

熱帯バイオマスの炭素材料としての利用*

畑 俊充**, Joko Sulistyoko**

Carbon materials based on tropical fast growing trees

Toshimitsu Hata** and Joko Sulistyoko**

概要

熱帯産早生樹から先端的な機能性炭素材料を開発しその応用を進めるために、材料の全体的構造や微細構造のみならず表面化学的な性質を制御することが重要である。ここでは *Acacia* 材の炭化によって得られる材料の微細構造や表面化学的性質についての既往の文献を紹介する。

1. 地球温暖化と環境との調和¹⁻²⁾

地球温暖化は、大気中に放出された二酸化炭素、メタン、フロン、亜酸化窒素などの温室効果ガスの増加によって引き起こされると考えられている。その原因は、石油・石炭などの化石燃料が大量に使用されることによる。二酸化炭素の増加は、植物や一部の微生物が行う光合成などの炭素固定による二酸化炭素の処理量が追いつかなくなっているためである。地球温暖化は人類の営みと環境との調和とが崩れた結果だと言っても過言ではない。

温暖化ガス排出削減のためにさまざまな試みがなされている。最近、化石燃料の利用を減らしつつエネルギー効率を高める技術や燃料電池など水素利用の技術、バイオマス発電のような自然エネルギーの利用などに関心が寄せられている。自然エネルギー利用の中でもバイオマス発電は、ライフサイクル全体から見れば理論的には温暖化ガスの増加がゼロとされている。実際には、バイオマスを燃焼すれば二酸化炭素は必ず発生する。さらに、地球上のバイオマスの 95% を占める森林資源をバイオマス発電の原料とした場合、樹木が成木になるまでに多くの人手がかかるうえ、運搬に際して多大なエネルギーを要し、莫大な二酸化炭素が排出される事になる。

2. 木質資源の理想循環系の確立

木質資源を生産から廃棄までの循環系を確立するという環境面から考えてみる。仮に木材から安価で品質の良い燃料が得られれば、木材消費が急速に伸び、木材資源の循環系は破壊される可能性がある。一方、木質から熱変換によって高機能の炭素材料が開発された場合は、木材の付加価値が飛躍的に高まりそれに伴い木材消費も増すかもしれない。しかし、それは一時的なものである。これらの炭素材料では燃える・腐る・狂うといった木材の欠点は克服されており、永く使用可能なため木材消費は安定し、二酸化炭素を回収、輸送し、長期にわたり安定に貯蔵する炭素隔離にも可能となる。

同じ燃やすなら化石燃料より再生可能な廃棄物の方がまだまし、という選択ではバイオマスの利用を行っても生存圏の維持は難しい。今こそバイオマスの高機能化を積極的に進めていくべき時にある。

* 2007 年 7 月 25 日受理

** 〒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

3. 木質系高機能化炭素材料の開発

ナノテクノロジーによる新材料開発は、世界的に関心を集めている。しかし熱帯早生樹を原料にしたナノテクノロジーは遅れており、産業界において早急にこの研究に取り組む必要性が求められている。豊かな森林資源をもつ日本ではなおさらのことである。

これまで、高機能化炭素の合成は液相あるいは気相で石油由来の溶剤を用いて回収されており、木質の固相での炭素化の過程で高機能化炭素を連続的に製造するという環境調和型手法については検討されてこなかった。熱帯早生樹から高付加価値材料の効率的な創造が可能となれば、木材資源の有効利用の鍵として活用することができる。木炭の微細構造解析と急速熱分解法を用いることにより、再生可能な木質バイオマスの有効利用、木質廃棄物の減量化が促進される。環境と調和しながら工業生産を可能とする技術を開発するという成果が期待される。

一方、木質炭素化物は吸着性能や電気伝導度など、炭素化過程において制御することが可能な炭素材料として注目を集めている。木質炭素化物は、細胞壁構造の異方性や 60% の空隙率を有するにもかかわらず適度な強度をもつ興味深い材料である。しかし現状では木質炭素化物は、500°C 以上の使用において強度低下や酸化が生じるため、限られた用途しかない。これは他元素との複合化により解決できる。例えば、炭化ケイ素は高い圧縮強度をもつ上に高温下での使用が可能であり、近年、炭化ケイ素複合材料に多くの注目が集まっている。木質炭素化物とセラミックスの両方の特性を併せもつ木質セラミックス複合材料は、エネルギー分野における排気フィルター、化学工業で用いられる触媒担持体、医学分野での生物活性物質の固定などへの使用が可能な新材料である。

