

【解説】

機能性木炭の実験技術

畑 俊充* **

概要: 「持続可能な社会を実現する」ためには, 木炭に付加価値を与えて利用することが重要である。エネルギーを得るために木材を燃やしてはもったいない。木炭を構成するのは, ほとんど炭素である。木炭の材質を分析するには, 木材のような有機材料用の分析技術は用いず, 無機材料の分析技術を用いる。これは, セラミックス, 高分子材料, 原子力, 飛行機, および宇宙機などの分野におけるものと同じ分析技術である。ここでは, 著者が所属する京都大学生存圏研究所で共同利用することが可能な機能性木炭向けの製造装置と分析装置について紹介する。

キーワード: 機能性木炭, 無機材料, 実験技術, 分析装置, 触媒炭化

Experimental technique for functional carbonized wood

Toshimitsu Hata* **

Abstract: An environmentally sustainable society can be achieved by using functional carbonized wood rather than obtaining energy by burning wood. The carbonized wood is mostly made of carbon, thus analytical techniques are not like those for organic materials. Experimental techniques for carbonized wood are similar to those for inorganic materials such as ceramic, polymer, atomic power, aircraft, and spacecraft. Fundamental methods for analysis and experimental techniques for functional carbonized wood are presented in this paper.

Keywords: carbonized wood, inorganic materials, experimental techniques

1. はじめに

「木炭」は人類が手にした最古の炭素材料である。原始時代から現在に至るまで利用されている極めて息の長い材料といえる。木炭を空気中で燃やすことによって得られるエネルギーをこれまでは用いてきた。しかし, 持続可能な社会を実現するには今後, 木炭の物理的性質を利用した使い方が重要となる。木材の炭化方法を選択することにより, 木炭の物理的性質が大きく変化することをもっと利用すべきである。

ここでは, ある機能をもった木炭を機能性木炭と呼ぶことにする。例えばガス吸着では, 炭の表面構

造が重要な役割を果たす。表面に存在する空隙孔の大きさにより吸着に最適なガスの種類が決まる。比表面積や空隙体積によりガスの吸着量が決まる。表面の物理的構造が, 炭の機能性に大きく影響する。

機能性木炭が示す物理的性質の発現機構を科学的に解明することにより, 新しい機能をもった材料を意図的に開発することができる。木材を炭化する際の温度や昇温速度を変化させることにより, 得られる炭素をマクロからナノオーダーまでマルチに制御した構造を設計するのである。

実験室では空気を吸引した状態, あるいは空気を窒素ガスで置換した状態を石英管内でつくり, 木材

* 京都大学生存圏研究所 Research Institute of Sustainable Humanosphere, Kyoto University

** 〒 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄 e-mail: hata@rish.kyoto-u.ac.jp

Corresponding author: Uji, Kyoto, 611-0011, Japan

を炭化する。炭化時の昇温速度や炭化温度が変化すると構造が大きく変わるため、炭の電気伝導や熱伝導が変化する。機能性木炭の性質を示す機構がわかればその最適な炭化条件も決まる。機能性木炭を再現よく安定してつくることにつながる。

元来、木材の性質はばらつきが大きい。木材のばらつきは細胞壁構造の異方性や空隙構造の多様性以外に、抽出成分やヘミセルロースといった化学成分による影響が考えられる。木材を 100℃から 300℃ぐらいの比較的低温で加熱することにより、これらの化学成分の多くは低分子のガスとなって揮発する。残った高分子からなる基質をより高い温度で炭化することにより、性質の安定した炭素が得られる。

一方、蒸し焼きにする前の木材へ金属イオンや無機物を導入すると、加熱中の木材の中で金属イオンや無機物との間で化学反応が起こり構造が変化する。炭素が他の物質と反応して構造の異なる炭素を生成することを触媒炭化と呼び、触媒炭化により機能性木炭中に生成する新たな結晶子をミクロ黒鉛と呼ぶ。ミクロ黒鉛の発達により木炭に電気が流れるようになる。

