

急速加熱法を応用した金属内包型 ウッドナノカプセルの創製

The development of nano capsule wrapped metal
from wood biomass by flash pyrolysis

(課題番号 16580134)

平成 16～17 年度科学研究費補助金基盤研究(C)

研究成果報告書



村 祐 嗣

(京都大学生存圏研究所・教授)

はしがき

地球上の生物は、森林から生物多様性確保や水源涵養などの多くの機能と恵みを得ている。全世界の森林の大半を占める人工林では、健全な森林を活力に満ちた状態で維持していくために、適度の伐採、再生産が必要不可欠である。また、化石資源に依存した社会生活の崩壊の危機に直面しており、石油を中心とした化石資源への依存体質から脱却し、森林や木材のような再生産可能な生物資源を元にした循環型社会への移行が 21 世紀の人類の課題である。植物バイオマスは、年間 2000 億トン生産され、全世界の年間エネルギー総消費量の 10 倍にあたる。特に樹木が固定する木質バイオマスは、全体の 90~95% に上り、昨今の発展途上国における爆発的な人口増加にも対応しうる豊富な資源量を誇る。

本研究では、この豊富な資源を原料とした新規炭素材料創製を目的としている。遂行するあたり、大きく分けて以下の 3 つのテーマに取り組んだ。

①木材の成分不均一性に由来する炭素構造の解析

炭素材料は、炭素六角網面と呼ばれる多環芳香族のシート状構造を基本構成単位とする。炭素材料の物性は、炭素六角網面の集合様式である炭素構造によって決定される。原料の元素組成および分子構造は、炭素構造に大きく影響を及ぼす。ピッチや石炭を原料とする易黒鉛化材料では、炭素六角網面の選択的配向が生じている一方、木材を原料とする難黒鉛化材料では、炭素六角網面の配向性の乏しい乱層構造からなる。後者では、原料の種類によって様々な形態の乱層構造炭素が形成される。それゆえ、均一性に優れた易黒鉛化材料に比べ、可変に富み、ナノオーダー空隙を生じやすい。また、原料ごとの炭素構造を知ることが、材料特性を理解する上で非常に重要である。

木材は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの三つの構成成分からなる。それらは細胞壁内において不均一な分子構造および分布をもち、木質炭素化物の炭素構造の形成に大きな影響を及ぼすと考えられる。しかしながら、木材の細胞壁と木質炭素化物中に形成される炭素構造との間の関係は完全には明らかにされていない。そこで、本研究では、木質炭素化物の細胞壁断面に形成される炭素構造を超薄切片/透過型電子顕微鏡 (TEM) 法により直接観察することで、木材の細胞壁組織と木質炭素化物の炭素構造との関係を明らかにした。

②急速加熱法を用いた新規ポラス炭素材料の創製

近年、木質バイオマス資源を高効率なエネルギー資源とするため、高速昇温

による急速加熱法が考案された。急速熱分解法によって生産された揮発物由来の燃料油やガスは、効率よいエネルギー資源として注目され、多くの研究者によって精力的な研究が盛んに行われている。しかし、その一方で、揮発せずに炉内に残された炭素化物は、エネルギー変換しにくい残渣つまり不要物として扱われ、その微細構造や物理特性に関する詳細な研究は行われていない。

著者らは、今までに、急速熱分解法(flash pyrolysis)を用いて調製した木質炭素化物には、原料である木材由来の形状や細胞構造が残存しないことを確認した。これまでの研究から、昇温速度が速いほど木材が熱分解しやすいことが報告されている。この熱分解反応を利用して、木材から液体燃料を合成するためには $10\sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ (this domain was defined as flash pyrolysis) の昇温速度が用いられ、木材のガス化のためには $1000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ (fast pyrolysis) 以上の昇温速度が用いられる。本研究では、 $100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下の昇温速度において木材の炭素化を試みた。その結果、得られるポーラスカーボンに、三次元ネットワーク構造を実現するための合成条件や昇温速度と多孔質構造の関係が明らかになった。具体的には、ポーラスカーボンの平均細孔直径、空隙率、テクスチャーの制御が可能になった。さらに、使用する反応容器の形状に応じて成型することも可能とした。これらのことから、木材が元来有する形状や細胞構造に依存しないポーラス木質カーボンの合成が可能となった。

