

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410253

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文) Pore size control by selective elution of plant tissue and development of electrode of electrochemical capacitor by using flame retardant effect

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：過酢酸法により竹からリグニンを選択的に溶出させて、組織構造を保持したままで脱リグニンできることを確認した。その脱リグニンした竹粉末に、セルロースに対して難燃効果を有するリン酸グアニジン添加物を添加して加熱炭素化を行うと、得られる炭素材料に窒素とリンを添加できることを見出した。その炭素材料に二酸化炭素賦活を行うと約2000m²g⁻¹の活性炭が得られ、高い静電容量を有した。

研究成果の概要(英文)：It was confirmed that peracetic acid method is effective for removing lignin from bamboo with keeping the plant structure. The delignified bamboo added guanidine phosphate, which is flame retardant for cellulose, was carbonized. The obtained carbon material contained N and P. When the carbon material was activated by CO₂, the obtained activated carbon had about 2000 m² g⁻¹ of BET specific surface area and had high capacitance value.

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 炭素材料 竹 活性炭 難燃効果 脱リグニン

1. 研究開始当初の背景

電気二重層キャパシタは、電解液と電極の界面で生じる電気二重層を利用する蓄電デバイスであり、現在は省エネルギー関連の技術として高性能化を目指した研究が行われている[1]。しかし、特にリチウムイオン電池と比較した場合に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。一方、低環境負荷の観点からバイオマスからの高性能材料の製造が望ましく、現在様々な研究開発が行われている[11]が、性能、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。

申請者は今までに、セルロース(またはデンプン)にリン酸グアニジンを追加して加熱すると熱分解温度が減少すること、また加熱後に得られる炭素材料の収率が增大することを見出した。さらに、得られた炭素材料にはリン酸グアニジン由来の窒素が含まれ、1 M H₂SO₄水溶液を電解液とした場合、静電容量が増大することを見出している。また、球状セルロースビーズにリン酸グアニジンを追加して加熱・賦活処理して作製した炭素材料の細孔分布や静電容量の実験データから解析を行った。その結果、低電流密度の充放電条件では、細孔径が1 nm以下の細孔では単位面積当たりの静電容量が大きいことを確認した。なお、竹を過酸化水素水と酢酸の混液で処理した後にリン酸グアニジンを追加して加熱・賦活処理を行うと2000 m² g⁻¹以上の表面積を有する活性炭を作製できることも既に見出している。しかしながら、プロセスが多段階なので、その発現メカニズムの詳細については明らかになっていないことが多く、細孔構造のあるべき姿の確証や製造プロセス上の多くのパラメータの最適化も得られていないという問題点を有している。

そこで上記の問題を解決するために、竹の微細構造を保持しつつリグニンを除去し、三次元に制御されたウルトラマイクロ細孔及びメソ細孔分布を共存させる構造を有する、天然多糖類材料を創製、それに難燃効果を有する化合物を含浸させて加熱処理することで、収率を向上させつつ高性能な電極材料を安価に製造するプロセスを確立することを目的とする。

[1] E. Frackowiak, Q. Abbas, F. Beguin, Journal of Energy Chemistry, 22 (2013) 226-240.

[11] P. Kalyani, A. Anitha, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 4034-4045.

2. 研究の目的

本研究では、近年、省エネルギー関連技術において低環境負荷の市場要望より切望されている、植物由来の電気化学キャパシタ用電極材料の開発とその製造プロセスを確立することを目的とする。まず、植物由来の組織形状を保持したままリグニンを選択的に

溶出させ、制御された構造と分布を示すスーパーマイクロ細孔(径1nm以下)およびメソ細孔構造(径2-50nm)を有する天然多糖類高分子材料を創製する。次にその材料に窒素及びリンを含有する難燃効果剤を添加して加熱炭素化し、さらに賦活処理をすることで、高比表面積を有する電気化学キャパシタ材料の製造プロセスを開発する。この材料を用いて電極を作製し、性能を評価する。以上のプロセスを最適化し、高性能な電気化学キャパシタ電極材料を得ると共にその発現メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、高性能な電気化学キャパシタ電極材料を得ることを第一の目標とし、そのうえでその発現メカニズムを明らかにする。

