかかわらず 900 °C まで炭素化を行ったら重量は 78% 減少した。またいずれにおいても 180 °C 付近で重量が急に減少した。さらに 400 °C で一時的に重量の減少割合が一致する場合が生じた。TG 曲線を微分した DTG 曲線を見ると、いずれにおいても 295 °C 付近と 445 °C 付近で大きなピークが現れた。この二つのピークはそれぞれ C1 ガス (CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>) と炭素骨格の再構築に対応する。

粉末状のサンプルの方が 400 °C 以下では重量の減少が速かったが、400 °C – 700 °C の間では反転が見られた。DTG の赤い破線は 100 °C 以下で水分の蒸発を示唆するピークを示し、さらに 257 °C と 297 °C で二つのガス放出のピークを示した。一方でバルク状サンプルの青い破線は異なる挙動を示した。一番最初に現れるピークは 180 °C 付近であり、粉末状のサンプルの 100 °C よりもはるかに高い温度となった。300 °C では 419 µg/min のピークを示した。さらに 190 °C から 300 °C までの間では段階的に小さいピークが 4 つも現れた。これらのピークの座標を P<sub>x</sub>(X, Y) とし、X と Y はそれぞれ温度と DTG の値となるように取った。この範囲を拡大した図が図 2. 1 1 である。それぞれのピークは P<sub>1</sub>(194, 145), P<sub>2</sub>(231, 193), P<sub>3</sub>(253, 270), P<sub>4</sub>(272, 353), P<sub>5</sub>(294, 419) であった。それぞれの座標の差は P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>(37, 48), P<sub>2</sub>-P<sub>3</sub>(22, 77), P<sub>3</sub>-P<sub>4</sub>(19, 83), P<sub>4</sub>-P<sub>5</sub>(22, 66) となり、図 2. 1 2 (d) のグラフにまとめた。

これらの結果は炭素化過程では熱がサンプルの外部から内部に同心円状に伝わることを意味する。サンプルは外側から加熱され、ガスがどんどん放出されていく。粉末状のサンプルはより早く重量が減少したのはサンプルの表面積が大きかったからである。図 2. 1 1 をよく見ると、各小さいピークが現れる前に、わずかながら DTG の値がいったん 3 µg/min ずつ下がることが読み取れる。四つのピークをまとめると P<sub>1</sub>(191, 194)、P<sub>2</sub>(228, 231)、P<sub>3</sub>(250, 253)、P<sub>4</sub>(269, 272) となる。この小さな変化サンプル内部に含まれる異なる物質がもつ熱容量の違いに由来するものと思われる。DTG が少し減少している間でも全体の重量は減少し続けている。各々のピークにおいてこの DTG の値がまた 3 µg/min ずつ回復したときの温度をまとめると P<sub>1</sub>(194, 218)、P<sub>2</sub>(231, 239)、P<sub>3</sub>(253, 256)、P<sub>4</sub>(262, 272)、P<sub>5</sub>(294, 294) となり、それぞれ 24 °C、8 °C、3 °C、0 °C、0 °C を要した (図 2. 1 2 (c))。700 °C 以上においても DTG 曲線に違いが見られた。通常 700 °C 以上では水素ガスの放出があり、粉末状のサンプルはバルク状のサンプルより 100 °C も低く DTG 曲線に上昇傾向が見られた。これもやはりサンプルの表面積が大きいことが原因である。

炭素化過程におけるバルクサンプルの構造変化をより詳しく調べるため、図 2. 1 3 が示す 6 つの温度までの炭素化を行った。得られたサンプルの SEM 写真から構造変化を観察した。前述のようにバルクサンプルは 180 °C においてはじめて大きな DTG ピークを示したので、176 °C と 205 °C まで炭素化を行った。それぞれ得られたサンプルの表面を観察すると、176 °C ではまだボトリオコッカスの胞子をはっきりと見えていたのに対し、205 °C では表面に穴が生じた。つまり 180 °C の DTG ピークは水分の放出を意味する。さらに 350 °C 炭素化後のサンプルを観察すると、サンプルの水平面に対し垂直に立っているタワー状の構造が多くみられた。この構造は粘性のある物質の存在を意味している。これはボトリオコッカス残渣が得られるまでの過程でシリカ鉄に含まれる二酸化ケイ素が“のり”の役割を果たしている可能性があることを示唆する。さらに 550 °C からは多孔質構造は安定し、700 °C からは白い結晶が表面に見られ始めた。900 °C に至ると白い結晶の数が増えたことがわかる。

550 °C 以後でみられる細孔の大きさは長軸がおおよそ 5 µm である。SEM 画像から 50 個をランダムに選び、これらを測定した結果、炭素化前の胞子の大きさ (長軸 8 µm) に比べると 3.7 % 減少

した。孢子同士が二酸化ケイ素を介して互にくっつき、温度の上昇により孢子の中央部分から水分やガスが次々に放出されたと思われる。550 °C以後の昇温はさらなる構造の変化をもたらさなかった。図2. 1 4(a)では 700 °C炭素化後のボトリオコッカス残渣の表面SEM写真であり、サンプルの表面に埋まった形で多角形結晶が存在していることがわかる。言い換えると結晶はまだ成長段階である。この結晶の形は炭素化条件によって影響されることもわかっている。図2. 1 4(a)はアルゴンガス雰囲気下で得られたものであるが、アルゴンガスを止めた炭素化実験では多角形の結晶は見られなかった図2. 1 4(b)。これについて詳しいことは次章に述べる。

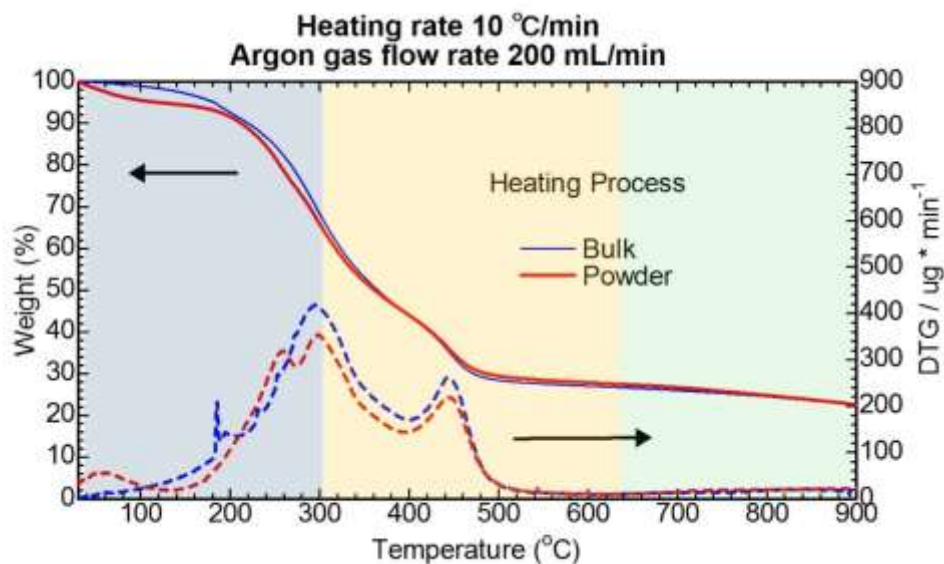


図2. 1 0 バルク状と粉末状のボトリオコッカス残渣が室温から 900°Cまでの熱重量分析

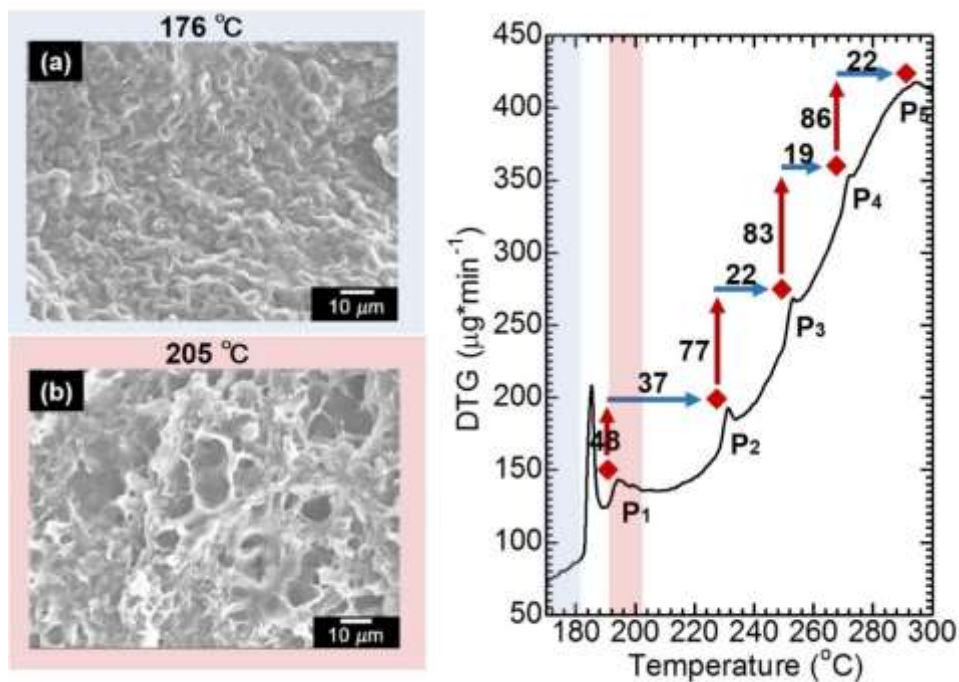


図2. 1 1 バルク状ボトリオコッカス残渣が 176°Cと 205°Cにおける走査型電子顕微鏡写真。



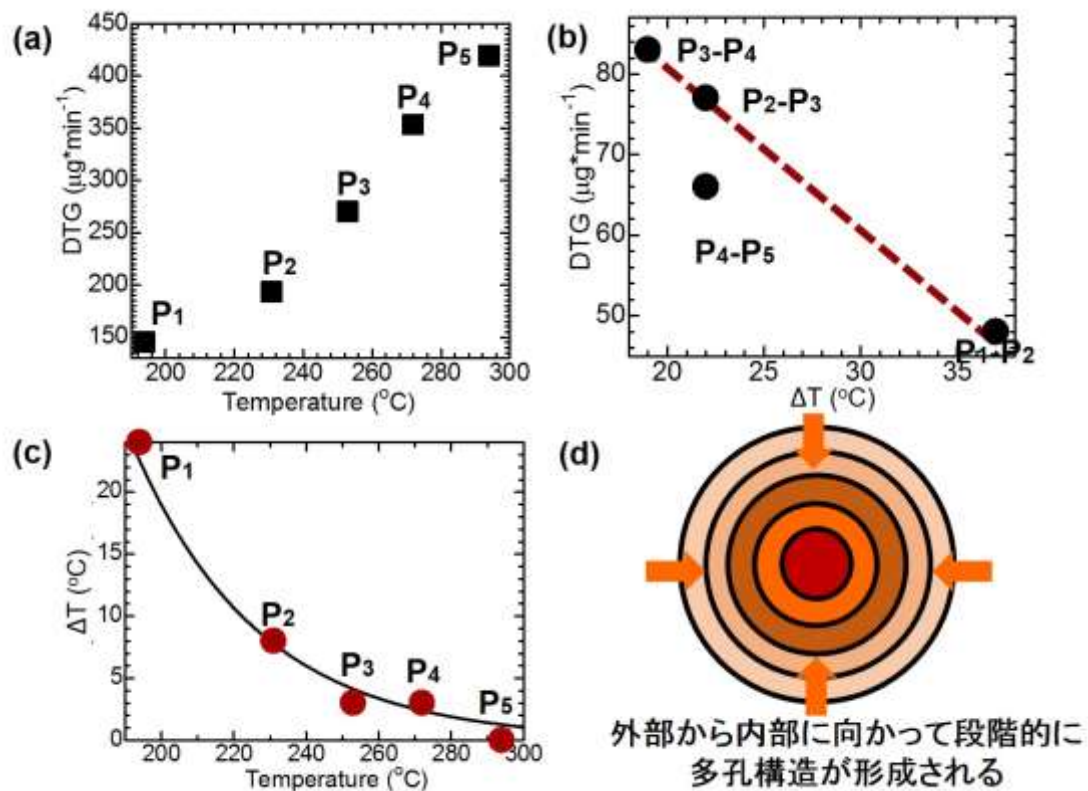


図 2. 1 2 180  $^{\circ}\text{C}$  から 300  $^{\circ}\text{C}$  までの微分熱重量分析。

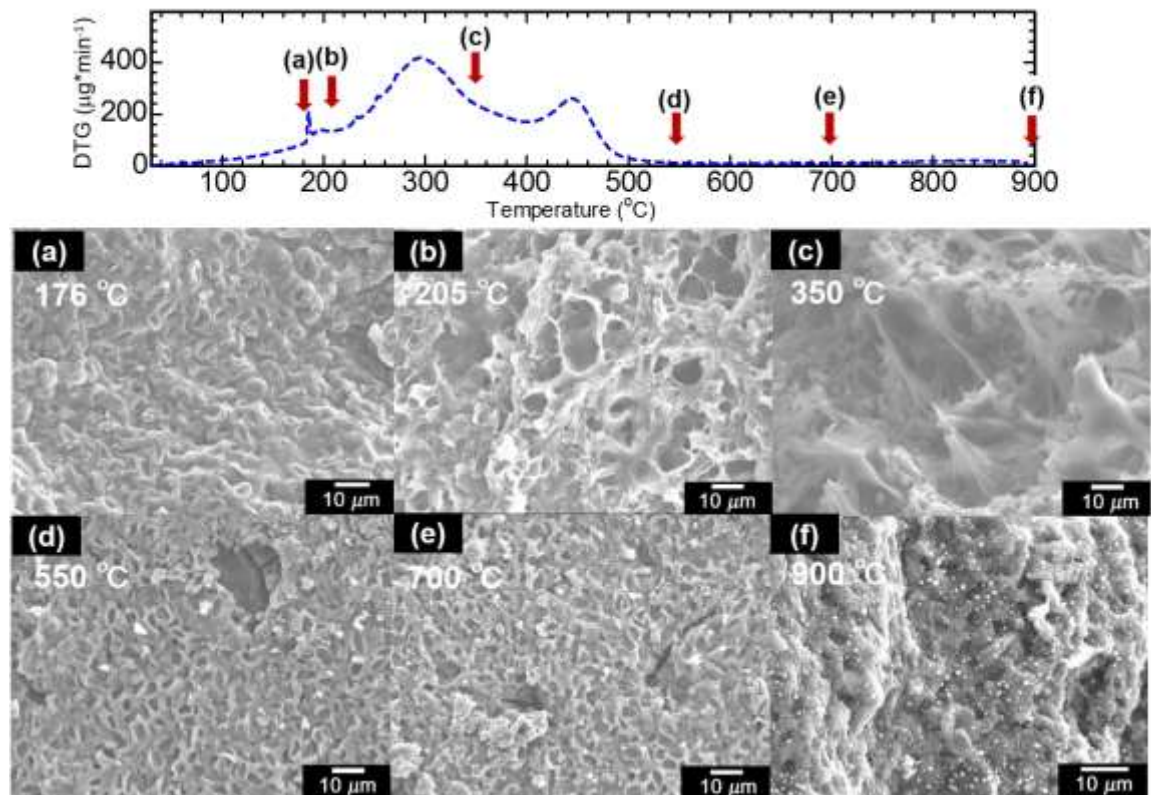


図 2. 1 3 バルク状ボトリオコッカス残渣が室温から 900  $^{\circ}\text{C}$  までの各温度での走査型電子顕微鏡写真。

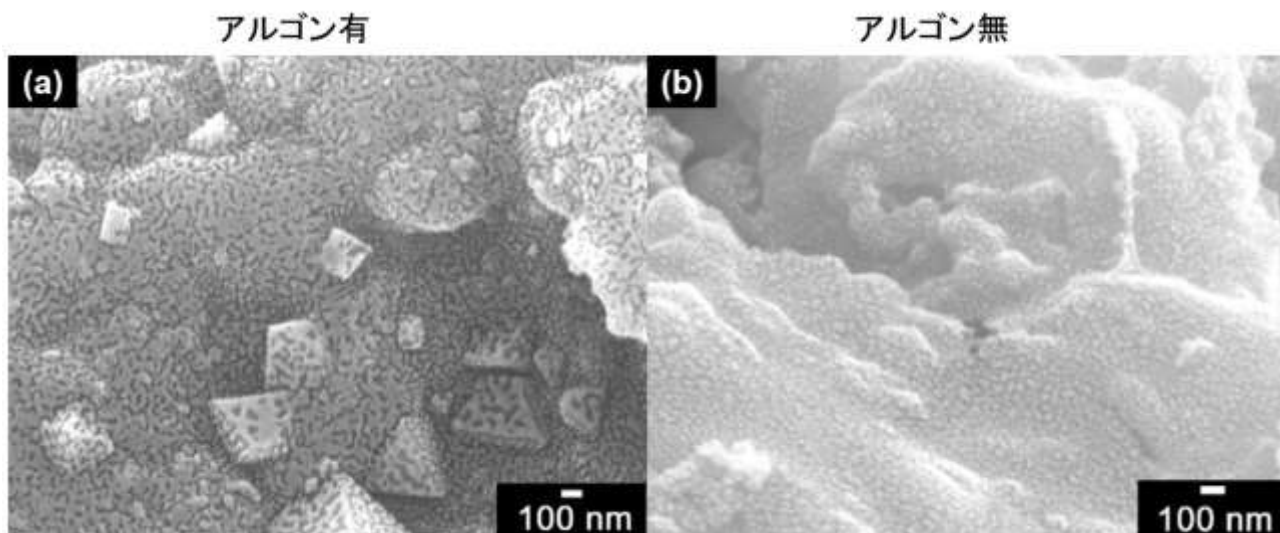


図 2. 1 4 アルゴンガスの有無による炭素化後サンプルの表面構造の違い。

#### 2. 4. 3 EDS

炭素化前と 900 °C 炭素化後のサンプルはそれぞれ EDS を用いて元素分析を試みた。図 2. 1 5 (a)と(b)はそれぞれの測定結果を示す。図から炭素化処理によりケイ素と金属元素 (K、Mg、Fe) の全体に占める割合が大きく増加したことが読み取れる。特に鉄の割合は炭素化前の 2.03wt% から炭素化後の 7.97wt% まで増加したことがわかる。一方で炭素や酸素の軽元素は減少した。炭素化過程で多くの有機ガスが放出されたことが原因である。炭素化処理により硫黄の検出も可能となった。マッピング画像からは鉄元素がサンプルに均一分布していることが読み取れる。さらに多面体の結晶について元素分析を行ったところ、鉄成分の割合が 42% にも上がることがわかった。これは結晶が酸化鉄である可能性を示唆する。鉄成分もやはり凝集過程でボトリオコッカスに取り込まれるポリシリカ鉄に由来する。一方でカリウムやマグネシウムはボトリオコッカスの大量培養の際に培養液に含まれる成分である。

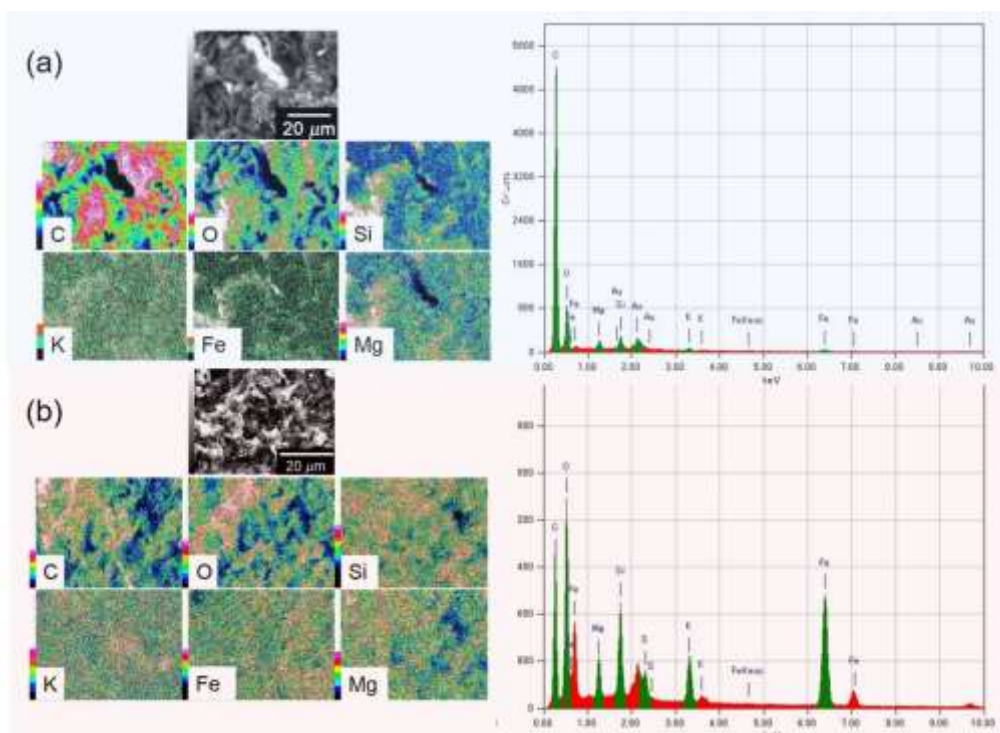


図 2. 1 5 炭素化前後のボトリオコッカス残渣の E D S 測定結果。(a)炭素化前のボトリオコッカス残渣、(b) 900 °C 炭素化後のボトリオコッカス残渣