③炭素構造の高結晶化

炭素構造の高結晶化については、高結晶化が見込まれる急速加熱法および、結晶構造形成の触媒となる Fe の添加を併用することで、その相互作用による高結晶化について検討した。触媒を少量添加した場合、急速加熱法では、通常の低速加熱法に比べ、急速熱分解法の方が 10 分の 1 程度の添加量で同等の触媒効果が得られることが示された。しかし、触媒を多量に投入すると、急速加熱法と通常の低速加熱法との炭素構造の違いは見られなくなった。触媒として入れた酸化鉄の結晶構造変化の温度域と木材の熱分解の温度域がほぼ同じことから、触媒が多量に存在することで、触媒の結晶構造変化に熱エネルギーが使われ、系全体の昇温速度の急速化が妨げられたのが原因であると考えられる。このことから、別の触媒等の検討が必要である事が確認された。

以上 3 テーマより、①木材を原料とした炭素材料創製の基礎の確立、②急速加熱法を応用した新規木質炭素材料の調製手法の確立、③結晶構造形成の触媒と急速加熱法の相互作用の検討を行った。本研究期間では、最終目標である金属内包型ナノカプセル、さらには、炭素構造の制御には至らなかったが、得られたものと確信する。

研究の遂行には、分担者だけでなく大学院生をはじめとする多くの研究協力者の協力を頂いた。これらの方々に厚く御礼申し上げる。

研究組織

研究代表者：今村祐嗣（京都大学・生存圏研究所・教授）

研究分担者：畑 俊充（京都大学・生存圏研究所・講師）

杉山淳司（京都大学・生存圏研究所・教授）

田中文男（京都大学・生存圏研究所・助教授）

菊池 光（エス・エス・アロイ（株）開発研究員）

研究協力者：石丸謙吾（元京都大学・木質科学研究所・大学院生、現大和ハウス（株））

黒崎文雄（京都大学・生存圏研究所・大学院生）

研究経費

金額単位：千円

	直接経費	間接経費	合計
平成 16 年度	2,400	0	2,400
平成 17 年度	700	0	700
総計	3,100	0	3,100

研究発表

(1) 学会誌等

F. Kurosaki, K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsveld, R. Kobayashi, and Y. Imamura: Microstructure of Wood Charcoal Prepared by Flash Pyrolysis, **CARBON**, **41**(15), 3057-3062(2003)

K.Ishimaru, T.Hata, P.Bronsveld, Y.Imamura. Spectroscopic Analysis of Carbonization Behavior of Wood, Cellulose, and Lignin. J.Materials Sci. in printing.

K.Ishimaru, T.Hata, P.Bronsveld, Y.Imamura. Microstructural Study of Carbonized Wood after Cell Wall Sectioning. J.Materials Sci. accepted.

(2) 口頭発表

F.Kurosaki, K. Ishimaru, H. Hata, J. Sugiyama and Y. Imamura.

Effect of Pre-Heating and Flash-Heating on Microstructure of Carbonized Cellulose, 6th International Wood Science Symposium, Indonesia, 2005

黒崎文雄、石丸謙吾、畑 俊充、菊池 光、今村祐嗣
急速加熱法で調製した木質炭素化物の形成機構、第 54 回木材学会年次大会、2004 年

石丸謙吾、畑 俊充、今村祐嗣
木質炭素化物の細胞壁断面の TEM 観察、第 52 期日本材料学会講演会、2005 年

黒崎文雄、畑 俊充、今村祐嗣
急速加熱法による触媒黒鉛化 (Fe_2O_3)、第 3 回木質炭化学会研究発表会、2005 年

(3) ポスター発表

F. Kurosaki, K. Ishimaru, H. Hata, P. Bronsveld and Y. Imamura.
Formation mechanism of wood charcoal prepared by flash heating, 5th International Wood Science Symposium, Kyoto, 2004

F. Kurosaki, K. Ishimaru, H. Hata, P. Bronsveld and Y. Imamura.
The formation mechanism of wood charcoal prepared by flash heating, International Symposium on Nano Carbon, Nagano, 2004

