

水熱処理を用いたおが粉からの 高結晶性炭素の低温合成

東北大学 学際科学フロンティア研究所
助教 中安 祐太

2022年7月14日

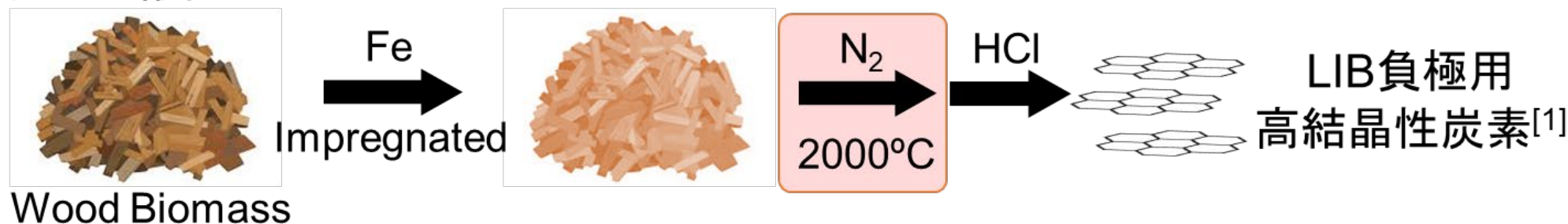
高機能炭素材料が利用

リチウムイオン電池(LIB)負極・・・黒鉛

- △ 人造黒鉛：石油ピッチをもとに2500℃, 数日間プロセスで生産
天然黒鉛：資源が偏在・固定化炭素の掘削

	黒鉛化度	貯蔵容量	濡れ性	コスト	形状制御	かさ密度
人造黒鉛	低い	低い	高い	大きい	易	大きい
天然黒鉛	高い	高い	低い	小さい	難	小さい

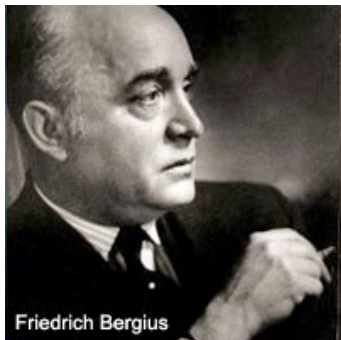
既往の報告



△ 2000℃の高温処理

⇒より低温かつ結晶性の高いグラファイト状炭素の開発が重要

水熱炭化(Hydrothermal Carbonization: HTC)



- ・ノーベル化学賞受賞者 ベルギウスにより原理の発見
- ・発熱反応でありエネルギー的に自立可能
- ・ドイツにて石炭代替燃料や天然炭素材料の合成法として注目
- ・実用化研究が推進

- 亜臨界水中での炭化反応
- 300°C以下の低温で脱水反応が進み、炭素骨格を発達させることが可能
- 液相で反応し、交差反応が進行しやすい
- Fe^{2+} , Fe^{3+} を触媒とした水熱炭化^[1]
Feイオンがルイス酸として働きグリコシド結合の開裂を促進
⇒低温でセルロース分解

本研究

水熱炭化法を用いておが粉にFeイオンを
含侵させた半炭化物を前駆体として利用

実験方法

以下の手順に従って2段炭化することで木質炭素化物を合成

仕込み組成

Fe/SD(x:10) [g/g]
x: 1~6

※水熱法との比較として

N₂雰囲気気化条件における前駆体も調製

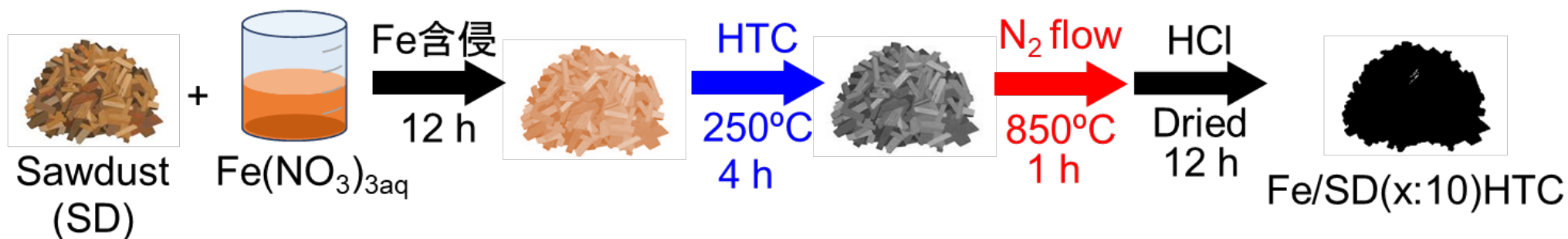


図1 実験フローのイメージ

分析

XRD
TEM
Raman分光法
TG(N₂, Air雰囲気気下)

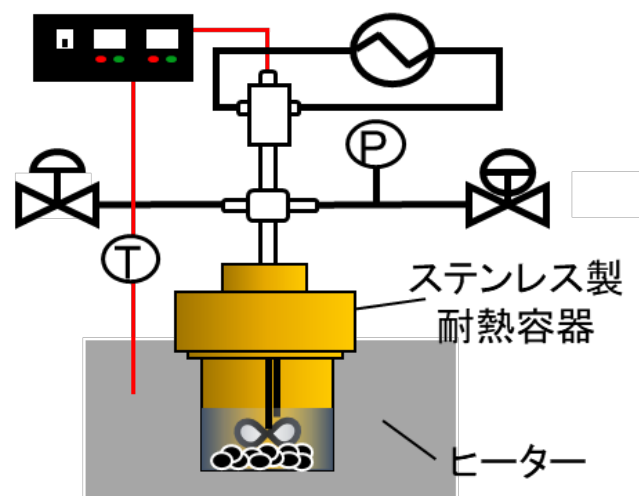


図2 水熱炭化実験装置

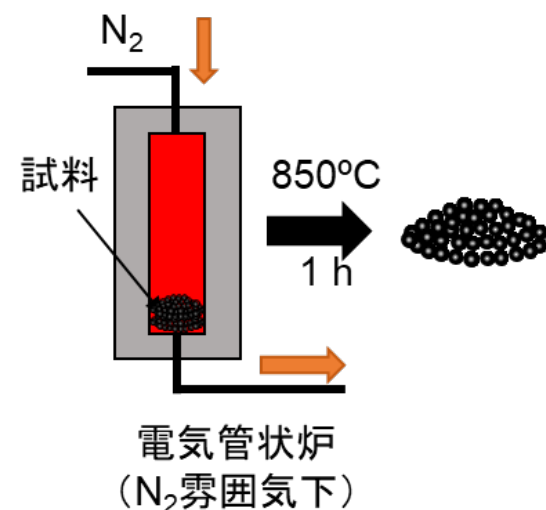
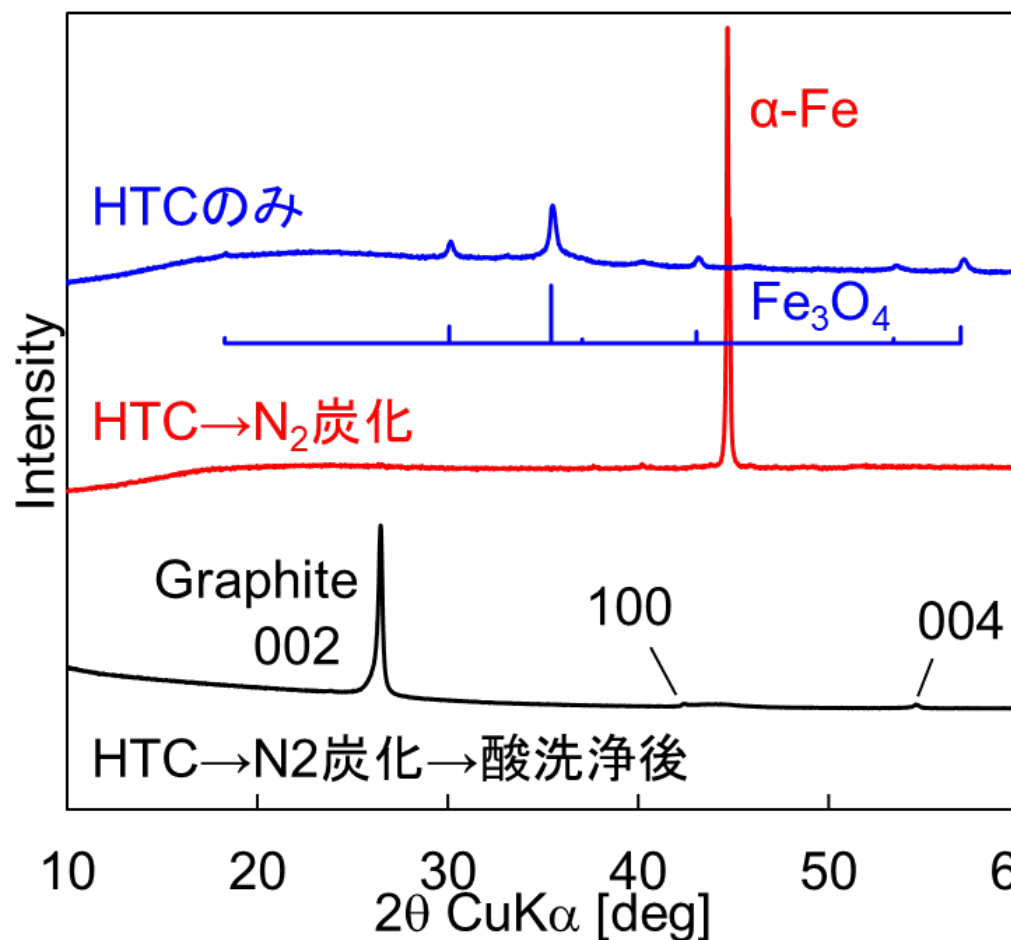