#### 2. 4. 4 赤外線吸収スペクトル

I R スペクトルは KBr ペレット法で測定した。炭素化前、176 °C、205 °C で炭素化したボトリオコッカス残渣は  $3380\text{ cm}^{-1}$  で水分由来の振動を示した。ボトリオコッカス胞子の細胞壁や抽出しきれていないオイル由来のアルキル基の振動は  $2924\text{ cm}^{-1}$  で鋭いピークが現れた。205 °C までに見られる  $3072\text{ cm}^{-1}$  にある小さいピークは多価不飽和脂肪酸に見られる“オレフィンバンド”で、抽出しきれていないボトリオコッセンがまだ残っていることを示唆する。同時に  $1653\text{ cm}^{-1}$  と  $888\text{ cm}^{-1}$  に見られるアルケンの振動も 350 °C を境に消失した。また  $2956\text{ cm}^{-1}$  に見られるアルキル末端基グループに由来する振動は温度の上昇とともに徐々に消失した。表 2. 1 にまとめたように、900 °C まで炭素化を行った後には、二つのピークが残った。 $1546\text{ cm}^{-1}$  付近に見られるピークは炭素—酸素骨格に由来する振動である。ボトリオコッカスの胞子の細胞壁にある大量の炭素が炭素化により芳香族環の形成に寄与した。550 °C においては炭化水素由来のピークはもう見られなくなった。もう一つのピークは  $1053\text{ cm}^{-1}$  に見られる Si-O 伸縮振動に帰属できる[27-29]。ボトリオコッカス残渣に取り込まれた凝集剤に大量のシリカ鉄( $(\text{SiO}_2)_n \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )が含まれており、強い吸収を引き起こした。この吸収ピークは多くの文献に見られるように、炭素化温度の上昇とともに  $1011\text{ cm}^{-1}$  に、より低波数側にシフトした[30]。この挙動は 550 °C ののちは再び高波数側にシフトした[31]。また 350 °C のスペクトルでは  $665\text{ cm}^{-1}$  と  $447\text{ cm}^{-1}$  に比較的に強い吸収ピークが現れた。それぞれ Si-O-Si 架橋構造の変角振動と横揺れ振動に対応する。



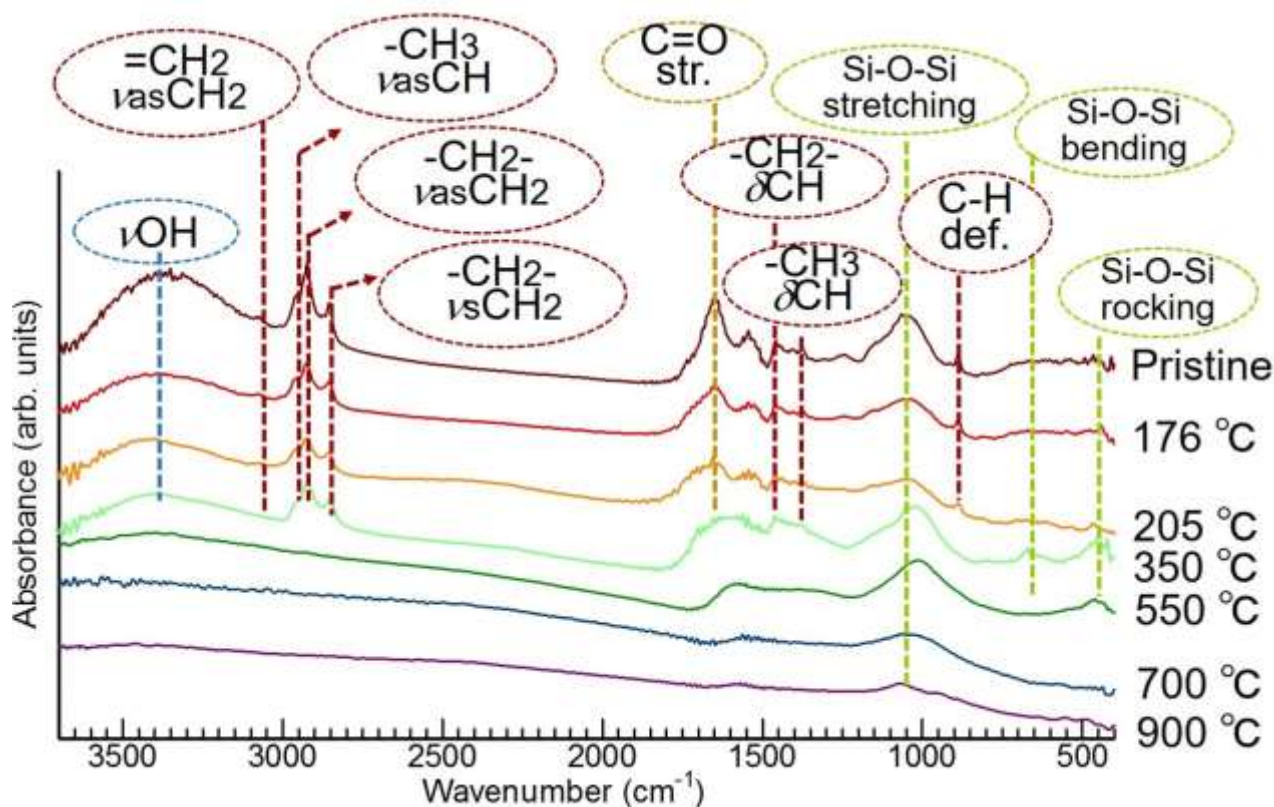


図2. 16 各温度において炭素化後のボトリオコッカス残渣の I R 測定結果。

表2. 1 各温度で炭素化したボトリオコッカス残渣に見られる I R 吸収ピークとその帰属

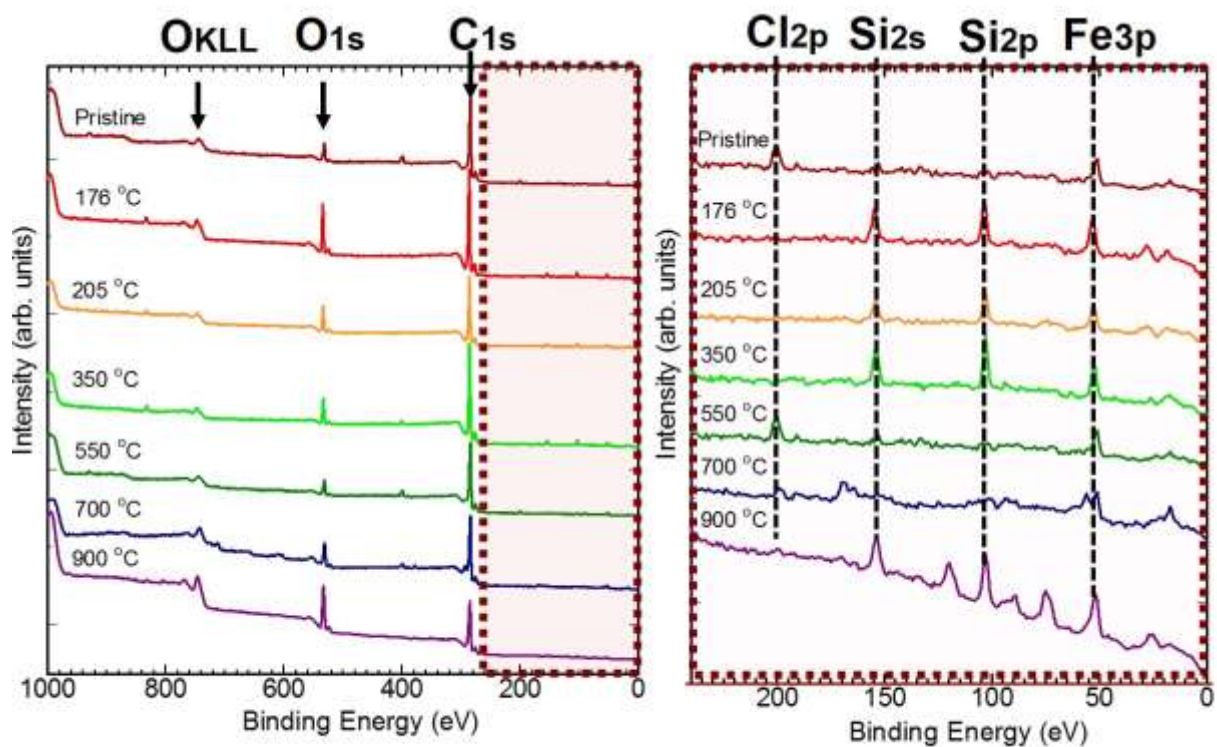
Temperature	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )													
	νOH	=CH <sub>2</sub> ν <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub> ν <sub>as</sub> CH	-CH <sub>3</sub> ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> - ν <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>	C=C str.	-CH <sub>2</sub> - δCH	-CH <sub>3</sub> δCH	=C-O	Si-O-Si stretching	C-H def.	Si-O-Si bending	Si-O-Si rocking	
Pristine	3366	3072	2956	2923	2854	1653	1543	1457	1373	1246	1053	887	–	–
176 °C	3392	3072	2960	2926	2853	1653	1543	1458	1375	1246	1048	888	–	–
205 °C	3404	3072	2960	2924	2853	1653	1543	1455	1375	–	1045	887	–	–
350 °C	3402	–	2951	2922	2852	1595	1542	1452	1375	–	1020	–	665	447
550 °C	–	–	–	–	–	1587	–	–	–	–	1011	–	669	465
700 °C	–	–	–	–	–	1540	–	–	–	–	1032	–	×	–
900 °C	–	–	–	–	–	1546	–	–	–	–	1072	–	669	–

## 2. 4. 5. XPS

さらに詳しい元素分析をするためにXPS測定を行った。XPSでは電子を物質の表面に衝突させることにより光電子のエネルギーを測定することで元素を特定できる。図2. 17は各温度で炭素化したサンプルをXPS測定したスペクトルである。ボトリオコッカス残渣には大量の炭素、酸素が含まれており、それに由来するピークは285 eV (C<sub>1s</sub>)、531 eV (O<sub>1s</sub>)、747 eV (O<sub>KLL</sub>)に現れている。特に炭素化前のボトリオコッカス残渣には64.7wt%のカーボンが含まれており、ボトリオコッカスの成分の大半を占めた。400 eVには窒素由来の小さなピークも検出できた。200 eV から 0 eV の範囲をより詳しくみると200 eV(Cl<sub>2p</sub>)、154 eV (Si<sub>2s</sub>)、103.5 eV (Si<sub>2p</sub>)、90.2 eV (Mg<sub>2s</sub>)、52.3 eV (Fe<sub>3p</sub>)が含まれていることがわかった。

これらの結果はEDSの結果とよく一致する。前述のSEM観察のところでは、700 °C炭素化で結晶成長が見られた。酸化鉄の可能性があると述べたが、XPS で検出できるのかも確認した。図2. 18には鉄、酸素、炭素別のXPS測定結果を示した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は両方とも724 eVと711 eVでそれぞれFe<sub>2p1/2</sub>とFe<sub>2p3/2</sub>に由来するピークを示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はそのほかに718.8 eVでサテラ

イトピークを示す[32]。ここではまず凝集剤に含まれる  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に還元される仮説を立てたが、XPS スペクトルのみからでは鉄の価数を判断できない。



図

2. 1 7 各温度において炭素化のボトリオコッカス残渣の X P S 測定結果。

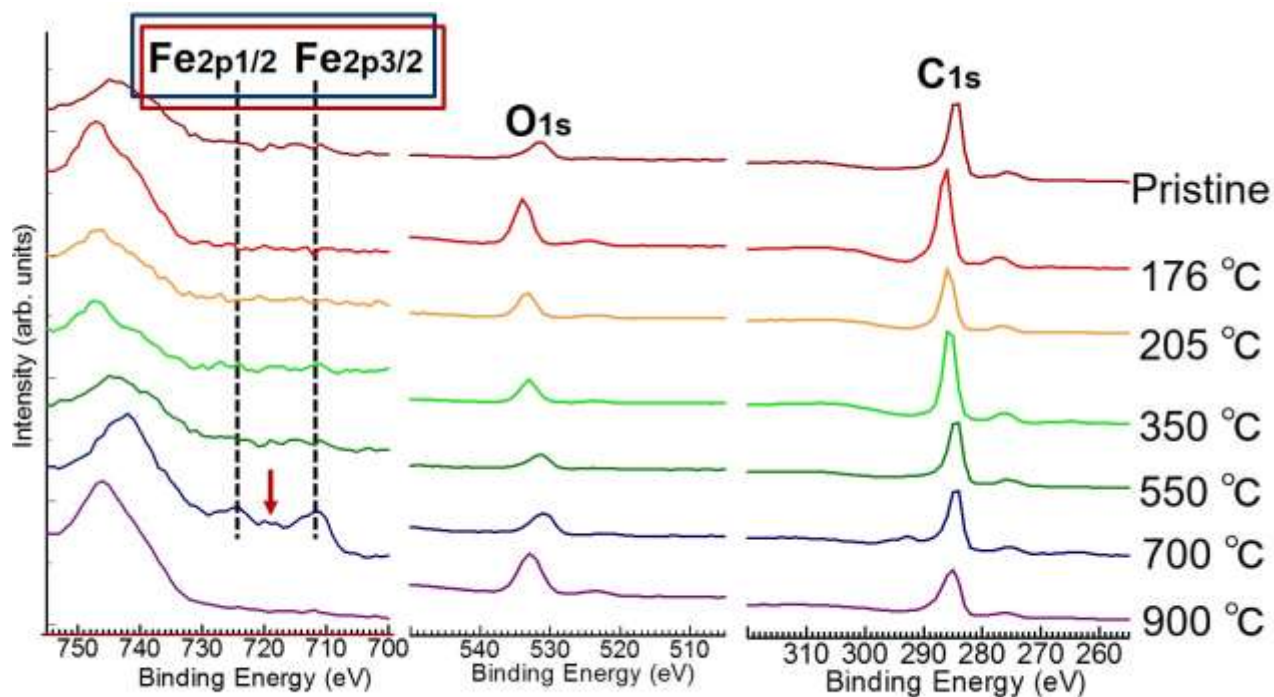


図 2. 1 8 各温度において炭素化後のボトリオコッカス残渣の X P S 測定結果。



#### 2. 4. 6 メスバウアースペクトル測定とX線回折

900 °C炭素化後のボトリオコッカス残渣は磁石に引き付けられたので  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成した可能性がある。磁性成分を測定するために、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー測定とXRD測定を行った。測定結果を図2. 19と図2. 20に示した。メスバウアー測定では鉄の価数についての情報が得られる。表3. 2はアイソマーシフト、四極子分裂、内部磁場についてまとめた。Entry1とEntry2は $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})\text{O}_4$ スピネル構造のAサイトとBサイトにそれぞれ対応し、原子の割合は7.94%と16.12%とあり、およそ1:2の割合である。これはスピネル構造 $\text{AB}_2\text{O}_4$ に一致する。Entry3の内部磁場は32.8 Tであり、典型的な $\alpha$ 鉄のシクステットである。Entry4に見られるシクステットの内部磁場はやや小さい25.1 Tであり、アイソマーシフトは0.204 mm/sであることからセメントイト $\text{Fe}_3\text{C}$ の生成の可能性を示唆する。鉄原子は隣接する炭素原子の影響により内部磁場が減少することは知られており、一つの炭素につき60 kOeである。また減少の割合は炭素の数に比例する[40]。他の研究で似たような結果が報告されている[41]。EDSの分析結果では八面体の結晶が炭素と鉄原子の両方を含むことはこれで説明できる。さらにボトリオコッカス残渣の炭素化処理の過程では、凝集剤に由来する鉄原子はボトリオコッカスに含まれる大量の炭素と化学結合して「侵入型固溶体」を作ったことがわかった。Entry5に見られるダブルレットは非対称の常磁性鉄結晶の存在を示唆し、この場合はウスタイトの $\text{FeO}$ と考えられる。XRDでは特に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\alpha\text{-Fe}$ のピークが顕著である。Entry6とEntry7はそれぞれ強磁性物質と常磁性物質に由来するものと思われるが、より詳細の構造同定はできなかった。非磁性の鉄—ケイ素化合物の研究でこれらを同定できる手がかりが見つかるかもしれない[31,42]。

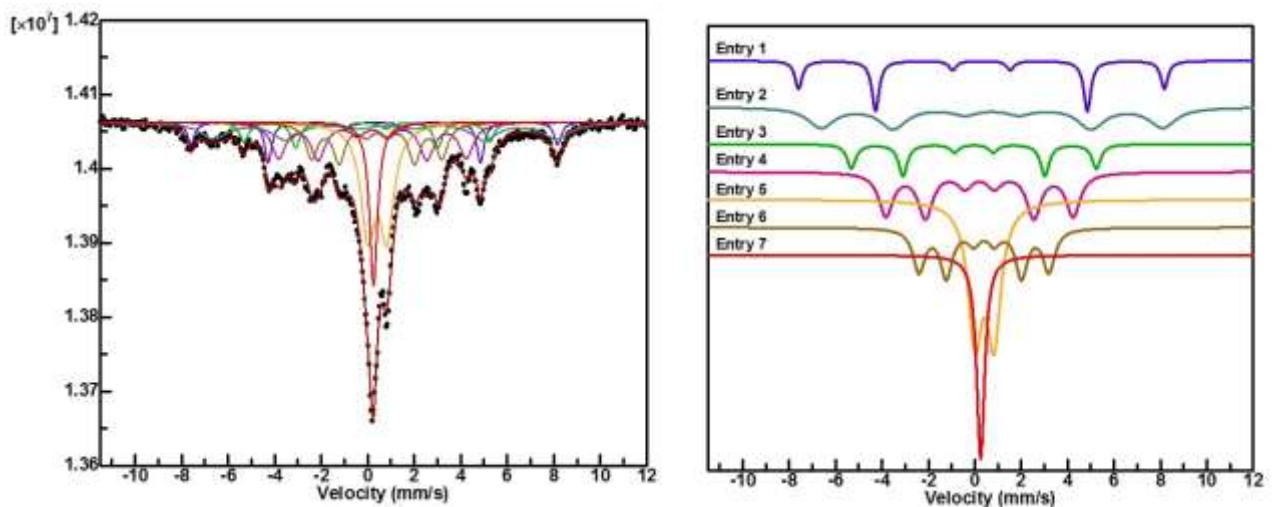


図2. 19 900 °C炭素化後サンプルのメスバウアー測定結果

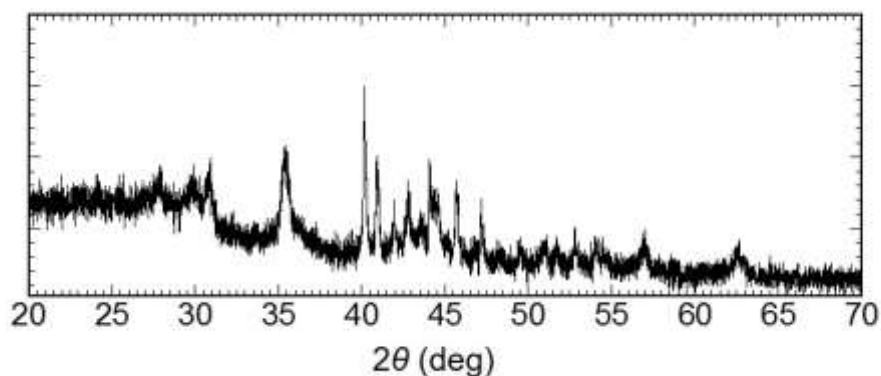


図 2. 2 0 900 °C炭素化後サンプルの XRD 測定結果

表 3. 2 900°C炭素化後サンプルのメスbauer測定結果

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$H$ (T)	Yield %
Entry 1 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ A site)	0.285	2.50	48.9	7.94
Entry 2 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ B site)	0.740	2.44	45.8	16.12
Entry 3 ( $\alpha$ -Fe)	-0.0397	1.68	32.8	7.13
Entry 4 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )	0.204	1.30	25.1	18.52
Entry 5 (FeO)	0.418	0.815	—	23.77
Entry 6	0.392	0.89	17.4	16.11
Entry 7	0.251	—	—	10.41

