

平成 26 年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

廃棄竹材の次世代電池への
ゼロエミッション利用技術の開発
(3K123023)

平成 27 年 3 月

国立大学法人大分大学 衣本 太郎

補助事業名

環境研究総合推進費補助金研究事業（平成24年度～平成26年度）

所管 環境省

国庫補助金 23,322,000 円（複数年度の総計）

研究課題名 廃棄竹材の次世代電池へのゼロエミッション利用技術の開発

研究期間 平成24年6月8日～平成26年3月31日

研究代表者名 衣本 太郎（国立大学法人大分大学）

目次

総合研究報告書概要	1
本文	
1. 研究背景と目的	13
2. 研究方法	20
2.1 竹繊維製造工程の確立	20
2.2 竹チップの繊維化	25
2.3 竹繊維の物性評価	26
2.4 竹繊維シートの作製	27
2.5 竹繊維シートの炭素化	27
2.6 竹炭繊維シートの物性評価	29
2.7 竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価	29
3. 結果と考察	33
3.1 竹繊維製造工程の確立	33
3.2 竹繊維シートの炭素化と物性評価	46
3.3 竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価	74
4. 研究成果の社会実装に関して	80
5. 結論	83
6. 参考文献	84
7. 研究発表	84
8. 知的財産権の取得状況	88
研究概要図	89
英文概要	90

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：廃棄竹材の次世代電池へのゼロエミッション利用技術の開発

研究番号：3K123023

国庫補助金清算所要額：23,322,000円（複数年度の総計）

研究期間：平成24年6月8日～平成27年3月31日

研究代表者名：衣本 太郎（国立大学法人大分大学）

研究目的

放置竹林の増加は、生活環境を脅かすとともに生物多様性の低下を引き起こす一つの要因で、座視できない「竹害」とも言われる環境問題であり、その解決に向けての行政施策と解決案の確立が必要である。

本研究課題では、環境問題である放置竹林の「竹害」を解決する一つの方法を提案して環境政策に資することを最終目的に、竹の特長を活かした廃棄竹材の革新的利用方法として次世代電池への適用を考え、廃棄竹材から竹繊維を得てそれを炭化し、次世代電池の電極材料として大量使用が見込まれる炭素繊維製シートの代替として適用する技術開発を行う。図概-1に次世代電池の一つである燃料電池の構造例を本研究の狙いとあわせて示す。

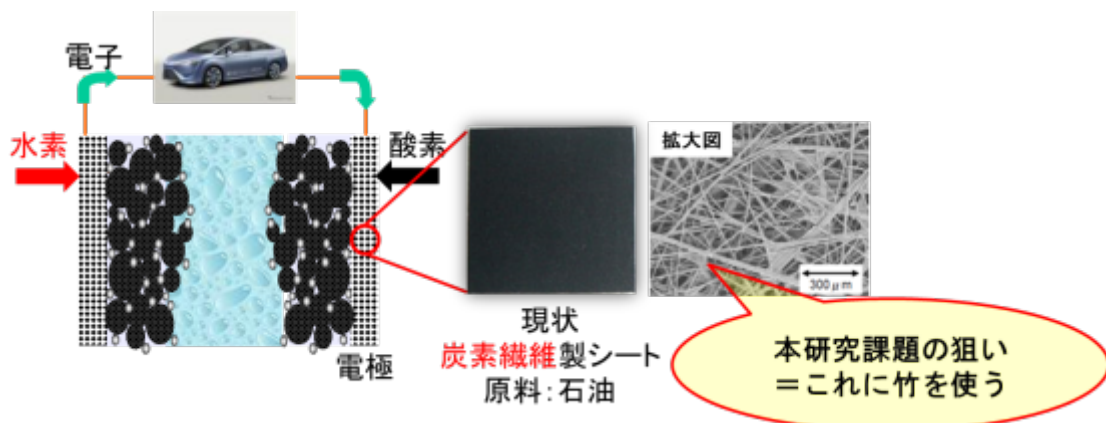


図 概-1 本研究課題の狙い。(左) 次世代電池の一つである燃料電池の構造例。

次世代電池への竹の利用には、Ⅰ．現状、竹から繊維を製造する工程が多段階で非効率的である、Ⅱ．竹繊維の炭化や得られる竹炭繊維の性質に対する詳細なデータが乏しい、そしてⅢ．次世代電池へ適用する要素技術開発、炭素繊維製シートの代替にする技術開発が必要といった課題があり、これらに対する研究開発が必要である。

そこで本研究課題では、環境問題である放置竹林の「竹害」を解決する一つの方法を提案して、環境政策に資することを最終目的に、竹の特長を活かした廃棄竹材の革新的利用方法として次世代電池への適用を考え、廃棄竹材から竹繊維を得てそれを炭化し、次世代電池材料としての有効性を実証することに取り組んできた。

研究方法

本研究課題では、5つのサブテーマに分けて進めてきた。

(1) 竹繊維製造工程の確立

竹繊維製造工程の確立を目指し、水酸化ナトリウム水溶液を用いる水熱処理を含む新規工程で竹繊維を製造し、従来工程との比較を行った。また、成竹を用いる竹繊維の製造工程を

確立するために、企業との共同研究で、成竹の内外皮の同時除去が可能な二種類の機器と竹圧搾用電動ローラープレスを開発し、それらを用いた竹繊維の製造も行った。

(2) 竹チップの繊維化

保存性と輸送性に優れる竹チップの繊維化工程を検討した。

(3) 竹繊維のシート加工とその炭素化

製造した竹繊維を水に懸濁させ、型に流し込んで抄紙法（紙すき）の技術でシート成型した。そのシートを電气管状炉にて、アルゴン雰囲気ですべて 1000℃～3000℃ までの温度で熱処理して竹炭繊維シートを作製した。また、触媒としてニッケル、バインダーとしてポリビニルアルコールを添加したシートもそれぞれ作製し、それらの炭素化も行った。

(4) 竹炭繊維シートの物性評価

(3) で製造された炭素化竹繊維シート（以下、竹炭繊維シートと記す）の形態と直径をデジタルマイクロスコプや電界放出型走査電子顕微鏡で観察した。次に、電池用ガス拡散電極として必要とされる物性である面内方向と厚み方向の導電率と水の接触角（撥水性）を測定した。それらを決定する因子を明らかにするために、X線回折装置とラマン分光装置による測定も行った。

(5) 竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価

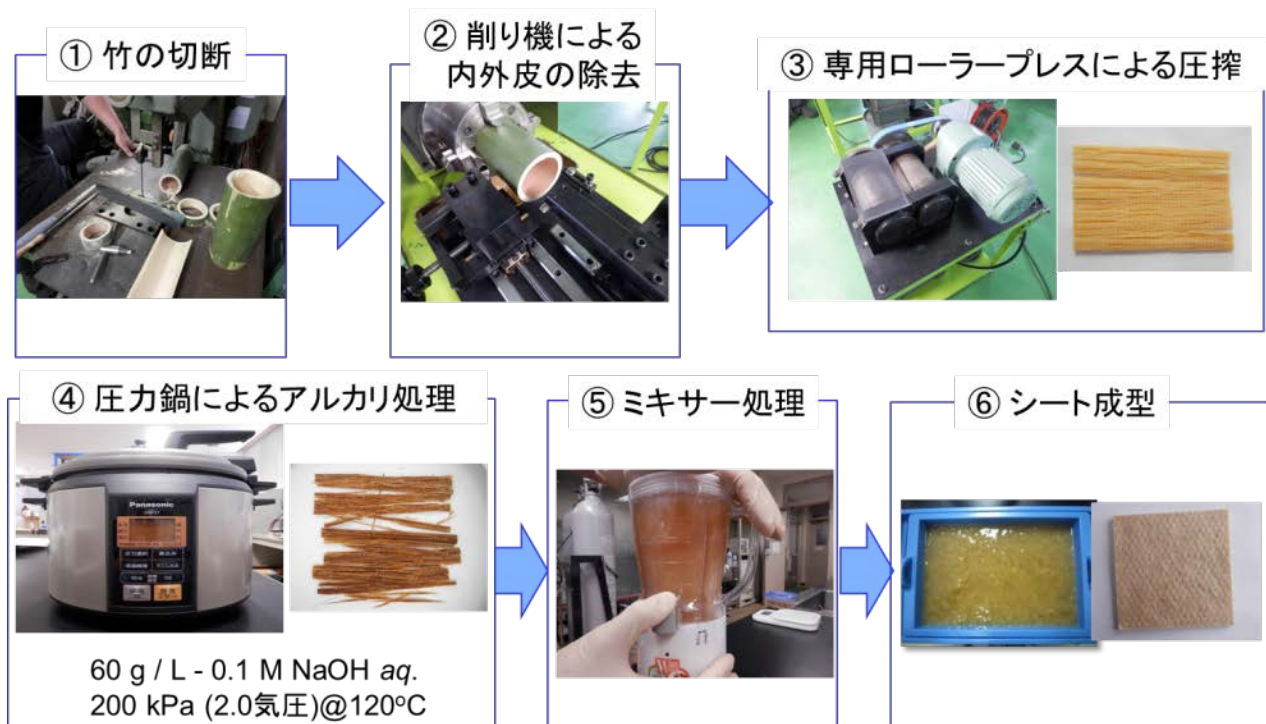
作製した竹炭繊維シート上に、市販の燃料電池用電極触媒を充填して固体高分子形燃料電池単セルを組み上げ、発電試験を行った。また、金属-空気電池の一つであるアルミニウム-空気電池も作製し、その放電試験も行った。

結果と考察

(1) 竹繊維製造工程の確立

水熱処理を採用した新規工程で、従来工程とほぼ同じ平均直径の $12\ \mu\text{m}$ 程度の竹単繊維が得られることを実証した。これにより、従来工程では竹繊維製造に 8 段階、シート製造までに 10 段階（約 10 時間）必要であったのに対し、本研究で確立した新規工程では、竹繊維製造に 4 段階、シート製造に 5 段階（最短 4.3 時間）で製造できることを実証した。

一方で、成竹を対象とした場合、①内・外皮の除去が困難かつ危険、②剛直でつぶれにくい、③断面方向での繊維の直径に分布があることなどの理由から、製造される繊維が不均一になりやすいことがわかった。それを解決すべく、企業と共同で竹専用の加工機を開発した。そして、さらに新たな竹繊維製造方法を検討した結果、竹単繊維を製造する最適条件は、処理後の竹材重量が 60 g、水酸化ナトリウム水溶液濃度が $0.1\ \text{mol dm}^{-3}$ でその体積が 1 L、圧力鍋処理条件が $120\ ^\circ\text{C}$ 、200 kPa、3 時間であることを見出し、図概-2 に示す竹繊維製造方法を確立した。



図概-2 本研究開発で確立した竹繊維製造方法。

(2) 竹チップの繊維化

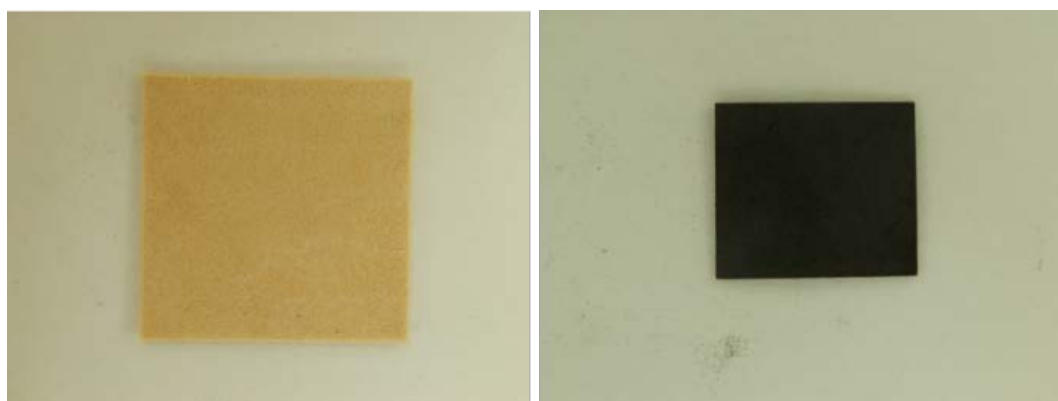
竹チップは伐採直後の竹材よりも堅く剛直で、上下プレス機による前処理だけではより堅くなるだけで、繊維にはなりづらいことがわかった。そこで新たな複数方向からプレス処理を行うことにより、水熱処理で竹繊維を製造することができた。

(3) 竹繊維のシート加工とその炭素化

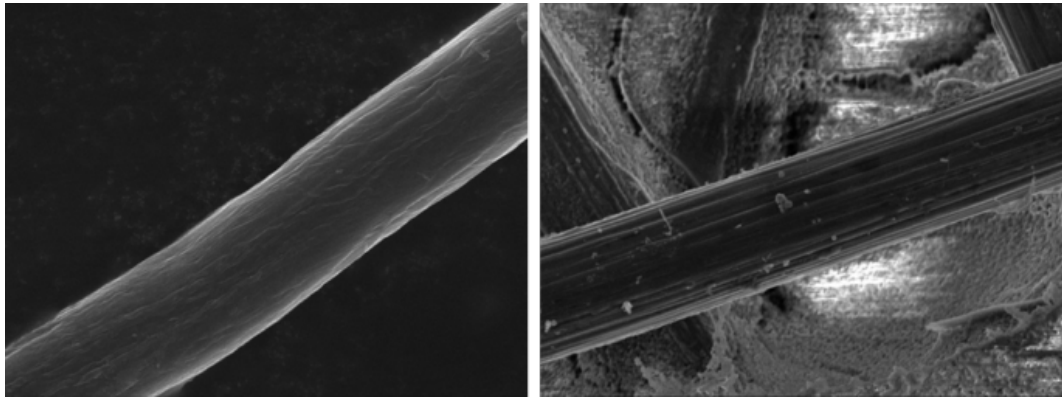
製造した竹繊維を水に懸濁させ、型に流し込んで抄紙法（紙すき）の技術で 10 cm×15 cm のシートを作製するには、作製した竹繊維 5 g を、超純水 400 mL が最適条件であることを見出した。

(4) 竹炭繊維シートの物性評価

竹繊維シートは、図概-3 に示すように、形状を保持したまま黒色に変化し、炭素化することが確認された。また、その直径は、市販の炭素繊維製シート内の繊維と同等となることもわかった（図概-4）。



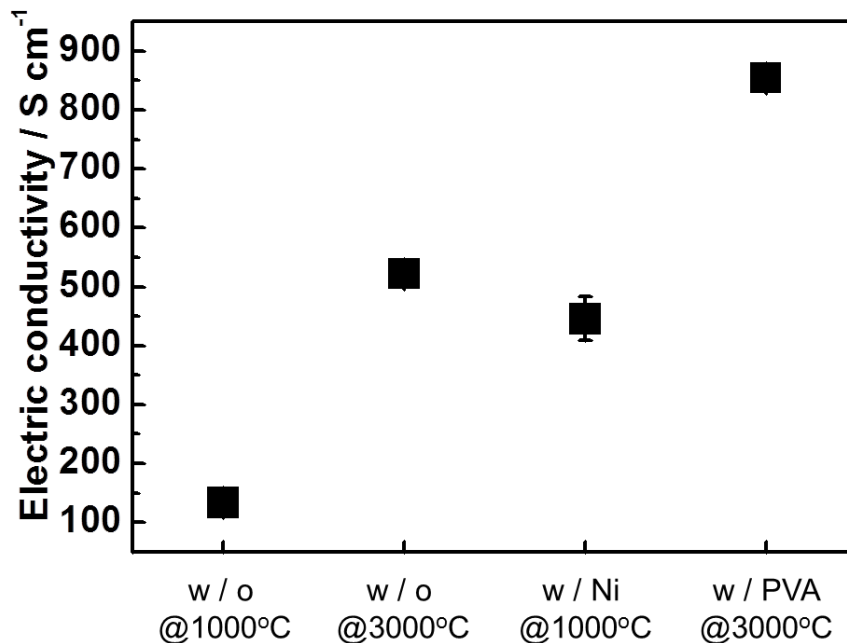
図概-3 炭素化前後の竹繊維シートの外観。(左) 炭素化前、(右) 炭素化後



図概-4 (左) 竹炭繊維と (右) 市販炭素繊維製シートの電子顕微鏡画像。

3000 °C の炭素化で得られた竹炭繊維シートの面内導電率は約 36 S cm^{-1} 、厚さ方向の導電率 (図概-5 w/o @3000 °C) は約 530 S cm^{-1} でそれらは市販の炭素繊維製シートよりも低かった。なお、撥水性は市販品のように撥水剤を添加していないにも関わらず、十分な値であった。導電率の増加を目指して、炭素化温度と結晶性と黒鉛化度の関係を調べた結果、2500 °C までにおいて、温度の上昇につれそれらが向上することが認められ、導電率と相関があることがわかった。しかし、炭素化温度を 2500 °C から 3000 °C まで上昇させても、導電率の顕著な増加しなかったことから、炭素化温度の向上以外の方法を検討することとした。

その方法として、①黒鉛化触媒であるニッケルの添加による竹炭繊維自身の導電率の向上と、②バインダーとしてポリビニルアルコールを添加することで繊維間の導電性の確保を考えた。①の結果、1000 °C の炭素化温度でも、1000 °C 無添加に比べ 4 倍 (図概-5 w/ Ni @1000 °C) になり、無添加 3000 °C とほぼ同じ導電率となることがわかり、ニッケル添加の効果として、黒鉛化温度の低温化と導電率の向上が認められた。一方、②では、ポリビニルアルコールを添加して 3000 °C で炭素化すると、厚さ方向の導電率は無添加に比べて約 1.6 倍の 850 S cm^{-1} (図概-5 w/ PVA @3000 °C) になることがわかった。ニッケルの添加は炭素化温度の低温化に、ポリビニルアルコールの添加は繊維間に導電パスを形成させることで導電率を向上させることに効果があることが認められた。



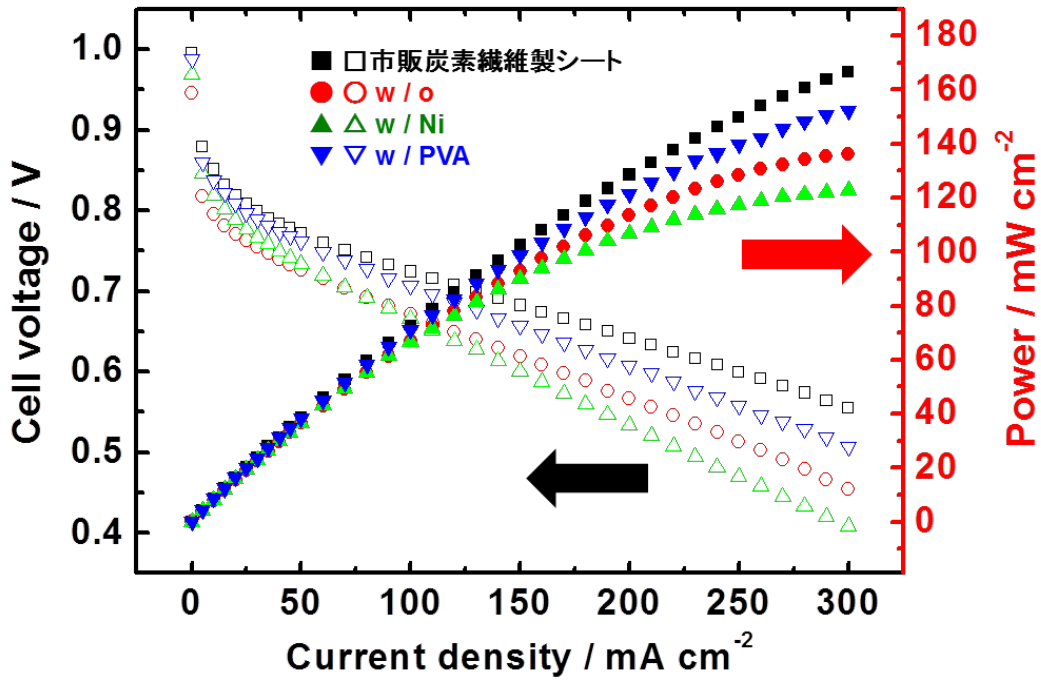
図概-5 各竹炭繊維シートの厚み方向の導電率。

(5) 竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価

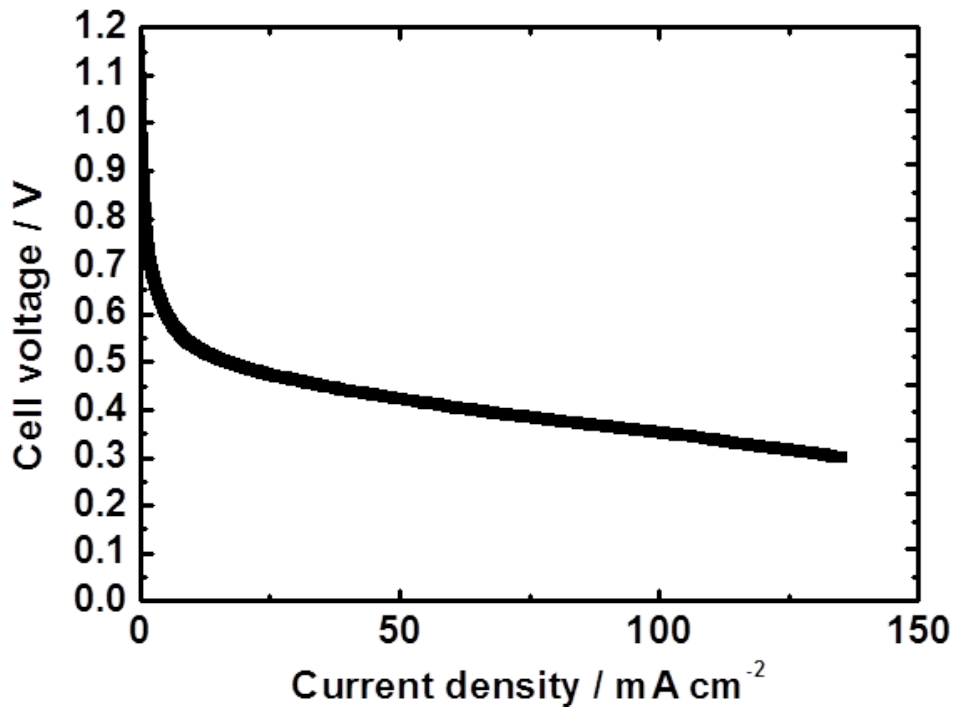
作製した竹炭繊維シートを用いて、固体高分子形燃料電池の発電試験を行った結果を図概-6に示す。

竹を出発材料とし、繊維化、シート成型、炭素化を経て、ガス拡散層として固体高分子形燃料電池の発電ができることを初めて実証した。

作製された竹炭繊維シートをガス拡散層に用いた固体高分子形燃料電池の開回路電圧と出力の最大値は、ポリビニルアルコールを添加した場合(w/o PVA)に得られ、それらはそれぞれ 0.987V と 155 mW cm⁻²で市販の炭素繊維製シートの 0.995 V と 170 mW cm⁻²に迫る電池性能が得られた。



図概-6 固体高分子形燃料電池発電試験の結果。



図概-7 試作したアルミニウム-空気電池の放電特性。

また、図概-7 に次世代電池の一つである金属-空気電池用ガス拡散層として評価するために行ったアルミニウム-空気電池の放電試験の結果を示した。この場合、正極に作製した竹炭繊維シートを用いた。最大 45 mW cm^{-2} の放電出力を得ることができ、この電池への適用性も実証することができた。

環境政策への貢献

本研究課題は、生活環境を脅かすとともに生物多様性の低下要因である放置竹林の増加の解決に資する研究開発型の研究である。

竹の植生面積は竹材需要の減少にともない拡大し続け、「竹害」という残念な言葉ができるほど放置竹林の環境問題は重大化し続けている。行政は目的税を創設して、放置竹林の間伐整備を行う NPO をバップアップし、間伐整備と管理に取り組んでいる。しかし、対応面積が限定的であることや、排出される廃棄竹材の安全な処理方法と有効利用法がないことなどが問題で、根本的解決にメドが立っていないのが実状である。そして、この竹害は日本だけに留まらず東南アジアなど竹が多く植生している地域共通の課題になりうる。

本研究課題は、環境問題である放置竹林の「竹害」を解決する一つの方法を提案して環境政策に資することを最終目的に、廃棄竹材を次世代電池材料として用いるための研究である。

本研究課題の取り組みとこれまでの成果は、三件の新聞記事と五件のテレビ報道で取り上げられ、本研究課題の成果だけでなく、環境問題である放置竹林の「竹害」問題を広く国民に啓発できた。実際多くの方々から、放置竹林の見学調査依頼、竹材の提供、研究現場の見学など申出を頂き、放置竹林に関わる環境問題への関心を喚起できた。放置竹林の問題を広く国民に啓発できたのは、望外であるが最大の成果の一つで、環境政策に大きく貢献できたと考えている。

さらに安価で安定供給の見込める廃棄竹材を次世代電池に利用する本研究課題の取り組みと成果は、①放置竹林の減少による生活環境と生物多様性の保全という最大の問題の解決、②新産業、竹材需要および雇用の創出、③里山、林業への関心喚起、④次世代電池の低コス

ト化とサステナビリティの確保によるさらなる低炭素化社会の推進などへと結実されると期待され、環境政策に①、③および④が、産業面に②、③および④が、個別かつ連動して貢献できる。

研究成果の実現可能性

廃棄竹材と竹チップから竹繊維を製造する工程を確立し、シート加工に成功し、それにバインダーを添加して炭素化することで燃料電池や金属-空気電池の一つであるアルミニウム-空気電池用ガス拡散層として使用できることを実証した。本研究成果は、基盤シーズ技術と言え、実用化へは、今後この技術を発展的にしていく必要がある。また、社会実装については、工学的な技術の確立のみならず、大分県・大分市・民間企業・NPO や集落住民の産官民の協力を得て“ローカルシステム”に適合させること、つまり竹害被害を受けている集落と地域における「竹害抑制」、「里山保全」といった環境問題だけでなく、「産業基盤の創出」も含めたコベネフィット型環境モデル事業へ展開させることが必要となる。このためのディスカッションや調査を今後進める必要がある。

なお、本研究課題の成果を社会実装し、放置竹林「竹害」問題の解決を図るためには、図概-7 に示す産学官民連携が必要である。

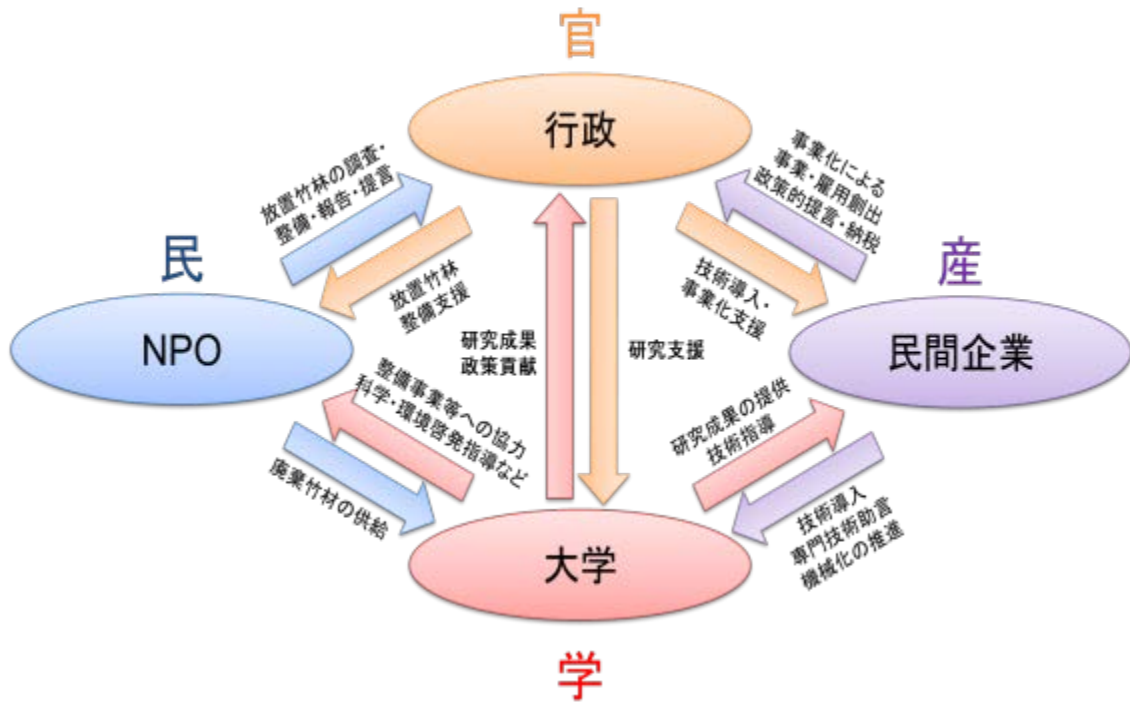


図 概-7 本研究課題に基づく放置竹林問題の解決に向けた産学官民連携。

結論

本研究課題では、環境問題である放置竹林の「竹害」を解決する一つの方法を提案して、環境政策に資することを最終目的に、竹の特長を活かした廃棄竹材の革新的利用方法として次世代電池への適用を考え、（１）竹繊維製造工程の確立、（２）竹チップの繊維化、（３）竹繊維のシート加工とその炭素化、（４）竹炭繊維シートの物性評価および（５）竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価を行った。

