

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06031

研究課題名(和文)植物組織を最大限活用した機能物質の選択抽出と高性能電気二重層キャパシタ電極の開発

研究課題名(英文) Selective extraction of functional materials from plant tissues and development of high performance electric double layer capacitor electrodes

研究代表者

坪田 敏樹 (Tsubota, Toshiki)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10304750

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)：植物組織から加圧熱水処理によりヘミセルロースを選択的に抽出して機能物質として利用し、固体残渣から多孔質炭素材料を作製することで植物組織を最大限活用する発想で研究を行った。具体的には、加圧熱水処理によりキシロオリゴ糖を取り出した竹残渣を原料として、様々な賦活条件を試みて高性能な電気二重層キャパシタ電極材料を作製する条件を探索した。KOH賦活によりBET比表面積2000 m² g⁻¹以上の試料を作製できることを見出した。また細孔径制御のため二段階賦活を行い、二段階賦活によりわずかに性能が向上することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義としては、加圧熱水処理後の竹固体残渣を原料として、従来の賦活剤(KOH、ZnCl₂、H₃PO₄)で賦活ができること、賦活剤の種類や反応条件に依存して細孔径分布や表面積が変化すること、がわかった。さらに、加圧熱水処理により灰分が大きく減少することがわかった。この結果から竹に含まれる無機成分が加圧熱水処理することで水相に可溶化することがわかった。社会的意義としては、無秩序に拡大する竹林の対策として竹から高付加価値製品を段階的に生産する「竹のカスケード利用」を実証することができた。

研究成果の概要(英文)：Hemicellulose was selectively extracted from plant tissue by pressurized hot water treatment and used as a functional substance, and a porous carbon material was produced from a solid residue to conduct a study to maximize the use of plant tissue. Specifically, we searched for conditions for producing high-performance electric double-layer capacitor materials by trying various activation conditions using bamboo residue as a raw material from which xylooligosaccharide was taken out by pressurized hot water treatment. It was found that samples with a BET specific surface area of 2000 m² g⁻¹ or more can be prepared by activating KOH. It was also found that two-step activation was performed to control the pore size, and the two-step activation slightly improved the performance.

研究分野：機能材料化学

キーワード：電気二重層キャパシタ 竹 活性炭 加圧熱水処理 賦活 バイオ炭 カスケード利用

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電解液と電極表面の界面の電気二重層で蓄電する電気二重層キャパシタは、リチウム電池と比較して高速充放電が可能等の利点があるものの、蓄電エネルギー密度が小さいため静電容量の増大が求められている。電気二重層キャパシタの電極材料として多孔質炭素材料が使用されており、高性能な新規材料開発として、鋳型の利用やグラフェンの活用等が試みられている。一方、低環境負荷の観点からはバイオマス由来の材料が望ましく、現在、様々な研究開発が行われている[I]が、性能や価格等の問題があり有効な製造プロセスの開発に至っていない。

申請者は、平成 28 年度まで実施した「植物組織の選択溶出による細孔制御と難燃効果を利用した電気化学キャパシタ電極の開発」(基盤(C))により、竹に硝酸鉄を含浸後に加熱し触媒黒鉛化することで導電性の増大と細孔の形成を同時に実現した[業績 7]。また竹を過酸化水素水と酢酸の混液で処理後にリン酸グアニジンを追加し加熱・賦活処理を行い、 $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上の比表面積の活性炭を実現した[業績 2, 6]。さらに過酸化水素水と酢酸の混液の濃度変化でリグニンの部分的溶出で細孔分布が変化[業績 1, 3]することも既に見出している。この研究成果から植物組織から特定成分を選択溶出する前処理が電気二重層キャパシタ電極用多孔質炭素材料の作製に有効であることを実証した。しかし、選択溶出の行程は実用の観点からはコスト増大の問題を有している。

