

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15089

研究課題名（和文）バイオマス炭素化機構の解明によるカーボンの結晶性制御とエネルギーデバイスへの応用

研究課題名（英文）Elucidation of biomass carbonization mechanism for crystalline control and application for energy devices

研究代表者

中野 知佑（NAKANO, Chiyu）

岡山大学・自然生命科学研究支援センター・サイテック・コーディネーター（特任）

研究者番号：20845458

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、触媒金属（鉄）と木質バイオマスとの相互作用を明らかにし、バイオマスから結晶性を自在に制御したカーボンの合成法確立を企図した。鉄と木質バイオマスがどのように相互作用するのかを検討するため、触媒担持後、結晶性カーボン生成前・生成直後・十分に生成後のそれぞれの段階でXPS、XAFS解析により金属の価数、配位環境を調べた。その結果、触媒が熱処理中にゼロ価に変化すること、カーボン生成時における触媒の価数・結合状態の推移等を明らかにし、ミクロ視点のカーボン生成機構を明らかにした。合成したカーボンは市販黒鉛と近い値の充電容量を示し、電池負極材料として市販黒鉛を代替しうるポテンシャルを有している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素材料は、軽量・高強度かつ半永久的に安定であり、高い導電性・熱伝導性等の優れた物性を有することから、金属を代替する材料として有望である。本研究は、学術的には結晶性カーボンの生成機構に関する科学的知見が得られたことで、これまで経験に頼っていたバイオマスの炭素化を科学的に理解できるようになったといえる。また、木質バイオマスから市販黒鉛と同程度の性能を持つ結晶性炭素材料の合成に見通しが得られた。これは、木質バイオマスの新規用途開拓へとつながり、例えば伐採されても放置されていた間伐材の利用促進が期待される。即ち、炭素材料を用いる二次、三次産業のみならず、一次産業への波及効果も多いに期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, carried out to clarified the interaction between the catalytic metal (i.e. Fe) and woody biomass. In order to examine how Fe and biomass interact, metal valences and arrangements had investigated by XPS and XAFS analysis. It were carried out at each stage below; after catalyst support, before crystalline carbon formation, immediately after formation, and after sufficient formation.

As a results, it clarified that the catalyst changes from oxide to zero valence during heat treatment, and suggested the changes state in valence and bonding state of the catalyst during carbon formation. Furthermore, it clarified the formation mechanism of crystalline carbon from a microscopic point of view from consideration of various factors i.e. XAFS, IR spectra and so on. The synthesized carbon shows a charge capacity close to that of commercial graphite, and it has the potential to replace commercial graphite as a battery negative electrode materials.

研究分野：材料化学

キーワード：木質バイオマス 金属触媒 炭素化 結晶性カーボン メカニズム

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

微細構造を有するナノカーボンは、軽量・高強度かつ半永久的に安定であることに加え、高い導電性・熱伝導性等の優れた物性を有する。さらに、炭素は地球上に豊富に存在するため資源枯渇のリスクも低く、金属を代替する材料として盛んに研究が行われている。

木質バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどから構成され、これらは炭素含有割合が約 50%と高く有用な炭素源となる可能性を秘めている。また、これらの炭素は光合成で大気中の CO<sub>2</sub> を吸収して留めたもので、これをカーボン材料に転換すると炭素を完全に固定化でき、従来のカーボンニュートラルを超えたカーボンマイナスの実現に近づくといえる。

これまでの研究で、木質バイオマスを触媒なしで加熱すると非結晶性（アモルファス）カーボンができる<sup>1)</sup>が、金属触媒が存在すると結晶性カーボン（黒鉛）が生じることがわかっている<sup>2)</sup>。また、加熱温度や昇温条件によって黒鉛とアモルファスカーボンの割合が変化する現象も見出している。さらに、申請者は、金属触媒が存在していてもセルロースを原料にすると黒鉛が得られるが、リグニンの場合はアモルファスカーボンが得られることを予備的に見出している。この理由は、リグニンがセルロースと比較して複雑かつ嵩高い三次元構造を有し、かつ金属触媒が配位する酸素官能基が少ないためだと申請者は考えている。さらに、興味深いことに木材を原料にして合成した黒鉛は、木材の構成成分であるセルロースを原料にした場合より結晶性が高い。これは即ち、木質バイオマスと触媒との相互作用（金属の配位環境、価数など）が、炭素化過程において重要であることを示唆しているが、一方で天然リグニン（バイオマス中に存在するリグニン）の分子構造等の存在状態は現在もはっきりとしていない<sup>3)</sup>。よって、結晶性カーボンおよびアモルファスカーボンの作り分けは経験に頼るしかないのが現状であり、木材の炭素化過程の分子・原子レベルでの解明はほとんど進んでいない。

