

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：11601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05127

研究課題名（和文）バイオマスから細孔制御されたカーボンナノファイバー蓄電デバイスのワンプロセス作製

研究課題名（英文）Preparation of porous carbon nanofibers for capacitor electrodes derived from biomass resource

研究代表者

中村 和正（Nakamura, Kazumasa）

福島大学・共生システム理工学類・准教授

研究者番号：90433870

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：環境問題と資源問題を考慮し、再生可能なバイオマス資源であるバクテリア由来のセルロースナノファイバーより、ヨウ素処理やオーガニックブレンドを用い多孔質カーボンナノファイバーを作製した。エネルギー問題を念頭に置き、このナノファイバーを蓄電デバイスへの適用の可能性も検討した。ヨウ素処理を施したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーは単味のそれと比較して、炭素化収率が激増し、ナノファイバー形態を維持していた。オーガニックブレンドとして、硫酸系界面活性剤を添加したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーは単味のそれと比較して、細孔特性が高くなり、静電容量も増加した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマス資源であるセルロースナノファイバーへの事前のヨウ素処理により高炭素化収率で組織が整ったカーボンナノファイバーを得ることができた。これは炭素繊維の工業的製法をバイオマス資源にも応用可能であることを示している。また、このセルロースナノファイバーへのオーガニックブレンドにより、安価で安全な市販の試薬の使用のみで多孔質カーボンナノファイバーが作製できた。つまり、環境負荷が高い試薬や危険な試薬を使用せずとも炭素材料へ賦活を促すことができる。これらありふれたバイオマス資源から環境に配慮しワンプロセスにて高機能なカーボンナノファイバーを作製できることは、学術的にも社会的にも有意義である。

研究成果の概要（英文）：Recently, recycling of waste biomass resources has gained importance for the promotion of a sustainable recycling-oriented society. Bacterial cellulose (BC) is a form of cellulose, having a three-dimensional network cellulose nanofiber with a diameter of ca. 50 nm and an excellent aspect ratio, which is most abundantly supplied among biomass resources on earth. In this work, carbon nanofibers were prepared from BC by iodine treatment and/or organic blend in order to apply to high-performance materials. The char yields of iodine-treated BC drastically increased compared to those of the raw BC. The iodine-treated carbon nanofibers also maintained nanofibrous textures. BC-derived carbon nanofibers with better pore properties and higher capacitance were synthesized by an only mixing surfactant-based surfactant into the precursors.

研究分野：材料工学

キーワード：構造・機能材料 カーボン材料 表面・界面物性 電池・エネルギー材料

## 1. 研究開始当初の背景

我々は資源問題に直面しており、廃棄対象ではあるが再生可能な材料を有効活用することが求められている。また、環境問題に対応するため、低環境負荷での材料開発が重要となっている。つまり、再生可能な原料を用いて簡略化された低作製プロセスにて、高機能性材料の開発が大いに期待されている。再生可能な原料として、地球上で最も多量に生産させているバイオマス資源のセルロースの利活用が望ましい。その中でも、近年世界的に着目されている資源がセルロースナノファイバーであり、バクテリアから生成されるバクテリアセルロースは結晶性も良く不純物を含まないセルロースナノファイバーである。これを熱処理することで純度の高いカーボンナノファイバーが得られる。他方、将来のエネルギー問題を考えると、安価で低作製プロセスにて高機能な蓄電デバイスの開発が重要となる。バクテリアセルロースから作製されるカーボンナノファイバーは細孔特性が必ずしも高くはないので、蓄電デバイスである電気二重層キャパシターとして適用するとき、細孔容量を制御しつつ高比表面積化を行う必要がある。炭素材料の高比表面積化の一般的な方法は賦活であるが、賦活は作製プロセスが増える上、環境に必ずしも優しくなくガスや薬品を使用するので、環境問題を考慮すると賦活を細孔制御の方法として用いるのには戸惑いを覚える。そこで着目したのが、ヨウ素処理やオーガニックブレンドである。以上より、ありふれたバイオマス資源であるセルロースナノファイバーのバクテリアセルロースを少し工夫した処理を行えば、細孔制御されたカーボンナノファイバーをワンプロセスにて作製することができ、それを高機能性キャパシターへ応用することが可能であるとの考えに至った。ありふれたバイオマス資源からワンプロセスにて細孔制御されたカーボンナノファイバーを作製し、蓄電デバイスへ適用した事例は皆無に等しいので、本研究を遂行することは学術的にも社会的にも有意義である。