2. 研究の目的

本研究では、平成 28 年度まで実施した「植物組織の選択溶出による細孔制御と難燃効果を利用した電気化学キャパシタ電極の開発」(基盤(C)(一般))の研究成果を更に発展させて、機能性物質の選択的抽出操作を細孔分布制御と兼ねさせることで、植物の構成成分と組織構造を最大限に活用した電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の作製を行う製造プロセスを確立する。具体的には、竹を加圧熱水処理しキシランを選択的に抽出して、キシラン由来の機能性食品であるキシロオリゴ糖を製造し、その残渣をウルトラミクロ細孔とメソ細孔が三次元に制御された多孔質前駆体とし、高性能な電気二重層キャパシタ電極用多孔質炭素材料を作製する。

3. 研究の方法

本研究では植物の構成成分と組織構造を最大限に活用して段階的に高機能材料を作製するプロセスを検討し、得られた炭素材料から電気二重層キャパシタ電極材料の設計指針の確立を目指した。1) 多孔質前駆体のための加圧熱水処理条件の検討、2) 得られた固体残渣(多孔質炭素の前駆体)の組成と構造の分析 3) 固体残渣(多孔質炭素の前駆体)の炭素化条件の最適化、の 3 段階を順次行った。特に 3) に重点を置いて実験を行い、細孔径分布と表面積を制御することで高性能キャパシタ用電極材料の創製を目指した。

4. 研究成果

まず、竹を加圧熱水処理(200 × 2.5 h)すると、キシロオリゴ糖が水相中に溶出することと、ヘミセルロースの割合が減少することからヘミセルロースが選択的に加水分解されて水相に溶出することを確認した。この加圧熱水後の固体残渣について、灰分を調べたところ、加圧熱水処理前には灰分は約 2% 程度であったが、加圧熱水処理の固体残渣では 0.01% 程度と大きく低減しその値に再現性があることがわかった。灰分は表面積が小さく導電性がないので、活性炭や電気二重層キャパシタ電極材料にとって少ないほうが望ましい。バイオマスを工業材料として使用する際の障害の一つは、バイオマスは組成等の構成の再現性が高くないことである。竹を加圧熱水処理することにより、灰分は大きく低減し、その値に再現性があることがわかった。この結果は活性炭および電気二重層キャパシタ電極材料の原料として価値がある。加圧熱水後の固体残渣を原料として活性炭を作製した。加熱炭素化条件を(x × 1h 窒素気流下, x = 400-800)で加熱炭素化した試料を KOH と重量比で(試料):(KOH)=1:3 で混合して(800 × 1h 窒素気流下)の条件で賦活した。加熱炭素化温度が 700 °C までは KOH 賦活後の試料の BET 比表面積は同程度($2400\text{-}2620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)であったが、800 °C では $1655 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となった(Fig. 1)。 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を電解液として三極セルで電気化学特性を評価したところ、加圧熱水処理をした固体残渣でも加圧熱水処理を行わない竹と同程度の静電容量を示した。この結果は、加圧熱水処理を行っても電気二重層キャパシタ電極材料の原料としての性能を低減しないことを意味し、賦活条件を最適化できれば高い性能の電気二重層キャパシタ電極材料を作製できる可能性があることを示す。

次に、細孔径を制御することで静電容量を増大させることを試みた。メソ細孔を形成させることができる賦活(H_3PO_4 賦活、 ZnCl_2 賦活)とミクロ細孔を形成させることができる賦活(KOH 賦活、 CO_2 賦活)を組み合わせることで細孔径分布を変化させることを試みた。 N_2 吸着等温線の測定結果を Fig. 2-5 に示す。 H_3PO_4 賦活と ZnCl_2 賦活ではヒステリシスループの存在が確認でき、メソ細孔が形成さ

