

（第17回）2021年度・研究助成報告

研究題名	粉体積層の高密度充填化に向けたサブミクロン球状微粒子の合成
研究期間	2021年4月1日～2022年3月31日
研究機関・所属 研究者名	広島大学 大学院 先進理工学系科学研究科 萩 崇

1. 2021年度研究成果の概要

微粒子の形状や構造が、材料の高機能化に顕著に影響を及ぼすことが報告され、“形状・構造プライオリティー”として、研究の重要性が増している。特に、粉体を積層して作製する電極材料などでは、粉体の高密度化のために粒子径の揃った“球状粒子”が求められている。たとえば、電気二重層キャパシタ EDLC 用の電極材料には、広い比表面積と適切な細孔が必要であるため、活性炭が使用されているが、現行の活性炭は粉砕プロセスを経て合成するために、粒子形状は整っておらず、電極として粒子を充填させた場合の密度が低くなり、高容量化しないという課題がある。そこで、本研究では、噴霧乾燥法、NaOHによる賦活化を用いてクラフトリグニンから球状のポーラスカーボン粒子を合成し、電気二重層キャパシタの電極材料として、評価することを試みた。NaOH濃度を減少させるにしたがって、合成された球形のカーボン粒子の構造は中実、球形化する傾向が得られた。電極材料としての性能では、中実かつ球形の粒子で作製した電極が中空粒子や非球形の粒子で作製した電極に比べて密度が大きく比静電容量も大きな値が得られた。未利用バイオマスのクラフトリグニンから合成された中実かつ球形のポーラスカーボン粒子は電気二重層キャパシタの電極材料として応用できる可能性を示した。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. 研究背景と目的

持続型社会の構築に向けてバイオマス資源の利用が重要となる。木材中に20-35%の割合で存在するリグニンは、製紙工程やバイオエタノールを生成する際に副生成物として得られ、その有効活用に向けた研究開発が進んでいる。たとえば、リグニン由来のカーบอนはガス（CO₂、SO₂ and H₂S）および液相の有害物質の（重金属 Cu、Zn、Pb、Cd や有機溶剤）吸着材料、水素貯蔵材料、キャパシタ電極などへの応用が検討されている。Yuemei らは炭素源としてリグノスルホン酸ナトリウム、賦活剤としてKOHを用いて、噴霧乾燥法により高比表面積（1373 m²/g）のポーラスカーボン粒子を合成し、優れたキャパシタ性能が得られている。しかし、カーボン源として用いたリグノスルホン酸ナトリウムは硫黄の含有率が高い（3.5-8.0%）という課題がある。また、得られたカーボン粒子は、いびつであり、電極密度の向上という観点から生成粒子の球状化が望まれる。一方、Shimada らは、原料にリグニン、バインダーとしてヒドロキシエチルセルロース、賦活剤としてNaOHを用い、逆ミセル法により球形カーボン粒子の合成（比表面積1790 m²/g）に成功している。これらのカーボン粒子は、キャパシタ電極として評価され、高い

比静電容量が得られている。しかし、逆ミセル法で合成した粒子の内部および表面に界面活性剤が残留し、生成粒子の純度低下が懸念される。また、多くの場合、有機溶媒を用いるため、合成プロセスにおいて人体に悪影響を及ぼす可能性がある。上記の研究背景に基づき、当研究室は、炭素含有率が高く（67%）、硫黄分が少ないクラフトリグニンと KOH を出発原料として、噴霧乾燥法を用いて球形カーボン粒子を合成する手法を報告した。本手法は、界面活性剤や有機溶媒を用いず、KOH 濃度を変えることで、ポーラスカーボン粒子の粒子形状（球形、非球形）や内部構造（中実、中空）の制御が可能となった。また、炭化温度を上げることで高い比表面積（2425 m^2/g ）のポーラスカーボン粒子の合成に成功し、キャパシタの電極材料としても応用できることを示した。しかし、賦活剤として用いた KOH は工業的には比較的高価であり、腐食性が高いという課題が残った。そこで、本研究では賦活剤に KOH よりも安価でより腐食性が低い NaOH に着目し、クラフトリグニンからの球状ポーラスカーボン粒子の合成を検討し、その粒子形状が電極密度や比静電容量に与える影響を評価した(Fig.1)。