### 2. 研究の目的

木質バイオマス（木材）を炭素化するに際して、カーボンの結晶化メカニズムを明らかにすることで、得られるカーボンの結晶性を自在に制御できるようにする。これにより、現在は石油由来の原料により作製されている人造黒鉛（結晶性カーボン）、およびカーボンブラック（アモルファスカーボン）をバイオマス資源から製造可能とする。また、合成するカーボンの粒子サイズを自在に制御できるようにし、導電性、熱伝導性等の優れた物性が期待できるナノカーボンを製造可能とする。

さらに、ナノカーボンの特性評価として、電池材料、キャパシター材料として評価する。とりわけ、黒鉛（結晶性カーボン）は電池材料（バッテリー用負極材料）として利用され、今後は需要増加が見込まれている<sup>4)</sup>ほか、近年着目されているグラフェン（二次元ナノカーボン）の原料となる。グラフェンは電池電極、キャパシター材料等の他に機能性ゴム、潤滑剤、浸透膜、燃料電池触媒など様々な分野への利用が期待されており拡張性、創造性が高い。したがって、木質バイオマスから結晶性を制御したナノカーボンを合成する意義は極めて大きい。

### 3. 研究の方法

触媒金属 (Fe) が木質バイオマスとどのように相互作用・反応するのか明らかにする。併せて、バイオマス（出発原料）の分子構造の違いによる金属との相互作用への影響を明らかにする。また、カーボンの特性評価として、電池材料、キャパシター材料としての性能を評価する。木質バイオマスの炭素化は、金属触媒の含浸、乾燥、熱処理のプロセスを経る。それぞれの過程で金属の構造解析を行い、価数、配位環境等を確認する。具体的方法を以下に示す。

#### (1) 金属とバイオマスの相互作用

木質バイオマスに対して、硝酸鉄(III)九水和物を用いて触媒 (Fe) を担持した。金属触媒 (3mass%-Fe) を担持した木質バイオマスを、窒素雰囲気下 200°C ~ 700°C（保持時間 0~120 min）加熱処理して炭素化した。各条件において炭素化した試料に対して、以下に示す検討を行った。

##### ①金属の価数：

X線光電子分光スペクトル (XPS) 分析を行った。また、XPS は表面敏感なため、木材内部に含浸している金属を分析するために表面をアルゴンスパッタで削りながら深さ分析を行った。さらに、放射光施設 SPring-8 で X線吸収微細構造 (XANES) 解析を行い、金属の平均価数を評価した。この2通りの分析により、温度を変えた場合（金属は錯体~粒子状態に変化）に価数がどのように変化するか総合的に判断した。

##### ②金属の配位環境：

放射光施設 SPring-8 の高輝度 X線を用いて広域 X線吸収微細構造 (EXAFS) 解析を行い、金属の配位環境（近傍の官能基）を解析した。また、EXAFS 解析により金属-金属結合の形成の有無を確認した。さらに、XPS 分析、赤外吸収分光分析 (IR 分析) 結果と総合して、金属と木質バイオマスの結合状態を検討した。

③出発原料の分子構造：

セルロース混在下で、フェノール類とホルムアルデヒドを重合し、分子レベルで混合したセルロース-フェノール樹脂複合体を合成した。同様に、置換基の異なるポリマー 2 種類でセルロース-フェノール樹脂複合体を合成し、これらを疑似的な木質バイオマスとして触媒金属を担持し、同様に炭素化した。得られたカーボンの結晶性を比較し、出発原料の分子構造の違いによる金属-バイオマスの相互作用を検討した。

(2) バイオマス由来カーボンの特性評価

④電池負極材料特性：

結晶性を制御したバイオマス由来カーボンを用いて負極ハーフセルを調製し、充放電特性を評価してリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタの特性評価やサイクル試験を行った。