図3 実験フローのイメージ

各段階でのXRD測定結果

Fe/SD(4-10)-HTC-N₂850-HCl



- ・ 水熱炭化後はFe₃O₄が生成
- ・ N₂炭化後はα-Feで存在
- ・ 酸洗浄によって高結晶性炭素のピーク(002, 100, 004)が出現
- ・ 101(44°), 102(51°)ピークはブロードで、配向性の低い乱層構造

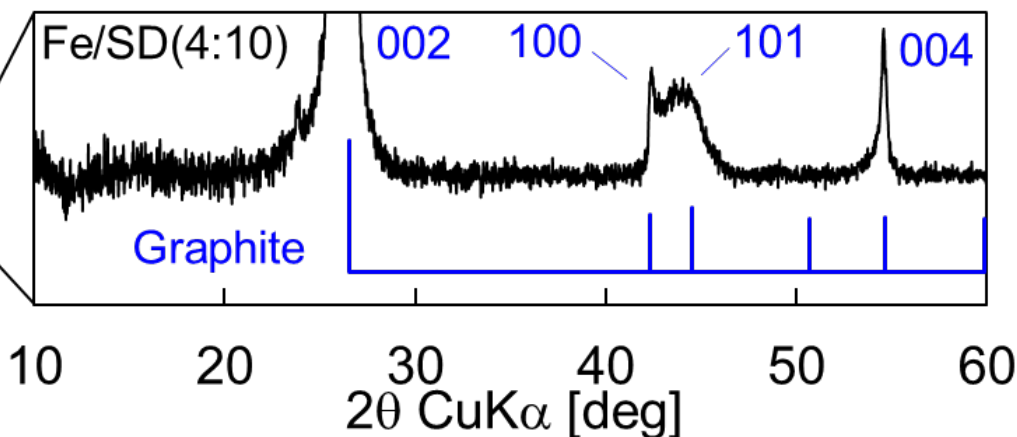


図1 Fe/SD(4-10)の各炭化段階のXRD結果

図2 Fe/SD(4:10)のXRDパターン拡大図

Feを添加して炭化することで乱層構造の高結晶性炭素が発達

鉄添加量の比較～XRD測定結果～

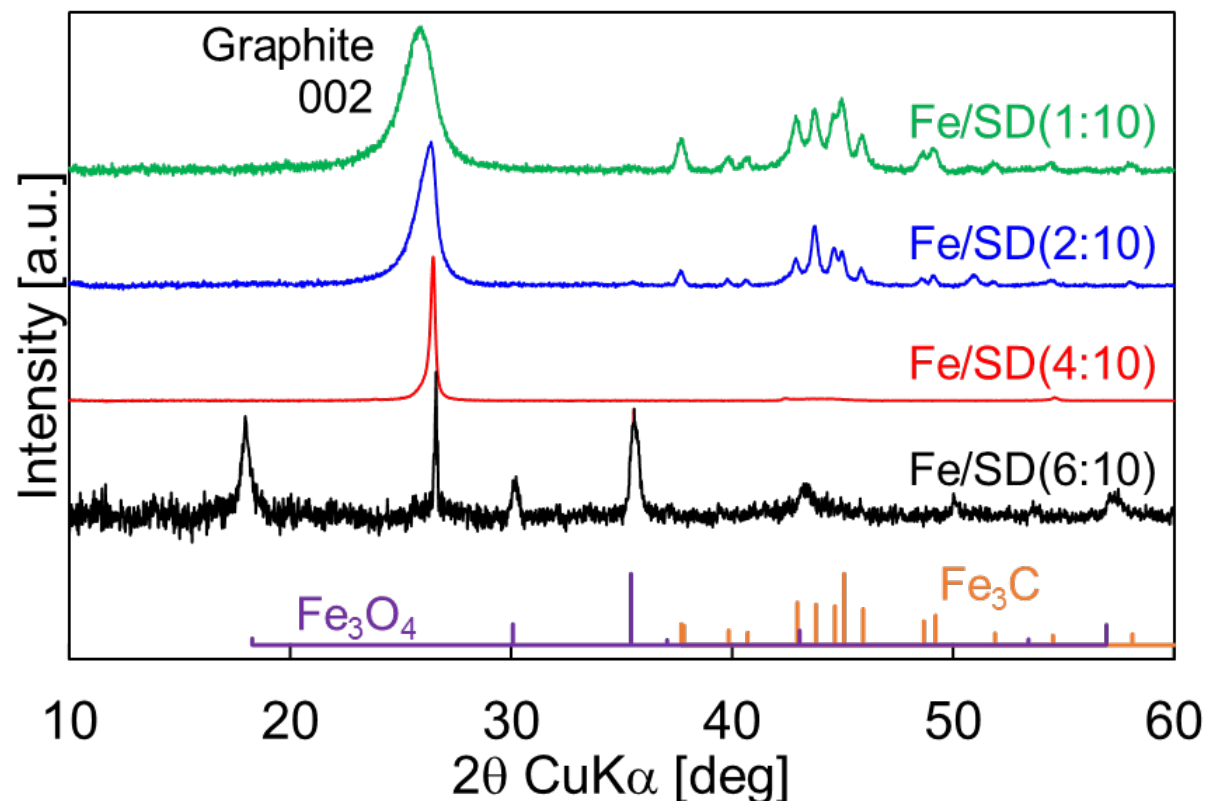


図1 各Fe添加量のXRDパターン

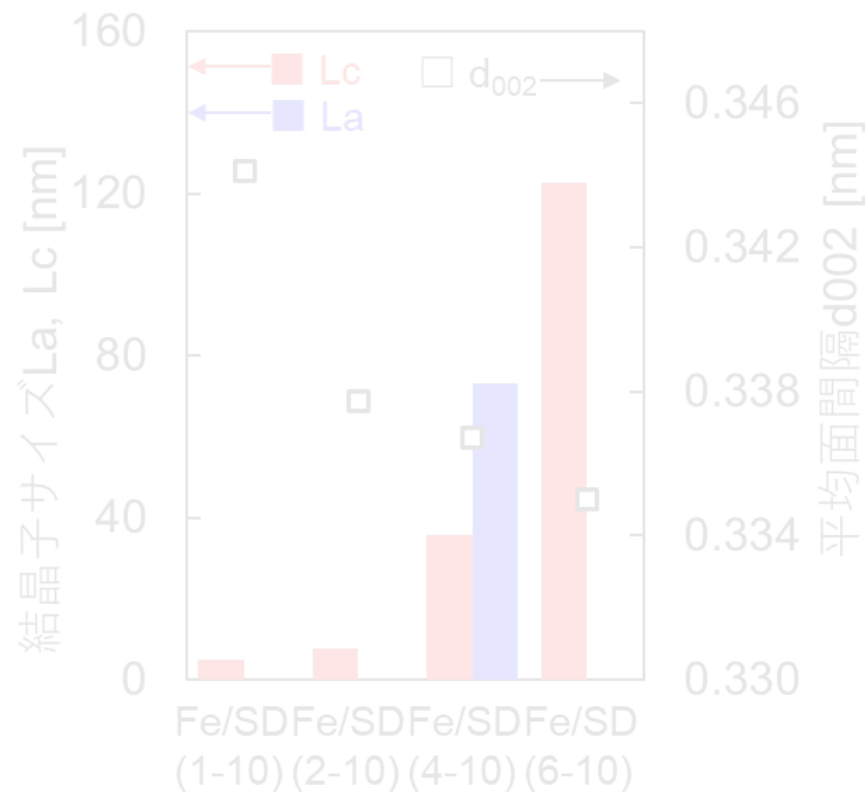


図2 XRD解析結果

- Fe添加量増加と共に結晶性向上
- Fe/SD(6:10)では酸化鉄, (1:10), (2:10)ではFe₃Cが生成
⇒ 周囲の炭素存在量によって還元度合いが変化