## 2. 研究の目的

資源問題や環境問題に対応するため、再生可能でありふれたバイオマス資源の有効活用が重要である。また、エネルギー問題に対応するため、安価で低作製プロセスにて高機能な蓄電デバイスの開発も必要となる。近年着目されている再生可能なバイオマス資源であるバクテリア由来のセルロースナノファイバーは、廃棄対象のバイオマス資源であるが、これを熱処理してカーボンナノファイバーとすることで、蓄電デバイスである電気二重層キャパシターとしての適用が期待できる。しかしながら、電気二重層キャパシターとして使用するには、比表面積や細孔容量など細孔特性に問題がある。本研究では、資源問題、環境問題、エネルギー問題の全てを念頭に置き、安価で高機能な蓄電デバイスの開発を目指して、ありふれたバイオマス資源であるバクテリアセルロースを使用し、事前にヨウ素処理やオーガニックブレンドなどで処理することで、細孔制御されたカーボンナノファイバーをワンプロセスにて作製することを目的とした。これら作製したカーボンナノファイバーの構造解析、組織観察、細孔特性などを調査し、蓄電デバイスである電気二重層キャパシターへの応用展開を見据えた性能評価も行った。

## 3. 研究の方法

原料であるバクテリアセルロースには、フジッコ(株)製ナタデココを使用した。ブロック状のナタデココを洗浄、粉碎、吸引ろ過、乾燥させてシート状バクテリアセルロースを準備した。このバクテリアセルロースを不活性雰囲気下 600 から 1000°C で熱処理することにより、カーボンナノファイバーを作製した。バクテリアセルロースのヨウ素処理は、乾燥後のバクテリアセルロースシートに対し、真空デシケータ内にて 100°C でヨウ素蒸気に曝すことで行った。また、オーガニックブレンドは、湿潤状態のバクテリアセルロースシートに対して、硫酸系とリン酸系の 2 種類の界面活性剤を混合、分散させることで行った。それぞれのカーボンナノファイバーに対し、構造を X 線回折測定、X 線光電子分光測定、微細組織観察を走査型電子顕微鏡、基礎物性を炭素化収率、密度測定、細孔特性を窒素吸着測定にて調査した。また、カーボンナノファイバーを硫酸電解液中 3 極セルにて電気化学測定を行い、キャパシター容量を算出した。様々な炭素材料へのオーガニックブレンドの効果を調査するため、バクテリアセルロースに磁性ナノ粒子分散界面活性剤を添加した磁性多孔質カーボンナノファイバーの作製や、熱硬化性樹脂前駆溶液へ熱可塑性樹脂ビーズを混合した多孔質ガラス状炭素の作製も併せて行った。

## 4. 研究成果

バクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーは、熱処理温度の上昇とともに炭素化収率が減少した。これは、熱分解の継続による分解ガスの脱離とそれに伴う炭素骨格構造の成長のためと考えられ、X線回折測定からも熱処理温度の上昇とともに構造が整っていくことが示唆された。また、ヨウ素処理を施したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーは、単味のバクテリアセルロースからのそれと比較して、炭素化収率が

約3倍も増加した。この傾向は、熱処理温度600～1000℃に対して同様であった。熱重量測定からヨウ素処理によりバクテリアセルロースの熱分解温度が150～200℃減少したので、この炭素化収率の増加はヨウ素によるバクテリアセルロース中のセルロースの安定化によるものだと考えられる。単味およびヨウ素処理バクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーの電子顕微鏡観察を行ったところ、単味のバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーはナノファイバー同士が融着したような組織が観察され、ヨウ素処理を施したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーはナノファイバー同士が融着せずにナノファイバー形態を維持していた。つまり、ヨウ素処理を施すことによりバクテリアセルロースから炭素化収率が劇的に向上した3次元網目状組織を有するカーボンナノファイバーの作製が可能となるとの知見が得られた。さらに、吸着測定を行なったところ、単味およびヨウ素処理バクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーでは、熱処理温度の上昇とともに比表面積、細孔容量が減少した。このとき、600と800℃の熱処理では単味のバクテリアセルロースからのカーボンナノファイバーの方が細孔特性が高いのに対し、1000℃の熱処理ではヨウ素処理バクテリアセルロースからのカーボンナノファイバーの方が細孔特性が高くなった。つまり、熱分解とともに細孔が潰れてしまう可能性ならびに、高温で潰れてしまうような細孔がヨウ素によるバクテリアセルロース中のセルロースの安定化で維持されることが示唆された。