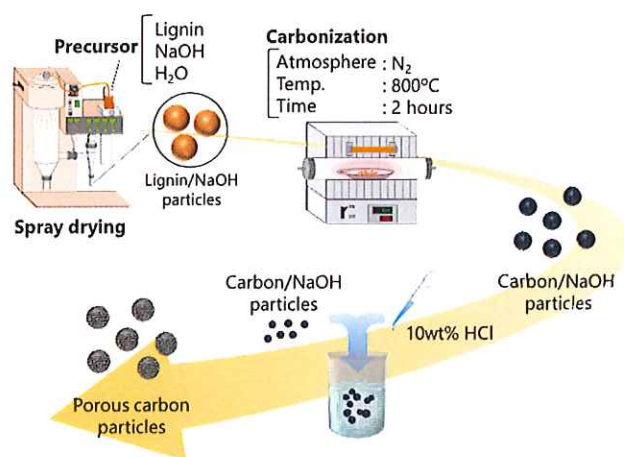


Fig.1 Experimental procedure for synthesizing porous carbon particles

2. 実験方法

2.1 原料および賦活剤材料

リグニンは、実プロセスで生成したクラフトリグニンを水溶性に調整した溶液を用いた。アルカリ添加剤には NaOH 顆粒 (97.0%) を用いた。原料溶液には 12 wt% のリグニン溶液 10 mL と NaOH 顆粒 0.1-1.2 g とイオン交換水 64 mL を 30 分攪拌した溶液を用いた。

2.2 噴霧乾燥法による Lignin/NaOH 粒子の合成

原料溶液に炭素源として 12wt% の Lignin 溶液、アルカリ賦活剤として NaOH、溶媒にイオン交換水を用いた。原料溶液を 30 分攪拌した後、噴霧乾燥により Lignin/NaOH 粒子の合成を行った。噴霧乾燥装置は BUCHI290 を用いた。二流体ノズルを用いた噴霧乾燥装置の運転条件は入口温度 120°C-200°C、液流量 2.5 mL/min、乾燥空気的气体流量は 10 L/min で行った。噴霧される液滴は乾燥後、Lignin/NaOH 粒子となり、サイクロン捕集器によって捕集した。

2.3 賦活化によるポーラスカーボン粒子の合成

合成した Lignin/NaOH 粒子を横型管状電気加熱炉で焼成（窒素雰囲気、800°C、2 時間）することで Carbon/NaOH 粒子を合成した。

その後、10wt%の塩酸を加えることで賦活剤であるNaOHを除去した。さらに、イオン交換水でナトリウム塩を洗浄した。そして、遠心分離(15000 rpm, 8分)により粒子を回収し、110°Cに設定した恒温器で12時間乾燥させることでポーラスカーボン粒子を得た。

2.4 ポーラスカーボン粒子の特性評価

合成したポーラスカーボン粒子の形態および内部構造は走査型顕微鏡 (FE-SEM; S-5200) および透過型顕微鏡 (TEM; JEM 2010) を利用して観察した。粒子サイズはSEM画像から500以上の粒子のフェレー径を測定することで求めた。熱重量分析には熱重量測定装置 (TGA-50/50H) を用い、異なるNaOH濃度の原料溶液の蒸発にかかる時間を測定した。また、異なるNaOH濃度の原料溶液の密度、粘度、表面張力はそれぞれ10 mLのピクノメーター、オストワルド粘度計、自動表面張力計 (CBVP-Z型) を用いて求めた。合成したポーラスカーボン粒子の窒素吸脱着等温線の測定はガス吸着装置 (BELSORP-max) を用いて作成した。各試料の比表面積はBET法を利用して決定した。液滴径はシャーレに溜めた油に液滴を噴霧して、形成したエマルジョンをマイクロスコープ (VHX-6000) を用いて観察し、フェレー径を測定することで求めた。