黒崎文雄、石丸謙吾、畑 俊充、菊池 光、今村祐嗣
急速加熱法で調整した木質炭素化物の熱・電気特性評価、第 54 回木材学会年次大会、2004 年

目 次

本研究では、この豊富な資源を原料とした新規炭素材料創製を目的としている。遂行するあたり、大きく分けて以下の3つのテーマに取り組んだ。

①木材の成分不均一性に由来する炭素構造の解析

炭素材料は、炭素六角網面と呼ばれる多環芳香族のシート状構造を基本構造

(1) 概 要	1
---------	---

として知られる。原料の元素組成および分子構造は、炭素構造に大きく影響を及ぼす。ピッチや石炭を原料とする容易結晶化材料では、炭素六角網面の規則性

配向が生じている一方、木材を原料とする難結晶化材料では、炭素六角網面

(2) 木材の成分不均一性に由来する炭素構造の解析	3
---------------------------	---

の乱層構造が形成される。それゆえ、均一性に優れた容易結晶化材料とは比べ可変に富み、ナノスケール空間を生じやすい。また、原料ごとの炭素構造を知

(3) 急速加熱法を用いた新規ポーラス炭素材料の創製	13
----------------------------	----

ることは、材料特性を理解する上で非常に重要である。②急速加熱法を用いた新規ポーラス炭素材料の創製

(4) 炭素構造の高結晶化	25
---------------	----

それは細胞壁内における不均一な分子構造および分岐をもち、木質炭素化物の炭素構造の形成に大きな影響を及ぼすと考えられる。もしながら、木材の細胞壁と木質炭素化物中に形成される炭素構造との間の関係は完全には明らか

にない。③炭素構造の高結晶化

②急速加熱法を用いた新規ポーラス炭素材料の創製

近年、木質がバイオマス資源を効率的なエネルギー資源とするため、急速加熱による急速加熱法が考案された。急速熱分解によって生成された揮発性物質の燃料値やガスは、効果よいエネルギー資源として注目され、多くの研究によって精力的な研究が盛んに行われている。しかし、その一方で、揮発性物質

が内に残された炭素化物は、エネルギー変換しにくい残渣つまり不燃物として残われ、その微細構造や物理特性に関する詳細な研究は行われていない。

著者は、今までは、急速熱分解法(rapid pyrolysis)を用いて調製した木質炭素化物には、原料である木材由来の形状や細胞構造が残存しないことを確認した。これまでの研究から、急速加熱が進行ほど木材が熱分解しやすいことが報告されている。この熱分解反応を利用して、木材から液体燃料を合成する

(1) 概 要

本研究では、この豊富な資源を原料とした新規炭素材料創製を目的としている。遂行するあたり、大きく分けて以下の3つのテーマに取り組んだ。

①木材の成分不均一性に由来する炭素構造の解析

炭素材料は、炭素六角網面と呼ばれる多環芳香族のシート状構造を基本構成単位とする。炭素材料の物性は、炭素六角網面の集合様式である炭素構造によって決定される。原料の元素組成および分子構造は、炭素構造に大きく影響を及ぼす。ピッチや石炭を原料とする易黒鉛化材料では、炭素六角網面の選択的配向が生じている一方、木材を原料とする難黒鉛化材料では、炭素六角網面の配向性の乏しい乱層構造からなる。後者では、原料の種類によって様々な形態の乱層構造炭素が形成される。それゆえ、均一性に優れた易黒鉛化材料に比べ、可変に富み、ナノオーダー空隙を生じやすい。また、原料ごとの炭素構造を知ることが、材料特性を理解する上で非常に重要である。

木材は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの三つの構成成分からなる。それらは細胞壁内において不均一な分子構造および分布をもち、木質炭素化物の炭素構造の形成に大きな影響を及ぼすと考えられる。しかしながら、木材の細胞壁と木質炭素化物中に形成される炭素構造との間の関係は完全には明らかにされていない。そこで、本研究では、木質炭素化物の細胞壁断面に形成される炭素構造を超薄切片/透過型電子顕微鏡 (TEM) 法により直接観察することで、木材の細胞壁組織と木質炭素化物の炭素構造との関係を明らかにした。

②急速加熱法を用いた新規ポーラス炭素材料の創製

近年、木質バイオマス資源を高効率なエネルギー資源とするため、高速昇温による急速加熱法が考案された。急速熱分解法によって生産された揮発物由来の燃料油やガスは、効率よいエネルギー資源として注目され、多くの研究者によって精力的な研究が盛んに行われている。しかし、その一方で、揮発せずに炉内に残された炭素化物は、エネルギー変換しにくい残渣つまり不要物として扱われ、その微細構造や物理特性に関する詳細な研究は行われていない。

著者らは、今までに、急速熱分解法 (flash pyrolysis) を用いて調製した木質炭素化物には、原料である木材由来の形状や細胞構造が残存しないことを確認した。これまでの研究から、昇温速度が速いほど木材が熱分解しやすいことが報告されている。この熱分解反応を利用して、木材から液体燃料を合成する