1) 竹の微細構造を保持したままリグニンを除去する条件の確立

2) 得られた前駆体組成と構造の分析

3) 前駆体の炭素化条件の最適化とキャパシタ用電極材料としての評価

の3段階のプロセスを順次行う。また、各段階において評価分析を行い、各プロセスの条件と結果の考察を行い基本となるプロセスを確定する。

4. 研究成果

酢酸と過酸化水素水の混合溶液に竹粉末を攪拌して、竹からリグニンを選択的に溶出させて且つ植物の組織構造を保持できるリグニンを選択的に除去する条件を探索した。攪拌時間が長すぎる場合には、植物の組織構造を保持できずに崩れてしまうことがわかった。攪拌を約80 × 4-8 h保持することにより、リグニンを溶出させて且つ組織構造を保持できるを確認した。

その脱リグニンした竹粉末に、セルロースに対して難燃効果を有するリン酸グアニジンを追加して加熱炭素化して二酸化炭素賦活を行った。加熱炭素化後の試料のSEM像を比較試料と併せてFig.1に示す。

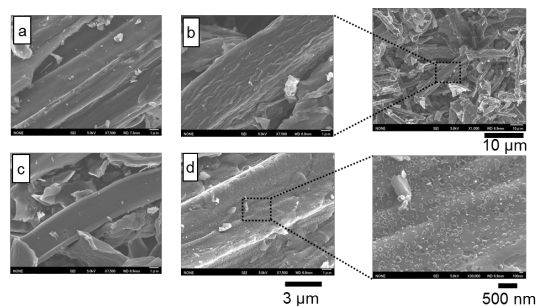


Fig. 1 SEM images of the samples after the heat treatment at 800 degree C (N₂ flow for 1h, and then CO₂ flow for 3h.). (a), after delignification, no guanidine phosphate; (b), after delignification, guanidine phosphate (9 wt.%); (c), after delignification, guanidine phosphate (50 wt.%); (d), No delignification, guanidine phosphate (9 wt.%).

脱リグニン処理を行い加熱処理を行っても竹の植物としての組織構造を保持していることが確認できる。脱リグニン処理を行って

いない試料の表面には、加熱処理時に軟化したリグニンが由来と考えられる、多数の凹凸が確認される。リン酸グアニジン添加しても組織構造を有しており、リン酸グアニジンの添加が構造を破壊することはないことが確認できる。

収率と BET 比表面積の測定結果を Fig.2 に示す。

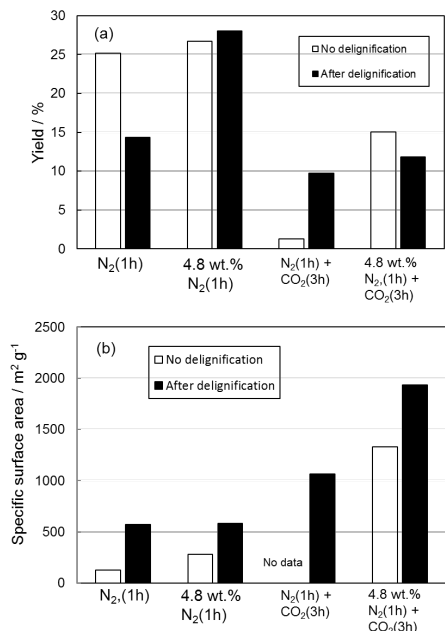


Fig. 2 Yields and specific surface areas of the samples after the heat treatment at 800 degree C. (a), yield; (b), specific surface area. *Yield is (Weight after heat treatment)/(Weight before heat treatment) × 100 **4.8 wt.% is the amount of added guanidine phosphate