2.5 キャパシタの性能評価

電極の作製には、活物質として合成されたポーラスカーボン粒子、導電助剤としてカーボンブラック (40 nm), ポリフッ化ビニリデン (PVDF), 溶媒としてNMP (99.5%), 集電体としてステンレス箔を用いた。合成したカーボン粒子とカーボンブラックを質量比8:1で混合した。同時に、PVDFをNMPと混合させる。PVDFはカーボンブラックと同量、NMPはPVDFの約30倍の質量を加えた。PVDFがNMPに完全に溶解した後、合成した粒子とカーボンブラックの混合粉末を投入した。スラリーの粘性を調整するためにNMPを追加で1-5 mLを加えた。バーコーター (TC-3型) を用いて、作製したステンレス箔上に塗布した。これを減圧乾燥機 (VOS-301SD型) に入れ、110°C, 12時間乾燥させることで電極を作製した。

電気化学測定はサイクリックボルタンメトリーは、ポテンシオスタット (HZ-5000) を用いて3電極方式で行った。作用極には作製した電極、対極には白金電極、参照電極には可逆水素電極を用いた。電解液は6 M水酸化カリウム水溶液を使用した。水酸化カリウム水溶液は水酸化カリウム顆粒 (86.0%) を用いて調整した。電気掃引は0~0.5 V vs. RHEの間で10, 20, 30, 50, 100 mV/sで行った。比静電容量は以下の式を用いて計算した。

$$c_s = \frac{\int i dv}{mv\Delta v}$$

c_s は比静電容量 [F/g], i は電流 [A], m は質量 [g], v は掃引速度 [V/s], Δv は電位窓 [V]である。

膜厚の測定には電子式外部マイクロメータを用いた。電極密度は以下の式で用いた。

$$\rho = \frac{m}{v}$$

ρ は電極密度 [g/cm³], m は活物質の質量 [g], v は電極体積 [cm³]である。

Table 1 に本研究で合成したサンプルの実験条件を示す。

Table 1 Synthetic conditions for porous carbon particles in this study

Sample name	Lignin [g]	NaOH [g]	NaOH/Lignin [-]	Inlet temperature [°C]	Gas flow rate [L/h]
LC-0	1.2	-	-	120	601
LC-1	1.2	0.30	0.25	120	601
LC-2	1.2	0.60	0.50	120	601
LC-3	1.2	1.2	1.0	120	601
LC-4	1.2	0.30	0.25	150	601
LC-5	1.2	0.30	0.25	200	357
LC-6	1.2	0.30	0.25	200	473
LC-7	1.2	0.30	0.25	200	601

3. 実験結果および考察

3.1 噴霧乾燥装置の入口温度が粒子形状に与える影響

噴霧乾燥装置の入口温度(120°C, 150°C, 200°C)を変化させて合成したカーボン粒子のSEM画像およびTEM画像をFig. 2に示す。入口温度が120°Cの時, 中実で球形粒子が観察された。入口温度の上昇とともに中空で非球形の粒子が観察された。これは液滴の蒸発速度が速くなることで液滴表面が急速に飽和しシェルを形成するためであると考えられる。一方で, 入口温度が低い場合は蒸発速度が遅くなるため, 液滴内の溶質濃度が均一のまま溶媒が蒸発する。そのため, 中実で球形の粒子が合成されることが考えられる。

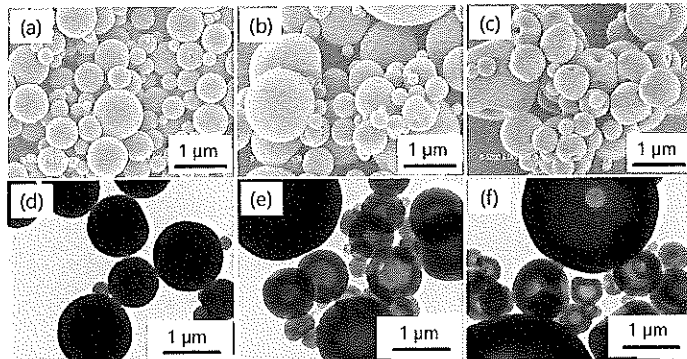


Fig. 2 SEM and TEM images of carbon particles using different inlet temperature of SD (a) 120°C (b) 150°C (c) 200°C, Other condition: Gas flow rate 601 L/h

