

公益財団法人パナック財団 成果報告書

完了

2026年6月26日

公益財団法人パナック財団
代表理事 伊藤 義治 殿

パナック財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 神戸大学

氏 名 内野 隆司

印

【提出書類】

(1) 成果報告書(本紙)

添付書類: 研究状況を示す論文や写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書や請求書等

(※原本が望ましいですが、やむを得ない場合には写しでも認めます。)

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

(1) 研究題目

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

プラスチック資源からの高付加価値炭素材料の創成

(2) 本研究の期間

(西暦) 2025年 4月 ～ 2026年 3月

(3) 本研究の成果と今後の課題

【緒言】

使用済みプラスチックの処理およびリサイクルは、世界的に解決すべき問題の一つである。2023 年における日本でのプラスチックごみの総排出量は 769 万トンであった。そのうち、マテリアルリサイクルとケミカルリサイクルによる再生利用は約 25%であった。世界的には、これまでに 70 億トンものプラスチックごみが排出されており、そのリサイクル率は 10%よりも低い。また、リサイクルに伴うコストやリサイクル品の品質劣化の観点から、廃プラスチックのリサイクル技術はまだ完全に確立されているとは言えない状況である。廃プラスチックのリサイクルについて課題点が多くあるなかで、アップサイクルという手法が近年注目を浴びている。アップサイクルとは、使用済みプラスチックをより高い付加価値を有する化学製品の原材料として活用するという手法である。この手法において、使用済みプラスチックは安価でかつ豊富な原材料となるだけでなく、新たな炭素循環プロセスの出発点となりうると考えられている。そこで本研究では、使用済みプラスチックから黒鉛の性質をもった高付加価値炭素材料の合成を目的とする。飲料容器として主に用いられるポリエチレンテレフタレート (PET) を炭素原料として、1000℃程度の低温条件で黒鉛的材料の合成を行った。

本研究では、黒鉛化処理のために触媒として金属マグネシウム、加熱法には放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS) 法を採用し、原料粉末へのパルス通電による急速ジュール加熱及び加圧を行うことで、低温かつ短時間での活性炭の黒鉛化を試みた。

【実験方法】

1. 試薬

本研究で用いた試薬等を表 1. に示す。

表 1. 本研究で使用した試薬.

使用済みペットボトル	家庭ごみから収集
純マグネシウム (Mg)	高純度化学研究所 (株)
99.5%	
黒鉛	シグマアルドリッチ
塩酸 (HCl)	富士フィルム和光純薬 (株)
硫酸 (H ₂ SO ₄) 97%	富士フィルム和光純薬 (株)

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

炭酸水素ナトリウム
(NaHCO_3)

99.5-100.3 %

1-ペンタノール 98.0%

エタノール 99.5%

富士フィルム和光純薬
(株)

富士フィルム和光純薬
(株)

富士フィルム和光純薬
(株)

2. 試料作製

使用済み PET を以下の図 1. に示すように 1cm^2 サイズに切断し、るつぼに入れた。



図 1. 切断後の PET 試料.

るつぼにはふたをして、大気中でオープン加熱した。この時の昇温速度は 10°C /分で、最高温度 400°C で 1～10 時間保持した。その後、室温で放冷した。その試料はすりつぶし、続いて窒素雰囲気下で 1000°C まで昇温し、1 時間保持した。このとき管状電気炉を用い、耐熱の試験管に試料を入れて加熱した。窒素について昇温中はフローさせ、 1000°C に到達した時点でフローを止めた。その試料に粉末の Mg を、質量パーセントで 0, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 15% 混合してすりつぶし、 10Pa 未満の準真空下で放電プラズマ焼結 (SPS) を行った。このとき各試料の合計質量を 2g とした。 1000°C ～ 1200°C が最高到達温度となるように焼結パターンを設定した。

焼結後の試料は、塩酸に 1 日～2 日間つけることで精製した。塩酸漬けは粉末またはすりつぶす前の状態で行い、ろ紙(フィルター孔径 $6\ \mu\text{m}$)を使用してろ過を行った。