4. 炭素化による熱帯バイオマスの利用

バイオマス資源から先端的な機能性炭素材料を開発し、その応用を進めるために、材料の全体的構造や微細構造のみならず表面化学的な性質を制御することが重要である。ここではアカシア材の炭化によって得られる材料の微細構造や表面化学的性質について調べた既往の文献を紹介する。

木質炭素化物の工学分野における最近の応用の発展は、ガスや重金属の吸着、電気伝導性、活性炭、繊維、複合材料、難燃性材料、燃料、脱臭および電磁波シールドなどへのカーボンの応用例と環境への関心が関連している³⁻⁸⁾。また、物理・化学的構造や特性が炭化条件によって変化することが木質炭素化物の用途を広げている。

多くの国においてプランテーションで伐採される熱帯産早生樹は、一般に、幹からは製材が、枝や端材からはファイバー、チップなどが得られる。近年、これら木繊維は炭化され、暖房、料理および活性炭など限られた用途に使われるだけでなく、炭素隔離の提案もなされている⁹⁻¹¹⁾。熱帯産材からの木質炭素化物の開発においては、電磁波遮蔽性、摩擦摩耗特性、電氣的性質といった性質に最適な物理・化学的構造を持った木質炭素化物を作成するために最適な炭化方法と炭化条件を選択することが最も重要である。ここでは熱帯早生材の炭化に関する最近の研究と機能性木質炭素複合材料の開発における努力を炭化プロセスに関連づけて述べてみたいと思う。

5. 熱帯バイオマスの炭化研究

熱帯産樹種からの炭素化に関するこれまでの研究はそれほど多くなく、それらは次の三つに分類することができる。(1) 燃料用木炭の性能評価、(2) 木質炭素化技術の開発、(3) 燃料用以外の用途のための木質炭素化物のキャラクタリゼーション。一般的に、熱帯産樹種からの炭素化に関する研究は、大半が燃料用途に向けられていた。一方、燃料用以外の用途に関する研究は最近になってようやく手がつけられたところである。

燃料用の樹木選抜のため木材の物理化学的性質と発熱量について検討されている。Kumar と Gupta は *Acacia nilotica* の化学成分分析を行い揮発物 85.0%, 灰分 1.03%, 固定炭素 14.97% であることを示した⁷⁾。さらにさまざまな熱帯産材の熱量を調べることにより *Acacia nilotica*, *Acacia auriculiformis* および *Acacia mangium* および *Acacia mangium* の発熱量が 20.44, 19.67 および 18.86 kJ/kg であり優れた特性をもちエネルギー用に優れた性質を示した^{9, 13)}。

木炭生産の技術に関する研究のためさまざまな炭化炉が開発された。Nurhayati 等は木炭と木酢液を副産物として生産する炉を開発し、400°C で約 23-35 wt% の収率を得た¹⁴⁾。伝統的な伏せ窯と金属製の炉を用いて、アカシア材の発熱量を 18.07 から 520 kJ/kg に向上させた¹⁵⁾。

製鉄の還元材として必要な性質、発熱量、二酸化炭素との反応性、電気抵抗、強度などを検討するために、アカシア炭に関する研究が Kumar 等によって精力的に行われた¹⁶⁻²¹⁾。*Acacia nilotica* を対象に、加熱速度 4°C/分、炭化温度 400-1,200°C、炭化時間 1-5 時間の条件で行った。Kumar 等はさらに走査型電子顕微鏡 (SEM) や X 線回折 (XRD) 装置を用いて、炭化条件が木質炭素化物の形態や結晶構造に及ぼす影響を検討し、アカシア炭の特性が、加熱速度、炭化温度、炭化時間によって大きな影響を受けることがわかった¹⁶⁻²¹⁾。その要旨は次の通りである：

