

## 2025年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

「 バイオマス由来カーボンへの窒素官能基導入と新規 CO<sub>2</sub> 吸着材の開発 」  
[広島大学・教授] [ 萩 崇 ]  
[広島大学・クリエイティブ・マネージャー] [三浦 圭吾 ]

### 1. はじめに

酸性成分(二酸化炭素)の吸着材としては、活性炭、ゼオライトなどが用いられているが、SDGsの観点から、その原料は、従来の石炭、合成樹脂からバイオマス(植物由来の木材、ヤシ殻)へと変革していく必要がある。我々は、バイオマス原料の一つであるリグニンと賦活剤(水酸化ナトリウム)の混合水溶液を気中噴霧する製造プロセスを用いて、世界で初めて球状で高比表面積(1200m<sup>2</sup>/g以上)を持つ活性炭の製造に成功している(*Journal of Colloid and Interface Science* 589, 252 (2021))。開発した球状活性炭の比表面積や細孔容積は、世界的に報告されている他のバイオマス原料由来の活性炭よりも高く、既に電極材料として優れた性能を示すことを明らかとしている(*Langmuir* 38, 3540- (2022))。一方で、このリグニン由来活性炭はCO<sub>2</sub>吸着材としても活用できる可能性を秘めている。一般的に、吸着助剤には有機アミンが用いられるが、従来のCO<sub>2</sub>吸着材はアミンの耐久性に大きな課題を有している。また、従来の活性炭の原料系では、新たな官能基を導入することが難しいという課題もある。また、実プロセスを考慮すると賦活剤由来の金属ガスによる反応器腐食も課題となっている。

そこで、我々は、球状活性炭の開発を実現した新規製造プロセスを用いることで、水酸化ナトリウムを粒子内部に混入させる手法で金属の揮発を抑制することが可能となり、かつ、アミンの耐久性の向上が実現できるのではないかとこの着想に至った。すなわち、ナトリウムによるアルカリ賦活とそれによる酸素官能基導入であれば、添加したアミンは、この官能基と反応し、固定化される可能性がある。これが出来れば、酸素による酸化も軽減できる可能性がある。

以上、本研究では、当研究室が開発した新規炭素微粒子製造プロセス(水酸化ナトリウムを粒子内部に混入させる手法)を活用することで、以下の2つの研究課題に取り組んだ。

- 1) 提案プロセスによる炭化プロセスにおける揮発金属抑制効果の検証
- 2) 炭素粒子へのアミン添加によるCO<sub>2</sub>吸着性能の向上

植物由来であるリグニンを主原料に、活性炭としての高比表面積を形成しつつ、塩基性官能基源である窒素を官能導入することで、環境適合性と性能の両立した新たな吸着材の創出を目指す。さらに、NaOHが粒子内部に均一分散するSDプロセスでは、炭化時のNa揮発が抑えられ、従来法で問題となる炉内腐食の低減にも寄与すると期待される。また、窒素官能基種とリグニン由来カーボンとの相互作用および酸性成分の吸着能におよぼす基礎データは存在せず、その学理追及は今後の循環型材料創製の実現へ向けて重要な取り組みである。

### 2. 概要

本研究では、噴霧乾燥(SD)法を用いてNaOHを粒子内部に均一分散させたリグニン由来多孔質カーボンを合成し、アルカリ賦活時のNa揮発抑制およびCO<sub>2</sub>吸着性能を評価した。その結果、従来の物理混合法ではNa保持率が0.11%に留まったのに対し、SD法では60-70%と大幅に向上し、Na揮発による腐食性ガス発生を有効に抑制できることが明らかとなった。SEMおよびTEM観察から、SD由来粒子は中空構造を有し、洗浄後にNa不純物が残存しないことが確認された。BET測定では、SD粒子が800-1000 m<sup>2</sup>/gの高比表面積を示し、物理混合法粒子(約200 m<sup>2</sup>/g)と比較して、同量の賦活剤でより効率的なマイクロ孔形成が達成されていることが示された。CO<sub>2</sub>吸着量もSD粒子で顕著に高く、賦活剤濃度の増加とともに吸着量が増大した。一方、TEPAの単純添着はマイクロ孔を優先的に失活させ、CO<sub>2</sub>吸着量を大きく低下させることが判明した。これに対し、アミン架橋処理や尿素添加では、マイクロ孔構造を比較的保持したまま窒素官能基を導入でき、無処理粒子より高いCO<sub>2</sub>吸着容量が得られた。