#### 2. 4. 7 ESR

炭素化条件によって ESR スペクトルが少しずつ変化することは図 2. 2 1 から読み取れる。550 °Cの炭素化ではまだサンプルに磁性が見られなかったが、700°Cの炭素化では少しながらシグナルに変化がみられた。これは100 mTから600 mTの広範囲にわたるブロードしたシグナルである。さらに900 °Cで炭素化を行うと、さらに10倍も強いシグナルが現れた。線幅は200 mTにおよぶこの大きなシグナルは上下非対称の形をしており、ダイソニアンラインであると思われる。これは skin-depth-effect に起因するものであり、金属、グラファイトで発見されており、導電性のある物質では伝導電子が自由粒子のように拡散することが ESR スペクトルの形に影響することがわかった[33-36]。ESR 測定中では電子がサンプルのごく表面の外側と内側で拡散することを意味する。この測定結果は鉛筆の芯の測定結果と相似する[33-37]。さらに700 °Cと900 °Cのサンプルでは大量の酸化鉄結晶がサンプルの表面と内部に埋まっていることは前述のSEM観察でわかった。つまり ESR で測定しているサンプルはグラファイト構造と強磁性を併せもつ。この測定結果は鉄が分散された炭素物質あるいは四酸化三鉄/グラフェンコンポジットの測定結果にきわめて似ている[38,39]。この測定でみられるシグナルは1) 鉄による強磁性共鳴吸収；2) 酸素やグラファイトのベンゼン環に由来するフリーラジカルによる常磁性共鳴吸収；3) 伝導電子によるダイソニアンライン；4) 炭素のダングリングボンドによるラジカル種による組み合わせである可能性が高い。

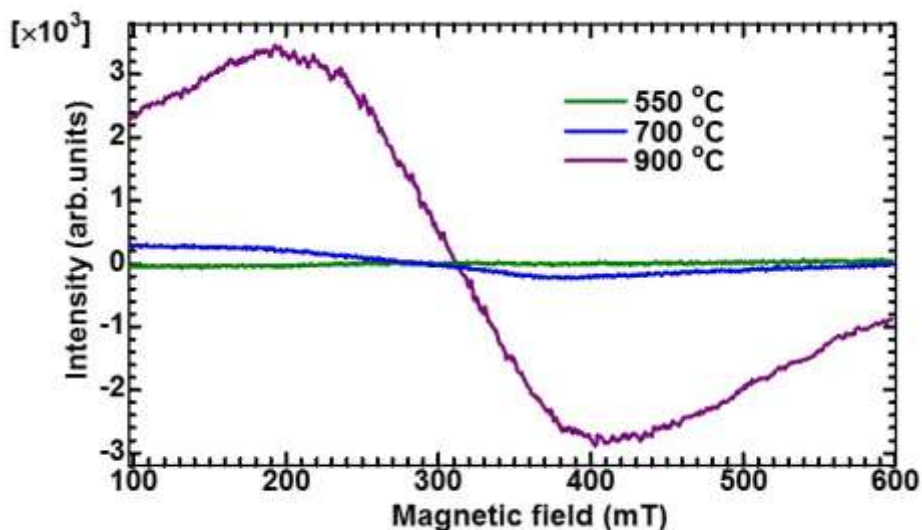


図 2. 2 1 各温度において炭素化後のボトリオコッカス残渣の E S R 測定結果

#### 2. 4. 8 S Q U I D

図 2. 2 2 では炭素化前と 900 °C 炭素化後のサンプルの磁化率を示した。炭素化前のサンプルは室温から徐々に始まる温度の低下に伴い磁化率が指数関数的に増加し、典型的な常磁性物質の振る舞いをした。一方で、炭素化後のサンプルは室温で  $6 \times 10^{-3}$  (emu/g\*Oe) で磁性があり、さらに温度の低下に伴い 210 K (-63.15 °C) までは常磁性の振る舞いを見せた。210 K (-63.15 °C) から 44 K (-229.15 °C) までの間はしばらく強磁性的な振る舞いをするが、44 K よりさらに低い温度ではまた常磁性的な振る舞いを見せた。前述の実験結果から、炭素化後のサンプルには強磁性物質四酸化三鉄と  $\alpha$  鉄がおおよそ 30% 含まれていることがわかる。したがって、強磁性の振る舞いはこれら二つの物質による可能性が高い。ただし、210 K (-63.15 °C) と 44 K (-229.15 °C) という二つの転移温度は純粋な酸化鉄（価数によらず）で報告された例がない。したがって、本研究でみられるこの振る舞いは、強磁性物質と常磁性物質のシグナルが組み合わさった結果と考えられる。図 2. 2 3 では二つのサンプルの磁化(M-H ループ)が測定された。炭素化前のサンプルは常磁性であるので、低温 10 K (-263.15 °C) での測定では磁場をさらに印加すると磁化が増加する。それに対し炭素化後のサンプルは強磁性をもつので、室温で磁場を印加していくと軟鉄に見られるようなヒステリシスが観測された。さらに測定の温度を 5 K に変えて磁場を印加すると、今度は常磁性的な振る舞いをし、磁化がまた上昇した。これは磁化率の測定でみられるように 44 K 以下ではサンプルがまた常磁性的な振る舞いを示す結果に一致する。

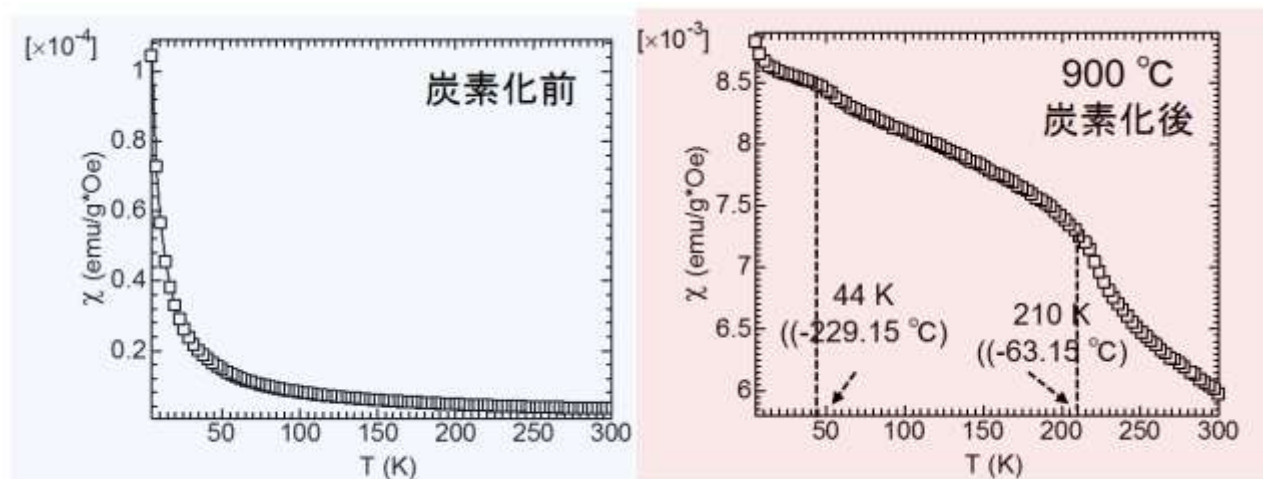


図2. 22 炭素化前後のボトリオコッカス残渣の磁化率。

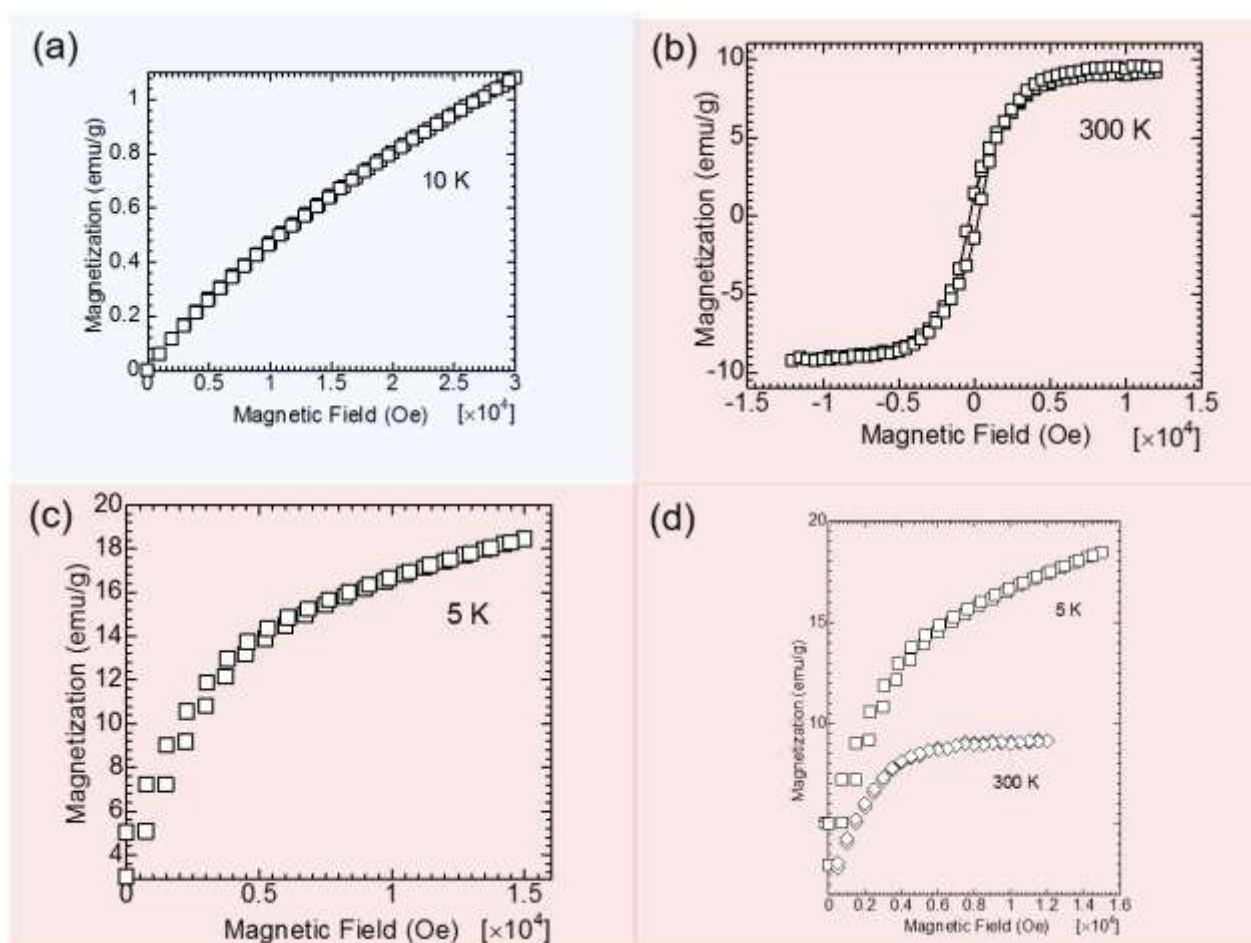


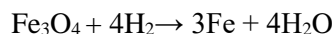
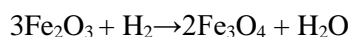
図2. 23 炭素化前後のボトリオコッカス残渣の磁化。(a)炭素化前、(b-d)炭素化後

## 2. 4. 9 多孔性・導電性・磁性生成のメカニズム

900 °Cの炭素化処理をすることでボトリオコッカス残渣が多孔性・導電性・磁性を合わせもつ材料となることがわかった。図2. 24に生成のメカニズムについてまとめた。多孔性、導電性、磁性は温度に応じて段階的に生じてくることがわかった。まず 200 °Cから 300 °Cの間で大量のガスが生成し、バルクサンプルに多孔性が現れた。この際ポリシリカ鉄の中に含まれるケイ素－酸素結



合が増粘剤のように働いたと思われる。次に 350 °C から 700 °C までの間ではボトリオコッカス胞子に含まれる大量の炭素が炭素結合を再構築され、導電性をサンプルに付与した。最後に 700 °C 以上ではポリシリカ鉄に含まれる三酸化二鉄が水素ガスや炭素で還元され、強磁性の四酸化三鉄や鉄に変化した。凝集過程では凝集剤が均一にボトリオコッカス残渣に付着するので、四酸化三鉄のナノ結晶もサンプルの全体に均一的に分布している。このためバルク状のサンプルでも簡単に磁石に引き付けられることができる。還元過程で起こりうる反応を下に記した。



還元剤となる水素ガスもまたボトリオコッカス残渣自身が炭素化によって生成したものであり、効率的に還元反応に参加していることがわかった。図 2. 2 5 は凝集過程におけるボトリオコッカスブラウニーと凝集剤の様子を描いた模式図である。

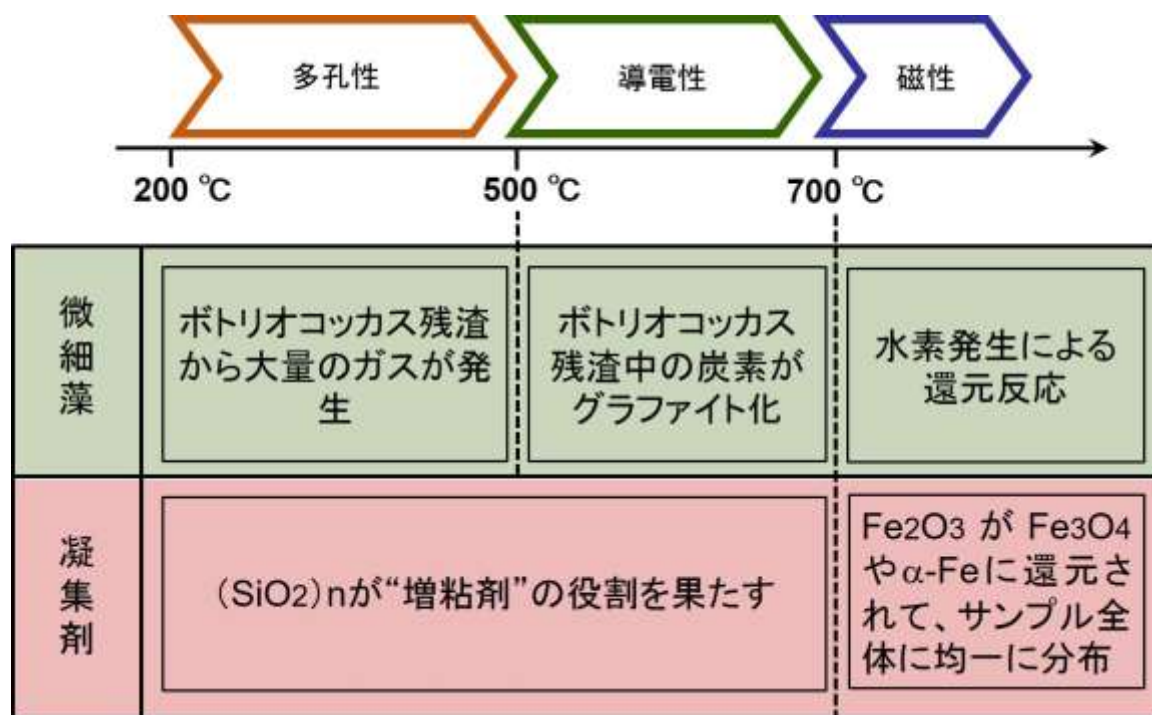


図 2. 2 4 多孔性・導電性・磁性生成のメカニズム。

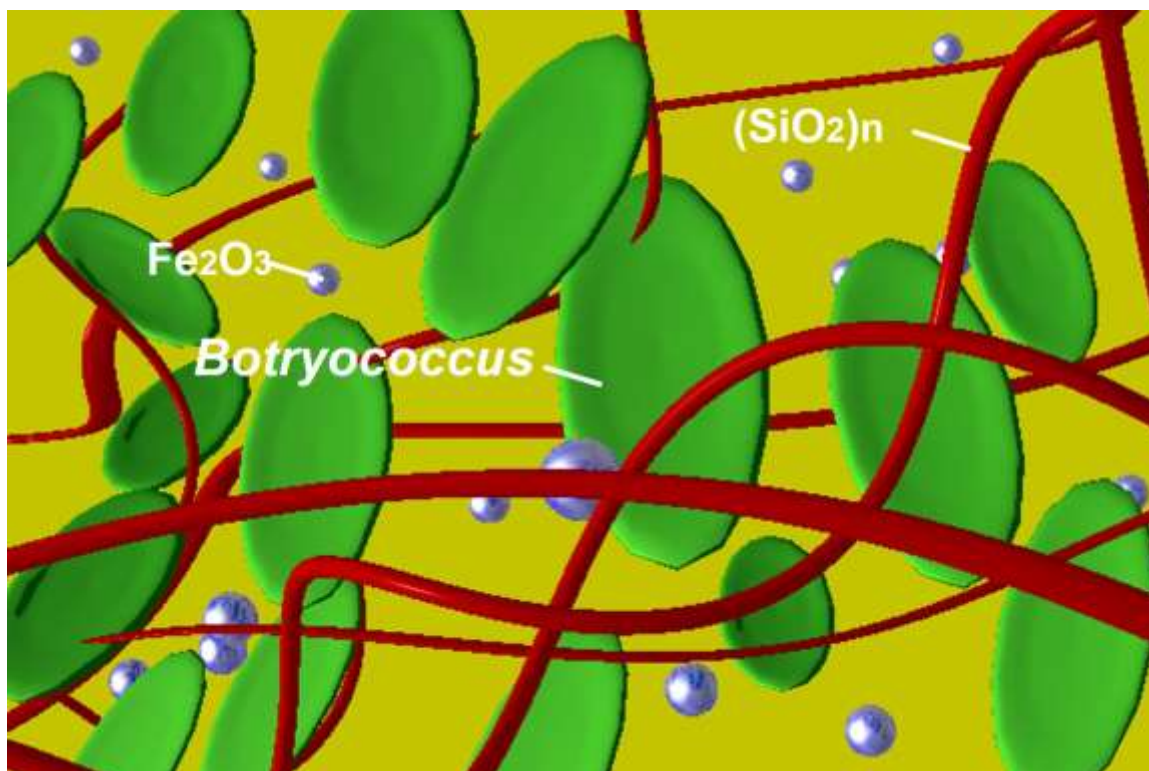


図 2. 25 凝集過程におけるボトリオコッカス残渣と凝集剤の模式図。

#### 2. 4. 10 将来の展望

この研究で得られたケイ素—鉄（酸化鉄）—炭素のコンポジットは多孔性、導電性、磁性を有し、様々な応用が考えられる。近年では四酸化三鉄/グラファイトや四酸化三鉄/グラフェン酸化物をニトロ芳香族化合物からアミン芳香族化合物に還元する触媒として用いる研究が盛んになってきている[49,50]。四酸化三鉄は強磁性であるので、磁石で簡単に回収することができるとともに、繰り返し利用できる利点もある。本研究ではボトリオコッカス残渣を炭素化し、極めて低コストで磁性—炭素のコンポジットを作ることができた。また炭素/四酸化三鉄の微細粒子は高速リチウム電池の電極などの材料としても利用できる[51,52]。さらに多孔性を有するケイ素/四酸化三鉄/グラフェン酸化鉄のナノパーティクルを用いて水から染料などを効率的に除去できる研究もある[53]。

#### 2. 5 結論

ボトリオコッカスの残渣から多孔性・導電性・磁性を併せもつ炭素/鉄複合体を作製した。SEM観察ではナノサイズの結晶がサンプルに均一的に分布していることがわかった。またESRとSQUID測定ではこの新しい複合体は強磁性を有することがわかった。多孔性と磁性の生成には凝集剤として使われるポリシリカ鉄が重要な役割を果たすことを突き止めた。このように残渣から新たな機能性炭素材料の作製に成功し、微細藻類残渣の新しい活用方法を提案した。

## 参考文献

- [1] Lapuerta M.; Armas O.; Rodriguez-Fernandez J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2008**, *34*, 198-223.
- [2] Gouveia L.; Oliveira A.C. Microalgae as a raw material for biofuels production. *J. Ind. Microbiol Biotechnol*, **2009**, *36*, 269-274.
- [3] Chu S.; Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, **2012**, *488*, 294-303.
- [4] Clarens A. F.; Resurreccion E. P.; White M. A.; Colosi, L. M. Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*, 1813-1819.
- [5] Bartle J. R.; Abadi A. Toward sustainable production of second generation bioenergy feedstocks. *Energy & Fuels*, **2010**, *24*, 2-9.
- [6] Petrou E. C.; Pappas C. P. Biofuels: A survey on Pros and Cons. *Energy Fuels*, **2009**, *23*, 1055-1066.
- [7] Perego C.; Bosetti A. Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials. *Micro. Meso. Mater.* **2011**, *144*, 28-39.
- [8] Yin C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Biores. Technol*, **2012**, *120*, 273-284.
- [9] Sainz M. B. Commercial cellulosic ethanol: The role of plant-expressed enzymes. *In Vitro Cell Dev. Biol. Plant*, **2009**, *45*, 314-329.
- [10] Jahirul M. I.; Rasul M. G.; Chowdhury A. A.; Ashwath N. Biofuels production through biomass pyrolysis- a technological review. *Energies*. **2012**, *5*, 4952-5001.
- [11] Singh S.P.; Singh P. Effect of temperature and light on the growth of algae species: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *50*, 431-444.
- [12] Mata T. M.; Martins A. A.; Caetano N. S. Microalgae for biodiesel production and other application: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 217-232.
- [13] Brennan L.; Owende P. Biofuels from microalgae-a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 557-577.
- [14] Shimamura R.; Watanabe S.; Sagakura Y.; Shiho M.; Kaya K.; Watanabe M.M. Development of *Botryococcus* seed culture system for future mass culture. *Proc. Environ Sci.* **2012**, *15*, 80-89.
- [15] Xu Li.; Wang S.; Wang F.; Guo C.; Liu C. Improved biomass and hydrocarbon productivity of *Botryococcus braunii* by periodic ultrasound stimulation. *Bioenergy Res*, **2014**, *7*, 986-922.
- [16] Yeesang C.; Cheirsilp B. Low-cost production of green microalga *Botryococcus braunii* biomass with high lipid content through mixotrophic and photoautotrophic cultivation. *Appl Biochem and Biotechnol*, **2014**, *174*, 116-129.
- [17] Wang S.; Wang F.; Hu Y.; Stiles A. R.; Guo C.; Liu C. Magnetic flocculant for high efficiency harvesting of microalgal cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 109-115.
- [18] Abomohra A. E.; Wagner M.; El-Sheekh M.; Hanelt D. Lipid and total fatty acid productivity in photoautotrophic fresh water microalgae: screening studies towards biodiesel production. *J. Appl Phycol*, **2013**, *25*, 931-936.
- [19] Watanabe H.; Li D.; Nakagawa Y.; Tomishige K.; Kaya K.; Watanabe M. M. Characterization of oil-extracted residue biomass of *Botryococcus braunii* as a biofuel feed stock and its pyrolytic behavior. *Appl. Energy*, **2014**, *132*, 475-484.
- [20] Watanabe H.; Li D.; Nakagawa Y.; Tomishige K.; Watanabe M. M. Catalytic gasification of oil-extracted residue biomass of *Botryococcus braunii*. *Bioresour. Technol*, **2015**, *191*, 452-459.