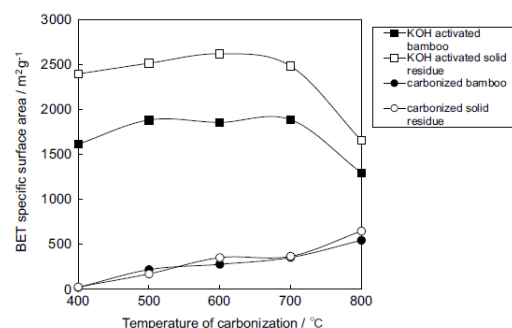


Fig. 1 加熱炭素化後と KOH 賦活後の BET 比表面積の加熱炭素化温度依存性

れていることがわかる。CO₂ 賦活を組み合わせた場合、一段階目の賦活後の吸着等温線の形状を保持しつつ吸着体積が減少する挙動を示した。KOH 賦活を組み合わせた場合、KOH 添加量が少ない場合(1:1)を除きヒステリシスループは消失して相対圧が0付近で急激に吸着体積が増大するI型の吸着等温線に変化した。その結果、当初想定していた、細孔径のピークが(マイクロ細孔+メソ細孔)のような細孔径分布とはならず、細孔径分布の広いマイクロ細孔、のような状態になった。また当初想定していなかった結果として KOH 賦活の場合、原料から多孔質炭素材料までの収率が二段階賦活にしたほうが向上することがわかった。

静電容量の測定結果を Fig. 6-9 に示す。二段階賦活を行うことにより一段階賦活(H₃PO₄ 賦活、ZnCl₂ 賦活)のみの試料より静電容量は大きく増大した。また、通常の KOH 賦活の試料と比較してわずかに静電容量が大きいことが確認できた。