図3 炭素結晶構造

Fe添加量増加によって結晶構造の成長と結晶化度の向上

鉄添加量の比較～XRD測定結果～

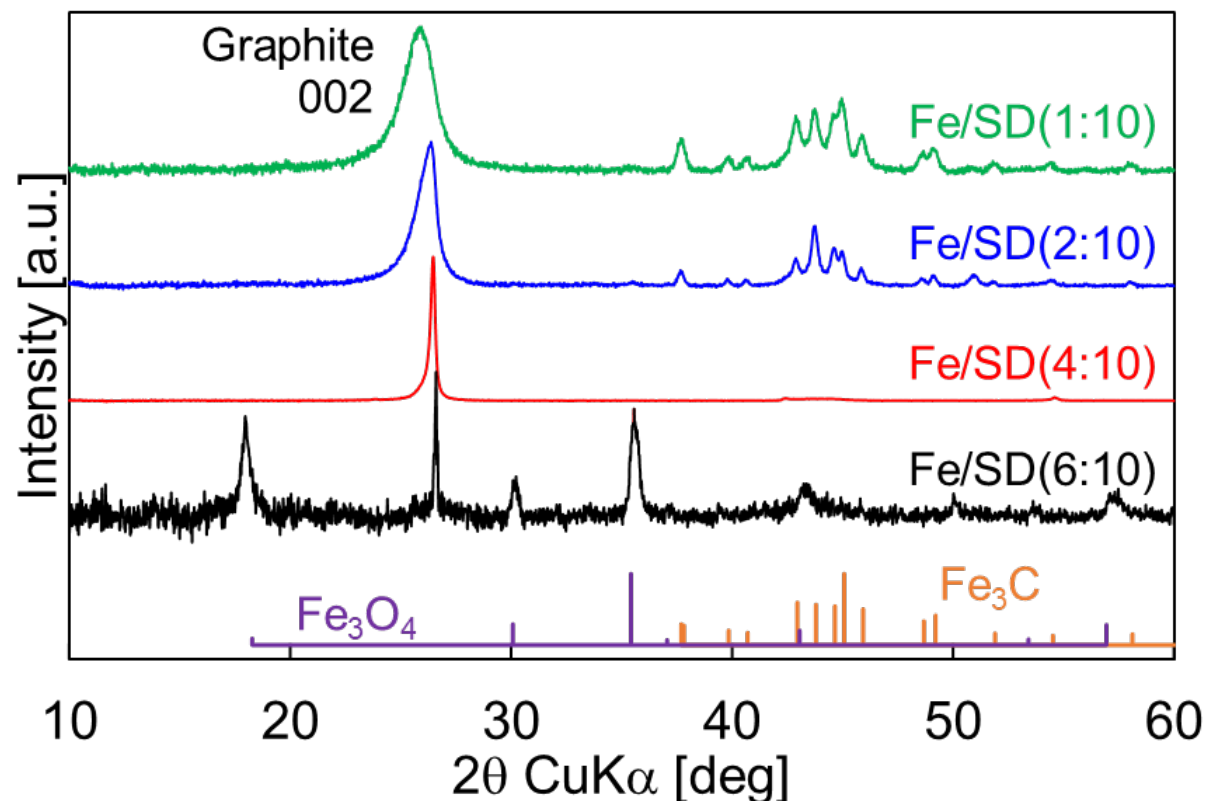


図1 各Fe添加量のXRDパターン

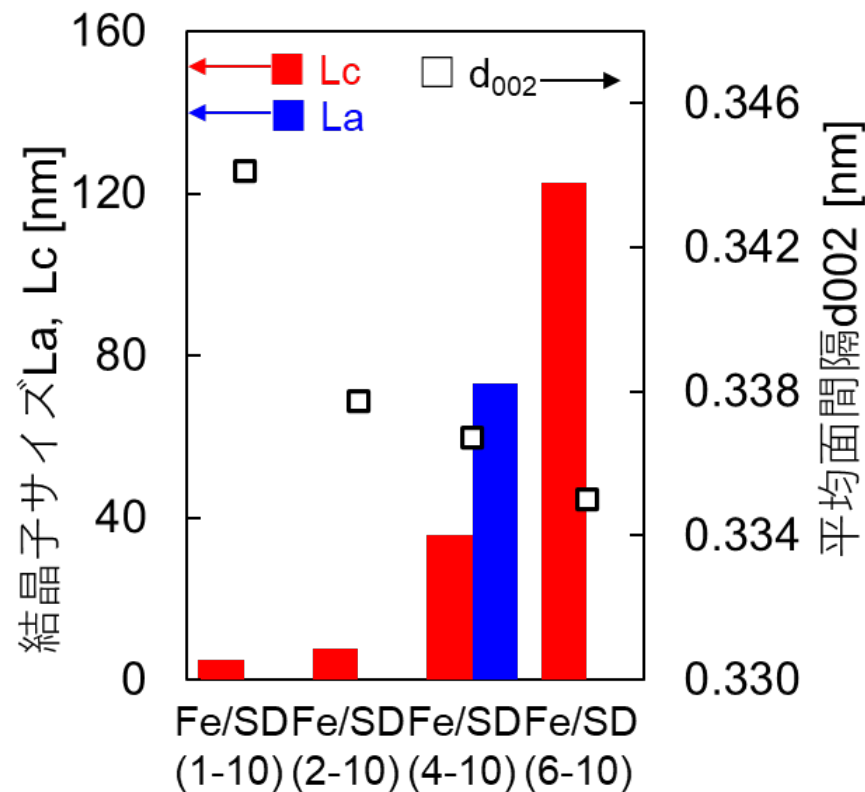


図2 XRD解析結果

- Fe添加量増加と共に結晶子サイズ拡大, 平均面間隔減少
⇒ 結晶サイズと結晶性向上
- TEM像において1~2 μm程度のオニオン状の高結晶性炭素構造

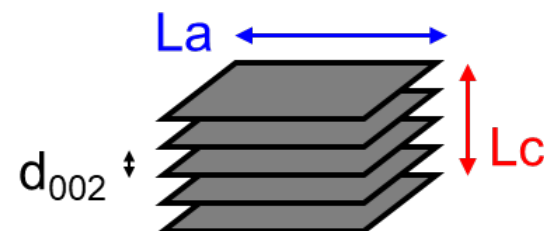


図3 炭素結晶構造

Fe添加量増加によって結晶構造の成長と結晶化度の向上

鉄添加量の比較～XRD測定結果～

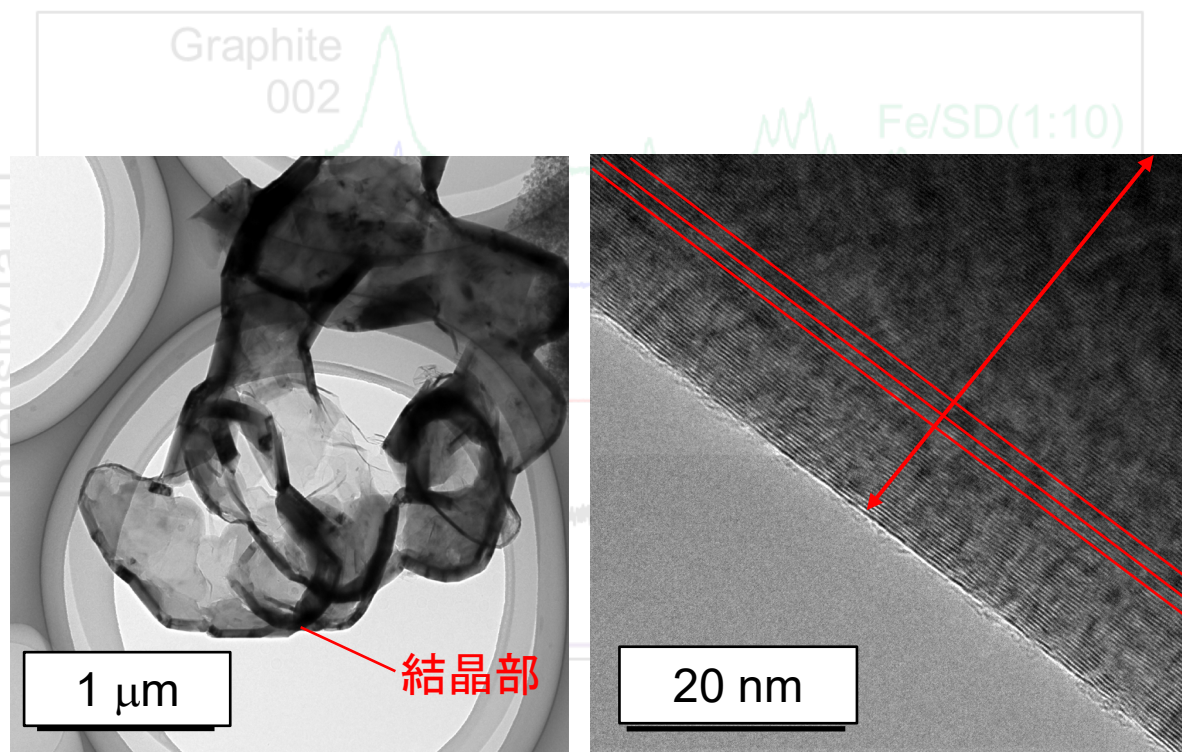


図4 Fe/SD(4-10)の高解像度TEM写真

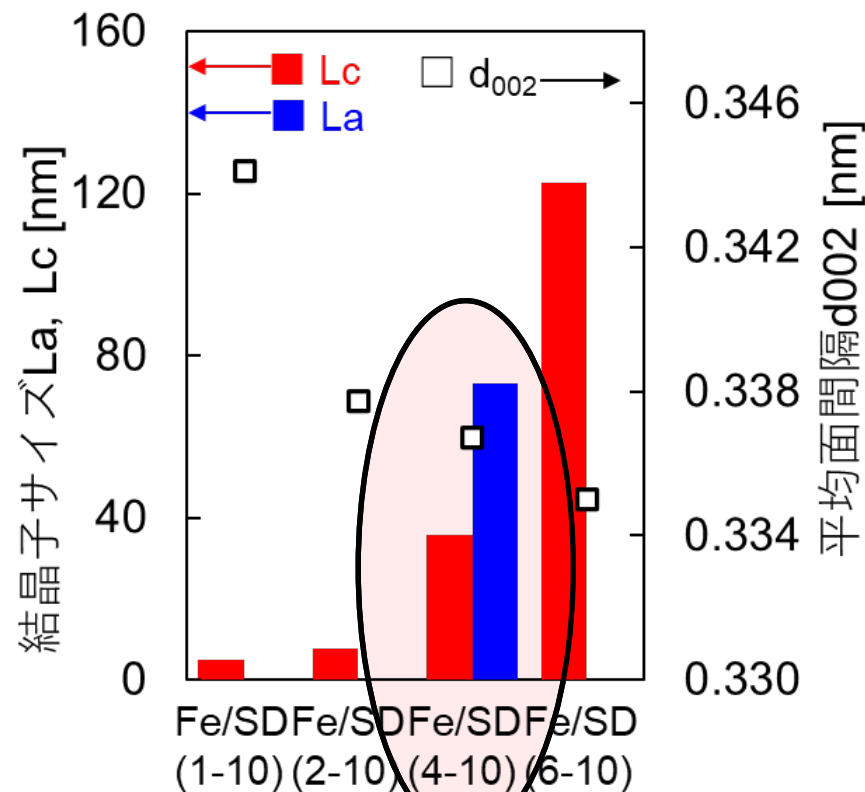