3.2 原料溶液のNaOH濃度が粒子性状に与える影響

Fig. 3に原料溶液のNaOH濃度(質量比NaOH/Lignin=0-1.0)を変化させ合成したポーラスカーボン粒子のSEMおよびTEM画像を示す。NaOH/Ligninが0, 0.25の時, 中実で球形の粒子が観察された(Fig. 3 (a), (e), (b), (f))。一方で, NaOH/Ligninが0.50の時, 非球形の粒子が確認され, TEM画像より球形の粒子であっても中空であることが観察された(Fig. 3 (c), (g))。さらに濃度をNaOH濃度を増加させNaOH/Ligninが1.0の時, 中空で非球形の粒子が観察された(Fig.3 (d), (h))。また, 粒子表面には, ほかの条件と比べて多くのポアが確認された。これはNaOH濃度が増加したためにNaOHとカーボンとの反応がより助長されたと考えられる。NaOH/Ligninが0, 0.25, 0.50, 1.0の時, SEM画像より算出した幾何平均粒子径はそれぞれ501, 569, 777, 1171 nmであった。NaOH濃度が増加するに従って幾何平均粒子径は大きくなる結果が得られた。

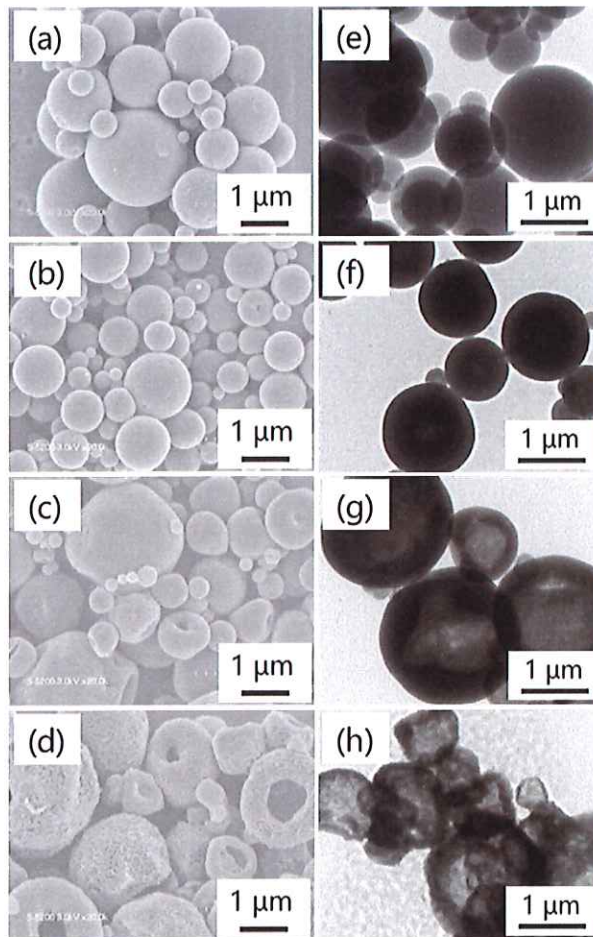


Fig. 3 SEM and TEM images of carbon particles using different NaOH/Lignin mass ratios (a, e) 0 (b, f) 0.25 (c, g) 0.50 (d, h) 1.0, Other condition: Gas flow rate 601 L/h, inlet temperature 120°C

