

2023年11月2日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

酸化処理したセルロースナノファイバーの 高い蓄電性の機構を解明 —官能基への結合水が蓄電性向上に寄与—

【発表のポイント】

- 触媒用有機化合物の TEMPO^(注1) で酸化したセルロースナノファイバー (CNF) は水酸基の脱水反応により高温に弱いと思われていましたが 150°Cの高温まで蓄電特性を発現することを確認しました。
- 蓄電体の電子伝導は、CNF 周辺の C6 位^(注2) を置換した COONa 官能基に形成される結合水によってバンドギャップエネルギーが増大し、蓄電量の漏洩が防止されることを明らかにしました。
- 今回の成果から、湿度や水分に強い高電圧充電 CNF 蓄電体の実現が期待されます。

【概要】

木材パルプ等から生産されるセルロースナノファイバー (CNF) は、カーボンニュートラル^(注3) を推進する新規素材として期待されていますが、現時点での応用は機械的・化学的分野における使用に限定されています。

東北大学未来科学技術共同研究センターの福原幹夫学術研究員、橋田俊之特任教授、静岡大学の藤間信久教授らの研究グループと日本製紙株式会社富士革新素材研究所は共同で、以前同グループが見出していた TEMPO 酸化 CNF の蓄電性に関して、その機構を詳細に調べた結果、結合水の存在が蓄電性に大きく寄与することを見出しました。CNF 蓄電体は構成材料に電解液を全く用いない特徴がありますが、今回の検討により、本固体蓄電体は使用温度が～150°Cと広範囲であり、しかも従来の蓄電池と対照的に耐水性があることが実証されました。これは 500V までの高電圧短時間充電に加え、空中や真空中からの電荷の蓄電に道を開く可能性があります。またナノサイズ径 CNF の使用とそのシートの積層化による蓄電体の大容量化が示唆され、「ペーパーエレクトロニクス^(注4)」への展開が期待されます。

本研究成果は、2023年10月3日に科学誌 Scientific Reports にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

現在、地球環境保全・カーボンニュートラルの観点から、エネルギー資源の多様化が図られており、再生可能エネルギーの利用が拡大してきました。同時に効率的な利活用にむけた課題も指摘されております。例えば太陽光発電をはじめとする自然エネルギーは、気象状況に左右されやすく供給量の予測が極めて困難です。現在、発電した電気を送電線に直接流し込む方法がとられていますが、ブラックアウトのリスクを高めるため得策ではありません。環境資源の負荷を最小限として有効に活用するためには、エネルギーの地産地消が望まれています。

またリチウムイオン電池をはじめとする 2 次電池は電気エネルギーを直接蓄えることができず、化学エネルギーに変換するため瞬間的に大量の電気を蓄えることは原理的に不可能です。また水分の侵入によって性能が劣化し、場合によっては発火する事故がたびたび起こっています。

一方でバイオマス素材である木材は、炭酸ガスを吸収し、また生分解性であることから、それから生産される CNF はその特性も相俟ってカーボンニュートラル素材として期待されています。しかしながら、現在、その応用は機械的・化学的分野に限定されています。バイオマス素材を利用して、従来の 2 次電池の課題とされる水分や湿度に作用されない蓄電体が開発されれば、カーボンニュートラルかつ再生可能で安価な素材であることから、新たな産業創出が期待できます。

今回の取り組み

TEMPO 酸化 CNF は、図 1 に示されるように、18 本のナノフィブリル^(注 5)からなり、周囲を C6 位の一級水酸基に置換した COONa 官能基により架橋されています。当研究グループは、世界に先駆けてこの TEMPO 酸化 CNF が蓄電特性を発現することを発見しました。今回は、その蓄電特性を実用化に向けて改善するために、伝導機構を多様な手法で解析、その解明に成功しました。

CNF を常温から 210°C まで 10 分間加熱した後、2mA の電流で 10~300V の電圧で 5 秒間充電した後に、1 μ A の一定電流で放電したときの蓄電量を図 2 に示します。蓄電量は約 150°C までほど一定に保たれた後に減少し、210°C 付近でゼロに近づきました。そのため、従来は水分・湿度に弱いと思われていた CNF は、150°C まで蓄電特性を有することが分かりました。