その結果、（１）竹繊維製造工程の確立では、水熱処理を採用した新規工程で、従来工程とほぼ同じ平均直径の 12 μm 程度の竹単繊維が得られることを実証した。これにより、従来工程では竹繊維製造に 8 段階、シート製造までに 10 段階（約 10 時間）必要であったのに対し、本研究で確立した新規工程では、竹繊維製造に 4 段階、シート製造に 5 段階（最短 4.3 時間）で製造できることを実証した。

一方で、成竹を対象とした場合、①内・外皮の除去が困難かつ危険、②剛直でつぶれにくい、③断面方向での繊維の直径に分布があることなどの理由から、製造される繊維が不均一になりやすいことがわかり、企業と共同で竹専用の加工機を開発し、それを解決した。そして、新たな竹繊維製造方法を検討した結果、竹単繊維を製造する最適条件は、処理後の竹材重量が 60 g、水酸化ナトリウム水溶液濃度が 0.1 mol dm^{-3} でその体積が 1 L、圧力鍋処理条件が $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 200 kPa 、3 時間であることを見出して竹繊維製造方法を確立した。

(2) 竹チップの繊維化では、複数方向からプレス処理を行うことにより、水熱処理で竹繊維を製造することができた。

(3) 竹繊維のシート加工とその炭素化では、製造した竹繊維を水に懸濁させ、型に流し込んで抄紙法（紙すき）の技術で $10 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ のシートを作製するには、作製した竹繊維 5 g を、超純水 400 mL が最適条件であることを見出した。

(4) 竹炭繊維シートの物性評価では、竹繊維シートは、形状を保持したまま炭素化することが確認された。また、その直径は、市販の炭素繊維製シート内の繊維と同等となることもわかった。

$3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の炭素化で得られた竹炭繊維シートの面内と厚さ方向の導電率は、市販の炭素繊維製シートよりも低かった。なお、撥水性は市販品のように撥水剤を添加していないにも関わらず、十分な値であった。さらなる導電率の向上を目指し、①黒鉛化触媒であるニッケルの添加による竹炭繊維自身の導電率の向上と、②バインダーとしてポリビニルアルコールを添加することで繊維間の導電性の確保を検討し、ニッケルの添加は炭素化温度の低温化に、ポリビニルアルコールの添加は繊維間に導電パスを形成させることで導電率を向上させることに効果があることを明らかにした。

1. 研究背景と目的

放置竹林とその伐竹により排出される廃棄竹材の処理は社会問題の一つとなっている。竹の需要は社会構造、生活環境、嗜好の変化による需要の落ち込み、低価格輸入材の増加や代替化学製品の開発などの理由から、図1に示すように年々減少し、その一方で管理されていない放置竹林の面積は増加し続けている。

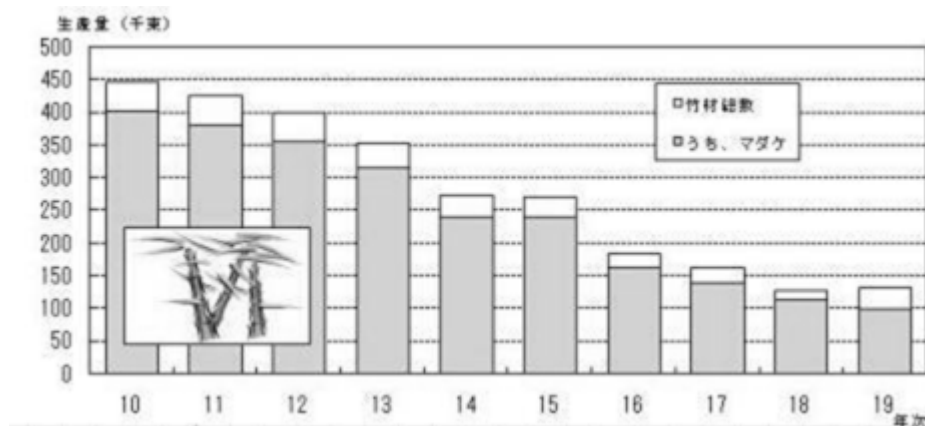


図1 大分県における竹材生産量（大分県林産振興室、平成19年）。

放置竹林は土砂災害や道路および畑への侵食など生活環境を脅かす要因である。図2 a) は2012年11月の現地調査の際に撮影した放置竹林の現状を示している。車道に竹が覆い被さるように生長し、それらがたわんで車道に覆い被さり、車両の安全通行を妨げる要因と同時に、歩道にも竹が大きく覆い被さり、暗くて危険であった。この道路は小中学生の通学路になっており、危険きわまりない状況であった。なお、この道はNPOの方々の手で整備され、現在は安全に通行することができる。

図2 b)は、2014年6月19日に行政担当者、NPO、研究代表者で行った現地調査で撮影した竹害の様子である。写真を見てわかるように、民家へ成竹あるいは枯れた竹が倒伏していく様子がわかる。また、倒伏する竹林の右に移っているのは杉林であるが、この杉林を竹林

が侵食している。また、図 2 c) は、2014 年 2 月 14 日にあった雪害の様子である。雪の重みで竹がへし曲がって倒伏し、生活道路を遮断していることがわかる。





図 2 a) 車道および歩道に竹が侵食している大分県内の放置竹林の様子、b) 住居（生活空間）への竹の倒伏の例、c) 2014 年 2 月 14 日にあった雪害と竹の倒伏による道路遮断の様子。

また、環境省・自然環境局・自然環境計画課・生物多様性施策推進室のホームページ「みんなで学ぶ、みんなで守る生物多様性」によれば、タケ類は地下茎を伸ばして周囲の森林や畑に侵入し、筍は速やかに伸長して他の植物と置き換わり、竹林が拡大し、放棄された竹林の拡大は、土砂災害の危険性や里地里山の生物多様性の低下などにつながりうると指摘されている。

より詳しく述べると、放置竹林では竹が密集することで林内が暗くなり、竹よりも樹高の低い樹種は育ちにくくなり、下草が生えず植生が単純化してしまい、それにつれ鳥類や昆虫類の種数も減少してしまうため、生物多様性の低下が進行すると考えられている。つまり、放置竹林の拡大は、第 10 回生物多様性条約締約国会議（COP10）の主旨に鑑みても早期の解決が望まれている環境課題でもある。これらの放置竹林に起因する環境問題は、「竹害」と

呼ばれ、日本に留まらず、東南アジアなど竹が多く植生している地域共通の課題になるであろう。

以上のように、放置竹林の増加による生活環境と生物多様性の低下、すなわち「竹害」の解決に向けての行政施策と解決案の確立が必要とされている。

例えば、本研究代表者の所属機関が所在する大分県は、マダケ（真竹）の植生面積と生産量が日本一である。しかし、冒頭述べたように、竹材の需要低迷は急激で、放置竹林の増加の影響を最も受けている自治体である。そこで大分県では「県民生活を守り、地球環境保全につながる森林づくり」をテーマとして、豊かな森林と木のある暮らしを次世代に引き継ぐため、森林環境保全税を設け、放置竹林の間伐整備と管理に取り組んでいるが、マンパワーが限られており対応面積が限定的であることや排出される廃棄竹材の安全な処理方法と有効利用法がないことが理由で、根本的解決にメドが立っていないのが現状である。このように、重大な生活環境・自然環境問題である放置竹林の維持・管理は、その地に居住する国民・行政にとって大きな負担で、これを解決するには、放置竹林から排出される廃棄竹材の有効利用方法を開発して、竹材需要を喚起させることが必要かつ有効であると考えられる。

現状、放置竹林の間伐整備に取り組んでいる多くのNPOは、放置竹林から排出された廃棄竹材を図3のように竹粉碎機を使ってチップ状に加工して、それを肥料や土壌改良剤として農地に散布して処分している。しかし、図のように竹は木材に比べて堅いため、粉碎には専用重機が必要であるし、作業の危険度も極めて高い。

また、竹材は生地材料としても利用可能だが、その製造には大規模な装置を必要とする上、化学繊維に比べコスト面で優位性が低く競争力がない。よって、これらの用途は使用量が限定的で、放置竹林の減少に繋がるような竹材の有効利用法となっていない。

竹材は乾燥と成型させることで固体燃料とすることも可能で、これはカーボンニュートラルの考え方に合致する用途であり、使用量の面からも有望である。しかし、廃棄竹材を原料とするエネルギー生産には多大な初期投資とコストが必要で、それを単独で事業化できる企業は多くない。また、竹を燃料として利用すると応分の二酸化炭素が排出され、ニュートラル

ではあるがリダクションには繋がらず、地球環境保全・改善の面からはやはり望ましくない。可能であれば、低炭素で利用量の見込める用途が好ましい。このように、「竹害」の解決に対し、竹材の革新的用途開発が強く望まれている。



図3 竹粉碎機の一例（大分市ホームページより引用）。

そのような竹の革新的用途を開発するにあたっては、竹の特徴を活かすことが最重要である。竹を“生物科学的かつ低炭素”の複眼的観点で捉えると、多くの空間を必要とせず二酸化炭素を吸収して光合成により急速に成長することから、我が国における低炭素社会への移行に最も利用すべき植物の一つと考えられる。また、竹は木材と異なる構造を有し、軸と平行に繊維が成長する特性がある。これにより、竹は物理的・化学的処理により繊維化できる特長を有している。そして得られる繊維を加熱すると、繊維形態を保持したまま炭化され、導電性と加工性の良い炭化繊維が得られると期待される。このような繊維は、今後の低炭素

社会の中心となる燃料電池や金属-空気電池などの電池の構成材料として大量に利用されることが見込まれている炭素繊維の代替になり得る。図1に次世代電池の一つである燃料電池の構造例を本研究の狙いとあわせて示す。

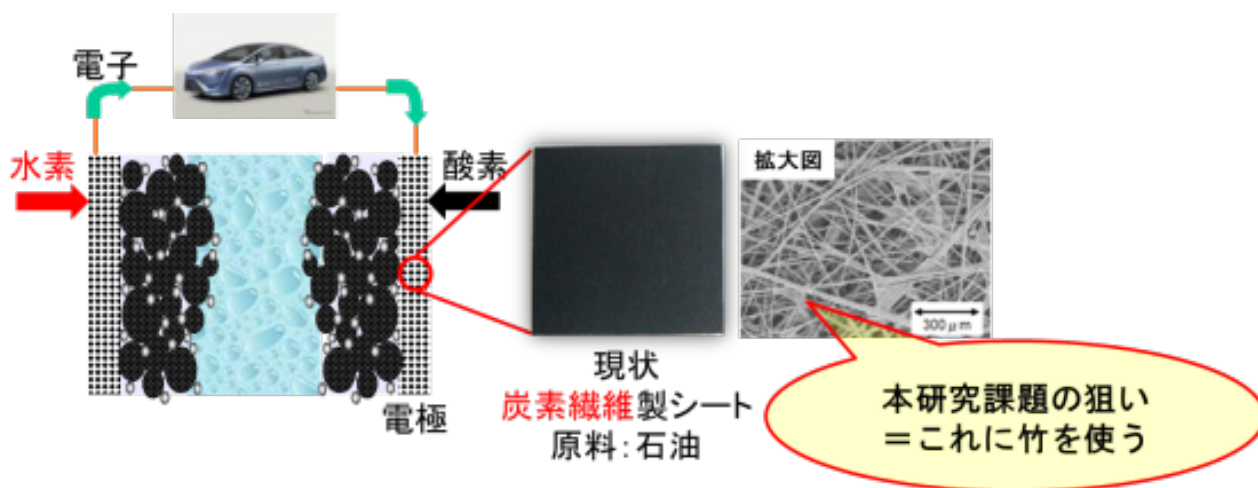


図4 本研究課題の狙い。(左) 次世代電池の一つである燃料電池の構造例。

しかしこの実現には、

- I. 現状、竹から繊維を製造する工程が多段階で非効率的である
 - II. 竹繊維の炭化や得られる竹炭繊維の詳細な研究例が乏しい
 - III. 当然、次世代電池へと適用する際の技術開発が全く行われていない
- ことが課題で、これらに対する詳細な研究開発が必要である。

そこで本研究課題では、環境問題である放置竹林の「竹害」を解決する一つの方法を提案して、環境政策に資することを最終目的に、竹の特長を活かした廃棄竹材の革新的利用方法として次世代電池への適用を考え、廃棄竹材から竹繊維を得てそれを炭化し、次世代電池材料としての有効性を実証することに取り組んできた。より具体的には、実施項目を表1に示す五項目に分け、以下の年次計画で取り組んできた。

表 1 本研究課題の全体計画。

実施項目		平成 2 4 年度	平成 2 5 年度	平成 2 6 年度
(1)	竹繊維製造工程の検討	→		
(2)	竹チップの繊維化	→		
(3)	竹繊維のシート加工とその炭素化		→	
(4)	竹炭繊維シートの物性評価		→	
(5)	竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価			→

(1) 竹繊維製造工程の検討

竹材から竹繊維を最低 7 段階必要な従来工程と水熱処理を採用する工程数の少ない新規工程で製造し、新規工程で竹繊維を製造する方法を確立して、実証する。

(2) 竹チップの繊維化

乾燥した竹材である竹チップは保存性と輸送性に優れるが繊維化は困難で、これまで検討されてこなかった。そこで、竹チップから竹繊維を製造する工程を検討する。

(3) 竹繊維のシート加工とその炭素化

抄紙法（紙すき）の技術で竹繊維を成形して竹繊維シートを作製する。電气管状炉にて、様々な熱処理温度と時間で熱処理して竹炭繊維シートを作製する。

(4) 竹炭繊維シートの物性評価

(3) で得られる竹炭繊維シートの形態を走査型電子顕微鏡で観察し、導電性を導電計で、炭化度合いをラマン分光法や X 線回折法で評価して、結果を (3) にフィードバックすることで電池用材料として望ましいより高い導電性と炭化度合いを有する竹炭繊維シートの製造方法を見出す。

(5) 竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価

作製した竹炭繊維シート上に、市販の燃料電池用あるいは金属-空気電池用電極触媒を充填し、竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極を作製する。作製されたガス拡散電極を用いて試験用電池セルを組み立て、電気化学測定装置にて放電性能など電池のパラメータについて評価し、その結果を元に (3) の製造工程の改善を進める。以上の実施内容について以下に記載する。

2. 研究方法

2. 1 竹繊維製造工程の確立

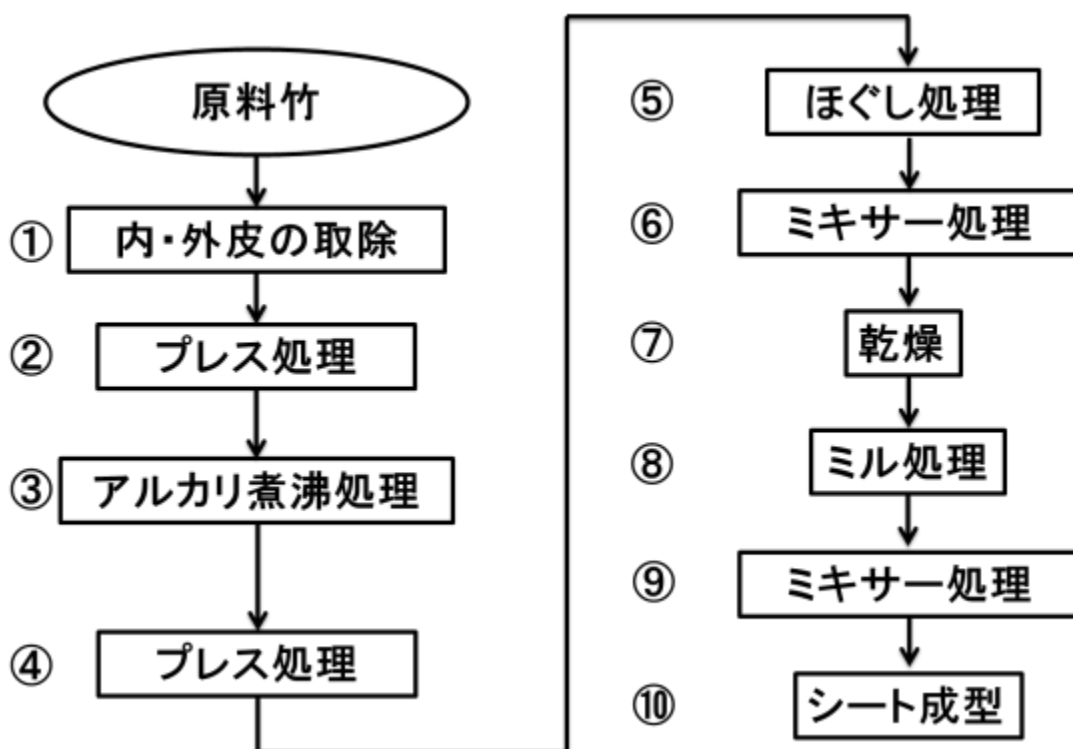
生竹として、代表者らが大分県内で伐採した竹、放置竹林の間伐整備に取り組んでいる大分県内の NPO が伐採した竹および協働民間企業から提供された竹を研究に供した。まず、平成 24 年度に取り組んだ、大分県内で伐採された幼竹からの竹繊維製造方法を記述する。

前処理として、研究に必要な長さに竹材を切断し、内外皮をカッターで取り除いた。竹の繊維は外皮（外観が緑である部分）と内皮（竿の内側にある薄く半透明な膜）の間に存在するため、この処理は必要となる。なお、研究の都合上、竹竿に存在する「節」も同様に取り除いた。最後に短冊状に切断した。

これら前処理済みの竹材を原料として、池田らの報告を参考に、従来方法であるスキーム 1 で竹繊維を製造した[1]。前処理を①とし、②竹材を油圧プレス機にてプレス処理を行い、

その後、③ガラス製フラスコに入れた 0.1 mol dm^{-3} の水酸化ナトリウム水溶液中で 3 時間煮沸処理（アルカリ煮沸処理という）を行った。④煮沸後、水洗し、再度同条件で再度プレス処理し、⑤繊維をほぐした。最後に、⑥水中にて市販のミキサーで処理した後、⑦乾燥させた。

以上の工程で竹繊維が製造できると報告されているが、後述するようにこのスキームの⑦までの工程では、単繊維が十分に得られないことと、本研究の最終目的である次世代電池材料への応用の可能性の検討も含めて、⑧の工程を加えた上で、⑨、⑩の竹繊維のシート加工方法を行った。⑧の工程では、市販のミルサーでミル処理した。次に、竹繊維のシート加工を目的として、⑨水に入れてミキサーで攪拌し、竹繊維を十分に水中に分散させてから、⑩水とともに市販の抄紙機に流し込む抄紙法にてハガキ大のシート状に成型した。以上のように従来工程に基づき、10 工程で竹繊維シートを製造した。

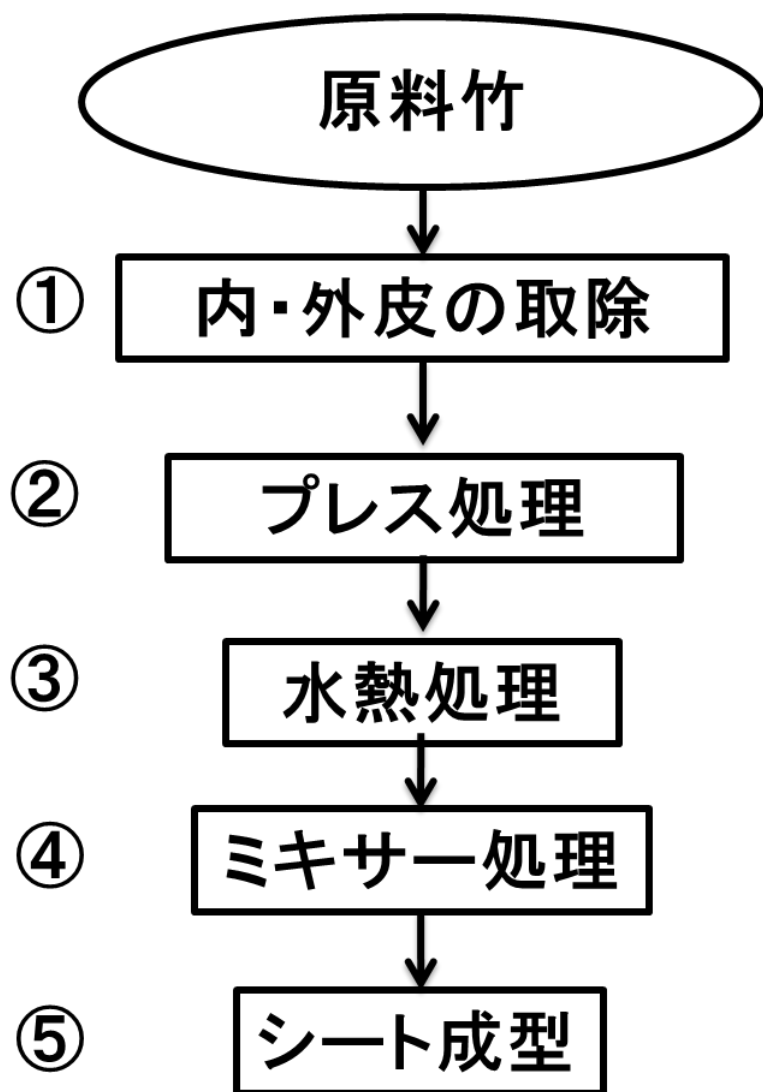


スキーム 1 従来工程に基づく竹繊維シートの製造方法。

スキーム 1 に示した従来工程での竹繊維の製造に対し、本研究課題では、アルカリ煮沸処理工程の代わりに水熱処理での竹繊維の製造を試みた。水熱処理とは、水の沸点以上の温度で反応させることで常圧下では達成できない反応を起こすことのできる化学的実験手法のことで、竹繊維の製造をより効率化できると考えて導入することとした。水熱工程を含む新規製造工程をスキーム 2 に示し、以下に概略を述べる。

この場合も内外の取除処理を①とし、処理済の竹材を②テフロン容器内で 0.1 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、蓋をした後、ステンレス製高压反応容器内に入れ、③所定の温度に設定した保温器内で水熱処理した。その後、室温まで放冷して、④ミキサーで 1 分間処理して、⑤抄紙法でシート状に成型した。以上、新規工程では従来工程に比べ半分の 5 工程での竹繊維の製造に取り組んだ。

一方、後述するが、成竹を対象とし、以上の新規工程で処理したところ、①の工程についての改善が必要となった。そこで、大阪の企業と共同で成竹の内外皮の同時除去が可能な二種類の機器（図 5）と、竹圧搾用電動ローラープレス（図 6）を試作し、それらを用いた竹繊維の製造も行った。この詳細については 3. 1. 4 項で述べる。



スキーム 2 水熱処理を含む竹繊維シートの新規製造方法。



図5 開発した竹加工機。(上) 竹の内外比除去機プロトタイプと (下) 簡易型竹の内外比除去機。



図 6 竹圧搾用電動ローラープレスの外観。

2. 2 竹チップの繊維化

竹チップとは竹を粉砕機にてチップ状に加工して作製される竹片であり、乾燥した竹材である。しかし、竹繊維の製造には前項で対象としたような水分を含んでいる竹材が望ましく、既往の研究例はない。しかし、竹チップは生竹と違い保存性が良い上に嵩が低くなるため、廃棄竹材の保存および輸送には適している。そこで本研究課題では、竹チップの繊維化方法についても検討した。

2. 3 竹繊維の物性評価

2. 1で得られた竹繊維のキャラクタリゼーションを以下の方法で行った。まず、作製した竹繊維をデジタルマイクロスコープ (VHX-500F, Keyence 株式会社) で観察し、繊維径を同機器に付属のソフトウェアを用いて 100 ヶ所測定し、その平均径を求めた。さらに、竹繊維の構成成分を明らかにするために、フーリエ変換赤外分光装置 (平成 24 年度導入、Thermo Fisher Scientific Nicolet iS5) を用いる分光分析、定法に従ったリグニンの定量とヘミセルロースの定量、ならびに誘導結合プラズマ発光分析法による分析も行った。

リグニンの定量方法を記す。まず、100 mL のガラス製ビーカーに、 13.4 mol L^{-1} の硫酸溶液 (000-74433, キンダ化学株式会社) 15 mL と圧搾加工済み竹片あるいは種々の処理条件で作製した竹繊維を 1 g 加え、ガラス棒で均一に含浸させ、4 時間静置後、低温高温水槽 (NCB-1200 EYELA) を用いて還流しながら 4 時間煮沸し、放冷した。その後、ガラスフィルター (1GP16, 柴田科学株式会社) を用いて吸引濾過で残渣を回収し、500 mL の熱水で洗浄後、 105°C に保持した乾燥機で 12 時間乾燥させた。乾燥後、収量を小数第四位まで秤量し、上記実験前の重量との比を算出から含有率を求めた。

次に、ヘミセルロースの定量方法を記す。200 mL のプラスチック製ビーカーに、 5.80 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液 25 mL と圧搾加工済み竹片あるいは種々の処理条件で作製した竹繊維を 1 g 加え、ガラス棒で均一に含浸させて 4 分間静置し、5 分間プラスチック製の攪拌棒を用いて攪拌後、30 分間静置した。さらに超純水を加えて 1 分間攪拌し、5 分間静置した。その後、ガラスフィルター (1GP250, 柴田科学株式会社) を用いて、吸引濾過でろ液を回収し、再濾過した後、ろ物をろ液が中性になるまで超純水で洗浄した。100 mL のガラス製ビーカーに、 1.75 mol L^{-1} 酢酸水溶液 40 mL と回収物を浸して、5 分間静置後、吸引濾過で回収し、超純水 1 L で洗浄した。その後、 105°C に保持した乾燥機で 12 時間乾燥させ、小数第四位まで秤量し、ヘミセルロース含有率を求めた。

誘導結合プラズマ発光分析法とは、試験溶液中の金属イオンの定性と定量する方法である。よって、その方法で竹繊維の金属量を測定するには、竹から金属成分を抽出する必要がある。

そこで、硝酸による抽出を試みた。まず、テフロン容器に竹繊維約 6 g と 1.0 mol L⁻¹の硝酸(000-54483, キンダ化学株式会社)水溶液を 100 mL 入れた。耐圧ステンレス容器で密封し、80 °C に保持した乾燥機(DK400, ヤマト株式会社)内に入れ 24 時間ごとに溶液を交換して、48 時間まで抽出操作を行った。各処理時間後の溶液を遠沈管に入れ、平成 24 年度に導入したハイパー微量高速遠心分離機(ベックマン・コールター社, Allegra64R)を用いて固形成分を沈降させ、上澄み溶液を採取し、誘導結合プラズマ発光分析装置で分析した。

2. 4 竹繊維シートの作製

作製した竹繊維 5 g を、超純水 400 mL と共にミキサーで 1 分間攪拌し、紙すき容器(銀鳥産業株式会社, HA-80, 10 cm×15 cm)に流し込んでシート状に成型した。この量比が最適条件であった。型から取り出した後、キッチンペーパーで軽く水分をとり、60 °C に保持した乾燥機内で 12 時間乾燥させて、竹繊維シートを得た。

2. 5 竹繊維シートの炭素化

作製した竹繊維シートを縦横寸法 3.0 cm の正方形に裁断し、油圧プレス機(MH-15, 株式会社マサダ製作所)を用いて 40 MPa で 1 分間プレス後、セラミックスボード(SSA-S, 5 × 5 cm, 株式会社ニッカトー)ではさみ、平成 25 年度に導入したガス置換電气管状炉(ARF1150-400-120KC, アサヒ理化製作所)に入れた。図 7 にその外観を示す。炉心管は石英製である。