図2 XRD解析結果

- Fe添加量増加と共に結晶子サイズ拡大, 平均面間隔減少
⇒ 結晶サイズと結晶性向上
- TEM像において1~2 μm程度のオニオン状の高結晶性炭素構造

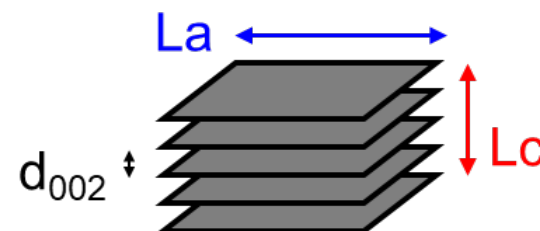


図3 炭素結晶構造

Fe添加量増加によって結晶構造の成長と結晶化度の向上

鉄添加量の比較～ラマン分光測定結果～

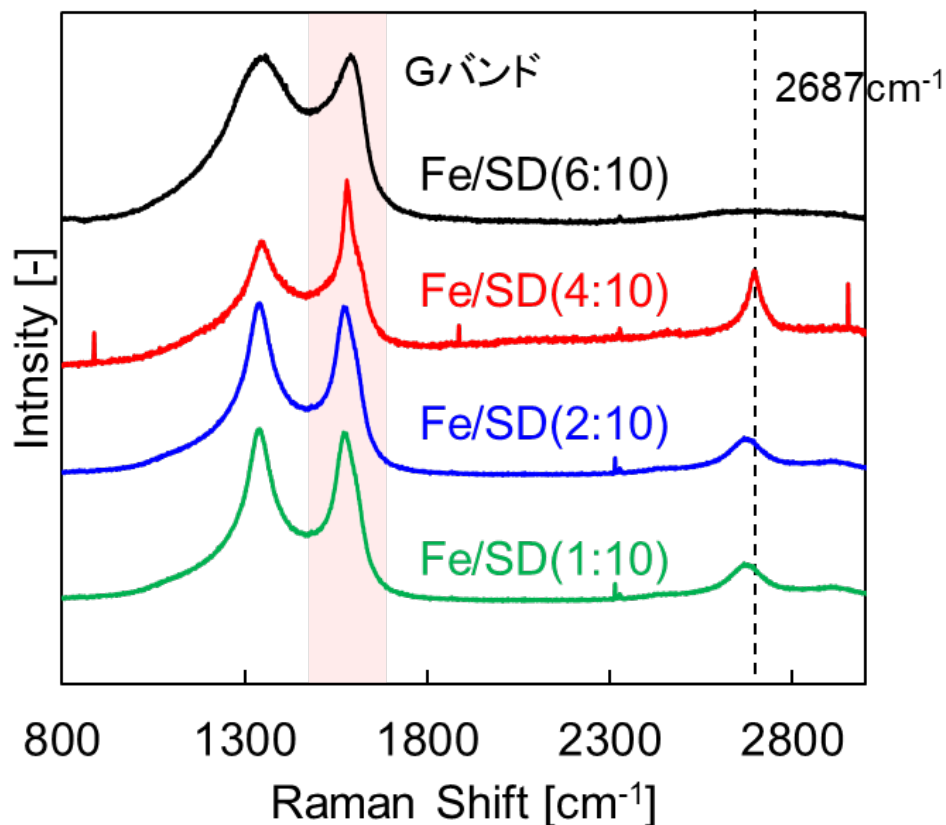


図1 各Fe添加量におけるラマンスペクトル

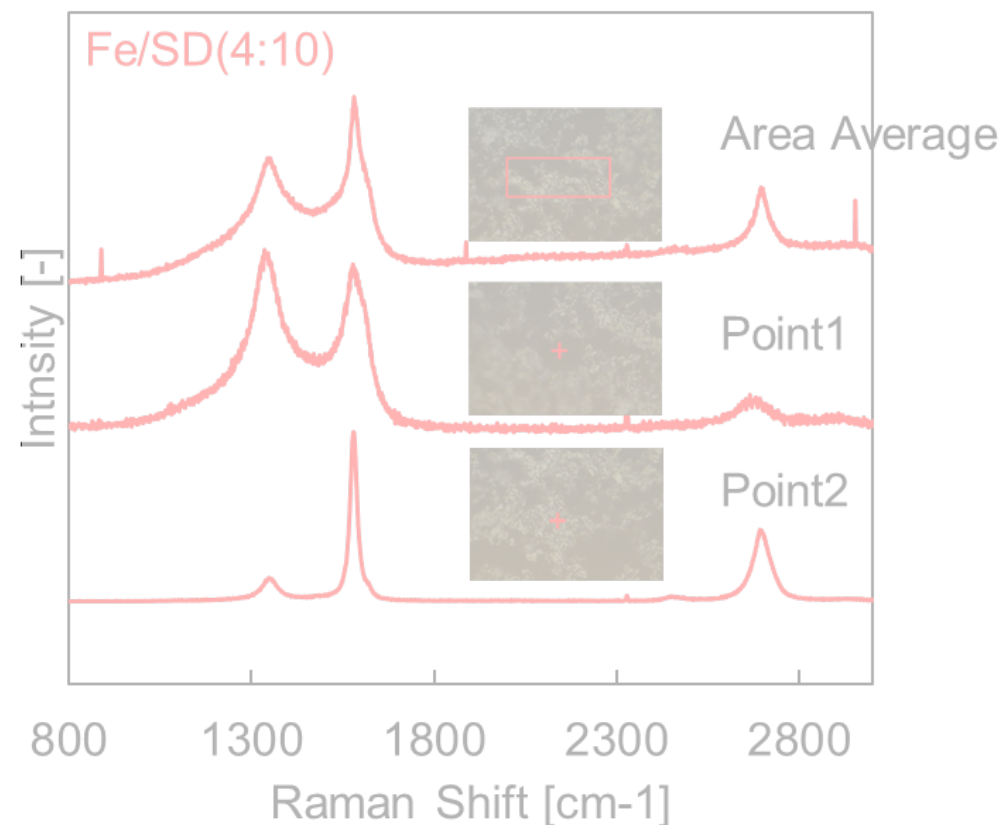


図2 Fe/SD(4:10)のラマンスペクトル

- ・ G,Dバンドが発達 ⇒ 欠陥のある炭素構造の発達
- ・ Fe添加量が増加するとGバンドはシャープに, Dバンドは小さくなる傾向
- ・ (4:10)では2Dバンドが僅かに高周波側へシフト ⇒ 層数の増加を示唆