ためには 10~1000℃/sec (this domain was defined as flash pyrolysis)の昇温速度が用いられ、木材のガス化のためには 1000℃/sec(fast pyrolysis)以上の昇温速度が用いられる。本研究では、100℃/sec 以下の昇温速度において木材の炭素化を試みた。その結果、得られるポーラスカーボンに、三次元ネットワーク構造を実現するための合成条件や昇温速度と多孔質構造の関係が明らかになった。具体的には、ポーラスカーボンの平均細孔直径、空隙率、テクスチャーの制御が可能になった。さらに、使用する反応容器の形状に応じて成型することも可能とした。これらのことから、木材が元来有する形状や細胞構造に依存しないポーラス木質カーボンの合成が可能となった。

③炭素構造の高結晶化

炭素構造の高結晶化については、高結晶化が見込まれる急速加熱法および、結晶構造形成の触媒となる Fe の添加を併用することで、その相互作用による高結晶化について検討した。触媒を少量添加した場合、急速加熱法では、通常の低速加熱法に比べ、急速熱分解法の方が 10 分の 1 程度の添加量で同等の触媒効果が得られることが示された。しかし、触媒を多量に投入すると、急速加熱法と通常の低速加熱法との炭素構造の違いは見られなくなった。触媒として入れた酸化鉄の結晶構造変化の温度域と木材の熱分解の温度域がほぼ同じことから、触媒が多量に存在することで、触媒の結晶構造変化に熱エネルギーが使われ、系全体の昇温速度の急速化が妨げられたのが原因であると考えられる。このことから、別の触媒等の検討が必要である事が確認された。

以上 3 テーマより、①木材を原料とした炭素材料創製の基礎の確立、②急速加熱法を応用した新規木質炭素材料の調製手法の確立、③結晶構造形成の触媒と急速加熱法の相互作用の検討を行った。本研究期間では、最終目標である金属内包型ナノカプセル、さらには、炭素構造の制御には至らなかったが、得られたものと確信する。

(2) 木材の成分不均一性に由来する炭素構造の解析

炭素材料は、炭素六角網面と呼ばれる多環芳香族のシート状構造を基本構成単位として有する。炭素材料の物性は、炭素六角網面の集合様式である炭素構造によって決定される。原料の元素組成および分子構造は、炭素構造に大きく影響を及ぼす。ピッチや石炭を原料とする易黒鉛化材料では、炭素六角網面の選択的配向が生じている一方、木材を原料とする難黒鉛化材料では、炭素六角網面の配向性の乏しい乱層構造からなる。後者では、原料の種類によって様々な形態の乱層構造炭素が形成される。それゆえ、均一性に優れた易黒鉛化材料に比べ、可変に富み、ナノオーダー空隙を生じやすい。また、原料ごとの炭素構造を知ることが、材料特性を理解する上で非常に重要である。

木質炭素化物の原料である木材は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの三つの構成成分から成る混合物である。セルロース、ヘミセルロース、リグニンについては、それぞれ単独で炭素化した場合、同条件であっても、異なる炭素構造を有することがすでに報告されている。このため、セルロース、ヘミセルロース、リグニンは細胞壁内において不均一な分子構造および分布を持つことから、現在に至るまで、他の化石資源由来の炭素化物に比べて、炭素構造が不均一であると考えられてきた。しかしながら、実際のところ、木材の細胞壁と木質炭素化物中に形成される炭素構造との間の関係は完全には明らかにされていない。そこで、本研究では、平成13~15年度にかけて、科学研究補助金（基盤研究（B）（2））を元を実施した「木炭における空隙構造形成の機構」[課題番号：134600078]の研究を通して得た結果および実験手法をもとに、木質炭素化物の細胞壁断面に形成される炭素構造を超薄切片/透過型電子顕微鏡（TEM）法により直接観察することで、木材の細胞壁組織と木質炭素化物の炭素構造との関係を明らかにした。

その結果、不均一な分子構造および分布を持つ細胞壁内において、炭素構造の発達度合いはムラがなく、炭素六角網面の配向性の乏しい乱層構造が均一に分布していることが確認できた。この原因については、いまだ不明な点もあり、なお一層の検討が必要である。

木材は、炭素材料分野において、盲目的に不均一あるいは不純な原料として捕らえられ、高度な炭素材料としての利用用途が制限されてきた。木質炭素化物がナノスケールオーダーにおいて均一な炭素構造を有することは、資源量が豊富な木質バイオマス由来を炭素材料の原料として後押しする貴重な結果であるといえる。