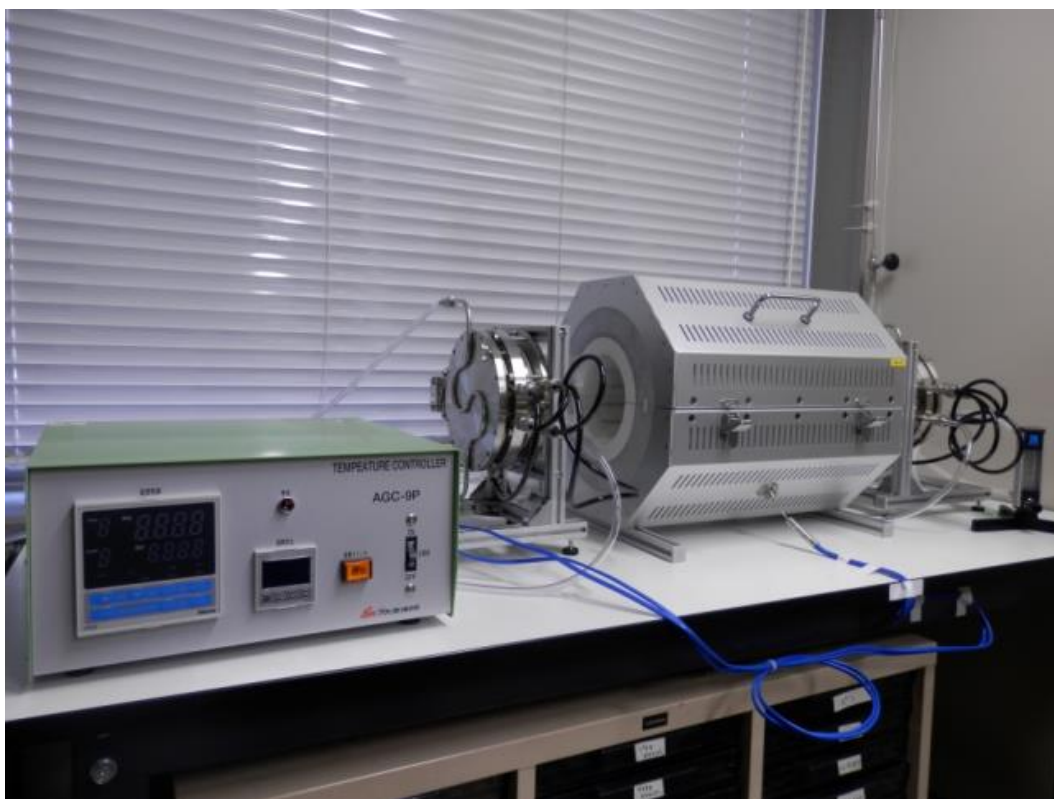


図7 炭素化用ガス置換電气管状炉の外観。

アルゴンガスを流量 $100 \text{ cm}^3/\text{分}$ で供給させながら $5.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ に到達後 3 時間保持し、放冷して炭素化させた。これを一次炭素化と呼ぶ。一次炭素化後の竹繊維シートを、黒鉛板 2 枚で挟み、炭素繊維 (M60JB, 東レ株式会社) で固定した。それを黒鉛るつぼ (株式会社倉田技研) 内に入れて発熱体を組み込み、超高温炉 (小型超高温炉, A43-1094, 株式会社倉田技研) 内に固定して昇温速度を $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ 、目的温度を 2000, 2500 あるいは $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ として二次炭素化させた。それぞれの目的温度で 30 分間保持した後、室温まで放冷して、炭素化竹繊維シート (以下、竹炭繊維シートと記す) を取り出した。

2. 6 竹炭繊維シートの物性評価

得られた各竹炭繊維シート中の繊維をデジタルマイクロスコープで観察し、100 ヶ所の直径を測長して、平均径を求め、市販の炭素繊維製シートと比較した。また、得られた各竹炭繊維シート中の繊維の形態を電界放出型走査電子顕微鏡で観察した。

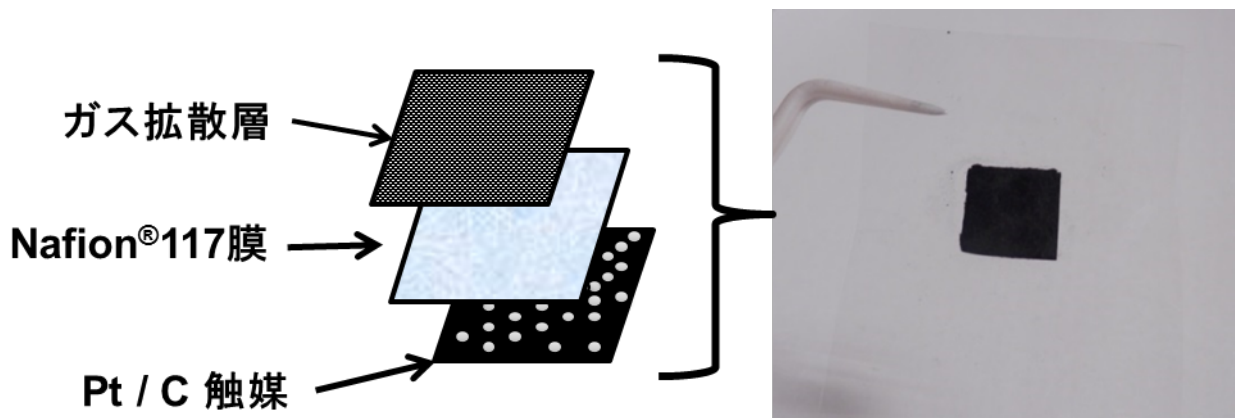
次に、電池用ガス拡散電極として必要とされる物性である面内方向と厚み方向の導電率と接触角を測定した。それらを決定する因子として、各竹炭繊維シートの結晶性と黒鉛化度が考えられたため、前者を X 線回折装置で、後者をラマン分光測定で評価した。ラマン分光測定は、顕微レーザーラマン分光装置を用いて繊維にピントを合わせ、得られたラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近の D バンドの強度 (I_D) と 1580 cm^{-1} 付近の G バンドの強度 (I_G) から、黒鉛化度の指標となるピーク強度比 I_D / I_G を算出した。

2. 7 竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価

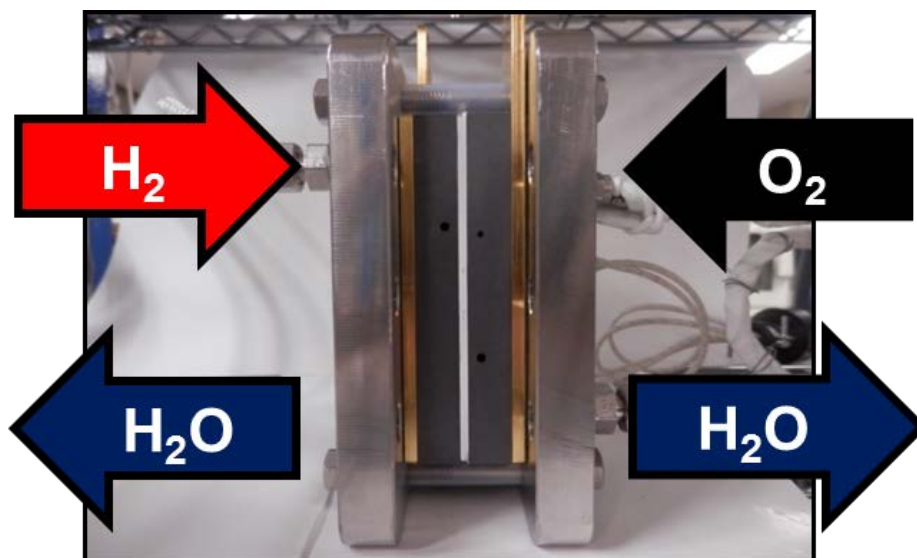
作製した竹炭繊維シートの固体高分子形燃料電池用のガス拡散電極としての有用性を評価するために、市販の燃料電池用 Pt / C 触媒 (TEC10E50E, 108-1431, Pt 45.7%, 田中貴金属工業株式会社) を、作製した竹炭繊維シートに塗布し、ガス拡散電極を作製した。電解質膜として、陽イオン交換膜で固体高分子形燃料電池の発電実験で一般的に用いられる Nafion®117 膜 (292567, Dupont 社) を用いた。Nafion®117 膜に所定の前処理を施し、ホットプレスで $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1 MPa で 5 秒間圧着して、発電実験用膜-電極接合体 (MEA) を作製した。MEA の構成と外観を図 8 A) に示す。発電実験には、JARI (日本自動車研究所) 製の固体高分子形燃料電池単セルを用いた。セルの構成を図 8 B) と C) に示す。セルを $80\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱して、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ の水で加湿した水素ガスと酸素ガスを 30 mL/分 で供給し、燃料電池用負荷装置を用いて発電実験を行った。水素ガスを供給した電極をアノード、酸素ガスを供給した電極をカソードと呼ぶ。それぞれの電極での反応は後述することとする。

また、金属空気電池用ガス拡散層として評価することを目的に、図9のように、負極にアルミニウム箔、電解質に食塩水を含浸したろ紙を用いてアルミニウム-空気電池を作製し、室温の大気雰囲気下で発電実験を行った。

A)



B)



c)

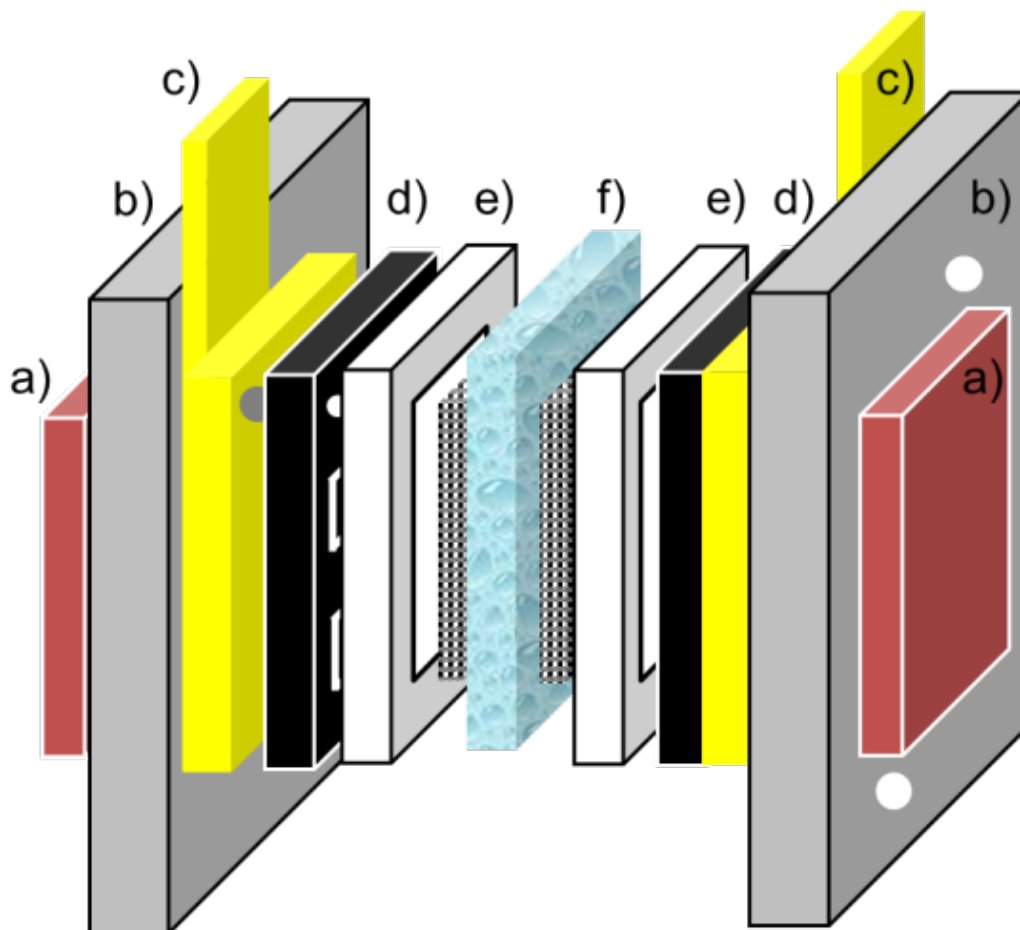


図 8 A) 膜-電極接合体の構成と外観、B) JARI 製固体高分子形燃料電池セルの外観および C) 固体高分子形燃料電池の構成。a)加熱用ヒーター、b) バックプレート、c) 集電体、d) セパレーター(カーボン製)、e) ガス拡散層(竹炭繊維シートもしくは市販炭素繊維製シート)を含む電極、f) 電解質膜。e)と f)を合わせて膜-電極接合体 (MEA) と呼ぶ。

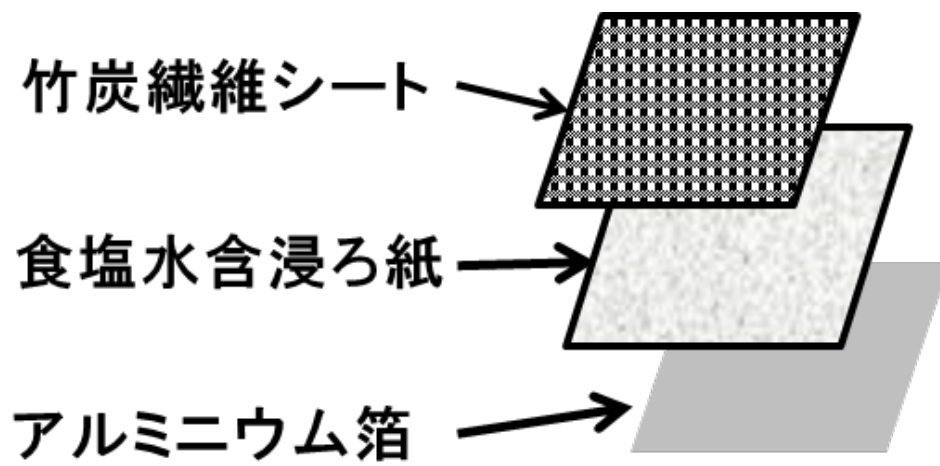


図9 アルミニウム-空気電池の構成。

3. 結果と考察

3. 1 竹繊維製造工程の確立

3. 1. 1 従来方法による竹繊維の製造

図 10 に従来方法（スキーム 1）に基づいて製造された各工程後の竹の外観を示す。図中の丸数字はスキーム 1 中の丸数字に対応している。前処理により、艶やかであった竹材の外観は艶がなくなった。この外皮除去は繊維が透けて見える程度まで行う必要があった。③のアルカリ煮沸処理後では、緑色であった前処理済みの竹は茶色に近い色へと変わり、脱色が進むと柔らかくなった。

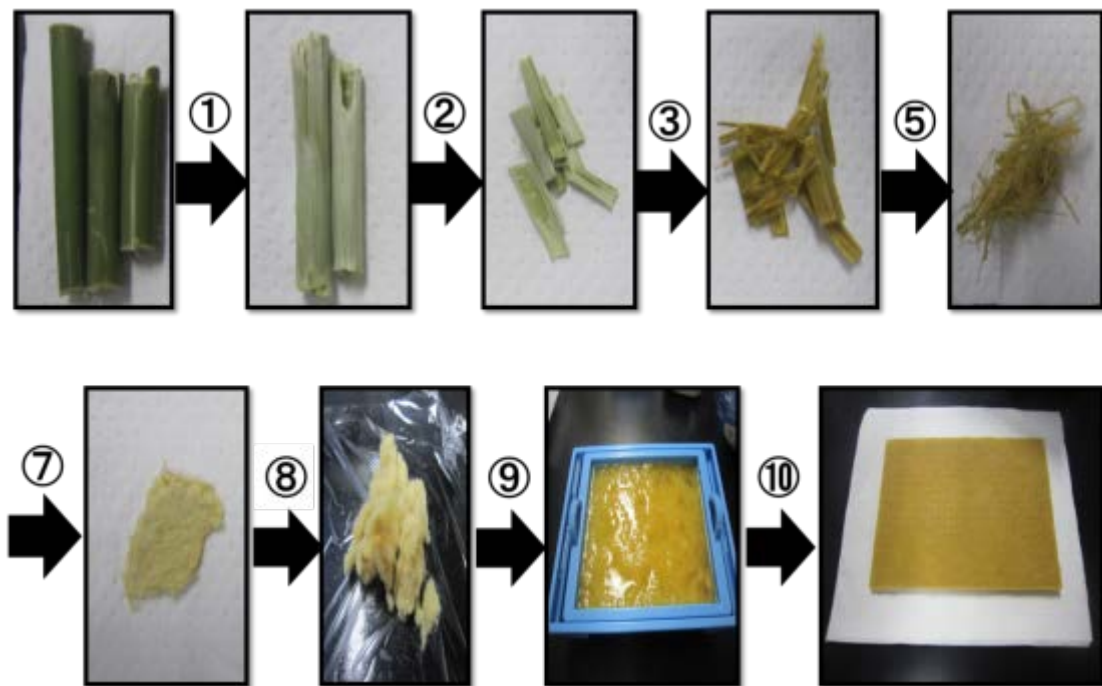


図 10 従来工程（スキーム 1）の各工程における竹の外観。

しかし、この段階では単繊維は得られておらず、⑤ほぐし処理および⑥ミキサー処理を経ても図 10 工程⑥終了後のマイクロスコップ画像の点線部分に示すように、単繊維が複数集合している状態であり、繊維束が残存していることが明らかとなった。その後の⑧ミル処理

により、図 8 工程⑧終了後として示すように繊維束は認められなくなり、単繊維が得られることがわかった。同時に、平均直径が小さくなることも認められた。

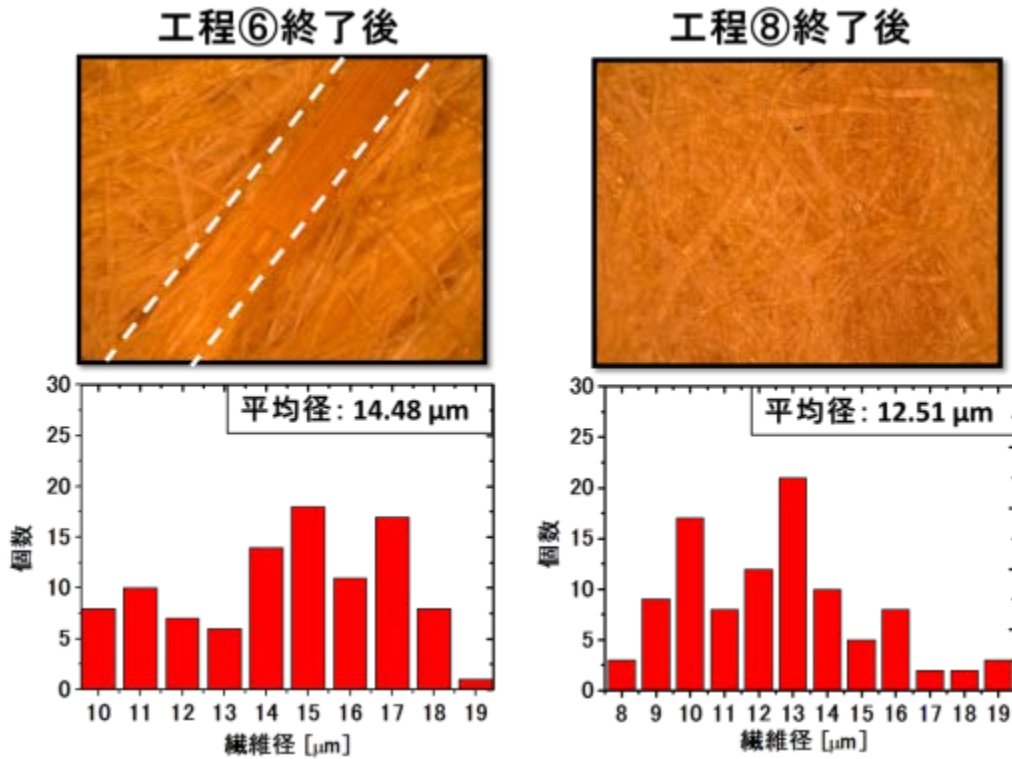


図 11 (上) スキーム 1 の工程⑥終了後と⑧終了後に得られた竹材のマイクロ스코ープ画像、
(下) それぞれの段階で得られた繊維の直径の分布。

3. 1. 2 水熱工程を含む新規製造工程

次に、水熱工程を含む新規製造工程による竹繊維の製造結果を述べる。図 12 に各工程後の竹の外観を示す。

前処理済の竹材を③水熱処理することで、茶色味かかった繊維を得ることができた。アルカリ煮沸処理と違い、この時点において、手で軽く触れるだけでほぐれるようになり、④ミキサーで 1 分間処理することで、図 13 (左) のマイクロ스코ープ画像に示すように単繊維が得られた。⑤は完成した竹繊維シートである。その平均直径は従来工程に基づいて製造された図 8 右の工程⑧終了後と同等の 12 μm 前後であることが明らかとなった。

以上のことから、水熱処理を採用した新規工程で竹から竹繊維が製造できることが示され、従来工程では竹繊維製造に 8 工程、シート製造に 10 工程必要であったのに対し、竹繊維製造に 4 工程、シート製造に 5 工程とそれぞれ半分の工数で製造できることを実証した。

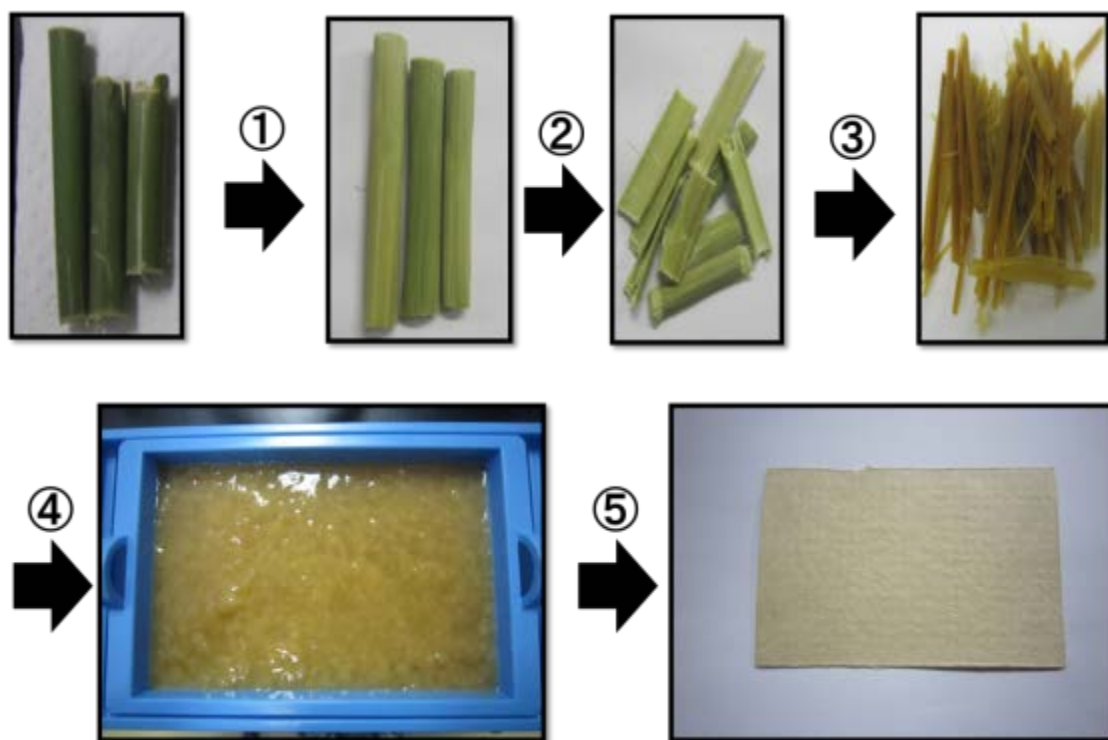


図 12 新規工程（スキーム 2）の各工程後における竹の外観。

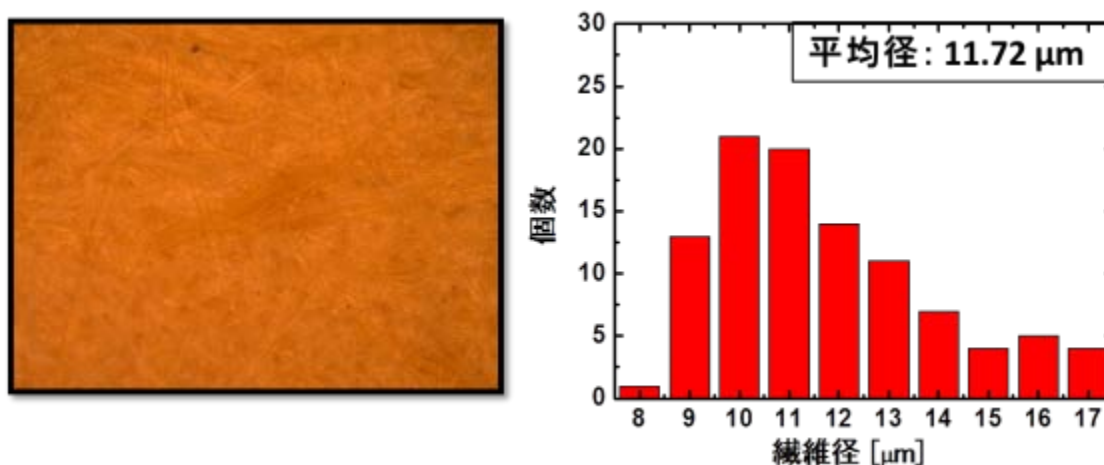


図 13 新規工程により製造された竹繊維の（左）マイクロ스코プ画像と（右）繊維の直径の分布。

なお詳細な結果は示さないが、新規工程で製造された竹繊維シートのリグニン含量は従来工程で製造された竹繊維シートよりも低かった。このことから、新規工程で作製された物の方が、セルロース含有率が高い、すなわち竹繊維としての純度が高いことが示された。

3. 1. 3 竹チップの繊維化

竹チップは伐採直後の竹材よりも堅く剛直で、上下から圧縮する形態のプレス機による処理を工程②に含めても、繊維は得られなかった。そこで新たな圧縮方法と処理方法を検討した結果、図 14 に示すように竹繊維を製造することに初めて成功した。



図 14 竹チップから製造された竹繊維の外観。

3. 1. 4 竹加工機の開発とそれを用いる成竹の繊維化

3. 1. 2で述べたように、水熱処理を含む新規工程にて幼竹から竹繊維を作製することができた。そして、この手法を成竹に適用して製造された竹繊維の外観を図 15 に示す。一般的な刃物を使って内外比の除去を行ったが、その除去は非常に困難であり、除去されていない外皮由来の茶褐色物質が赤丸で囲った部分に確認された。この結果から、外皮の完全除去が純度と質の高い竹単繊維を製造するのに必須であるとわかった。

また、成竹は前年度実施した竹チップと同様に剛直でつぶれづらく、一般的な加圧プレス機では圧搾処理を行うことができないため、繊維を得づらいこともわかった。さらに図 16 に示すように、幼竹に比べて成竹では断面方向での繊維直径に分布があり、製造される繊維にムラが生じることも明らかとなった。

