

平成21年 6月 9日現在

研究種目：基盤研究(c)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18590159
 研究課題名（和文）木質由来原料からの結晶性メソ孔炭素の製造と炭素電極としての利応用
 研究課題名（英文）Production of crystallized mesoporous carbon from wood-derived materials and its application as carbon electrodes
 研究代表者
 鈴木 勉 (SUZUKI TSUTOMU)
 北見工業大学・工学部・教授
 研究者番号：20125389

研究成果の概要：

本研究では、木質バイオマス（主に木材）のエネルギー＋マテリアル同時転換法として開発したニッケル触媒炭化法の実操業可能性を議論する目的で、(1)結晶性メソ孔炭素の高効率製造と(2)その適正条件下における高品質流体燃料（軽質油＋水素リッチガス）の併産、(3)500℃-900℃二段炭化法の従来の900℃一段法に対する操業優位性、(4)粉碎-酸洗浄という後処理工程の影響、(5)得られた木炭の電極素材としての特性、(6)鉄触媒炭化の代替可能性、(7)結晶炭素（T成分）の生成機構を検討、調査した。得られた成果・結果から、木炭の高機能化に重点をおくこの新しいアプローチが工業的にも学問的にも大きな魅力を備えていることが実証された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	1,300,000	0	1,300,000
平成19年度	1,200,000	360,000	1,560,000
平成20年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	660,000	4,160,000

研究分野：バイオマスの熱化学的変換

科研費の分科・細目：林学・林産科学・木質工学

キーワード：バイオマス、触媒炭化、機能性ナノ炭素、導電性フィラー、メソ孔、電気二重層キャパシタ

1. 研究開始当初の背景

石油資源の枯渇とCO₂排出等による地球温暖化への対応策として、再生可能でカーボンニュートラルな木質資源（木質バイオマス）のエネルギー変換利用が世界規模で推進されている。我が国でも02年12月末にバイオマス・ニッポンが策定され、以来バイオ（マス）

エネルギーの実用化を巡る動きが本格化している。しかし、国内のバイオエネルギー導入・普及率は依然として低い。この原因はバイオ燃料が化石燃料よりコスト競争力に乏しいためであり、バイオマス社会の早期実現に向けて実効性のある施策を講じる、産業、経済等の体制を整備、改変する等と共に国情に適うより高効率の変換技術の開発が求め

られている。なお、高効率技術の開発は、本命視されるガス化がまだ商用化に至らないことから分かるように国外（欧米諸国等）にも共通する重大な課題である。

エネルギー変換技術に関して言えば、既に多種のバイオマスの性状等に応じて多様な方法、手段が開発されており、もはや画期的な実用技術の登場は見込み薄である。今後現在開発中のプロセス、システム等の改良、改善を図るとしても、バイオエネルギーの生産はコストパフォーマンスが低いという現実には大きな障壁であり、操業実現への道のりはやはり厳しいと判断せざるを得ない。この悲観的、閉塞的な現状を打破するには、採算が合うように操業形態や目的生成物等を見直し、変更する以外に道はない。要求されるのは、燃料用の油やガスは副生物でよく、より付加価値の高いケミカルス、マテリアルの生産に重点をおくという根本的な発想の転換であろう。

鈴木（研究代表者）は、木質バイオマスに対する本来の期待はペトロケミカルスからの脱却であり、エネルギー変換を含めた高効率、低環境負荷、低コストのウッド・ケミカルス、マテリアルスの生産技術を早期に確立する必要があるという認識に立ってニッケル触媒炭化法の実用開発研究を進めており、本提案研究課題に関係する成果として既に木材やその構成成分（リグニン）、未利用分解生成物（熱分解タール）を900℃炭化すると電磁波シールド用結晶炭素（導電性炭素、T成分）が効率よく生成することを見いだしている。この発見はバイオマス炭素が難結晶性であるという旧来の見解を覆した点で有意義であるが、最近このT成分がメソ孔（孔直径2-50nm）に富み、高分子物質の選択的吸着や電解液の浸透等にも有用であることを明らかにした。これまで石油系の原料や素材から導電性で液相吸着能を有する二元機能炭素が炭化一段法で選択的に製造された例はなく、リチウムイオン電池用やキャパシター等の電極素材としての応用が期待できる高機能・高性能炭素が簡単に製造できる（図1）というこの報告は、バイオマスの高度利用の観点では一つのブレークスルー的知見と言える。さらに興味深いことは、この