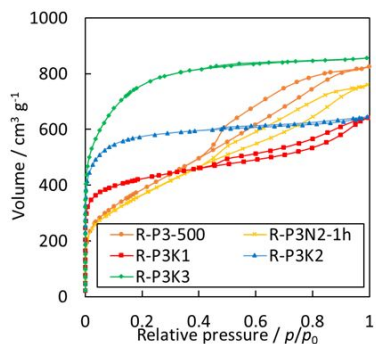


Fig. 2 (H₃PO₄ 賦活+KOH 賦活)の N₂ 吸着等温線

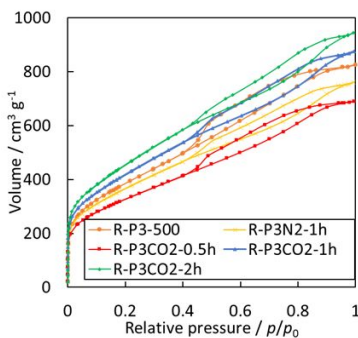


Fig. 3 (H₃PO₄ 賦活+CO₂ 賦活)の N₂ 吸着等温線

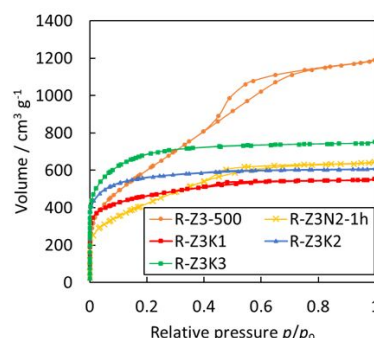


Fig. 4 (ZnCl₂ 賦活+KOH 賦活)の N₂ 吸着等温線

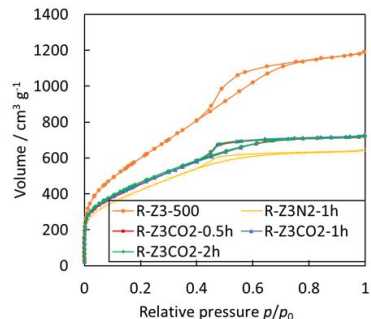


Fig. 5 (ZnCl₂ 賦活+CO₂ 賦活)の N₂ 吸着等温線

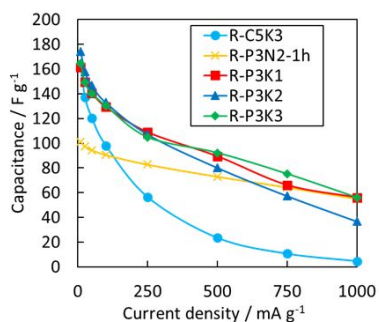


Fig. 6 (H₃PO₄ 賦活+KOH 賦活)の静電容量

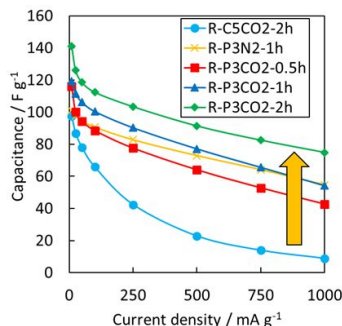


Fig. 7 (H₃PO₄ 賦活+CO₂ 賦活)の静電容量

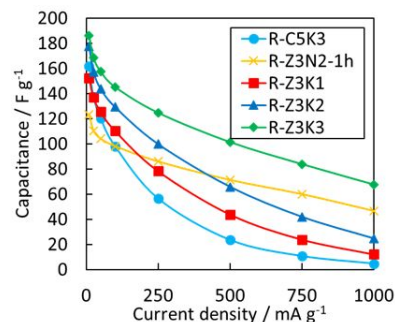


Fig. 8 (ZnCl₂ 賦活+KOH 賦活)の静電容量

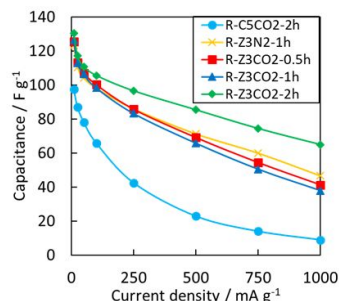


Fig. 9 (ZnCl₂ 賦活+CO₂ 賦活)の静電容量

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tsubota Toshiki, Maguchi Yuta, Ishimoto Kotaro, Katamune Yuki, Kamimura Sunao, Ohno Teruhisa	4. 巻 48
2. 論文標題 Preparation of Porous Carbon Material Derived from Cellulose with Added Melamine Sulfate and Electrochemical Performance as EDLC Electrode	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 879 ~ 886
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-018-6799-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsubota Toshiki, Ishimoto Kotaro, Kumagai Satoshi, Kamimura Sunao, Ohno Teruhisa	4. 巻 25
2. 論文標題 Cascade use of bamboo as raw material for several high value products: production of xylo-oligosaccharide and activated carbon for EDLC electrode from bamboo	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Porous Materials	6. 最初と最後の頁 1541 ~ 1549
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10934-018-0567-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsubota Toshiki, Ishimoto Kotaro, Kumagai Satoshi, Kamimura Sunao, Ohno Teruhisa	4. 巻 1
2. 論文標題 Cascade use of bamboo as raw material for several high value products: production of xylo-oligosaccharide and activated carbon for EDLC electrode from bamboo	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Porous Materials	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10934-018-0567-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsubota Toshiki, Morita Masaki, Kamimura Sunao, Ohno Teruhisa	4. 巻 24
2. 論文標題 Performance as electrode of electrical double layer capacitor of activated carbon prepared from bamboo using guanidine phosphate and CO2 activation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Porous Materials	6. 最初と最後の頁 1507 ~ 1512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10934-017-0390-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsubota Toshiki, Nagata Daisuke, Kamimura Sunao, Ohno Teruhisa	4. 巻 17
2. 論文標題 Partial Delignification as Pretreatment for Nanoporous Carbon Material from Biomass	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Nanoscience and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 815 ~ 820
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1166/jnn.2017.12534	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsubota Toshiki, Hohshi Yukina, Ohno Teruhisa, Kumagai Satoshi	4. 巻 27
2. 論文標題 KOH activation of solid residue of Japanese citron after extraction by microwave process and property as EDLC electrode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porous Materials	6. 最初と最後の頁 727 ~ 734
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10934-019-00855-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nguyen Anh T. Q., Bui Tu A., Mai Nga T., Tran Hien T., Tran Son V., Nguyen Nam H., Tsubota Toshiki, Shinogi Yoshiyuki, Dultz Stefan, Nguyen Minh N.	4. 巻 112
2. 論文標題 Release kinetics of potassium from silica rich fern derived biochars	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Agronomy Journal	6. 最初と最後の頁 1713 ~ 1725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/agj2.20209	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kalderis Dimitrios, Tsuchiya Shion, Phillipou Katerina, Paschalidou Polyxeni, Pashalidis Ioannis, Tashima Daisuke, Tsubota Toshiki	4. 巻 9
2. 論文標題 Utilization of pine tree biochar produced by flame-curtain pyrolysis in two non-agricultural applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bioresource Technology Reports	6. 最初と最後の頁 100384 ~ 100384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.biteb.2020.100384	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 該当する