Feを添加して炭化することで高結晶性炭素構造が発達
場所により結晶性が不均一な炭素構造をしている

鉄添加量の比較～ラマン分光測定結果～

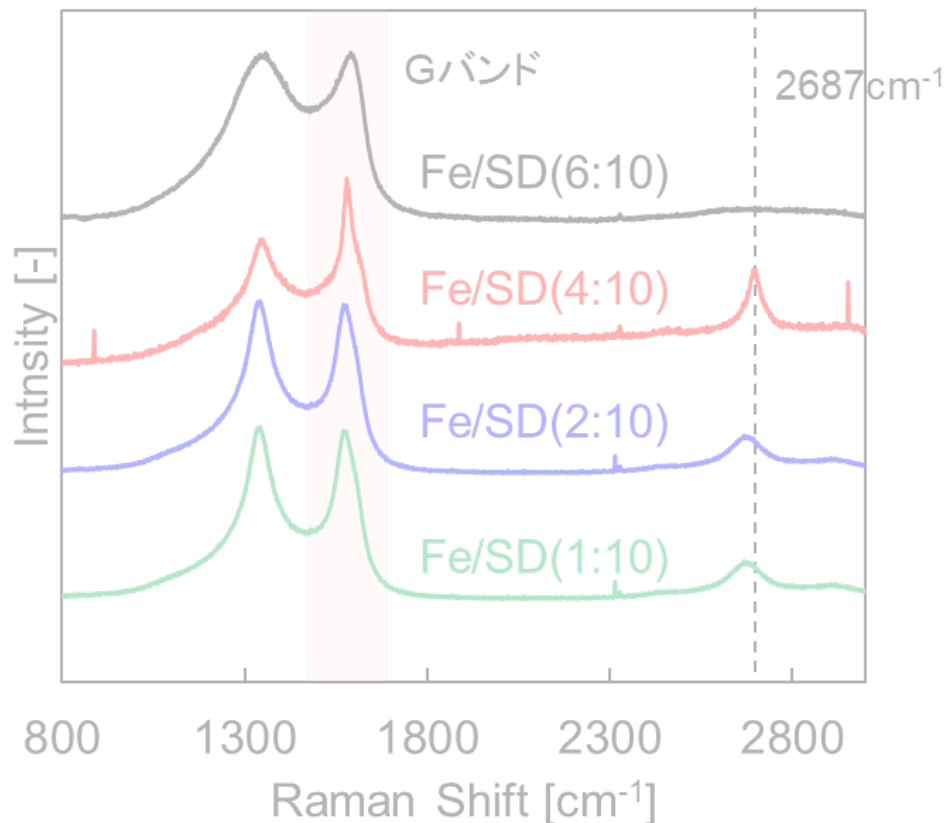


図1 各Fe添加量におけるラマンスペクトル

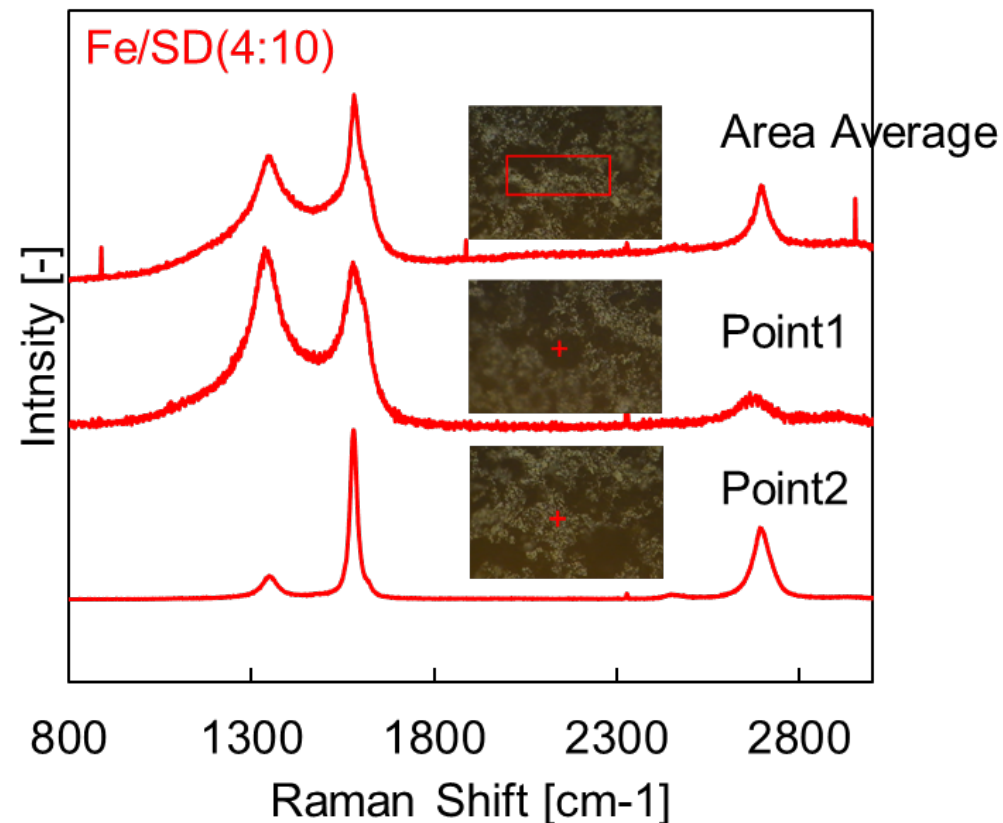


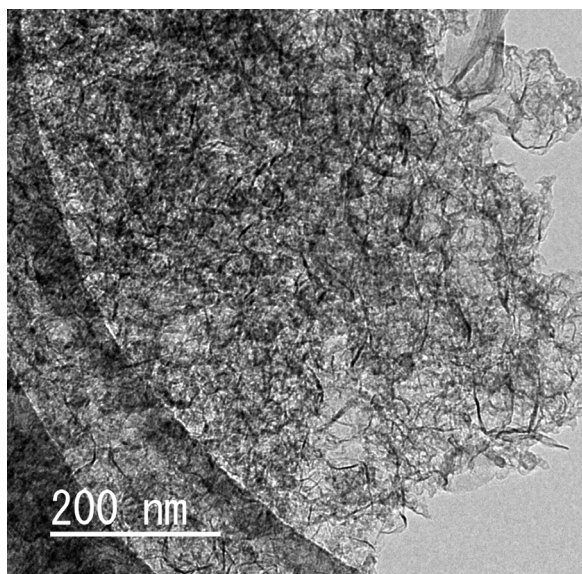
図2 Fe/SD(4:10)のラマンスペクトル

- ・ point1では積層少なく、欠陥の多い構造
- ・ point2では欠陥の少ない結晶性の高い構造

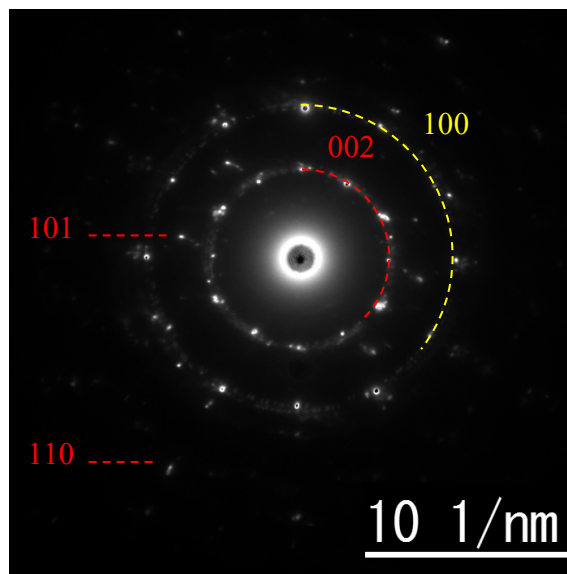
⇒ 場所によって結晶性に差がある不均一な構造をしている

Feを添加して炭化することで高結晶性炭素構造が発達
場所により結晶性が不均一な炭素構造をしている

HTC法(Fe/SD(4-10))におけるTEM観察結果

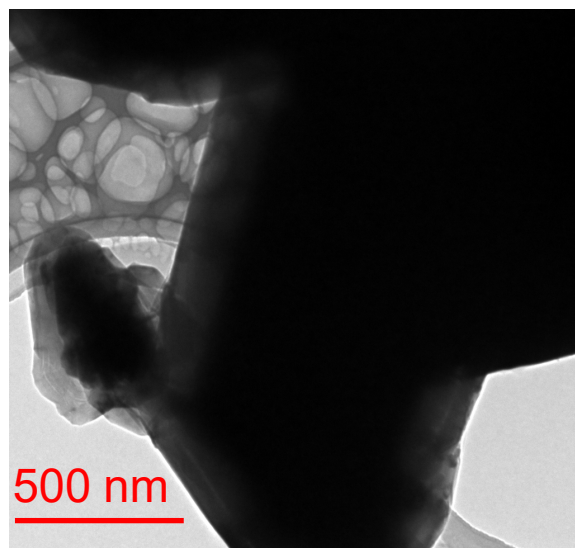


微結晶部のTEM像

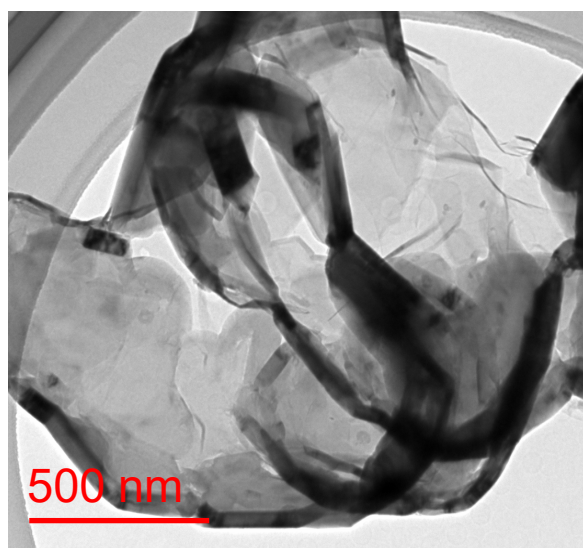


TEM電子線回折結果