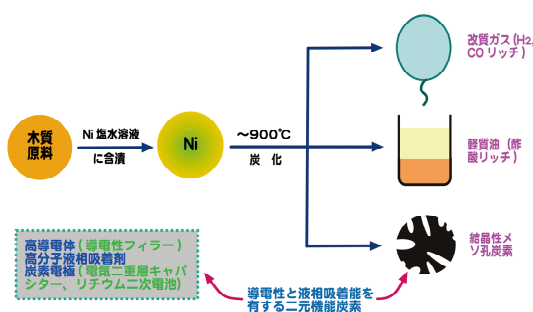


図1 900℃ニッケル触媒炭化によるエネルギー+マテリアル転換

900℃ニッケル触媒炭化では無触媒炭化に比べて副生するタール（油）が軽質化し、ガス中の可燃成分特に水素の発生量が增大する兆候がある（図1参照）。このことの確認は、装置が安価で操作が容易な900℃ニッケル触媒炭化はバイオマスのエネルギー+マテリアルス（ケミカルス）の高効率変換を可能とする理想的な熱化学的分解法に発展しうること、また主生成物の炭素が高付加価値であるが故に集荷、搬送という難題を克服し、我が国の実状に即した小規模操業の実現につながる待望のバイオマス転換利用法であることを証明するという点で学術的に大きな価値がある。

2. 研究の目的

上記の事情、背景から、本研究では次の6テーマを調査、検討項目とした（図2）。即ち、先ず新規なバイオマス利活用利事業の早期立ち上げを意図して900℃ニッケル触媒炭化による①結晶性メソ孔炭素製造が効率よく実施できる適正炭化条件を確立し、②この適正条件では燃料品質が向上した油分と水素リッチガスが生産されることの実証を最重要目的とした。また、バイオマスの集荷、搬送に関する不利性軽減のため、先ず500℃炭化（一次炭化）を行い、その後900℃で炭化する（二次炭化）という二段炭化法を新たに提案し、③この二段炭化法は結晶性メソ孔炭素の性状と水素リッチガス生産の点で従来の900℃一段炭化法に劣らないこと、結晶性メソ孔炭素の実用製品化では触媒の回収、再使用を考慮して粉碎、酸洗浄という後処理を組み入れるが、④これらの後処理工程は導

電性能や液相高分子吸着能の点で不都合ではないことを検証することも主目的に加えた。さらに、⑤粉碎、酸洗浄した結晶性メソ孔炭素のリチウムイオン二次電池負極や電気二重層キャパシタ用炭素としての特性や性能を明らかにし、⑥ニッケル触媒炭化より操業コストが低い鉄触媒炭化による結晶性メソ孔炭素の製造可能性も調査、検討した。結晶化（T成分の生成）とメソ孔発達との密接な関係から、⑦T成分の生成機構についてもTEMによる微細構造観察を中心に議論した。得られた結果は、以下にそれらの概要を述べるように、ニッケルや鉄を触媒として用いるバイオマス炭化法は工業的にも学問的にも極めて魅力的なプロセスであることを確信させ、そのことを通して木材のエネルギー&マテリアル同時転換に関して多くの有用な新知見を提供した。