3. 放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS)

放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS) とは、機械的な加圧とパルス通電を用いた焼結法である。SPS プロセスは、圧粉体粒子間隙にパルス状大電流を投入し、火花放電現象により瞬時に発生する放電プラズマの高エネルギーを熱拡散・電界拡散などへ効果的に応用する。従来の焼結法と比較して $200\sim 500^\circ\text{C}$ ほど低い温度域で、概ね 5～20 分程度の短時間で焼結することが可能である。

メカニズムとしては、粉体粒子接触部に 100MPa 程度の圧力と、パルス電流 (数百～数万 A) を加えることで、ジュール加熱による溶解と高速拡散が起こる。電流の ON-OFF で繰り返し電圧・電流を印加することにより、粉体内で放電点とジュール熱発生点が移動して均一に焼結が行われる。

グラファイト製の型 (ダイ・パンチ) に粉末試料を充填し、真空チャンバー内で一軸加圧する。同時に直流パルス電流がグラファイト型を介して粉末試料に印加されることで焼結が進行する。温度は、グラファイト型側面から挿入した熱電対、または赤外線熱放射温度計により測定する。本実験で

使用した SPS 装置の概略図を図2に示す。

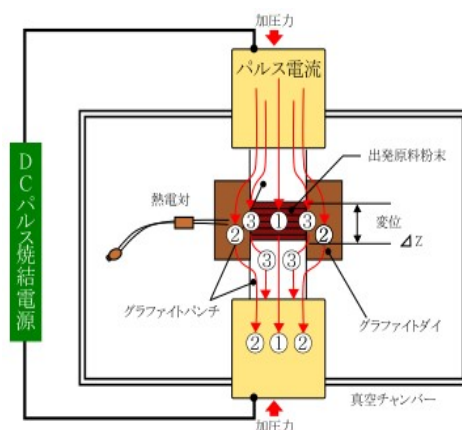


図 2. SPS 装置の概略図.

【実験結果】

PET を窒素雰囲気下 1000℃加熱することで炭素化させた試料に質量割合 11%の Mg 粉末を混合し, SPS を行った試料の図を以下に示す (図 3-)。

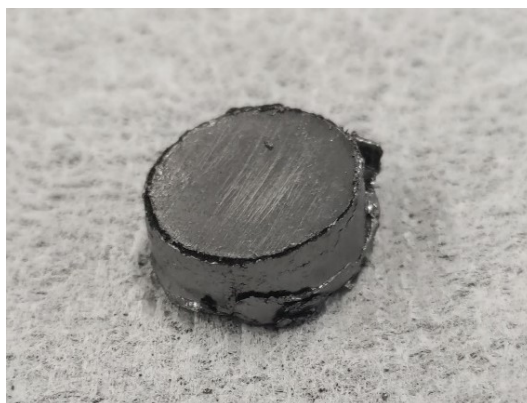


図 3. 11%の Mg 粉末を混合し, SPS を行った試料.

SPS 後の試料は直径 15mm の焼結体であり, 非常に粒子が細かくなっていた。ここから塩酸による精製を行い, すりつぶした試料を以下の図 4. に示す。



図 4. SPS 後, 精製を行いすりつぶした試料.

1000℃加熱後の試料はきらきらとした粒の粗い粉末であったが、SPS 後の試料は滑らかな粒子の細かい黒色粉末となっていた。

Mg の添加・SPS によって黒鉛化が起こるのかを測定によって明らかにした。以下の図 5. に、1000℃で加熱した PET, Mg 添加率が 0 から 15%における SPS 後試料の XRD パターンを示す。