木質炭素化物の細胞壁断面の TEM 観察

京大生存研 ○石丸謙吾, 畑 俊充, 今村祐嗣

1 はじめに

炭素材料は、炭素六角網面と呼ばれる多環芳香族のシート状構造を基本構成単位とする。炭素材料の物性は、炭素六角網面の集合様式である炭素構造によって決定される。原料の元素組成および分子構造は、炭素構造に大きく影響を及ぼす。ピッチや石炭を原料とする易黒鉛化材料では、炭素六角網面の選択的配向が生じている一方、木材を原料とする難黒鉛化材料では、炭素六角網面の配向性の乏しい乱層構造からなる。後者では、原料の種類によって様々な形態の乱層構造炭素が形成される。それゆえ、原料ごとの炭素構造を知ることは、材料特性を理解する上で非常に重要である。

木材は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの三つの構成成分からなる。それらは細胞壁内において不均一な分子構造および分布をもち、木質炭素化物の炭素構造の形成に大きな影響を及ぼすと考えられる。しかしながら、木材の細胞壁と木質炭素化物中に形成される炭素構造との間の関係は完全には明らかにされていない。本研究では、木質炭素化物の細胞壁断面に形成される炭素構造を超薄切片/透過型電子顕微鏡 (TEM) 法により直接観察することで、木材の細胞壁組織と木質炭素化物の炭素構造との関係を明らかにすることを目的とした。

2 実験

2・1 原料および炭素化

50年生のスギ辺材のブロック (L: 30×R: 15×T: 15mm) を原料に用いた。試料を 105℃ のオーブンで 24 時間乾燥した後、実験室規模の電気炉で炭素化を行った。炭素化条件は、熱処理温度 700℃、昇温速度 4℃/min、保持時間 1hr、窒素ガス雰囲気とした。あらかじめ炭素化した試料を、パルス通電加熱装置 (SS アロイ製プラズマン) を用いて高温加熱処理を行った。その時の炭素化条件は、HTT1200、1400、1600、1800℃、昇温速度 15℃/min、無加圧、真空下であった。

2・2 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて炭素化物の形態変化を検討した。炭素化物を磨砕した後に、TEM によって炭素六角網面の発達度合と配向性を検討した。700 および 1800℃ 試料は樹脂で包埋した後に、ウルトラミクロトームで繊維方向に沿って厚さ 50nm にカットし、TEM によって細胞壁断面の炭素構造を観察した。

2・3 ラマン分光法分析

細胞壁上の任意の部位の炭素構造のキャラクタリゼーションのために顕微ラマン分光法を用いた。514.5nm の Ar⁺ レーザーが用いられ、レーザー径は 1μm とした。

3 結果と考察

Fig. 1 は、700℃での炭素化前後のスギ試料の縦断面の SEM 像を示す。炭素化前の試料 (Fig. 1a) では、隣り合った仮導管の壁が細胞間層を挟んで、それぞれ明瞭に観察された。一方、炭素化後の試料 (Fig. 1b) では、個々の細胞の形態は保たれているものの、細胞間層が消失し、隣り合った仮導管の壁が一体化した構造となっていた。

Fig. 2 は、700℃と 1800℃で炭素化した試料の細胞壁の縦断面における低倍率 TEM 像を示す。いずれの試料においても、細胞壁の断面部において、炭素組織は一樣であり、木材細胞壁中の壁層構造に起因するようなナノメートルオーダーでの不均一な微細構造は観察されなかった。