未処理の竹の場合、リン酸グアニジン添加することにより、二酸化炭素賦活時の収率が大きく増大することが確認できた。脱リグニン処理した竹の場合、加熱炭素化時の収率が大きく増大し、二酸化炭素賦活時の収率も少し増大することが確認できた。比表面積は脱リグニン処理を行うことで、加熱炭素化後も二酸化炭素賦活後も大きく増大することがわかった。さらに、リン酸グアニジン添加した場合、二酸化炭素賦活後の比表面積が大きく増大することがわかった。

リン酸グアニジン添加量と比表面積の関係を Fig.3 に示す。

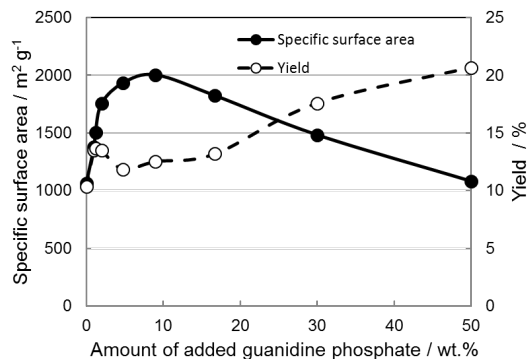


Fig. 3 The amount of the added guanidine phosphate dependence of yield and specific surface area. *The yield is (Weight after activation)/(Weight after delignification).

脱リグニン処理を行った後にリン酸グアニジン 9 wt.% 添加した試料で、約 2000 m²g⁻¹ の BET 比表面積が得られた。この比表面積の大きさは、竹に対してガス賦活を行っても得ることは難しい値である。したがって、本研究の方法が竹から大きな比表面積の活性炭を作製する方法として有効であることを示すことができた。

XPS 測定の結果を Fig.4 に示す。

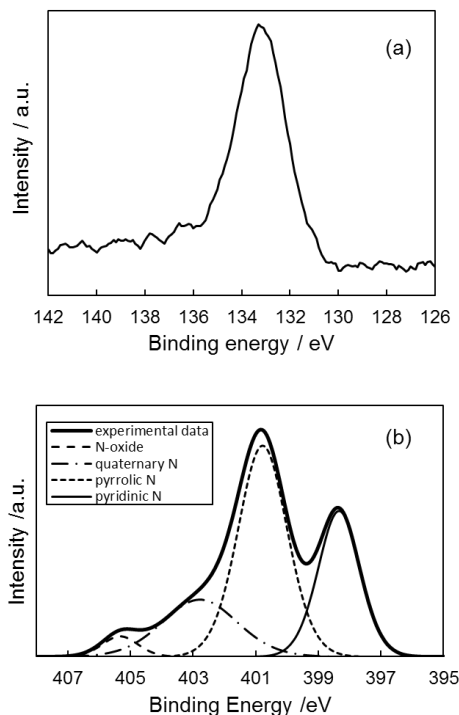


Fig. 4 XPS spectra for the sample of 4.8 wt.%. (a), P 2p; (b), N 1s.

脱リグニン処理を行いリン酸グアニジン添加して加熱炭素化を行った試料には窒素とリンが添加されることを確認した。

1 M 硫酸水溶液で三極セルにて測定した静電容量の値を Fig.5 に示す。未処理の竹粉末に対して、800 × 1 h で加熱炭素化を行い引き続き二酸化炭素賦活を 3 h 行うと静電容量の測定ができない程度に収率が非常に小さい (Fig. 2 を参照)。しかし、脱リグニン処理を行うことにより、二酸化炭素賦活後も測定可能な量の試料が得られた。脱リグニン処理を行った竹粉末に、リン酸グアニジン添加しないで加熱炭素化してから二酸化炭素賦活した試料の静電容量は、電流密度の増大に伴い大きく減少することがわかる。一方、脱リグニン処理を行った竹粉末に、リン酸グアニジン添加して加熱炭素化を行った後に二酸化炭素賦活した試料の静電容量は、リン酸グアニジン添加していない試料と比較して大きな静電容量を有することが確認できる。特に大きな電流密度の領域でリン酸グアニジンの添加により静電容量が大きく増大した。リン酸グアニジン 9 wt.% 添加したときに最も大きな静電容量を得られた。