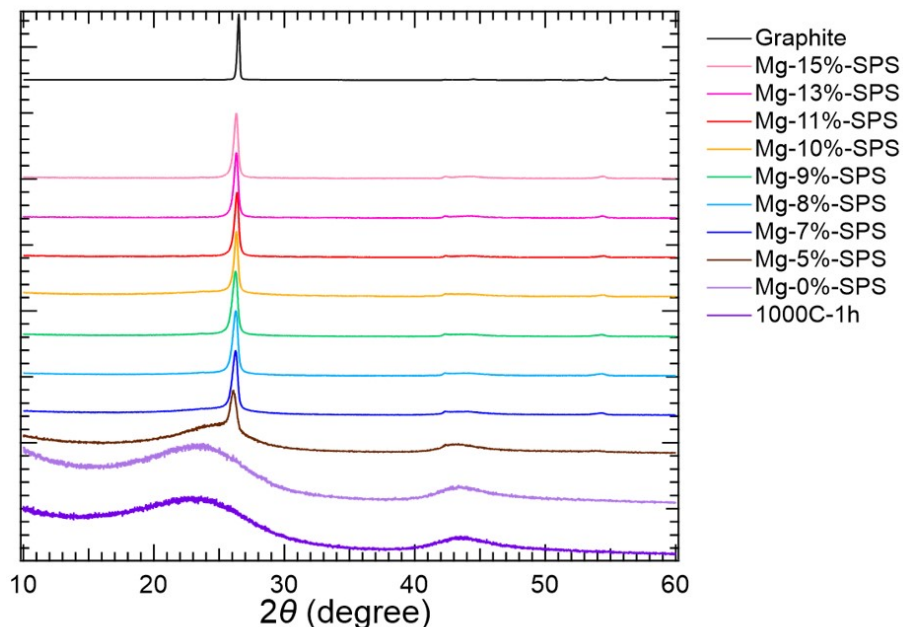


図 5. Mg 添加率が 0 から 15%における SPS 後試料の XRD パターン。

原料のみで SPS を行った段階では、 $2\theta = 20^\circ$ にブロードなピークを示し、黒鉛化は起こらなかった。しかし、Mg を添加することで黒鉛に特徴的な回折指数 002 のピーク ($2\theta \sim 26^\circ$) が出現した。この結果から、Mg が触媒となって、1000℃程度での SPS で黒鉛化が進行すると考えられる。

Mg 添加量と 002 のピーク位置および半値幅との関係性を図 6. に示す。

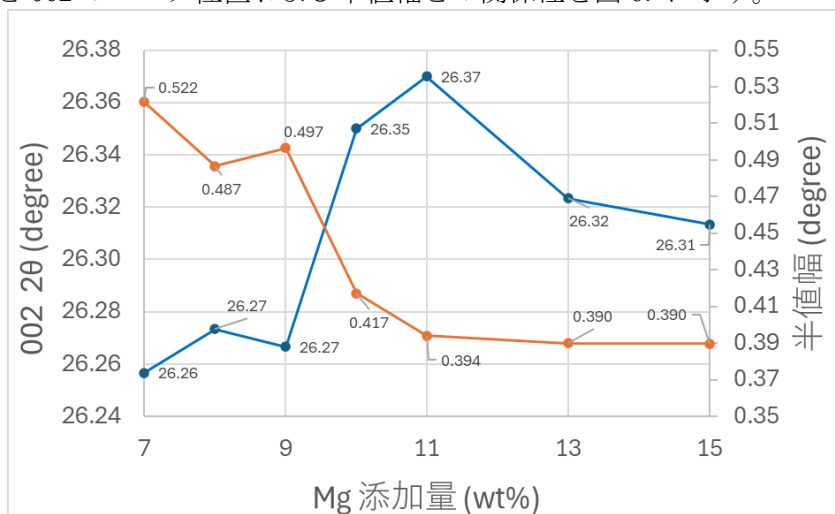


図 6. Mg 添加量と 002 のピーク位置および半値幅との関係性.

