

木材から燃料電池用材料をつくる

畑 俊充*

1. はじめに

「木材から燃料電池用材料をつくる」

このように書くと何か突拍子もないことをするような感じを受けるかもしれないが、炭化すれば木材は電気を通すようになるということを先に説明するとわかりやすいかもしれない。木材の炭化とは、空気のない状態で蒸し焼きにすることによって、木材中に純度の高い炭素を作り出すことだ。図1に示すように、もともとの木材は電気を流さない絶縁体だが、約600℃以上に炭化すると導体となる¹⁾。一つの材料で物性値が一兆倍近く変化するのだ。燃料電池用材料をつくるのは、炭化により木材に電気を流す性質を付与することが出発となっている。

木炭も炭素も、有機物を蒸し焼きにすることによりできあがる。木材の主要成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンであり、これらの成分は炭素骨格でできている。炭化によって有機物である木材から炭素からなる無機材料に変化する。炭化とは炭素の純度上げる過程をいい、黒鉛化は炭素原子が規則正しく並びやすいように整える過程といっても良い。木炭に電気が流れるので、航空宇宙、セラミックス、エレクトロニクス、電気化学といった分野の新しい用途に適合する先端材料となる可能性がある。

本稿では、燃料電池に使用されている白金の代替として、セルロースから燃料電池用触媒材料をつくる試みを紹介する。窒素を含んだ特殊な炭には酸素を還元する力がある。還元された酸素イオンと水素イオンが反応して水となり電気が発生する。金属や窒素など他の元素の力をかりながら炭本来の性質を利用した、環境にやさしく高効率なエネルギー開発を紹介する。

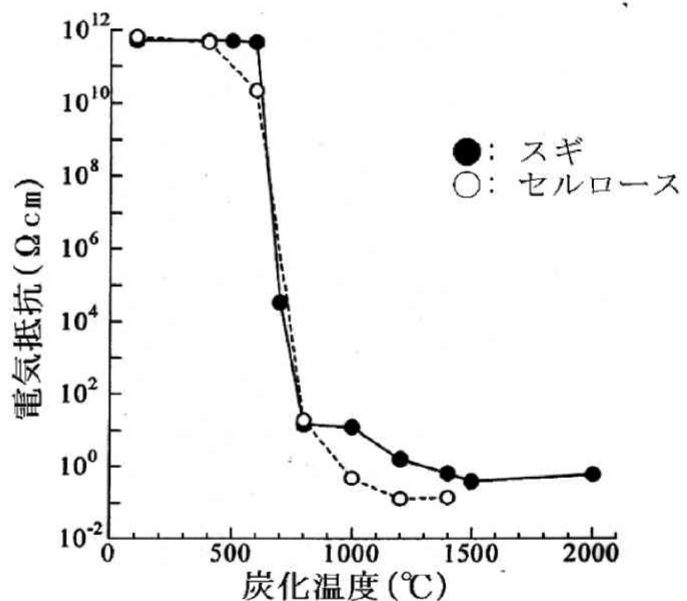


図1：木材の表面電気抵抗と炭化温度の関係¹⁾

2. 燃料電池とは

燃料電池は、水素と酸素を反応させることで継続的に電力を取り出すことのできる発電装置である。乾電池のような一次電池やリチウムイオン二次電池などと比較すると、電気容量の制限がなく放電を続けられるところに特徴がある。通常の発電システムと異なり、燃焼過程を含まないことから発電効率が高く、騒音、振動および排気ガスを発生しない。そのためノートパソコンなどの携帯機器から自動車、鉄道、発電所などのエネルギー源用に期待されている。

燃料電池では、酸素と水素が反応して水ができるときに電気が発生する。これとは逆の反応が水の

* 〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所居住圏環境共生分野 E-mail: hata@rish.kyoto-u.ac.jp

電気分解で、液体中に二本の電極を浸し二つの電極の間に電圧をかけると、それぞれの電極から水素と酸素が発生する。反応時に熱を伴うが、その排熱は、動力や温熱に利用することができる。このようにエネルギー効率を総合的に高めるシステムをコジェネレーションという。発電効率が高いこと、静かでクリーンな環境、コジェネレーションおよび複数の発電方式から選択可能であることが燃料電池の特徴である。