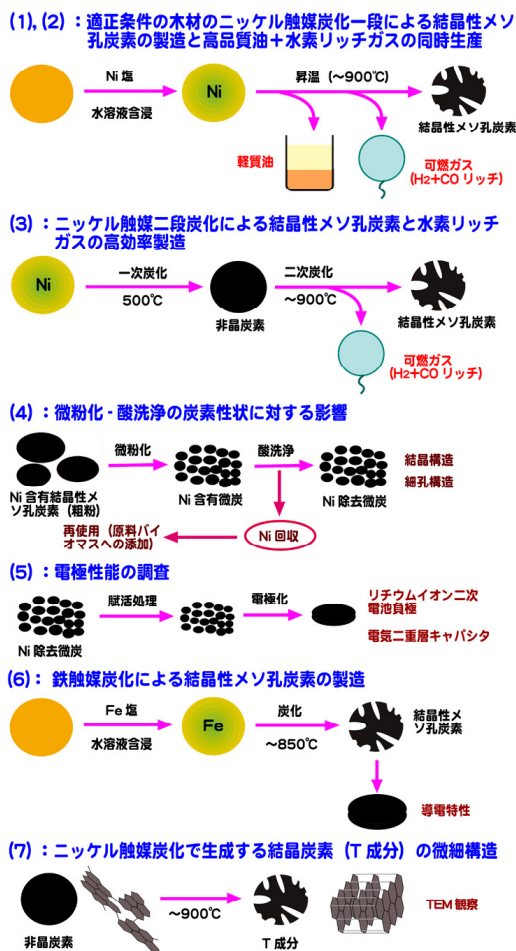


図2 本研究の検討事項

3. 研究の方法

研究目的①, ②では、粒径 0.50-1.40mm 粒径のカラマツ木粉に所定量の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot \text{H}_2\text{O}$ を水溶液含浸で添加したものを原料とした。炭化は、ステンレス容器に採取した木材原料 2g を昇温速度 5-20°C/min, キャリア He の流量を 5.8-46.4mlSTP/cm²·min, 処理温度（最高保持温度）を 800-900°C, 保持時間を 0-120min として行った。液体生成物の分析は、加熱中に留出した液状成分は水トラップで捕集し、これをアセトンで抽出、 MgSO_4 で脱水した後ロータリーエバポレーターで溶媒（アセトン）を留去して行った。得られた液状成分を油（オイル）とし、この CHON 元素組成を調べ、GC-MS スペクトル、¹H-NMR スペクトルを測定した。気体生成物は、全発生ガスをガスバッグに捕集し、全量を測定した後ガスクロマトグラフィーで組成を調べた。炭化物の性状分析は、得られたニッケル触媒炭化（以後ニッケル炭）炭素の結晶構造を X 線回折（XRD）で調べ、細孔構造（表面積、細孔体積）は -195°C における N₂ 吸脱着等温線を BET 法、BJH 法で解析して求めた。研究目的③では、①, ②で用いた木粉を原料とした。炭化は、二段炭化は一段目を 500°C、二段目を 900°C として行った。二段目炭化の昇温速度、He 流量、処理時間は一段炭化と同じとした。気体生成物の分析は、①, ②と同様に行った。炭化物の性状分析は XRD 測定、N₂ 吸脱着等温線測定に加えて SEM 及び SEM-EDX 観察を行った。研究目的④では、①, ②で用いた木粉とリグニン（リグノクレゾール）を原料とし、炭化は①, ②と同様に行った。粉碎-酸洗浄は、遊星ボールミル（メノウ球とジルコニア粒を使用）で粉碎を行い、その後 1-4M の HNO₃ に攪拌浸漬して酸洗浄とした。なお、浸漬温度と時間は適度に変えた。炭化物の性状は、XRD 測定、レーザーラマンスペクトル測定、N₂ 吸脱着等温線測定に加えて SEM 及び SEM-EDX 観察、TEM 観察で調べた。研究目的⑤では、③で用いた粉碎-酸洗浄ニッケル炭、下記(5)で調製した 850°C 鉄触媒炭化木炭（以後鉄炭）の粉碎-酸洗浄物及び 500°C 鉄炭を原料とした。賦活は、電気二重層キャパシタ用（EDLC）電極製造を主目的として 850°C と 500°C 鉄炭の水蒸気

賦活、KOH 賦活を行った。電極性能は、常法に従って電極を作成し、リチウムイオン二次電池負極としての特性と EDLC 電極としての性能を調べた。研究目的⑥では、粉碎・酸洗浄前後の 850°C 鉄炭を原料とし、バインダーを配合して成形した円板の体積抵抗、インピーダンス、電磁波遮蔽能を測定した。研究目的⑦では、900°C ニッケル炭とその酸洗浄物及び空気酸化物を原料とし、形状・形態観察は、多種多様な場面を高分解能 TEM で観察した。

