

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05000

研究課題名（和文）ナノ空間とバルクの両モルフォロジーを精密制御した多孔性ハードカーボンの創製

研究課題名（英文）Preparation of porous hard carbon with precisely controlled morphologies in both nano space and bulk

研究代表者

宮嶋 尚哉（Miyajima, Naoya）

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：20345698

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、異種金属種を含む原料有機物に2つの熱改質（水熱処理と炭素化）を行い、炭素体のナノ空間とバルクの両モルフォロジーを一体的かつ高度に制御した多孔性ハードカーボンの合成方法を提案した。水熱処理を適用することで、出発原料の構造特性を生かした多孔性の球状炭素体の誘導が可能となった。また、本法をバイオマス資源の改質用途だけでなく産業廃棄物の材料用途にも展開することで、カーボンニュートラルに資する新たなものづくりの可能性を提示できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果は、水熱処理の利点を最大限生かしながらナノ空間とバルク形態の一体制御に取り組んだものであり、エネルギー貯蔵用の基盤材料の低コスト化および高品質化を図ることができる。安価なセルロース系原料の他、産業廃棄物を炭素源することで、その含有炭素をほぼ固定炭素（炭）として取り出し、同時に多孔性を付与することができるため、材料用途の分野が広がるだけでなく、カーボンニュートラルに貢献できる合成法と言える。

研究成果の概要（英文）：A new preparation method of porous hard carbon was proposed that applies two thermal treatments (hydrothermal treatment and carbonization) to organic raw materials containing different metal species and precisely simultaneous controls morphologies of both nano-space and bulk of the carbons. The hydrothermal treatment provided various porous spherical carbons with the structural advantages of the raw materials. The potential for new manufacturing that scopes to carbon neutrality was also demonstrated by applying this method to the modification of biomass resources and the materialization of industrial waste.

研究分野：工学

キーワード：水熱処理 セルロース ポーラスカーボン モルフォロジー制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セルロースなどのバイオマス原料を高温高圧下で熱水と作用させる水熱処理技術は、20 世紀後半から燃料製造の液化・ガス化反応に利用されてきた。21 世紀に入ると水熱処理時の副生成物である固体残留物（水熱チャー）の燃料利用に注目が集まり、Wang らが砂糖由来の水熱チャーから得た球状ハードカーボンが Li イオン吸蔵を示すことを報告すると、高付加価値材料への改質処理としても興味を持たれるようになった。水熱チャーは炭素分に富んだ球状凝集体であり、水熱処理時の溶媒濃度、反応温度・時間、溶媒種などによって収量やバルク形態が変化する。これを引き続き高温焼成することで、非晶質な炭素微結晶子からなる球状ハードカーボンに転換され、その結晶子間隙がナノ空間を与える。近年、このナノ空間に Na イオンが吸蔵可能であることが見出され、ポストリチウムイオン電池の次世代負極材料としてハードカーボンに再注目が集まっている。一方で、単純な焼成のみではハードカーボンのナノ空間の発達は乏しく、エネルギー貯蔵用途には賦活などの 2 次的な活性化処理が不可欠である。しかしながら、これまで水熱チャー由来のハードカーボンはそのバルク形態のみに注目が集まり、内部のナノ空間の構造制御に言及するものは極めて少ないのが現状である。

申請者は先行研究によって、Na イオンを含むセルロース誘導体と精製水を密閉系内で熱処理を行い、引き続き不活性雰囲気下で焼成することで、粒径サイズが数 μm の球状マイクロ孔性ハードカーボンが調製できることを見出した。つまり、従来の炭素体のバルク形態制御に有効な水熱改質処理を用い、乱れたナノ空間を誘起し得るアルカリ金属イオンを含む有機物を原料に選定することで、細孔とバルクの両モルフォロジー（形態）を同時制御できる示唆を得た。

2. 研究の目的

先行研究結果を踏まえて、より高精度にナノ空間/バルク形態の一体制御可能な水熱・焼成条件の最適化を図ると共に、それを最大限に活用し得る原料有機物の調査を行い、エネルギー貯蔵用途に資する材料開発を目指す。合わせて、アルカリ金属種やその他の添加物が与える独特な炭素化反応を解明し、多孔性ハードカーボンの構造制御に結び付ける。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、以下の項目について詳細な検討を行った。