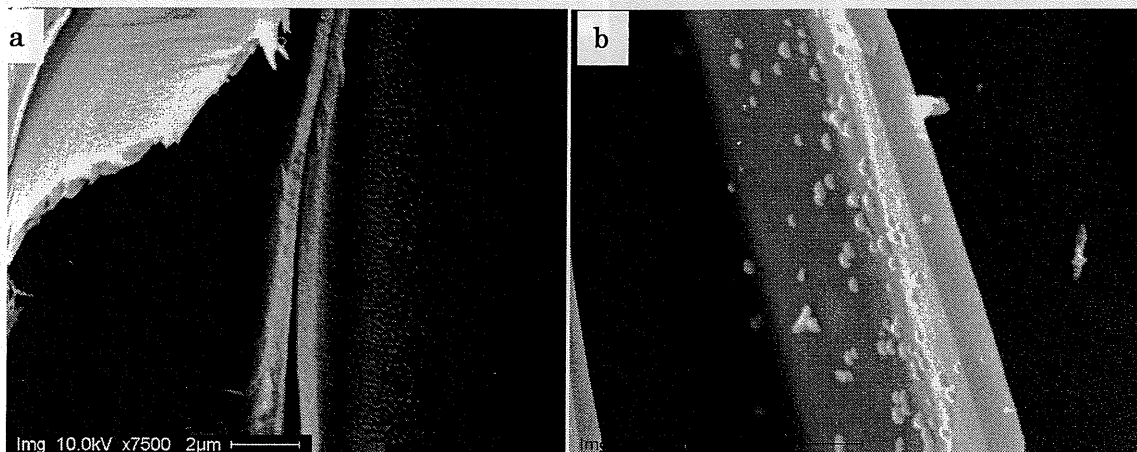


Fig.1 SEM images of cell walls for before (a) and after (b) carbonization.

Fig. 3 は、700℃と 1800℃で炭素化した試料の細胞壁縦断面における高倍率 TEM 像を示す。700℃の試料では、1nm 程度の大きさの炭素六角網面が無秩序に配列した低温熱処理炭素化物に特徴的な乱層構造であった。一方、1800℃の試料では、5～8nm 程度の大きさのリボン状の炭素六角網面が、複雑に絡み合っていた。このように、炭素六角網面は、700～1800℃の HTT 域で著しく発達するものの、細胞壁内部において炭素六角網面は均一に配向していた。

1800℃の試料では、細胞壁の内表面の表層部分において、炭素六角網面が選択的に配向した部分が観察された。顕微ラマン分光法によるピンポイント的な分析においても、細胞壁の内表面の表層部の方が木口断面部よりも炭素六角網面が発達していることを確認した。これらのことから、パルス通電加熱された高温熱処理木質炭素化物は、細胞壁の内部と表層部とで異なる炭素構造が形成されることが明らかになった。

2500℃以上の HTT で処理された木質炭素化物では、木材の構成成分に起因しない、不均一黒鉛化が生じる。TEM 観察の結果、炭素後の細胞壁内部は均一な乱層構造として観察されたことから、木材の構成成分の不均一性によって細胞壁内部で局部的に黒鉛構造が発達するとは考えにくい。細胞壁の内表面の表層部における高配向性積層構造の形成については、試験体の熱処理中に発生した炭素蒸気が細胞壁の内表面の表層部に蒸着することによって形成する外的要因である可能性が高い。

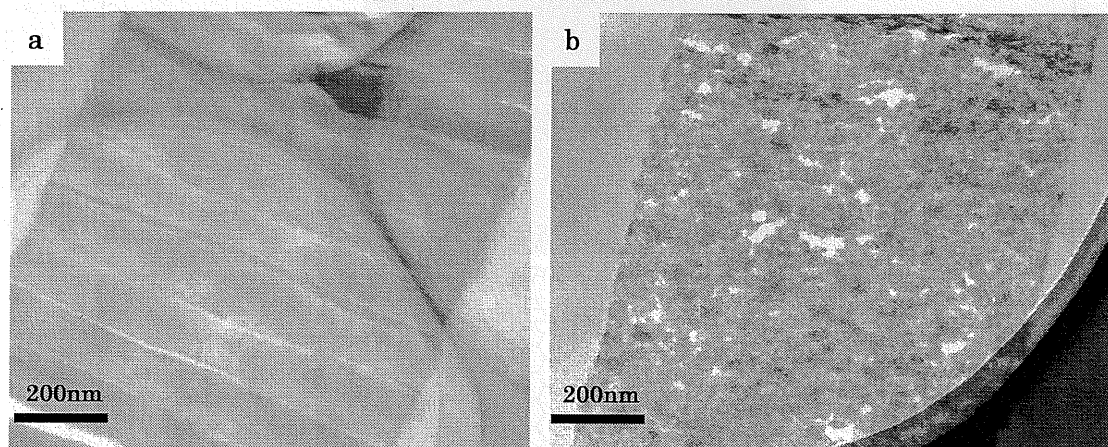


Fig.2 Low magnification TEM images of cell wall for wood carbonized at 700℃ (a) and 1800℃ (b).