図 6. は Mg 添加量が 7~15%のときの試料の XRD を 3 回測定し, 002 のピーク位置と半値幅の平均値をそれぞれ算出したグラフである。7%および 10%添加では, $2\theta=26.3^\circ$ 未満であったが, 10%を超えると $2\theta=26.3^\circ$ を超え, 11%においてもっとも黒鉛 ($2\theta=26.35^\circ$) に近い $2\theta=26.3^\circ$ を得た。13%および 15%では, それ以上の結果が得られなかった。また, 002 ピークの半値幅について, こちらも Mg の添加量の増加に伴って減少し, ピークが鋭くなった。11%以上においては横ばいとなった。002 ピーク位置と半値幅の結果から, Mg の添加割合が 11%の場合が最も黒鉛化する条件であると判断した。

以上の結果から, Mg の添加量が 11%の場合が最も黒鉛化する条件とみなし, 11%での SPS を行うこととした。1000°C加熱した試料, Mg を 11%添加し SPS を行った試料, および市販黒鉛の XRD パターンを以下の図 7. に示す。

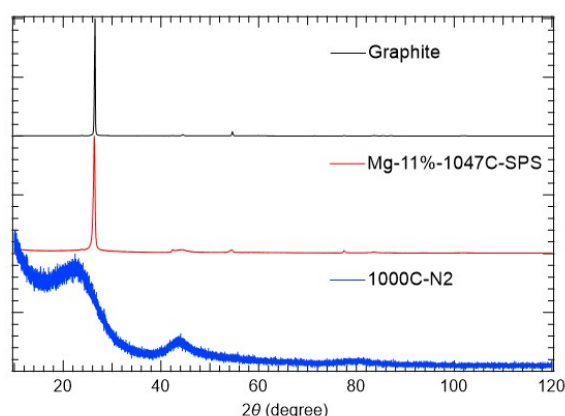


図 7. 1000°C加熱した試料, Mg を 11%添加し SPS を行った試料, および市販黒鉛の XRD パターン.

1000°Cで加熱した段階では, $2\theta=20^\circ$ にブロードなピークを示し, 黒鉛化は起こっていない。しかし, Mg を添加することで黒鉛に特徴的な回折指数 002 の $2\theta=26.5^\circ$ に近い $2\theta=26.3^\circ$ のピークが出現した。添加量が 11%の場合, 面間隔は 0.338nm と計算でき, 市販の黒鉛の面間隔 0.335nm に非常に近い値となった。

続いて以下の図 8. に, Spring-8 BL02B2 を用いて測定した XRD の結果を示す (X 線源: 放射光(波長 0.619926 Å), 横軸を散乱ベクトル表示している)。

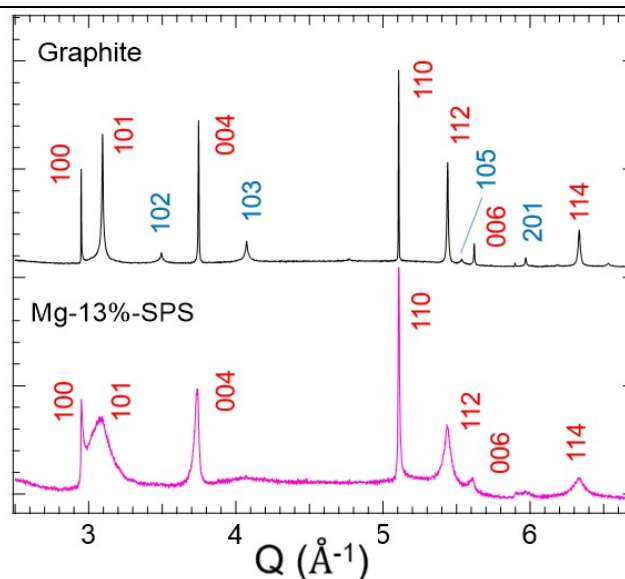


図 8. Spring-8 BL02B2 を用いて測定した XRD パターン.

作製試料において、面指数 100 や 110 を示す黒鉛の結晶面に由来するピークが確認できた。ここから、面外方向の秩序も有しており、高い結晶性を持つことが予想される。しかし、市販黒鉛に確認できる 102 や 103 のシグナルが見られなかった。また、101 や 112 のピークはブロードであった。以上の結果から、構造の結晶性は異方的であることが示唆された。