機能性木炭は、木材のカスケード型利用の最終段階であるだけでなく、木質廃棄物の発生抑制や炭素固定という観点からも非常に大きな意味をもつ。一方、原始時代から利用されている木炭の物理的性質を用いた応用は新しい¹⁾。製造法や物性の発現メカニズムに科学のメスを入れ、新たな用途開発を進めるべきである。その際、機能性木炭の製造装置と分

析装置が必要となる。ここでは、著者が研究室に保有する装置について紹介する。

2. 実験装置

2.1 電気式加熱 (Electrical heating apparatus) 装置

図 1 に実験室用の横型電気式炭化炉を示す。木材チップのようなサンプルを約 1000℃まで加熱するために用いる。加熱前にサンプルを石英管に入れる。石英管の両端をゴム管でふさぎ、ゴム管に開けた穴から窒素ガスのような不活性ガスを加熱前に流し、内部の空気を置換する。加熱の際のサンプルの酸化を防ぐためである。加熱中も不活性ガスを流し、そのガス流量に注意する必要がある。ガス流量が多すぎると、流入するガスそのものによってサンプルや石英管内雰囲気冷やされるからである。加熱中の温度測定は、サンプルに直接差し込んだ熱電対の温度をモニターしながら行う。熱電対の先がサンプルに直接触れるように測定することが重要である。

2.2 直パルス通電加熱 (Pulse current heating) 装置

図 2 に、直パルス通電装置を示す²⁾。木材チップなどのサンプルを最大約 2000℃まで加熱するために用いる。直パルス通電装置には直流の大電流を発生する特別なインバーター電源を付属する。このインバーター電源から供給される電流には一定の周波数パルスがそなわっていて、電極を通して黒鉛型へ流れる。黒鉛型にこの電流が流れる際に黒鉛そのものが発熱し、黒鉛型内に挿入された粉末サンプルが加熱される。加熱により黒鉛型内のサンプルが炭化され電気が流れる状態になると、サンプルが発熱し、

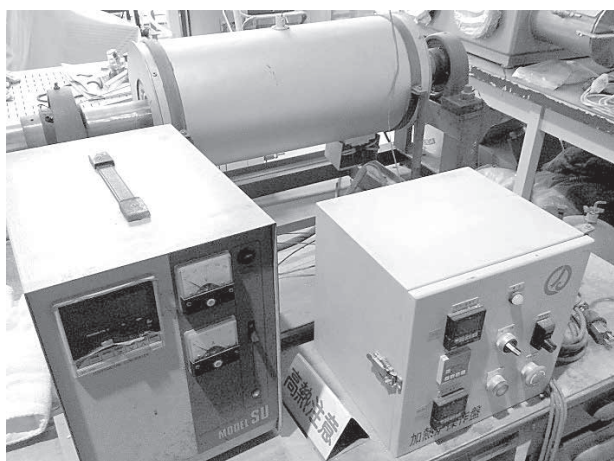


図 1 電気式加熱装置



図 2 直パルス通電加熱装置

この発熱を利用して炭化が促進される。

黒鉛型に流す電流を大きくするほど温度を上昇させることができ、供給する電流を変えると、黒鉛温度がすぐ追従する。黒鉛型に流れる電圧は数ボルトである。断熱材を用いて黒鉛型の周囲を覆っていないため加熱終了後、冷却に要する時間は短い。サンプルに圧力を加えながらの加熱もできる。

著者等の研究グループは、パルス通電加熱法を用いて木質炭化物粉末と二酸化ケイ素 (SiO_2) 粉末を用い 1400℃～1800℃という高温で加熱処理を行った。得られた SiC (炭化ケイ素) 複合材料の熱的・電気的特性、および強度特性などを解析した³⁾。SiC は、高強度、高熱伝導性、高耐熱性、そして耐摩耗性能をもつことから、工業材料用に広い分野で利用される。