NaOH 濃度が粒子生成機構に与える影響を調べるために各原料溶液の物性（表面張力、二流体ノズルで生成した液滴径、リグニンの溶解度）の測定を行った(Fig. 4)。NaOH 濃度の増加に伴い表面張力は大幅に減少した。一方で、NaOH 濃度が増加するにしたがって、二流体ノズルで生成した液滴径は増加する傾向が得られた。次に、Lignin の溶解度に着目した。Fig.4 (b)に NaOH の濃度が Lignin の溶解度に与える影響を示す。NaOH の量が 0, 0.3, 0.6, 1.2 g の時、Lignin の溶解度はそれぞれ 0.011, 0.093, 0.15, 0.20 g/mL となり、NaOH の量の増加に伴い、Lignin の溶解度は明らかに増加することがわかる。これらの分析結果と生成粒子の形態および構造に基づき、本実験における粒子生成機構を以下に考察する。

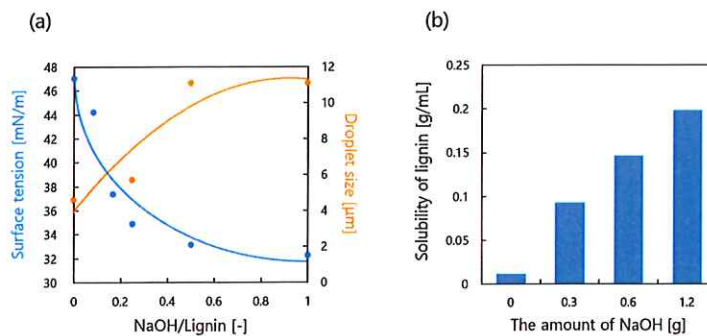


Fig. 4 physical properties of lignin solutions:

(a) Surface tension and droplet size generated by two fluid nozzle of each solution, (b) Lignin solubility of each solution

3.3 粒子生成メカニズム

Fig. 5 に粒子生成メカニズムを示す。NaOH 濃度が低い場合(Fig. 5 (a)), 二流体ノズルで生成された液滴は表面張力が大きく液滴径が小さいため、発生した液滴は比較的早く球形になると考えられる。さらにリグニンの溶解度が低いため、すぐにリグニンが析出し、力学的に安定な液滴を形成する。そして、そのまま溶媒が蒸発し、焼成、エッチングを経て中実で球形の粒子が合成されたと考えられる。一方、NaOH 濃度が高い場合(Fig. 5 (b)), NaOH 濃度が高いとき、表面張力が小さく、液滴径が大きいため発生直後の液滴が球形になる前に、溶媒蒸発が進み、先に Lignin が液滴界面付近で析出、その後、より溶解度が高い NaOH が液滴の内側で析出する。最終的には NaOH は賦活化と洗浄で除去され、中空で非球形の粒子が合成されたと考えられる。



Fig. 5 Particle formation mechanism: (a) Low NaOH concentration, (b) High NaOH concentration

3.4 ポーラスカーボン粒子の特性評価

各 NaOH 濃度で合成したポーラスカーボン粒子の吸脱着等温線を Fig. 6 (a)に示す。NaOH 濃度の増加に伴い、窒素吸着量が増大していることが確認された。また低圧領域の吸着量の立ち上がりが大きくなっていることからマイクロポアの増加が示唆される。さらにリグニンに対する NaOH の量が 0.50 以上においてヒステリシスが確認されたことから、メソポアの存在も示唆された。各 NaOH 濃度に対する比表面積と細孔容積の結果を Fig. 6 (b)と Table 2 に、カーボン粒子のマイクロポアおよびメソ-マクロポアの分布を Fig. 6(c), (d)にそれぞれ示す。Fig. 6 (b) と Table 2 より、NaOH 濃度の増加に伴い、比表面積は、 $515\ \text{m}^2/\text{g}$ から $1513\ \text{m}^2/\text{g}$ に、全細孔容積は $0.2161\ \text{cm}^3/\text{g}$ から $1.0132\ \text{cm}^3/\text{g}$ へと増大することが分かる。これは、NaOH の賦活による効果であると考えられる。Fig. 6 (c)のマイクロポアの分布に着目すると、NaOH を添加して合成したポーラスカーボン粒子はNaOH を添加せずに合成した粒子よりも $0.5\text{-}0.6\ \text{nm}$ のマイクロポアが大幅に増加していることが確認された。Fig. 6 (d)のメソ-マクロポアの分布に着目すると、NaOH を添加していない条件と NaOH/Lignin が 0.25 の条件で合成したポーラスカーボン粒子は、メソポアとマクロポアの量が少ないことが確認された。一方で、NaOH/Lignin が 0.50, 1.0 の条件で合成したポーラスカーボン粒子は、メソポアとマクロポアの量が多くなっていることが確認された。これは、NaOH 濃度が増加によってカーボンと NaOH の反応が助長されたためであると考えられる。