- 本手法による細孔/バルク形態の高精密化の検討
- 水熱反応ならびに炭素化反応機構の解明
- 炭素体の各種性能評価（実用化実験）

水熱処理は、原料と純水を所定混合比で混ぜ、容量が既知のオートクレーブ内に密閉して 200°C 前後で 24 時間反応させた。反応後、固液分離し、ろ液の pH と固体残さ（水熱チャー）の収量測定ならびに形態観察を行った。引き続き、水熱チャーを所定温度で不活性雰囲気下にて焼成して炭素体を得た後、種々の分析手段を用いて材料評価を行った。

4. 研究成果

(1) セルロース誘導体の水熱改質における細孔/バルクの高精密化

単位グルコースモノマー中に 3 つのヒドロキシ基を有し、そのプロトンに対するカルボキシメチル基への平均置換度（DS 値、 $0 \leq \text{DS} \leq 3$ ）が異なるカルボキシメチルセルロースナトリウム（カ

ルポキシ基に Na イオンを含む：CMC-Na)を出発原料とした。DS 値が大きいものほど Na⁺含有率は高くなる。また、Na⁺を含まない CMC (CMC-H) も準備した。これらに水熱処理 (180°C) と炭素化 (900°C) を行い、各種炭素体の試料特性を検討した。

Table 1 に各収率と水熱処理後の残留液の pH を示す。各収率は高 DS 値の CMC ほど小さくなる傾向を示し、残留液の pH 値は高 DS 値の CMC ほど中性に近づいた。各チャー中の Na 含有量は、高 DS 値の CMC では僅かに残存していたが、いずれも 0.1 wt%以下であった。CMC 中の置換基の部分は、溶媒中に微分化して有機酸の中和で消費された結果、チャー (炭素固定分) 収率が減少したと考えられる。

Fig.1 に各水熱チャーと炭素体の SEM 画像を示す。高 DS 値の CMC ほど水熱チャーの一次粒子径が増大し、DS1.45 の CMC では表面が粗くチャー同士が融合したものが散見された。炭素化後は、いずれも水熱チャー形態を維持していたが、直接炭素化すると穴の開いた不定形の炭素体となった。各炭素体のミクロ孔比表面積はいずれも約 580 m²/g であったが、DS1.45 のみ約 1000 m²/g を示した。また、同 DS 値の CMC を直接炭素化すると 1600 m²/g を示し、CMC-H のそれに比べて約 3 倍となった。これは CMC 中の Na 源がそのまま炭素化に供されることで Na₂CO₃ を生じて炭素を酸化し、その際のガス放出が炭素体の多孔性を促したと思われる。DS1.45 では水熱処理を介しても高いミクロ孔性を示したことから、有機酸の組成や pH などの液条件が DS 値に依存して変化し、多孔性の発現に有効な微細構造をもつチャーの生成率が異なるものと推測される。一方、原料の数平均分子量の違いは、僅かに各収率は異なるものの比表面積値やバルク形態は類似していることからモルフォロジー特性に及ぼす影響は小さいと予想される。

Table1 水熱チャーおよび炭素体の各試料パラメーター

	原料	DS	M.W.	残留液の pH	水熱チャー収率 / wt%	炭素化収率 / wt%	ミクロ孔比表面積 / m ² /g
水熱処理あり	CMC-H	0.50	-	2.27	32.9	16.2	566.4
	CMC-Na	0.29	-	3.72	33.7	14.1	598.2
		0.70	-	3.99	22.9	11.8	566.3
		0.70	90,000	4.10	17.4	9.1	565.4
		0.70	250,000	4.16	21.5	11.2	568.7
		1.45	-	4.43	13.8	6.8	966.8
なし	CMC-H (直接炭素化)	0.50	-	-	-	20.4	574.2
	DS 1.45 (直接炭素化)	1.45	-	-	-	11.9	1606.4