- ・ 微結晶領域も存在
- ・ 高結晶性炭素の回折線が得られた



Before HCl



After HCl

- ・ 酸洗浄によりシェル内のFeが除去

TG測定による高結晶性炭素割合の算出

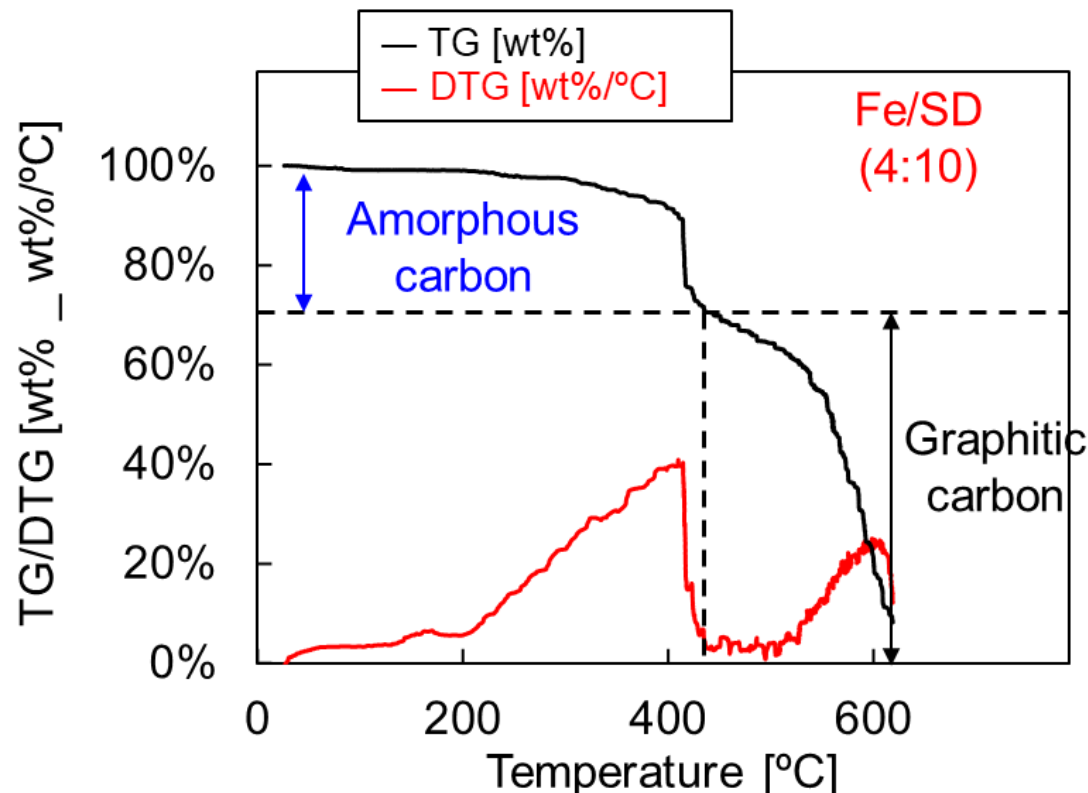


図1 Fe/SD(4:10)のTG測定結果(Air雰囲気下)

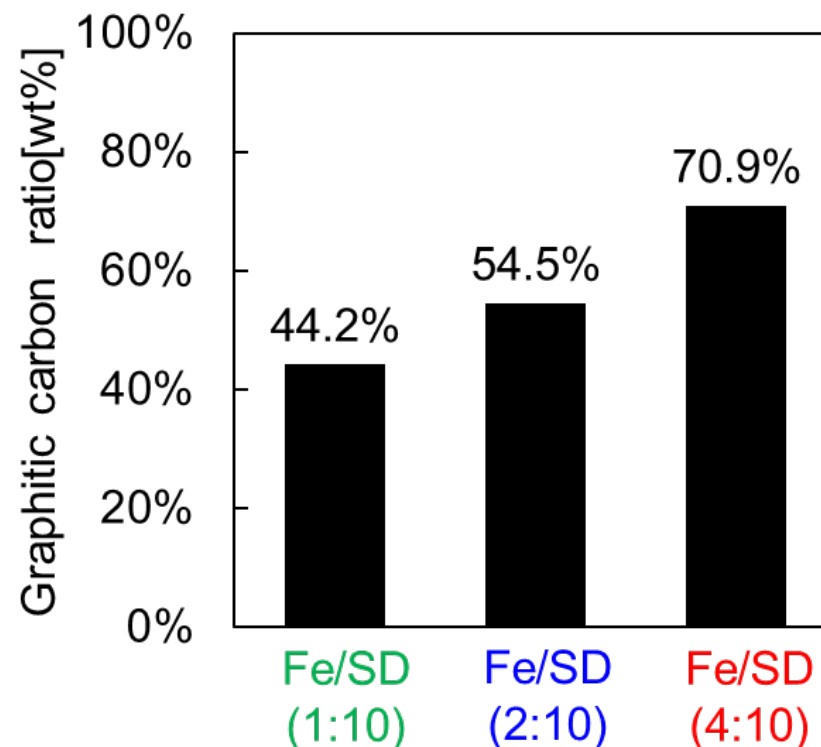


図2 各Fe添加量における高結晶性炭素の重量割合

- ・ 200~400°Cで非晶質または微結晶炭素に由来する重量減少ピーク
- ・ 600°C付近に高結晶性炭素に由来するピーク
- ・ 高結晶性炭素の重量割合はFe添加量と共に増加

Air, CO₂等のアニーリングによって
さらに高結晶性の炭素に精製できる可能性

前駆体の炭化法比較実験(HTC, N₂Batch)

以下の手順に従って2段炭化することで木質炭素化物を合成

※**水熱法**との比較として**N₂ Batch前駆体**を合成し炭素化物を比較

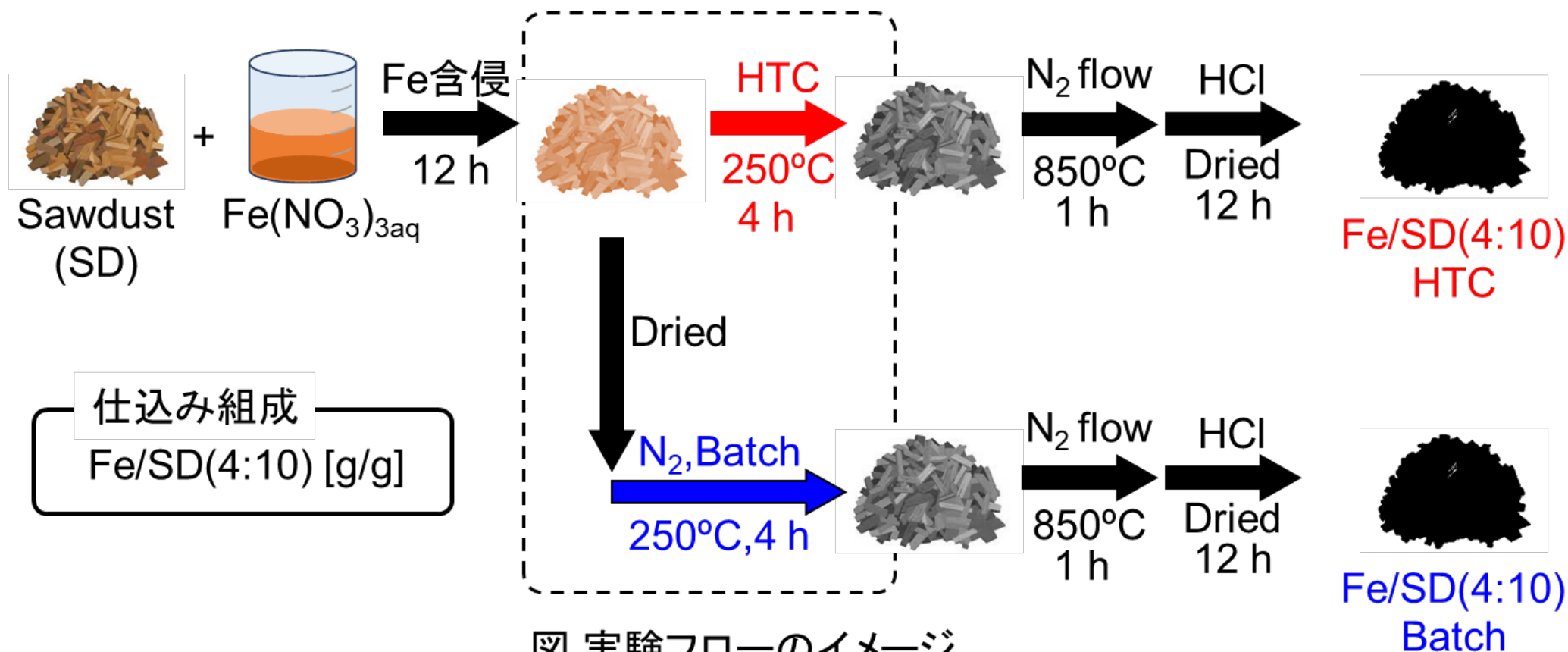


図 実験フローのイメージ

前駆体の炭化法比較結果(HTC, N₂Batch)