アポロ計画やスペースシャトルで利用され実用化されたのがアルカリ電解質形燃料電池(AFC)で、従来法の燃料電池といっても良い。この AFC 以外に現在研究開発が進んでいる、電解質の異なる 4 種類の方式の燃料電池がある。(1) 固体高分子形燃料電池(PEFC)は、ナフィオンのようなプロトン交換膜をはさんで正極に酸素を、負極に水素を供給し発電する。起動が早く小型で、運転温度は 80-100℃と低温で、発電効率は 30-40%である。図 2 に PEFC の模式図を示す。(2) リン酸形燃料電池(PAFC)はリン酸水溶液を電解質に用いている。運転温度は 200℃程度で、工場・ビル内にコジェネレーションシステムが設置され運転している。(3) 熔融炭酸塩形燃料電池(MCFC)は熔融した炭酸塩を用い、動作温度は 600-700℃である。火力発電所の代替などに期待されている。(4) 固体酸化物形燃料電池(SOFC)はイオン伝導性セラミックスを用いており、空気極で生成した酸化物イオンが電解質を透過し、燃料極で水素あるいは一酸化炭素と反応することにより電気エネルギーを発生させる。火力発電所の代替などに期待されている。

環境に優しい木材を利用し、高効率で無公害な燃料電池の実用化を進めることは、地球温暖化や環境汚染問題を解決する上で有効な対処法である。特に、電気自動車や定置用電熱併供システムに用いられる PEFC は低コスト化の可能性が高く、研究開発への期待が高まっている。従来の PEFC では、比表面積が大きくかつ導電性を有するカーボンブラックを多孔質構造体兼触媒単体としたものがその電極に使用されている。触媒には白金あるいは白金合金系触媒が使用され、これらの触媒が担体中で分散している。しかし、白金は埋蔵量の少ないレアメタルで高価な金属であり、それが燃料電池を高コストにする最大の原因になっている。白金を用いた燃料電池が大量に使用されるようになると、需給がひっ迫し価格が高騰する恐れが非常に大きい。

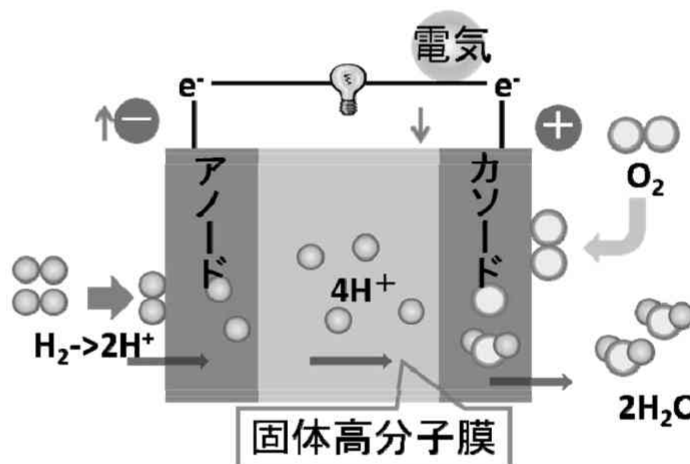


図 2：固体高分子形燃料電池(PEFC)の模式図。

3. 木炭と炭素

原始時代から木炭は主として燃料用に使われてきたが、近代に入ってからはその物理的性質にも人々の関心が向くようになった。古くからの使い方の中には、顔料および防腐剤への木炭の利用があげられる。画き眉としての顔料や防腐剤の他には、図案や文字を書くためにも木炭が用いられてきた。古墳時代の木炭槨、奈良時代以降に埋経に木炭をつめ防腐と防湿を兼ねた使い方も木炭の物理的応用の一種といえる。近世以降は研磨材や光沢剤、浄化剤にも使われている。

空気中で木材を燃やすと灰になるが、酸素のない雰囲気では蒸し焼きにすると表 1 の過程を経て木炭ができる。木炭にはたくさんの小さな空隙が存在し、表面積は木炭 1g 当たり約 100m²で、炭化前の木材の表面積が約 1-2m²/g であるのとは対照的である。微細な空隙に水分やガスを吸着することによ

り環境浄化に役立つさまざまな機能を発現する。空隙を構成する、炭化した細胞壁に着目すると炭化温度によって様々な炭素構造が形成される。材料としての木炭に着目すると木材にはない特徴が見えてくる。有機物の特徴である燃える・狂う・腐るといった欠点は木炭には見られない。炭化温度が高くなるほど炭素含有率が上昇し、600℃で約90%、1000℃における木炭の元素組成は炭素 96%、酸素 3%、水素 1%である。炭素が主体なのでシロアリに食べられたり腐朽菌に普及させられたりすることもなく、長期にわたり安定して二酸化炭素を貯蔵することができる。

炭化方法や分析技術の進歩により、炭素化過程における加熱条件を変化させることで、木炭の吸着性能や電気伝導度などを制御できることがわかってきた。木炭には木材本来の細胞壁構造の異方性や60%もの空隙率を有するにもかかわらず適度な強度をもつという他材料にはない興味深い特徴がある。さらに他元素との複合化により、500℃以上での木炭表面における強度低下や酸化を防ぐことができる。このように加熱処理方法を選択することでスギを原料にした燃料電池用電極の作製も夢ではない。