### 3. 研究成果および今後の課題

#### 3.1 NaOH によるリグニンカーボン化学賦活にける腐食ガス発生の抑制

リグニンを多孔質カーボンへ応用するには、マイクロ細孔を形成する化学賦活化が一般的に用いられている。従来は、前駆体と賦活剤を物理的に混合する物理混合法が主流であったが、この手法では賦活剤由来の Na 成分が加熱時に揮発しやすく、腐食性ガスの発生による装置損傷や安全性の低下が問題となっている。このような課題は、製造コストや環境負荷の観点からも無視できず、将来的なスケールアップや実用化を考慮した場合には重要な検討対象となる。本研究の最終的な目的は、リグニン由来多孔質カーボンに対して窒素官能基を導入し、酸性成分である CO<sub>2</sub> の吸着性能を向上させることであるが、このような後続の窒素導入プロセスを安定かつ再現良く検討するためには、基材となる多孔質カーボンを、腐食性ガスの発生を抑制しつつ合成できることが前提条件となる。すなわち、アルカリ賦活化工程における Na 成分の揮発・損失は、最終的に解決すべき重要な工程課題であり、材料設計のみならず製造プロセス全体の観点からも整理が必要である。

そこで本研究では、噴霧乾燥 (SD) 法を用いてリグニンを NaOH 水溶液中に分散させ、NaOH を粒子内部に均一に混入させた複合前駆体粒子を調製し、炭化と賦活化を同時に行うプロセスに着目した。この SD 法では、NaOH が粒子内部に保持されやすく、加熱時の Na 揮発を抑制できる可能性があるとともに、少量の賦活剤でも効率的な賦活化が期待される。以上の背景を踏まえ、本研究では、(i) 噴霧乾燥法を用いたアルカリ賦活化工程における Na 成分の挙動整理を行ったうえで、(ii) 得られた多孔質カーボンを基材として窒素官能基導入を検討し、CO<sub>2</sub> 吸着挙動への影響を評価するという二段階の研究方針を設定した。

リグニンから球状カーボン粒子を作成するプロセスを図 1 に示す。リグニンと賦活剤の水溶液を噴霧乾燥により噴霧し複合粒子を形成し、これを窒素雰囲気下で炭素化および賦活化する。炭化後粒子に残留した賦活剤由来の Na 化合物は HCl による洗浄で除去し、最終的に多孔質カーボン粒子を得る。

まず製造したカーボン粒子の SEM 像を図 2 に示す。賦活剤濃度ごとに形状の差異は観察されたが、粒度に顕著な違いは認められなかった。次に、Na ガス発生の抑制を評価するため、焼成前後の粒子中の Na 含有量を ICP により比較した。図 3 によると、物理混合法では Na 保持率が 0.11% であったのに対し、噴霧乾燥法では 60~70% の高い保持率を示した。したがって、噴霧乾燥法が Na ガス発生の抑制に有効であることが確認された。