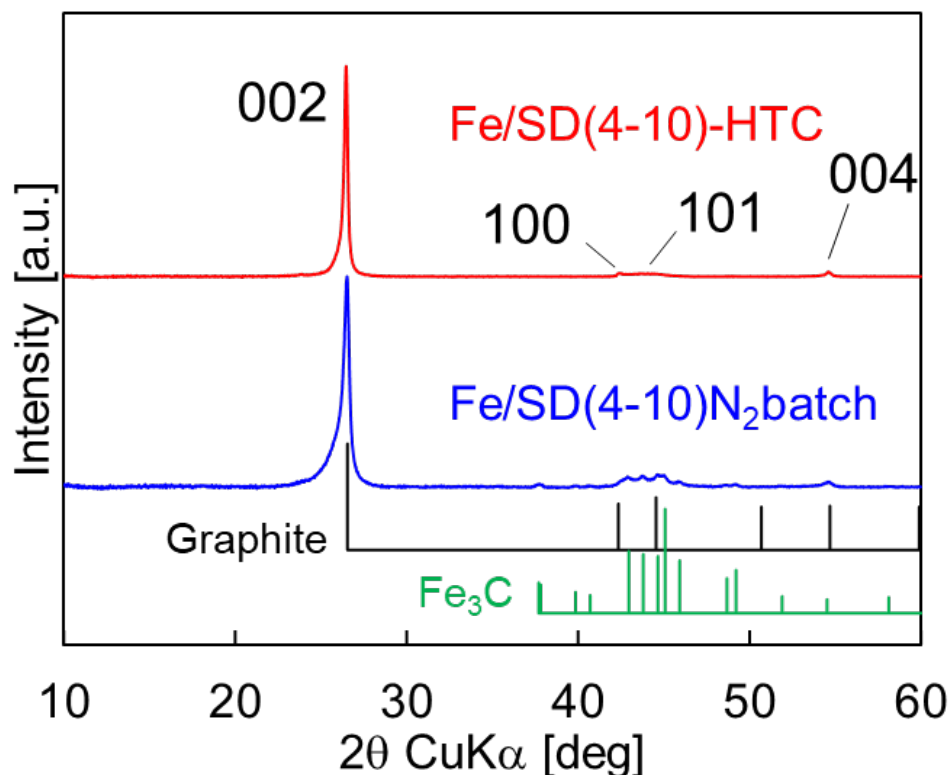


図1 各炭化法におけるXRDパターン

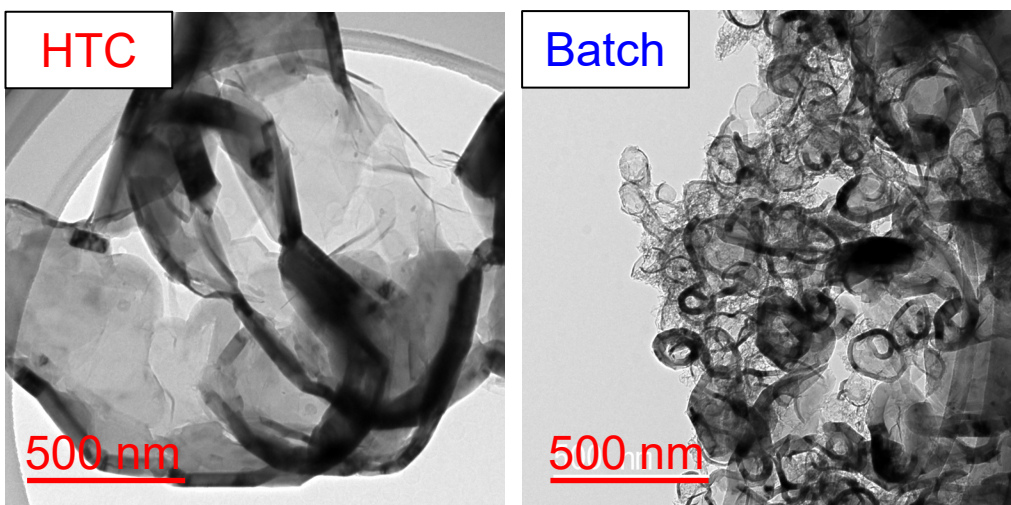


図3 各炭化法におけるTEM像

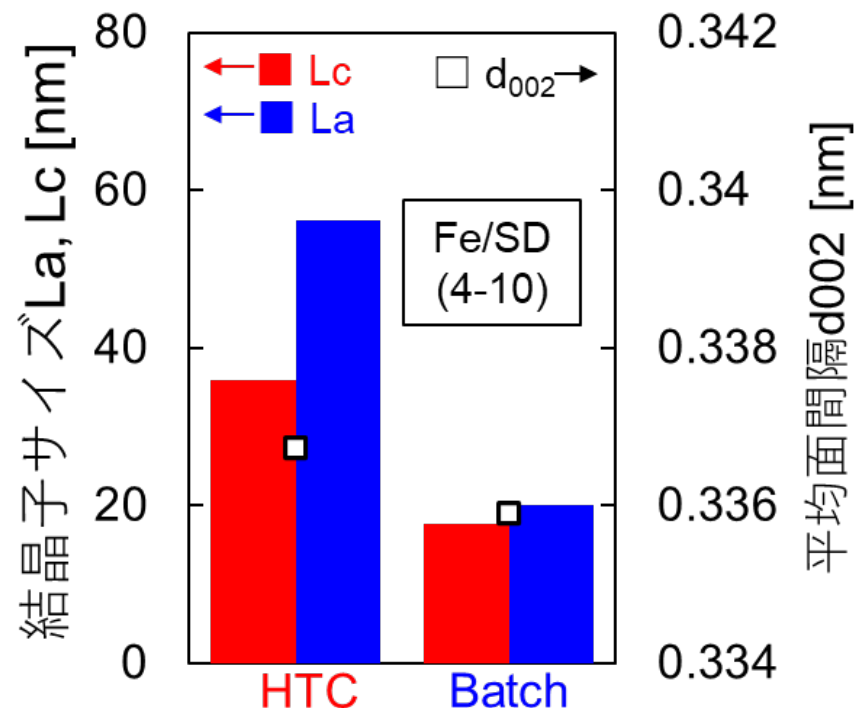


図2 XRD解析結果

- ・BatchではFe₃C生成
- ・HTCの方がシャープな002ピーク
- ・HTCの方が結晶子サイズ大
La, LcともにBatchの倍程度の大きさ

HTC法における前駆体合成
により結晶子サイズ向上

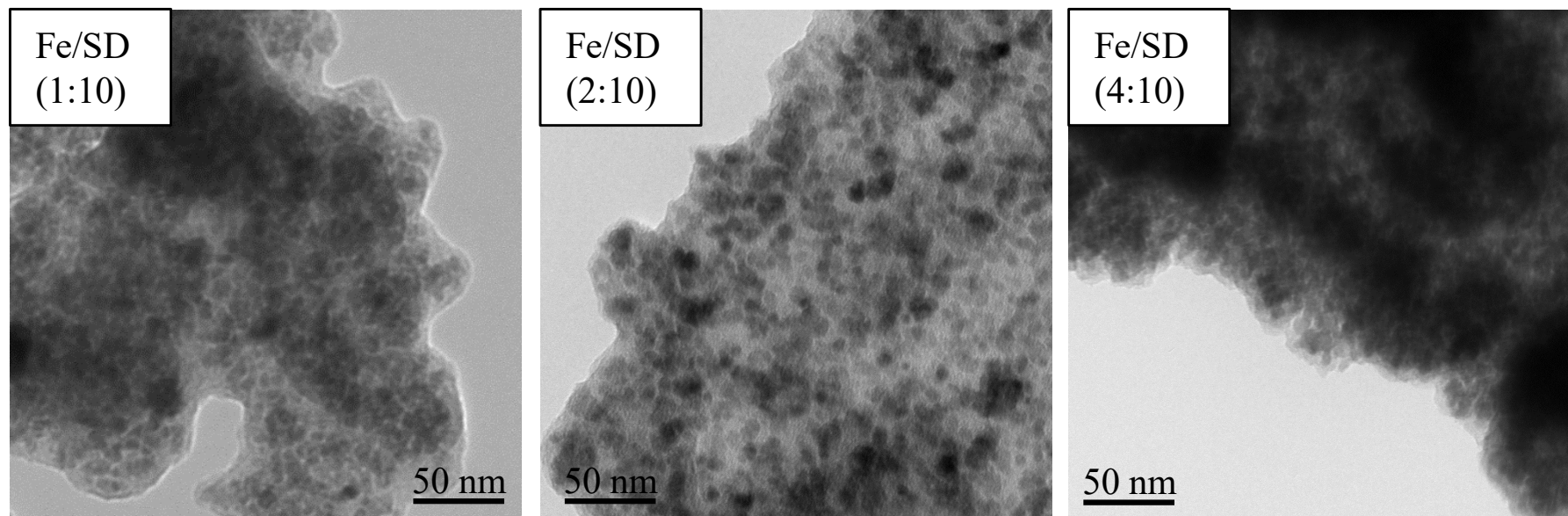


図1 水熱処理前駆体のTEM画像

- ・ 前駆体の Fe_3O_4 サイズ(XRDより算出)とLcに相関関係
- ・ 炭素を多く溶解できる大きな粒子では結晶構造発達
- ・ 水熱前駆体では大きいFe粒を均一にドーピングした前駆体を合成