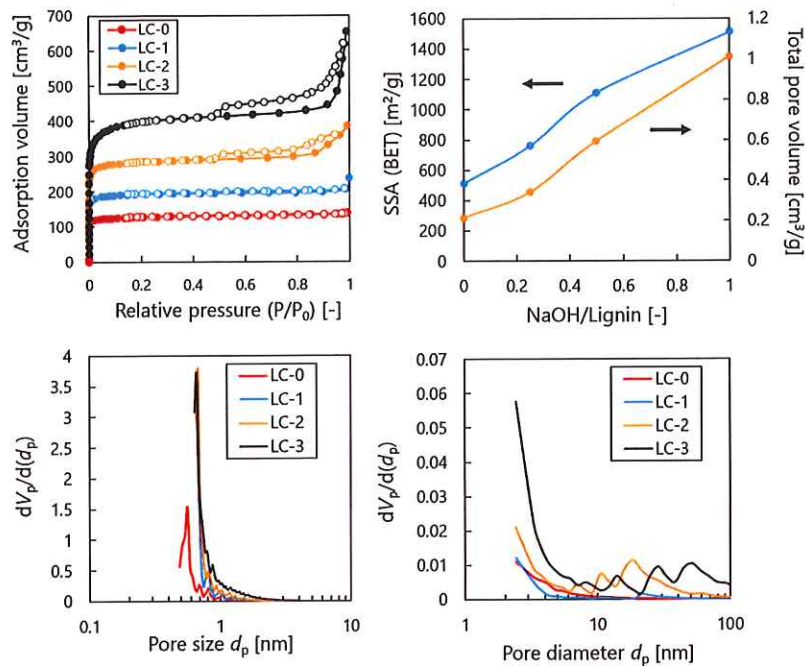


Fig.6 (a) Nitrogen adsorption/ desorption isotherms (b) Relationship of SSA and total pore volume corresponding to NaOH concentration (c, d) Micropore and meso-macropore size distribution of carbon particles derived from different NaOH concentration

Table 2 Specific surface area and each pore volume of porous carbon spheres

Sample	Specific surface area	Total pore volume	Micropore	Mesopore	Macropore
	(BET)		(HK)	(BJH)	(BJH)
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]
LC-0	515	0.2161	0.1936	0.0069	0.0202
LC-1	761	0.3428	0.2930	0.0228	0.0304
LC-2	1112	0.5943	0.4322	0.1284	0.0477
LC-3	1513	1.0132	0.5935	0.1797	0.2636

次に、各 NaOH 濃度で合成したカーボン粒子の形状および構造がタップ密度に及ぼす影響を評価した。Fig. 7 は 1 g のカーボン粒子をメスシリンダーに充填させたときの様子をしめす。NaOH 濃度が上がるにつれて、その体積が増加していることがわかる。体積と質量からタップ密度を測定した結果、NaOH/Lignin が 0.25, 0.50, 1.0 の場合、それぞれ、0.670, 0.433, 0.189 g/cm³ の結果が得られた。NaOH/Lignin が 0.25 の時、ポーラスカーボン粒子の形状は中実で球形であるため、タップ密度が大きいと考えられる。一方で、NaOH/Lignin が 1.0 の時、ポーラスカーボン粒子の形状は中空で非球形であるため、タップ密度が小さいと考えられる。また、NaOH 濃度が低い時、高いタップ密度が得られたため、電極密度が高くなることが期待される。

