

令和 4 年 9 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12396

研究課題名(和文)高CO₂吸蔵材としてリサイクル可能な木質系電気二重層キャパシタ炭素電極の開発研究課題名(英文) Development of wood-based carbon as supercapacitor electrodes recyclable for high CO₂ storage material

研究代表者

畑 俊充 (HATA, TOSHIMITSU)

京都大学・生存圏研究所・講師

研究者番号：10243099

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)：賦活処理においてCO₂や水蒸気を用いた物理賦活が一般に用いられており、洗浄工程が不要で経済的であるというメリットがある。一方、多孔質炭素材料の特性であるCO₂ガス吸着において、ミクロ孔の存在が重要であり、吸着物質が細孔内にスムーズに拡散するためにはミクロ孔だけでなくメソ孔の存在も必要である、といわれている。水蒸気賦活のみにより得られたトドマツ活性炭の放電容量において、文献値に匹敵する優れた値を得た。エネルギーと環境の両面からの地球温暖化問題解決につながる大気中のCO₂を大量に吸蔵することが可能な高性能電気二重層キャパシタ炭素電極を木質から開発することが可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化や化石資源枯渇問題の対策のため、CO₂吸蔵材や環境にやさしいエネルギーデバイスの開発を早急に進める必要がある。本研究は、CO₂吸着機能を兼ね備えたりリサイクル可能な電気二重層キャパシタ電極(EDLC)という蓄電池を木質系バイオマスから実現することを目的とする。水蒸気賦活を行うことで木質炭素内に高次階層化が生じ、マクロ孔～ミクロ孔～ウルトラミクロ孔が連続的に繋がった高機能多孔質活性炭を生成した。CO₂吸蔵機能を兼ね備えたりリサイクル可能な電気二重層キャパシタ電極(EDLC)という蓄電池を木質系バイオマスというリサイクル可能な環境材料から実現した点で、社会的・学術的意義が極めて高い。

研究成果の概要(英文)：Physical activation using CO₂ or steam is commonly used in the activation process, and has the advantage of being economical because it does not require a cleaning process. On the other hand, micropores are important for CO₂ gas adsorption, which is a characteristic of porous carbon materials, and optimization of micropores and mesopores is said to be necessary for smooth diffusion of adsorbed substances in the pores. We obtained excellent values for the discharge capacity of *Abies sachalinensis* activated carbon obtained by steam activation, comparable to values in the literature. It was shown that it is possible to develop a high-performance electric double-layer capacitor carbon electrode from wood, which can absorb a large amount of CO₂ in the atmosphere, leading to a solution to the global warming problem from both energy and environmental perspectives.

研究分野：木質炭素材料学

キーワード：木質バイオマス CO₂吸蔵 木質活性炭 透過電子顕微鏡 ガス吸着測定 リサイクル ウルトラミクロ孔 電気二重層キャパシタ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や化石資源枯渇対策として、環境にやさしいエネルギーデバイスや CO₂ 吸蔵材の開発への関心が高まっている。木質炭素を土壌改良剤として使用するバイオ炭は温暖化防止に役立つといわれている。有機物を焼いて作った炭は土壌中の微生物に分解されがたく、土に埋めることによって大気中の CO₂ 削減につながる。そこで CO₂ を多く吸着した木質炭素を地下深くに埋めれば大気に戻らず大気中の CO₂ 濃度はその分減ることになる。さらにこの炭は土壌の改良にも役立ち、荒廃地の緑化にも役立つ。CO₂ を多く吸着された木質炭素を用いれば、大気中の CO₂ 削減効果はさらに高まる。

多孔質炭素材料の比表面積の向上、およびマイクロ孔やメソ孔の発達には、賦活処理が有効である。賦活処理において CO₂ や水蒸気を用いた物理賦活が一般に用いられており、洗浄工程が不要で経済的であるというメリットがある。一方、多孔質炭素材料の特性である CO₂ ガス吸着において、マイクロ孔の存在が重要であり、吸着物質が細孔内にスムーズに拡散するためにはマイクロ孔およびメソ孔の最適化が必要であるといわれている。

木質炭素において「マルチフラレン状構造」がしばしば観察される。マルチフラレン状構造は、木質炭素中に見出したマイクロ孔からできた空隙構造である。電子顕微鏡による詳細な組織観察から、球殻状に閉じた炭素六角網面が、何層も同心円状に積み重なってできたマクロの構造とマイクロ空隙からなるマイクロ構造が集積した特徴を有している。このマルチフラレン状構造の存在が、木質炭素中の CO₂ 分子の拡散移動に貢献すると思われる。マルチフラレン状構造の隙間を通過した CO₂ 分子は、マイクロ孔に到達し、CO₂ 分子の吸着サイトであるウルトラマイクロ孔に到達する。こうして、CO₂ が効率的に吸着されると考えられる。