4. 研究成果

(1) 研究目的の①と②

①の概要：ニッケルを単独添加及びニッケルとカルシウムを共添加したカラマツ木粉 (Ni は 1.4wt%、Ca は 0.25-1.5wt%) を 800-900°C で保持時間を 0-120min、昇温速度を 5-20°C/min、キャリアー He 流量を 5.8-46.4mlSTP/cm²・min として炭化し、これらの変数が炭素の結晶性 (T 成分の生成) とメソ孔の発達に及ぼす影響を調べた。得られた結果から、良好な導電性と高分子液相吸着能という二元機能を備えた炭素の高効率製造に適した反応条件が確立され、それによってプロセスを支配する因子が明らかにされた。直径約 4nm のメソ孔が T 成分の生成と平行して BET 表面積を犠牲にして選択的に生じることも確認された。この結果はいかにして二元機能が実現するかをうまく洞察することになった (詳細は、J. Wood Sci., 2007, 53, 54-60 に公表)。②の概要：Ni2%、Ni2%+Ca1%、Ni4% を添加したカラマツ木粉と無添加 (None) 木粉を 700-900°C で炭化した際に生成した油とガス成分の収率と特性を調査して流体燃料への転換の立場で触媒効果を明らかにした。主に 500°C 以下で生じた油の正味の発熱量は None < Ni2% < Ni4% < Ni2%+Ca1% であったが、収率はこの順に減少した。500-700°C で水素リッチとなるガスの生産についても同じ序列となった。800°C 以上でも全ての触媒系で著しく水素発生が促進された。これらの観測は、油の品質はまだ満足しうるものではなかったが、900°C のニッケル触媒炭化特に Ni2%+

Ca1%の添加が油やガスの品質向上に効果的であったことを確信させた。Ca 共存と非共存の Ni の触媒作用が修正 Broid-Shafizadeh モデルに基づいて議論され、その機構は油がもはや生成しない高温域に適用できるように変更された (詳細は J. Wood Sci., 2009, 55, 60-68 に公表)。

(2) 研究目的の③

概要：二元機能ナノ炭素と流体燃料の併産を目的とするニッケルを担持した木材の炭化を二段法 (一段目が 500°C、引き続き二段目が 900°C) と通常の 900°C 一段法で行い、実用性の観点からそれらを比較した。一段目炭化で調製した木炭の二段目炭化は 900°C 一段炭化と結晶構造とメソ孔構造の両方がほとんど等しい木炭を与えた。二段目炭化で発生したガスは一段炭化で発生したガスより水素割合が高く、CO₂割合が少なかった。また、一段目と二段目で発生したガスの合計量は一段炭化のそれと等しかった。タールを生じない二段目炭化がより操作し易いことを考えると、二段法炭化は実操業の点で従来の一段炭化より優れていると結論される。さらに二段目炭化では、木炭中のマクロ孔生成に関して有用な知見が得られた (詳細は材料, 2007, 56(4), 339-344 に公表)。

(3) 研究目的の④-1 と④-2

④-1 の概要：リグノ-p-クレゾール (p-クレゾールと硫酸を用いる層分離で得られるリグニン誘導体) に 3%Ni と 2%Ca を共添加した後 900°C 炭化して結晶性メソ孔炭素を製造した。引き続き粉碎し酸で洗浄するとメソ孔体積が増加して炭素の結晶性が向上し、Ni と Ca の除去率はそれぞれ 90%、99% に達した。これらの様相は導電性と液相吸着能の両方が向上して用いた 2 種の金属の回収、再使用の見通しが立ったことを意味する。特に微小粒子を使う湿式粉碎と希酸を用いる温和な浸漬の組み合わせは、粒子サイズを含む炭素の関係性状の点で適当であった。従って、湿式粉碎と希酸洗浄という後処理を炭素製品化の製造プロセスに組み込むことは非常に有利であると結論された (詳細は Holzforshung, 2008, 62, 157-163 に記載)。④-2 の概要：900°C 触媒炭化で調製したニッケル添加木炭を粉碎・酸洗浄し、炭素の結晶構造、細孔構造、

ニッケルの含有率を調べた。その結果、この処理では導電性炭素、液相高分子吸着材としての性能が向上し、ニッケルの除去率は約99%に達した。従って、この処理を実用製品化に組み入れることは有利であることが分かった。さらに炭素の微細構造、特に細孔構造に関する有益な知見を得た（詳細は木材学会誌, 2008, 54, 333-339に記載）。

(4) 研究目的の⑤

カラマツの900炭化で調製したニッケル炭(Ni-WC)とその粉碎-酸洗浄物(Pu/Ac, Ni-WC)のリチウムイオン二次電池負極としての性能を市販の導電性カーボンであるデンカブラック(DB)、ケッチェンブラック(KB)及び人造グラファイト(ロンザ, LO)のそれらと比較した。その結果 Ni-WC と Pu/Ac, Ni-WC の電極特性には大きな差はなく、どちらの充放電容量も DB と KB の中間にあり、初回の充電容量は LO より高かった。また、繰り返しの充放電効率は LO より低く、実用性には難があった。一方