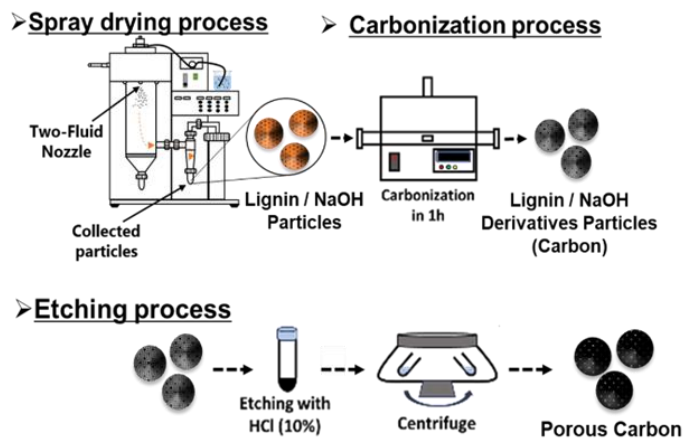


図 1 実験方法

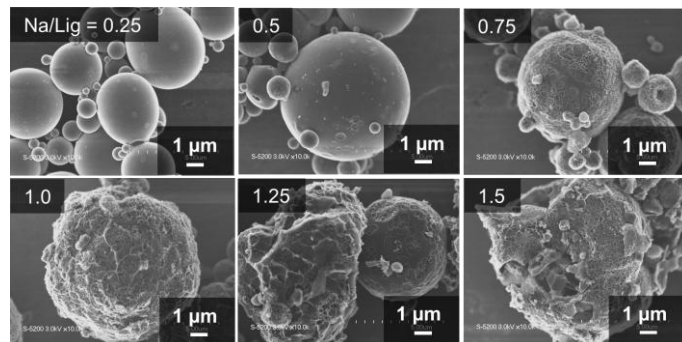


図 2 NaOH/Lig (リグニン) 重量比の異なるカーボン粒子の SEM 像

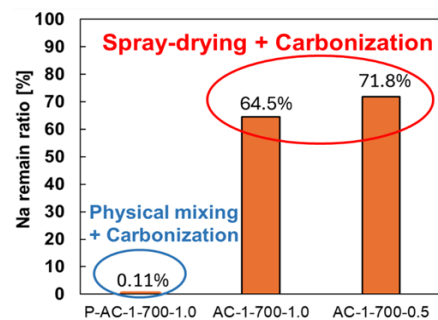


図 3 噴霧乾燥法および物理混合法における Na 保持率の比較

続いて、製造した噴霧乾燥由来カーボン粒子の CO<sub>2</sub> 吸着性能を図 4 に示す。噴霧乾燥粒子は賦活剤濃度が上昇するにつれて吸着容量も増加する傾向が確認された。さらに、従来法である物理混合法で作製した粒子の CO<sub>2</sub> 吸着量と比較すると、噴霧乾燥粒子は物理混合法粒子の倍以上の吸着性能を示した。図 5 に BET 測定による噴霧乾燥粒子の比表面積および細孔容積測定結果を示す。噴霧乾燥由来粒子の比表面積は 800~1000 m<sup>2</sup>/g と高く、物理混合法粒子の比表面積が約 200 m<sup>2</sup>/g であったことから、先に述べた CO<sub>2</sub> 吸着量と合わせて、同程度の賦活剤量でより効率的な賦活化が実現していることが確認できる。さらに細孔容積に着目すると、マイクロ孔およびメソ孔はともに賦活剤濃度とともに増加する傾向を示し、特にマイクロ孔容積が比表面積の増減に対して支配的であることが明らかとなった。

### 3.2 アミン担持の検討

テトラエチレンペンタミン (TEPA) を SD 法により製造したリグニン由来カーボン粒子 (700 °C、1 h 焼成、NaOH/Lig = 1) に対し、含浸法により担持した。まず、カーボン粒子を水中に分散させ、約 1 時間攪拌することで均一な懸濁液を調製した。その後、所定量の TEPA を滴下し、さらに、1 時間の超音波処理を施した後、12 時間攪拌混合することでアミンの細孔内への浸透を促進した。得られた混合物は、アミンの揮発および熱分解を抑制するため、80 °C で 12 時間乾燥し、溶媒である水を除去した。TEPA の吸着量割合は 5 wt% および 40 wt% とした。得られた試料の CO<sub>2</sub> 吸着性能は、熱重量分析 (TGA) を用いて評価した。無添着、TEPA 5 wt%、および 40 wt% 担持試料について CO<sub>2</sub> 吸着量を測定した結果を図 6 に示す。無担持の多孔質カーボン粒子は 3.62 mmol/g の CO<sub>2</sub> 吸着容量を示したのに対し、TEPA を 5 wt% 担持試料では 1.37 mmol/g、40 wt% 担持試料では 0.55 mmol/g と、アミン担持量の増加に伴って CO<sub>2</sub> 吸着容量が低下することが明らかとなった。次に本研究では、アミンを単純に担持するのではなく、リグニン由来カーボン骨格と反応・固定化させた「アミン架橋粒子」に着目し、その CO<sub>2</sub> 吸着性能を評価した。図 7 には、アミン処理 (アミン架橋済み、NaOH/Lig = 1.0、700 °C・1 h 焼成) を施した粒子の CO<sub>2</sub> 吸着容量を、他手法で作製した粒子と比較して示す。比較対象として、(i) 通常賦活リグニンカーボン、(ii) 噴霧乾燥原料液に尿素を添加した粒子の CO<sub>2</sub> 吸着容量を併記した。その結果、現状では尿素添加をした粒子が最も高い CO<sub>2</sub> 吸着容量を示し、アミン架橋粒子も無処理粒子より CO<sub>2</sub> 吸着容量が向上していることが確認された。これらの結果は、窒素官能基の導入が CO<sub>2</sub> 吸着性能向上に寄与し得ることを示唆しており、特にマイクロ孔構造を大きく損なわずに窒素を導入する手法が有効であ

