

バイオマス材料から合成した多孔質炭素の合成と 電気二重層キャパシタ電極への応用

〔研究代表者〕 糸井弘行（工学部応用化学科）

〔共同研究者〕 大澤善美（工学部応用化学科）

研究成果の概要

本研究では、海老や蟹などの甲殻類の主成分であるキチンを原料として使用し、加熱処理だけの操作によって、実用的な電気二重層キャパシタの電極材料となりうる多孔質炭素の合成を検討した。キチン由来の多孔質炭素（Chitin-derived porous carbon : CDPC）は、キチンを窒素雰囲気下で 850°C で加熱して炭化することで得られる。この操作は非常に簡単であり、活性炭の合成で用いられる賦活や洗浄工程を必要としない。さらに、キチンを加熱するときの昇温速度（ $2\text{--}20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ）が、CDPCs の構造および電気二重層キャパシタ（Electric double-layer capacitor : EDLC）特性に及ぼす影響を調べた。細孔の発達は 300°C 以上で進行し、窒素と炭素のモル比（N/C）で $0.053\text{--}0.055$ の窒素が CDPC にドーピングされることを確認した。CDPC の比表面積は $300\text{--}327\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 程度と活性炭よりも小さいが、電解液として用いた硫酸水溶液中での三電極セル測定では、 0.05 A g^{-1} における重量あたりの静電容量が $173\text{--}177\text{ F g}^{-1}$ 、面積あたりの静電容量が $54\text{--}57\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$ と非常に高いことが明らかになった。特に面積あたりの静電容量は、これまで報告されているキチン由来の活性炭を上回る値である。また、 0.05 A g^{-1} の静電容量に対する 10 A g^{-1} での容量保持率は $49\text{--}52\%$ と高く、この性能はウルトラミクロ孔とメソ孔の共存、窒素のドーピングによる優れた電気伝導性、そして賦活を用いない合成方法に起因している。対称二極セル測定では、 11.3 W kg^{-1} では 4.9 W h kg^{-1} 、 1.5 kW kg^{-1} では 1.1 W h kg^{-1} という実用的な EDLC 電極のエネルギー密度と出力密度を示し、 10000 サイクルにおける容量維持率は 95% に達することを確認した。これらの結果から、CDPC は実用的な EDLC の電極材料として期待できることが明らかになった。この簡便な合成方法は、将来的に大規模な工業生産にも適用可能であると考えられる。研究のさらなる進展により、より高性能なキャパシタ材料の開発が期待できる。

研究分野：電気化学、電気二重層キャパシタ、電気化学キャパシタ、触媒、多孔質炭素

キーワード：電気エネルギー貯蔵材料、電気二重層キャパシタ、キチン、バイオマス、多孔質炭素、活性炭

1. 研究開始当初の背景

多孔質の炭素材料として広く普及しているものは活性炭であるが、活性炭の製造は大量のエネルギー消費と排ガスの排出を伴うため、環境負荷が大きい。多孔質炭素は、細孔と呼ばれるわずかな数ナノメートルの微細な空洞を有しており、広大な表面積はこの細孔に基づく。活性炭の場合、 1 g あたり数百から大きいもので三千平方メートルもの広大な表面積を有する。活性炭の合成には賦活と呼ばれる操作が必要であり、二酸化炭素や水蒸気を用いるガス賦活と、水酸化カリウムや塩化亜鉛などの化学薬品を用いる薬品賦活の二種類に大別される。薬品賦活と比べ

と、ガス賦活は安価な操作であるが、得られる活性炭の表面積が比較的小さいことが欠点である。一方で薬品賦活を用いると、活性炭 1 g あたりの表面積が最大で 3000 平方メートルほどにも達するが、賦活操作後の薬品の除去や洗浄操作が必要であり、薬品も必要なために得られる活性炭は比較的高価になる。

そこで我々は、バイオマスを用いた賦活が不要な多孔質炭素の合成に取り組んできた。キチンは、セルロースに次いで地球上で二番目に多く存在するバイオマスであり、地球上でのキチンの年間生産量は 1000 億トンと言われている。しかしキチンを豊富に含む海老や蟹の殻は、利用用

途に乏しくほとんどが破棄されており、年間廃棄量は 120 万トンに達する。多くのバイオマス材料は、加熱して炭化しても細孔をほとんど形成しない。しかしキチンを炭化すると、ミクロ孔と呼ばれる 2 ナノメートル以下の細孔と、メソ孔と呼ばれる 2~50 ナノメートルの細孔を形成するため、EDLC の電極材料として理想的であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、キチンを窒素雰囲気下で加熱して炭化し、得られた CDPC の EDLC 特性を評価した。炭化温度が高いほど導電性は高くなるが、一方で比表面積やドーピングされる窒素の量は減少する。これらのバランスを考慮し、我々はキチンの炭化温度を 850 °C で検討した。さらに、850 °C までの昇温速度を 2~20 °C min⁻¹ の範囲で検討し、EDLC 電極特性への影響を調べた。