Mg を添加し、SPS した試料をすりつぶした粉末と、それを塩酸に漬けて精製した試料、および市販黒鉛の XRD パターンを図 9. に示す。

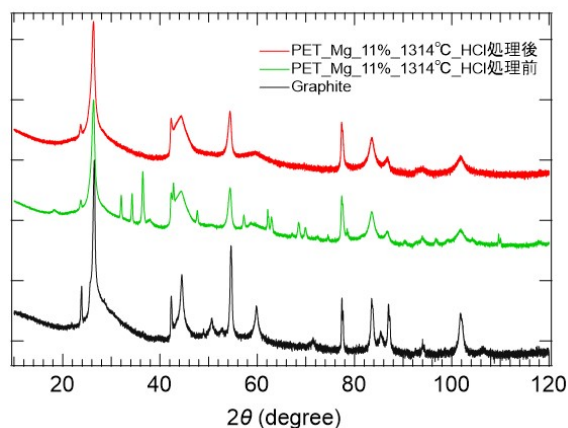
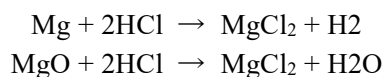


図 9. Mg を添加・SPS した試料をすりつぶした粉末と、塩酸に漬けて精製した試料、および市販黒鉛の XRD パターン（対数表示）。

塩酸処理前では、 $2\theta=32^\circ$, 34° 等に Mg, また $2\theta=43^\circ$ に MgO に由来するピークが確認できる。しかし、塩酸に漬けることによりそれらが融解して、除去できる。これは、塩酸処理後の XRD パターンに先述のピークが見られないことから判断できる。

Mg, および MgO と HCl との反応式を示す。



塩酸中に SPS 後の試料を漬けると、すぐに気体が発生した。これは、Mg と塩酸との反応による水素の発生であると考えられる。1 日～2 日で気体の発生は終了し、XRD の結果から完全に Mg を除去することができたといえる。

以下の図 10. に、高分解能 TEM の結果を示す。

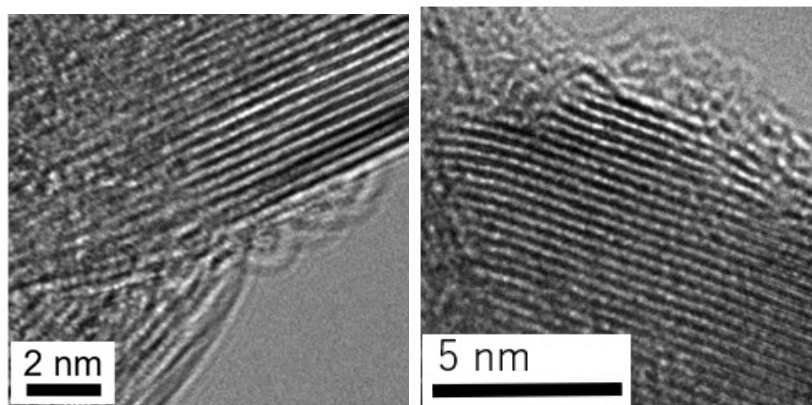


図 10. 左) 1000°C で加熱した PET, 右) Mg を 11% 添加して SPS を行った試料の TEM 画像。

左) は 1000°C で加熱した PET, 右) は Mg を 11% 添加して SPS を行った試料の TEM 画像となっている。1000°C 加熱の試料では、部分的な層状構造（層間距離 0.27nm~0.36nm, 層状部分のサイズ 約 5nm）が確認できた。しかし歪んだ部分も多く、規則的ではない。一方で、Mg 添加・SPS 後は広範囲に秩序的な構造が見られ、高結晶範囲が拡大した（層部分 約 8nm）。また、層間距離は約 0.339nm であり、黒鉛の層間距離 0.335nm と近い結果を得た。TEM の結果からも、Mg を添加し SPS を行うことで、黒鉛化が進行すると考えられる。