- (1) 反応温度、炭化時間が増加すると、固定炭素および灰分量がそれぞれ 73.85 から 88.64%, 2.95 から 4.46% へ増加したが、揮発物量は 23.20% から 6.90% へ減少し、炭素率は増加、水素率は低下した¹⁶⁾。
- (2) 1,200°C までの炭化温度ではアカシア炭中の木繊維の形態に変化が無く、600°C 以上の温度における急速炭化では繊維構造が壊れることが SEM によりあきらかとなった¹⁷⁾。
- (3) カーボン X-線回折ピークはブロードで、ハードカーボンの特徴を示しており乱層構造炭素からできていることがわかった。炭化温度、時間が増加すると、面間隔 d_{002} は増加し、結晶子直径 L_a 直径は著しく増加した¹⁸⁾。
- (4) アカシア炭の粉碎強度と衝撃強度は 600°C まで減少し、それ以上の温度では減少した。4°C/min の加熱速度の炭素化物と比較すると 30°C/min では粉碎強度が低下した¹⁹⁾。
- (5) 800°C までの炭化温度の増加によって電気抵抗は激減し、それ以上の温度では 1,200°C までわずかに低下した²⁰⁾。
- (6) 炭化温度を上昇することにより得られたアカシア炭の CO₂ 吸着能は低下した。大きい加熱速度で炭化したアカシア炭の CO₂ 吸着能は著しく向上した。加熱速度が小さく炭化時間を長くすると CO₂ 吸着能は低下した²¹⁾。
- (7) Wang と Hung は樹種、加熱速度、炭化温度が電磁波遮蔽 (ESE) に及ぼす影響を検討した⁸⁾。炭素化物の電気抵抗は、500 から 1,100°C へ炭化温度を上昇することにより減少し、ESE は電気抵抗の減少に伴って増加した。1,100°C で炭化した台湾アカシア炭の ESE は約 38 db だった。

これまでのアカシア炭研究で得られた情報は限られており、今後下記の項目について検討する必要がある。

- (1) 1,200°C より大きい温度域での炭化と加熱速度の制御。
- (2) 熱化学変化過程と炭素化過程における構造変化についての分析。
- (3) 黒鉛化の挙動。

6. 熱帯バイオマスからの機能性炭素化物

炭素材料の黒鉛化によって、特に電気・磁気・摩擦・熱的性質が影響を受ける²²⁾。1,200°C 迄の温度で炭素化されたアカシア材の X 線回折から炭素が乱層構造を示すことがわかった^{8, 14, 16)}。Byrne と Nagle は炭化温度の上昇により黒鉛の結晶面が発達し配向性が向上することを示した^{18, 23)}。アルミナの触媒効果によっても黒鉛化度は大幅に向上する²⁴⁾。したがって、炭化温度の範囲を広げ、触媒を加えることが熱帯産早生樹の機能性炭素開発研究の進展につながるだろう。

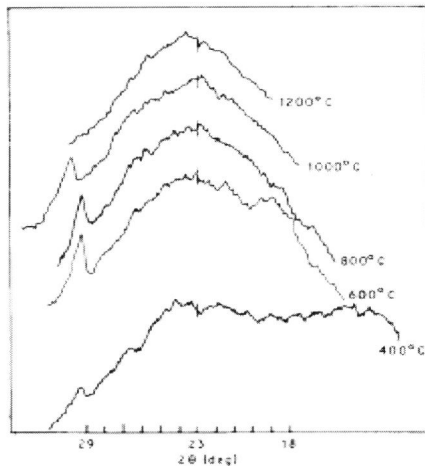


Fig. 1: Changes in diffraction profile of *Acacia* wood char with carbonization temperature⁶⁾