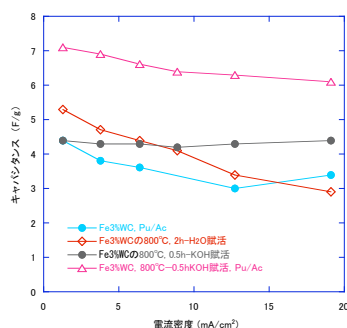


図3 850°C鉄炭とその賦活物のEDLC性能

850°Cで調製した鉄炭のEDLC性能は粉碎-酸洗浄しても1M Et₄NBF₄/PC電解液中では低く、その後水蒸気賦活、KOH賦活しても性能はそれほど増加しなかった(図3)。しかし、500°Cで調製した鉄炭のKOH賦活物の容量はBET表面積が1,500m²/gを越え、電解液を1M硫酸とした場合の性能は実用レベルに近いものとなった(図4)。以上の結果と粉体圧縮密度や電極密度等から Ni-WC と Pu/Ac, Ni-WC のリチウムイオン二次電池負極としての性能は低結晶炭素 DB と高結晶炭素 LO の中間にあり、今後その性能向上とリチウムイオンの損失低下(効率の増大)を図るには、非晶部の簡便な除去(結晶性の増大)法を開発する必要があると判断された。一方 EDLC 電極としては、適度な KOH 賦活を行い、1M 硫酸を用いる系が有望と判断された。

(5) 研究目的の⑥

概要: 3% Fe 添加カラマツの850°C炭化で得られた木炭からつくった円板試料の導電性はアセチ

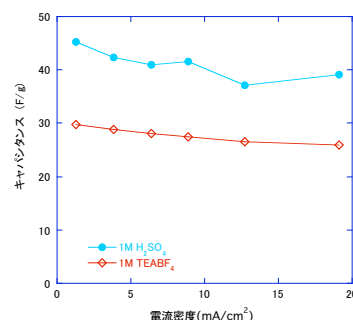


図4 500°C鉄炭とその賦活物のEDLC性能

レンブラックのそれより優れ、ケッチェンブラックのそれと同等であった。引き続きこの木炭から Fe 除去のために希酸浸漬するとその性能は改善してケッチェンブラックのレベルを上回った。また、この 850°C Fe3% 添加炭化は 900°C Ni2% 添加炭化より導電性の向上に有効であった。鉄のより好ましい触媒作用は、メソ細孔がより発達したより小さなナノ炭素粒子が生成して結晶性の低さをカバーすることで説明された(詳細は Chem. Lett., 2008, 37, 798-799 に記載)。

(6) 研究目的の⑦

概要: 900°Cニッケル触媒炭素化した後、酸洗浄してニッケルを除去した木質炭素化物をマッフル炉中480°Cで酸化した。これによって非晶領域が選択的に除去され、残留炭素の導電性は市販のカーボン、デンカブラックのそれを上回った。走査型および透過型電子顕微鏡観察から、この触媒炭素化で得られた木質炭素化物結晶部は新規なグラファイトナノ構造を持つことが明らかになった。このユニークな形態のグラファイト炭素が木質バイオマスから安価で容易に製造できることは、注目すべきことである(詳細は「炭素」への投稿論文(ノート)として公表)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

① T. Suzuki, K. Suzuki, Y. Takahashi, M. Okimoto, T. Yamada, N. Okazaki, Y. Shimizu, M. Fujiwara, Nickel-Catalyzed Carbonization of Wood for Co-production of Functional Carbon and Fluid Fuels I: Production of Crystallized Mesoporous Carbon”, J. Wood Sci., 53, 54-60 (2007), 査読有。

② 鈴木京子, 山田哲夫, 鈴木 勉, 機能性炭素と流体燃料の併産を目的とする木材のニッケル触媒炭化-二段炭化による結晶性メソ孔炭素の製造, 材料, **56**, 339-344 (2007), 査読有.

③ K. Suzuki, T. Suzuki, N. Takazawa, M. Funaoka, Crystallinity and mesoporosity of carbon produced from ligno-*p*-cresol and their improvement by pulverization and acid treatment, *Holzforschung*, **62**, 157-163 (2008), 査読有.