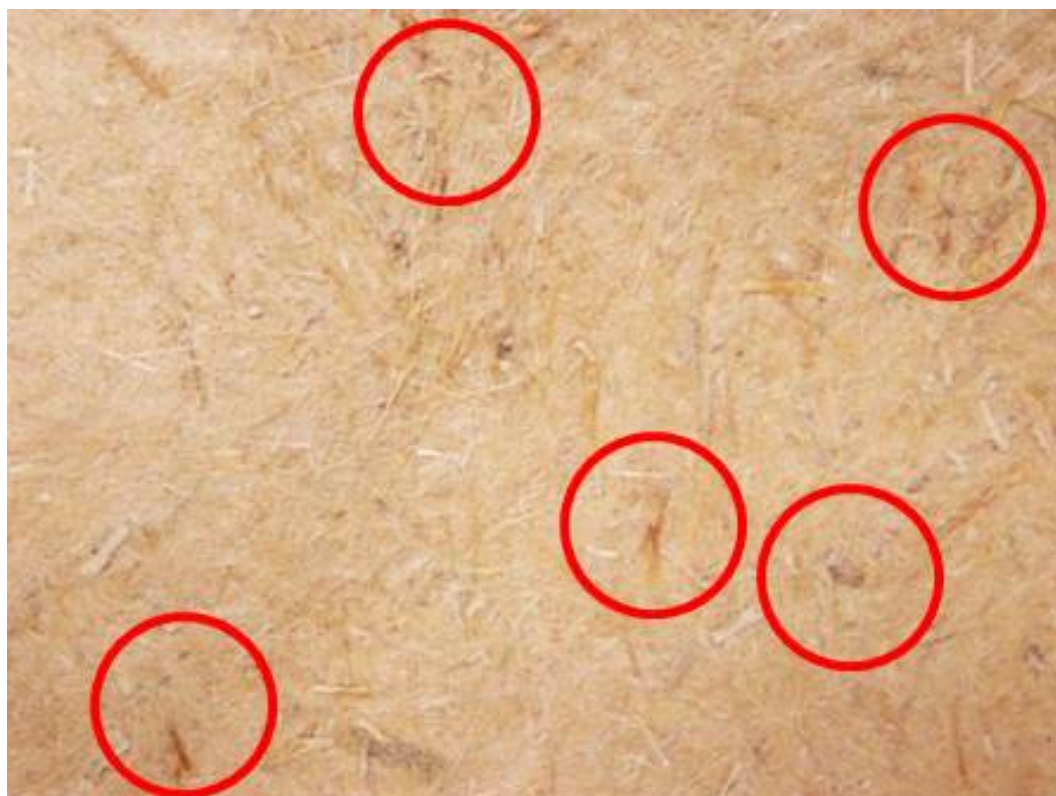


図 15 成竹から得られた竹繊維シートの写真。

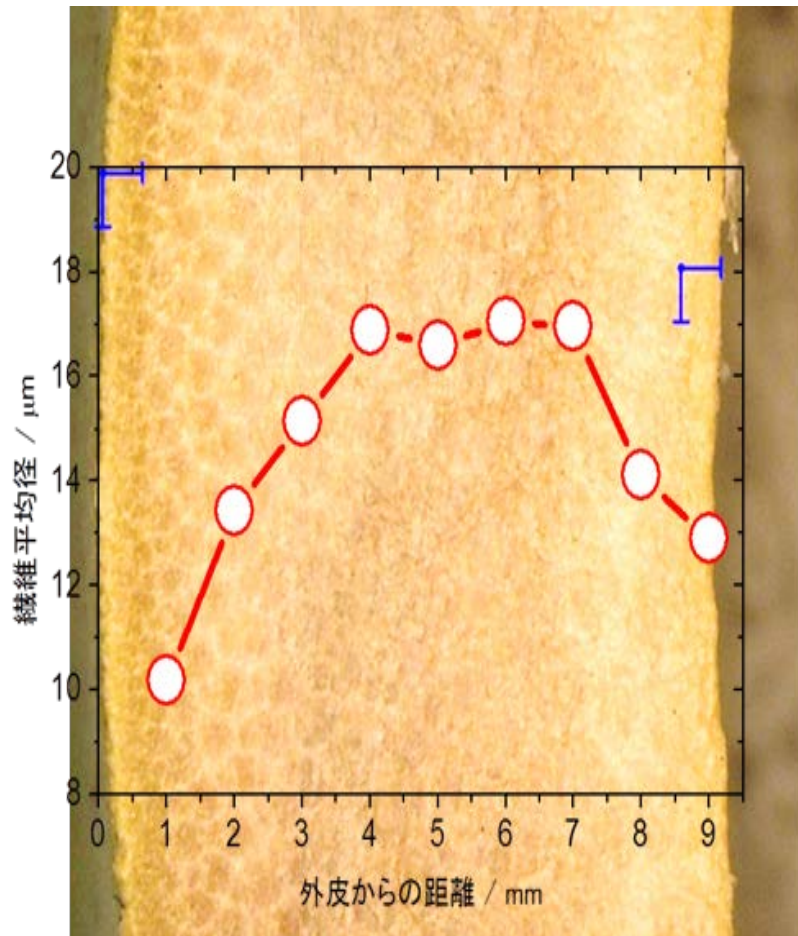


図 16 断面方向の竹繊維直径の分布。

これら竹の物理的処理に関する課題を解決するため、大阪の企業と共同で内外皮の同時除去が可能な二種類の機械（図 17）と、電動ローラープレス（図 18）を開発した。なお、内外比の除去の際には、可能な限り均一な直径の繊維を得ることを目指し、外皮より 3 mm 程度から 7 mm まで削ることとした。



図 17 開発した竹加工機。(上) 竹の内外比除去機プロトタイプと (下) 簡易型竹の内外比除去機。



図 18 竹圧搾用電動ローラープレス。

そして、これら装置の開発により、水熱処理装置のような特殊で高価な器具を使用せず、より安価な市販の電気圧力鍋で竹単繊維が製造できた。図 19 に産学共同研究により開発した前処理機械と市販圧力鍋を使用する竹繊維の新しい製造工程の概略を示す。

この工程における竹繊維製造の化学的最適条件を見出すため、物理的前処理済の竹 60 g に対し、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 0.01, 0.05 あるいは 0.1 mol dm⁻³、処理時間を 1, 2 あるいは 3 時間と条件で実験を行った。その際、水酸化ナトリウム水溶液の体積は 1 L とした。それら条件の中で最も良好な結果が得られた水酸化ナトリウム水溶液濃度 0.1 mol dm⁻³、処理時間 3 時間の条件での竹の最適処理量を検討するため、前処理済の竹 80~120 g での化学的処理も試みた。なお、それら処理は、電気圧力鍋(パナソニック株式会社, SR-P37-N)を用いて、120℃, 200 kPa の条件で行った。



図 19 産学共同研究により開発した前処理機械と市販圧力鍋を使用する竹繊維の新しい製造工程。

この工程の④の段階で、水酸化ナトリウム水溶液濃度を 0.01 、 0.05 あるいは 0.1 mol dm^{-3} として処理した竹の外観を図 20 に、デジタルマイクロスコープ像を図 21 に示す。

0.05 mol dm^{-3} の場合では、3 時間まで化学的処理を行っても図中黒矢印で示すように繊維束が確認され、単繊維が得られないことが明らかとなった。一方、 0.1 mol dm^{-3} の場合では、2 時間処理しても繊維束が残存していることが確認された。

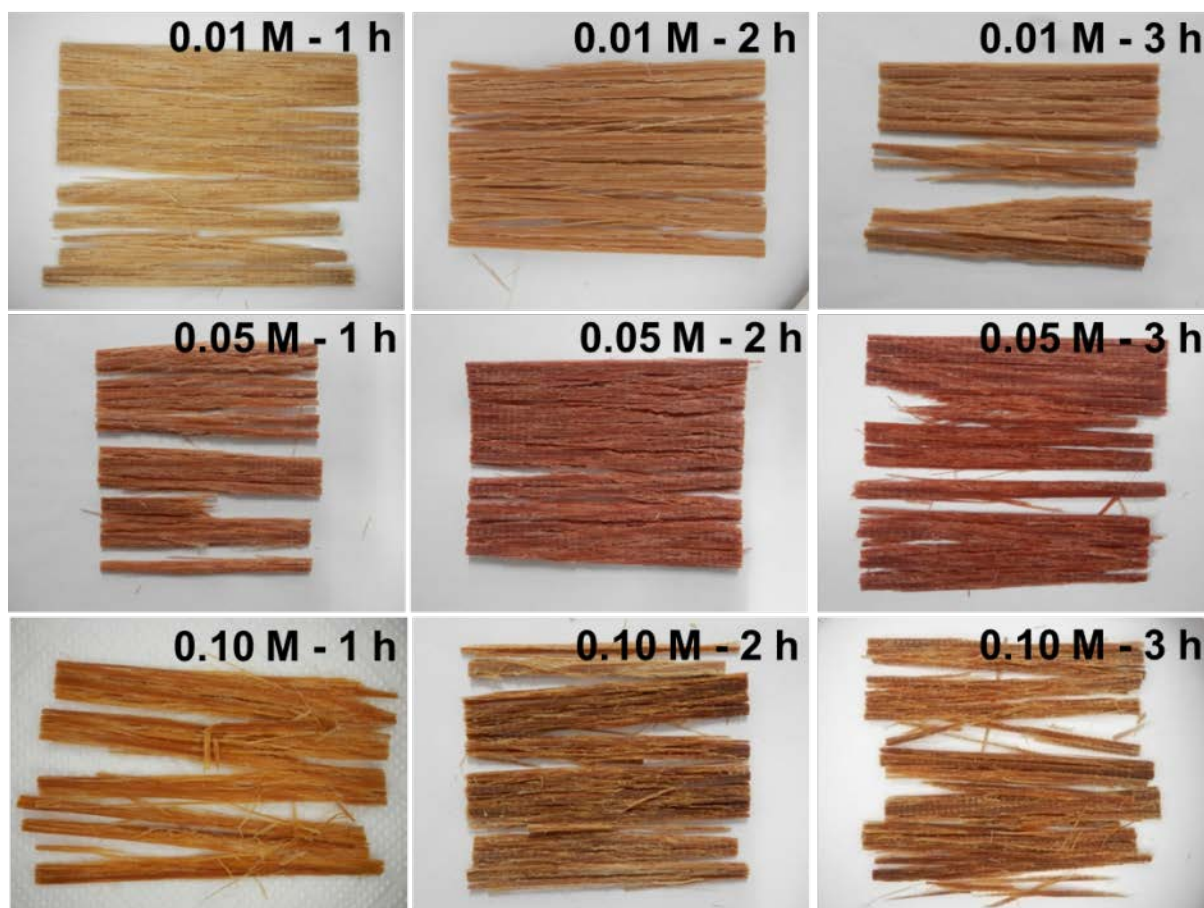


図 20 各条件で処理後の竹の外観。

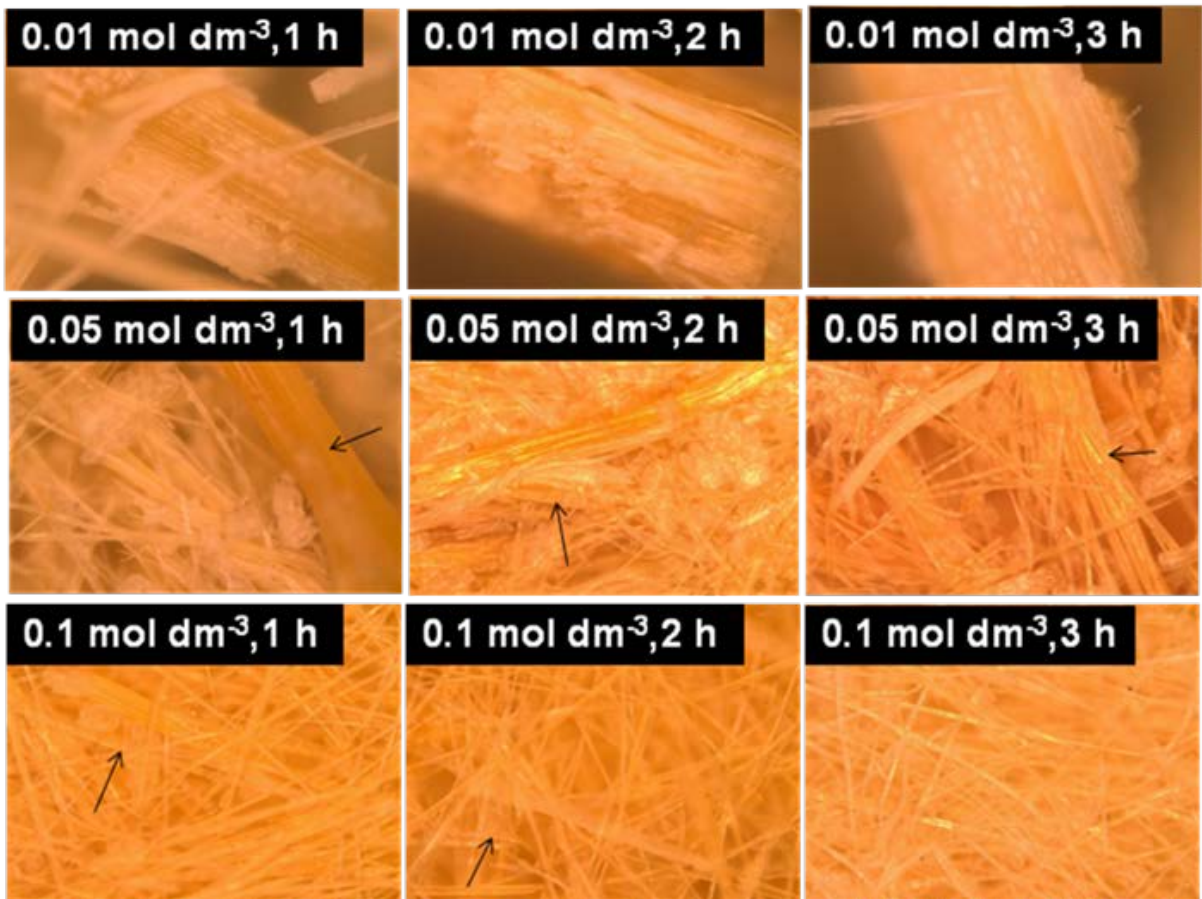


図 21 各条件で処理後の竹のデジタルマイクロスコープ像。竹重量 60 g。

また、図示していないが、前処理済の竹 80~120 g での化学的処理後の平均直径は重量が増えるにつれ大きくなる傾向を示した。以上の結果を表 2a と b にまとめる。表中、×印は繊維束が多く残る条件で、○印は竹の単繊維が得られる条件、そして△は一部繊維束が残っている条件を示している。

表 2a 竹繊維製造の化学的処理条件。竹重量 60 g。

水酸化ナトリウム濃度	1 時間	2 時間	3 時間
0.01 mol dm ⁻³	×	×	×
0.05 mol dm ⁻³	×	×	△
0.10 mol dm ⁻³	△	△	○

表 2b 竹繊維製造の化学的処理条件。

重量 / g				
60	80	90	100	120
○	△	△	×	×

本研究課題の範囲では、竹単繊維を製造する最適条件は、物理的処理後の竹 60 g、水酸化ナトリウム水溶液濃度が 0.1 mol dm⁻³、処理時間が 3 時間である結論づけることができた。

この理由を考察するために、各処理前後で pH メーターを使用して溶液の pH を測定した。その結果を表 3 に示す。低濃度の場合や竹の処理重量を多くした場合では、pH は大きく変化し 12 以下となることが明らかとなった。特に、0.01 mol dm⁻³ の場合では、弱酸性まで pH が変化することがわかった。そして表 2a との相関から、pH が 12 以下となるいずれの場合においても竹単繊維は得られなかった。したがって、物理的処理済みの竹を単繊維化するためには、溶液の pH を 12 以上に保つ必要があることがわかった。

表 3 竹処理後の水酸化ナトリウム水溶液の pH。

	1 時間	2 時間	3 時間
0.01 mol dm ⁻³	5.88	5.74	5.82
0.05 mol dm ⁻³	8.94	8.75	8.62
0.10 mol dm ⁻³	11.20	11.27	11.46

次に、3 時間処理後のリグニンおよびヘミセルロース含有率を表 4 と 5 にそれぞれ示す。竹単繊維が得られた条件である水酸化ナトリウム水溶液濃度 0.1 mol dm⁻³、処理時間 3 時間の場合では、リグニン含有率は 10.4wt%で、処理前比で 65%まで抽出されたが、ヘミセルロースは抽出されないことがわかった。

なお、図示しないが、得られた竹単繊維を用いて製造した竹繊維シートをフーリエ変換赤外分光分析測定で調べた結果、リグニンの存在が裏付けられた。

表 4 リグニン含有率と抽出率。

	含有率(wt%)	抽出率(%)
未処理	29.8	0.0
0.01 mol dm ⁻³	25.9	13.1
0.05 mol dm ⁻³	17.0	43.0
0.10 mol dm ⁻³	10.4	65.1

表 5 ヘミセルロース含有率と抽出率。

	含有率 (wt%)	抽出率 (%)
未処理	18.1	0.0
0.10 mol dm ⁻³ 処理後	17.9	1.7

これまで述べてきたように、水熱処理を採用した新規工程で、従来工程とほぼ同じ平均直径の 12 μm 程度の竹単繊維が得られることを実証した。これにより、従来工程では竹繊維製造に 8 段階、シート製造までに 10 段階（約 10 時間）必要であったのに対し、本研究で確立した新規工程では、竹繊維製造に 4 段階、シート製造に 5 段階（最短 4.3 時間）で製造できることを実証した。なお、工程数だけでなく、繊維の純度と同工程数での単繊維の取得確率（リグニンの除去率に関係）においても水熱処理法を採用した新規工程が、圧倒的に優位であることも明らかにした。

一方で、成竹を対象とした場合、①内・外皮の除去が困難かつ危険で②剛直でつぶれづらいため、不均一な繊維が得られてしまう。さらに、③断面方向での繊維の直径に分布があるため、製造される繊維の直径にムラが出るなどの課題に突き当たった。それに対して、企業と共同で竹専用の加工機を開発し、それらを使ったさらに新たな竹繊維製造方法を確立した。そして、その最適条件を検討した結果、処理後の竹材重量を 60 g、水酸化ナトリウム水溶液濃度を 0.1 mol dm⁻³、その体積が 1 L、圧力鍋を用いる処理条件は 120 °C、200 kPa、3 時間であることを見出した。

3. 2 竹繊維シートの炭素化と物性評価

3. 2. 1 無添加竹繊維シートの炭素化

炭素化前後の竹繊維シートの外観を図 22 に示す。どの炭素化温度においても形状を保持したまま炭素化して黒色になることが確認された。次に炭素化前後でのサイズ、厚み、重量、

体積および密度の変化を表6に示す。1000℃と1500℃で作製した竹炭繊維シートのサイズ、厚さ、重量、見かけ体積および密度の変化率は、約46%、約40-50%、約80%、約70%および約30-40%であった。これらの減少は、竹繊維の熱分解に伴い、水、窒素、酸素、二酸化炭素および有機化合物が炭素化にともない放出されるためと考えられる。

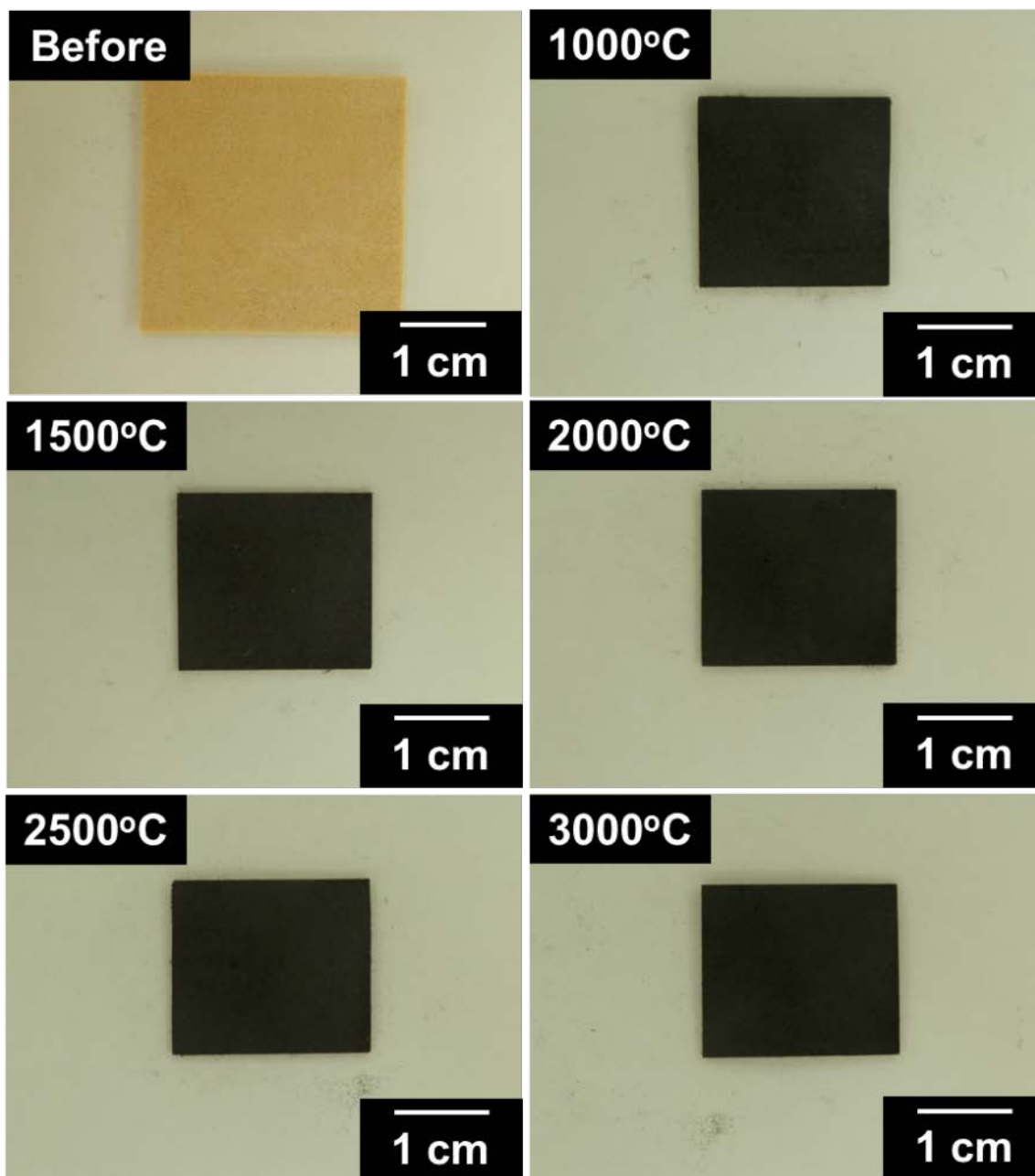


図 22 炭素化前後の竹繊維シートの外観。

表 6 各炭素化温度で処理後のサイズ、厚さ、重量、見かけ体積および密度とそれらの変化率。(2000 °C 以上の“前”は一次炭素化後を示す。)

1000 °C				
	前		後	変化率 [%]
サイズ [cm]	3.0×3.0	→	2.2×2.2	46.2
厚さ [mm]	0.61	→	0.31	49.2
重量 [g]	0.3070	→	0.0556	81.9
体積 [cm]	0.55	→	0.15	72.7
密度 [g cm ⁻³]	0.56	→	0.37	33.6

1500 °C				
	前		後	変化率 [%]
サイズ [cm]	3.0×3.0	→	2.2×2.2	46.2
厚さ [mm]	0.62	→	0.36	41.9
重量 [g]	0.3262	→	0.0643	80.3
体積 [cm]	0.56	→	0.17	68.8
密度 [g cm ⁻³]	0.62	→	0.37	40.5

2000 °C				
	前*		後	変化率 [%]
サイズ [cm]	1.9×2.0	→	1.8×2.0	5.3
厚さ [mm]	0.35	→	0.34	2.9
重量 [g]	0.0396	→	0.0325	17.9
体積 [cm]	0.13	→	0.12	8.3
密度 [g cm ⁻³]	0.30	→	0.27	10.7

2500 °C				
	前*		後	変化率 [%]
サイズ [cm]	1.9×2.0	→	1.9×2.0	0
厚さ [mm]	0.33	→	0.32	3.0
重量 [g]	0.0429	→	0.0344	19.8
体積 [cm]	0.13	→	0.12	2.4
密度 [g cm ⁻³]	0.34	→	0.28	17.5

3000 °C				
	前*		後	変化率 [%]
サイズ [cm]	1.9×2.0	→	1.8×2.0	5.3
厚さ [mm]	0.38	→	0.38	0
重量 [g]	0.0411	→	0.0352	14.4
体積 [cm]	0.14	→	0.14	4.9
密度 [g cm ⁻³]	0.29	→	0.26	9.8

また、2000℃以上で二次炭素化した竹繊維シートのサイズと厚みは一次炭素化後とほぼ変わらず、重量は減少して、それにより密度も減少した。この重量減少は、一次炭素化で残存した成分の分解と推察される。3000℃で炭素化した竹繊維シートの密度は 0.26 g cm^{-3} で、市販の炭素繊維製シートより 57%小さかった。

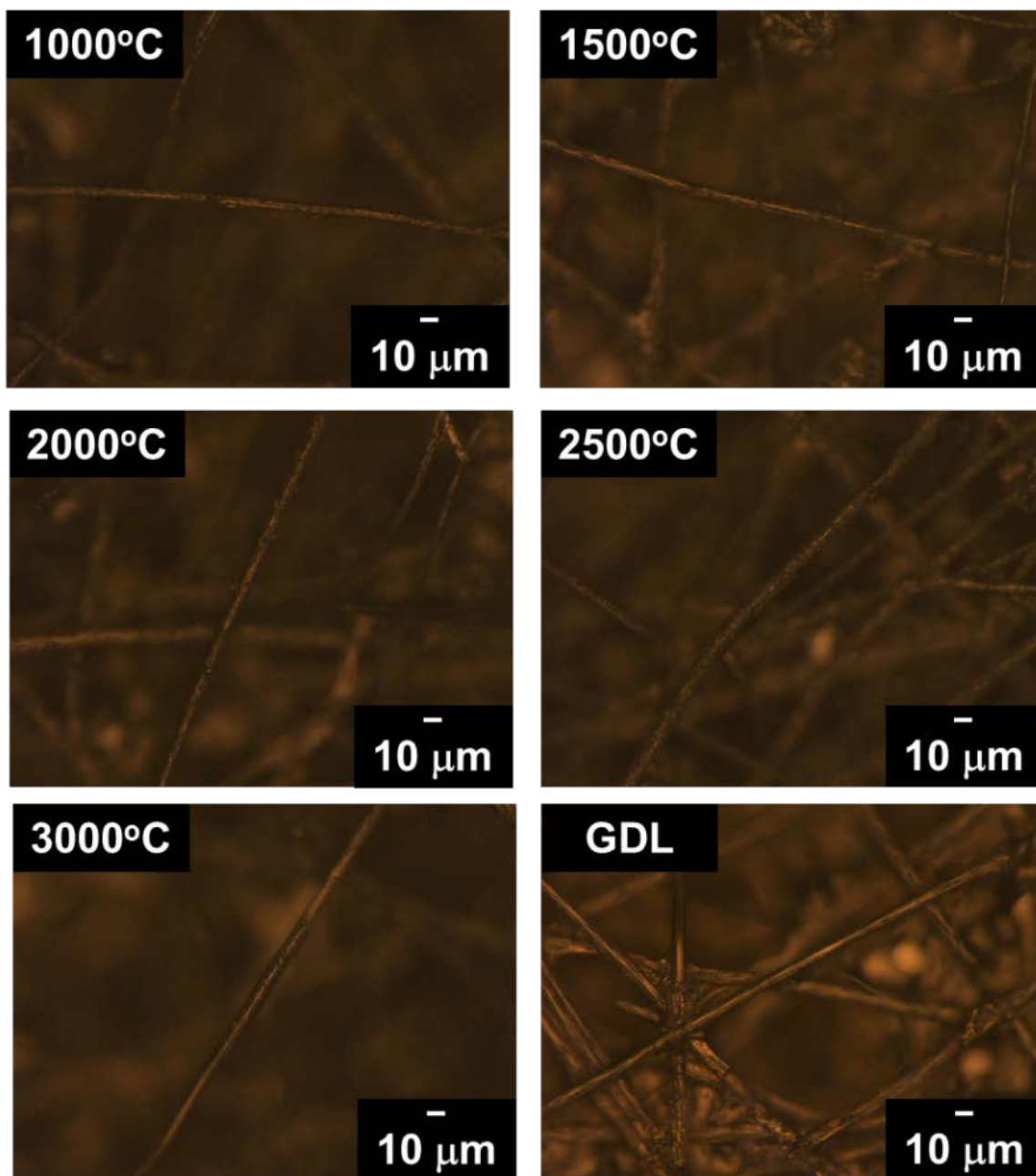


図 23 竹炭繊維シート中の繊維のデジタルマイクロスコープ像。

各竹炭繊維シート中の繊維のデジタルマイクロスコープ像を図 23 に、測定された繊維の直径を図 24 に示し、それぞれの平均繊維径と標準偏差を表 7 に示す。繊維径は炭素化温度によって顕著な違いはなく、6.5-6.9 μm であり、炭素化前と比較すると、約 45%減少した。