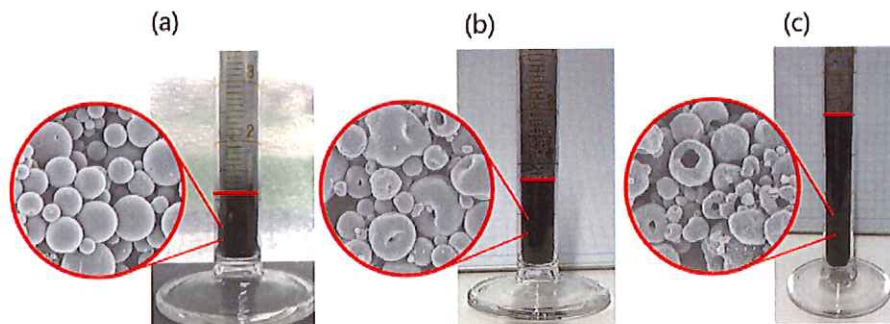


Fig. 7 Tap density and corresponding SEM images of porous carbon particles of NaOH/Lignin = (a) 0.25 (LC-1), (b) 0.50 (LC-2), (c) 1.0 (LC-3)

3.5 EDLC 性能評価

NaOH 濃度を変化させて合成した各種形状および構造を持つカーボン粒子のサイクリックボルタムトリーの測定結果を Fig. 8 (a-c) に示す。どのサンプルでも CV 曲線は EDLC の特有の長方形になっていることがわかる。Fig. 8(d) は、掃引速度が 10 mV/s における各種の粒子のサイクリックボルタムグラムを示し、作製した電極密度および比静電容量の結果を Table 3 に示す。NaOH/Lignin が 0.25 の時、電極密度、比静電容量は最も高い 0.464 g/cm³, 66.5 F/g を示した。LC-1 の比表面積が低いにも関わらず、最も高い比静電容量が得られた大きな要因としては、球形粒子による電極密度の向上であると考えられる。Fig. 9 (a-c) に NaOH/Lignin が 0.25, 0.50, 1.0 の条件で合成したポーラスカーボン粒子を用いて作製した電極の断面 SEM 画像を示す。NaOH/Lignin が 0.25, 0.50 の条件 (LC-1, LC-2) は球形粒子が多いため、粒子同士が密に結着していることが確認される。一方で、NaOH/Lignin が 1.0 の条件の粒子 (LC-3) は非球形であるため、粒子間に空隙があることが確認される。この結果は、Table 3 に示す電極密度の結果からも裏付けされる。NaOH/Lignin が 0.25 の時 (LC-1) , 電極密度が 0.464 g/cm³ と最も高い結果となった。本研究の結果より、粒子径の形状および構造を制御し、より球形の粒子を得ることで電極密度の向上につながり、性能が向上する可能性が示唆された。今後は、さらに球形の粒子にて、比表面積の向上が重要となる。

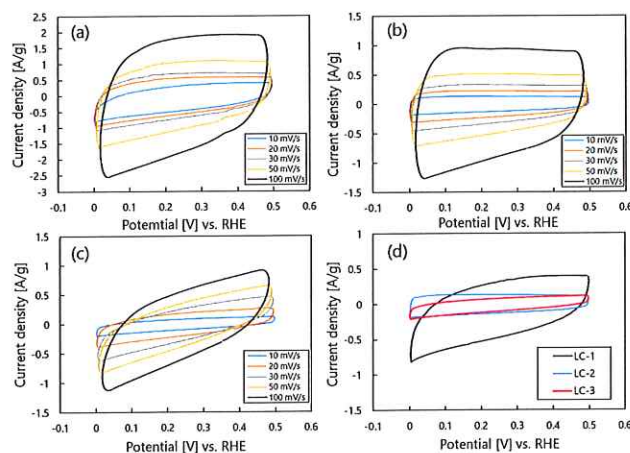


Fig. 8 CV curves of EDLC fabricated using (a) LC-1, (b) LC-2, (c) LC-3 as active materials of working electrode at various scan rates from 10 to 100 mV/s, (d) Comparison of CV curves of EDLC prepared with porous carbon particles of various structures at 10 mV/s.