- [21] Garciano II L. O.; Tran N. H.; Kannangara G.S.K.; Milev A. S.; Wilson M. A.; McKirdy D. M.; Hall P. A. Pyrolysis of a Naturally Dried *Botryococcus braunii* Residue. *Energy Fuels*, **2012**, 26, 3874-3881.
- [22] Liang W.; Zhao Y.; Liu L.; Sun X. Self-assembled magnetically flocculant for separation microalgae. CN 104480016 A 20150401, **2015**
- [23] Yonezawa N, Matsuura H, Shiho M, Kaya K, Watanabe MM. Effects of soybean curd wastewater on the growth and hydrocarbon production of *Botryococcus braunii* strain BOT-22. *Bioresour.Technol.* **2012**, 109, 304–307.
- [24] Ishimatsu A, Matsuura H, Sano T, Kaya K, Watanabe MM. Biosynthesis of isoprene units in the C34 botryococcene molecule produced by *Botryococcus braunii* strain Bot-22. *Proc. Environ. Sci.* **2012**, 15, 56–65.
- [25] Polysilicato-iron mainly contains  $[\text{SiO}_2]_n \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , according to the MSDS sheet provided by Nankai Chemical. Other additives are  $\text{FeCl}_3$  aq.,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- [26] Kadouri A.; Derenne S.; Largeau C.; Casadevall E.; Berkaloff C. Resistant biopolymer in the outer walls of *Botryococcus braunii*, B Race. *Phytochemistry*. **1988**, 27, 551-557.
- [27] Bell R.J.; Bird N.F.; Dean P. The vibrational spectra of vitreous silica, Germania and beryllium fluoride. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1968**, 1,299-303.
- [28] Devine R.A.B. Ion implantation –and radiation-induced structural modifications in amorphous  $\text{SiO}_2$ . *J. Non-Cryst Solids*, **1993**, 152, 50-58.
- [29] Fitch J.T.; Lucovsky G.; Kobeda E.; Irene E.A. Effects of thermal history on stress-related properties of very thin films of thermally grown silicon dioxide. *J. Vac. Sci. Technol. B.* **1989**, 7, 153-162.
- [30] Agarwal A.; Davis K. M.; Tomozawa M. A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses. *J. Non-Cryst Solids*, **1995**, 185, 191-198.
- [31] Manoharan C.; Venkatachalapathy R.; Dhanapandian S.; Deenadayalan K. FTIR and Mössbauer spectroscopy applied to study of archaeological artefacts from Maligaimedu, Tamil Nadu, India. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **2007**, 45, 860-865.
- [32] Yamashita T.; Hayes P. Analysis of XPS spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in oxide materials, *Appl.Surf.Sci.* **2008**, 254, 2441-2449.
- [33] Wagoner G. Spin resonance of charge carries in graphite. *Phys. Rev.*, **1960**, 118, 647-653.
- [34] Feher G.; Kip A.F. Electron spin resonance absorption in metals. I. Experimental. *Phys. Rev.*, **1955**, 98, 337-348.
- [35] Dyson F. J.; Electron spin resonance absorption in metals. II. Theory of electron diffusion and the skin effect. *Phys. Rev.*, **1955**, 98, 349- 359.
- [36] Joshi J. P.; Bhat S.V. On the analysis of broad Dysonian electron paramagnetic resonance spectra. *J. Magn. Reson.* **2004**, 168,284-287.
- [37] ESR of material- carbon. *JEOP application note*: ER-110001E.
- [38] Banerji S.; Adhya S.K.; Ghosh S. K. ESR studies of carbon containing finely dispersed iron. *Carbon*, **1988**, 26,461-463.
- [39] Zheng X.; Feng J.; Zong Y.; Miao H.; Hu X.; Bai J.; Li X. Hydrophobic graphene nanosheets decorated by monodispersed superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocrystals as synergistic electromagnetic wave absorbers. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 4452-4463.
- [40] Ino H.; Moriya T.; Fujita E. Mössbauer Effect Study of the Iron-Carbon Martensite and Its Tempering Process. *Tetsu-to-Hagane*, **1968**, 1, 34-48.
- [41] Mendonca F. G.; Andisson J. D.; Rosmaninho M.G.; Lago R. M.; Tristão J. C. Mössbauer study of



- carbon coated iron magnetic nanoparticles produced by simultaneous reduction/pyrolysis. *Hyperfine Interact.* **2011**, 202, 123-129.
- [42] Strijkers G.J.; Kohlhepp J. T.; Swagten H.J. M.; de Jonge W. J. M. Formation of nonmagnetic  $c\text{-Fe}_{1-x}\text{Si}$  in antiferromagnetically coupled epitaxial Fe/Si/Fe. *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 9583-9587.
- [43] Verwey E. J. W. Electronic conduction of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and its transition point at low temperatures. *Nature*, **1939**, 14, 327-328
- [44] Bernal-Villamil I.; Gallego S. Electronic phase transitions in ultrathin magnetite films. *J. Phys: Condens. Matter*, **2015**, 27, 293292.
- [45] Kittel C. Introduction to Solid State Physics, 6<sup>th</sup> edition. Wiley, 1986.
- [46] Chaddha G.; Seehra M. S. Magnetic components and particle size distribution of coal fly ash. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1983**, 16, 1767-1776.
- [47] Abdul-Razzaq W.; Gautam M. Discovery of magnetite in the exhausted material from a diesel engine. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2018-2019.
- [48] Amorim C. C.; Leão M. M. D.; Dutra P. R.; Tristão J. C.; Magalhães F.; Lago R. M. Use of tar pitch as a binding and reductant of BFD waste to produce reactive materials for environmental applications. *Chemosphere*, **2014**, 109, 143-149.
- [49] Feng C.; Zhang H.; Shang N.; Gao S.; Wang C. Magnetic graphene nanocomposite as an efficient catalyst for hydrogenation of nitroarenes. *Chin. Chem. Lett.*, **2013**, 24, 539-541.
- [50] He G.; Liu W.; Sun X.; Chen Q.; Wang X.; Chen H.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @graphene oxide composite: A magnetically separable and efficient catalyst for the reduction of nitroarenes. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, 48, 1885-1890.
- [51] He C.; Wu S.; Zhao N.; Shi C.; Liu E.; Li J. Carbon-encapsulated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material. *ACSNano*. **2013**, 7, 4459-4469.
- [52] Zhao B.; Zheng Y.; Ye F.; Deng X.; Xu X.; Liu M.; Sha Z. Multifunctional iron-oxide-nanoflake/graphene composites derived from mechanochemical synthesis for enhanced lithium storage and electrocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 14446-14455.
- [53] Gu F.; Liang M.; Han D.; Wang Z. Multifunctional sandwich-like mesoporous silica- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -graphene oxide nanocomposites for removal of methylene blue from water. *RSC Adv.* **2015**, 5, 39964-39972

## 第三章

700 °C 炭素化後のボトリオコックス残渣表面に  
見られる六角形状結晶について

### 3. 1 本章の目的

第二章では 700 °C 付近で生じる水素ガスが還元剤となり、三酸化二鉄が四酸化三鉄（八面体結晶）に変化する仮説を立てた。本章では 700 °C における炭素化条件を変化させることによって、八面体結晶の生成があるかどうかを確認する。

### 3. 2 序論

ボトリオコッカス残渣をある特定の条件で炭素化したときに六角形の結晶が得られた。得られた六角形結晶は二次元的に成長した異方性の高いディスク構造であり、今までボトリオコッカス残渣の炭素化、または微細藻類残渣の炭素化で報告された例がない。炭素化条件は 700 °C アルゴンガス無しである。この六角形結晶は 52%の炭素と 25%の酸素を多く含む。微量な鉄、ケイ素、マグネシウムが六角形の形成のカギとなる。バイオマス残渣の処理は次世代エネルギー研究開発では必ず生じてくる課題である。この章ではボトリオコッカス残渣の炭素化で六角形の炭素体について分析し、材料科学への応用を考える。また得られた六角形炭素のモルフォロジーについて調べた。図 3. 1 ではアルゴンガスの有無によりみられる結晶の違いをまとめたものである。アルゴンガス雰囲気下では八面体結晶が得られ、アルゴンガスない場合は六角形結晶が見られる。また図 3. 2 は各サンプルを低倍率で撮影した SEM 写真である。六角形結晶が観察されるのはサンプルの表面一部のみである。

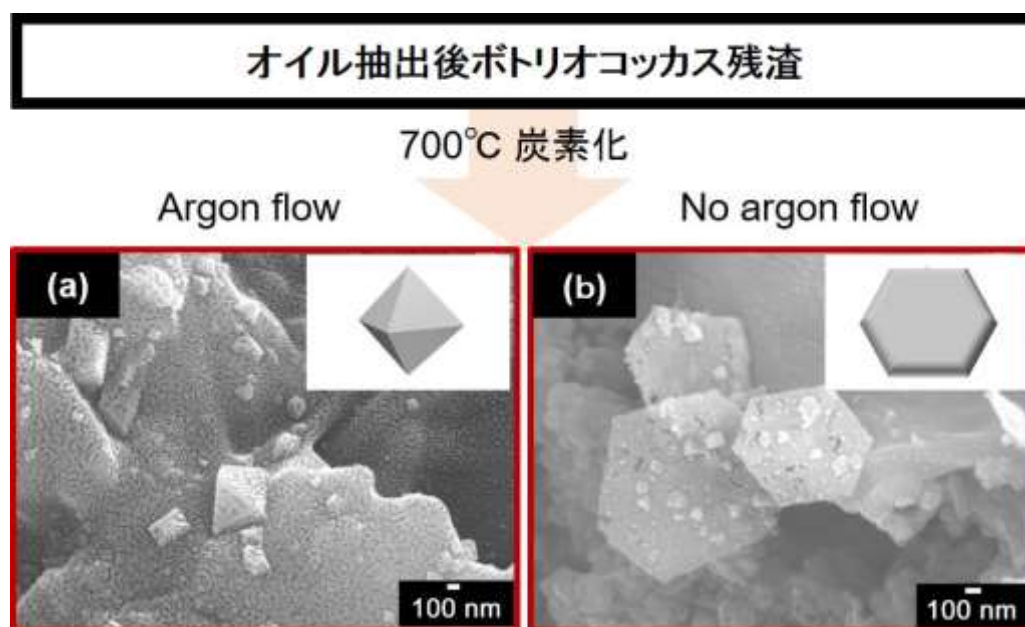


図 3. 1 異なる炭素化条件で得られたボトリオコッカス残渣の SEM 写真。(左) 700 °C、アルゴンガス有；(右) 700 °C、アルゴンガス無

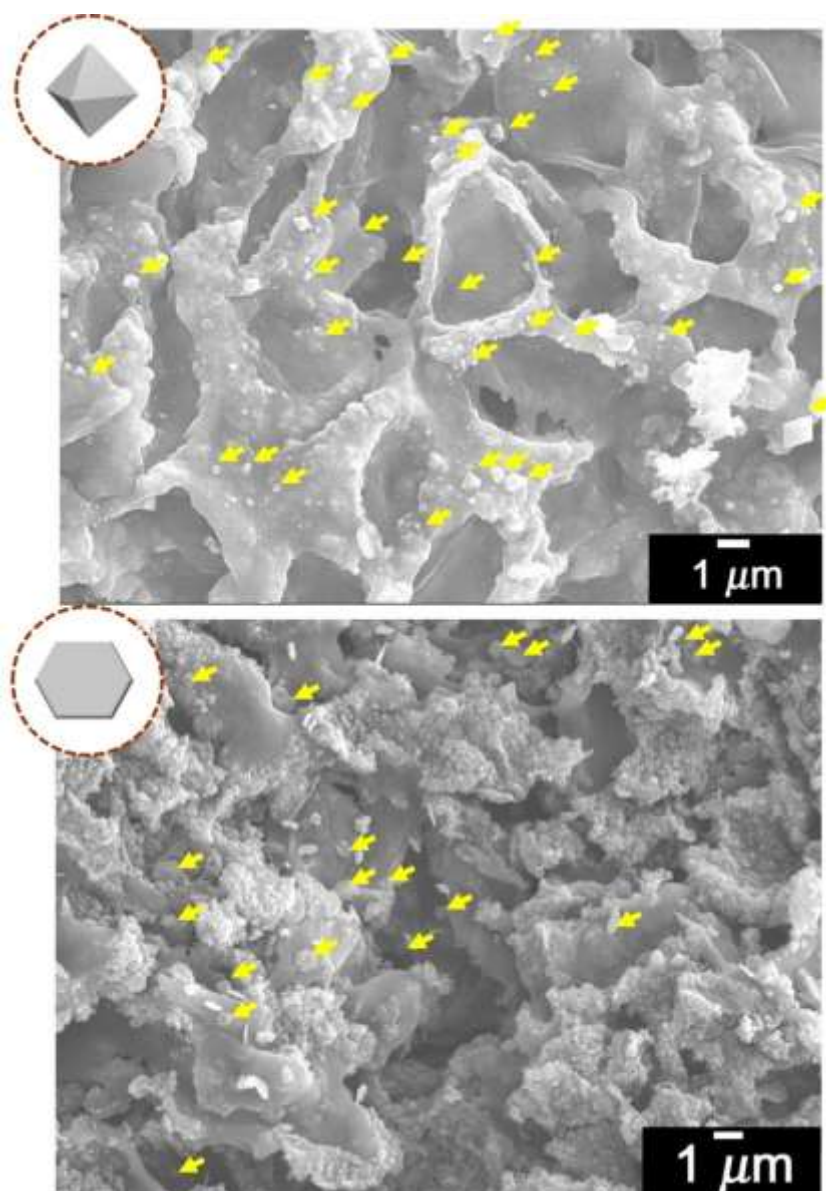


図 3.2 異なる炭素化条件で得られたボトリオコッカス残渣のSEM写真。矢印は結晶を指す。(上) 700 °C、アルゴンガス有；(下) 700 °C、アルゴンガス無。

### 3. 3 実験

実験材料のボトリオコッカス残渣は第二章同様、筑波大学藻類バイオマス・エネルギーシステム開発研究センターから提供いただいたものを使用した。サンプルの中には大量の凝集剤ポリシリカ鉄が含まれている。炭素化条件は室温から 10 °C/min で 700 °C まで昇温し、一時間保持してから自然冷却するものである。この過程でアルゴンガスの有無がサンプルに与える影響を調べた。

### 3. 4 結果と考察

#### 3. 4. 1 走査型電子顕微鏡による表面観察

図 3. 3 はアルゴンガス無で 700 °C 炭素化を行ったボトリオコッカス残渣のSEM写真である。図 3. 3 (a) では多孔質構造が見られる。図 3. 3 (b) では糸を引くような構造が見られるが、これを拡大した写真は図 3. 3 (c) であり、ポリシリカ鉄の( $\text{SiO}_2$ ) $_n$  によるものと思われる。さらに図 3. 3 (d) ではマイクロサイズの薄い破片がサンプルに点在していることがわかった。

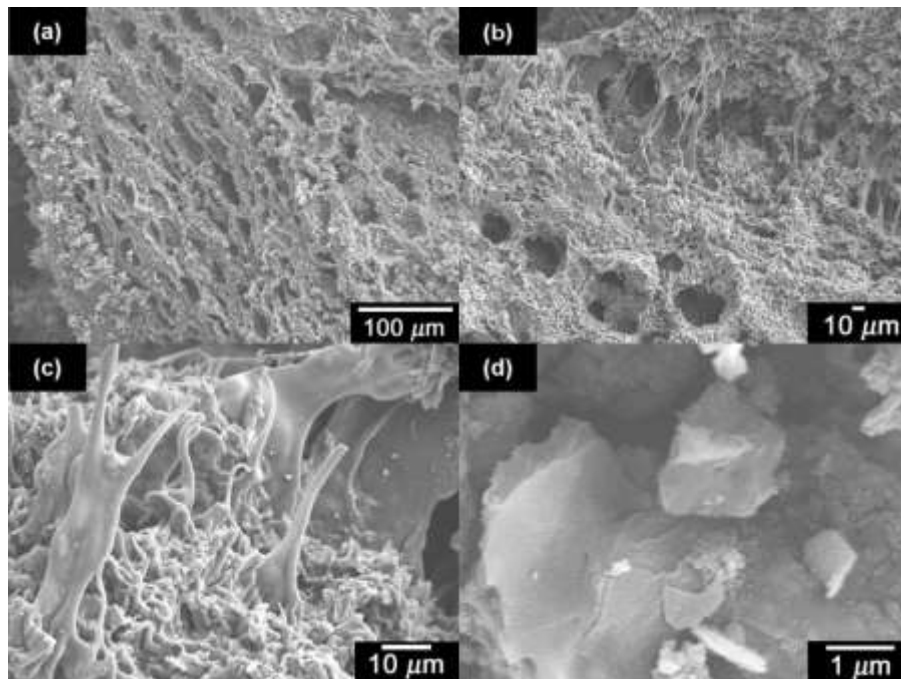


図 3. 3 アルゴンガス無で 700 °C炭素化を行ったボトリオコッカス残渣の SEM写真

このサンプルの一部では図 3. 4 のような六角形が見られた。六角形のほとんどは単独で表面上に存在し、一辺の長さが数百ナノメートルから 1 マイクロメートルほどある。図 3. 4 (a) のようにサンプルの表面上に水平に横たわるような構造もあれば、図 3. 4 (b,c) のように斜めに角度をつけながら存在するものもある。さらには図 3. 4 (d) では六角形がまだ成長段階であるように表面に対して垂直に立っているものも観察された。このような六角形は基本的には分離された形で一つ一つ独立に存在することが多い。その周りで六角形の辺と隣接できるような直線的な構造はほとんど観察できなかった。図 3. 4 (d) を見る限りでは、サンプルの一部が剥がれ落ちたというよりは、サンプルから六角形が少しずつ成長して形成された可能性が大きい。しかし詳しいことはまだわかっていない。図 3. 5 では実際観測された様々な六角形の SEM を示す。図 3. 5 (a-c) に見られるように、六角形を一部切り取ったような構造や、六角形の厚さが 200 nm くらいの厚みをもつものがある。また六角形の一辺の長さがまだ 300 nm ほど小さいものもある。図 3. 5 (d,e) では双晶構造がみられ、二つの六角形が一辺を共有する様子がわかる。一方で、図 3. 5 (f,h,i) のように、六角形に一部の欠陥が生じ、不完全な形を有するものも観察された、欠陥は六角形の辺に並行するように欠けるので、結晶構造の存在を示唆する。さらに図 3. 5 (g) に見られるように、六角形がいくつかつながった構造がジグザグ状の輪郭を表すものもある。