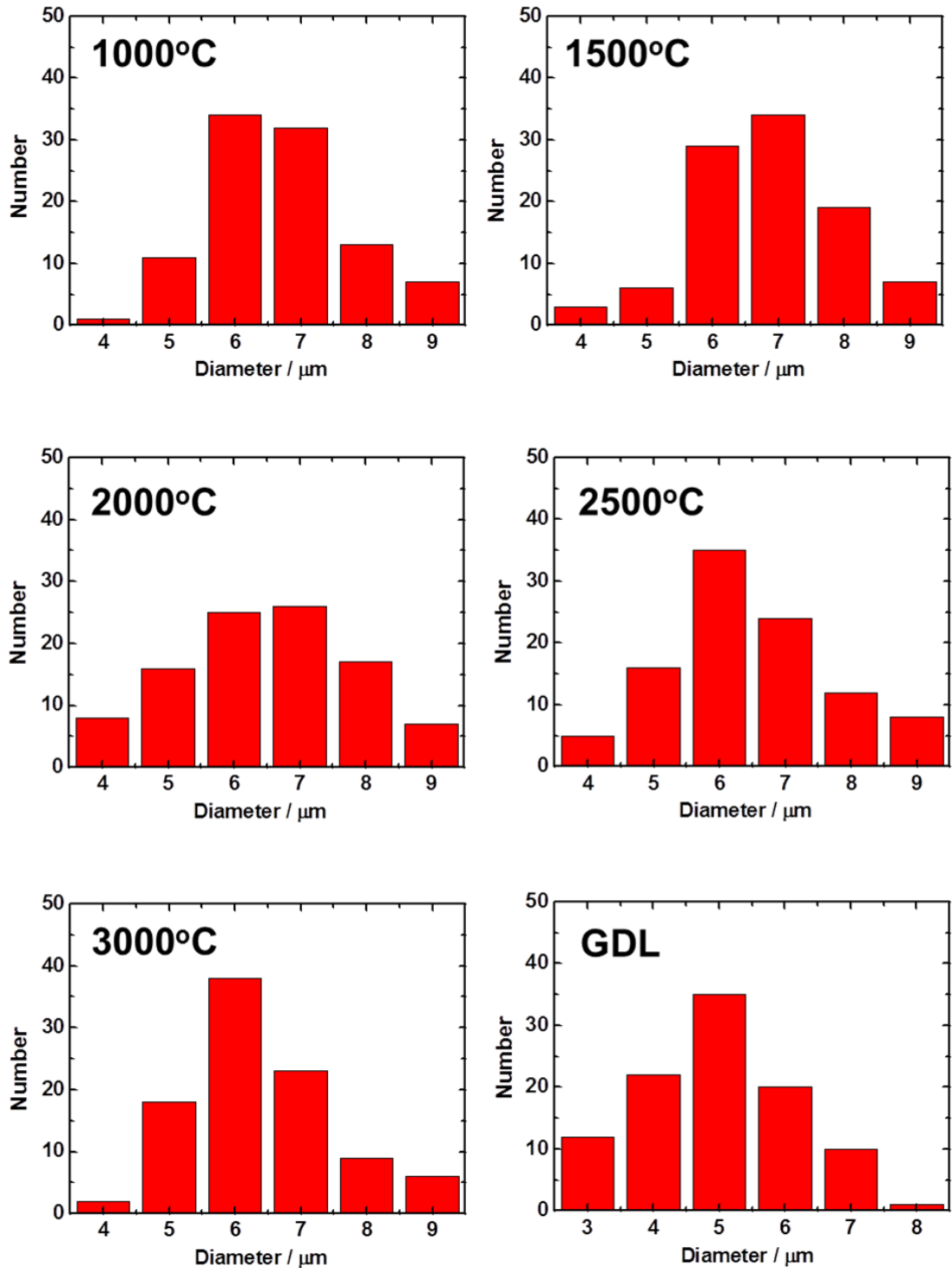


図 24 竹炭繊維シート内の繊維の直径分布。

表 7 平均繊維径と標準偏差。

温度 / °C	平均直径 / μm	標準偏差 / μm
1000	6.8	1.2
1500	6.9	1.2
2000	6.5	1.3
2500	6.6	1.3
3000	6.6	1.3
市販炭素繊維製シート	5.0	1.1

また、各竹炭繊維シートの電界放出型走査電子顕微鏡像を図 25 に示す。炭素化温度の上昇にともない繊維表面は平滑になることがわかり、市販の炭素繊維製シートと類似の形態であることも確認された。

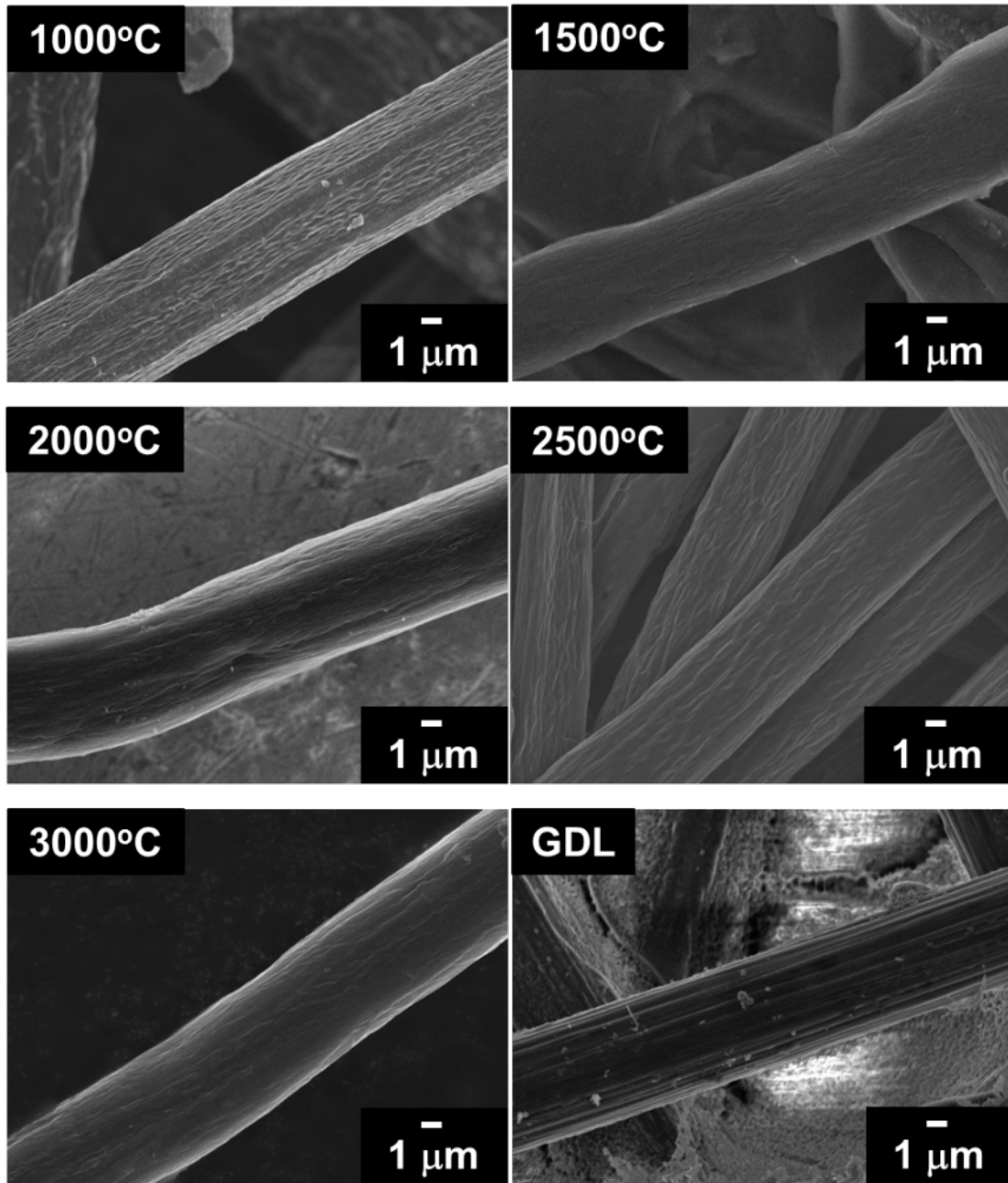


図 25 各竹炭繊維シートへの電界放出型走査電子顕微鏡像。

先述の様に、電池用ガス拡散電極として必要とされる物性として、面内方向と厚み方向の導電率と接触角があり、それらを測定した。

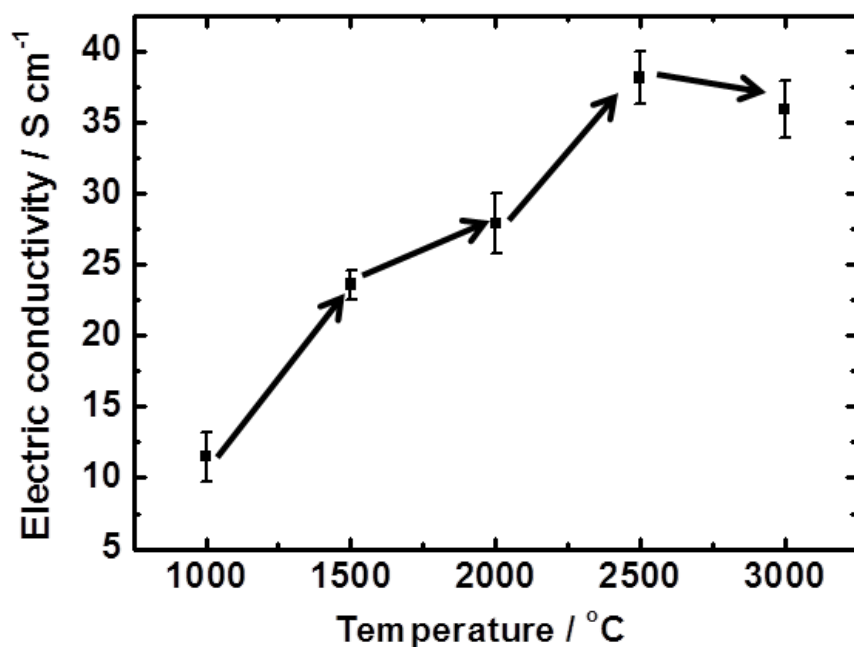


図 26 竹炭繊維シートの面内方向の導電率と炭素化温度の関係。

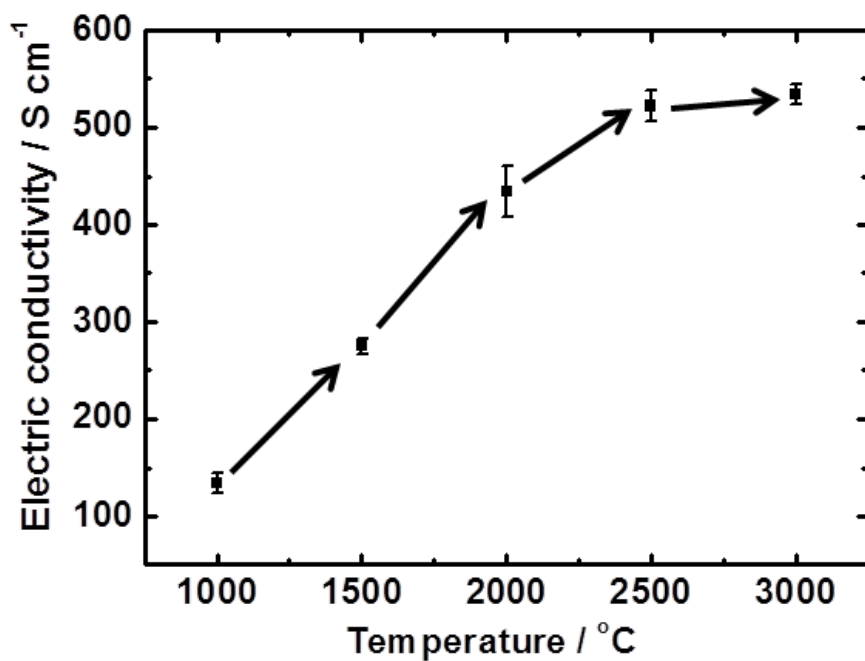


図 27 竹炭繊維シートの厚さ方向の導電率と炭素化温度の関係。

各竹炭繊維シートの面内方向の導電率と炭素化温度の関係を図 26 に示した。面内方向の導電率は 1000°C から 1500°C の炭素化で約 10 S cm^{-1} 増大し、2000°C までは穏やかで、2000°C から 2500°C で約 10 S cm^{-1} 増大した。しかし、2500°C 以上では導電率は増大しなかった。次に、厚さ方向の導電率と炭素化温度との関係を図 27 に示す。厚さ方向の導電率は炭素化温度の上昇にともない増加し、上記の面内方向の導電率と同様の傾向を示した。しかし、いずれの値も市販の炭素繊維製シートに及ばず、これを改善するための方針を得るため、X 線回折測定とラマン分光法により、炭素化後の竹繊維の結晶性と黒鉛化度を評価した。

まず、各竹炭シートの XRD パターンを図 28 に示す。22°~26° のピークは炭素六角網面の積層方向に起因する回折線であり、それは炭素化温度の上昇にともない鋭くなった。加えて、43° 付近のピークは炭素六角網面の面内方向に起因する 10 回折線であり、それが認められたことから、炭素化後の竹繊維は乱層構造を多く含む、難黒鉛化性炭素であると考えられた。

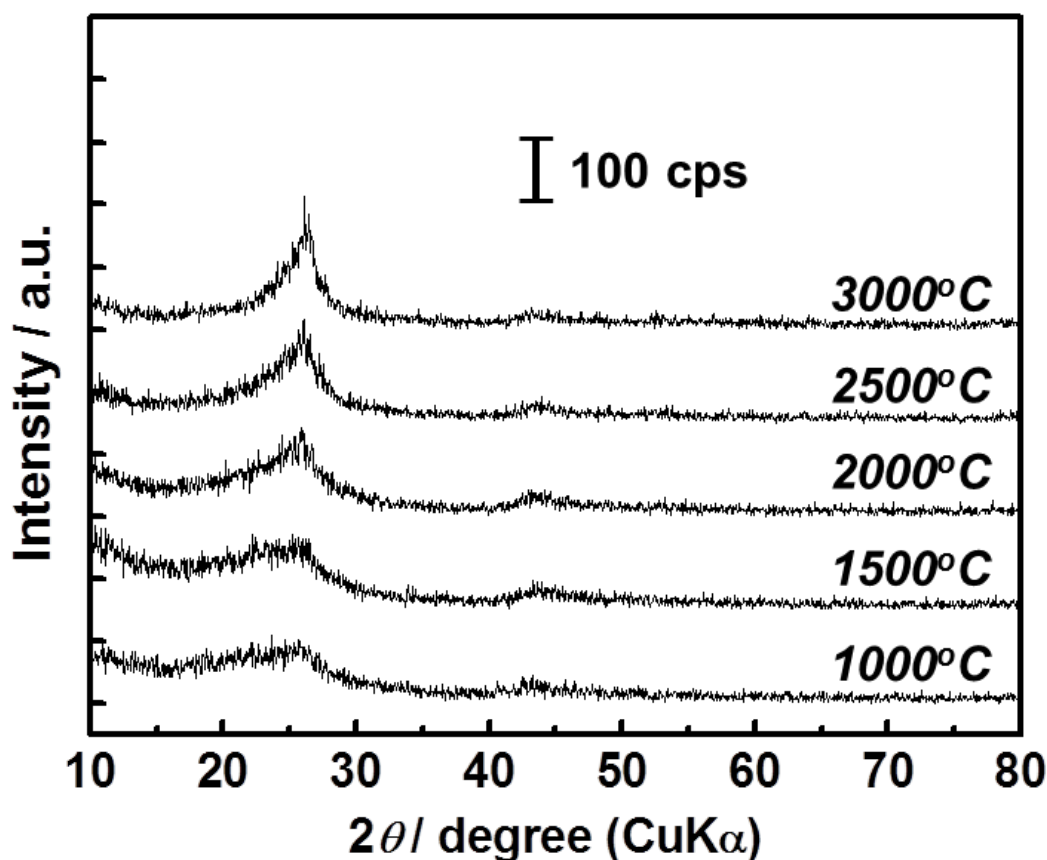


図 28 竹炭繊維シートの XRD パターン。

各竹炭繊維シートのラマンスペクトルを図 29 に示す。各サンプルとも、 1360 cm^{-1} 付近に黒鉛構造の乱れや欠陥に起因する D バンドと 1580 cm^{-1} 付近に黒鉛構造に起因する G バンドが確認された。G バンドのピークは、炭素化温度の上昇にともないシャープになった。このことから炭素化温度の上昇にともない、黒鉛化度が向上することがわかった。また、同時に 1620 cm^{-1} 付近に黒鉛の端面に起因する D' バンドが明瞭に現れるようになった。

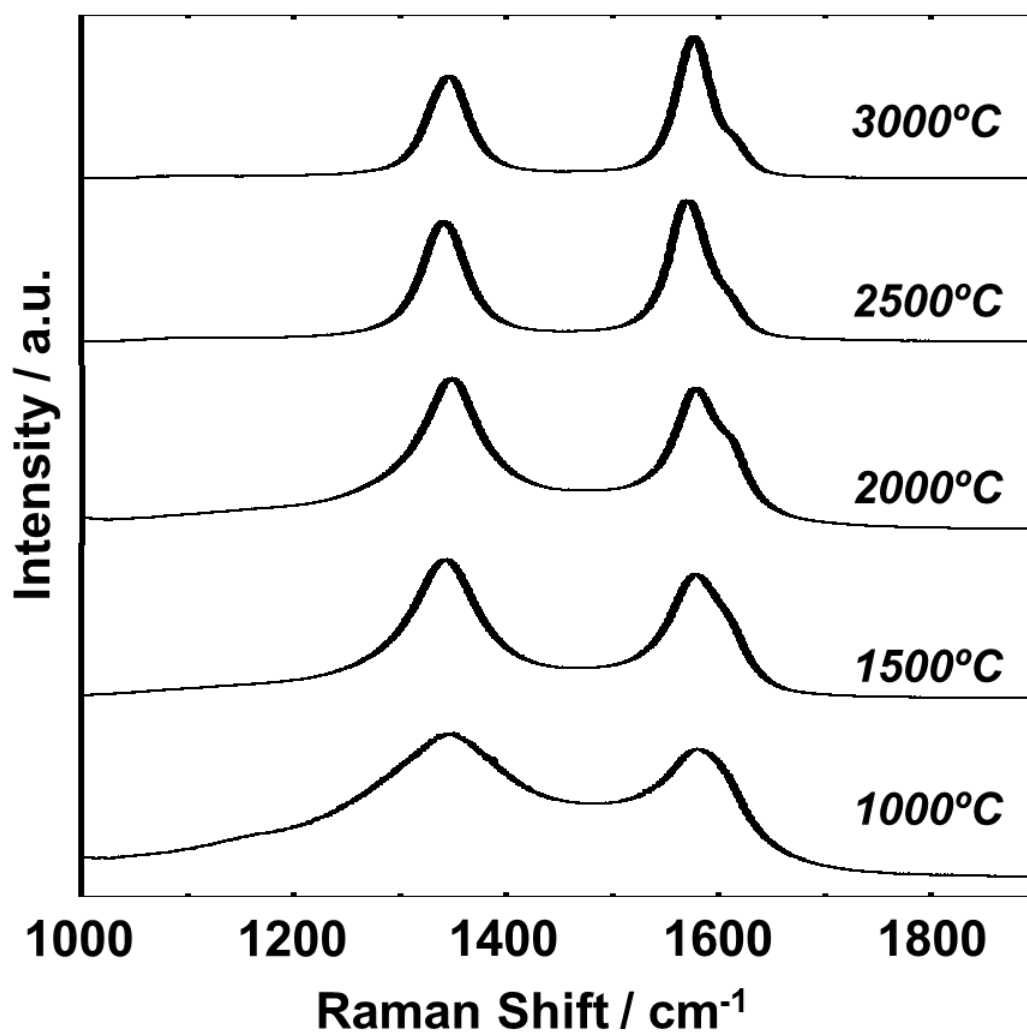


図 29 各竹炭繊維シートのラマンスペクトル。

また、DバンドとGバンドのピーク強度比(I_D / I_G)を炭素化温度に対してプロットして図 30 に示す。 I_D / I_G は黒鉛化度の指標の一つであり、 I_D / I_G が低いほど黒鉛化度が高いことを示している。そしてそれは炭素化温度の上昇にともない明らかに減少した。この結果から、より高温で炭素化するほど黒鉛化度が向上することが明らかとなった。

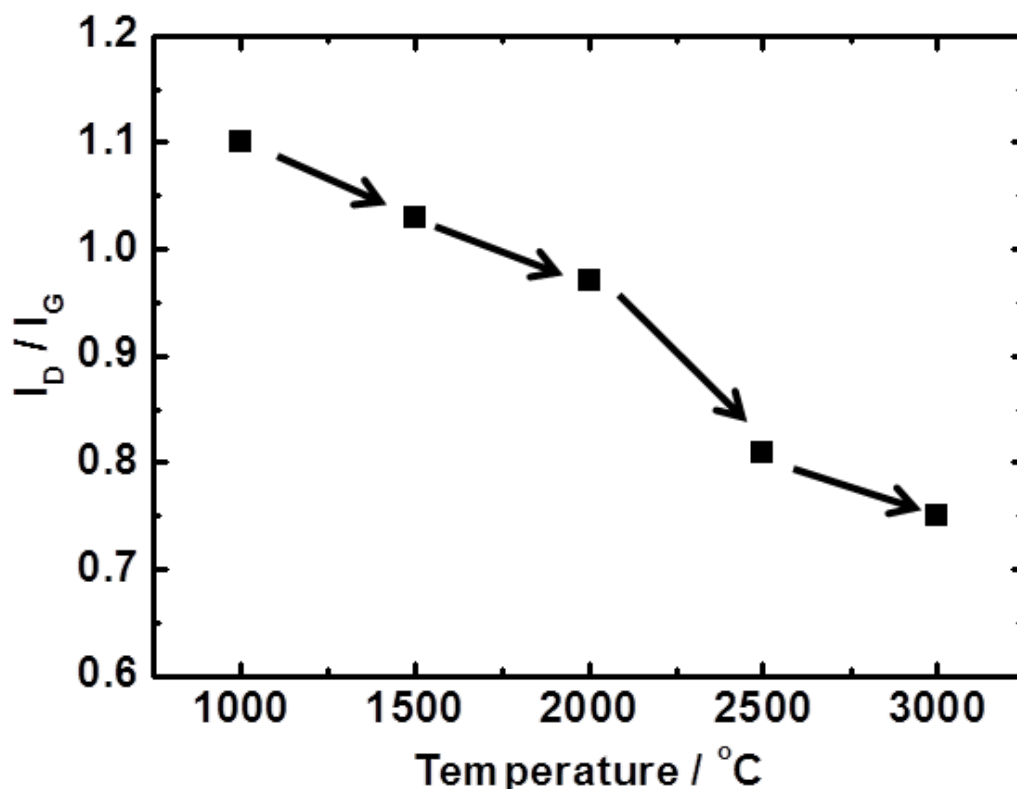


図 30 ピーク強度比(I_D / I_G)を炭素化温度の関係。

一般的に難黒鉛化性炭素は、高温での炭素化においても構造が大きく変化せず、導電率も劇的に向上しないと言われている。このことと、X線回折とラマン分光測定から明らかになった竹繊維の炭素化挙動とが同様であることから、竹繊維では2500°C以上という超高温であっても結晶性と黒鉛化度が著しく向上することはなく、同時に導電性もそれ以上には向上しないことが考えられ、さらなる手法の改善が必要であることが明らかとなった。

各竹炭繊維シートの接触角と炭素化温度の関係を図 31 に示す。1500°C 以下で炭素化した竹炭繊維シートでは、水滴はすみやかに吸収され、接触角を測定できなかった。一方、2000°C 以上の炭素化後では、接触角を測定できるようになり、シート表面の撥水性が確認され、それは市販の炭素繊維製シートに比べて高かった。市販の炭素繊維製シートには撥水剤が添加されている一方で、竹炭繊維シートには含まれていないことから、撥水剤を添加せずとも高い撥水性を得ることができることが明らかとなった。

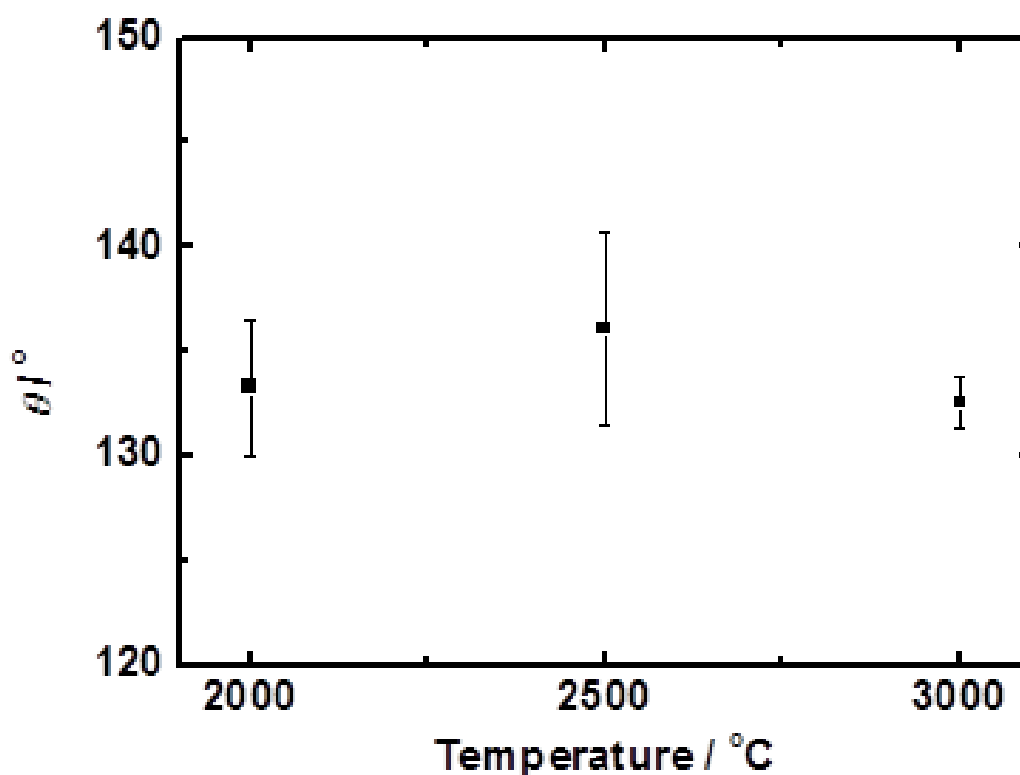


図 31 各竹炭繊維シートの接触角と炭素化温度との関係。

以上のように、竹繊維シートを炭素化することで、導電率と撥水性を有することがわかったが、導電率に関しては、3000 °C の超高温処理後でも、市販の炭素繊維製シートに及ばないことが課題として明らかになった。この改善には、竹繊維自体の導電率の向上とシート全体の導電率の向上という二つの方策が考えられたため、前者については、メタンスルホン酸添加処理とニッケル触媒添加を、後者についてはバインダーとなるポリビニルアルコール添

加を試みた。これらの内、効果が認められたニッケル触媒添加とポリビニルアルコール添加について以降述べていく。

3. 2. 2 ニッケル添加竹繊維シートの炭素化

黒鉛化触媒として知られているニッケルを用いることとし、酢酸ニッケル水溶液を竹繊維シート重量比で1、5、10%（以下それぞれ1、5、10wt%と記す）に含浸させることで触媒の担持を行った。

炭素化前後の竹繊維シートの外観を図 32 に示す。酢酸ニッケル添加竹繊維シートは、触媒として用いた酢酸ニッケルの濃度、すなわち添加量が高いほど薄い緑色となり、炭素化するといずれも形状を保持したまま黒色になることが確認された。

各サンプルの炭素化前後でのサイズ、重量、体積および密度の変化率はそれぞれ46%、50%、80%そして73%前後で、前項で述べた未添加の1000℃の場合と同程度であった。また、重量変化率が未添加の場合と同程度であったことから、竹繊維自身の重量はニッケル添加によって未添加の場合よりも減少したと考えられる。このことから、ニッケルを添加することで未添加の場合よりも、熱分解が促進されたためと推察された。

各ニッケル添加竹炭繊維シート中の繊維のデジタルマイクロスコープ像を図 33 に、測定された繊維径のヒストグラムを図 34 に示す。そして、それぞれの平均繊維径と標準偏差を表 8 に示す。未添加の場合と同様に、炭素化後も繊維形態を保持していたことが確認された。繊維径はニッケル添加量に依存せず、いずれも約 6.8 μm で、その標準偏差は約 1.2 μm であった。

