

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K00528

研究課題名(和文) 顕微分光法による元素状炭素の特性評価と風化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Evaluation of characteristics and oxi-degradation process for elemental carbons using microscopic spectroscopy

研究代表者

伊藤 信靖 (Itoh, Nobuyasu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：70415644

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：元素状炭素は、地球上に広く存在する炭素の形態の一つであり、燃焼によって生成し、大気中を浮遊している間に酸素や紫外線によって風化(酸化分解)する。本研究では、この風化過程を明らかにすることを目的として、実験室内で紫外線やオゾンによる酸化分解過程の追跡・評価する手法を確立した上で、検証実験を行った。その結果、元素状炭素は炭素構造の大きな変化を伴わずに酸化分解が進行するものの、その過程では炭素構造の欠陥部分が相対的に増加していることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

元素状炭素は有機物の燃焼等によって生成し、大気中を浮遊している間に酸化分解するものの、そのメカニズムについては、実験的な検証がほとんど行われていなかった。本研究では、酸化分解過程を実験室で評価するための手法を確立し、この手法により元素状炭素が骨格構造の変化を伴わずに酸化分解する過程を示すことができた。本研究の遂行により、今後、元素状炭素の酸化分解に関する更なる研究を進めるための素地を確立することができた。

研究成果の概要(英文)：Elemental carbon is one of the most abundant form on the aerosol and it is formed from burnt of organic materials. In this study, we developed and examined the novel method to test oxidation of elemental carbons in laboratories. Although the elemental carbon was lost without significant changes in carbon structure, number of structural defects relatively increased during oxidation process.

研究分野：環境化学

キーワード：元素状炭素 酸化分解 ラマン分光法 炭素成分分析計

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究の学術的背景

煤は、大気粉じんの物理化学特性を大きく左右する主な構成成分である。この煤は有機物の不完全燃焼で生成し、その主成分は黒色不定形の元素状炭素である。この元素状炭素の物理化学特性は、生成条件によって大きく異なるとともに、大気移送中に酸化などによる種々の化学変化を受けるため、その化学構造は時間経過とともに複雑に変化する。この化学変化を一般的に風化と言ひ、煤の一部は風化途中の状態環境中に長く滞留し、また別の一部は最終的に二酸化炭素となる¹⁾。この風化過程では多くの化学反応が関与するものの、最も重要なプロセスは元素状炭素の構造変化と酸素との反応(による生成物)である。つまり、元素状炭素の風化メカニズムを解明するためには、生成条件に強く依存した炭素同士の結合状態と、酸化分解過程で生じる炭素と酸素の結合状態を評価する手法を開発することが不可欠であった。

これまで、元素状炭素の構造を評価する上では、グラフェンやカーボンナノチューブなどを中心に顕微ラマン分光法が用いられ、その構造特性や欠陥が評価されてきた。一方で、大気環境試料中では広く検出されるような、明確な単位構造を持たない元素状炭素については評価が難しく、他の手法による評価結果との相互確認も必要であった。このような背景から、元素状炭素の基本構造を明らかにした上で酸化分解処理を行い、その過程を観察することによって風化過程の解明を行うことが不可欠であったものの、それを可能とする手法が確立されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、大気粉じん中に含まれる煤の主成分である元素状炭素の酸化分解過程を明らかにするため、顕微分光法(顕微ラマン分光法や顕微赤外吸収分光法)に適した元素状炭素サンプルを調製する手法の確立と、その炭素構造の評価、並びにそれを用いた酸化分解処理による消失過程の追跡を行うことにより、元素状炭素の酸化分解メカニズムについて解明することを主な目的とした。その際、サンプル調製に関しては、可能な限り容易かつ再現性良く調製できるとともに、酸化分解処理しやすい形態の元素状炭素サンプルとすることを目標として検討を行うこととした。また、酸化分解しやすい元素状炭素の形態を評価するため、炭素成分分析計による評価結果との比較についても行うこととした。さらに、酸化分解処理については、実験室レベルで再現性良く、オゾンと紫外線、あるいは両者の組み合わせを比較できる手法の確立を目指した。これらの確立した手法を用い、その酸化分解過程を顕微分光システムにより観察・評価することで、大気中での元素状炭素の酸化分解過程を解明することを目指した。