申請者はこれまで一貫して木質系炭素材料に関する研究に携わり、有効な適用先を探索してきた中で、地球温暖化問題の解決に資する CO₂ 質炭素化物を透過型電子顕微鏡によって得られた TEM 像の画像解析により、「ウルトラマイクロ孔」の存在を示した。一方、CO₂ 吸蔵材で吸着量の増大に寄与する吸蔵材において重要な役割を担う「ウルトラマイクロ孔」は、同じ炭素材料から成る EDLC 電極においても静電容量の増大の鍵を握る構造である。エネルギーデバイスの中で電気二重層現象を利用した EDLC は、長寿命で重金属等の環境負荷物質を含まないメンテナンスフリーのデバイスとして注目されている。EDLC は非常に大きな静電容量を有し、デバイスの寿命に関連する放電サイクル特性や急速充電に優れた蓄電デバイスである。しかし、EDLC 電極の静電容量増大においては体積比容量との関連で、細孔径制御だけではブレイクスルーは見込めず、他の要素が重要であることが最近わかってきた。

本研究では、木質熱処理物の有効利用を目指した新たな機能付与に向け、水蒸気あるいは二酸化炭素賦活された木質熱処理物、アンモニアあるいはエチルアミンを吸着した木質熱処理物を賦活して得られた活性炭の特性を調べた。各種活性炭の化学的性質の把握するために、得られた生成物の賦活処理に伴う化学組成変化、特にアンモニア・エチルアミンとの反応により結合した窒素の挙動について検討した。さらに、賦活により得られた各種トドマツ活性炭の電気二重層キャパシタ電極の充放電容量を調べた。

2. 研究の目的

本研究では、窒素ドーブ多孔質活性炭を利用し、CO₂ 吸蔵材としてリサイクル可能な電気二重層キャパシタ (EDLC) を実現する炭素材料の開発を目指した。木質バイオマスに窒素をドーブし、炭素原子の活性化と「オニオン状炭素」の導入後に薬剤賦活を行うことで高次階層化が生じ、マクロ孔～マイクロ孔～ウルトラマイクロ孔が連続的に繋がった高機能多孔質活性炭を生成できる。これにより、EDLC と CO₂ 吸着の両面においてブレイクスルーが可能な高機能多孔質活性炭を実現可能である。すなわち、EDLC 電極として使用後、CO₂ 吸蔵材としてリサイクルし大気中の CO₂ を吸蔵可能な木質系バイオマス材料を実現することを目的とした。

本研究では、木質熱処理物の有効利用を目指した新たな機能付与に向け、アンモニアを吸着した木質熱処理物を賦活して得られた活性炭の用途開発を行った。アンモニアを吸着した木質熱処理物の化学的性質の把握するために、トドマツ材熱処理物のアンモニアとの反応性ととも、得られた生成物の賦活処理に伴う化学組成変化、特にアンモニアとの反応により結合した窒素の挙動について検討した。エチルアミンについても同

様に検討した。さらに、賦活により得られたトドマツ活性炭の特性解明を行った。最後に、賦活を行った各種木質熱処理物の充放電容量を求め、EDLC 電極への応用可能性を示すことを研究の目的とした。

3. 研究の方法

3. 1 トドマツ材熱処理物の調製

原料のトドマツ材木粉を循環式オープンにて空気雰囲気下 350℃で熱処理し、熱処理物を得た。

3. 2 気相処理

アンモニア、エチルアミンを吸着させたトドマツ材熱処理物を調製した。アンモニア、エチルアミンをそれぞれガラス容器に入れ、蒸気の発生を確認後、トドマツ材熱処理物を入れた。35℃、7 日間保持した後、濾別、水洗、乾燥（105℃）し、アンモニア処理物、エチルアミン処理物を得た。

3. 3 賦活処理

プログラム管状電気炉 TMF-300N(アズワン株式会社)を使用し、室温～800℃（窒素気流下 50ml/min）、昇温速度 21～23℃/min の条件で加熱後、次の条件でガス賦活を行った：
CO₂ 賦活：800℃, 30 分保持（CO₂ 気流下 50ml/min）、賦活後自然放冷（窒素気流下 50ml/min）
水蒸気賦活：800℃, 5 分保持（水蒸気通気）、800℃, 25 分保持（窒素気流下 50ml/min）

賦活後自然放冷（窒素気流下 50ml/min）

3. 4 元素分析

柳本 CHN コーダーMT-5 を用いて測定した。酸素含有量は差分により算出した。

3. 5 FT-IR

日本分光 FT/IR-4200 を用い、Kbr 錠剤法によりスペクトルを測定した。

3. 6 細孔特性

供試材料を 200℃で 2 時間脱気処理を行ったのち、測定装置(ASAP2020) を用い 0℃における CO₂ 吸脱着等温線を得た。Antonpar 社の解析ソフトウェア Versawin を用い、吸着等温線から比表面積、細孔径容積および細孔径分布を計算した。