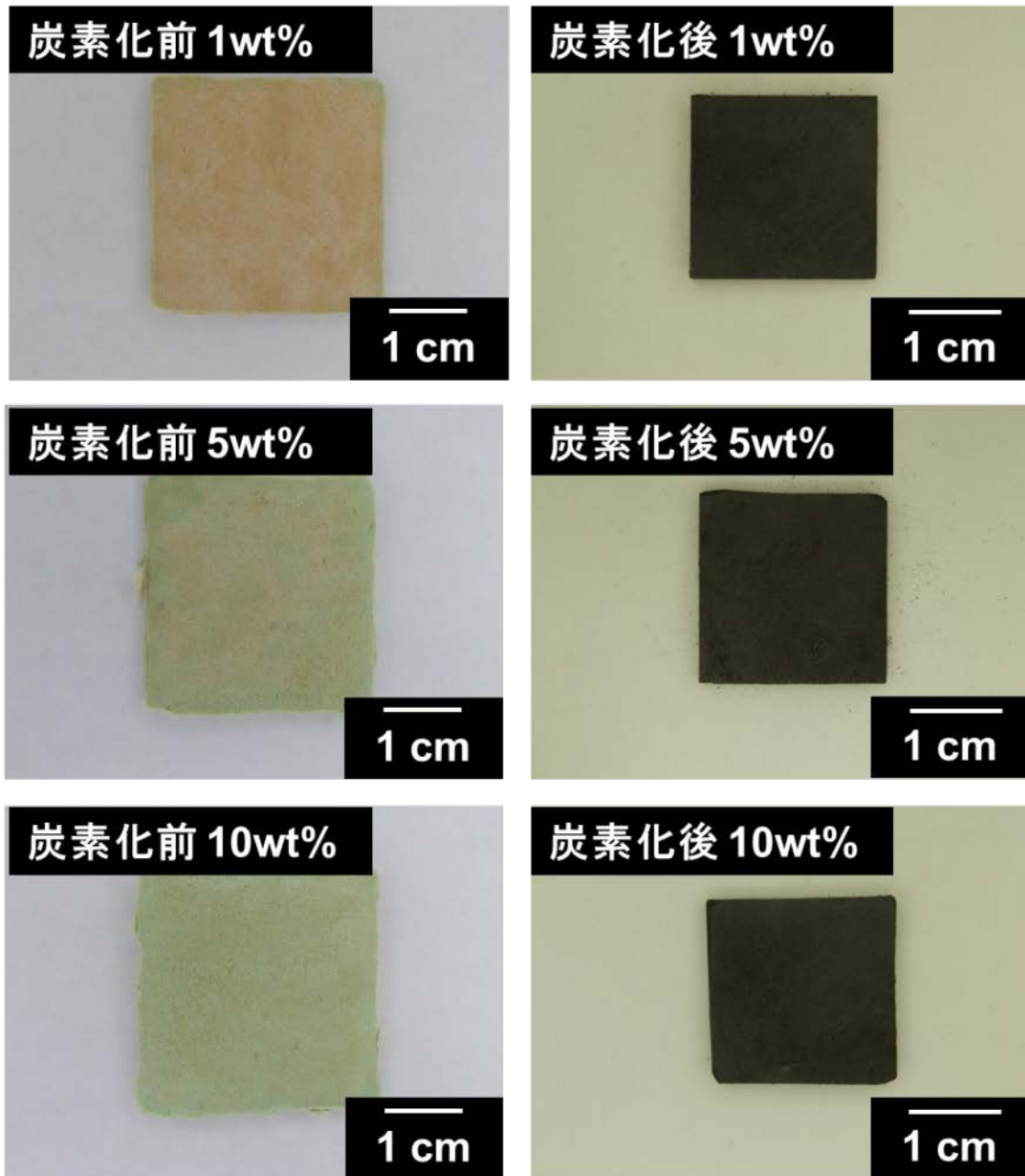


図 32 炭素化前後の竹繊維シートの外観。

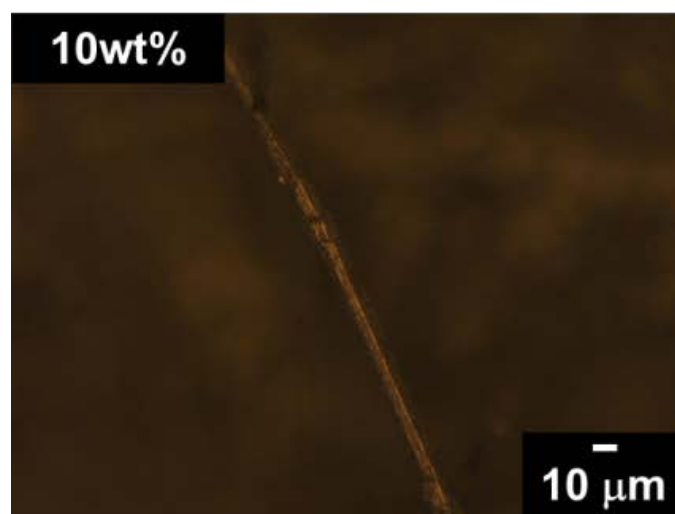
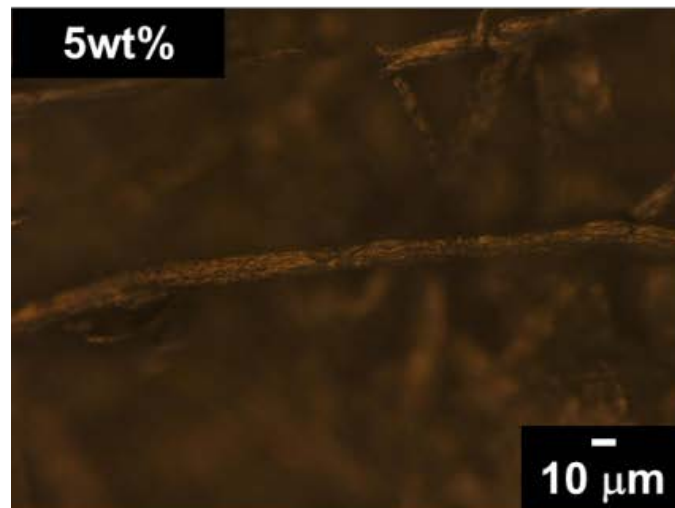
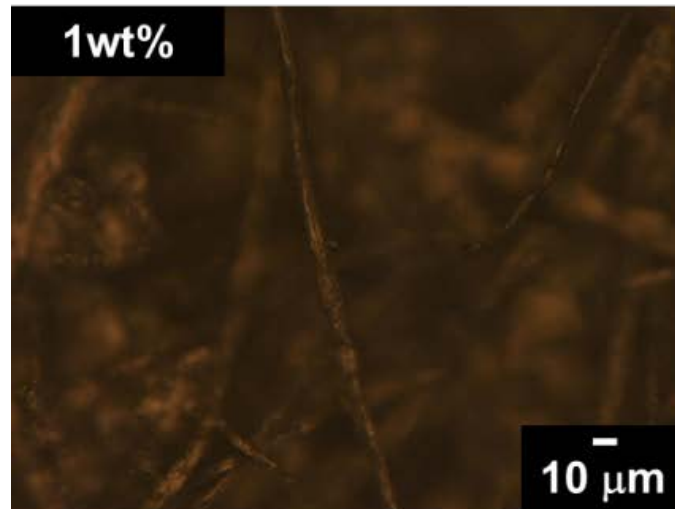


図 33 ニッケル添加竹炭繊維シート中の繊維のデジタルマイクロスコープ像。

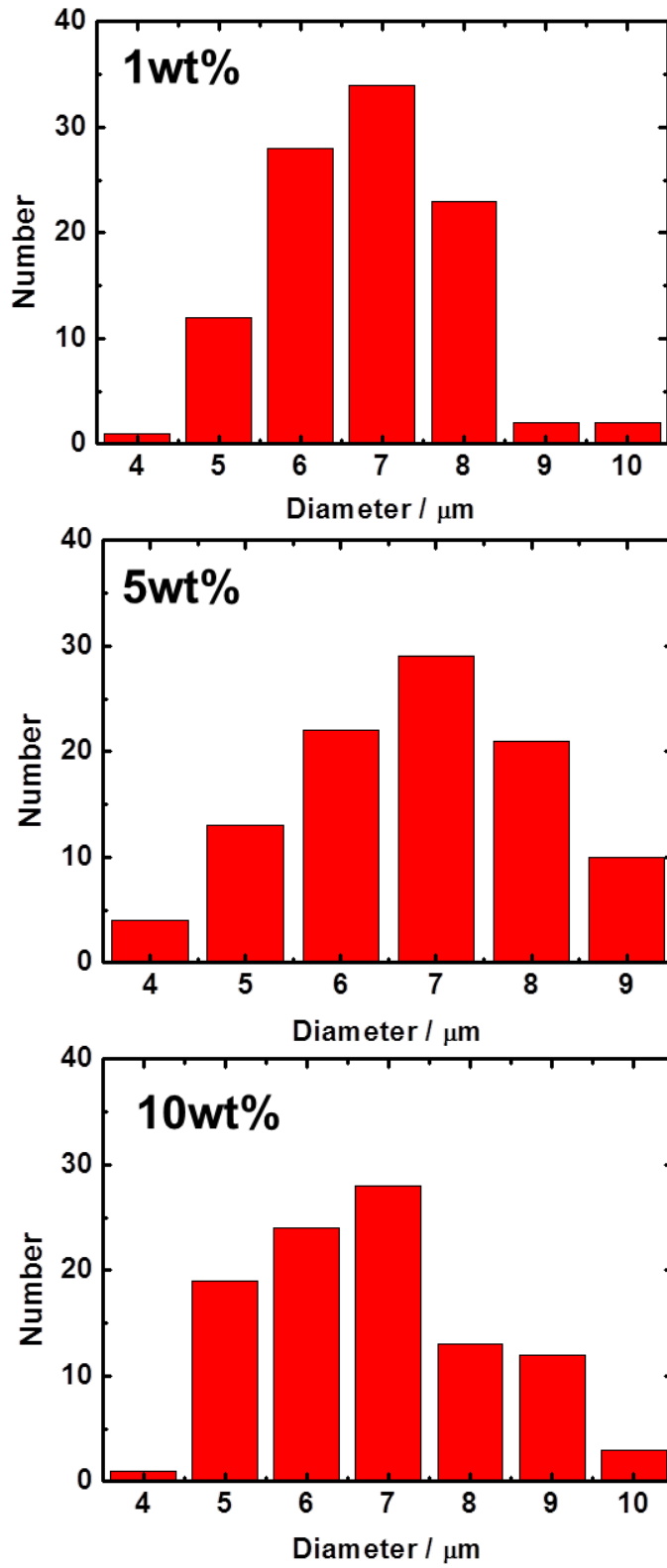


図 34 ニッケル添加竹炭繊維シート中の繊維の直径分布。

表 8 平均繊維径と標準偏差。

ニッケル添加率	平均直径 / μm	標準偏差 / μm
1wt%	6.7	1.0
5wt%	6.9	1.3
10wt%	6.8	1.3
市販炭素繊維製シート	5.0	1.1

各ニッケル添加炭素化竹炭繊維シートの面内方向の導電率とニッケル添加率との関係を
 図 35 に示す。

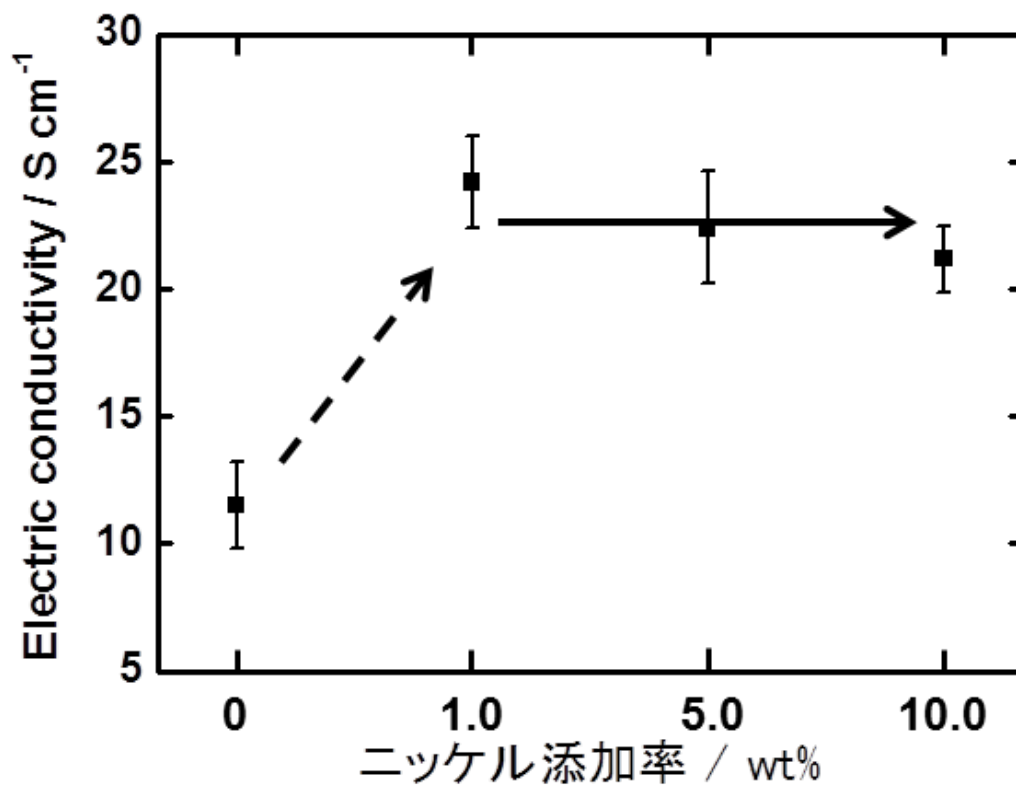


図 35 ニッケル添加竹炭繊維シートの面内方向の導電率とニッケル添加量との関係。

1wt%, 5wt%, 10wt%および未添加の面内方向の導電率は 24.2 S cm^{-1} 、 22.4 S cm^{-1} 、 21.2 S cm^{-1} および 11.5 S cm^{-1} となった。次に、厚さ方向の導電率とニッケル添加量との関係を図 36 に示す。1wt%, 5wt%, 10wt%の厚さ方向の導電率は 445.9 S cm^{-1} 、 468.8 S cm^{-1} 、 436.2 S cm^{-1} で未添加 (133.8 S cm^{-1}) の3倍以上程度まで増大することがわかった。

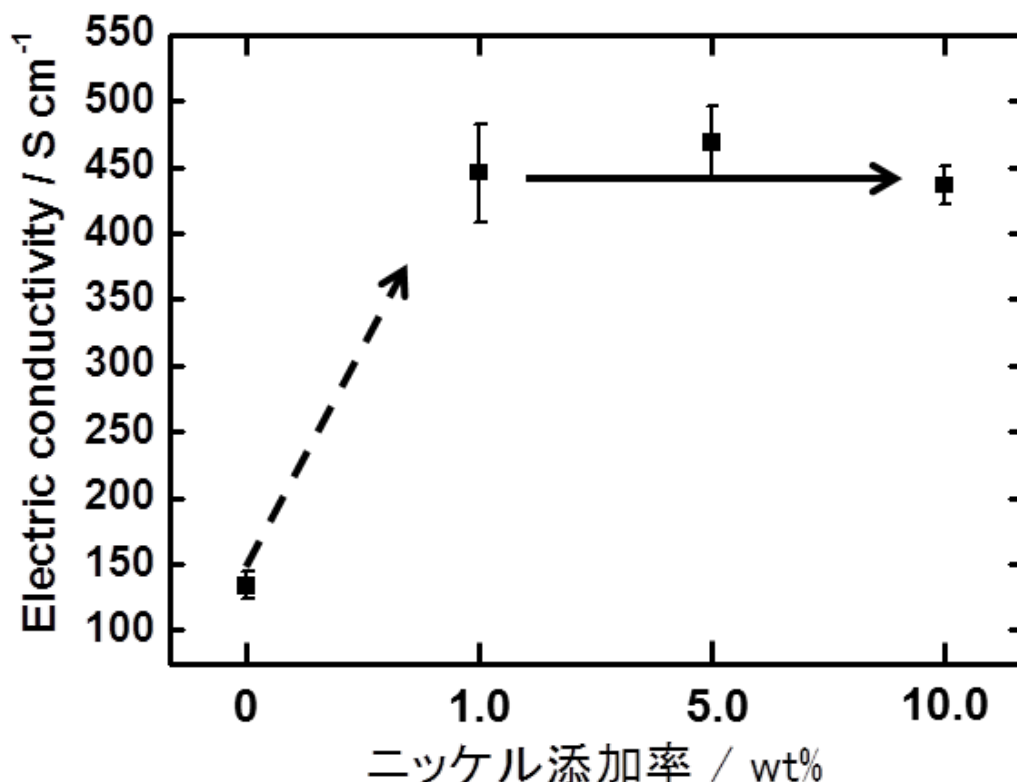


図 36 ニッケル添加竹炭繊維シートの厚み方向の導電率とニッケル添加量との関係。

各ニッケル添加竹炭繊維シートの接触角とニッケル添加量との関係を図 37 に示す。未添加 1000°C で炭素化した竹繊維シートは撥水性をもたなかったが、ニッケルを添加することでシート表面に撥水性が発現した。

以上のように、ニッケルを添加することで、ガス拡散層に求められる物性である導電率と撥水性が増大することがわかったが、特に導電率に関しては、市販の炭素繊維製シートには及ばないことも明らかになった。

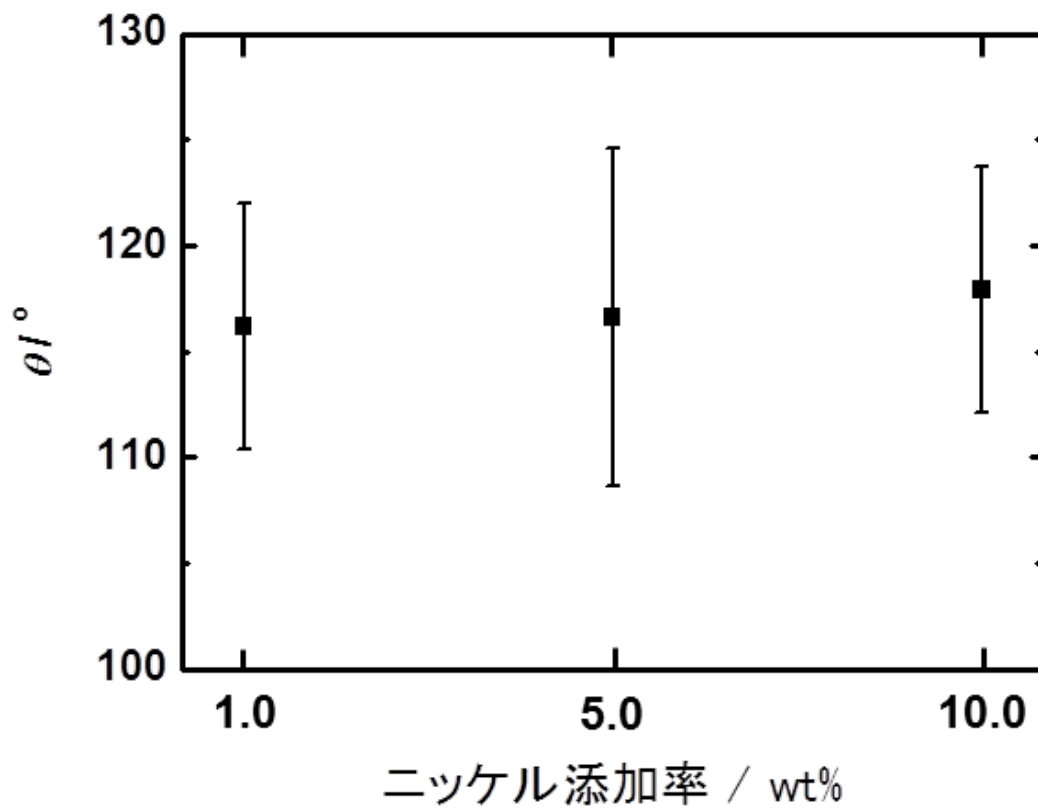


図 37 ニッケル添加竹炭繊維シートの接触角と炭素化温度との関係。

3. 2. 3. PVA 添加竹繊維シートの炭素化

前項で述べたように、ニッケル添加でも導電率の向上が認められたが、その値は市販の炭素繊維製シートに及ばなかった。この結果から、繊維個々の導電率が向上しても、シート全体の導電率の向上は頭打ちになってしまい、繊維間の導通を向上する必要があると考えられた。そこで、バインダーを添加することとした。バインダーとしては様々な物質、化合物が考えられるが、本研究では、竹繊維がその表面に OH 基を有するセルロースを主成分とすること、また簡便で安価な化合物が望ましいといった観点から、ポリビニルアルコール (PVA) を用いることとした。なお、用いたポリビニルアルコールは、重合度 500 で竹繊維に対して 50 重量%添加した。PVA 添加実験の方法を図 38 に示す。ここでは、竹繊維シートの吸水性を利用し、PVA 水溶液を含浸することで行った。

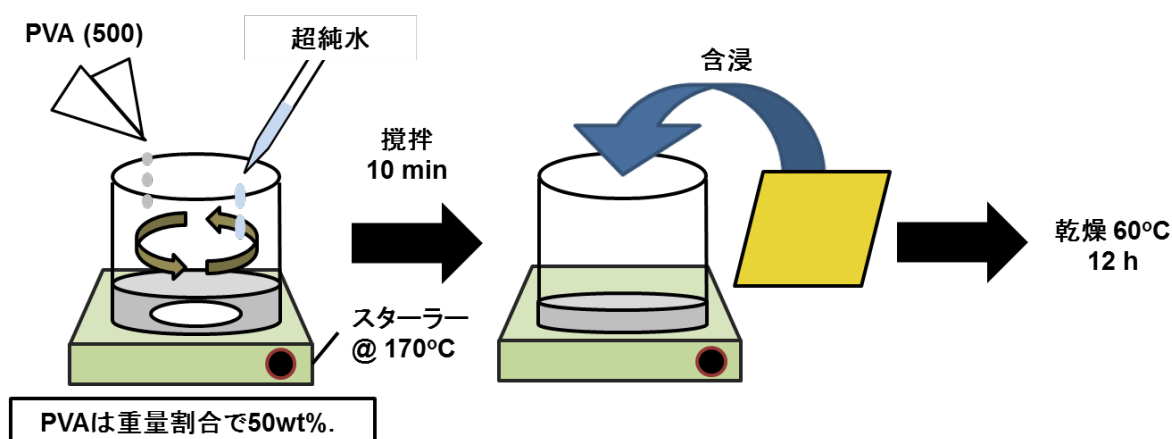


図 38 PVA 添加実験方法の概要。

PVA 添加竹繊維シートの 3000 °C で炭素化前後の外観を図 39 に示す。未添加と比べて PVA 添加竹繊維シートの外観に大きな違いはなく、形状を保持したまま炭素化され、黒色になることが確認された。

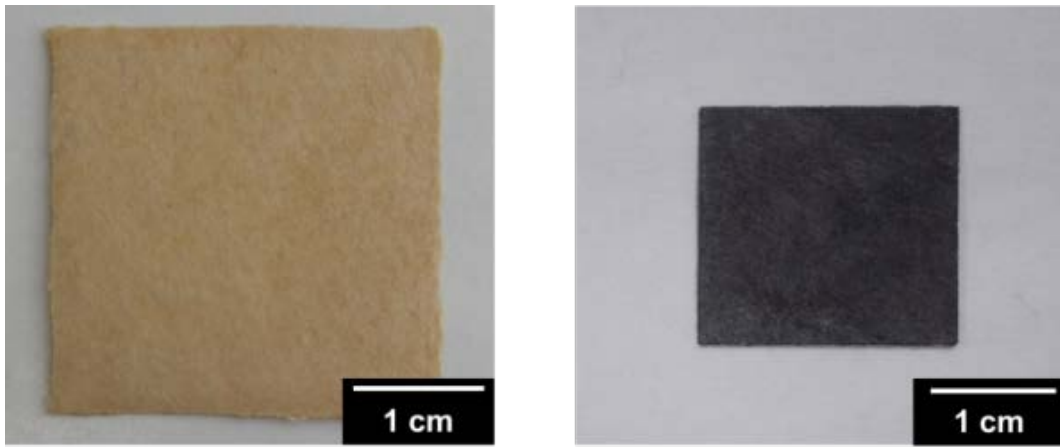


図 39 PVA 添加竹繊維シートの 3000 °C で炭素化前後の外観。

各炭素化温度で処理後のサイズ、重量、体積および密度の変化率は全てほぼ同じで 46%, 46%, 82%, 71% および 40% 前後であった。なお、PVA 添加 3000 °C で炭素化した竹繊維シートの密度は 0.27 g cm^{-3} で、市販の炭素繊維製シートより 4 割程度低かった。

3000 °C で炭素化後の PVA 添加竹繊維シート中の繊維のデジタルマイクロスコープ像と FE-SEM 像を図 40 と図 41 に示す。どちらの図においても、繊維間に未添加では確認されなかった PVA 由来の炭素膜が繊維間を架橋するように形成している様子が確認された。

測定された繊維径のヒストグラムを図 42 に示す。平均繊維径は $6.7 \mu\text{m}$ 、標準偏差は $1.4 \mu\text{m}$ で、未添加の場合と同等であった。