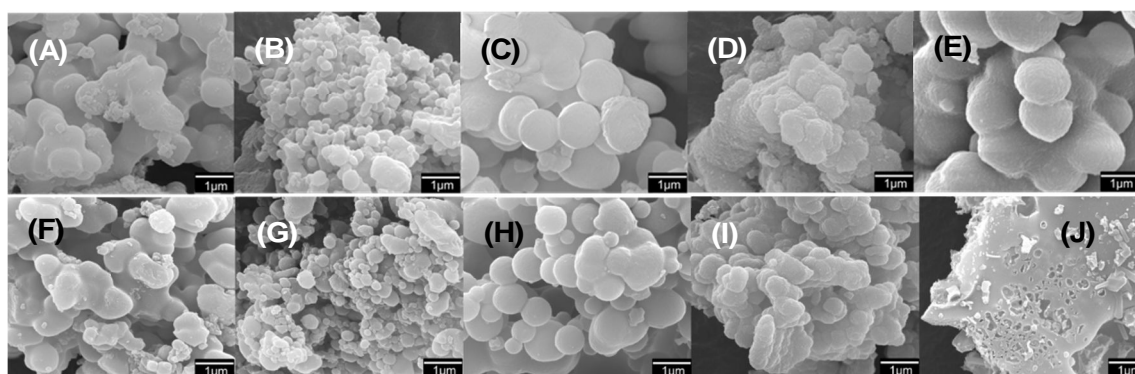


Fig.1 各水熱チャー ((A)-(E)) とその炭素体 ((F)-(J)) の FE-SEM 画像。(A, F); CMC-H. CMC-Na: (B, G); DS0.29, (C, H); DS0.70, (D, I); DS1.45, (E); M.W. 250000, (J); DS1.45 (直接炭素化)。

(2) 飲料残差の水熱改質とエテン除去

コーヒーや緑茶などの飲料廃棄物 (抽出後の搾り粕) には、セルロースやリグニン等の炭素成分が豊富に含まれていることから、水熱処理による球状ハードカーボンの大量合成に有用な原

料と捉えることができる。一方、青果物輸送時のエテングスによる品質劣化・廃棄ロスを軽減するために、使用環境に左右されない大容量のエテングス除去剤が求められている。そこで、飲料廃棄物に対して水熱処理 (HT180°C, HT220°C)・炭素化 (700°C) を行い、誘導炭素体のエテン吸着用途への可能性について検討した。

水熱処理温度を高くすると、脱水反応が進み炭素分に富んだチャーが多く生成した。また、チャーと共生成する高級脂肪酸をエタノールで除去した後に炭素化すると、炭素化収率がさらに増加し、コーヒー粕由来の炭素体では比表面積も増加することが分かった。

Fig.2 に各炭素体の CO₂ 吸着量から求めた細孔比表面積 A_{CO_2} と C₂H₄ 吸着量 $n_{C_2H_4}$ との関係を示す。図中にはセルロース炭素体と市販のエテン吸着剤の結果を併記した。概ね良い線形性が得られたことから、CO₂ 分子が吸着可能な微細孔に C₂H₄ 吸着が有効であるという既往の成果を支持した結果が得られた。つまり、単純な水熱処理と炭素化を行うだけで、エテン吸着に有効な微細孔が生じ、いくつかのチャー誘導炭素体では市販のエテン吸着剤に匹敵する除去能を示すことが明らかとなった。