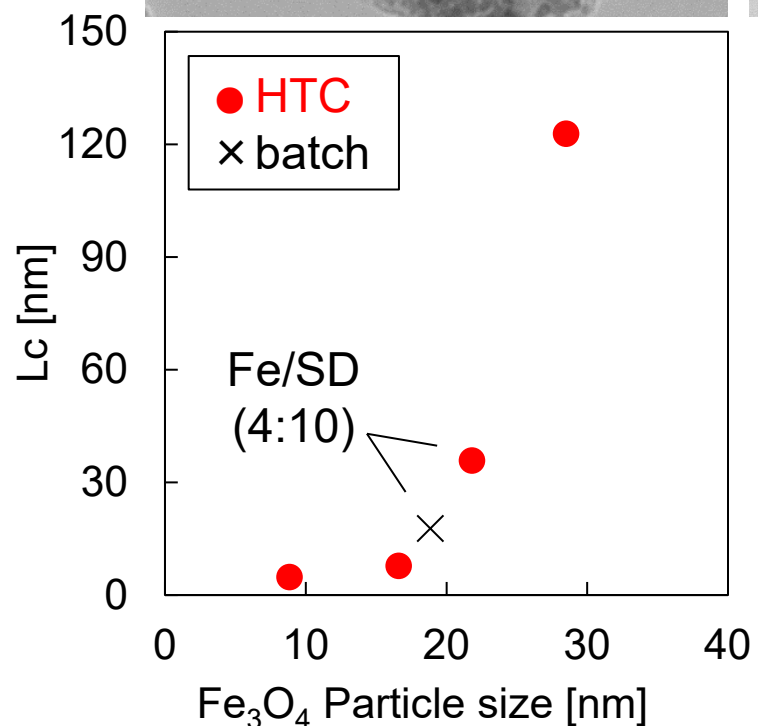


図2 Fe粒子径とLcの関係

HTC前駆体によって既報より結晶サイズの
大きい炭素材料を合成可能

結晶化メカニズムと既報との比較および考察

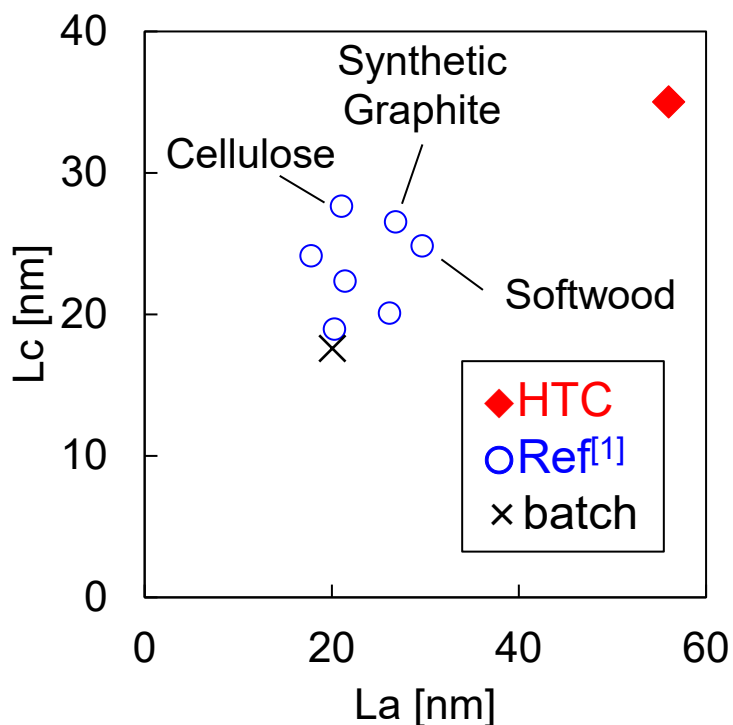
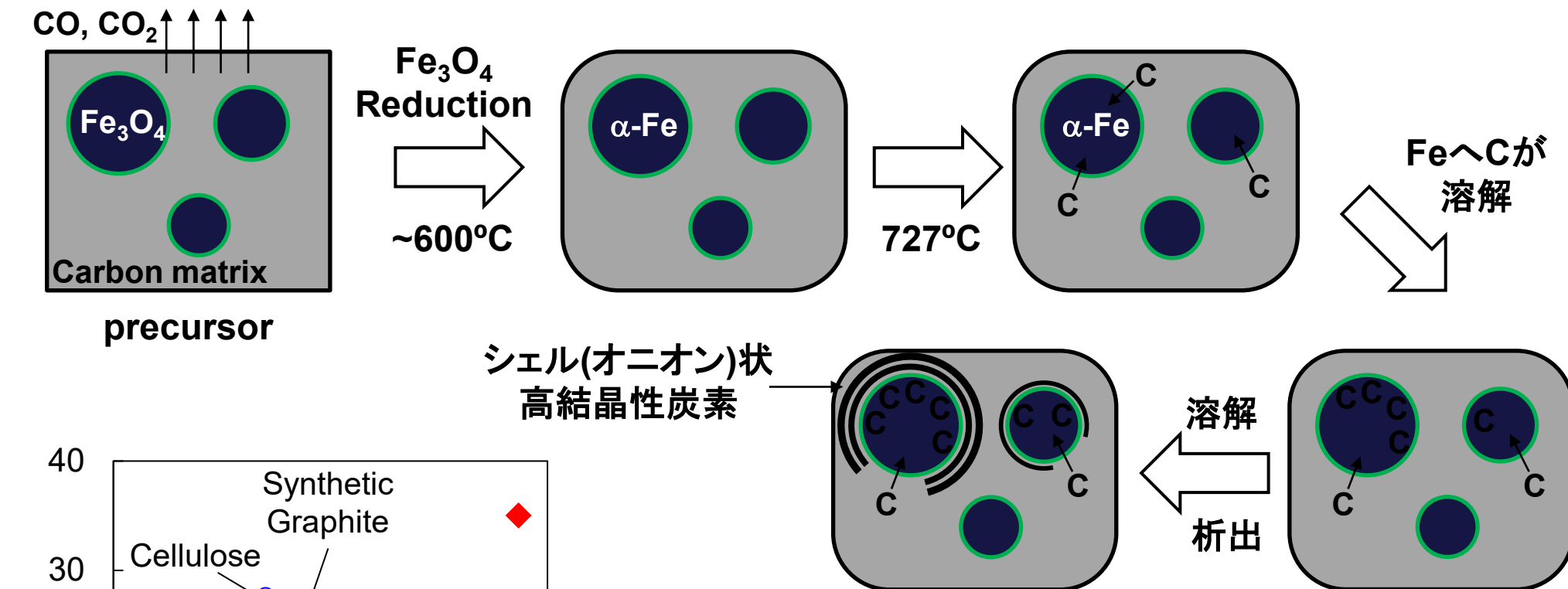


図2 既報との結晶子サイズ比較

図1 Feによる触媒黒鉛化のメカニズム

- ・ 前駆体のFe₃O₄サイズ(XRDより算出)とLcに相関関係
- ・ 炭素を多く溶解できる大きな粒子では結晶構造発達
- ・ 水熱前駆体では大きいFe粒を均一にドーブした前駆体を合成

HTC前駆体によって既報より結晶サイズの
大きい炭素材料を合成可能

目的 おが粉を原料としたLIB負極用高結晶性炭素の開発

①水熱炭素化法を用いた金属含侵木質炭化物の黒鉛化

- ・ Fe量を増加させることでFe含侵木質炭化物の高結晶化が促進
- ・ 水熱法では気相法より結晶子サイズの大きな炭素を合成可能

木質水熱炭化物の前駆体調整により
木質由来高結晶性炭素の合成が可能

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、非バイオマス由来原料による高温での高結晶性炭素合成に置き換わり得る技術の開発に成功した。
- 従来は、木質チップの2000°Cでの熱処理が必要であったが、前処理として水熱場を利用することで、1000°C以上の処理温度の低減に成功した。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、LIB負極に適用することで資源的・環境的メリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、ランニングコストの低減効果が得られることも期待される。
- また、その他導電性炭素やグラファイトが適用されていた分野や用途の代替材料として展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、高結晶性炭素を再現よく作製するところまで開発済み。しかし、量産性の点が未解決である。
- 今後、LIB負極特性について実験データを取得し、実用化していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、高結晶性炭素の均一性を向上できるよう技術を確立する必要もあり。

企業への期待

- 均一性については、大気中でのアニーリングにより克服できると考えている。
- LIB/SIB/AIB負極材料開発技術を有する企業との共同研究を希望。
- また、製材業者、廃材の有効利用を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 高結晶性炭素の製造方法、その前駆体の製造方法、および前駆体
- 出願番号 : 特願2021-024718
- 出願人 : 東北大学
- 発明者 : 中安祐太、後藤泰斗、渡邊賢、伊藤隆

産学連携の経歴

- 2020年-2021年 NEDO NEP事業に採択
- 2020年-2021年 東北大BIP事業に採択
- 2021年-2022年 民間会社と共同研究実施
- 2022年- 大学発ベンチャー 株式会社 里山エンジニアリング 設立

お問い合わせ先

東北大学

産学連携機構 総合連携推進部

Website <https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/>

TEL 022-795 - 5275

FAX 022-795 - 5286

E-mail souren@grp.tohoku.ac.jp