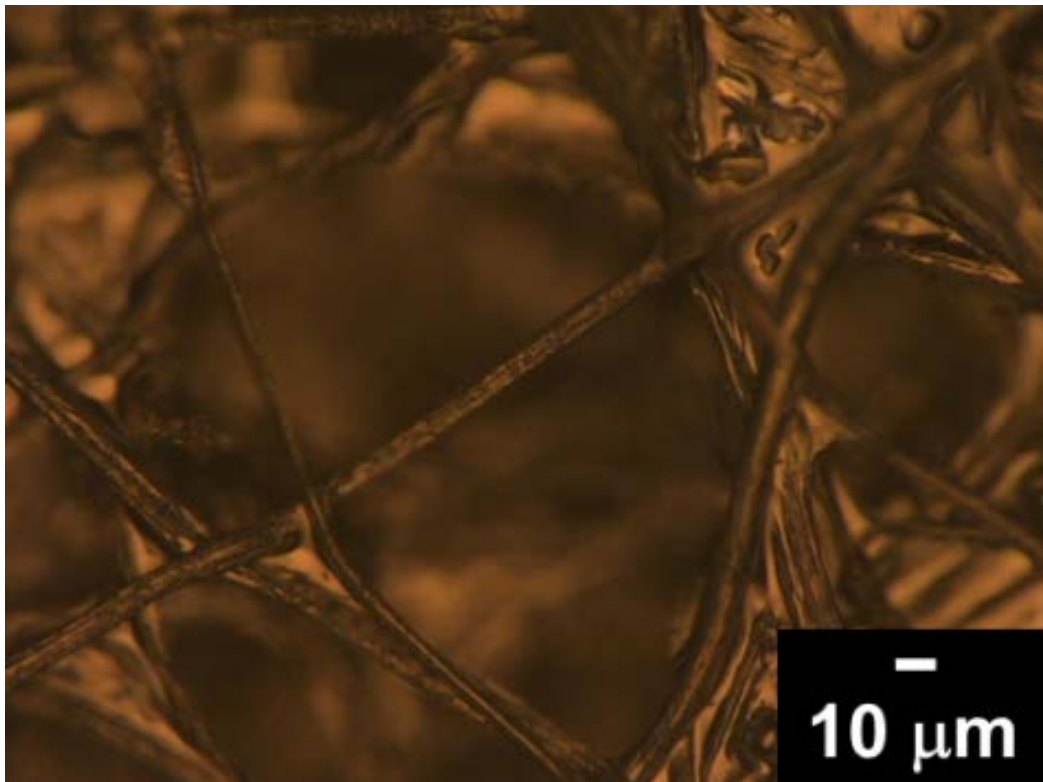


図 40 PVA 添加竹炭繊維シートのデジタルマイクロスコープ像。

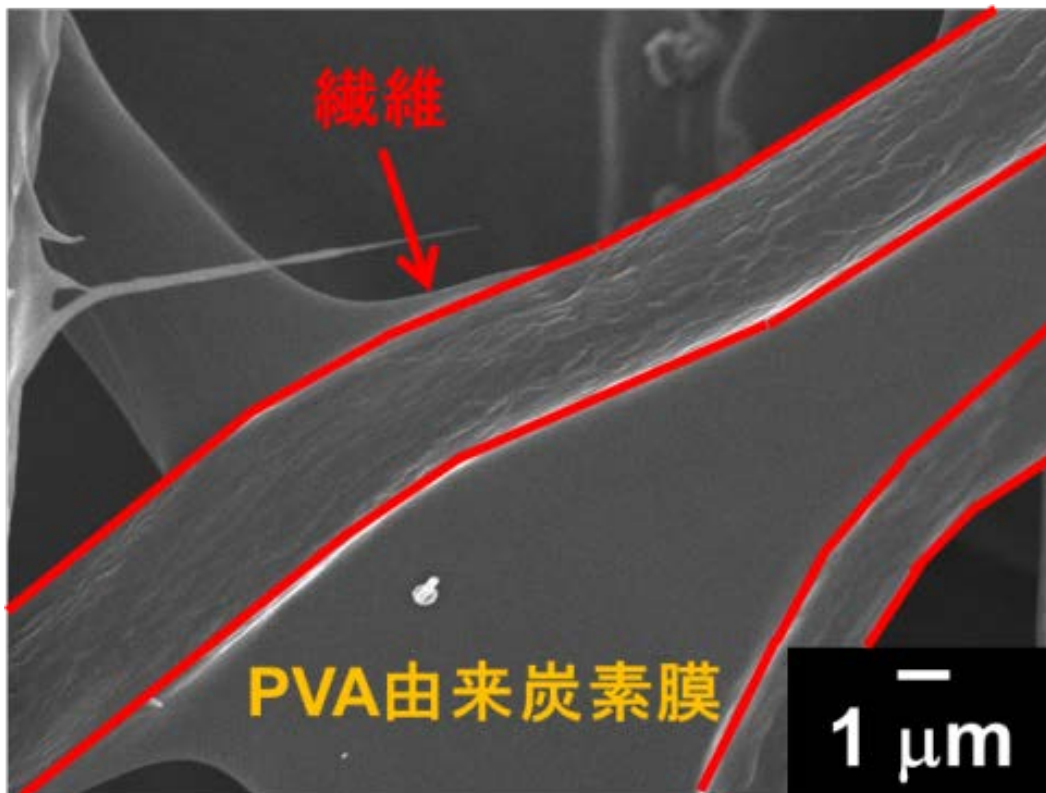


図 41 PVA 添加竹炭繊維シートの電界放出型走査電子顕微鏡像。

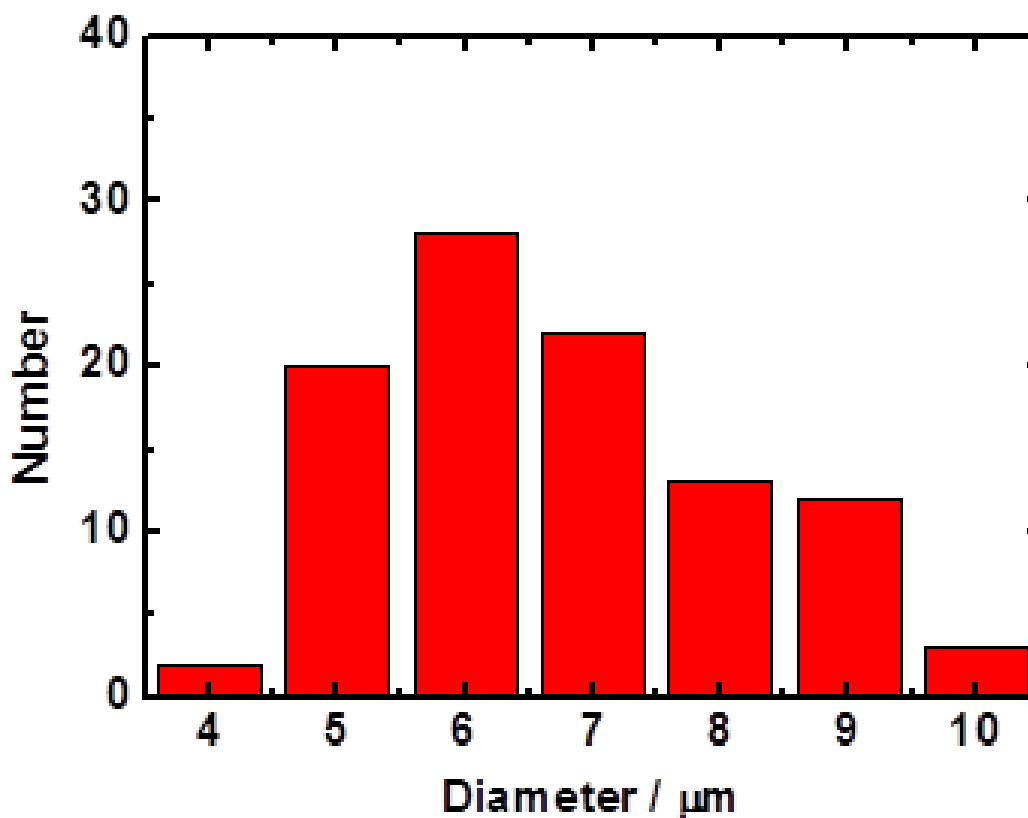


図 42 PVA 添加竹炭繊維シート中の繊維の直径分布。

次に、各竹炭繊維シートの面内方向の導電率と炭素化温度の関係を図 43 に、厚さ方向の導電率と炭素化温度の関係を図 44 に示す。面内方向の導電率は、1500 °C までの炭素化では変化はないが、2000 °C 以上で増加し 3000 °C の炭素化で最大 53.0 S cm^{-1} 程度となった。厚さ方向の導電率は、面内方向の導電率と同様の傾向を示した。このように、PVA の添加は導電率の向上に大きく寄与することが明らかとなった。

PVA 添加竹繊維シートの 1000, 1500, 2000, 2500 および 3000°C での炭素化後の接触角を図 45 に示す。それぞれ 85.9° , 101.5° , 124.1° , 133° および 131.9° で、炭素化温度の上昇にともない撥水性は向上する傾向であって、この場合においても市販の炭素繊維製シート同様の撥水性を有することがわかった。

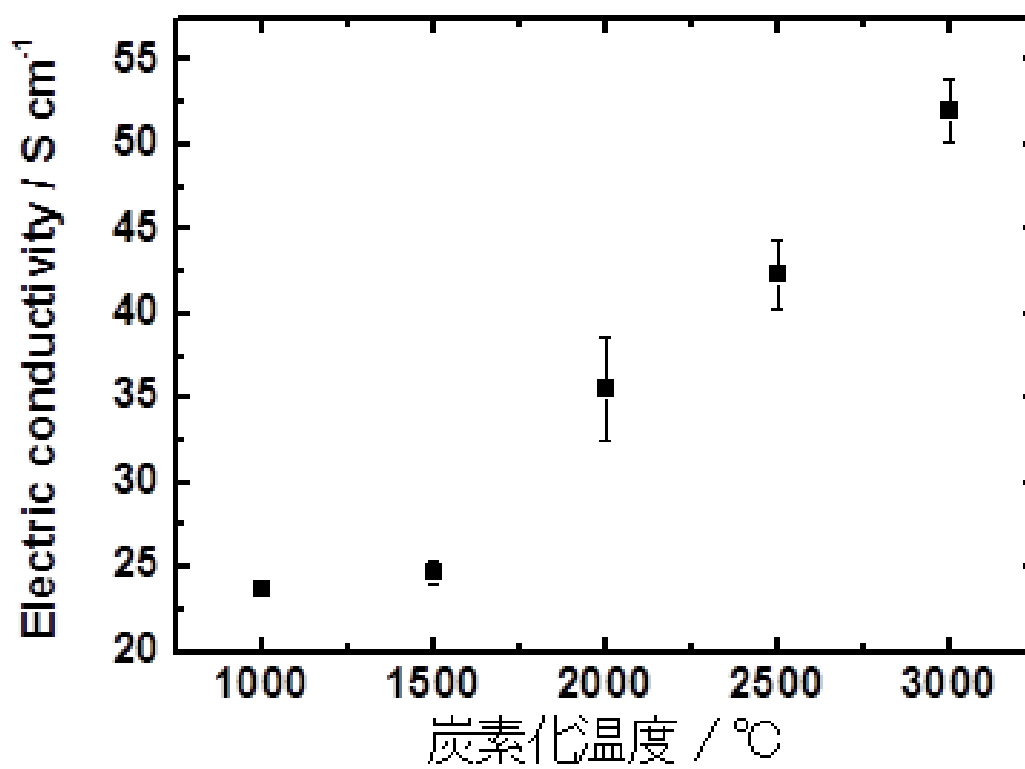


図 43 PVA 添加竹炭繊維シートの面内方向の導電率と炭素化温度との関係。

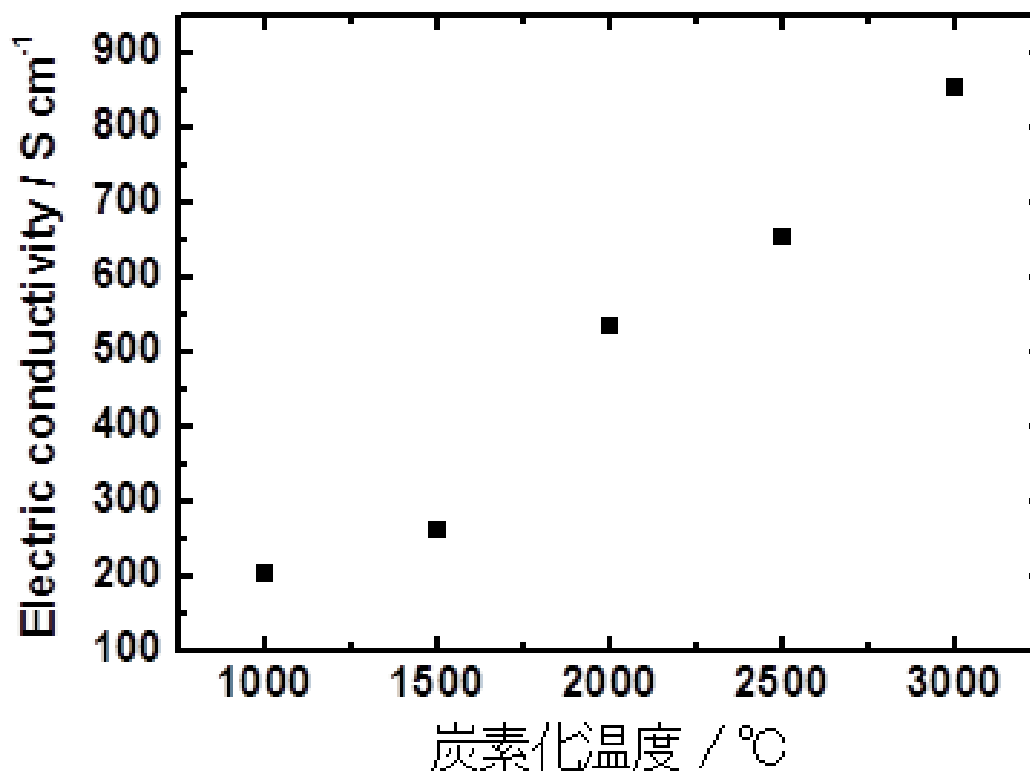


図 44 PVA 添加竹炭繊維シートの厚さ方向の導電率と炭素化温度との関係。

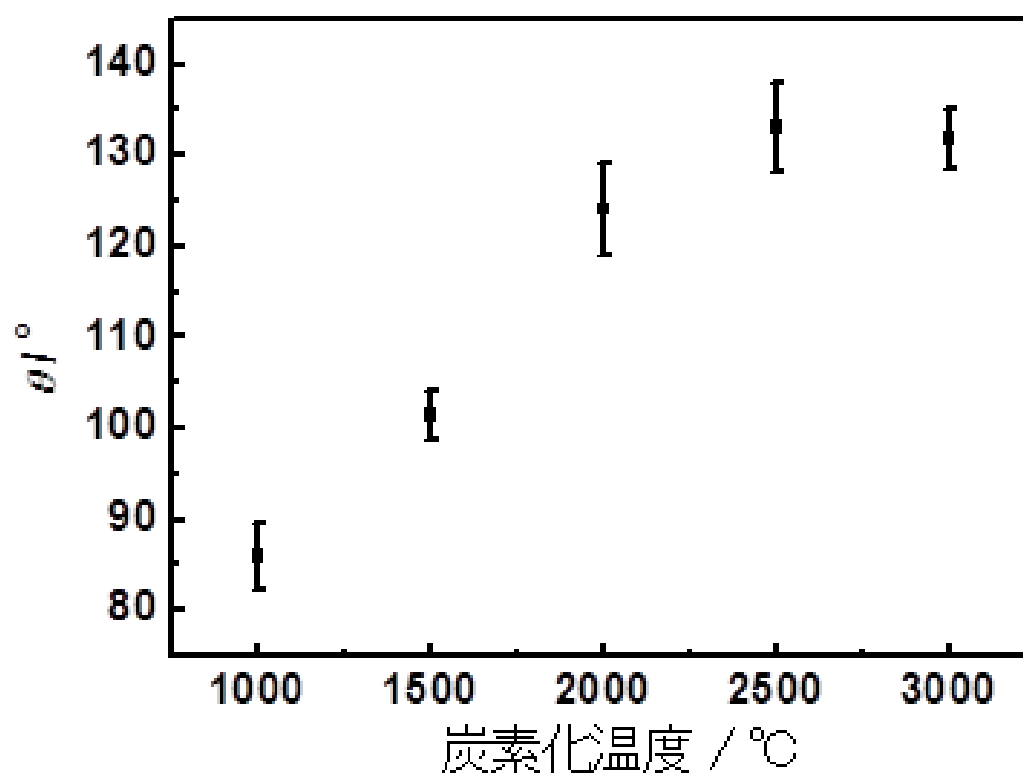
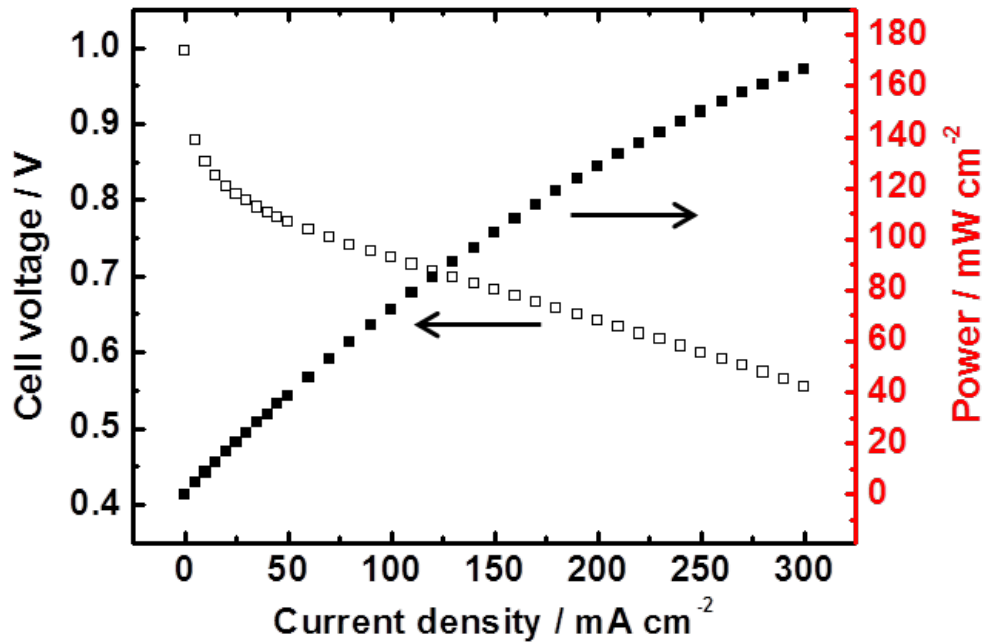


図 45 PVA 添加竹炭繊維シートの接触角と炭素化温度との関係。

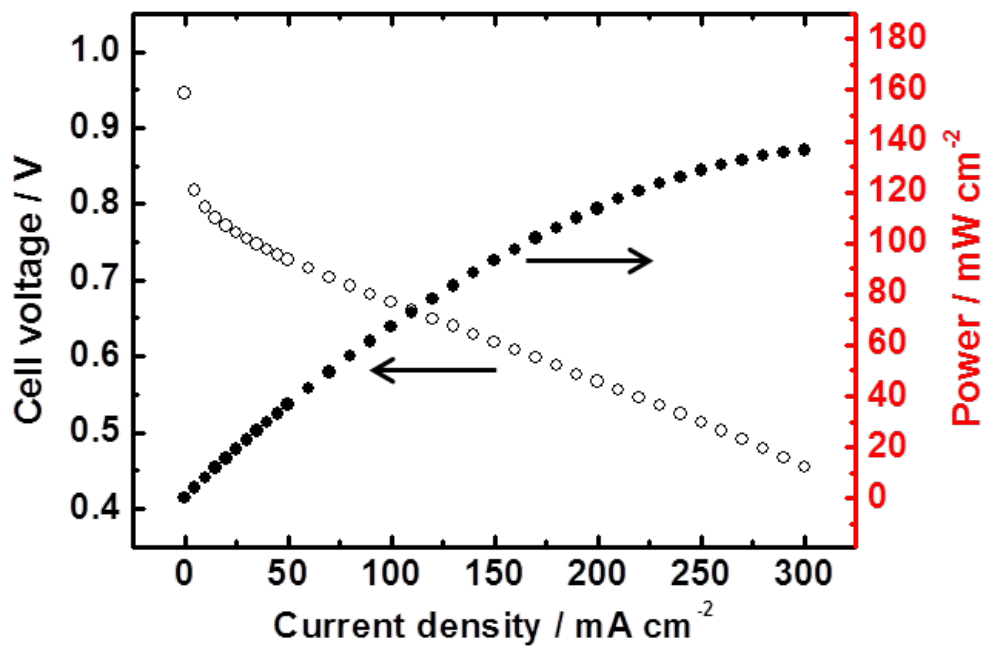
3. 3 竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価

市販の炭素繊維製シートと種々の条件で作製した竹炭繊維シートを用いた固体高分子形燃料電池の発電試験の結果を図 46 に、開回路電圧と 300 mA cm^{-2} の出力を表 9 に示す。

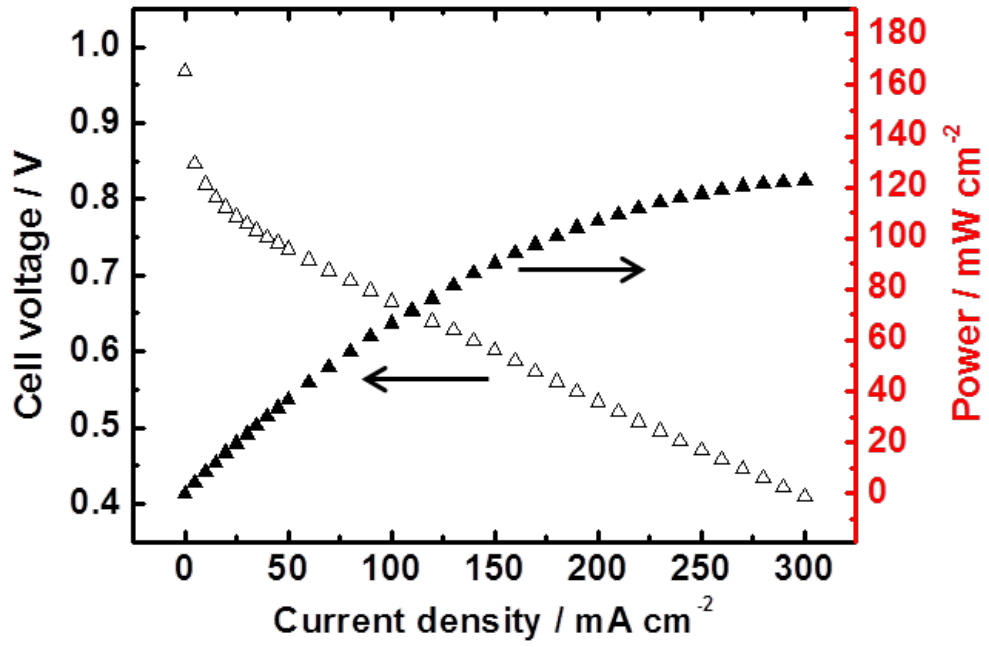
(A)



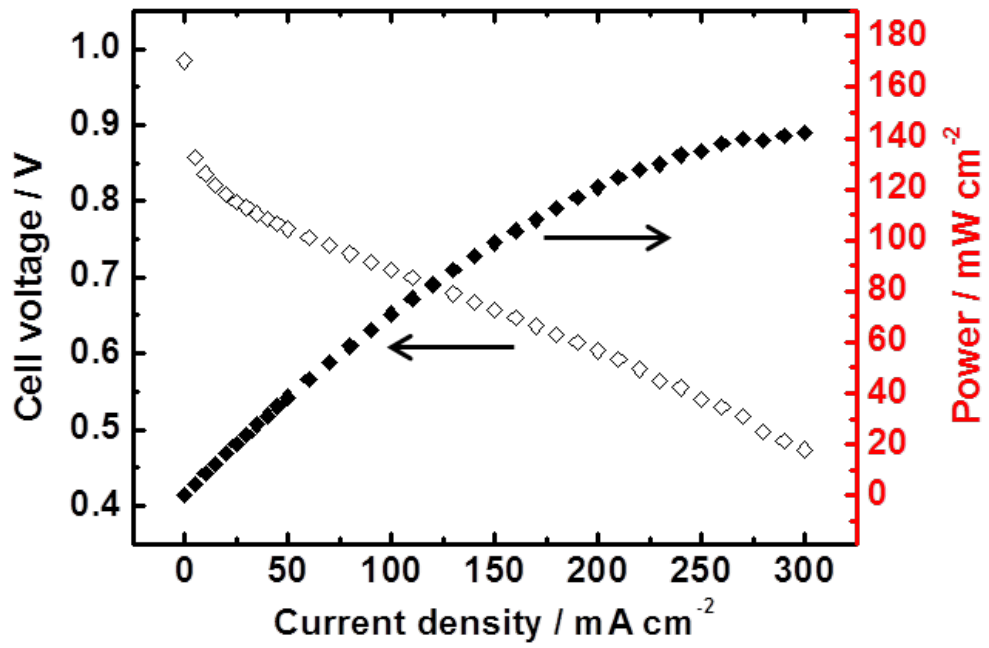
(B)



(C)



(D)



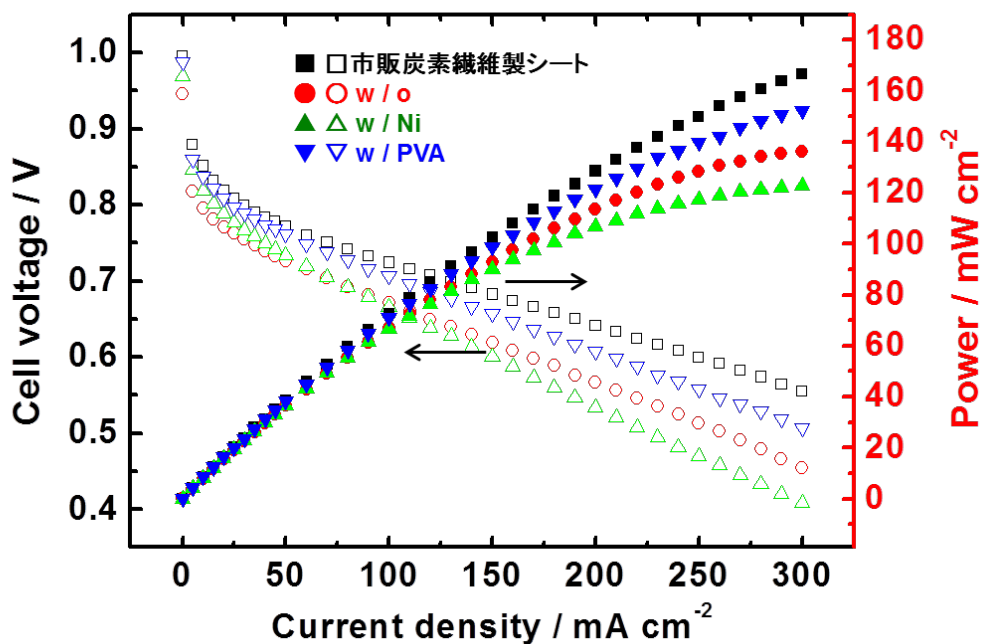
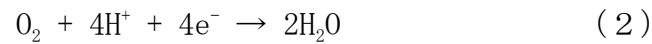


図 46 固体高分子形燃料電池発電試験の結果。左軸が電池電圧、右軸が出力。(A)市販炭素繊維製シート、(B)w / o : 無添加、(C)w / Ni : ニッケル添加 1000 °C 炭素化、(D)w / PVA : PVA 添加 3000 °C 炭素化竹炭繊維シートおよび、それらのまとめ。

表 9 市販炭素繊維製シートと各竹炭繊維シートをガス拡散層として用いた固体高分子形燃料電池の開回路電圧と出力。

	開回路電圧 / V	出力 / mW cm ⁻²
市販炭素繊維製シート	0.995	170
w / o @ 3000°C	0.946	135
w / Ni @ 1000°C	0.968	122
w / PVA @ 3000°C	0.987	155
w / PVA-Ni @ 1000°C	0.984	142

いずれの炭素化後の竹繊維シートをガス拡散層として用いても、固体高分子形燃料電池として発電できることがはじめて明らかになった。固体高分子形燃料電池は、(1)式のように水素がアノードと呼ばれる電極で酸化されプロトンと電子が生成し、プロトンが電解質膜を通過して、また電子は外部回路をとって、もう一方のカソードと呼ばれる電極に運ばれ、そこで(2)式のように酸素が還元され、発電できる。



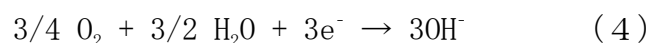
本研究の場合、電極面積を 1 cm^2 としたセル構造のため、 300 mA cm^{-2} 程度までしか放電できていないが、市販の炭素繊維シートにおいて、図 46 (A) に示したように、開回路電圧と最大出力は、市販の炭素繊維製シートの場合に 0.995 V と 170 mW cm^{-2} であった。この値が、作製した竹炭繊維シートのガス拡散層としての性能を検討するために基準となる。

竹炭繊維シートの開回路電圧と最大出力は、図 46 (B) に示したように、 0.946 V と 135 mW cm^{-2} であり、市販の炭素繊維製シートに比べ、それぞれ低い値となった。一方、ニッケル添加竹炭繊維シートは、図 35 と図 36 に示したように、その導電率は $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ の焼成でも無添加竹炭繊維シートよりも高くなったが、ガス拡散層として用いた場合、開回路電圧は若干向上したものの最大出力はそれに及ばなかった。開回路電圧は、一般的に電池の内部抵抗が高くなると低くなる傾向にある。無添加 $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ の竹炭繊維シートの厚みと面内方向の導電率は、それぞれ 35 S cm^{-1} と 550 S cm^{-1} 程度で、ニッケル触媒を用いた場合では、 20 S cm^{-1} と 450 S cm^{-1} とそれらより低かったが、開回路電圧は少し高くなった。一般的な傾向と相違が認められたが、電池の内部抵抗には様々な要因があるため、原因は明らかでない。

竹繊維シートの最高値は PVA 添加竹繊維シートを用いた場合に得られ、それらはそれぞれ 0.987 V と 155 mW cm^{-2} でどちらも若干低い値となった。この要因として、導電率の低さと密

度の違いが考えられた。特に、200-300 mA cm⁻² で市販の炭素繊維製シートと竹炭繊維シートの結果に差が現れ始めているが、この電流密度範囲では、発電にともなう水の生成量が多くなり、酸素ガスの電極への供給の妨げになることでセル電圧が低下すると考えられる。これらのことから、竹繊維製ガス拡散層の密度を改善することで、この差を埋めることが可能と期待される。

次に、金属空気電池用ガス拡散層として評価することを目的に、負極にアルミニウム箔、電解質に食塩水を含浸したろ紙を用いてアルミニウム-空気電池を作製し、室温の大気雰囲気下で放電実験を行った結果を図 47 に示す。この場合には、固体高分子形燃料電池の発電試験と異なり、電極触媒は用いていない。この電池の場合、負極では、(3) 式のようにアルミニウムが溶解してイオン化する。一方で、正極である竹炭繊維シートでは、(4) 式のように酸素の還元反応が生ずると考えられる。