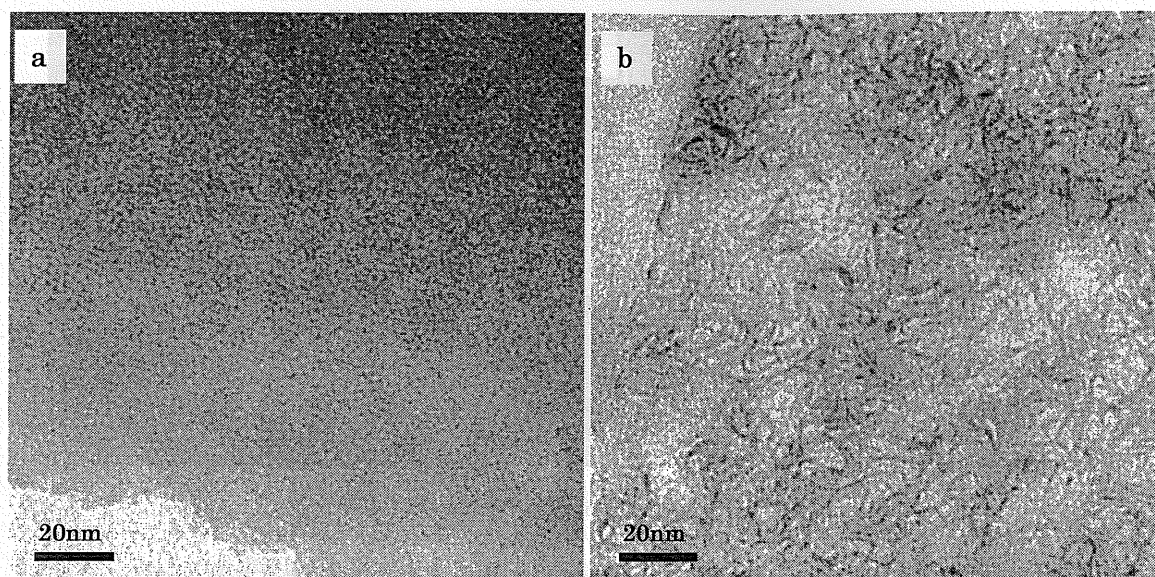
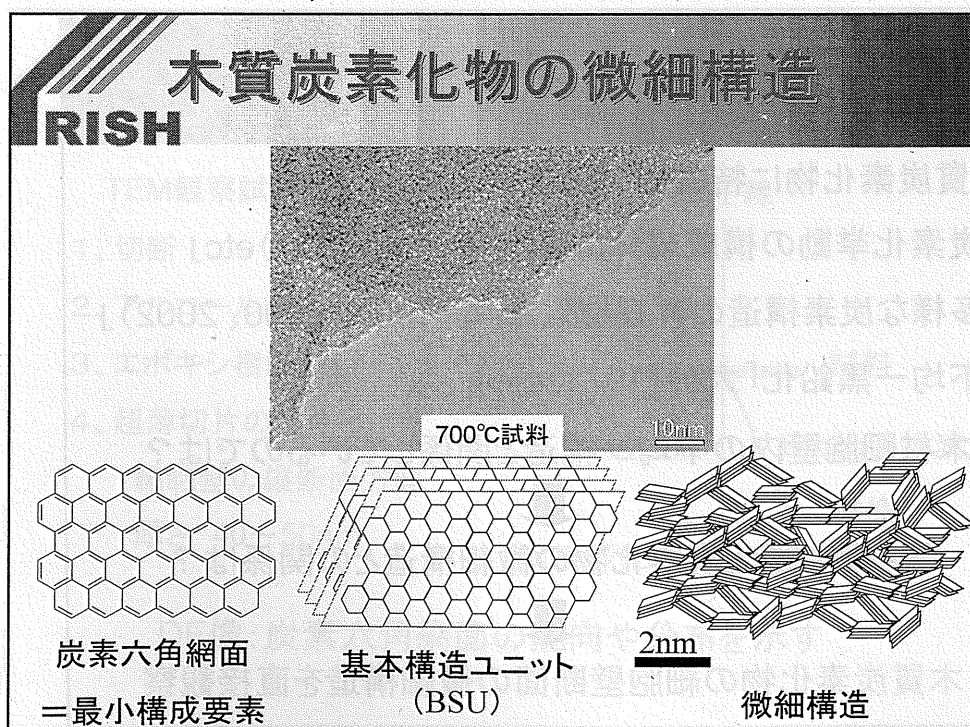


Fig.3 High magnification TEM images of cell wall for wood carbonized at 700°C (a) and 1800°C (b).