2.3 蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence, XRF) 装置

図 3 に蛍光 X 線分析装置を示す。蛍光 X 線を用いて、物質中に存在する原子の種類および量を解析する。物質を構成する原子は固有の電子準位をもつ。X 線を照射することにより、特性 X 線が物質から発生する。蛍光 X 線とは、原子特有の性質をもつ特性 X 線の総称である。蛍光 X 線分析法により元素の定性・定量分析を非破壊的に迅速に行うことが可能である。定性分析とは、試料中に含まれる成分を決定することであり、定量分析とは、標準試料との比較で構成元素の重量比やモル比などの含有率を求めることである。著者等の研究グループは、木材保存処理 (銅・クロム・ヒ素, CCA) 処理木材中に含まれる微量元素の定量分析を XRF により行った⁴⁾。



図 3 蛍光 X 線分析装置

固体、粉体、そして液体と、試料の状態を選ばないことが、本分析方法の特徴の一つである。ただし試料調製する際は、注意が必要である。固体試料では、広く平らな測定面を確保することが求められる。軟らかい試料では、削ったりプレスしたりし平らな面を出す。粉末試料では、直径約 50 μm 以下の微粉状態にしてから加圧成形する。

蛍光 X 線による測定において、マトリックス効果に対して注意を払う必要がある。共存する元素の種類によっては、X 線強度が変わることがあるからである。マトリックス効果とは、試料中で発生した蛍光 X 線が試料表面に到達する迄に共存する元素によって吸収され、二次的に励起されることをいう。

2.4 エネルギー分散型 X 線分光装置付属走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope attached with energy-dispersive X-ray spectroscopy, SEM-EDX)

図 4 にエネルギー分散型 X 線分光装置付属走査型電子顕微鏡を示す。試料形状の観察、特定部位の元素分析、および元素マッピングを行うことができる。SEM では、数 nm に細く絞った電子線を試料表面に走査照射し、点状の領域から発生する二次電子を順次検出し、モニター画面にその信号の分布像を写す。数 10 倍～数万倍程度の倍率で拡大試料形状の観察が可能である。試料表面には導電性が必要とされるために、木材や半炭化の試料表面に金などを蒸着し観察を行う。

試料に電子線を照射すると、二次電子以外の様々

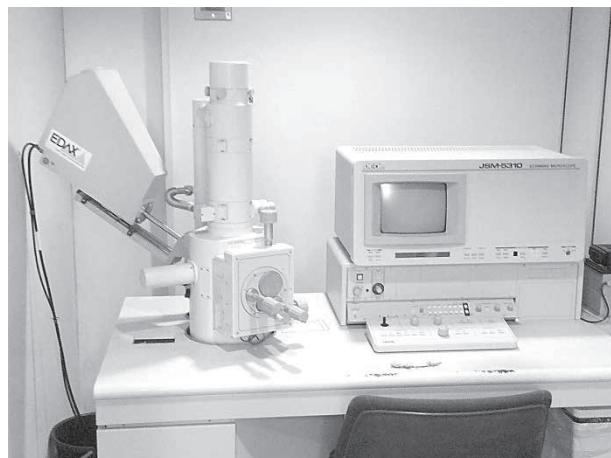


図 4 エネルギー分散型 X 線分光装置付属走査型電子顕微鏡

な電磁波が発生する。その中の特性 X 線をエネルギー分散型分光器によりスペクトルとして検出するのが EDX である。SEM 観察している微小観察領域を構成する元素ならびに元素分布について知ることができる。

2.5 電子エネルギー損失分光装置付属電界放射型透過電子顕微鏡 (FEG Transmission electron microscopy attached with electron energy loss spectroscopy, TEM-EELS)

図 5 に電子エネルギー損失分光装置付属透過電子顕微鏡を示す。微細組織の直接観察と付属する分光分析装置により材料物性に起因する現象の機構解明につながる情報が得られる。先端的ナノ機能性材料の研究開発において、TEM を用いた直接観察はその重要性を増している。TEM-EELS は微細組織の観察と同時に、元素分析や化学結合状態の解析を可能とする。