図のように、作製した竹炭繊維シートはアルミニウム-空気電池の正極として利用可能であることがわかった。その出力密度は 45 mW cm⁻² であって、継続して 25 分程度の放電が可能であった。なお、この電池の寿命は、負極のアルミニウム箔の劣化に起因しており、新しいアルミニウム箔に交換することで再度放電できることも明らかになった。

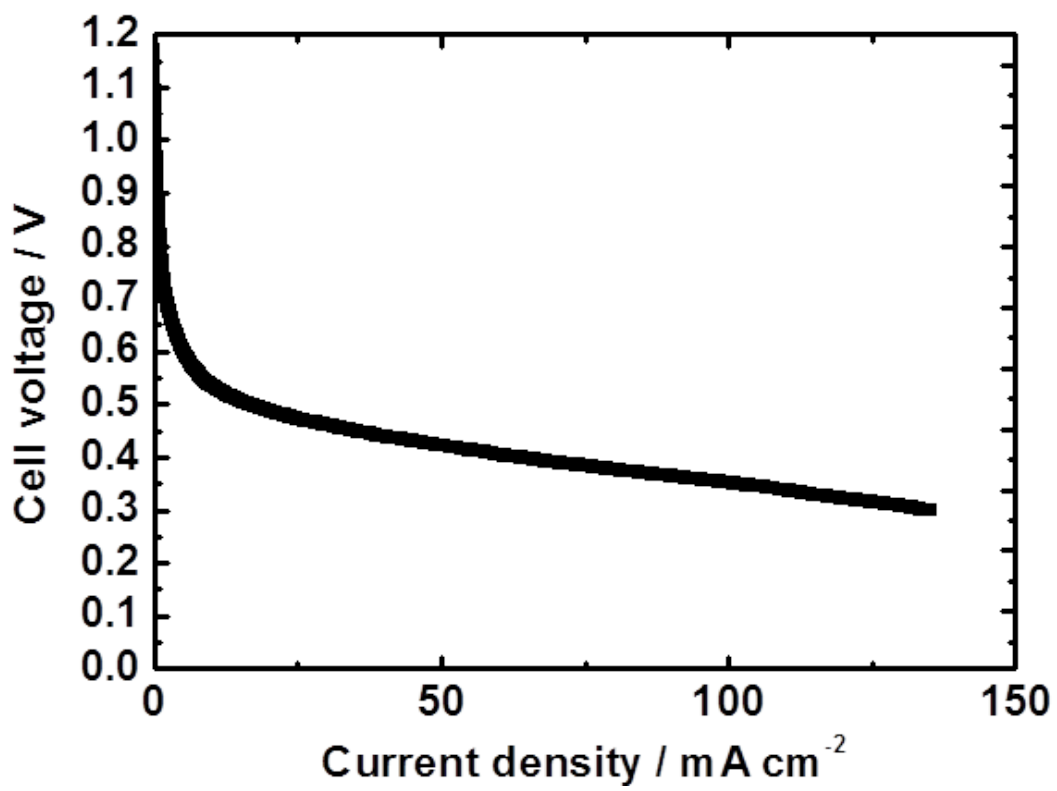


図 47 アルミニウム-空気電池の放電結果。

4 研究成果の社会実装に関して

本研究課題では、環境問題である放置竹林の「竹害」を解決する一つの方法を提案して、環境政策に資することを最終目的に、竹の特長を活かした廃棄竹材の革新的利用方法として次世代電池への適用についての技術開発を行ってきた。特に、研究成果の社会実装モデルとして、図 48 に示すように①集落・竹林密集地区（オンサイト）に拠点を設置して、竹繊維を製造、シート成型、②各拠点から炭素化工場に集約して炭素化を行って、③電池メーカーに出荷するフローをイメージして研究開発に取り組んできた。

まず、①のオンサイト拠点での竹繊維の製造には、簡便で安全な工程が必要となる。そのために企業と共同で竹専用の加工機を開発して、市販の電気圧力鍋やミキサーなど汎用機器を用いる竹繊維製造方法を確立した。この製造工程の内、竹の内外皮の除去等の工程では屑が排出される。この有効利用を目指して、竹屑を用いる固形燃料の製造も行った。

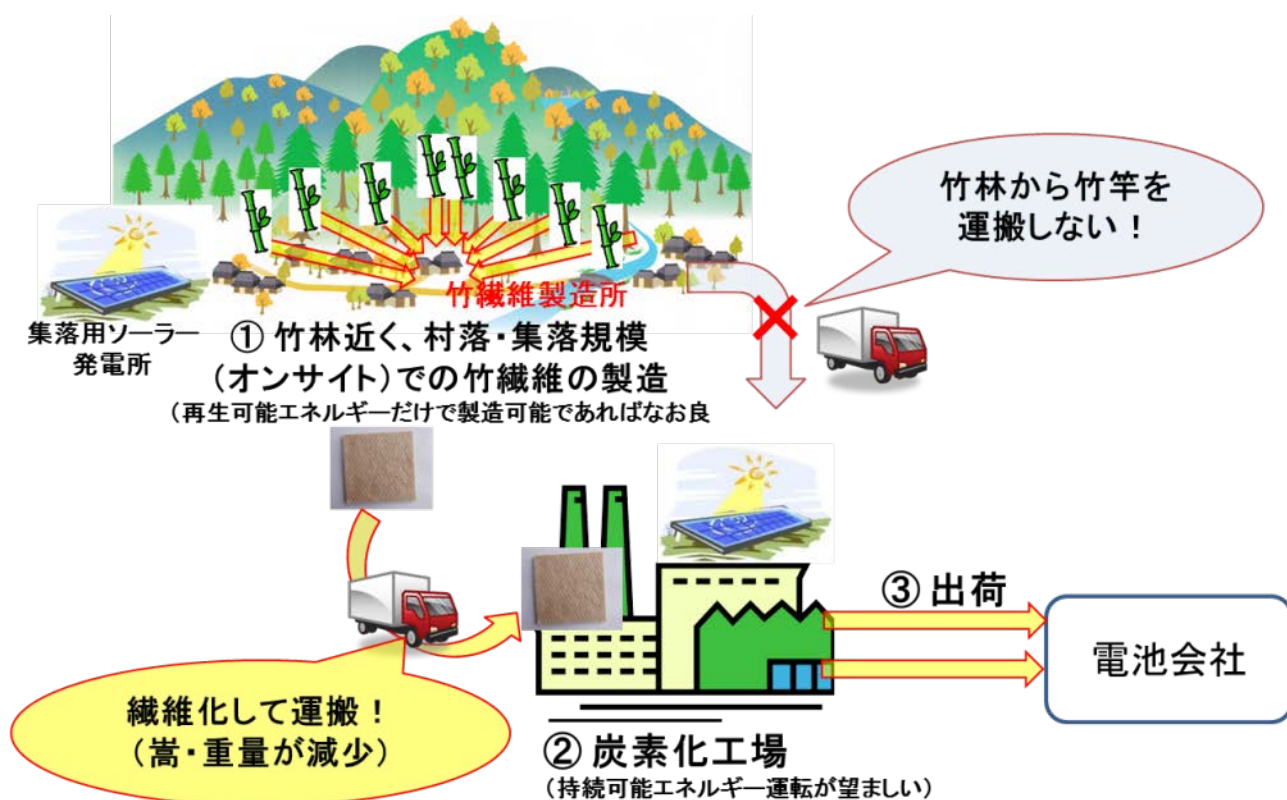


図 48 研究成果の社会実装モデル。

また、竹繊維製造工程では、水酸化ナトリウム水溶液を用いる処理の際に、リグニン由来の有機物が排出される。この廃液の処理が課題になることを考慮して、pH 測定と全有機炭素 (TOC) 測定を実施した。その結果、pH は 11.5 程度、TOC は 4,900 ppm と排水基準を超える。TOC については活性炭処理などにより除去可能であると考えられるが、有効利用法も検討してきた。そして、TOC として検出される有機物を分離、抽出することに取り組み、試験的に成功している。今後は、これを竹炭繊維の炭素化や竹屑を用いる固形燃料の製造における添加剤として利用することなどを検討する必要がある。一方、廃液はこの工程で減量し、ナトリウムも抽出される。

②の炭素化工程については、3000 °C の炭素化温度をニッケルを添加することで低減できることを明らかにした。しかし、ニッケルの添加はコストの上昇に繋がるし、結果として示したポリビニルアルコール (PVA) の添加に比べて、性能面で劣ることから、現実的でないと考えられる。一方、ポリビニルアルコールの添加により、市販の炭素繊維製シートに迫る発電性能を得ることができた。ポリビニルアルコールは“洗濯のり”として一般的な高分子化合物である。このコストは、市販の炭素繊維製シートに含まれる化合物 (例: ポリテトラフルオロエチレン ; PTFE) よりも低い。また、PTFE では廃棄後、焼却処分を行うと、CF₄ ガス (地球温暖化係数 150) などフッ素を含むガスが排出される恐れがあるが、PVA からは排出されないメリットもある。

③電池への実装には、燃料電池発電試験における性能を示していく必要がある。この3年間の取り組みでは、市販の炭素繊維製シート比 90%超とほぼ同等の発電性能を得ることができた。現状の竹炭繊維シートの密度は、炭素繊維製シートのそれに比べて4割程度低い。この密度差が電池性能の差の一要因と考えられる。さらに、バインダー添加量の最適化もさらなる性能向上に対して有効と考えられるため、今後はこれらに関する検討を進める必要がある。

技術的な成果と今後の課題を以上で述べてきたが、本研究開発成果の社会実装に関しては、集落・竹林密集地区へこのシステムを適用できるかどうかを最も大きな課題である。これに

対し、本研究開発では、県・市の“行政（官）”、NPOや自治会等の“民”、“産”としての地元企業との協議と対話を行ってきた。また、竹害被害に見舞われている地域にお住まいの住民の方々の生活実態調査も、社会科学・福祉の専門家と共同で進めている。最終的には、図49に示すような学民・産学連携を含めた産学官民連携・一体で研究成果の実現と放置竹林問題の解決をめざす。

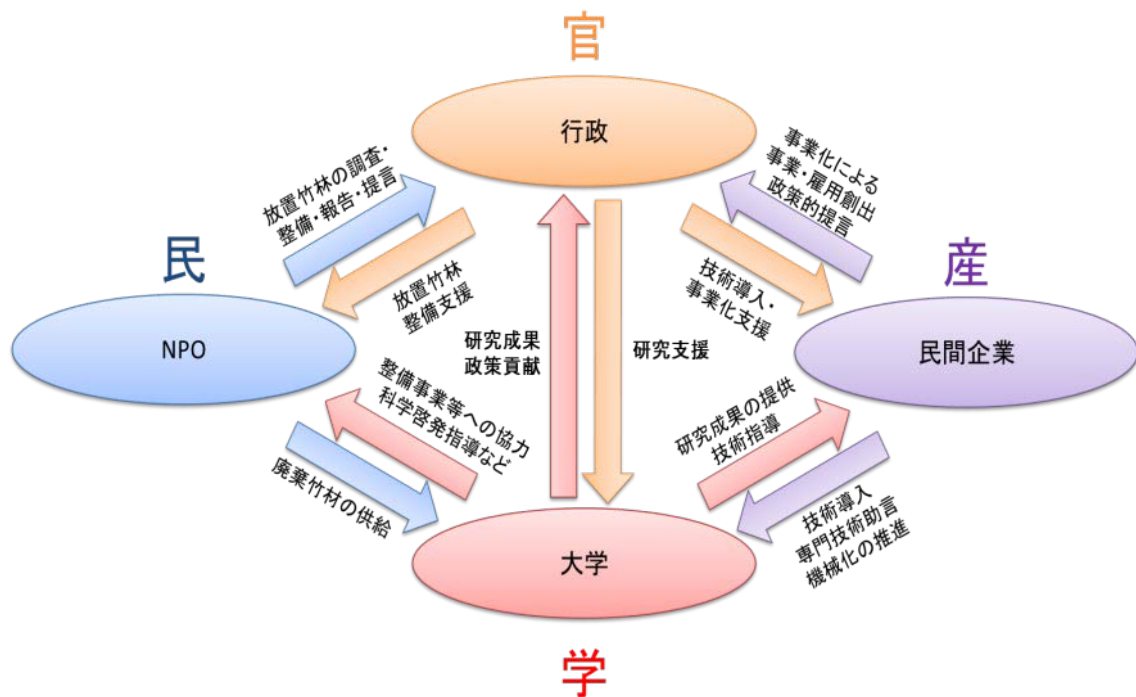


図 49 放置竹林問題の解決に向けた産学官民連携。

5. 結論

本研究課題では、環境問題である放置竹林の「竹害」を解決する一つの方法を提案して、環境政策に資することを最終目的に、竹の特長を活かした廃棄竹材の革新的利用方法として次世代電池への適用を考え、(1) 竹繊維製造工程の確立、(2) 竹チップの繊維化、(3) 竹繊維のシート加工とその炭素化、(4) 竹炭繊維シートの物性評価および(5) 竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価を行った。

(1) 竹繊維製造工程の確立では、水熱処理を採用した新規工程で、従来工程とほぼ同じ平均直径の 12 μm 程度の竹単繊維が得られることを実証した。これにより、従来工程では竹繊維製造に 8 段階、シート製造までに 10 段階 (約 10 時間) 必要であったのに対し、本研究で確立した新規工程では、竹繊維製造に 4 段階、シート製造に 5 段階 (最短 4.3 時間) で製造できることを実証した。

一方で、成竹を対象とした場合、①内・外皮の除去が困難かつ危険、②剛直でつぶれにくい、③断面方向での繊維の直径に分布があることなどの理由から、製造される繊維が不均一になりやすいことがわかり、企業と共同で竹専用の加工機を開発し、それを解決した。そして、新たな竹繊維製造方法を検討した結果、竹単繊維を製造する最適条件は、処理後の竹材重量が 60 g、水酸化ナトリウム水溶液濃度が 0.1 mol dm^{-3} でその体積が 1 L、圧力鍋処理条件が 120 $^{\circ}\text{C}$ 、200 kPa、3 時間であることを見出して竹繊維製造方法を確立した。

(2) 竹チップの繊維化では、複数方向からプレス処理を行うことにより、水熱処理で竹繊維を製造することができた。

(3) 竹繊維のシート加工とその炭素化では、製造した竹繊維を水に懸濁させ、型に流し込んで抄紙法 (紙すき) の技術で 10 cm \times 15 cm のシートを作製するには、作製した竹繊維 5 g を、超純水 400 mL が最適条件であることを見出した。

(4) 竹炭繊維シートの物性評価では、竹繊維シートは、形状を保持したまま炭素化することが確認された。また、その直径は、市販の炭素繊維製シート内の繊維と同等となることもわかった。

3000 °C の炭素化で得られた竹炭繊維シートの面内と厚さ方向の導電率は、市販の炭素繊維製シートよりも低かった。なお、撥水性は市販品のように撥水剤を添加していないにも関わらず、十分な値であった。さらなる導電率の向上を目指し、①黒鉛化触媒であるニッケルの添加による竹炭繊維自身の導電率の向上と、②バインダーとしてポリビニルアルコールを添加することで繊維間の導電性の確保を検討し、ニッケルの添加は炭素化温度の低温化に、ポリビニルアルコールの添加は繊維間に導電パスを形成させることで導電率を向上させることに効果があることを明らかにした。

(5) 竹炭繊維シートを用いるガス拡散電極の作製と電池性能評価では、作製した竹炭繊維シートを用いて固体高分子形燃料電池の発電試験を行い、ガス拡散層として用いることで固体高分子形燃料電池の発電ができることを初めて実証した。また、開回路電圧と最大出力は、市販の炭素繊維製シートの場合に 0.995 V と 170 mW cm⁻² であって、竹炭繊維シートの最高値はポリビニルアルコールを添加した場合に得られ、それらはそれぞれ 0.987V と 155 mW cm⁻² で市販品に迫る性能を得ることができた。

6. 参考文献

[1] 池田ら、東京都立産業技術研究センター研究報告，第 1 号，2006 年。

7. 研究発表

<学術論文、解説>

- 1) 衣本太郎，第 8 章 6 エネルギー分野 3 燃料電池技術，炭素繊維 製造・応用技術の最前線，(株)シーエムシー出版，pp. 248-252 (2013)。
- 2) 衣本太郎，固体高分子形燃料電池の低コスト化と性能向上に寄与する炭素材料技術，月刊ケミカルエンジニアリング，58(10)，12-18，(2013)。
- 3) 衣本太郎，竹を用いる空気二次電池・固体高分子形燃料電池の電極材料の開発，Material Stage，2014 年 1 月号，57-60 (2014)。

- 4) 衣本太郎, 表面修飾炭素材料の作製と固体高分子形燃料電池および水素-空気二次電池用材料としての適用, 炭素, No. 263, 114-122 (2014).
- 5) Preparation and Electrochemical Behavior of Carbonaceous Fiber Sheets Derived From Bamboo, Taro Kinumoto, Takuya Matsumura, Miki Matsuoka, Tomoki Tsumura, Masahiro Toyoda, *ECS Transaction*, Vol. 58(25), 155-162 (2014).
- 6) Preparation of Carbonaceous Fiber Sheets Derived from Bamboo and Application to Gas Diffusion Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Takuya Matsumura, Taro Kinumoto, Miki Matsuoka, Tomoki Tsumura, Masahiro Toyoda, *ECS Transaction*, Vol. 64(45), 19-27(2015).
- 7) Material Processing of Bamboo for Use as a Gas Diffusion Layer in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Taro Kinumoto, Takuya Matsumura, Koki Yamaguchi, Miki Matsuoka, Tomoki Tsumura and Masahiro Toyoda, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 3(7), 1374-1380 (2015).

<学会発表>

- 1) 松村卓也、衣本太郎、松岡美紀、津村朋樹、豊田昌宏、「廃棄竹材の電池材料への有効利用を指向した竹炭繊維シートの作製」、2012年日本化学会西日本大会、2012年11月.
- 2) 松村卓也、衣本太郎、松岡美紀、津村朋樹、豊田昌宏、「廃棄竹材の有効利用を指向した竹炭繊維シートの作製と電気化学特性」、電気化学会第80回大会、2013年3月.
- 3) 松村卓也、衣本太郎、松岡美紀、津村朋樹、豊田昌宏、廃棄竹材の有効利用を指向した竹炭繊維シートの作製と電気化学評価、第50回化学関連支部合同九州大会、2013年6月.
- 4) T. Matsumura, T. Kinumoto, M. Matsuoka, T. Tsumura, M. Toyoda, Preparation and Electrochemical Behavior of Carbonaceous Fiber Sheets Derived From Bamboo, The Hilton San Francisco Hotel, 224th ECS Meeting, 2013年10月.

- 5) 松村卓也, 衣本太郎, 松岡美紀, 津村朋樹, 豊田昌宏, 廃棄竹材の繊維化とその炭素化による竹炭繊維シートの作製と燃料電池への適用, 第 50 回炭素材料学会, 京都教育会館, 2013 年 12 月.
- 6) 松村卓也, 衣本太郎, 松岡美紀, 津村朋樹, 豊田昌宏, 竹の繊維化とその炭素化による竹炭繊維シートの作製と燃料電池への適用, 第 81 回電気化学会, 関西大学, 2014 年 3 月.
- 7) 松村卓也, 衣本太郎, 松岡美紀, 津村朋樹, 豊田昌宏, 竹の繊維化と炭素化による竹炭繊維シートの作製と燃料電池への応用, 第 51 回化学関連支部合同九州大会, 2014 年 6 月.
- 8) T. Kinumoto, M. Matsuoka, T. Tsumura, M. Toyoda, Preparation of Carbonaceous Fiber Sheets Derived from Bamboo and Application to Gas Diffusion Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, T. Matsumura, 226th ECS Meeting, Moon Place Resort Cancun, Mexico, 2014 年 10 月.
- 9) T. Matsumura, T. Kinumoto, M. Matsuoka, T. Tsumura, M. Toyoda, Application of Bamboo Fiber sheet as a Gas Diffusion Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cell by Carbonization, International conference on multi-functional materials and application, Hoseo University, Korea, 2014 年 11 月.
- 10) 松村卓也, 衣本太郎, 松岡美紀, 津村朋樹, 豊田昌宏, 竹繊維の炭素化による竹炭繊維シートの作製と燃料電池への適用, 第 51 回炭素材料学会, 京都教育会館, 2014 年 12 月.
- 11) 三好晴果, 衣本太郎, 松村卓也, 松岡美紀, 津村朋樹, 豊田昌宏, 竹繊維の炭素化による固体高分子形燃料電池用ガス拡散層の作製, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 2015 年 3 月.

<招待・依頼講演>

- 1) 次世代電池の材料開発～ナノテクから廃棄竹材の利用まで～, 大分大学技術交流会,

2012年12月.

- 2) 次世代エネルギー社会を支える電池への資源の有効活用, 宇佐地区産学交流会, 2013年2月.
- 3) 衣本太郎, 固体高分子形燃料電池の低コスト化と性能向上に寄与する炭素材料技術, 大分・佐賀合同新技術説明会, JST, 2013年7月.
- 4) 衣本太郎, 廃棄竹材の次世代電池へのゼロエミッション利用技術の開発, おおいた協働ものづくり展, 2013年10月.
- 5) 衣本太郎, 廃棄竹材の次世代電池へのゼロエミッション利用技術の開発, 大分県ごみゼロフェスティバル, 2013年11月.
- 6) 衣本太郎, 廃竹材を使った次世代電池について, 第二回竹イノベーション研究会, 福岡大学, 2013年11月.
- 7) 衣本太郎, 廃棄竹材の次世代電池材料へのゼロエミッション利用技術の開発, 第3回大分県環境ビジネス支援セミナー, 大分県, 2013年11月.
- 8) 衣本太郎, 廃棄竹材の次世代電池材料へのゼロエミッション利用技術の開発, 大分市環境展, 2014年6月.
- 9) 衣本太郎, 空気を用いる電池への炭素材料の開発～表面修飾から竹の利用まで～, 活性炭技術研究会第155回講演会, 2015年6月.

<新聞・テレビ報道>

- 1) 大分合同新聞朝刊 (2012年8月14日) 「次世代電池に廃棄竹材活用」
- 2) 大分合同新聞朝刊 (2012年9月9日) 「ひと・廃棄竹材を使った次世代電池を開発する」
- 3) TOS テレビ大分 (2012年9月20日) 「スーパーニュース」
- 4) テレビ東京 (2012年10月24日) 「News モーニングサテライト」
- 5) NHK (2012年11月15日) 「しんけんワイド大分」
- 6) NHK (2012年11月22日) 「おはよう日本」九州・沖縄エリア

- 7) NHK (2012年12月11日)「おはよう日本」全国ネット
- 8) 毎日新聞朝刊 (2013年1月24日)「あん人こん人・竹製燃料電池にかける」

※「国民との科学・技術対話」の実施

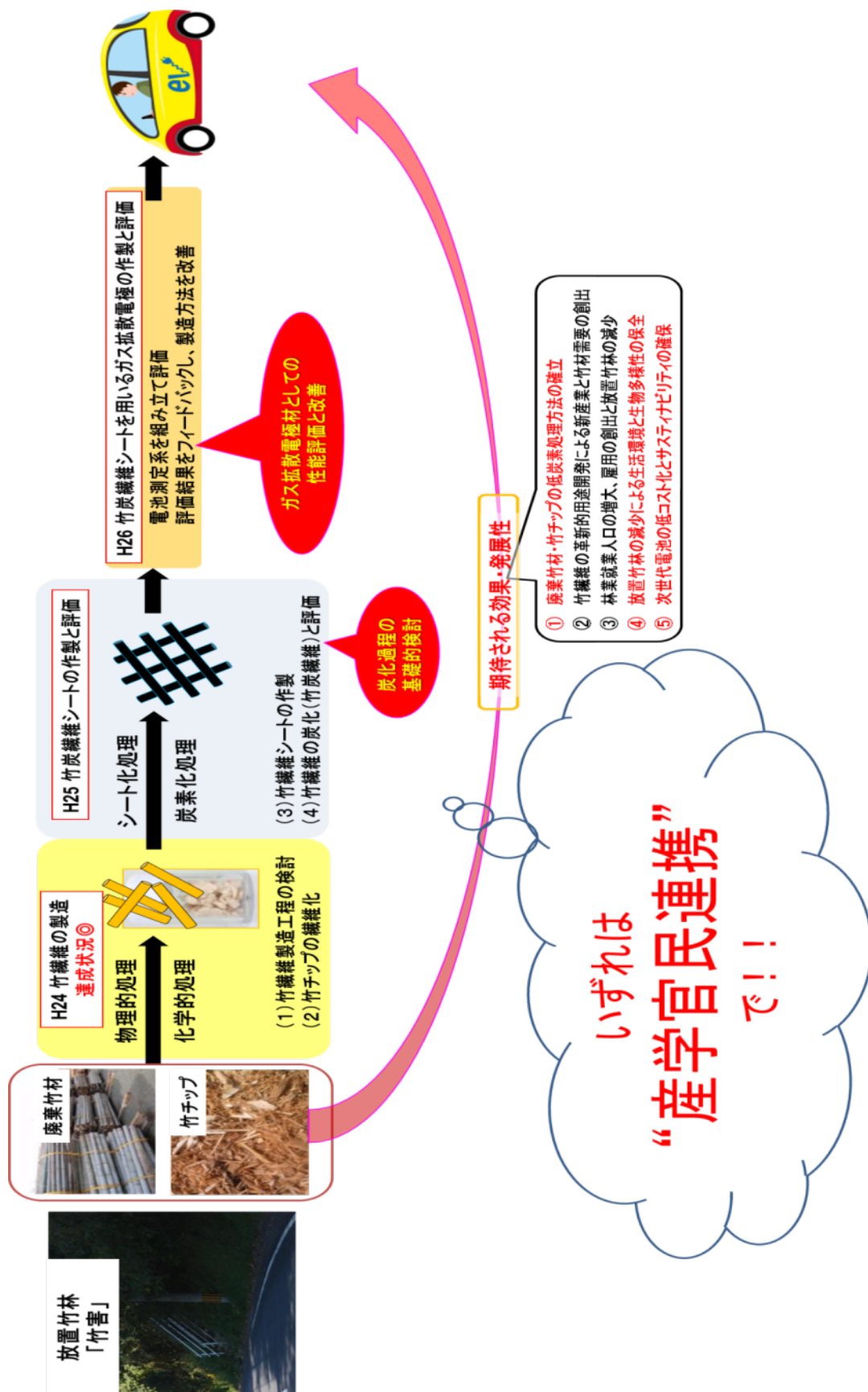
下記は、主として科学を専門としない方々への技術説明を行った実績である。

- 1) 衣本太郎，廃棄竹材の次世代電池へのゼロエミッション利用技術の開発，おおいた協働ものづくり展，2013年10月．
- 2) 衣本太郎，廃棄竹材の次世代電池へのゼロエミッション利用技術の開発，大分県ごみゼロフェスティバル，2013年11月．
- 3) 衣本太郎，廃竹材を使った次世代電池について，第二回竹イノベーション研究会，福岡大学，2013年11月．
- 4) 衣本太郎，廃棄竹材の次世代電池材料へのゼロエミッション利用技術の開発，第3回大分県環境ビジネス支援セミナー，大分県，2013年11月．
- 5) 衣本太郎，廃棄竹材の次世代電池材料へのゼロエミッション利用技術の開発，大分市環境展，2014年6月．

8. 知的財産権の取得状況

- 1) 燃料電池又は金属-空気二次電池の竹炭繊維製ガス拡散電極とその製造方法，発明者：衣本太郎，特願 2012-243050.

研究概要図



英文概要

Aiming at solve the environmental issues originated from bamboo, material processing procedure of bamboo was investigated for use as a gas diffusion layer (GDL) of the next generation batteries such as polymer electrolyte fuel cell (PEFC) and metal-air battery. Bamboo fibers were obtained from bamboo through mechanical treatment, delignification in NaOH solution at 120 °C, and subsequent defibration using an electric blender. The fibers contained cellulose, hemicellulose, and lignin. The fibers were molded into bamboo fiber sheet and were subjected to carbonization to give carbonized bamboo fiber sheet (CBFS), in which the fibrous morphology remained. Both the in-plane and the through-plane electrical conductivities were measured after the carbonization. It was found that the conductivities of CBFS was less than that of conventional GDL; on the other hand, thus lower conductivities are improved by using Ni as a catalyst as well as addition of polyvinyl alcohol (PVA). For the first time, PEFC and aluminum-air battery operation tests were demonstrated using CBFS as GDL (the electrode). The maximum power density was obtained for CBFS with PVA that has the best conductivity among the CBFSs. Thus, bamboo will be a candidate material for GDL for PEFC and metal-air battery.