4. 研究成果

(1) 金属とバイオマスの相互作用；メカニズムの検討

①金属の価数および配位環境

触媒金属を担持した木質バイオマスを 700°C で所定時間加熱することで、黒鉛(002)の結晶成長のほか、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> およびゼロ価の鉄(α-Fe)の生成を粉末 X 線回折法 (XRD 分析) により確認した (図 1)。また、Ar スパッタを組み合わせた深さ方向の X 線光電子分析 (XPS 分析) により、α-Fe はカーボン表面よりもむしろ内部に存在することが確認され、さらに酸化鉄種が混在していることが確認された (図 2)。併せて、カーボンの結晶性が上がるにつれてゼロ価の鉄の割合が向上した。これは即ち、結晶性カーボンの生成においてゼロ価の鉄が重要であることを示唆した。Fe-C 系においては、Fe に対して炭素の侵入型固溶体および鉄カーバイドを形成し、その後相変態に伴い黒鉛を放出し、さらにカーバイドの分解に伴い黒鉛が生成する。よって、本実験系における結晶性カーボンの生成メカニズムは、侵入型固溶体からの黒鉛放出および鉄カーバイドの分解に伴う黒鉛生成によると考えられた。しかし、鉄種の担持から黒鉛生成までの価数および結合状態は依然として不明であった。そこで、放射光施設 SPring-8 において X 線吸収微細構造分析 (XAFS 分析) を行い、金属触媒の価数および配位環境を検討した。X 線吸収端構造解析 (XANES) では、加熱保持時間が長くなるに伴い、鉄種の価数が酸化鉄 (Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) から α-Fe (0) に近づく様子が確認された (図 3)。また、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析にお

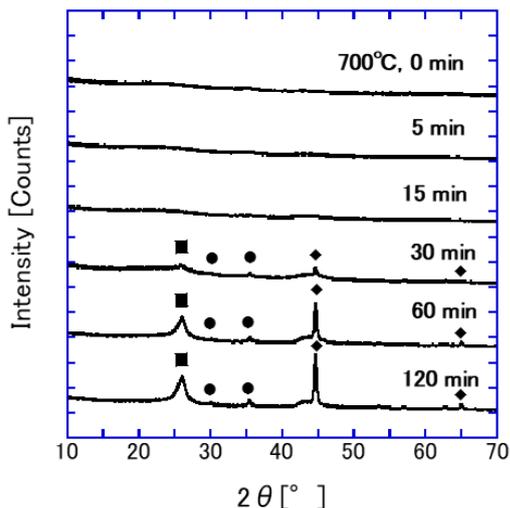


図 1 鉄担持バイオマスの熱処理による影響

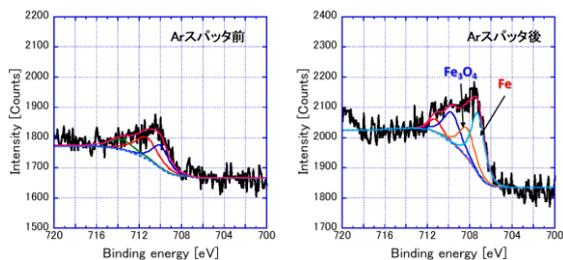


図 2 触媒-バイオマス相互作用の検討 (XPS)