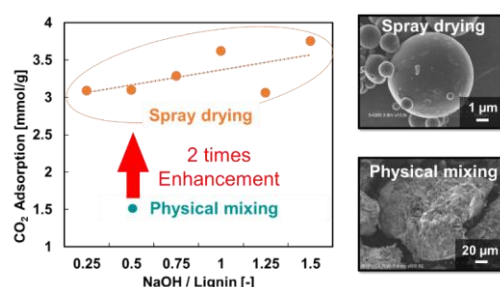


図 4 賦活手法別 CO<sub>2</sub> 吸着量の比較

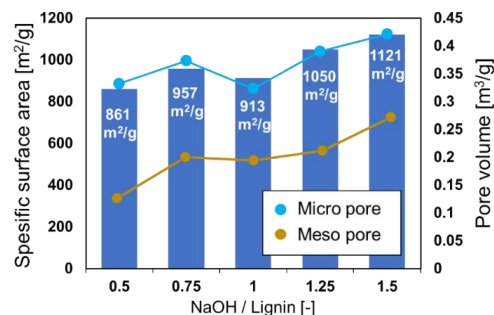


図 5 噴霧乾燥法で製造したカーボン粒子の BET 比表面積および細孔構造解析

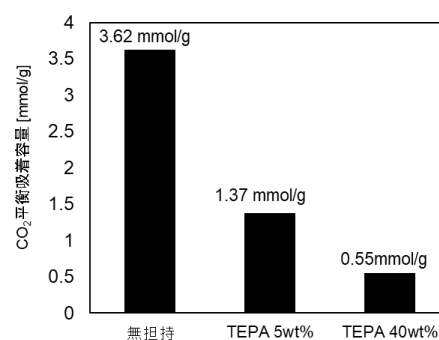


図 6 TEPA 担持およびカーボン粒子の CO<sub>2</sub> 吸着容量

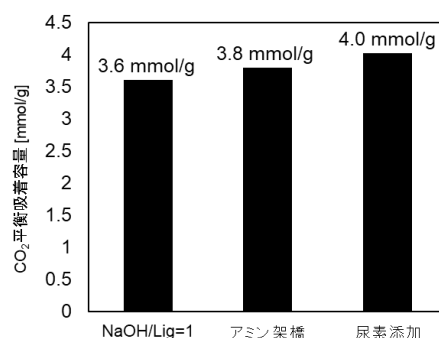


図 7 アミン架橋、尿素添加および無添加リグニン由来カーボン粒子の CO<sub>2</sub> 吸着容量比較

る可能性を示している。

#### 4. おわりに

本研究では、噴霧乾燥法を活用した新規リグニン由来多孔質カーボン製造プロセスにより、アルカリ賦活時の Na 揮発抑制と高比表面積化を同時に実現できることを示した。本手法は、従来法で課題となっていた腐食性ガス発生を大幅に低減し、スケールアップや実用化に有利なプロセスであることが確認された。また、得られたマイクロ孔優位な多孔質カーボンは高い CO<sub>2</sub>物理吸着能を示した。一方、アミンの単純添着はマイクロ孔閉塞により吸着性能を低下させることが明らかとなり、窒素官能基導入には導入形態の制御が重要であることが示唆された。アミン架橋や尿素添加による処理では CO<sub>2</sub>吸着量の向上が認められ、マイクロ孔構造を損なわずに窒素を導入する設計指針の有効性が示された。今後は、窒素官能基の化学状態と吸着挙動の相関を明確化し、環境適合性と高性能を両立する CO<sub>2</sub>吸着材設計へ展開する必要がある。

#### 5. 本研究の今後の計画

現段階では、尿素添加およびアミン架橋の両処理において、窒素がどの形態で、どの程度導入されているかについては十分に把握できていない。今後は、各処理条件の最適化と並行して、窒素ドーパ量および化学状態の分析を進め、CO<sub>2</sub> 吸着量向上の支配因子（窒素官能基種、導入量、細孔構造変化、アミン分散状態など）を体系的に明らかにする必要がある。これにより、SD 法由来多孔質カーボンの利点である 腐食抑制と高比表面積を最大限に活かしつつ、環境適合性と高性能を両立した CO<sub>2</sub> 吸着材設計指針へと展開できると考えられる。

#### 6. その他

(1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)

なし

(2) 投稿論文(タイトル・学会名等)

学会発表：

リグニン-アルカリ賦活剤を前駆体とした噴霧乾燥および炭素化による多孔質カーボン粒子の製造と CO<sub>2</sub> 吸着特性・粉体工学会 2025 年度秋季研究発表会

論文：タイトル未定 2026 年中には投稿予定

(3) 本研究会の参加企業・団体名

株式会社クラレ



競輪の補助事業

この報告書は、競輪の補助により作成しました。

<https://jka-cycle.jp/>