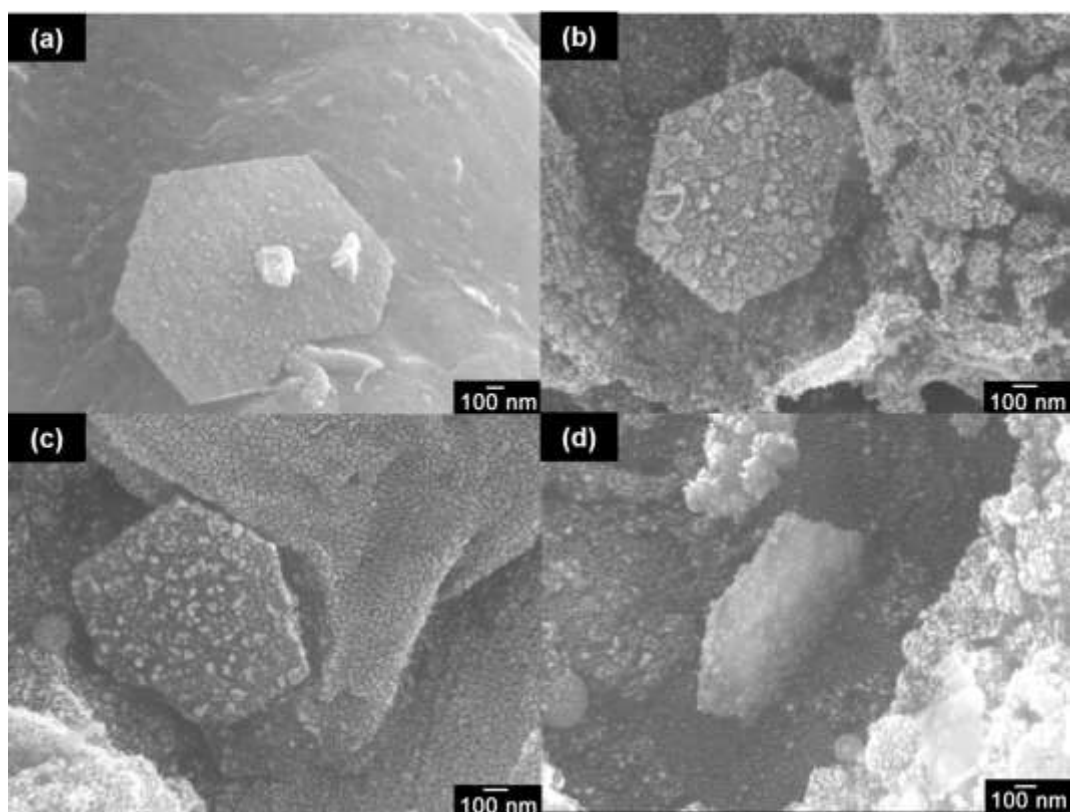


図 3. 4 アルゴンガス無で 700 °C 炭素化を行ったボトリオコッカス残渣上に見られる六角形の SEM 写真

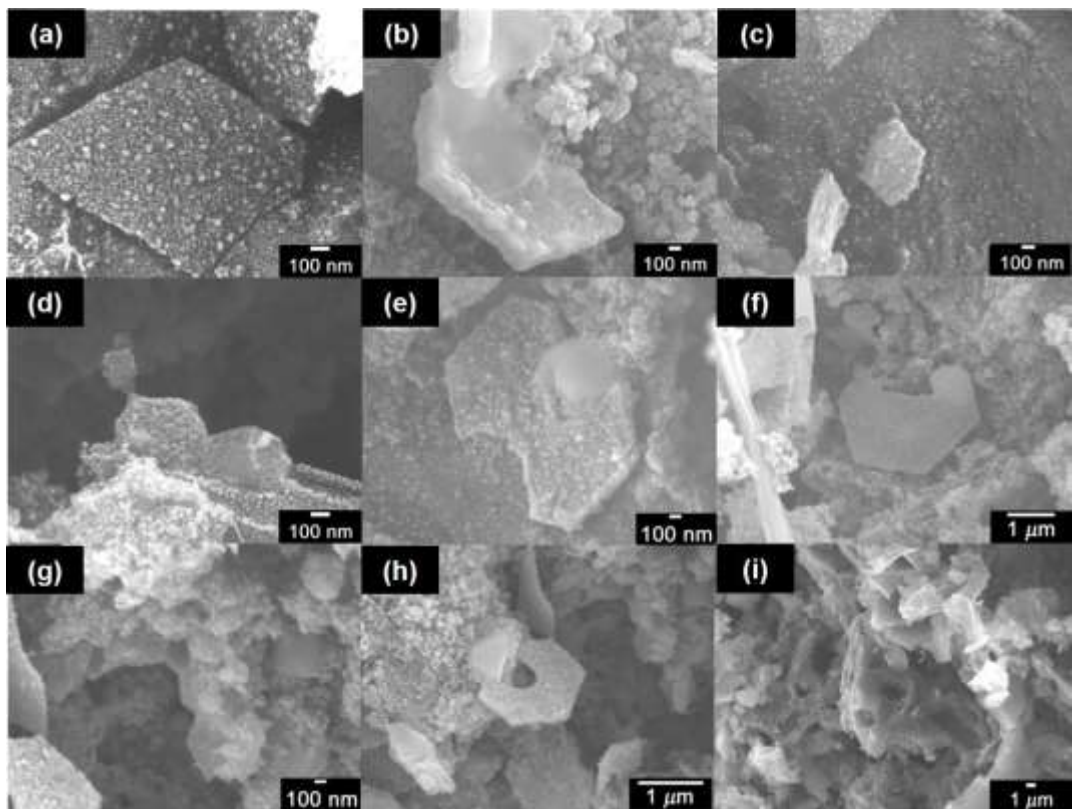


図 3, 5 様々な六角形の SEM 写真



### 3. 4. 2 I R測定

図3. 6 (上) は700 °C炭素化後のボトリオコッカス残渣のI Rスペクトルである。1560  $\text{cm}^{-1}$  と1050  $\text{cm}^{-1}$  付近に見られるブロードしたピークはそれぞれ炭素骨格とケイ素—炭素の振動に由来するものである。ここではアルゴンガスの有無による変化は特に見られなかった。

一方でX P S測定では両方のサンプルに炭素 285 eV ( $\text{C}_{1s}$ )、酸素 531 eV ( $\text{O}_{1s}$ ) 747 eV ( $\text{O}_{KLL}$ )が検出されたものの、アルゴンフローがない場合ではケイ素とマグネシウムのピークが相対的に強くされた。それに対しアルゴンフローがある場合では鉄の3p 軌道によるピーク(53 eV)が鋭く検出された(図3. 6 下 (b))。また鉄由来おピーク 724 eV ( $\text{Fe}_{2p_{1/2}}$ )と712 eV( $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ )もアルゴンガスがある場合のみに検出できた。

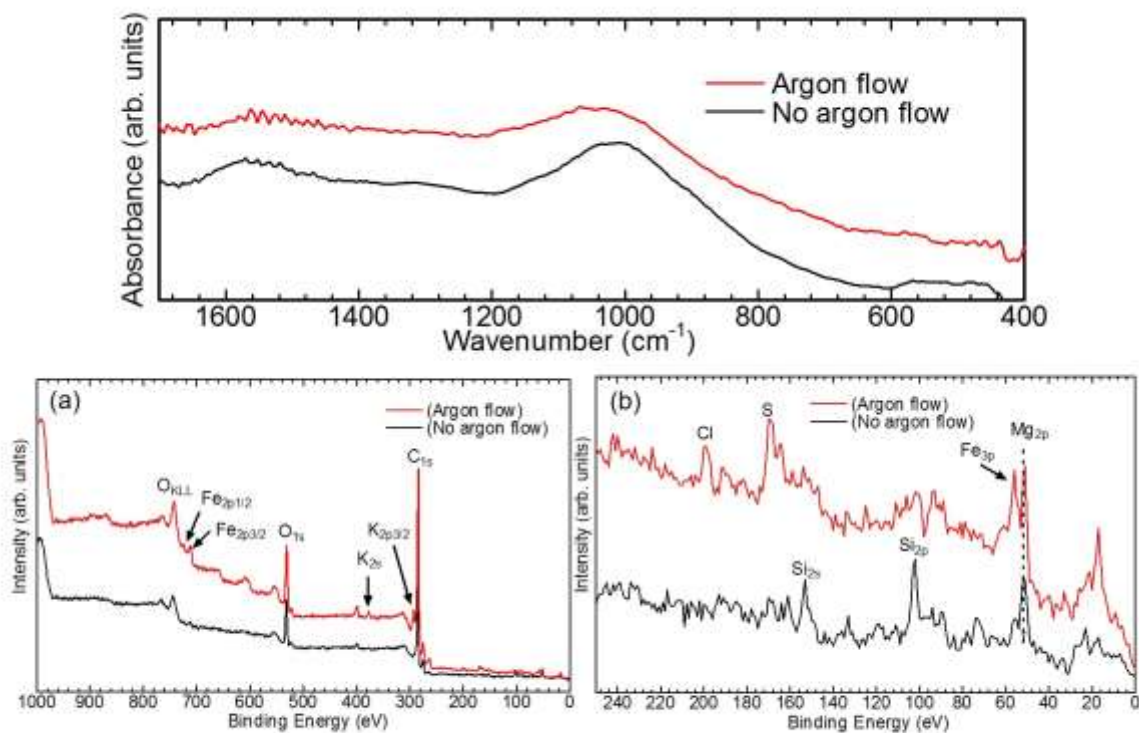


図3. 6 700 °C炭素化後のボトリオコッカス残渣のI RスペクトルとX P Sスペクトル

### 3. 4. 3 E D S測定

700 °C炭素化後のボトリオコッカス残渣(アルゴン有、無)の二つについて元素の定性分析を行った。X P Sの分析結果と同様、鉄のピークはアルゴンガスがある場合のみに強く検出できた。次に六角形のマッピングを行い、六角形には大量の炭素、酸素および鉄原子が含まれていることがわかった。そのほかにも、ケイ素、マグネシウム、カリウムが均一にサンプルに分布していることがわかった。さらに六角形上で線分析を行ったところ、鉄と酸素が同時に急増しているため、酸化鉄が存在している可能性を示唆する。

一方で定量分析の結果は表3. 1に示した。アルゴンガスがない場合のサンプル全体と、六角形についてそれぞれ分析を行った。その結果、場所を問わず、炭素原子が50%以上、酸素原子が25%以上含まれていることがわかった。六角形の中に含まれる鉄の割合はほかの場所のおよそ2倍になった。このことが六角形形成に寄与する可能性が高い。

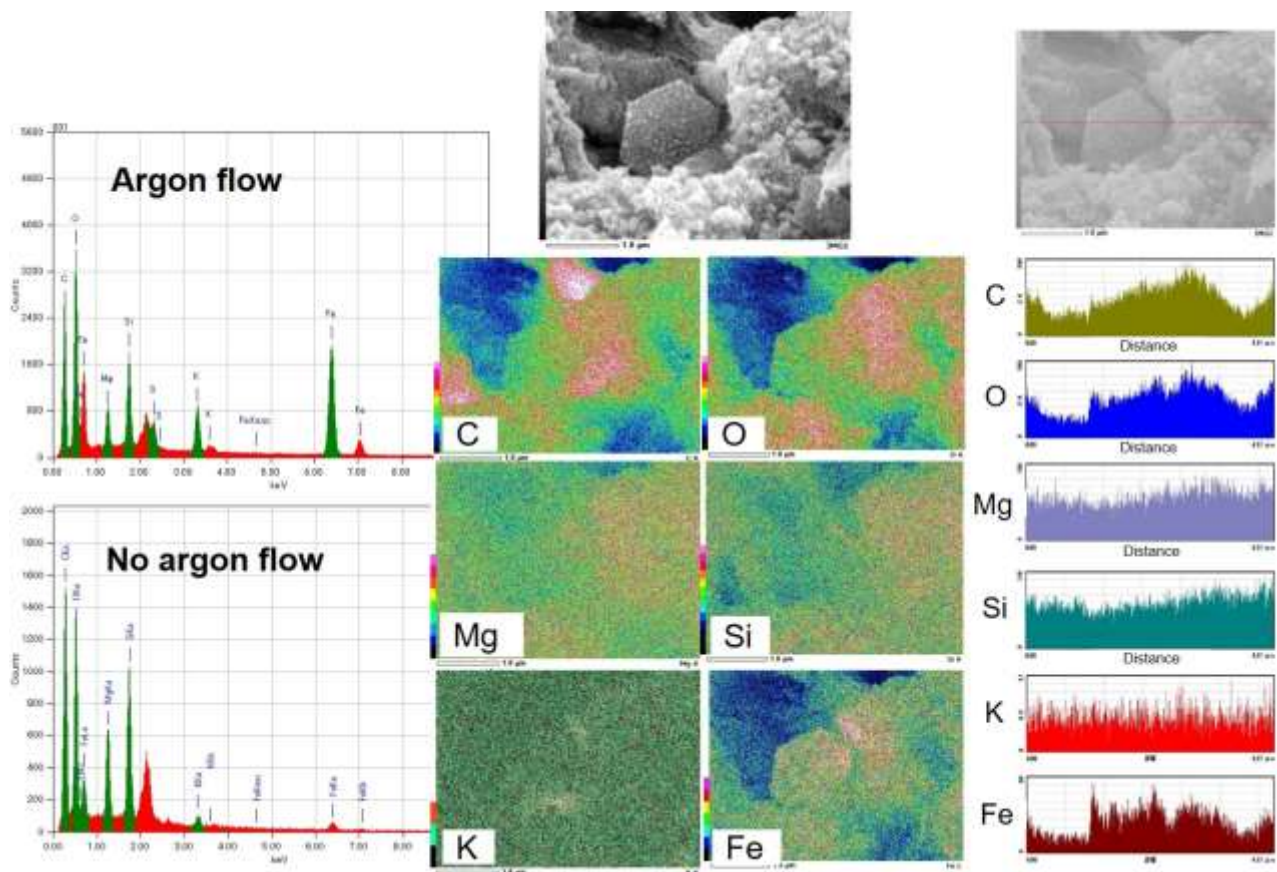


図3. 7 (左) 700℃炭素化後のボトリオコッカス残渣（アルゴンガス無）の定量分析、(中央) 六角形のマッピング、(右) 六角形の線分析

表3. 1 六角形と700℃炭素化後のボトリオコッカス残渣（アルゴンガス無）全体のEDS定量分析結果

	Number of atoms (%)	
	Hexagonal disk	Entire region
C	52.41	51.52
O	25.66	27.26
Mg	3.61	5.0
Si	5.43	8.33
K	0.66	0.94
Fe	12.23	7.0
Total	100	100

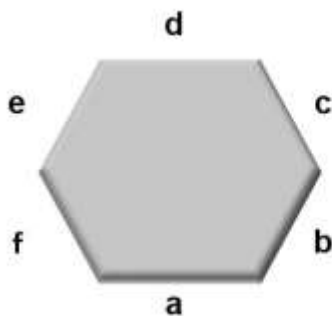


### 3. 4. 4 六角形の相似性

六角形は何かの結晶である可能性が高いが、六角形のみを取り出す技術はまだ確立できていないため、更なる元素分析は現段階ではできない。しかしSEM写真をよく観察すると、六角形は正六角形ではなく、辺の長さに少しばらつきがあるが、相似性があるように見える。ここではSEMで観察された多くの六角形の辺の長さについて計測し、六角形の形について調べた(表3. 2)。各六角形には必ず一番長い辺が一つ存在し、それを”a”と定義した。他の辺は反時計回りに”b”から”f”とつけた。面白いことに、各六角形の最短辺は必ずbあるいはfとなり、つまり最長辺と最短辺は必ず隣り合わせであることがわかった。しかも最長辺と最短辺の比は六角形の大きさや厚さによらずほぼ1.5となった。次に最長辺と隣り合わない三辺の平均の長さを算出し、その値をAve<sub>c-e</sub>とした。a/Ave<sub>c-e</sub>の値はおおよそ1.2となり、これも六角形の形によらないことがわかった。SEMの観察では成長途中の六角形や、欠陥の形について言及したが、このことを合わせて考えると六角形は炭素、酸素、鉄からなる結晶である可能性が極めて高い。

700℃までに温度を上昇させた場合は、一酸化炭素や二酸化炭素などのようなガスが多く生成される。この実験ではアルゴンガスフローを止めたので、焼成炉の中で生成されたガスの追い出しは不十分であり、混合気体が存在する可能性が高い。冷却過程では酸化鉄が徐々に核形成し、そこが反応の場となって、ガスが炭素源となり付着する可能性が高いと考えている。六角形状の酸化鉄 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に関する研究報告がある[20]。また化学蒸着法(CVD法)などでも金属がグラフェンなどの反応場となる報告がある[21-23]。六角形の成分の半分以上が炭素でできているため、この研究では“Carbon Hexagon”と名付けた。

表3. 2 六角形の各辺の長さの関係



$$\frac{\text{最長辺}}{\text{最短辺}} \approx 1.5$$

$$\frac{\text{最長辺}}{\text{最長辺と隣り合わない三辺の平均値}} \approx 1.2$$

	a	b	c	d	e	f	a/b or a/f	Ave <sub>c-e</sub>	a/Ave <sub>c-e</sub>
Entry1	2.4	1.7	1.9	2.1	2.0	1.7	1.41	2.0	1.2
Entry2	1.9	1.3	1.5	1.5	1.7	1.4	1.46	1.57	1.21
Entry3	1.2	0.8	1.1	1.0	0.9	1.1	1.5	1.0	1.2
Entry4	2.0	1.2	1.9	1.8	1.5	1.7	1.6	1.73	1.16
Entry5	2.0	1.5	1.7	1.6	1.8	1.3	1.54	1.7	1.17
Entry6	1.3	0.9	1.1	1.1	1.2	1.0	1.4	1.13	1.15
Entry7	6.1	4.9	5.0	5.6	5.4	4.7	1.29	5.3	1.15
Entry8	0.6	0.4	0.55	0.58	0.58	0.37	1.62	0.57	1.05
Entry9	0.49	0.25	0.45	0.42	0.45	0.40	1.96	0.44	1.11
Entry10	0.82	0.6	0.7	0.7	0.8	0.5	1.64	0.73	1.12
Entry11	0.8	0.55	0.7	0.5	0.7	0.52	1.53	0.63	1.27
Entry12	1.1	0.75	0.68	1.05	0.9	0.6	1.83	1.03	1.07
Entry13	0.53	0.32	0.48	0.45	0.45	0.49	1.65	0.46	1.08
Entry14	1.5	1.0	0.98	1.4	1.25	0.9	1.67	1.21	1.24

### 3. 5 結論

アルゴンガスフロー無しでボトリオコッカス残渣を 700 °C まで炭素化した場合、マイクロスケールの六角形の結晶が得られた。得られた六角形の結晶は大きさや厚さによらず相似性を示した。この研究は不活性ガスの存在がボトリオコッカス残渣の炭素化結果に大きな影響を与えうることを示した。六角形構造は高い異方性と表面積を有するので機能性材料を作る素材として用いられることも多い。次元の異方性は熱・光学・電氣的など多くの性質に大きく影響を及ぼすので、最近ではグラフェンやグラファイトの自己組織化が盛んに研究されている[24]。この研究で得られた結果はバイオマス残渣の炭素化実験で初めて報告された例である。この研究は微細藻類残渣、さらにはバイオマス残渣の新たな活用法を刷新した。

### 3. 6 参考文献

- [1] Halim R.; Gladman B.; Danquah M. K.; Webley P. A. Oil extraction from microalgae for biodiesel production. *Bioresour. Technol.*, **2010**, 102, 178-185.
- [2] Pragya N.; Pandey K. K.; Sahoo P. K. A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2013**, 24, 159-171.
- [3] Huang J.; Xia J.; Jiang W.; Li Y.; Li J. Biodiesel production from microalgae oil catalyzed by a recombinant lipase. *Bioresour. Technol.*, **2015**, 180, 47-53.
- [4] Song C.; Chen G.; Ji N.; Liu Q.; Kansha Y.; Tsutsumi A. Biodiesel production process from microalgae oil by waste heat recovery and process integration. *Bioresour. Technol.*, **2015**, 193, 192-199.
- [5] Voloshin R. A.; Rodionova M. V.; Zharmukhamedov S.K.; Veziroglu T. N.; Allakhverdiev S.I. Review: Biofuel production from plant and algal biomass. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **2016**, 41, 17257-17273.
- [6] Singh J.; Gu S. Commercialization potential of microalgae for biofuels production. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2010**, 14, 2596-2610.
- [7] Singh B.; Guldhe A.; Rawat I.; Bux F. Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, 29, 216-245.
- [8] Rizzo A. M.; Prussi M.; Bettucci L.; Libelli I. M.; Chiaramonti D. Characterization of microalga *Chlorella* as a fuel and its thermogravimetric behavior. *Appl. Energ.*, **2013**, 102, 24-31.
- [9] Maity J.P.; Bundschuh J.; Chen C.; Bhattacharya, P. Microalgae for third generation biofuel production, mitigation of greenhouse gas emissions and wastewater treatment: Present and future perspectives. *Energy (Oxford, United Kingdom)* **2014**, 78, 104-113.
- [10] Menger-Krug E.; Niederste-Hollenberg J.; Hillenbrand T. Integration of microalgae systems at municipal wastewater treatment plants: Implications for energy and emission balances. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46, 11505-11514.
- [11] Shimamura R.; Watanabe S.; Sagakura Y.; Shiho M.; Kaya K.; Watanabe M.M. Development of *Botryococcus* seed culture system for future mass culture. *Proc. Environ Sci.*, **2012**, 15, 80-89.
- [12] Fu X.; Li D.; Chen J.; Zhang Y.; Huang W.; Zhu Y.; Yang J.; Zhang, C. A microalgae residue based carbon solid acid catalyst for biodiesel production. *Bioresour. Technol.*, **2013**, 146, 767-770.
- [13] Zhao B.; Ma J.; Zhao Q.; Laurens L.; Jarvis E.; Chen S.; Frear, C. Efficient anaerobic digestion of whole microalgae and lipid-extracted microalgae residues for methane energy production. *Bioresour. Technol.*, **2014**, 161, 423-430.
- [14] Bui H.; Tran K.; Chen W. Pyrolysis of microalgae residues-A kinetic study. *Bioresour. Technol.*, **2016**, 199, 362-366.