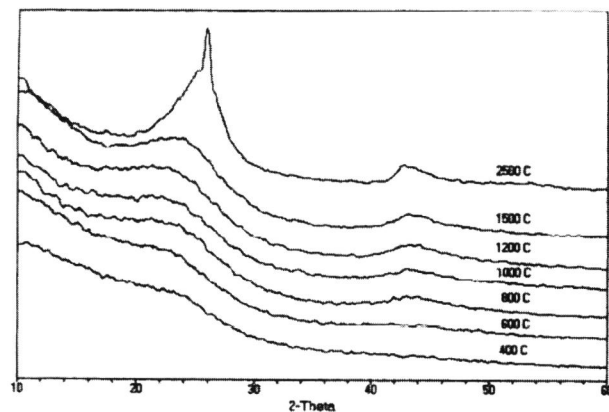


Fig. 2: X-ray diffraction scans of carbonized poplar for a range of HTTs⁷⁾

一般的に木材は複数のプロセスを経て炭化される²⁵⁾。西宮等は炭化温度と炭素構造の関係を示した²⁶⁾。約 600°C において炭素の二重結合と芳香環の形成が見られ、芳香環の比率が 800 と 1,000°C の間で増加することを示した²⁶⁾。同じ 600°C において電気抵抗の著しい減少が見られた^{20, 27)}。以上のことより、芳香環比率の増加が電気抵抗の低下と何らかの関係があることがわかった。これらはアカシア以外の木質炭素化物についての知見であり、Kumar と Gupta が調べた以外は、アカシア炭の温度変化に伴う構造変化については現在までのところまだわかっていない。アカシアからの高機能炭の開発のためには分析装置を用いた構造解析が必要不可欠である。

木質炭素化物に関するこれまでの研究から、形態変化・吸着性・多孔性・表面積・微細構造・熱的性質などの物理・化学的性質にたいして炭化温度が大きな影響を示すことがわかっている^{5, 28-32)}。細胞の形状・配列は流体移動に適しているので、Byrne と Nagle は加熱速度を制御することにより細胞に裂け目や変形を起こすことなく炭化する手法について検討した⁴⁾。物質吸着に関しては木質炭素化物の空隙特性、吸着性、表面積が重要である。Pulido 等は木質炭素化粉末のヨウ素吸着性能に対する炭化温度の影響について調べた。800°C で最大の吸着性能が得られたが、それ以上の炭化温度では低下した³⁰⁾。大きい表面積と空隙率が吸着性能の向上につながる。通電焼結法による高温焼結により木質炭素化物の微細構造解析により黒鉛構造が生成していることを示した³¹⁾。アカシア炭については類似の研究はまだ行われていない。高機能性炭素材料を開発するためには、製造条件がアカシア炭の物理・化学性能に及ぼす影響についての検討が今後必要であろう。

参考文献

1. 佐々木光, 木質材料の研究—今後の方向, 木材研究・資料, **19**, 26-32, 1984.
2. 畑 俊充, Bonnamy, S., Breton, Y., Bronsveld, P., Castro, V., 炭素固定のための高機能化スギ炭素材料の開発, 第 49 回日本学術会議材料研究連合講演会講演論文集, 499-500, 2005. (改編)
3. Pulido, L., Hata, T., Kurimoto, Y., Doi, S., Ishihara, S. and Imamura, Y., Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process, *J. Wood Sci.*, **47**, 48-57, 2001.
4. Byrne, C. E. and Nagle, D. C., Carbonization of wood for advanced materials application, *Carbon*, **35**(2), 259-266, 1997.
5. Subyakto, Hata, T., Kawai, S., Imamura, Y. and Ide, I., Anisotropic thermal properties of molded carbon phenolic spheres, *J. Wood Sci.*, **46**, 16-21, 2000.
6. Dermirbas, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conv. and Manag.*, **42**, 1357-1378, 2001.
7. Oya, A. and Iu, W. G., Deodorization performance of charcoal particles loaded with orthophosphoric acid against ammonia and trimethylamine, *Carbon*, **40**, 1391-1399, 2002.
8. Wang, S. and Hung, C., Electromagnetic shielding efficiency of the electric field of charcoal from