以下の図 11. に、1000°C 加熱後の試料, Mg を 11% 添加して SPS を行った試料, および市販黒鉛のラマンスペクトルを示す。

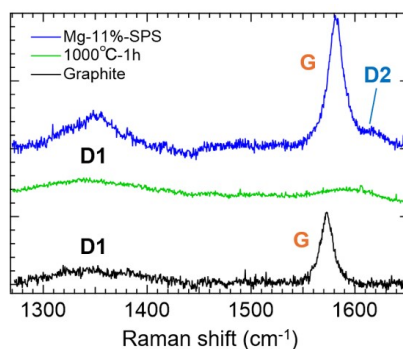


図 11. 1000°C 加熱後の試料, Mg を 11% 添加して SPS を行った試料, および市販黒鉛のラマンスペクトル。

黒鉛には、規則的な構造を示す 1580cm⁻¹ 付近の G バンドと、欠陥構造を示す 1350cm⁻¹ 付近の D1 バンドが存在する。緑色に示す 1000°C 加熱の試料では、G バンドは確認されなかった。一方で、Mg 添加・SPS 後では G バンドが確認できた。したがって、Mg の添加により、黒鉛化が進行すると考えられる。さらに、欠陥に由来する D1 バンドと、市販黒鉛には確認できなかった 1620cm⁻¹ 付近のブロードな D2 バンドも確認した。D バンドの存在から、SPS 後試料は黒鉛構造を持っており、部分的に欠陥構造も有している可能性が示唆された。

【考察】

次に、本実験で観察された PET 由来の炭素源の黒鉛化機構について考察する。

Mg を 11% 添加し、最高温度 1513°C で SPS を行った試料の SEM 画像を図 12 に示す。

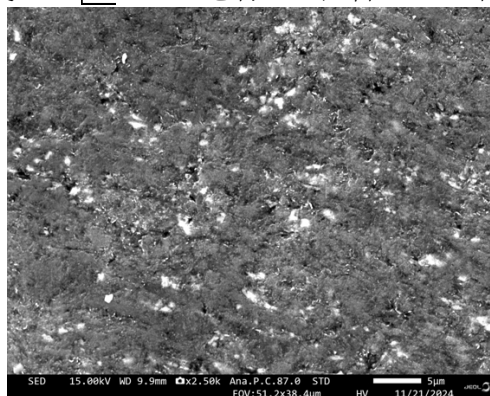


図 12. Mg を 11% 添加し、 1513°C で SPS を行った試料の SEM 画像（倍率：2500）

続いて以下の図に炭素（C）、Mg、および酸素（O）の分布を EDX 分析によって測定した元素マッピング図を示す。

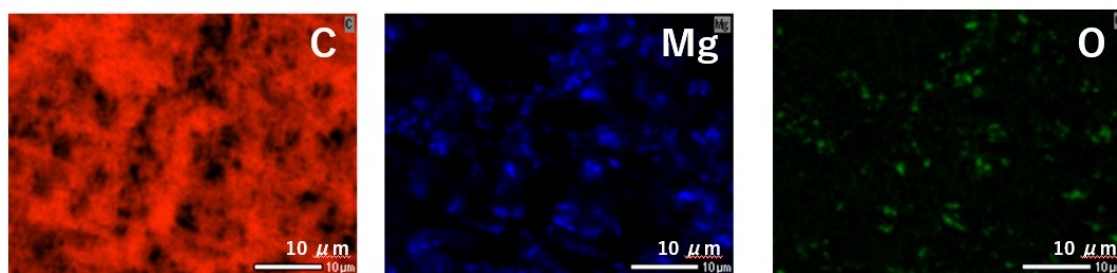


図 13. 炭素（C）、Mg、および酸素（O）の分布を表す SEM 画像（倍率：2500）。

左に炭素、中央に Mg、右に酸素の分布を示している。炭素は画像全体に分布しており、

Mg と酸素は炭素の存在していない部分に散らばって分布している。また、Mg と酸素の分布位置は同じことから、炭素中に MgO として分散していることがわかった。

SEM 画像から、Mg のハードカーボン黒鉛化メカニズムを考察した。大枠として以下の 3 つの段階に構成されたと考えた。

1. Mg の揮発と分散
2. sp^3 炭素の sp^2 化および酸素の除去
3. 加圧と加熱による黒鉛化

まず 1 段階目に Mg の揮発と分散である。SPS を行う際に、約 600°C を超えたときに急激な内部圧力の上昇があった。この圧力上昇は、Mg が揮発しガスとなったことが理由であると考えた。また、SEM 画像から Mg が試料全体に分散していることがわかった。したがって、約 600°C 以上で Mg が揮発し、試料全体に分散すると予想される。続いて sp^3 炭素の sp^2 化および酸素の除去が起こると考察する。模式図を以下の図 14. に示す。