X 線回折やその他の分光分析法では試料の平均的で定量的な情報を得ることはできるが、局所的な情報を得ることはできない。顕微鏡を用いると試料の局所における組織構造を視覚的に直接観察できる。電界放射型透過電子顕微鏡は、ナノメートルオーダー、つまり分子・原子サイズの構造解析が可能である。定性的な電子顕微鏡観察と定量的な分光分析法の両方を用いることにより、ある現象の解釈が極めて説得力のあるものとなる。TEM-EELS を用いることにより、電子回折、および電子エネルギー分析による構造解析と高分解能観察を同時に行うことができる。

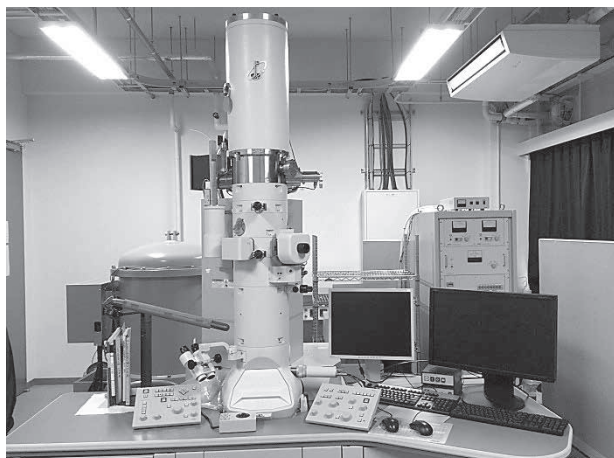


図 5 電子エネルギー損失分光装置付属電界放射型透過電子顕微鏡

なお、TEM 観察の成否は試料調製にあるといわれており、試料調製には十分な注意を払う必要がある。

2.6 比表面積 / 細孔分布測定装置 (Accelerated surface area and porosimetry system) 装置

図 6 に比表面積 / 細孔分布測定装置を示す。試料の比表面積と空孔分布を同時に測定できる。測定中に液体窒素で試料を冷却し、窒素ガスを吹き込んで試料表面に窒素ガスを吸着させる。窒素ガスの量を増やすと、試料の表面全体を窒素ガスが覆う。さらに吹き込むと試料表面に吸着された窒素ガスに覆い重なるように窒素ガスが吸着する。これを多層吸着という。これらの吸着過程で得られる吸着平衡圧と吸着量を BET 式へ入力することにより、窒素ガスの単分子層吸着量を計算することができる。BET 式とは、試料の表面積を計算するときに用いられる式である。

比表面積は試料単位重量当たりの表面積で、単位は m^2/g で表す。試料全体の体積が同じでも、試料を砕き小さくすればするほど比表面積は増加する。試料が小さくなると、(1) 試料の反応性、吸着性、溶解性、成形性などが向上する、(2) 試料の貯蔵・運搬が容易になる、(3) 流動性が変化する、といった特徴が現れる⁵⁾。

IUPAC の細孔の分類は、細孔径の大きさにより定義づけられている。通常モデルの細孔形は円筒形が用いられる。細孔開口部の直径を D で表すと、細孔の種類には次のものがあげられる：(1) マイクロ孔 (micropore) : $D < 2 \text{ nm}$, (2) メソ孔 (mesopore) : $2 < D < 50 \text{ nm}$, (3) マクロ孔

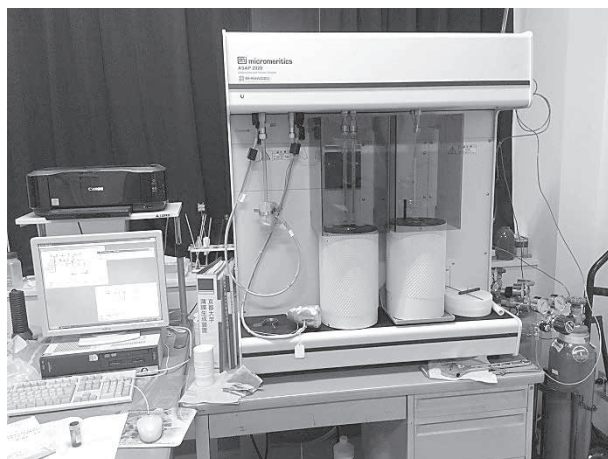


図 6 比表面積 / 細孔分布測定装置

(macropore): $50\text{ nm} < D$ 。気体ガス吸着法では約 $0.1 \sim 100\text{ nm}$ の直径の細孔を評価できる。