- six wood species, *J. Wood Sci.*, **49**(5), 450-454, 2003.
9. Kataki, R. and Konwer, D., Fuelwood characteristics of indigenous tree species of north-east India, *Biomass and Bioenergy*, **22**, 433-437, 2002.
 10. Maniatis, K. and Nurmala, M., Activated carbon production from tropical biomass, *Biomass Energy Ind. Environ.*, **274**, 1034-1308, 1992.
 11. Ogawa, M., Okimori, Y. and Takahashi, F., Carbon sequestration by carbonization of biomass and forestation: three case studies, *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, **11**, 429-444, 2006.
 12. Kumar, M. and Gupta, R. C., Properties of Acacia and Eucalyptus wood, *J. Mat. Sci. Lett.*, **11**, 1439-1440, 1992.
 13. Shanavas, A. and Kumar, B. M., Fuelwood characteristics of tree species in homegardern of Kerala, India, *Agroforestry System*, **58**, 11-24, 2003.
 14. Nurhayati, T., Waridi, Y. and Roliadi, H., Progress in the technology of energy conversion from woody biomass, *Forest Study of China*, **8**(3), 1-8, 2006.
 15. Khristova, P. and Khalifa, A. W., Carbonization of some fast-growing species in Sudan, *Applied Energy*, **45**, 347-354, 1993.
 16. Kumar, M., Gupta, R. C. and Sharma, T., Effect of carbonization conditions on the yield and chemical composition of Acacia and Eucalyptus wood chars, *Biomass and Bioenergy*, **3**(6), 411-417, 1992.
 17. Kumar, M. and Gupta, R. C., Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, *J. Mat. Sci.*, **30**, 544-551, 1995.
 18. Kumar, M., Gupta, R. C. and Sharma, T., X-ray diffraction studies of acacia and eucalyptus wood chars, *J. Mat. Sci.*, **28**, 805-810, 1993.
 19. Kumar, M., Verma, B. B. and Gupta, R. C., 1999, Mechanical properties of acacia and eucalyptus wood chars, *Energy Sources*, **21**(8), 675-685, 1999.
 20. Kumar, M. and Gupta, R.C., Electrical resistivity of acacia and eucalyptus wood chars, *J. Mat. Sci.*, **28**, 440-444, 1993.
 21. Kumar, M. and Gupta, R.C., Influence of carbonization conditions and wood species on carbon dioxide reactivity of resultant wood char powder, *Fuel Processing Technology*, **38**, 223-233, 1994.
 22. Cheng, H. M., Endo, H., Okabe, T., Saito, K. and Zheng, G. B., Graphitization behavior of wood ceramics and bamboo ceramics as determined by X-ray diffraction, *J. Porous Mat.*, **6**, 233-237, 1999.
 23. Byrne C. E. and Nagle, D. C., Carbonization of wood monolith-characterization, *Carbon*, **35**(2), 266-273, 1997.
 24. Nishimiya, K. Hata, T., Kikuchi, H. and Imamura, Y., Effect of aluminum compound addition on graphitization of wood charcoal by direct electric pulse heating method, *J. Wood Sci.*, **50**, 177-181, 2004.
 25. Tang, M.M. and Bacon, R., Carbonization of cellulose fibers-I low temperature pyrolysis, *Carbon*, **2**, 211-220, 1964.
 26. Nishiyama, K., Hata, T., Imamura, Y. and Ishihara, S., Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Wood Sci.*, **44**, 56-61, 1998.
 27. Nishiyama, K., Hata, T. and Ishihara, S., Mechanism and clarification of electrical conduction through wood charcoal, *Wood Res.*, **82**, 33-35, 1994.
 28. Cutter, B. E., Cumbie, B. G. and McGinnes Jr., E. A., SEM and shrinkage analysis of southern pine wood following pyrolysis, *Wood Sci. Tech.*, **14**, 115-130, 1980.
 29. Kim, N. H. and Hanna, R. B., Morphological characteristics of *Quercus variabilis* charcoal prepared at different temperatures, *Wood Sci. Tech.*, **40**, 392-401, 2006.
 30. Pulido, L., Hata, T., Kurimoto, Y., Doi, S., Ishihara, S. and Imamura, Y., Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process, *J. Wood Sci.*, **47**, 48-57, 2001.
 31. Hata, T., Yamane, K., Kobayashi, E., Imamura, Y. and Ishihara, S., Microstructural investigation of wood charcoal made by spark plasma sintering, *J. Wood Sci.*, **44**, 332-334, 1998.
 32. Ehrburger, P., Lahaye, J. and Wosniak, E., Effect of carbonization on the porosity of beech wood, *Carbon*, **20**(5), 433-439, 1982.