- [15] Chen W.; Huang M.; Chang J.; Chen C. Thermal decomposition dynamics and severity of microalgae residues in torrefaction. *Bioresour. Technol.*, **2014**, 169, 258-264.
- [16] Wang A.; Demura M.; Watanabe M.M.; Ohara K.; Kashiwagi T.; Kadowaki K.; Kita E.; Dong J.; Goto H. Surface observations and magnetism of oil-extracted *Botryococcus braunii* residues before and after carbonization. Submitted
- [17] Yonezawa N.; Matsuura H.; Shiho M.; Kaya K.; Watanabe M.M. Effects of soybean curd wastewater on the growth and hydrocarbon production of *Botryococcus braunii* strain BOT-22. *Bioresour. Technol.*, **2012**, 109, 304–307.
- [18] Ishimatsu A.; Matsuura H.; Sano T.; Kaya K.; Watanabe. M.M. Biosynthesis of isoprene units in the C34 botryococcene molecule produced by *Botryococcus braunii* strain Bot-22. *Proc. Environ. Sci.*, **2012**, 15, 56–65.
- [19] Polysilicato-iron mainly contains  $[\text{SiO}_2]_n \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , according to the MSDS sheet provided by Nankai Chemical. Other additives are  $\text{FeCl}_3 \text{ aq.}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- [20] Fu L.; Jiang J.; Xu C.; Zhen, L. Synthesis of hexagonal Fe microflakes with excellent microwave absorption performance. *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, 14, 6827-6832.
- [21] Lee C. J.; Park J.; Yu J.A. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 360, 250-255
- [22] Shyu Y.; Hong F. C. N. The effects of pre-treatment and catalyst composition on growth of carbon nanofibers at low temperature. *Diamond Relat. Mater.*, **2001**, 10, 1241-1245.
- [23] Chee S.W.; Sharma R. Controlling the sized and the activity of Fe particles for synthesis of carbon nanotubes. *Micron.*, **2012**, 43, 1181-1187.
- [24] Lee M.V.; Hiura H.; Kuramochi H.; Tsukagoshi K. Concerted chemical-mechanical reaction in catalyzed growth of confined graphene layers into hexagonal disks. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, 116, 9106-9113.

## 第四章

ボトリオコッカス残渣から触媒へ

#### 4. 1 本章の目的

第二章で得られた、多孔性・導電性・磁性を併せもつボトリオコッカス残渣の炭素材料の新たな応用方法を模索することを目的とする。

#### 4. 2 序論

炭素材料は図4. 1に示すようにその性能に応じて様々な用途に分けられる。この研究で用いられる炭素化ボトリオコッカス残渣は多孔性・導電性・磁性を併せもつ材料であるので、芳香族アミンを得るための触媒として利用できないか検討した。

芳香族アミンは染料、塗料、医薬品産業では原料として多く用いられている。芳香族アミンを得るためには芳香族ニトロ化合物を還元する反応がある。そのため、還元剤として働く触媒の開発が現在盛んに進められており、高価な白金のかわりに、パラジウムやニッケル触媒が開発されている。さらに近年では四酸化三鉄とグラフェンあるいはグラファイトのナノコンポジット粒子が触媒として働くことが発見され、現在では多くの研究がなされている[1-6]。特に四酸化三鉄は強磁性であるため磁石に簡単に引き付けられることが可能であり、製造プロセスの削減とコストパフォーマンスの向上を期待できる。



図4. 1 炭素材料の性能とその利用方法

#### 4. 3 実験

p-ニトロベンゼンをアニリンに還元する実験の還元剤として、900 °C炭素化したボトリオコッカス残渣を用いた（図4. 2）。

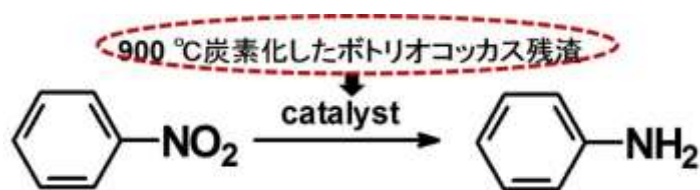


図4. 2 900 °C炭素化したボトリオコッカス残渣を触媒としたニトロベンゼンの還元反応。

まずは0.4 g の900 °C炭素化後ボトリオコッカス残渣を乳鉢で細かくすりつぶし、得られた黒い粉末を15 mLのエタノール中で2時間以上超音波処理した。エタノールを飛ばし、黒い粉末は真空乾燥した。ここで得られたものは還元実験の“触媒”として用いる。

窒素ガス雰囲気下で0.102 gの触媒をあらかじめシュレンクフラスコに加えた。触媒の一部はマグネチックスターラーに引き付けられた。次に、順にエタノール(1.4 mL)、p-ニトロベンゼン(0.264 g, 2.14 mmol)とヒドラジーン水和物(0.388 g, 7.76 mmol)を加え、70 °Cで24時間反応した。反応は薄層クロマトグラフィーで追跡し、アニリンの生成を確認した。

#### 4. 4 結果と考察

反応終了後の反応溶液は特に処理せず、そのままガスクロマトグラフィーに検出をかけた。図 4. 3 (a)はその測定結果を示す。アニリンと *p*-ニトロベンゼンの分子量はそれぞれ 93 g/mol と 123 g/mol であり、反応では *p*-ニトロベンゼンが還元されアニリンが生成したことがわかった。図 4. 3 (b) は分子量 93 g/mol のスペクトルをより詳しく分析したものであり、比較用の標準アニリンのスペクトルとよく 96%の相似性があった。このことにより、ボトリオコッカス残渣を 900 °C 炭素化したサンプルは *p*-ニトロベンゼンを還元する触媒として働くことを証明した。

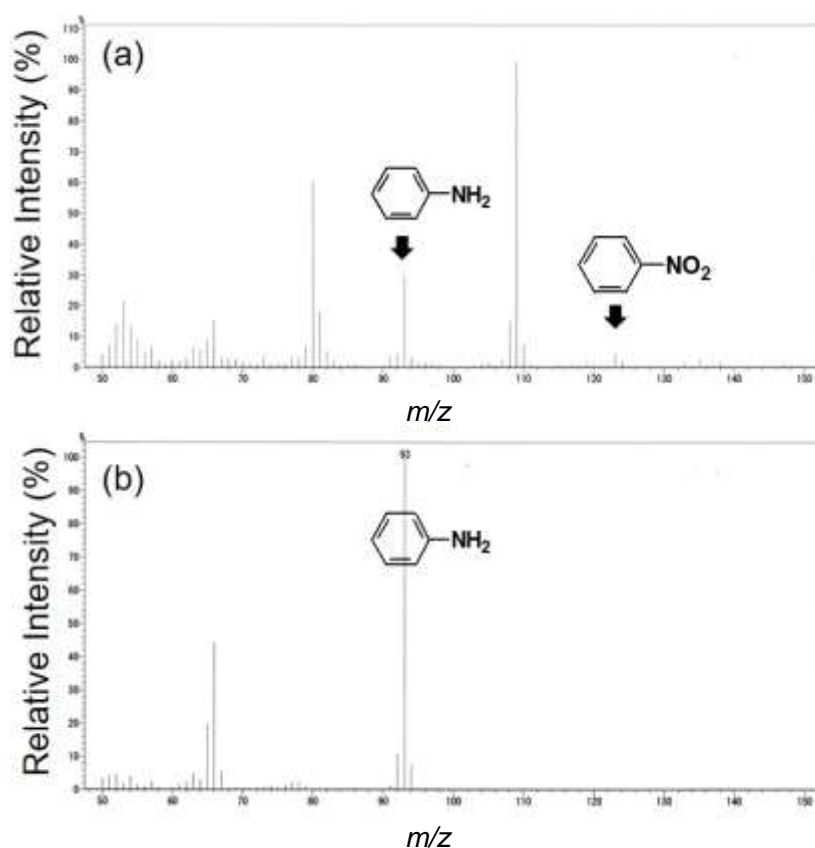


図 4. 3 (a) 反応溶液のガスクロマトグラフィー測定結果、(b)分子量 93 のスペクトル。

#### 4. 5 結論

この研究ではボトリオコッカス残渣を炭素化処理しただけで触媒として働けることを実証した。これは微細藻類残渣が“材料”として大いにポテンシャルを秘めていることを示唆し、この実験はその可能性を引き出した。また微細藻類残渣が得られるまでの全過程で取り込まれる成分が果たす役割を無視できないことを示唆した。

#### 参考文献

- [1] Feng C.; Zhang H.; Shang N.; Gao S.; Wang C. Magnetic graphene nanocomposite as an efficient catalyst for hydrogenation of nitroarenes. *Chin. Chem. Lett.*, **2013**, 24, 539-541.
- [2] He G.; Liu W.; Sun X.; Chen Q.; Wang X.; Chen H. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene oxide composite: A magnetically separable and efficient catalyst for the reduction of nitroarenes. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, 48, 1885-1890.
- [3] Wang C.; Feng C.; Gao Y.; Ma X.; Wu Q.; Wang Z. Preparation of a graphene-based magnetic

- nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, **2011**, 173, 92-97.
- [4] Zheng F.; Chen Q.; Hu L.; Yan N.; Kong X. Synthesis of sulfonic acid-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles as magnetically recyclable solid acid catalysts for acetalization reaction. *Dalton Trans.*, **2014**, 13, 1220-1227.
- [5] Yao Y.; Miao S.; Liu S.; Ma L.; Sun H.; Wang S. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene nanocomposite. *Chem. Eng. J.*, **2012**, 184, 326-332.
- [6] Zhang D.; Li G.; Li J.; Chen J. One-pot synthesis of Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: a magnetically recyclable and efficient catalyst for epoxidation of styrene. *Chem. Commun.*, **2008**, 29, 3414-3416.

## 第五章

維管束植物螺旋導管から  
マイクロカーボンコイルへ



### 5. 1 はじめに

社会全体が高度情報化していく中、高周波帯域の電磁波を利用する機器が次々と開発されている。しかし同時に、高周波による医療機器の誤作動や航空機の運航障害が問題として挙げられる。この問題を解決する対策として、高周波帯域電磁波の吸収材料の開発が期待されている。マイクロスケールの炭素コイルはこの吸収材料に適し、現在までに様々な研究が行われてきた。最初の研究は元島栖二らがアセチレンガスを用いて CVD 法で作製した。その後多くの研究者は作製条件を細かく調べ、金属触媒の種類と用量、炭素発生源となるガスや有機溶媒の種類と用量の違いがカーボンコイルの生成に影響することがわかった。グラフェンやカーボンナノチューブなどの炭素体と同じような手法で、カーボンコイルについても多くの議論がなされ、中には金属触媒フリーの雰囲気中で酸化アルミニウム基板上にカーボンコイルが製作された報告もある[1-6]。

現在までのすべての論文は、炭素発生源となる原料に有機ガスあるいは有機溶媒が用いられ、爆発のおそれがある。また炭素体の成長には金属が用いられ、触媒または基板のいずれかの形で存在することが必要とされる。いずれの原料も微細な量の違いで生成物に大きな影響を与えることが知られている。さらに実験を進めるにあたっては大掛かりかつ高価な装置が使われている。

一方で自然界では維管束植物は植物の進化の頂点をなし、根、茎、葉の三部分から構成される。維管束の中の木部は水とミネラルを植物全体に輸送する役割を果たし、中の導管はマイクロやナノサイズのヘリカル構造を有することが知られている[7,8]。

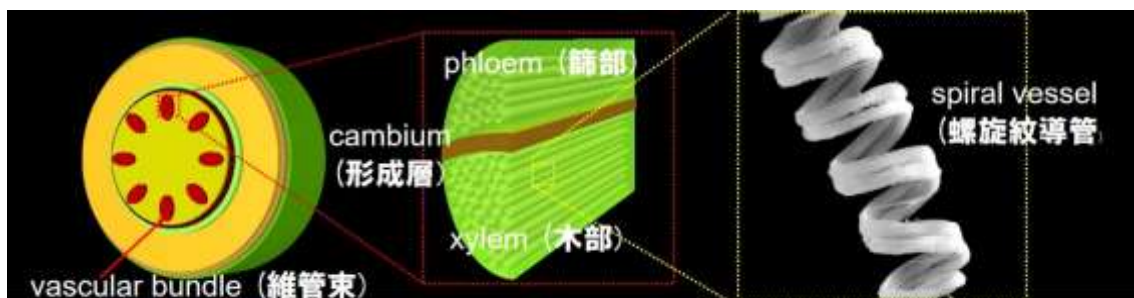


図 5. 1 維管束植物中の螺旋紋導管

そのヘリカル構造をめぐって近年では蓮や陸上の維管束植物の繊維に注目した研究がいくつか報告されており、鎌田らは蓮の繊維の表面に銅をコーティングすることでマイクロサイズのコイルを作製することに成功している[9-13]。蓮の繊維は簡単に引く出すことができるが、それ以外の植物は導管を取り出すためには一手間かかるのであまり研究はなされていない。導管の成長する方向に適当な力を加えることによって導管を取り出すことができるが、まわりの細胞壁などの多糖類で固定されている。また引っ張りながら取り出す際は導管が切れてしまう可能性がある。さらにらせんのヘリカルピッチが引っ張る力で変化することもある。蓮の繊維も導管の成長する方向に引っ張ることにより取り出すことが簡単であるが、らせんがほどけてしまうことや、そもそも得られた蓮繊維の中にらせんの形を形成しているものの割合が少ない。

我々は身の回りの維管束植物を材料とし、導管の周囲の細胞等をできるだけ丁寧に取り除き、導管の形をそのまま利用することを目標としている。また導管は不活性ガス下で焼成することによりヘリカル構造を維持したまま炭素体となるため、カーボンコイルを得る簡便な方法として注目されると思われる。

### 5. 2 実験

実際実験を行う際はほとんどの導管は水分の蒸発により断面の形が円形から六角形に変化する。

水を与えることでまたもとのコイル状に戻る。水中でポリアニリンを重合しながらコイルをコーティングすればヘリカル構造を保ったままのコンポジットを製作することができ、らせん型導電性高分子コンポジットさらにこれを焼成することによって二層系のヘリカルカーボンができる。コンポジット中の原料の割合は今後検討する必要がある。

現在まで我々は以下の身近の植物を用い実験を行った。用いた植物は蓮の繊維、キャベツ、白菜、セロリ、生ふき、すすき、ロマネスコの葉、大根の葉、ブロッコリーの葉、山茶花の葉、などがある。導管の取り出す方法は植物によって異なるが大まかな流れは以下のようなとなる。沸騰した水に植物を入れ、10分から20分ほど加熱する。植物が軟らかくなった時点で維管束の周りの組織を手やピンセットでできるだけ剥ぎ取る。加熱時間が長すぎると維管束が切れてしまうことがある。導管のまわりで残された組織は適宜アルカリ性水溶液や酸性水溶液につけることにより除去する。超音波もあてるとよい。またアルカリ性水溶液や酸性水溶液につけることにより組織が剥がれやすくなり、光学顕微鏡下において先端の尖っている針を用いて取り除くことができる。以上の手順は植物の種類によって順番が異なることもあり、何回か繰り返すことも必要となる場合がある。

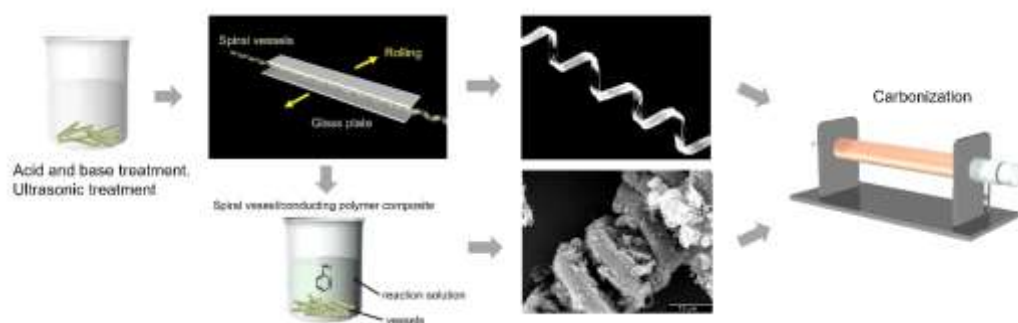


図5. 2 螺旋紋導管の処理方法と炭素化

### 5. 3 結果と考察

#### 5. 3. 1 螺旋紋導管の電子顕微鏡写真

図5. 3から図5. 9は様々な植物から取り出された螺旋紋導管のSEM写真である。アブラナ科植物のキャベツと白菜からは比較的にきれいな形のコイル状導管を取り出すことができる。これらの螺旋紋導管をポリアニリンとコンポジットしたサンプルを炭素化した後もある程度の螺旋構造が保たれた。

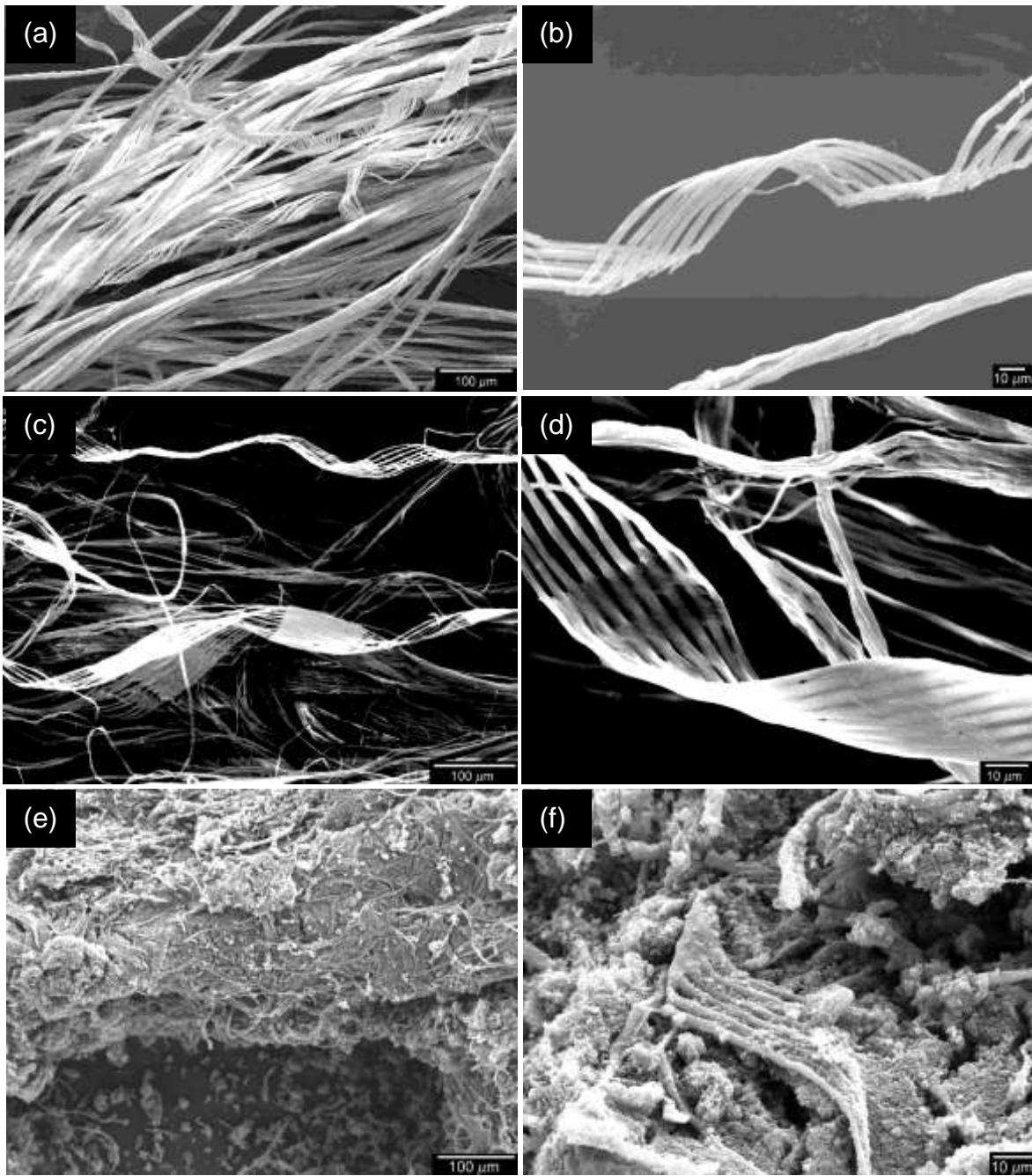


図 5. 3 (a) (b) :蓮の繊維の走査型電子顕微鏡写真、 (c) (d) : アルカリ処理後、(e)(f):ポリアニリンとのコンポジットを焼成後に得られたカーボン