炭素は元素名で"C"という記号で表すが、炭素材料の意味で使われる場合もある。一方、炭素材料学において"炭素"と"黒鉛"は厳密に定義されている。図3のように結晶の発達していないものを炭素と呼ぶのに対し、結晶化が進み三次元周期構造をもつものを黒鉛と呼ぶ。つまり、炭素六角網面が積層構造を持ち二次元の周期構造をもっている、図4に示すような隣あった炭素六角網面が半周期ずれた三次元的周期構造がなければ黒鉛とはいわない。そのため、高温炭や触媒炭素化により木炭中に観察される微小な黒鉛層を"マイクロ黒鉛構造"と呼ぶ。そして、このマイクロ黒鉛層がどれだけ発達しているかで、木炭の電気伝導性が決まる。

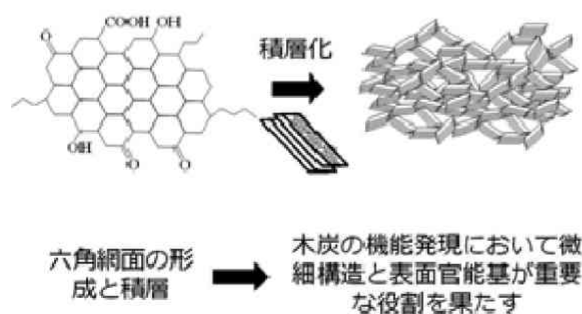


図3: 炭素六角網面の積層による乱層構造炭素形成⁵⁾。

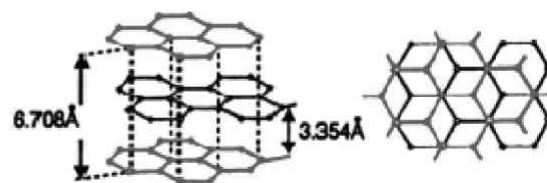


図4: 黒鉛の結晶構造⁵⁾。

4. 白金フリーの窒素ドーピング炭素触媒

白金に代わる触媒開発には多くの注目が集まっており、そのなかでも窒素と炭素の結合による酸素還元活性への関心が高まっている³⁻¹⁰⁾。窒素と炭素が結合してつくられる窒素ドーピング炭素触媒では、

表1: 木材の炭化現象²⁾。

熱変換過程	温度範囲	状態変化(無酸素下)
熱減成	60℃ ～200℃	高分子から低分子へ
熱分解	160℃ ～500℃	セルロース・ヘミセル ロース・リグニンが分解 する
炭素化	500℃ ～1800℃	新たな芳香環が生成する
黒鉛化	1600℃ ～3000℃	芳香環が一定方向に並ぶ

白金並の酸素還元活性が得られることが知られている¹¹⁾。現在は、Co や Fe などの金属錯体を含むポリイミド等の窒素含有樹脂を電気炉で焼成し製造されている。セルロースを出発物質として燃料電池が作られれば、バイオマス由来の燃料電池開発の端緒となるだろう¹²⁾。例えばセルロースを約 50% 含むスギ炭の燃料電池への応用で、これまでとは全く異なるバイオマスの革新的なエネルギー利用形態となる。建築廃材、間伐材、製材残材などの木質系廃棄物にも対象を広げることができ、森林保護や木材の有効利用に社会の目が向けられることになる。

白金フリーの窒素ドーピング炭素触媒を合成するために、直流の大電流を発生する特別なインバーター電源をもつ直パルス通電加熱装置により窒素含有木質粉を加熱した。大きな表面積と活性をもつ窒素ドーピング炭素触媒の合成をおこなうことにより、従来は難しいとされていた熱分解時の炭素と窒素の反応をこのシステムは可能としている。電流を投入によりパルスが発生する瞬間に極めて大きな収斂エネルギーが物質にナノレベルで作用する。物質間にプラズマ現象を微小時間、断続的に発生させることによる熱のフローにより微小金属が材料全体に拡散すると同時に、窒素ドーピング炭素触媒の導電性向上に必要な微小黒鉛積層構造の発達、黒鉛層エッジ部における炭素の触媒黒鉛化および炭素-窒素結合の同時生成が起こる。こうして窒素のドーピングと黒鉛結晶の発達という一見矛盾する二つのことを同時に実現することができるのである。