また、CNF の温度が上昇すると、図 3 に示すように、CNF 中の水分の蒸発量と交流電気抵抗が増加しました。この時、安定同位元素として化学変化の指標に使うナトリウム 23 (²³Na) イオンは、温度の上昇に伴って核磁気共鳴 (NMR)^(注 6) スペクトルピークの半価幅が減少するとともに、ピークの位置が移動したことから、²³Na イオンは運動性が増加し、水に取り込まれる量が増加

していることが分かりました。また図 4 に示す近赤外線分析の結果から、NaOH の存在を示す波数 $4,770\text{cm}^{-1}$ における強度が増加しました。このことから温度の上昇に伴い、NaOH として存在する量が増加したことが明らかになりました。

このような現象は、TEMPO 酸化 CNF 内に存在する結合水に起因しています。結合水は Na^+ 周囲への強い水和によりゲル構造(水和ゲル)^(注 7) を形成しています。第一原理計算法^(注 8) による COONa 基と 4 分子の結合水を持つ TEMPO 酸化 CNF の局所構造と状態密度を図 5(a) に示します。結合水 0~3 分子の場合も同様の計算を行うと、結合水の量の増加に伴ってバンドギャップエネルギー^(注 9) が増大しますが、これは蓄電電子が CNF 周囲から漏洩することが防止されることを意味しています。その結果、蓄電使用の際、蓄電電子は図 5(b) のようにグルコースユニットチェーンを通して直径方向に流れます。この結合水は、 195°C 以上の温度で次式のように無機酸化物の Na_2O になり、 210°C 以上での蓄電能がゼロとなる原因になります。



以上より、TEMPO 酸化 CNF 蓄電特性には結合水が寄与していることが分かりました。

今後の展開

高温・高湿度の環境に優れた低密度軽量蓄電体作製を通じて無害のバイオ素材による、しかも日本に豊富に存在する森林資源を活用することによる地球にやさしいバイオ蓄電体が期待されます。

セルロースナノフィブリル (CNF)

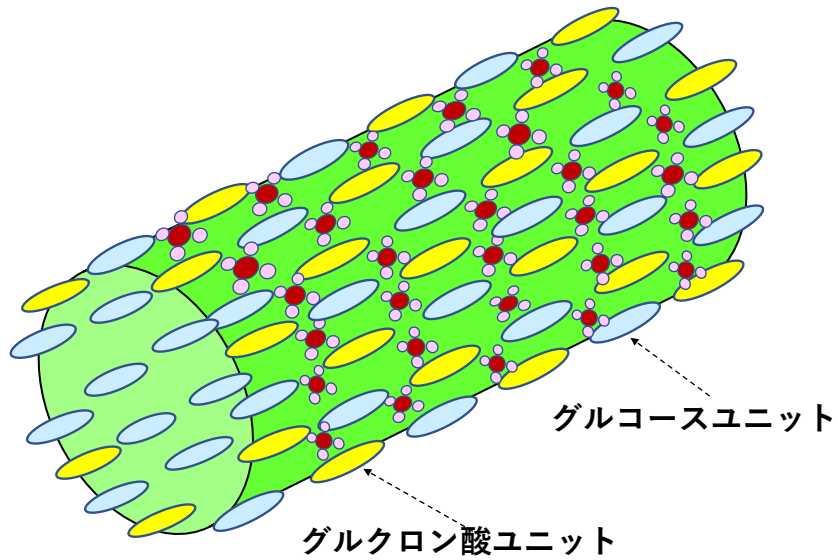


図 1. グルコースユニットとグルクロン酸ユニット間を架橋する $\text{COONa}+4\text{H}_2\text{O}$ を持つセルロースナノフィブリルの図。