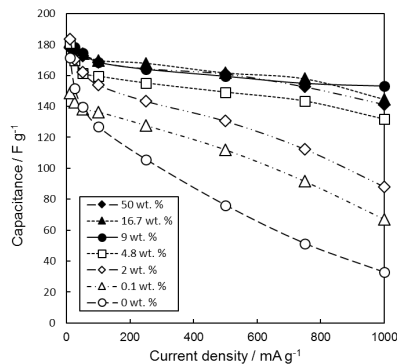


Fig. 5 The capacitance values for the samples added with guanine phosphate at 0-50 wt.%.

heating temperature: 800 degrees C
 heating time under flowing N₂: 1 hour
 heating time under flowing CO₂: 3 hours

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

T. Tsubota, D. Nagata, S. Kamimura, T. Ohno, Partial Delignification as Pretreatment for Nanoporous Carbon Material from Biomass, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17, 815-820 (2017)、査読有

T. Tsubota, T. Yamaguchi, N. Murakami, T. Ohno, Attempt to prepare porous carbon from lignin framework in bamboo as an electrode of electric double layer capacitor, *Wood Carbonization Research*, 12, 44-51 (2016)、査読有

T. Tsubota, M. Morita, S. Kamimura, T. Ohno, New approach for synthesis of activated carbon from bamboo, *Journal of Porous Materials*, 23, 349-355 (2016)、査読有

T. Tsubota, Y. Maguchi, S. Kamimura, T. Ohno, T. Yasuoka, H. Nishida, Catalytic Graphitization for Preparation of Porous Carbon Material Derived from Bamboo Precursor and Performance as Electrode of Electrical Double-Layer Capacitor, *Journal of Electronic Materials*, 44, 4933-4939 (2015)、査読有

T. Tsubota, K. Kuratsu, N. Murakami, T. Ohno, Attempt of Deposition of Ag-Doped Amorphous Carbon Film by Ag-Cathode DC Plasma with CH₄ Flow, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 4619-4631 (2015)、査読有

T. Tsubota, H. Matsuo, N. Murakami, T. Ohno, H. Yajima, Synthesis of nanofibrous carbon with herringbone structure on Ni-supported SiC

particles using hot CVD apparatus, *Diamond and Related Materials*, 48, 104-109 (2014)、査読有

T. Tsubota, S. Kobayashi, N. Murakami, T. Ohno, Improvement of Thermoelectric Performance for Sb-Doped SnO₂ Ceramics Material by Addition of Cu as Sintering Additive, *Journal of Electronic Materials*, 43, 3567-3573 (2014)、査読有

T. Tsubota, D. Nagata, N. Murakami, T. Ohno, Spherical activated carbon derived from spherical cellulose and its performance as EDLC electrode, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40950 (2014)、査読有

T. Tsubota, M. Morita, N. Murakami, T. Ohno, Performance of carbon material derived from starch mixed with flame retardant as electrochemical capacitor, *Journal of Powder Sources*, 267, 635-640 (2014)、査読有

[学会発表](計 14 件)

坪田敏樹、石本航太郎、熊谷聡、林信行、竹のカスケード利用によるキシロオリゴ糖の製造と電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の開発、第12回バイオマス科学会議、2017年1月18-19日、東京大学(東京都文京区)

鳥越悠太郎、坪田敏樹、メソ細孔を有する竹由来炭素材料の調製と電気二重層キャパシタへの応用、表面技術協会第135回講演大会、2017年3月9-10日、東洋大学(埼玉県川越市)

坪田敏樹、難燃剤を添加した多糖類由来活性炭の作製と電気二重層キャパシタ電極への応用、繊維学会西部支部講演会(招待講演)2016年1月14日、熊本県産業技術センター(熊本県熊本市)