1. 著者名 Viet Dang Duc, Tsubota Toshiki, Shinogi Yoshiyuki	4. 巻 17
2. 論文標題 Humidity adsorption characteristics of Moso bamboo charcoal oxidized at room temperature by HNO ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Indian Academy of Wood Science	6. 最初と最後の頁 34 ~ 41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s13196-019-00251-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mai Nga T., Nguyen Nam H., Tsubota Toshiki, Shinogi Yoshiyuki, Dultz Stefan, Nguyen Minh N.	4. 巻 583
2. 論文標題 Fern Dicranopteris linearis-derived biochars: Adjusting surface properties by direct processing of the silica phase	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 123937 ~ 123937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2019.123937	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsubota Toshiki, Maguchi Yuta, Ishimoto Kotaro, Katamune Yuki, Kamimura Sunao, Ohno Teruhisa	4. 巻 48
2. 論文標題 Preparation of Porous Carbon Material Derived from Cellulose with Added Melamine Sulfate and Electrochemical Performance as EDLC Electrode	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 879 ~ 886
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-018-6799-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 T. Tsubota and K. Nakatsuru
2. 発表標題 Preparation of Porous Carbon Material derived from cellulose added Melamine Sulfate and property as electrode of electric double layer capacitor
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坪田敏樹, 長岡飛翔
2. 発表標題 Wise法を선택的リグニン除去に活用した竹由来多孔質炭素材料の作製
3. 学会等名 表面技術協会第138回講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Tsubota, S. Takahashi, Nga T. Mai, Quang V. Pham, Minh N. Nguyen and Nam H. Nguy
2. 発表標題 Preparation of carbon material derived from Fern Dicranopteris linearis and performance of activated sample as EDLC electrode
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki Tsubota, Shion Tsuchiya, Dimitrios Kalderis, Ioannis Pashalidis, Daisuke Tashima
2. 発表標題 Qualitative assessment of biochar produced from low technology pyrolysis towards non-agricultural applications
3. 学会等名 IBI biochar world congress 2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki Tsubotaa, Kotaro Ishimoto, Kentaro Hayashi, Daisuke Tashima
2. 発表標題 Combination of H3PO4 activation and (KOH or CO2) activation to bamboo residue after hot compressed water treatment and performance as electrode of electric double layer capacitor
3. 学会等名 ICPAC Yangon 2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 相樂隆正 / 共編著 海野雅司 / 共編著	4. 発行年 2019年
2. 出版社 培風館	5. 総ページ数 210
3. 書名 9.78456E+12	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電気二重層キャパシタ	発明者 小野寺英晴、坪田敏樹	権利者 セイコーインスツル、九州工業大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-035985	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
連携研究者	横野 照尚 (Ohno Teruhisa) (10203887)	九州工業大学・大学院工学研究院・教授 (17104)	
連携研究者	林 信行 (Hayashi Nobuyuki) (50173018)	佐賀大学・農学部・教授 (17201)	