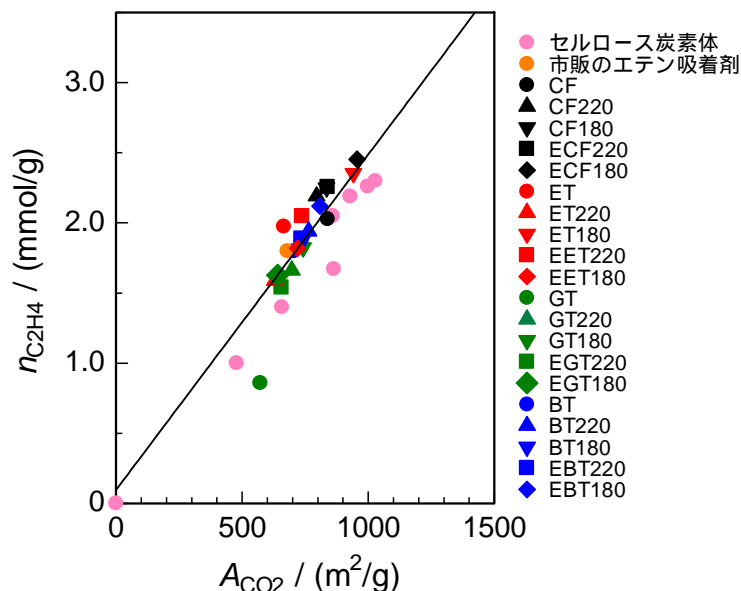


Fig.2 各炭素体の細孔表面積とエテン吸着量の関係。CF: コーヒー粕, ET: 紅茶粕, GT: 緑茶粕, BT: 麦茶粕。接頭の E は水熱処理後、エタノール洗浄で脂肪酸を除去した後に炭素化したことを示し、数字は水熱処理温度を示す。

(3) シクロデキストリン包接作用を利用した炭素体のモルフォロジー制御

水熱処理の処理溶媒にアルコールやコポリマーを形成するような添加物を加えることにより、ユニークなモルフォロジーが水熱チャーに付与されて炭素体の吸着特性が変化することがある。そこで、環状オリゴマーであるシクロデキストリン (CD) の包接作用を利用して、(a) 親水基に Na⁺ イオンを導入または処理溶媒に Na 塩を添加、(b) 疎水部に高分子 (ポリエチレングリコール PEG, ポリプロピレングリコール PPG) を包接、させた誘導体に対して水熱処理・炭素化を行い、モルフォロジー特性および電気化学特性の比較検討を行った。

CD を直接炭素化すると液相状態を経て、非晶質かつ非多孔性の炭素体が僅かに回収された。一方、水熱処理を介すると Na 塩の有無に関わらず 450 m²/g 程度のミクロ孔性の球状ハードカーボンが得られ、Na 塩が混在するとその球状サイズが増大することが確認された。但し、溶質の種類やその溶液濃度を変化させても炭素体のバルク形態や比表面積には優位差がなかった。一方、PEG や PPG を CD に包接後に水熱処理・炭素化を行うと、炭素粒子の粒成長は見られず、それらが数珠上に融合したようなバルク形態を示し (Fig.3)、さらにミクロ孔性が僅かに増加した。水熱処理時にアルコールを共存させるとアルコール由来のオリゴマーがチャーの球状アスペクト比を変化させて炭素体の比表面積を低下させることから、本研究でも包接化合物由来の分解物がチャーおよび炭素体粒子の結合を促したものと理解される。但し、ミクロ孔表面積が僅かに増加したことから、炭素粒子の結合部位にも微細孔が誘導されたことが示唆される。

Fig.4 に CD/PEG チャー由来カーボンの 1M H₂SO₄ 電解質中の CV 曲線を示す。包接処理を行うと静電容量が増加し、表面積あたりに換算しても明らかに大きい静電容量を示すことが分かった。つまり PEG 分解物が介在することで炭素体の H₂SO₄ に対する親和性が改善されたと示唆される。