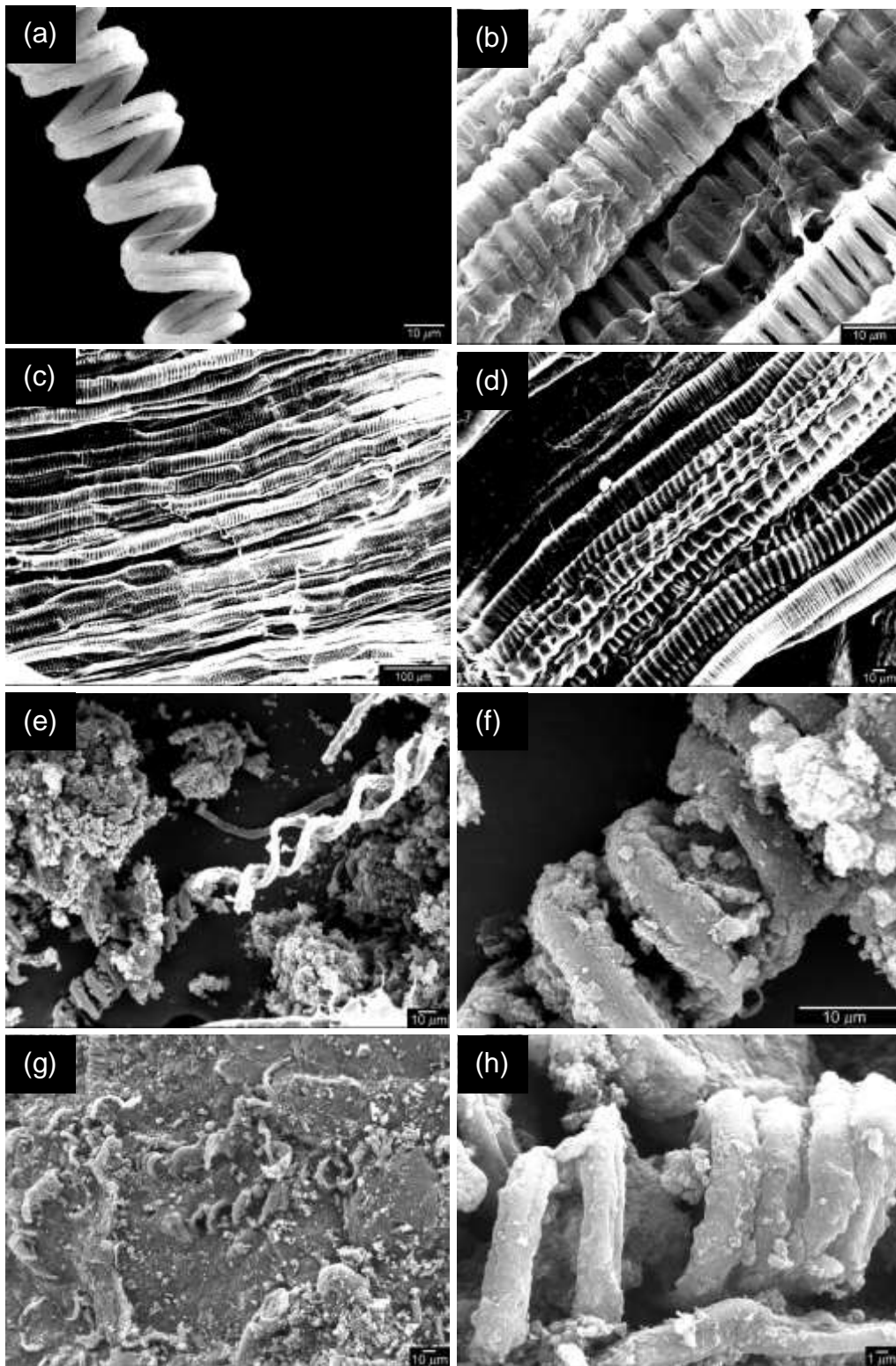


図5． 4(a) (b) :キャベツの導管の走査型電子顕微鏡写真、 (c) (d) : アルカリ処理後、(e)(f): ポリアニリンとのコンポジット、(g)(h): ポリアニリンとのコンポジットを焼成後に得られたカーボン



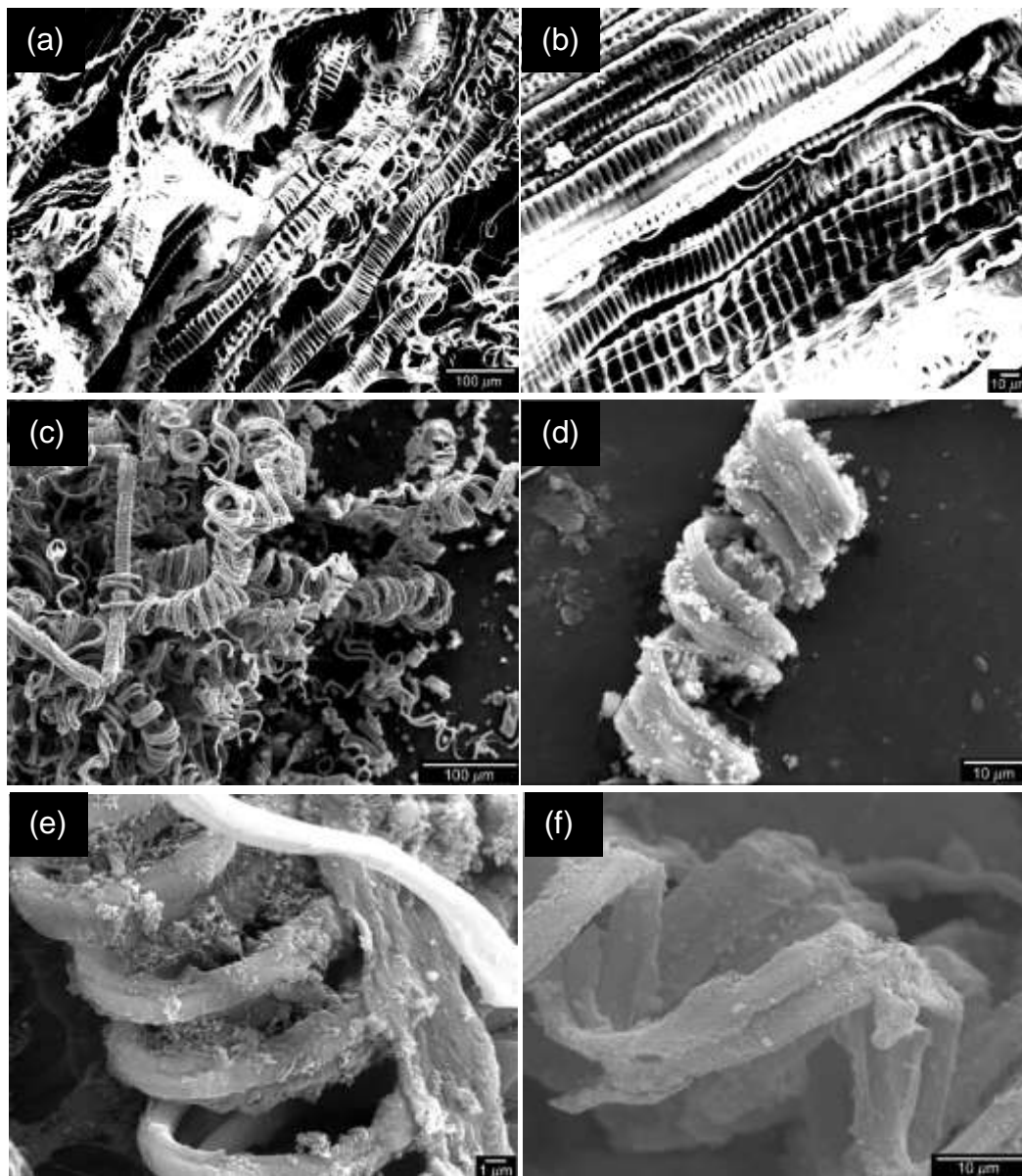


図5. 5 (a) (b):アルカリ処理後の白菜の導管の走査型電子顕微鏡写真、(c)(d): ポリアニリンとのコンポジット、(e)(f): ポリアニリンとのコンポジットを焼成後に得られたカーボン



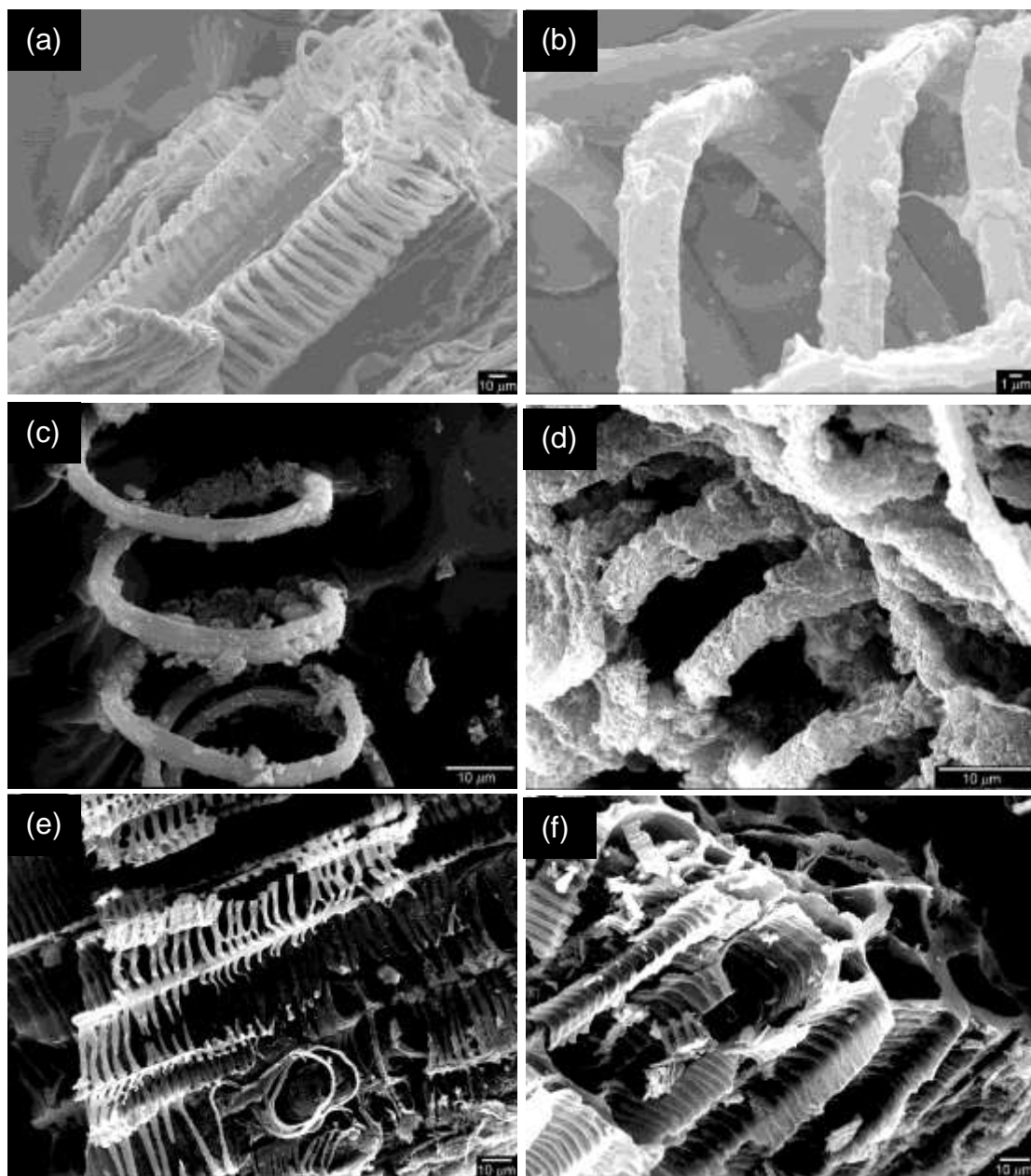


図 5. 6. (a) (b) :セロリの導管の走査型電子顕微鏡写真、(c)(d): ポリアニリンとのコンポジット、  
(e)(f) : ポリアニリンとのコンポジットを焼成後に得られたカーボン

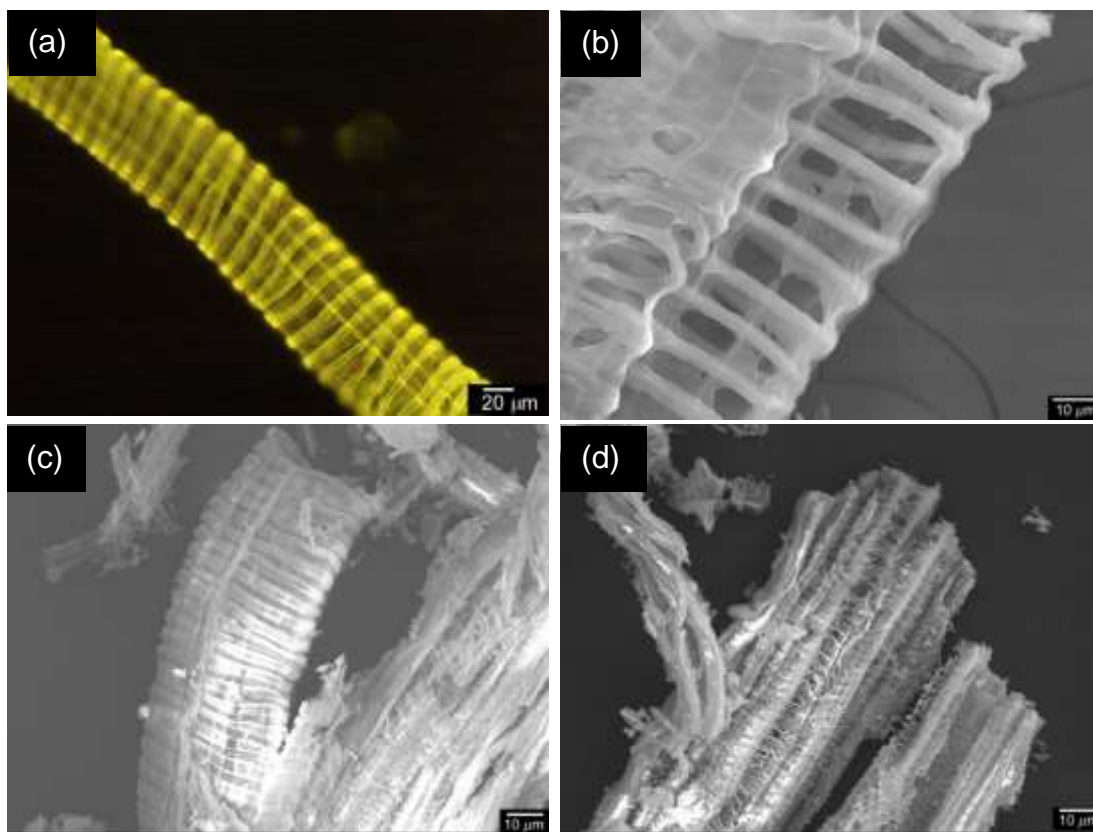


図5. 7. (a) :生ふきの導管の偏光顕微鏡写真、(b): 生ふきの導管の走査型電子顕微鏡写真、(c)(d) 生ふきの導管を焼成した後のカーボン

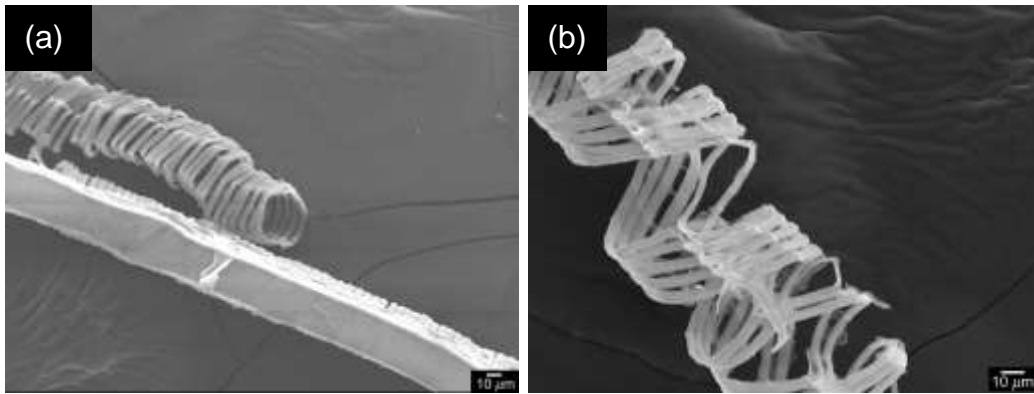


図 5. 8. (a)(b): すすきの導管の走査型電子顕微鏡写真

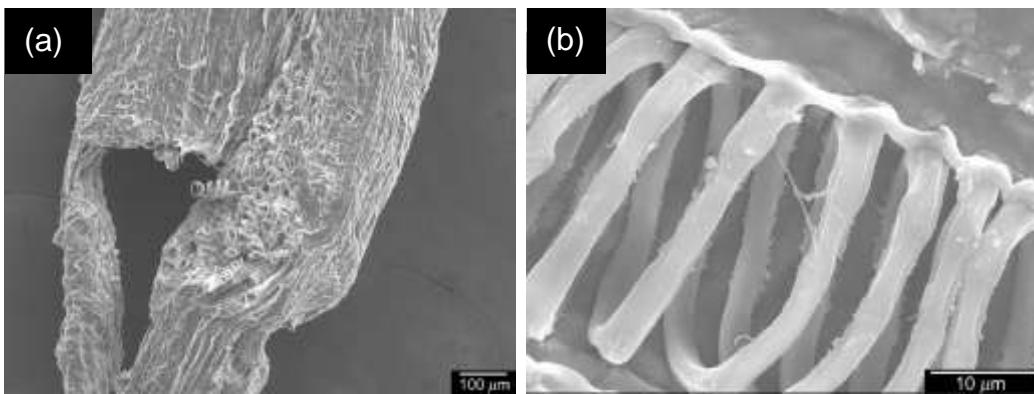


図 5. 9. (a)(b): ロマネスコの導管の走査型電子顕微鏡写真

### 5. 3. 2 TG

白菜の維管束をアルゴン雰囲気下で900度近くまで焼成したときのTGグラフが図8である。100度付近で水分が蒸発したのち、250度および320度付近でもそれぞれ大きな重量変化があり、維管束を構成しているセルロースや、セミセルロースが分解していることを示唆する。炭化された後の維管束に導電性が確認されている。

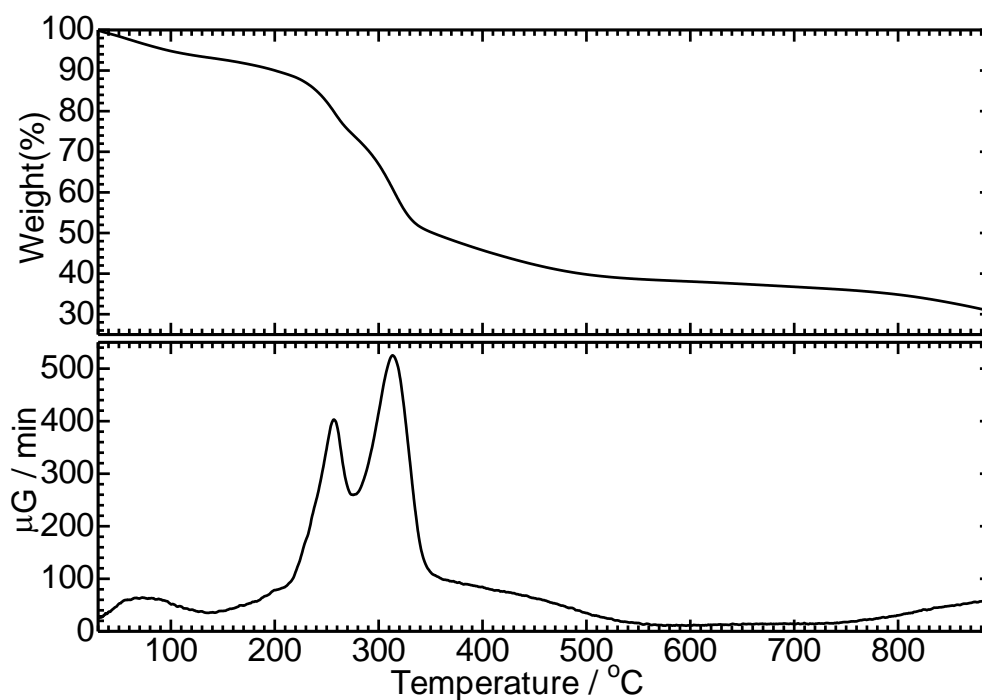


図5. 10 白菜維管束 TG 測定(a)と DTG 測定(b)