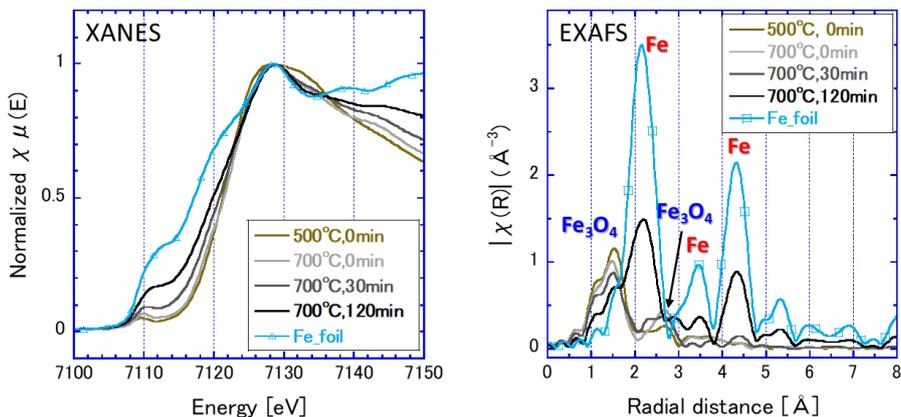


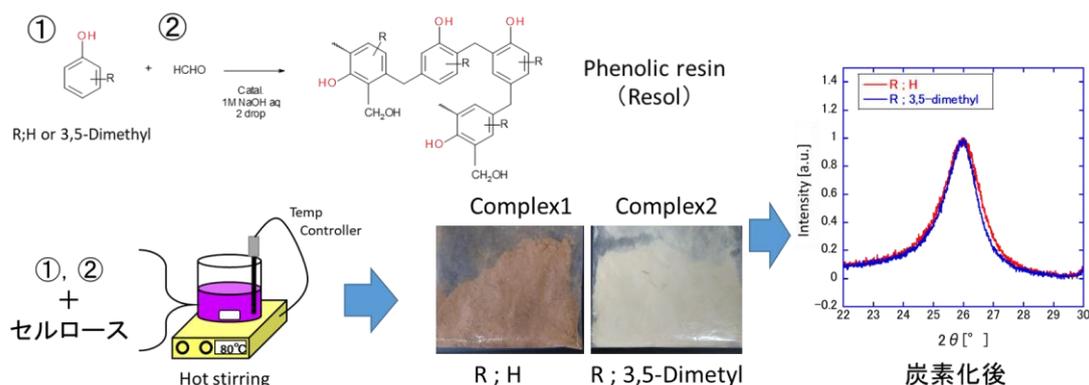
図 3 触媒-バイオマス相互作用の検討 (XAFS)

いて Fe-O (1.5 Å) のピーク強度がはっきりと確認され (図 3), さらに IR スペクトル分析の結果と総合して, 鉄種は木質バイオマスと酸素官能基を介して結合していることが示唆された。また, 700 °C 加熱後も Fe-O 結合が保持されたことを示唆した。さらに, 結晶性カーボン生成前は Fe-Fe 結合 (2.6Å) のピークが弱く, 相対的に Fe-O 結合 (1.5Å) が多い状態にあり, XPS 分析の結果と総合して, 加熱中も酸素官能基を介した Biomass\_C-O-Fe 結合が保持されたまま推移したと考えられる。また, Fe-Fe (2.2 Å) 結合のピークは保持時間 0 min, 30 min 時点では確認されないことから, 加熱中の Fe シンタリングが抑制され, Fe ナノ粒子として高分散状態で保持されたことで結晶性カーボンが Fe ナノ粒子周囲に生成され, その結果としてナノカーボンが生成したと考えられる。一方, 比較として FeCl<sub>3</sub> を用いて鉄種を担持した木質バイオマスは, ナノカーボンが生成しなかった。これは, 加熱時間が短い場合でもゼロ値の鉄の生成が確認され (XAFS, STEM), 急速なシンタリングが生じて大サイズの Fe 凝集体を形成したためと考えられる。

## ② 出発原料の分子構造による影響

レゾール型フェノール樹脂は, 木質バイオマス中に存在するリグニンと類似した分子構造を有する。そこで, フェノール類 (フェノール, 3,5-ジメチルフェノール) とホルムアルデヒドを  $\alpha$ -セルロース混在下で塩基触媒を用いて重合し,  $\alpha$ -セルロースと 25 mass% フェノール樹脂を分子レベルで混合した  $\alpha$ -セルロース-フェノール樹脂複合体を合成した (Scheme 1)。置換基の異なる 2 種類のセルロース-フェノール樹脂複合体 (それぞれ, Complex 1, Complex 2) を, 疑似的な木質バイオマスとして同様の操作で触媒金属の担持と炭素化を行い, カーボンの結晶性を比較して出発原料の分子構造の違いによる金属-バイオマスの相互作用を検討した。