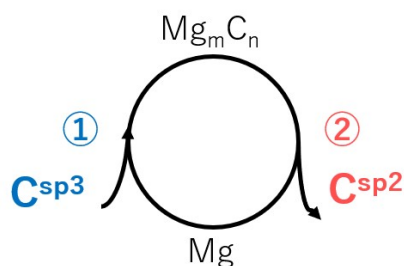


図 14. Mg の触媒サイクルの模式図.

また、ハードカーボンの模式図を図 15.に示す。

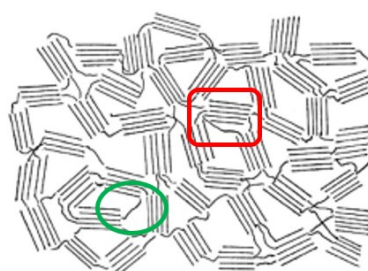
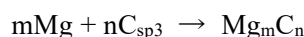
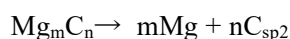


図 15. ハードカーボンの模式図.

赤枠に示すのは sp^2 炭素の結晶子であり、黒鉛化に寄与する。一方で緑枠に示すのは sp^3 炭素の架橋部分であり、この結合が高温処理によっても切断されないためにハードカーボンの黒鉛化が困難となっている。そこで、①として Mg の蒸気が架橋部分の sp^3 炭素を還元し、炭化物を形成する。反応式としては、



となる。ここで、 m と n は各元素の数である。その後、②として、炭化物が解離する際に sp^2 炭素となる。反応式は、



となる。反応に使われ、戻った Mg は再び未反応の sp^3 炭素と反応し、 sp^2 炭素をつくる。このサイクルによって炭素の sp^2 化が進行すると考えられる。最後に 3 段階目の加圧と加熱による黒鉛化である。全段階で sp^3 炭素が sp^2 炭素となり、架橋部分がなくなると考えられる。そこで、 1000°C 程度で圧力をかけて焼結することにより、結晶子どうしがつながり、黒鉛化すると考察できる。この Mg の触媒サイクルと SPS によって、少量の金属でも黒鉛化が進行したと結論づけられる。

【結論と今後の展望】

本研究では、Mg 触媒と SPS 焼結を用いて、ペットボトルの炭素化試料の黒鉛化を試みた。SPS を用いることで、 1000°C 程度の、従来の黒鉛合成よりもはるかに低温で黒鉛の層状構造を持った物質を合成することができた。また、XRD や HRTEM、ラマンの結果から Mg が黒鉛化を進行させる触媒となることが分かった。SEM 画像から、Mg は炭素中に分散することがわかった。一方

で、XRD パターンにおいて、作製試料では市販黒鉛にみられた結晶面のピークが確認できなかったことと、ラマンスペクトルにおいて D2 バンドが確認されたことから、黒鉛化が進行したものの、長距離の秩序は有していないと結論づけた。

この合成手法によって、少量金属（3～8 mol%）の触媒下によって、低温・短時間での黒鉛合成が実現する。また、使用済みプラスチックを原料として使用することにより、アップサイクルが可能となると期待される。。

以上の結果は、本手法が環境負荷の小さい条件で黒鉛化度の高い黒鉛様炭素を合成する手法として、黒鉛合成に要する多大な消費電力の課題の解決への貢献可能性を示している。今後は、PET 以外のプラスチックについても黒鉛化条件を探索、開拓することで、アップサイクルシステムの構築に向け努力したい。

(4) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

なし

(5) 本研究の成果の公表先

なし(現在投稿論文作成中)

[注]この報告書を当財団の WEB サイト等に掲載することがありますので、予めご了承ください。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。