④ T. Suzuki, H. Matsuzaki, K. Suzuki, Y. Saito, S. Yasui, N. Okazaki, T. Yamada, High Electro-conductivity of Wood Char Obtained by Iron-Catalyzed Carbonization, *Chem. Lett.*, **37**, 798-799 (2008), 査読有.

⑤ 鈴木京子, 山田哲夫, 斎藤幸恵, 鈴木 勉, ニッケル添加木炭の性状に及ぼす粉碎-酸洗浄の影響, 木材学会誌, **54**, 333-339 (2008), 査読有.

⑥ K. Suzuki, H. Matsuzaki, T. Yamada, T. Suzuki, “Co-production of Functional Carbon and Fluid Fuels from Wood by Nickel-Catalyzed Carbonization”, *Trans. MRS-J*, **33(4)**, 833-836 (2008), 査読有.

⑦ K. Suzuki, T. Suzuki, Y. Takahashi, M. Okimoto, T. Yamada, N. Okazaki, Y. Shimizu, M. Fujiwara, Nickel-Catalyzed Carbonization of Wood for Co-production of Functional Carbon and Fluid Fuels II: Improved fuel quality of oil fraction and increased heating value of gas fraction, *J. Wood Sci.*, **55**, 60-68 (2009), 査読有.

⑧ 鈴木京子, 鈴木 勉, 斎藤幸恵, 喜多英敏, 佐藤和久, 今野豊彦, 900°Cニッケル触媒炭化で調製した結晶性木質炭素の導電特性とナノ構造, 炭素, 印刷中, 査読有.

[学会発表] (計 23 件、国際学会のみを記す)

① T. Suzuki, K. Suzuki, T. Yamada, Nickel-Catalyzed Carbonization of Woody Biomass to Produce Crystallized Mesoporous Carbon with Dual Function, The 2006 Korean Society of Wood Science and Technology Annual Meeting, 4/20- 21/06, Daemyung Resort Sorak, Republic of Korea

② T. Suzuki, H. Matsuzaki, K. Suzuki, Y. Saito, High Electro-conductivity of Wood Char Obtained by Iron-Catalyzed Carbonization, IAWPS 2008, 9/27-29/08, Harbin, China

③ T. Suzuki, M. Nakano, K. Suzuki, Liquid Phase Adsorption Capacity of Wood Char Obtained by Iron-Catalyzed Carbonization at 850°C, IUMRS-ICA 2008, 12/11-14/08, Nagoya, Japan

④ K. Suzuki, T. Suzuki, Biomass Refinery by Way of Nickel- and Iron-catalyzed Carbonization, IUMRS-ICA 2008, 12/11-14/08, Nagoya, Japan

[図書 (分担執筆) (計 3 件)]

① 鈴木 勉, 横山伸也, “8 編木質バイオマスのエネルギー活用, 3. 実用化に向けた取り組み事例, (1) バイオマス・ニッポンの課題”, 森林と木材を活かす事典, 産調出版, 2007 年 1 月, pp. 388-389. ② 鈴木 勉, 美濃輪智朗, “急速熱分解法の現状”, ウッドケミカルの新展開, 飯塚堯介監修, シーエムシー, 2007 年 8 月, pp. 34-43. ③ 鈴木 勉, “アジアバイオマスハンドブック-バイオマス利活用の手引き”, 2008 年 1 月, (社)日本エネルギー学会, pp. 105-108.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 導電性炭素材料の製造方法および導電体の製造方法

発明者: 鈴木 勉, 保井聖一

権利者: 鈴木 勉

番号: 2008-036409

出願年月日: 平成 20 年 2 月 18 日

国内外の別: 国内

[その他]

新聞等の掲載: ① 北海道新聞, 平成 18 年 10 月 25 日 (水) 朝刊記事「木炭 家電利用を研究」, ② 北海道新聞, 平成 20 年 9 月 2 日 (火) 朝刊記事「追う先端拓く地域, 北見工大の研究から: 進化する木炭・電気を通す素材に」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 勉 (SUZUKI TSUTOMU)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号: 20125389

(2) 研究分担者

・岡崎 文保 (OKAZAKI NORIYASU)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 10213927

・川村 みどり (KAWAMURA MIDORI)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 76211401

・畑 俊充 (HATA TOSHIMITSU)

京都大学・生存圏研究所・講師

研究者番号: 10243099

・斎藤幸恵 (SAITO YUKIE)

東京大学・大学院農生科学研究科・助教

研究者番号: 30301120