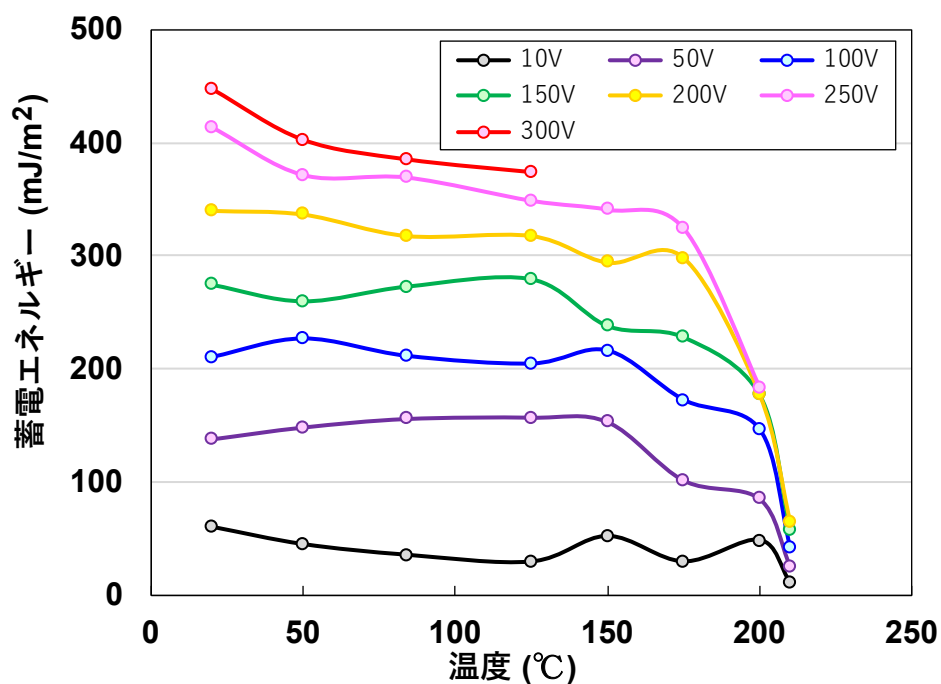


図 2. 常温から 210°Cまで 10 分間加熱した試料を用いて、2mA-(10-300)V で 5 秒間充電後の 1 μ A 一定電流放電における加熱温度と蓄電量の関係。