坪田敏樹、間口雄太、植松将慶、活性炭電極を利用したCapacitive Deionizationによる脱イオン特性、第42回炭素材料学会、2015年12月2-4日、関西大学(大阪府吹田市)

坪田敏樹、永田大介、熊谷聡、リグニン濃度がモウソウチク炭の性質に及ぼす影響、第14回木質炭化学会、2016年6月9-10日、明星大学(東京都日野市)

坪田敏樹、渡辺裕太、熊谷聡、竹由来活性炭の作製と電気二重層キャパシタ電極材料への応用、日本エネルギー学界西部支部第一回学生若手研究発表会、2016年11月23日、福岡大学(福岡県福岡市)

鳥越悠太郎、坪田敏樹、硫酸銅添加による竹を原料としたメソ細孔を有する多孔質炭素材料の作製、日本エネルギー学界西部支部第一回学生若手研究発表会、2016年11月23日、福岡大学(福岡県福岡市)

塘永翔、坪田敏樹、上村直、横野照尚、
電気二重層キャパシタ用電極としてのデ
ンブロン由来炭素材料に対するメソポーラ
スシリカ及びリン酸グアニジンの添加効
果、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3
月 26-28 日、日本大学(千葉県船橋市)
永田大介、坪田敏樹、熊谷聡、クラ
ンリグニンの酸化硬化による植物の組織
構造を利用した多孔質炭素材料の作製、
第 13 回木質炭化学会、2015 年 6 月 4-5
日、旭川地場産業振興センター(北海道旭
川市)
井高智仁、熊谷聡、坪田敏樹、加圧熱水
処理したモウソウチクの加熱炭素化と作
製した炭素材料の電気二重層キャパシタ
電極への応用、第 13 回木質炭化学会、
2015 年 6 月 4-5 日、旭川地場産業振興セ
ンター(北海道旭川市)
坪田敏樹、新しい繊維系活性炭の調製と
電気二重層キャパシタ電極としての特性、
活性炭技術研究会第 156 回講演会(招待
講演)2015 年 11 月 4 日、大阪市立工業
研究所(大阪府大阪市)
森田雅紀、坪田敏樹、村上直也、横野照
尚、脱リグニン竹由来の活性炭における
リン酸グアニジン添加の効果と電気二重
層キャパシタ電極としての物性評価、第
41 回炭素材料学会、2014 年 12 月 8-10 日、
大野城まどかぴあ(福岡県大野城市)
永田大介、坪田敏樹、村上直也、横野照
尚、リン酸グアニジン添加と CO2 賦活を
組み合わせた球状活性炭の合成と電気二重
層キャパシタ電極への応用、第 51 回化学
関連支部合同九州大会、2014 年 6 月 28
日、北九州国際会議場(福岡県北九州市)
間口雄太、坪田敏樹、村上直也、横野照
尚、過熱水蒸気処理により作製した竹短
繊維を用いた電気二重層キャパシタ用電
極材料の開発、第 51 回化学関連支部合同
九州大会、2014 年 6 月 28 日、北九州国
際会議場(福岡県北九州市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称：多孔質炭素材料の製造方法
発明者：坪田敏樹、林信行、熊谷聡、小野寺
英晴
権利者：セイコーインスツル、九州工業大学、
佐賀大学
種類：特許
番号：2017-001918
出願年月日：2017 年 1 月 10 日
国内外の別：国内

名称：グラフェン層積層ダイヤモンド
発明者：坪田敏樹、中尾基

権利者：九州工業大学
種類：特許
番号：2015-101455
出願年月日：2015 年 5 月 19 日
国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

横野 照尚 (OHNO, Teruhisa)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10203887

西田 治男 (NISHIDA, Haruo)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・
教授
研究者番号：50330238

(4) 研究協力者

鶴羽 正幸 (TURUHA, Masayuki)