3. 7 充放電測定

炭素化物、アセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレンを質量比 8.0 : 1.0 : 1.0 の割合で混合してペレット状電極材料を作製し、Pt 集電体に貼り付けて作用極を作製した。参照極に Ag/AgCl 電極を、対極に Pt コイル電極を、電解液に 1M H₂SO₄水溶液を用いて 3 極式セルを作製した。作動電圧 0～1.0 V、電流密度 20, 50, 100, 200 mA/g で定電流充放電測定を行い、充放電曲線から放電容量と容量保持率を算出した

4. 研究成果

4.1. 賦活処理前後のトドマツ材熱処理物及びそのアンモニア処理物、エチルアミン処理物の化学組成

トドマツ材熱処理物と、アンモニア、エチルアミンの反応は、元素分析及び FT-IR スペクトル変化により確認された。賦活処理に伴う重量減少率は、CO₂ 賦活で 42～46%、水蒸気賦活で、53～59%となった。賦活処理前後のトドマツ材熱処理物及びそのアンモニア処理物、エチルアミン処理物の化学組成を調べた。アンモニア処理物では賦活前 7.9%に対し、5%以上、エチルアミン処理物では賦活前 6.4%に対し、3%以上の窒素が残存した。トドマツ材熱処理物表面の官能基とアンモニア、エチルアミンとの化学反応による結合は強固であり、800℃での熱処理、賦活処理でも維持されたと考えられた。

木質熱処理物の気相処理により、効果的にアンモニア、エチルアミン吸着が可能であるとともに、800℃での賦活処理後も、多量の窒素を保持できることが明らかとなった。吸着等への利用のほか、細孔への最適化ができれば、窒素ドープ技術としての有効性も期待される。

4.2. トドマツ材熱処理物及びアンモニア処理物、エチルアミン処理物の特性

各種活性炭の 0℃における CO₂ 吸着等温線、およびこの吸着等温線を解析したところ、水蒸気賦活を行ったトドマツ材熱処理物の表面積が最も高い値となった。水蒸気賦活 12 分保持、800℃18 分保持のトドマツ材熱処理物サンプルにおいて、電流密度を 20 mA/g, 50 mA/g, 100 mA/g, 200 mA/g に対して 518 F/g, 399 F/g, 323 F/g, および 299 F/g の高い放電容量を示した。水蒸気賦活によりマイクロ孔のピーク以外に 4nm 付近にピークが見られたことから、メソ孔の発達により電解質イオンのマイクロ孔へのアクセシビリティが向上した結果と思われる。窒素元素の導入による放電容量の向上を試みたが、4nm のメソ孔が減少し、放電容量も低下した。水蒸気による賦活条件の最適化により、高 CO₂ 吸蔵材としてリサイクル可能で優れた放電容量をもつ木質系電気二重層キャパシタ炭素電極の開発が可能であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 畑 俊充、本間千晶	4. 巻 7
2. 論文標題 CO2吸蔵材としてリサイクル可能な木質系炭素材料の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 68-69
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 無
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10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 畑 俊充, 飛松 裕基, 本間 千晶, 梶本 武志, 押田 京一, 田川 雅人 小嶋, 浩嗣
2. 発表標題 低地球軌道宇宙環境下で活用するためのリグニン炭の空隙構造解析
3. 学会等名 第18回木質炭化学会研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間 千晶, 畑 俊充
2. 発表標題 トドマツ材熱処理物のアルカリ処理に伴う化学構造変化
3. 学会等名 第18回木質炭化学会研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畑 俊充, 本間 千晶, 押田 京一
2. 発表標題 熱処理および賦活条件が木質炭素の微細空隙構造に及ぼす影響
3. 学会等名 日本木材学会第71回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畑 俊充, 本間千晶, 押田京一
2. 発表標題 急速熱分解残渣の透過電子顕微鏡による微細構造解析
3. 学会等名 第17回木質炭化学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畑 俊充, 本間千晶, 押田京一
2. 発表標題 窒素ドーブした木質熱処理物の微細空隙構造
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 畑 俊充, 本間千晶, 押田京一
2. 発表標題 窒素ドーブ処理条件が木質炭素の面間隔に及ぼす影響
3. 学会等名 第70回日本木材学会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間 千晶, 西宮 耕栄, 畑 俊充
2. 発表標題 木質ペレット由来ガス化発電副産物の性状
3. 学会等名 第19回木質炭化学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畑 俊充, 本間千晶, 西宮耕栄
2. 発表標題 木質ペレット由来ガス化残渣の賦活による活性炭の製造
3. 学会等名 第19回木質炭化学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本間 千晶, 畑 俊充
2. 発表標題 トドマツ材熱処理物のアンモニアとの反応性 -賦活処理に伴う化学組成変化
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畑 俊充; 本間 千晶
2. 発表標題 アンモニア吸着トドマツ熱処理物からの活性炭の製造と特性
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

〔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 分 担 者	本間 千晶 (HONMA SENNSHO) (70446334)	地方独立行政法人北海道立総合研究機構・森林研究本部 林産試験場・主任主査 (80122)	

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