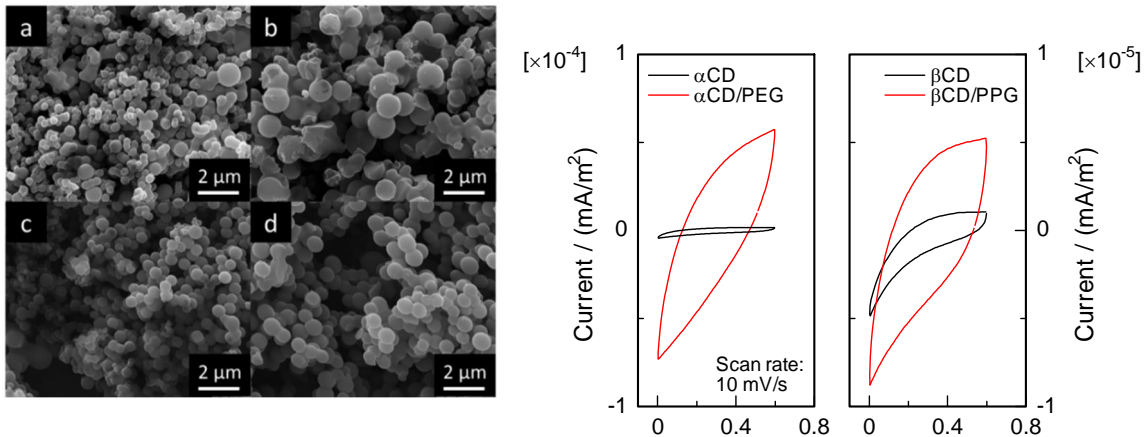


Fig.3 各炭素体の FE-SEM 画像(左図). (a): CD, (b) CD/PEG, (c) CD/PPG, (d) CD/PAA. Fig.4 各炭素体の 1 mol/L H₂SO₄(aq)における CV 曲線(右図).

(4) イオン交換樹脂由来炭素体のヨウ素改質効果

化成品合成やエネルギー関連材料に必須な活性炭(多孔性炭素)の新たな原料探索と、従来の賦活工程に代わる新たな細孔制御技術が求められている。ヨウ素蒸気を弱酸性陽イオン交換樹脂ビーズに作用させてから炭素化すると、高炭素化収率で約 2000 m²/g の球状活性炭が誘導可能となる。このことは、原料有機物の炭素源を効率良く固定化(カーボンニュートラル)し、その炭素微細構造間の空隙を吸着場として利用する新たな材料設計と言える。そこでこれまで未検討の、強酸性陽イオン交換樹脂ならびに陰イオン交換樹脂にヨウ素蒸気(150 °C)を作用させてから炭素化(900 °C)することで、そのバルク/ナノ空間の精密制御の可能性を探った。

強酸性陽イオン交換樹脂においても既往の研究と同様に、無機塩の鑄型法に準じた細孔構築と賦活作用によってマイクロ孔性が発現することが示された。またその発現効果は、ヨウ素 3 時間処理のときに最も顕著となった。このマイクロ孔の増加と炭素マトリックス内にドーブされた S 種によって炭素表面が親水性に変化した。

一方、陰イオン交換樹脂にもヨウ素蒸気を作用させてから炭素化することで、炭素化収率の向上や形状維持が達成された。特に弱塩基性のイオン交換樹脂由来の炭素体は、ヨウ素の酸化力で原料有機物の脱水重合が促され、強塩基性由来の炭素体に類似した構造体に改質されることが分かった。その一方で、いずれの炭素体もヨウ素改質に特有なマイクロ孔性の発現はなく、市販のガラス状炭素(ハードカーボンに類別)に類似した微細構造ならびに耐酸化性(Fig.5)を示すことが判明した。