2.7 小角 X 線散乱 (Small-angle X-ray scattering, SAXS) 装置

図 7 に小角 X 線散乱装置を示す。X 線を試料に入射して得られる散乱角に対する X 線の強度を測定し空隙構造を調べる。試料を構成する 1 nm から 100 nm の大きさの空隙構造だけでなく、粒子構造も調べることができる。空隙や液体中の粒子の大きさ、形状、分布や表面状態の情報を非破壊的に迅速に得られる⁶⁾。

発生装置から発射した X 線をスリットで絞り、試料に X 線ビームを入射する。試料内に電子密度の揺らぎが存在すると、入射した X 線は散乱し進む方向が変化する。この散乱は、非常に弱いものであるため小さな領域 (2θ が $0 \sim 10^\circ$ 程度の範囲) で観測される。小角散乱と呼ばれるゆえんである。

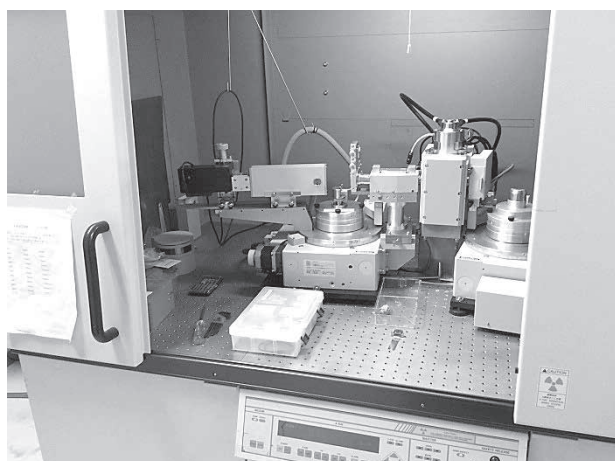


図 7 小角 X 線散乱装置



図 8 顕微ラマン分光装置

この散乱によって得られるプロファイルには、空隙や粒子についての情報が含まれている。プロファイルの解析で、空隙や粒子のサイズ、形状、そしてサイズの分布がわかるのである。

2.8 顕微ラマン分光 (Micro Raman spectroscopy) 装置

図 8 に顕微ラマン分光装置を示す。ラマン散乱の振動数を測定し、物質の組成、結晶性、配向性などの構造評価を行う。ラマン散乱とは、物質に単色光を照射する時に、入射光とは異なる振動数の光が散乱することをいう。上記の構造評価の測定が可能なのは、ラマン散乱の散乱光と入射光の振動数の差が試料の分子振動の振動数と等しいことからである。分析深さは、表層から 50 nm 程度なので、表面分析法に分類される。顕微ラマン分光装置は顕微鏡装置を備えていて、最小で直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲をピンポイントで分析することが可能である。

ラマン分光法を用いると、炭素の構造変化を敏感に検知することが可能である。そのため、炭素材料分野では材料の構造を調べる基本的な分析装置として広く用いられている。著者等は、木質炭素化物の炭素化過程および黒鉛化過程における炭素六角網面の発達挙動の解析や SiC の結晶構造の解析にこれを用いている³⁾。

2.9 X 線光電子分光分析 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS, または ESCA, Electron spectroscopy for chemical analysis) 装置