3. 研究の方法

元素状炭素の構造や官能基の評価を行うための顕微分光システムとしては、顕微ラマン分光システム(堀場製作所製 LabRAM HR Evolution, レーザ波長: 532 nm, グレーティング: 300 gr/mm, 対物レンズ: 50x 長作動距離)と、顕微 FT-IR システム(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、Nicolet6700 と Continuum の組み合わせたシステム、MCT 検出器)を用いた。元素状炭素の形態と酸化分解のしやすさを評価するため、Desert Research Institute(DRI)社製の炭素成分分析装置を用い、IMPROVE メソッドにより測定を行った。また、元素状炭素サンプルの作成には、サンヨー電子社製クイックカーボンコータを用いた。元素状炭素サンプルの酸化分解処理には、UV オゾンクリーナ(サムコ社製、UV-1)を用いた。

4. 研究成果

(1) KBr チップを用いた評価用サンプルの作成

元素状炭素の酸化分解過程を追跡・評価する上では、一連の操作を行う上で取り扱いが容易な形状であるとともに、評価する際に妨害となる信号がないこと、適度な酸化分解条件で分解・消失することに加えて、サンプル作成の工程も簡便かつ再現性良く作成することも重要である。これらの要件をすべて満たす評価用サンプルとして、顕微 FT-IR でも用いる KBr 基板(3 mm x 3 mm x 1 mm)上にカーボンコータで元素状炭素薄膜を蒸着して作成する手法を確立した。この評価用サンプルは、顕微鏡下での観察(対物レンズ 50 倍)が可能な平坦さを持つとともに、顕微ラマン装置や顕微 FT-IR での観察において妨害となるピークは認められない。また、KBr 自体が可視・赤外線領域で無色透明なため、透過評価も可能である。その上、簡便かつ再現性良く、一度に大量のサンプルを作成することも可能である。なお、予備的に酸化分解処理を含めた評価を行い、最終的には、スペクトル強度が十分であるとともに、比較的短時間で酸化分解処理が可能であることを両立する 6 回を、蒸着回数の繰り返し数とした。

(2) 元素状炭素の炭素構造

作成した評価用サンプルの炭素構造を評価するため、顕微ラマン分光装置を用いてラマンスペクトルによる評価を行った。図 1 に、作成した評価用サンプルのラマンスペクトルを、ダイヤモンドやグラファイト、活性炭などとともに示した。ここで、 $1300\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲に炭素構造に由来した情報が現れる。ダイヤモンドでは、 sp^3 混成軌道に由来する特徴的なピーク

(1330 cm^{-1} 付近 : Dバンド) が、また、グラファイトでは主に sp^2 混成軌道に由来するピーク(1570 cm^{-1} 付近 : Gバンド) が観測された。ここで、グラファイトで観察された Dバンドのピークについては、主要構造である sp^2 混成軌道が壊れている箇所(欠陥構造)に由来するピークである解釈した。実際、 sp^2 混成軌道しか持たないグラフェンでも構造中の欠陥が増えると、Dバンドのピークが強くなることが知られている²⁾。活性炭も、グラファイトと同様に Dバンドのピークと Gバンドの両ピークが観察されたもの