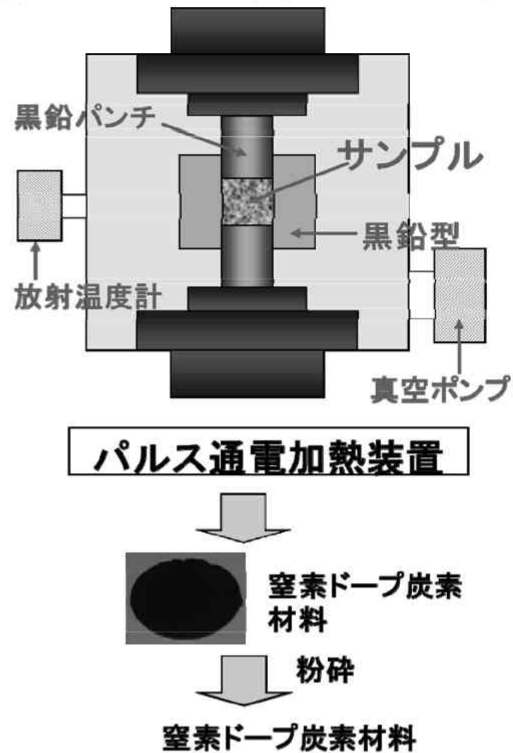


図 5：白金フリーの窒素ドーピング炭素触媒の合成方法。

5. 窒素ドーピング炭素触媒の課題

炭素化前駆体には Fe または Co を担持した CAA(アセトアセチル化セルロース)にメラミンを 75wt%(重量パーセント)混合した混合物を用いた。炭素化条件は窒素雰囲気下で、温度：600～900℃、昇温速度：20℃/分、保持時間 15 分の条件で通電加熱を行った。Py-GC-MS(ガスクロマトグラフ質量分析装置)分析で調べたところ、セルロースからはレボグルコサンが生成したが、CAA またはメラミン混入により不安定なレボグルコサンの生成が抑制され、体に有害なガスも検知されなかった¹³⁾。800℃で炭素化した FeCAA800 では黒鉛微結晶が観察されたが、700℃で炭素化した FeCAA700 では黒鉛微結晶は観察されなかった。800℃から Fe による炭素の触媒黒鉛化が起こったことがわかった点が意義深い。Py-GC-MS と TEM(透過電子顕微鏡) による分析手法により、木質を前駆体に用いた窒素含有炭素の反応機構の理解から本合成方法の安全性と合理性の検証をすることができた。今後、従来法の白金触媒で得られる性能に近づけるため、さらなる努力を必要とする。

6. おわりに

花粉アレルギーなどで悪名高いスギの炭素化物から、生命圏や人間圏に役立つ新たな材料の開発することができれば、木質資源の有効利用の鍵となる。将来、炭化によりスギから高機能炭素素材が開

発されれば、スギの役割は重要なものとなるのではないだろうか。近い将来、石油・石炭や希少金属からではなくスギ炭素化物から高性能電極触媒が製造され、燃料電池の一翼を担うだろう。

参考文献

- 1) 石原茂久, 木質系炭素材料素材開発の新しい展開, 木材学会誌, 42(8), 717-723, 1996.
- 2) 畑 俊充, 「炭化と生成物の利用」 木平勇吉編 『森林と木材を活かす事典』, 産調出版, 2007.
- 3) Fu, R., T. F. Baumann, et al, Formation of graphitic structures in cobalt- and nickel-doped carbon aerogels. *Langmuir*, 21(7), 2647-2651, 2005.
- 4) Matter, P. H., L. Zhang, et al, The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Catalysis*, 239(1), 83-96, 2006.
- 5) Nagaiah, T. C., S. Kundu, et al, Nitrogen-doped carbon nanotubes as a cathode catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Electrochemistry Communications* 12(3), 338-341, 2010.
- 6) Lee, K. R., K. U. Lee, et al, Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media, *Electrochemistry Communications* 12(8), 1052-1055, 2010.
- 7) Chen, Z., D. Higgins, et al, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy and Environmental Science*, 4(9), 3167-3192, 2011.
- 8) Ferrandon, M., A. J. Kropf, et al, Multitechnique characterization of a polyaniline-iron-carbon oxygen reduction catalyst, *Journal of Physical Chemistry C* 116(30), 16001-16013, 2012.
- 9) Ozaki, J., S. Tanifuji, A. Furuichi, K. Yabutsuka, Enhancement of Oxygen Reduction Activity of Nanoshell Carbons by Introducing Nitrogen Atoms from Metal Phthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 55, 1864-1871, 2010.
- 10) Edgar, K. J., K. M. Arnold, W. W. Blount, J. E. Lawniczak, and D. W. Lowman. Synthesis and Properties of Cellulose Acetoacetates. *Macromolecules*, 28, 4122-4128, 1995.
- 11) 畑 俊充, ウッドバイオリファイナリー 2. スギ炭素化物からの機能性材料の開発, 材料, 61(8), 742-747, 2012.
- 12) Tsuge, S., Ohtani, H., Watanabe, C., Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers: Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates, ELSEVIER, 2011.