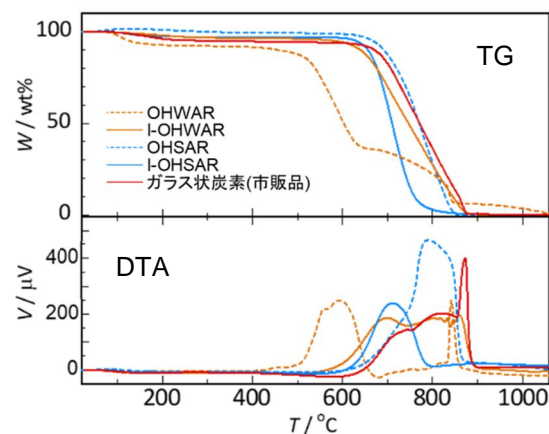


Fig.5 各炭素体の TG-DTG 曲線. Air 雰囲気下, Air 流量 200 ml/min, 昇温速度 20 °C/min. WAR: 弱塩基性 OH⁻形樹脂, SAR: 強塩基性 OH⁻形樹脂. I はヨウ素処理有.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Naoya Miyajima, Kazuo Hara, Hideto Sakane, Kazusada Suzaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Preparation of Fe-dispersed porous carbons from iron alum/carboxymethylcellulose gels and their application to volatile organic compound adsorption	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 15464-15473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-022-07578-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Naoya Miyajima, Kazuo Hara, Hideto Sakane, Kazusada Suzaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Preparation of Fe-dispersed porous carbons from iron alum/carboxymethylcellulose gels and their application to volatile organic compound adsorption	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 15464-15473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-022-07578-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Miyajima Naoya, Takizawa Kazuki, Sakane Hideto	4. 巻 28
2. 論文標題 Surface characterization of chitosan and cellulose-derived porous carbons with K2CO3 activation and its application to water and ethene adsorption	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Porous Materials	6. 最初と最後の頁 1689 ~ 1695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10934-021-01116-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kubota K, Miyajima N, Sakane H.	4. 巻 303
2. 論文標題 Influence of calcination atmosphere and temperature on the fluorescence properties of NH4-form Y-type zeolite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 130485 ~ 130485
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2021.130485	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 宮嶋尚哉	4. 巻 29
2. 論文標題 ハロゲン改質を用いた多孔質炭素の構造制御	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan	6. 最初と最後の頁 97~103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Naoya Miyajima, Taiyu Matsumura, Takuma Yanagisawa, Hideto Sakane	4. 巻 28
2. 論文標題 Simultaneous control of the pore volume and the surface wettability in porous carbons prepared by carbonization of iodine-treated cellulose derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porous Materials	6. 最初と最後の頁 271-277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10934-020-00986-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 田中魁人, 白瀬琢磨, 阪根英人, 宮嶋尚哉
2. 発表標題 各種カルボキシメチルセルロースの炭素化特性に及ぼす水熱処理の影響
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永井真唯, 阪根英人, 宮嶋尚哉
2. 発表標題 陰イオン交換樹脂ビーズのヨウ素処理と炭素化挙動への影響
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中魁人, 白瀬琢磨, 阪根英人, 宮嶋尚哉
2. 発表標題 各種カルボキシルメチルセルロースの炭素化特性に及ぼす水熱処理の影響
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永井真唯, 阪根英人, 宮嶋尚哉
2. 発表標題 陰イオン交換樹脂ビーズのヨウ素処理と炭素化挙動への影響
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koki Kubota, Naoya Miyajima, Hideto Sakane
2. 発表標題 Study on the fluorescence character and its mechanism of NH ₄ -form Y-type zeolite
3. 学会等名 PacificChem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永井真唯, 宮嶋尚哉, 阪根英人
2. 発表標題 強塩基性陰イオン交換樹脂ビーズのヨウ素処理とその炭素化挙動への影響
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田舎中彩, 阪根英人, 宮嶋尚哉
2. 発表標題 金属イオン吸着キトサンの水熱処理と炭素化学動
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮嶋尚哉
2. 発表標題 ヨウ素処理した弱イオン交換樹脂からの球状ポラスカーボンの調製
3. 学会等名 日本学術振興会炭素材料第117委員会 第334回研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩波悠平, 阪根英人, 宮嶋尚哉
2. 発表標題 シクロデキストリンの分子構造を利用した炭素体の形態制御の検討
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三神洸太郎, 阪根英人, 宮嶋尚哉
2. 発表標題 ヨウ素改質による強酸性陽イオン交換樹脂ビーズからの硫黄導入炭素体の調製
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮嶋尚哉, 白瀬拓磨, 阪根英人
2. 発表標題 水熱改質に伴うセルロース誘導炭素体の形態・細孔変化
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白瀬拓磨, 阪根英人, 宮嶋尚哉
2. 発表標題 Na含有セルロース誘導カーボンの水熱処理における処理条件の検討
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩波悠平, 松崎優莉, 阪根英人, 宮嶋尚哉
2. 発表標題 シクロデキストリンの炭素化物における水熱処理溶媒の影響
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三神洸太郎, 阪根英人, 宮嶋尚哉
2. 発表標題 強酸性陽イオン交換樹脂の炭素化に及ぼすヨウ素処理の影響
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 食品廃棄物のリサイクル方法	発明者 宮嶋尚哉, 阪根英 人, 築地優, 須崎一 定	権利者 (株)デイ・シ イ, 国立大学法 人山梨大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-036192	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

研究者総覧 http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/337/0033614/profile.html 研究室HP http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~miyajima/index.html
--

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------