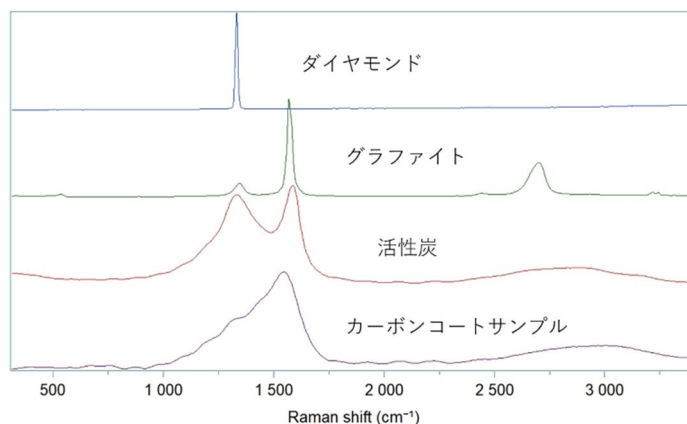


図1. 元素状炭素の種類とラマンスペクトル

の、グラファイトと比べると相対的に Dバンドのピークが強く、両ピークともにピーク幅が広がった。このことから、活性炭はグラファイトよりも多様な炭素構造を持つことが示唆された。カーボンコートサンプルについては、DバンドとGバンドの両者のピーク幅がさらに広がり、全体として一つのピークとなって観測された。このスペクトル形状は、アモルファス構造を持つダイヤモンドライクカーボンに特徴的な形状である。このため、カーボンコートしたサンプルは、ダイヤモンドライクカーボンと呼ばれるアモルファス構造であることが示唆された。また、2400 cm^{-1} ~ 3400 cm^{-1} の範囲で観察されるピークについては、グラファイトで観察された 2700 cm^{-1} の比較的シャープなピークは 2Dバンドと呼ばれる炭素構造に由来したものであり、活性炭とダイヤモンドライクカーボンのブロードなピークは、炭素と結合している水素に由来しているものと推察された。

(3) 炭素成分分析計による炭素構造の分類

ラマンスペクトルにより評価された構造情報と酸化分解のしやすさの関連を評価するため、炭素成分分析計による評価を行った。炭素成分分析装置を用いた IMPROVE 法(最も汎用的な評価方法の一つ)では一般的に、OC 画分(OC1, OC2, OC3, OC4)と EC 画分(EC1, EC2, EC3)に分けて炭素成分を評価する³⁾。この炭素成分分析計を用いて評価するメリットとして、酸化分解温度と酸素の有無による分画を行うため、構造情報と酸化分解のしやすさを関係付けて考察できることが挙げられる。一方の欠点としては、装置の燃焼条件による分画であるため、構造に起因した分画が明確にできない点が挙げられる。例えば、活性炭は主に EC1 に検出されることは知られているものの、EC2 や EC3 については不明な部分も多い(soot 由来とされ、ディーゼル排出粒子がその一因と考えられている)。そこで我々は、カーボンコートにより作成したダイヤモンドライクカーボン(ただし、KBr は装置の最高温度 800 で溶融するために、ここでは石英繊維フィルター上に蒸着して評価用サンプルとした)とともに、ダイヤモンドやグラファイト、活性炭についても評価した。その結果、カーボンコートサンプルはほとんどが EC1 (最も低い温度条件: 550)で検出され、活性炭よりも EC1 の割合が多かった(図2)。一方で、最も硬い構造であるダイヤモンドは EC3 (最も高い温度条件: 800)が多く、グラファイトも主に EC3 で観察された。これは、ダイヤモンドやグラファイトはほぼ単一の炭素結合(sp^3 および sp^2 構造)から構成されているため、構造的にも強固であり、酸化分解しにくいことが示唆された。一方で、そのほとんどが EC1 として観察されたカーボンコートサンプル(ダイヤモンドライクカーボン)は、アモルファス構造を有するために構造的な強度が低く、結果として酸化分解しやすい構造であることが推察された。

(4) 酸化分解処理によるスペクトル形状の変化

続いて、UV オゾンクリーナを用いて、KBr チップ上の元素状炭素層に対して酸化分解処理を行った。この際、紫外線のみ、オゾンのみ、紫外線とオゾンとの組み合わせ、の3種類で行って比較を行った。その結果を図3に示す。紫外線だけやオゾンだけの処理でもピーク強度は低下するものの、紫外線のみによる処理の方が大きく低下した。また、紫外線だけで処