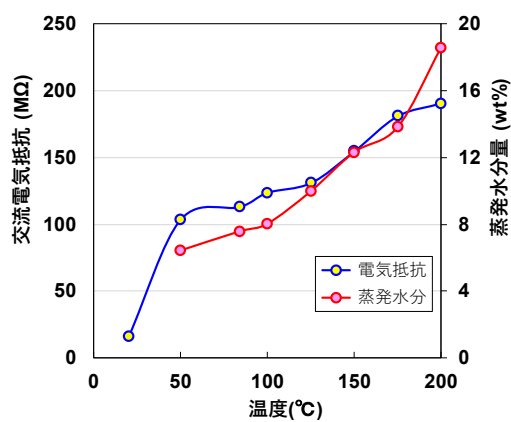


図 3. 10 分間の加熱温度に対する水分の蒸発量と交流電気抵抗との関係。

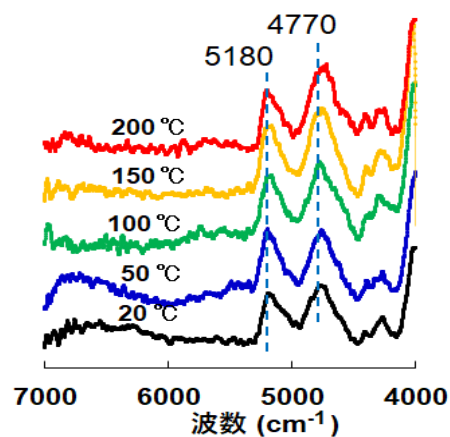


図 4. 加熱温度フィルムのフーリエ変換近赤外スペクトラム。

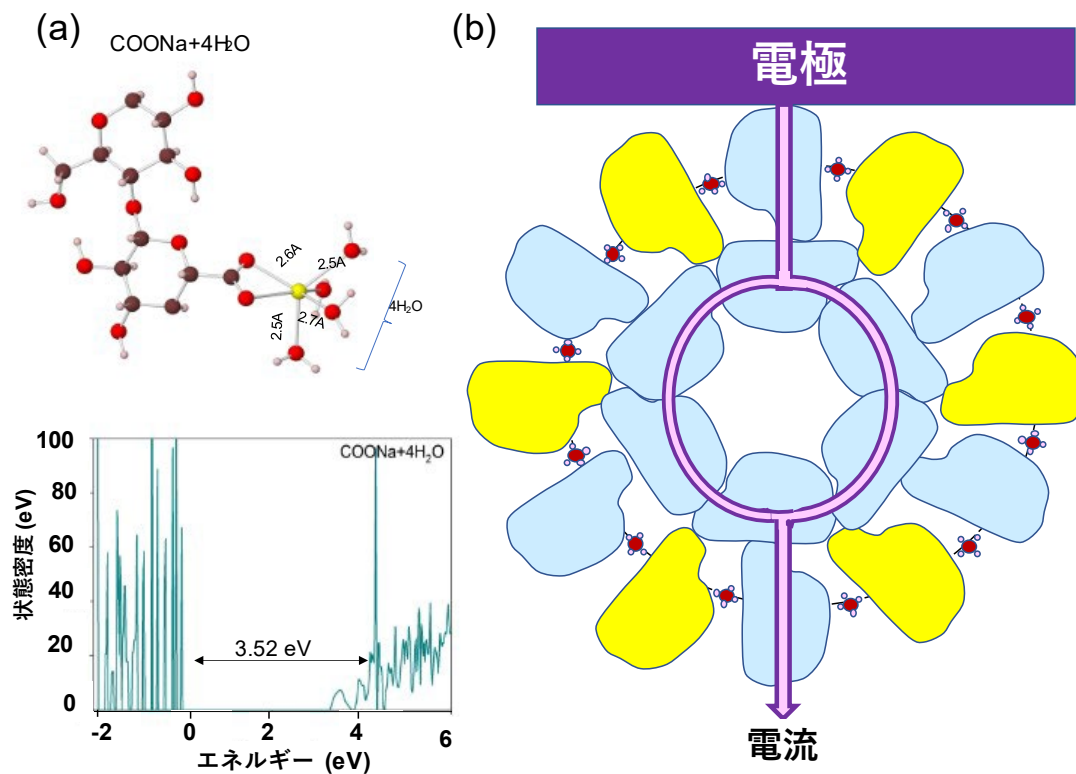


図 5. (a) $\text{COONa}+4\text{H}_2\text{O}$ を持つ CNF シートの局所構造と状態密度 (DOS)。 (b) 表面上の隣接チェーン間を架橋した $\text{COONa}+4\text{H}_2\text{O}$ ミクロフィブリルの断面と電極からの電流経路模式図。

【用語説明】

注1. TEMPO:

有機化合物 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの略。対をなさない電子を1つ以上持つ原子または原子団をフリーラジカルまたはラジカルと呼ぶ。TEMPO は、室温環境でもラジカルとして十分に長い寿命を持つ試験研究用試薬で、アルコールの酸化反応の触媒として古くから知られている。

注2. C6 位:

炭化水素の骨格である直列につながった炭素原子 (C) の端から数えて6番目の位置。 β グルコースの重合体であるセルロースの場合、6 個の炭素原子の直鎖を持つ β グルコースの、最初のアルデヒド基 (CHO) の C 位置から数えて最後の 6 番目にあるヒドロキシメチル基 (CH_2OH) の C 位置が C6 位。

注3. カーボンニュートラル:

温室効果ガスの排出量と吸収量を均衡させ、実質的排出をゼロにすること。

注4. ペーパーエレクトロニクス:

セルロースを基材として紙本来の特性を利用したエレクトロニクス。

注5. 注ナノフィブリル:

ナノメートル規模の繊維状微細組織を示す。

注6. 核磁気共鳴法:

磁場を与えられた状態の原子核に外部から照射した電磁波の吸収（共鳴現象）を観察、化合物等の局所構造をして分析する方法。

注7. 水和ゲル:

水分子が結合して形成される3次元網目状ネットワーク構造。

注8. 第一原理計算法:

計算対象となる物質系を構成する元素の原子番号と系の構造を入力パラメータとし、量子力学に基づいて対象系の電子状態を求める計算手法。

注9. バンドギャップエネルギー:

半導体や絶縁体における荷電子帯の最上部と伝導帯の最下部とのエネルギー差。

【論文情報】

タイトル:

High-energy storage capacity of cellulose nanofiber supercapacitors using bound water

著者: Mikio Fukuhara, Tomonori Yokotsuka, Takuya Takashina, Nobuhisa Fujima, Masahiro Morita, Tatsunori Ito, Takeshi Nakatani & Toshiyuki Hashida

*責任著者: 東北大学未来科学技術共同研究センター 学術研究員 福原幹夫

掲載誌: Scientific Reports

DOI: 10.1038/s41598-023-43222-7

URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-023-43222-7>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学未来科学技術共同研究センター

学術研究員 福原幹夫

電話番号: 080-1069-4789

メール: mikio.fukuhara.b2@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学未来科学技術共同研究センター

広報

TEL: 022-795-4004

Email: nich-pr@niche.tohoku.ac.jp