Table 3 Electrode density and specific capacitance of each condition porous carbon spheres

Sample	Specific surface area (BET) [m ² /g]	Electrode density [g/cm ³]	Specific capacitance (10 mV/s) [F/g]
LC-1	761	0.464	66.5
LC-2	1112	0.387	24.5
LC-3	1513	0.355	16.1

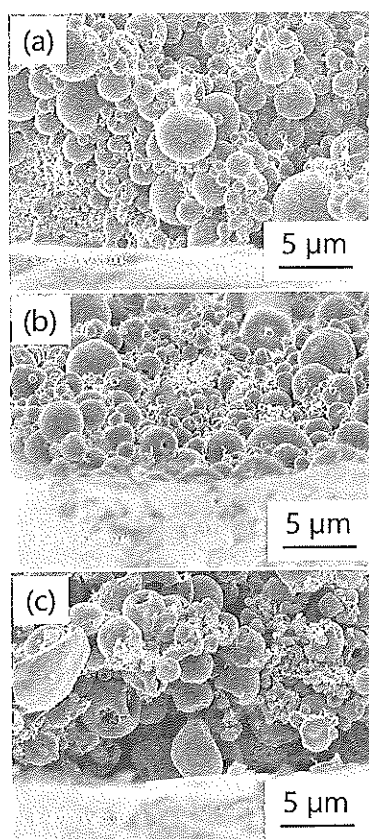


Fig. 9 Cross sectional SEM images of electrodes using (a) LC-1, (b) LC-2, and (c) LC-3

4. まとめ

本研究では、炭素源であるクラフトリグニンと賦活剤である NaOH を出発原料として噴霧乾燥法と炭化プロセスにより球形ポーラスカーボン粒子の合成を検討した。原料溶液の NaOH 濃度が減少するにしたがって、最終的なカーボン粒子の形状は、非球形で中空な粒子から球形で中実な粒子へと変化していくことが明らかとなった。さらに合成したポーラスカーボン粒子を用いて電極を測定し、EDLC としての性能を評価した結果、中実かつ球形の粒子が非球形や中空構造を持つ粒子よりも高い電極密度と比静電容量を示した。

3. 研究発表

[論文発表]

- ・ Y. Kitamoto, K. L. A. Cao, P. H. Le, O. B. Abdillah, F. Iskandar, T. Ogi, A sustainable approach for preparing porous carbon spheres derived from Kraft lignin and sodium hydroxide as highly packed thin film electrode materials, *Langmuir*, in press.

[学会発表]

- ・ 北本 泰彦: 噴霧乾燥法によるバイオマス由来ポーラスカーボン微粒子の合成とキャパシタ電極への応用, 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会 (2021/8/5-6, オンライン開催)
- ・ 北本 泰彦, Cao Kiet Le Anh, 萩 崇: バイオマス原料を利用した球状ポーラスカーボン粒子の噴霧合成と特性評価, 第 38 回 エアロゾル科学・技術研究討論会 (2021/8/26-27, オンライン開催)
- ・ 北本 泰彦, Cao Kiet Le Anh, 萩 崇: バイオマス原料を用いた噴霧乾燥法によるポーラスカーボン粒子の合成と特性評価, 化学工学会第 52 回秋季大会 (2021/9/22-24, オンライン開催)
- ・ Kiet Le Anh Cao, Takashi Ogi: Formation of well-defined spherical porous carbon particles transition from dense to hollow structure derived from Kraft lignin, The 8th Asian Particle Technology Symposium (2021/10/11-14, Osaka, Japan)
- ・ Takashi Ogi: Nanostructured porous, hollow, and core-shell particles for energy and environmental applications, International Conference on Energy Storage Technology and Applications (ICESTA-2021) (2021/10/27, online)