図 9 に X 線光電子分光分析装置を示す。物質の表面における化学結合状態を調べることができる。

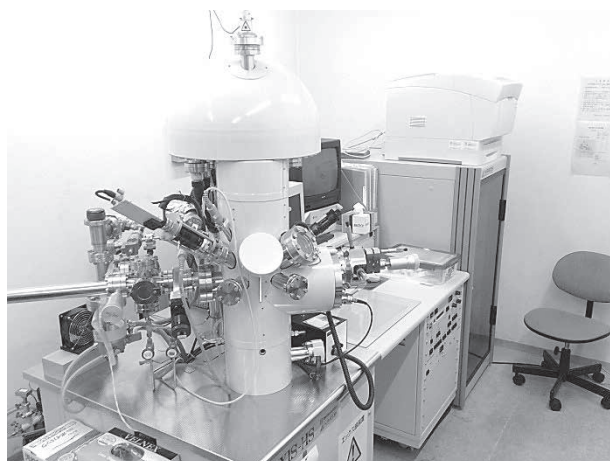


図 9 X 線光電子分光分析装置

真空中で物質に一定のエネルギーをもつ X 線を照射し、光イオン化によって放出される光電子の運動エネルギーのスペクトルを測定することにより、(1) 物質表面を構成する元素の種類、(2) 表面を構成する元素の化学状態、(3) 表面を構成する元素の存在割合、に関する情報を得ることができる分析法である。

XPS は非破壊分析法であり、測定試料が導電性か絶縁性かを問わない、Li 以上の幅広い元素の定性、および半定量分析が可能である、分析深さは約 5 nm 以下である、といった特徴がある。

XPS を用いて機能性木炭の官能基の量や状態、炭素六角網面の発達度合について幅広く測定することが重要である。これらの因子が機能性木炭の機能発現に大きな影響を及ぼすと考えられるからである。機能性木炭の炭素六角網面、含酸素官能基の構造変化、炭素の構造解析、SiC 化合物の構造解析など、XPS を幅広く利用することができる。

2.10 レーザーフラッシュ法 (Laser flash analysis) 装置

図 10 にレーザーフラッシュ法測定装置を示す。試料面をレーザー光で加熱し、試料の裏面の温度変化から熱拡散率を測定することができる。レーザー光を照射した後の試料の背面の温度上昇曲線を時間的に記録し、比熱容量および熱拡散率を求めることが可能である。熱拡散率の測定は、十分に速い応答性のある温度センサで温度上昇を記録する必要がある。このため、比熱容量の測定では、接触式温度計(通常は熱電対)を用い、熱拡散率の測定では、非接触

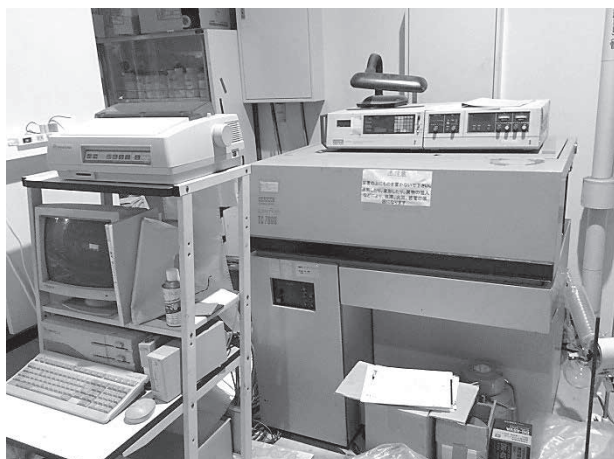


図 10 レーザーフラッシュ法装置

式の赤外線温度センサを用いる。

レーザーフラッシュ法では熱拡散率をハーフタイム法 (Parker 法) とともに対数法を使って解析する。ハーフタイム法は、試料(標準的には、直径 10 mm、厚さ 1 ~ 3 mm の小円盤)の表面に、レーザーパルス照射して、その結果生じる試料の裏面の温度上昇を高速メモリで読み取り、得られた温度応答曲線から、ハーフタイム(最高到達温度の 1/2 の温度上昇に達するまでの時間)を求め、熱拡散率を算出する解析方法である。

熱拡散率を算出する式が成り立つために必要とされる前提条件は、(1) 試料が断熱的に保持されていて、周囲との間に熱損失、熱流入がない、(2) パルス光の照射時間が、試料の裏面の温度上昇に要する時間に比べて十分に短い、(3) 照射パルス光の空間的強度分布が均一で、試料表面の光吸収も均一である、(4) 試料は均質で、試料の温度上昇区間では熱定数に変化しない、といったことがあげられる。上記の条件が成り立つように試料調製を行うことが重要である。