3. 研究の方法

(1) 試料の合成: キチン (富士フイルム和光純薬株式会社) を内径 45 mm の横型石英電気炉に入れ、200 cc min⁻¹ の窒素流通下で 850 °C まで加熱し、この温度で 1 時間保持した。850 °C までの昇温速度は、2~20 °C min⁻¹ の条件で検討した。得られた CDPC は、X を昇温速度 (°C min⁻¹) として CDPC (X) と表記する。

(2) 評価: 結晶構造を確認するための X 線回折 (XRD) 測定とラマン分光分析、比表面積と細孔容積を測定するための -196 °C における窒素吸脱着測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。EDLC 特性は、電解液に 1 M 硫酸水溶液、参照電極に銀/塩化銀電極を用いた 3 極式セルによる評価と、CDPC をアノードとカソードに用いた 2 極式セルにより評価した。

4. 研究成果

CDPC の XRD 測定とラマン分光分析、窒素吸脱着測定から、CDPC は昇温速度に関わらず、ほとんど同じ細孔構造を示すアモルファスの多孔質炭素であることが分かった (図 1)。CDPC は活性炭とは異なり、メソ孔に加えてウルトラミクロ孔と呼ばれる 0.7 ナノメートル以下の細孔も豊富に有することが特徴である。三極式セルを用いた電気化学測定では、0.05 A g⁻¹ における重量あたりの静電容量は 173~177 F g⁻¹ であり、表面積あたりの静電容量が 54~57

μF cm⁻² と活性炭よりも大きな値を示すことが分かった。

さらに 10 A g⁻¹ の急速充放電領域では、49~52% もの高い容量維持率を示した。したがって CDPC を合成する際の昇温速度は、EDLC 特性にほとんど影響しないことが明らかになった。より実用的な評価である二極式セルを用いた評価では、11.3 W kg⁻¹ では 4.9 W h kg⁻¹、1.5 kW kg⁻¹ では 1.1 W h kg⁻¹ という実用的な EDLC 電極のエネルギー密度と出力密度を示した。しかも、10000 サイクルの充放電試験後も 95% の容量が維持できることから、高い急速充放電特性と長寿命特性を両立できることが分かった。

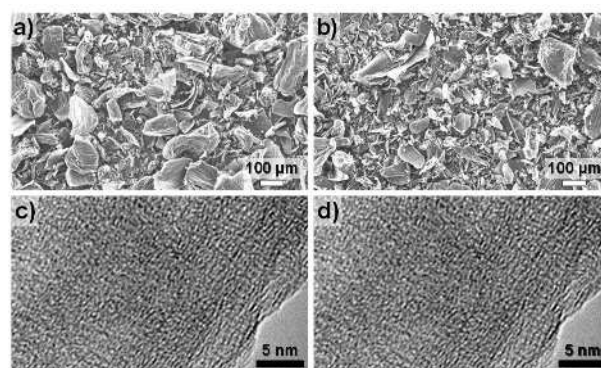


図 1. CDPC (2) (左) と CDPC (20) (右) の SEM 写真 (上段) と TEM 写真 (下段)

5. 本研究に関する発表

(1) Hiroyuki Itoi, Ginga Saeki, Takanori Usami, Sho Takagi, Hayato Suzuki, Takafumi Ishii, Hiroyuki Iwata, and Yoshimi Ohzawa, “Activation-Free Synthesis of Chitin-Derived Porous Carbon: Application for Electrical Energy Storage”, *ACS Sustainable Resour. Manage.* **1**, 743, 2024.

【口頭発表】

- (1) ○宇佐美貴規、佐伯銀河、高木祥、鈴木勇人、石井孝文、糸井弘行、大澤善美、“賦活が不要なキチンを用いた多孔質炭素の合成とその電気二重層キャパシタ特性”、第 50 回 炭素材料学会年会、11 月 29 日、仙台市、2023 年。
- (2) ○佐伯銀河、岩村振一郎、若林佳吾、吉井丈晴、西原洋知、糸井弘行、大澤善美、“キチンを用いた含窒素ゼオライト鋳型炭素の合成と構造評価”、第 50 回 炭素材料学会年会、11 月 29 日、仙台市、2023 年。
- (3) ○高木祥、佐伯銀河、糸井弘行、大澤善美、“賦活処理とバインダーが不要なキチンを用いた高密度多孔質炭素の合成と構造評価”、第 50 回 炭素材料学会年会、11 月 29 日、仙台市、2023 年。