各複合体は, 鉄種の担持前後の IR 差スペクトルを測定することで, バイオマスと同様に Fe 種 (硝酸鉄) は水素結合, カルボニル形成等によって担持されていることが確認され, 主にセルロースに対して担持されることが示唆された。また, Complex 1 (フェノールにより合成) は, 木質バイオマスと類似した IR スペクトルを示し, 木質バイオマスにより合成された結晶性カーボンと同等の結晶性を示した一方で, Complex 2 (3,5-ジメチルフェノールにより合成) は, よりシャープな回折パターンを示し結晶性が高いことを示唆した (Scheme 1)。これは, 結晶性カーボン生成には芳香環に置換基を有するリグニンが有利であることを示しており, 木質バイオマスに対して, リグニン分の改質処理を行うことで芳香環, 縮合環部位に対してメチル基などの置換基を付加することで, より結晶性の高いカーボンを生成し得ることが示唆された。



Scheme 1 疑似バイオマスの調整; セルロース-フェノール樹脂複合体の合成

## (2) バイオマス由来カーボンの特性評価

### ③ エネルギーデバイス特性:

結晶性を低~中程度に制御したバイオマス由来カーボンを用いて負極ハーフセルを調製し, 充放電特性を測定してリチウムイオン電池としての特性評価を行った。その結果, バイオマス由来カーボンの結晶性が低い状態では 200 mAh/g 以下の低い充電容量を示したのに対して, 結晶性を中程度に高めることで充電容量は 280~296 mAh/g に向上し, 黒鉛の充電容量 (300~350mAh/g) と非常に近い値を示した。本研究で得られるバイオマス由来結晶性カーボンは, マイクロ波加熱, 3000°C加熱等の付帯処理を行うことで市販黒鉛と同程度に結晶性を高めることができ, それらを用いることで市販黒鉛と同等の充電容量 (リチウムイオン電池負極材料としての特性) を示すと予想される。これは即ち, バイオマスを出発原料として合成された結晶性カーボンは, 市販黒鉛を代替するポテンシャルを有しており, 今後, エネルギーデバイスへの適用に留まらず, バイオマスの利用促進による SDGs の達成を含む CO<sub>2</sub> 削減に向けた取り組みへ大いに貢献するだろう。

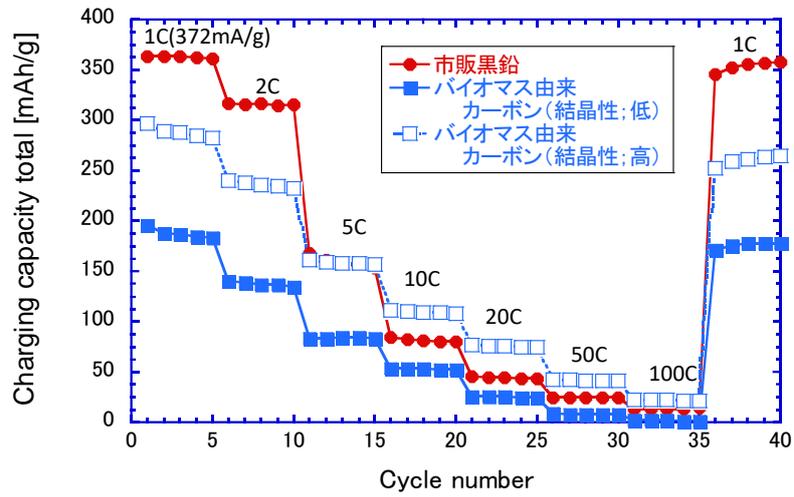


図4 バイオマス由来カーボンのリチウムイオン電池負極材料としての評価；結晶性の違いに伴う充放電特性への影響

引用文献

- 1) P.H.Brunner, P.V.Roberts, *Carbon*, **18**, (1980) 217.
- 2) Y. Kodama, T. Suzuki, T.J. Konno et al., *Carbon*, **50**, (2012) 3486.
- 3) T. Takano, *Journal of network polymer*, **31**, (2010) 213.
- 4) JOGMEC, "Electric Vehicles Warm Up Ties Between Japan and Africa", African Mining Indaba 2018

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 中野知佑, 仁科勇太	4. 巻 5
2. 論文標題 持続可能社会の構築に貢献する木質バイオマスを原料としたカーボン材料の合成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 p.89, p.91
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
---------------------------	-----------------------	----

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