2.11 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析 (Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry, Py-GCMS) 装置

図 11 に熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置を示す。ごくわずかな量の試料を加熱し発生したガスを直接分析することができる。パイロライザーという熱分解装置が試料を導入する部分に取り付けられている。Py-GCMS の代表的な分析法に、シングルショット分析とダブルショット分析がある。シン



図 11 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置

グルショット分析とは自由落下方式の瞬間熱分解で、あらかじめ 600℃程度になるよう制御した熱分解炉へ自由落下で試料を導入し瞬時に試料を熱分解する。

シングルショット法では、発生した熱分解ガスをクロマトグラムで分離後、質量分析装置で分析する。簡単な操作で測定できること、結果もシンプルだという長所がある。一方、測定によって得られるパイログラムの再現性や熱分解によって生じた成分の吸着、そして高沸点成分が凝縮する、といった様々な問題がシングルショット法にはある。これらの問題点を解決するため、柘植 新らがダブルショット分析法を開発した。

ダブルショット分析法とは「試料を入れた微小カップを室温に保持した状態で、重力を利用して自由落下により小型縦型熱分解炉心に落下する」手法である⁷⁾。数 10 msec 以下の極めて早い熱分解が可能であり、100℃から 300℃程度の範囲で加熱し、その後 500℃から 800℃で瞬間的に熱分解し分析する。このダブルショット分析法を用いると、木材に元々含有されている揮発性成分と熱分解によって発生する成分とを識別して分析できる。

3. おわりに

ここに紹介した機能性木炭用の製造装置と分光・分析装置は、著者が所属する生存圏研究所において共同利用・研究を行うことが可能な装置である^{8,9)}。木炭は、多孔質で高い吸着能をもつことから、炭堆肥、土壌改良剤、住宅床下の調湿や消臭剤として利用されている。これまで解明されてこなかった木炭の材質を調べることで得られる、木炭の新しい機能の発見が、機能性木炭の用途を広げ、木質資源の循環利用さらには生存圏の環境保全に大きく貢献する。これらの実験技術を活用し、木炭の新しい利用法の開拓が進むことを切に願う。

謝辞

本稿の Abstract の英文作成にあたり、京都大学生存圏研究所の Baek Yong Choi 氏に貴重なご意見を頂きました。ここに感謝いたします。

文献

- 1) 畑俊充 (2012) 材料, 61(8), 742-747
- 2) 菊池光, 畑俊充, 今村祐嗣 (2009) 木材学会誌, 55(6), 339-345
- 3) Fujisawa M., Hata T., Bronsveld P., Castro V., Tanaka F., Kikuchi H., Furuno T., Imamura Y. (2004) Journal of the European Ceramic Society, 24(13), 3575-3580
- 4) Kakitani T., Hata T., Kajimoto T., Koyanaka H., Imamura Y. (2009) Journal of environmental management, 90(5), 1918 -1923
- 5) 中級コース「粉の測り方いろいろ」, <http://www.an.shimadzu.co.jp/powder/lecture/middle/index.htm>.
- 6) 日本化学学会 (1996) 小角散乱法, In: コロイド科学実験法 vol.IV, 東京化学同人, 東京, pp.66-93
- 7) Shin T., Hajima O., Chuichi W. (2011) Part 1 Introduction, In: Shin T., Chuichi OH. (eds) Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers, Elsevier, Amsterdam, pp.1-6
- 8) 全国・国際共同利用設備：木質材料実験棟, http://www.rish.kyoto-u.ac.jp/collaborative_research/equipment/wood_hall/
- 9) 全国・国際共同利用設備：先進素材開発解析システム (ADAM), http://www.rish.kyoto-u.ac.jp/collaborative_research/equipment/adam/

(原稿受付 2015 年 9 月 11 日, 原稿受理 2015 年 9 月 28 日)