硫酸系界面活性剤を添加したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーは、単味のバクテリアセルロースからのそれと比較して炭素化収率および密度にはほとんど変化が見られなかった。また、熱処理温度の変化に対する炭素化収率と密度には相違がほとんど見られなかった。X線回折測定より硫酸系界面活性剤を添加することでカーボンナノファイバーの骨格構造が乱れることが示唆され、熱分解過程のピークは、より幅をもった。電子顕微鏡観察を行ったところ、硫酸系界面活性剤を添加したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーはより気孔が開くとともに崩れたような組織が見られた。X線光電子分光分析より、硫酸系界面活性剤を添加したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーは単味のバクテリアセルロースからのそれより含酸素官能基の相対量が増加していた。これらより、バクテリアセルロースに硫酸系界面活性剤を添加することで、カーボンナノファイバーが作製されていく段階で賦活が起こり、このため表面組織の変化や構造的な乱れが生じたと考えられる。また、リン酸系界面活性剤を添加したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーは炭素化収率や密度に関して、硫酸系界面活性剤を添加したバクテリアセルロースからのそれと同様の傾向が見られた。硫酸系またはリン酸系界面活性剤を添加したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーの吸着測定より、単味のバクテリアセルロースからのそれと比較して、比表面積はそれぞれ約7倍または約2倍と大幅に増加した。つまり、界面活性剤を添加することは、熱処理時にセルロース分子上から炭素原子を奪い、カーボンナノファイバーに細孔を開孔させることが推察された。この細孔特性の上昇は、電子顕微鏡観察より気孔が開き、X線光電子分光分析より含酸素官能基の相対量の増加から推測された、バクテリアセルロースからカーボンナノファイバー作製時の賦活を反映したと考えられる。これら作製した各カーボンナノファイバーを供試体として電気化学測定を行ったところ、硫酸系界面活性剤を添加したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーは単味のバクテリアセルロースからのそれと比較して、静電容量が約1.5倍となった。一方で、ヨウ素処理を施したバクテリアセルロースおよびリン酸を添加したバクテリアセルロースから作製されたカーボンナノファイバーは単味のバクテリアセルロースからのそれと比較しても静電容量が増加しなかった。したがって、バクテリアセルロースへ硫酸系界面活性剤を添加し作製されたカーボンナノファイバーは比表面積が劇的に増加するとともに、静電容量も増加するとの知見が得られた。

最後に炭素材料前駆体へのオーガニックブレンドの応用を試みた。磁性ナノ粒子を界面活性剤で分散させた磁性流体をバクテリアセルロースに添加してカーボンナノファイバーを作製した。このカーボンナノファイバーは単味にバクテリアセルロースより作製されたカーボンナノファイバーよりも、比表面積が3倍程度となり、細孔容量も増加した。その上、本来弱い反磁性であったカーボンナノファイバーが強磁性化した。つまり、第3の成分を混合しても、界面活性剤によるカーボンナノファイバーの多孔質化の効果が現れるとともに、添加した成分が有する特性も付与できるとの知見が得られた。また、熱硬化性樹脂前駆溶液に熱可塑性樹脂ビーズを混合したところ、多孔質ガラス状炭素も作製できた。つまり、種類に問わず、熱硬化性高分子と熱可塑性高分子の混合により多孔質炭素材料が作製できるとの知見も得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Nakamura Kazumasa, Kubo Chiemi, Horibe Ryuto	4. 巻 312
2. 論文標題 Preparation of glass-like carbon with micrometer-sized pores by mixing thermosetting resin with thermoplastic microbeads	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 131691
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matlet.2022.131691	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 Nakamura Kazumasa, Suzuki Nao, Takase Tsugiko	4. 巻 124
2. 論文標題 Preparation of magnetic carbon nanofibers derived from bacterial cellulose alloyed with magnetic fluid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108938
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.diamond.2022.108938	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2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中村和正
2. 発表標題 バイオマスからの炭素材料学会の作製とその応用
3. 学会等名 第48回炭素材料学会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Nakamura, Masatoshi Sato, Rie Matsuzaki, Takuma Sasaki, Hayato Tarui, Tsugiko Takase,
2. 発表標題 Preparation of carbon nanofiber derived from bacterial cellulose by iodine treatment.
3. 学会等名 MRM2021 Materials Research Meeting（国際学会）
4. 発表年 2021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	高瀬 つぎ子  (Takase Tsugiko)  (10466641)	福島大学・共生システム理工学類・特任准教授   (11601)	

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