### 5. 3. 3. IRスペクトル測定

図5. 11では各々のサンプルの赤外吸収スペクトル測定結果が示されている。蓮、白菜、キャベツはいずれもセルロースに属するピークを示している。またコンポジット化されたサンプルはポリアニリンがよく付着していることがわかる。コンポジットを炭素化したサンプルではカーボンマテリアルズに特有の幅の広いピークが見られたことから炭素化が成功したと言える。

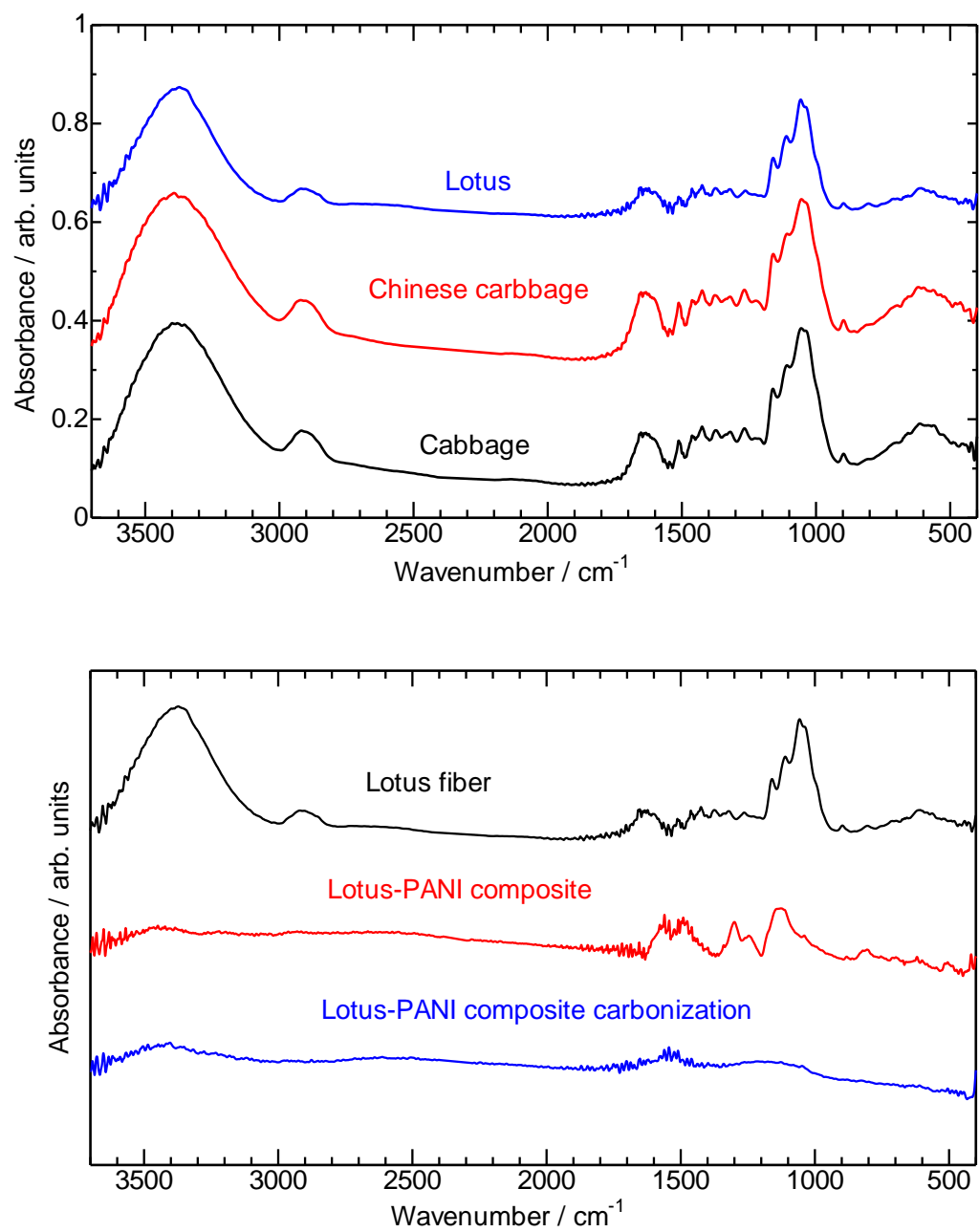


図5. 11-1. 種々の植物維管束の赤外吸収スペクトル



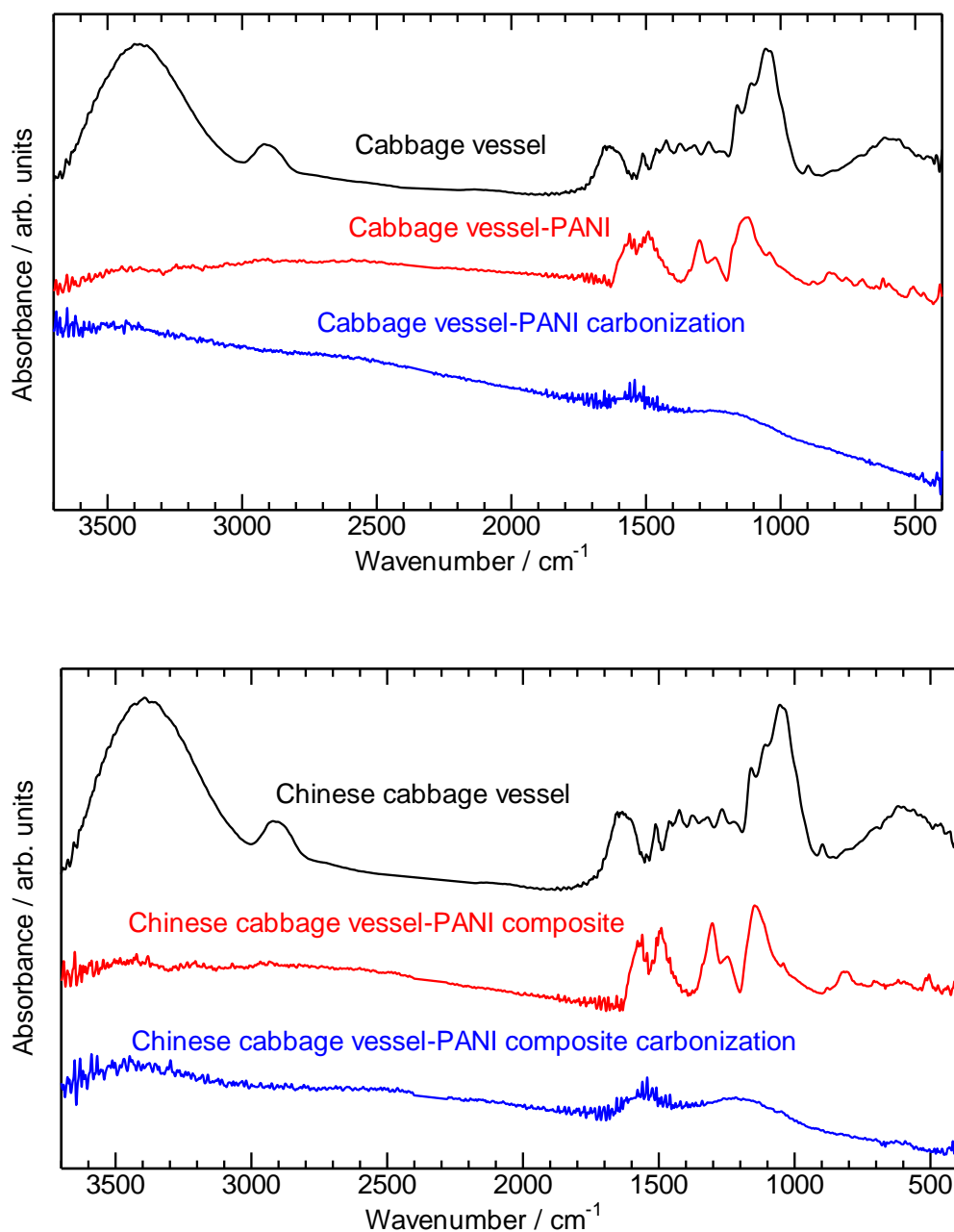


図5. 11-2. 種々の植物維管束の赤外吸収スペクトル

#### 5. 4 結論

植物をカーボンの原料として機能材料に用いる取り組みは今までにない。植物は長い歴史の中で高度な進化を遂げ、我々が人工的に作ることの難しいマイクロサイズ構造を備えている。大量かつ安価で得られる植物の維管束を用いて新しいカーボンマテリアルズを作り出すことは工業的に大きなコスト削減に繋がることになる。植物はいわゆる自ら成長し繁殖を成し遂げるので、原料の枯渇に悩むことも必要ない。また本研究で対象となる植物はすべての維管束植物であり、人間の食料となる植物を敢えて使う必要はない。加えて家庭や工場で出される植物廃棄物も原料となることができる。従来まで植物学と工学はそれぞれの分野で発展してきたが、本発明のように自然界の植物を機能材料の原料にする考え方は産業界に大きな影響を与えると思われる。

## 5. 5 参考文献

- [1] Chen X.; Yang S.; Takeuchi K.; Hashishin T.; Iwanaga H.; Motojima S. Conformation and growth mechanism of carbon nanocoils with twisting form in comparison with that of carbon microcoils. *Diam. relat. mater.*, **2003**, 12, 1836-1840.
- [2] Yang, S.; Hasegawa, M.; Chen, X.; Motojima. S. Synthesis and morphology of carbon microcoils produced using methane as a carbon source. *Carbon* **2007**, 45, 1592-1895.
- [3] Qi X.; Zhong W.; Deng Y.; Au C.; Du Y. Synthesis of helical carbon nanotubes, worm-like carbon nanotubes and nanocoils at 450° C and their magnetic properties. *Carbon*. **2010**, 48, 365-376.
- [4] Qi X.; Xu J.; Zhong W.; Du Y. High yield synthesis and photoluminescence properties of carbon coils over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. *Diam. relat. mater.*, **2015**, 51, 30-33.
- [5] Shown I.; Imae T.; Motojima S. Fabrication of carbon microcoil/polyaniline composite by microemulsion polymerization for electrochemical functional enhancement. *Chem. Eng. J.* **2012**, 187, 380-384
- [6] Mukhopadhyay K.; Ram K.; Lal D.; Mathur G. N.; Rao K.U.B. Double helical carbon microcoiled fibers synthesis by CCVD method. *Carbon* **2005**, 43, 2400-2402.
- [7] Ohba, H.; Shimizu. A. An Illustrated Guide to Botany (In Japanese). *KODANSHAI*, p2-43
- [8] Nishitani, K.; Umezawa. T. Shokubutsusaibouheki (In Japanese). *KODANSHA*, **2013**, p205-238
- [9] Kamata K.; Suzuki S; Ohtsuka M.; Nakagawa M.; Iyoda T; Yamada A. Fabrication of left-handed metal microcoil from spiral vessel of vascular plant. *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 5509-5513.
- [10] Pan Y.; Han G.; Mao Z.; Zhang Y.; Duan H.; Huang J.; Qu L. Structural characteristics and physical properties of lotus fibers obtained from *Nelumbo nucifera* petioles. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 85, 188-195.
- [11] Wu M.; Shuai H.; Cheng Q.; Jiang L. Bioinspired green composite lotus fibers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 3358-3361.
- [12] Gao W.; Feng X.; Pei A.; Kane C. R.; Tam R.; Hennessy C.; Wang J. Bioinspired helical microswimmers based on vascular plants. *Nano Letters*. **2014**, 14,305-310.
- [13] Cui R.; Pan L.; Deng C. Synthesis of carbon nanocoils on substrates made of plant fibers. *Carbon*. **2015**, 89, 47-52.

## 第六章

### 総論

本論文では微細藻類残渣と農業廃棄物を原料とした機能性炭素材料の開発を行った。

第二章では、ボトリオコッカスの残渣から多孔性・導電性・磁性を併せもつ炭素/鉄複合体を作製した。SEM観察ではナノサイズの結晶がサンプルに均一的に分布していることがわかった。またESRとSQUID測定ではこの新しい複合体は強磁性を有することがわかった。多孔性と磁性の生成には凝集剤として使われるポリシリカ鉄が重要な役割を果たすことを突き止めた。このように残渣から新たな機能性炭素材料の作製に成功し、微細藻類残渣の新しい活用方法を提案した。

第三章では、アルゴンガスフロー無しでボトリオコッカス残渣を700℃まで炭素化した場合、マイクロスケールの六角形の結晶が得られた。得られた六角形の結晶は大きさや厚さによらず相似性を示した。この研究は不活性ガスの存在がボトリオコッカス残渣の炭素化結果に大きな影響を与えうることを示した。六角形構造は高い異方性と表面積を有するので機能性材料を作る素材として用いられることも多い。次元の異方性は熱・光学・電氣的など多くの性質に大きく影響を及ぼすので、最近ではグラフェンやグラファイトの自己組織化が盛んに研究されている。この研究で得られた結果はバイオマス残渣の炭素化実験で初めて報告された例である。この研究は微細藻類残渣、さらにはバイオマス残渣の新たな活用法を刷新した。

第四章では、この研究ではボトリオコッカス残渣を炭素化処理しただけで触媒として働けることを実証した。これは微細藻類残渣が“材料”として大いにポテンシャルを秘めていることを示唆し、この実験はその可能性を引き出した。また微細藻類残渣が得られるまでの全過程で取り込まれる成分が果たす役割を無視できないことを示唆した。

以上第二章から第四章において、微細藻類残渣の性質評価と応用方法について物質工学の観点から述べた。一方で、原始生物の珪藻などが進化を遂げる中で、ケイ素と鉄の取り合いが行われることが知られている。生物に含まれる炭素が様々な形を構築するには反応場が必要とされ、第三章に述べた炭素六角形をこの生物学的観点から考察を進めれば、生命の起源に繋がる手がかりがわかるかもしれない。

第五章では植物をカーボンの原料とした機能材料開発に取り組んだ。植物は長い歴史の中で高度な進化を遂げ、我々が人工的に作ることの難しいマイクロサイズ構造を備えている。大量かつ安価で得られる植物の維管束を用いて新しいカーボンマテリアルズを作り出すことは工業的に大きなコスト削減に繋がることになる。植物はいわゆる自ら成長し繁殖を成し遂げるので、原料の枯渇に悩むことも必要ない。また本研究で対象となる植物はすべての維管束植物であり、人間の食料となる植物を敢えて使う必要はない。加えて家庭や工場で出される植物廃棄物も原料となることができる。従来まで植物学と工学はそれぞれの分野で発展してきたが、本発明のように自然界の植物を機能材料の原料にする考え方は産業界に大きな影響を与えると思われる。

以上の結果より、微細藻類残渣や農業廃棄物は炭素材料の原料として大いに活用できることを示した。

## 謝辞

本論文は筑波大学博士後期課程に行った研究をまとめたものである。本研究を遂行するにあたり、多くの方々の助言やご協力を賜りました。ここに感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、指導教官である筑波大学数理物質系物性工学域 後藤博正准教授に心より厚く御礼を申し上げます。研究室に配属されてから、先生に研究のことを一から教えていただきました。実験のテクニックやガラス器具の扱い方など、研究に関する細かいことまですべて丁寧にご指導いただきました。また自然科学に真摯に向き合い、研究者として生きていく人生の楽しさと奥深さを教えていただきました。先生の下で六年間の研究生活を過ごせたことは私にとってかけがえのない経験であり、心より深く感謝いたします。

I am very grateful to Dr. Rafael Kimbooms (European Patent Office) for every memorable moment we spend in Tsukuba. His abundant knowledge always inspired me.

I am deeply grateful to Professor Amilra Prasanna de Silva (Queen's University Belfast). Three times we have met during these four years, and his kindness encouraged me to achieve my PhD study.

筑波大学技術専門官 伊藤伸一博士に深く御礼を申し上げます。本研究の焼成装置を組み立てていただき、実験機器を一から組み立てる貴重な体験をさせていただきました。本実験は焼成装置があつて初めて成し遂げることができました。心より感謝いたします。

筑波大学藻類バイオマス・エネルギーシステム開発研究センター 渡邊信特命教授、出村幹英主任研究員に深く御礼を申し上げます。本研究においては原料となるボトリオコッカス残渣を提供していただき、特に出村幹英主任研究員にはボトリオコッカスに関して多くのご助言を賜りました。心より感謝いたします。

筑波大学数理物質系物性工学域 門脇和男教授、柏木隆成講師、小原康太郎様には、磁性に関する測定をしていただきました。また柏木先生には本論文の副査をお引き受けいただき、磁性に関する知識を教えていただきました。第二章の内容をより一層充実したものにすることができました。心より感謝いたします。

筑波大学数理物質系物理工学域 喜多英治特任教授には、メスバウアー測定をしていただきました。また、メスバウアー測定の実習をさせていただき、原理からデータ解析まで学ぶ貴重な機会を提供していただきました。この実習で習得した知識は本論文を遂行するにあたり非常に重要でありました。心より感謝いたします。

筑波大学数理物質系物性工学域 近藤剛弘准教授には、本論文をまとめるにあたり、副査をお引き受けいただき、微細藻類残渣を触媒へ変換する研究に多くのご助言を賜りました。心より感謝いたします。

産業技術総合研究所機能化学研究部門スマート材料グループ 木原秀元グループ長には、本論文の副査をお引き受けいただき、研究の目的をより明確にさせるご助言を多く賜りました。心より感謝いたします。

筑波大学生命環境系 野村暢彦教授には本論文の副査をお引き受けいただき、生物の観点から本研究をご助言いただき、バイオマス残渣の有効利用の重要性を改めて認識させていただきました。心より感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、物質材料研究機構電子顕微鏡ステーションの電子顕微鏡を



利用しました。電子顕微鏡ステーションのスタッフの皆さまには日頃からお世話になりました。どうもありがとうございました。

筑波大学研究基盤総合センター分析部門の職員の皆さまに心からお礼を申し上げます。特に権田賢一様には熱分析測定などで大変お世話になりました。どうもありがとうございました。

筑波大学研究基盤総合センター工作部門の職員の皆さまに心からお礼を申し上げます。本研究を遂行するにあたり、特注の部品を作製いただき、どうもありがとうございました。

先輩である川畑公輔博士、川島裕嗣博士に心より感謝申し上げます。私が研究室に配属されてから実験を手取り足取りして指導していただきました。また博士課程進学に関して多くのご助言をいただきました。日々の研究生活での先輩方の姿は、私に大きな影響を与えるものでした。本当にありがとうございました。

博士課程の三年間を共に過ごした董九超さんと秦志勇さんに心より感謝いたします。研究生生活の苦楽を分かち合いながら、同じ目標に向かって頑張る仲間恵まれて、心の大きな支えでもありました。どうもありがとうございました。

後輩の工藤友紀さん、沈皓月君、林宏紀君、江口直人君、菊池亮介君、山辺康平君、大瀧雅士君、廣川翔大君に心より感謝いたします。個性豊かな後輩たちと話すことはとても楽しいことでした。また研究も研究室の仕事も頑張る後輩たちは非常に頼もしく、お陰様で研究に専念することができました。どうもありがとうございました。

小林和子先生に心より厚く御礼を申し上げます。つくばでの生活や人生などについて多くの助言を賜りました。お母さんのようにいつも私を支え、深い理解と励ましをくれた先生に本当に感謝しております。どうもありがとうございました。

つくばで出会った友人、盛晗華さん、于冬暁さん、王彦さん、渡邊千春さん、山口真葵さんに心より感謝いたします。かけがえのない友人に恵まれ、九年間楽しいキャンパスライフを送ることができました。本当にありがとうございました。

最后，谨以此文献给我的至亲。感谢我的祖父母多年来给我的支持。感谢我的父母二十多年来的养育之恩。谁言寸草心，报得三春晖。我的人生因为有你们而精彩。

2017年2月  
王傲寒