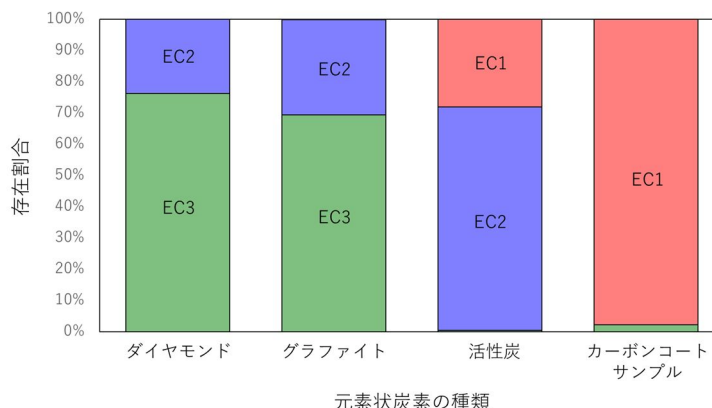


図2. 元素状炭素の種類と炭素成分分析計で検出された画分

理した時に比べると、オゾンが共存する場合の方が大きく低下した。この装置で実際の大気環境を再現できているわけではないが、本評価手法においては、紫外線によって受ける酸化分解の方がオゾンよりも効果的であることが示唆された。一方で、紫外線やオゾンだけの時、紫外線とオゾンが共存する場合のいずれにおいても、炭素構造に由来するピークのスペクトル形状はほとんど変化が認められず、強度だけが全体的に低下した。また、炭素と水素の結合に由来するブロードなピーク(2400 cm^{-1} ~ 3400 cm^{-1})についても、大きな形状の変化は認められなかった。これらのことから、ダイヤモンドライクカーボンが酸化分解する際には、炭素構造の大きな変化を伴わないことが示唆された。一方で、この炭素構造部分だけ(1100 cm^{-1} ~ 1700 cm^{-1})を拡大して評価したところ、炭素構造の欠陥に由来するDバンドのピークが相対的に増加していた。このことから、酸化分解の過程で、炭素構造中に欠陥部分が増加していることが示唆された。

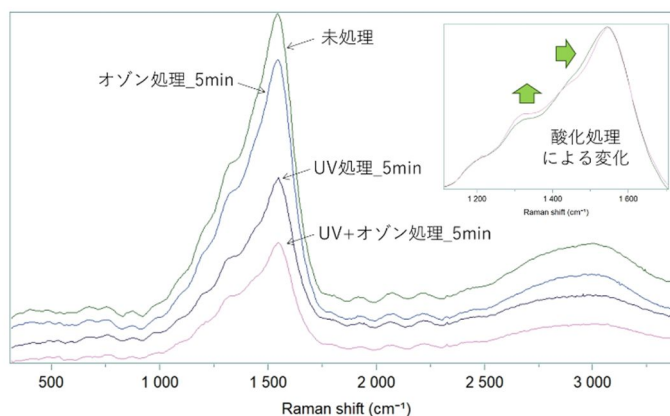


図 3. 酸化分解処理によるカーボンコートサンプルのラマンスペクトル変化

(5) 顕微 FT-IR による評価

今回、紫外線あるいはオゾンにより分解が起こったことから、酸素による効果であることは疑いが無い。この酸化分解の過程では、炭素と酸素が付加する反応が起こっていることが推測されるため、同一サンプルに対して顕微 FT-IR による評価を試みた。しかしながら、透過測定と反射測定のいずれにおいても、反応機構を示すようなスペクトルを得ることはできなかった。これは、今回の評価に用いているダイヤモンドライクカーボン層が薄いため、比較的波長の長い顕微 FT-IR では評価ができなかったこと、および大気中の二酸化炭素による影響により、わずかにカルボニル基が存在していたとしても評価できなかったことが考えられた。また、空気中に含まれる二酸化炭素の影響を除去するため、全反射測定法(ATR法)についても検討を行ったが、KBr 基板が壊れてしまうため、評価できなかった。このため、酸素の影響とその構造変化を追跡するためには、更なる評価方法の検討(例えば、X線光電子分光法の適用など)が必要であるものと考えられた。

(6) 結論

本研究の遂行により、元素状炭素の酸化分解過程を実験室内で追跡して評価する手法を確立することができた。その手法を用いて検討した結果、元素状炭素の最も酸化分解されやすい形態がダイヤモンドライクカーボンであること、このダイヤモンドライクカーボンが酸化分解される際には、大きな炭素構造の変化を伴わないことが明らかとなった。これらのことから、元素状炭素の酸化分解過程の一つとして重要な知見が得られたと言える。一方で、これまでのところ、エアロゾルサンプルからダイヤモンドライクカーボンが見つかったとの報告はない。その一つの要因として、特徴的な構造を持たないために評価が難しいことに加え、最も酸化分解しやすい形態であることから、サンプルとして採取された際には、酸化分解によって既に消失している可能性も考えられた。

<引用文献>

- 1) Finlayson-Pitts B. J. and Pitts, Jr., J. N. (2000) Chemistry of The Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, London.
- 2) M.S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito. (2010) Phil. Trans. R. Soc. A 368: 5355-5377.
- 3) 環境省:「大気中微粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル, 炭素成分測定方法(サーマルオプテカル・リフレクタンス法)(第二版)」. <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/120419/manual-4.pdf>(最終閲覧日:2020年6月15日)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	伏見 暁洋 (Fushimi Akihiro)	国立研究開発法人国立環境研究所・環境計測研究センター (82101)	