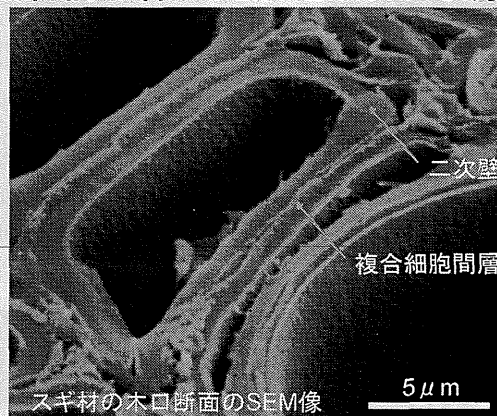


RISH

木材の細胞壁構造

炭素化物の微細構造の形成に影響を及ぼす因子

→有機物前駆体の元素組成および分子構造



ミクロフィブリル:
密かつ配列

ミクロフィブリル:疎
リグニン濃度:高

細胞壁の内部:壁層構成と化学成分分布の存在

RISH

目的

木質炭素化物に特徴的な現象

炭素化挙動の構成成分依存性「Byrne(1997)etc」

多様な炭素構造の存在「畑、石丸(1998、2000、2002)」

不均一黒鉛化「大谷(1971)etc」

→木材細胞壁内の不均一構造と関係しているのでは？



細胞壁構造と炭素化物の微細構造との関係は？



木質炭素化物の細胞壁断面の微細構造を直接観察

RISH

実験

原料: スギ辺材ブロック

炭素化条件

熱処理温度 (700°C)

「木材→700、1000°C」

昇温速度 4°C/min、反応時間 60min、窒素ガス雰囲気下

熱処理温度 (1800°C)

「木材→予備炭素化(700°C)→1800°C」

昇温速度 15°C/min、反応時間 30min、真空下

観察および分析

透過型電子顕微鏡(TEM) 加速電圧100kV

顕微ラマン分光法

RISH

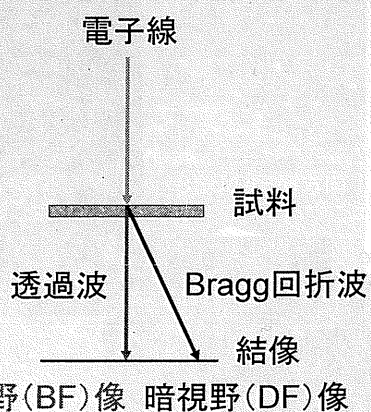
TEM観察

TEM観察試料の調製

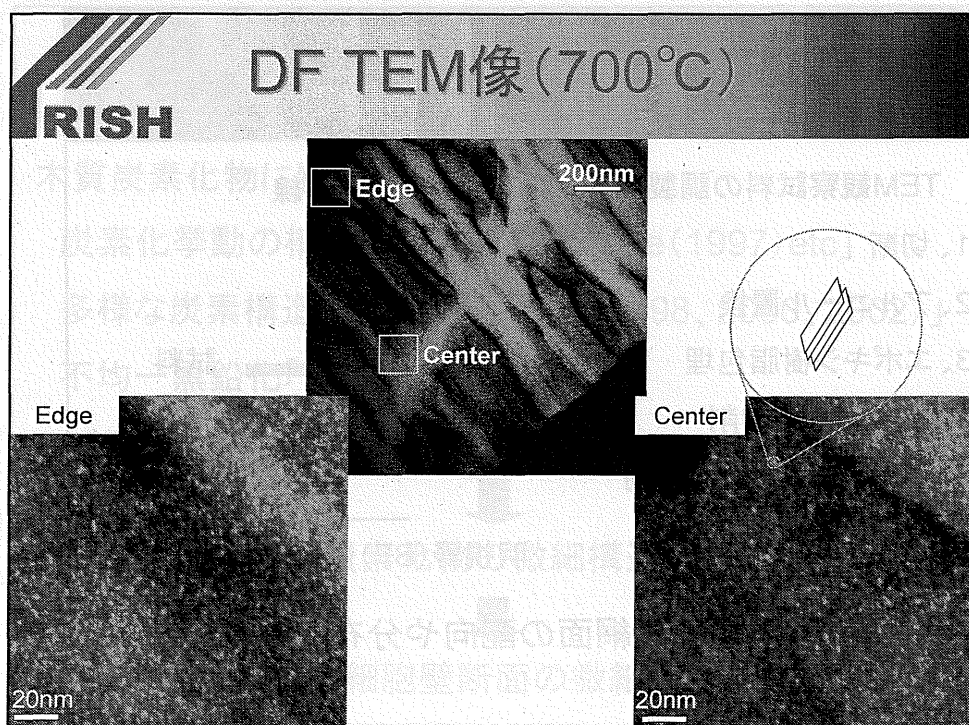
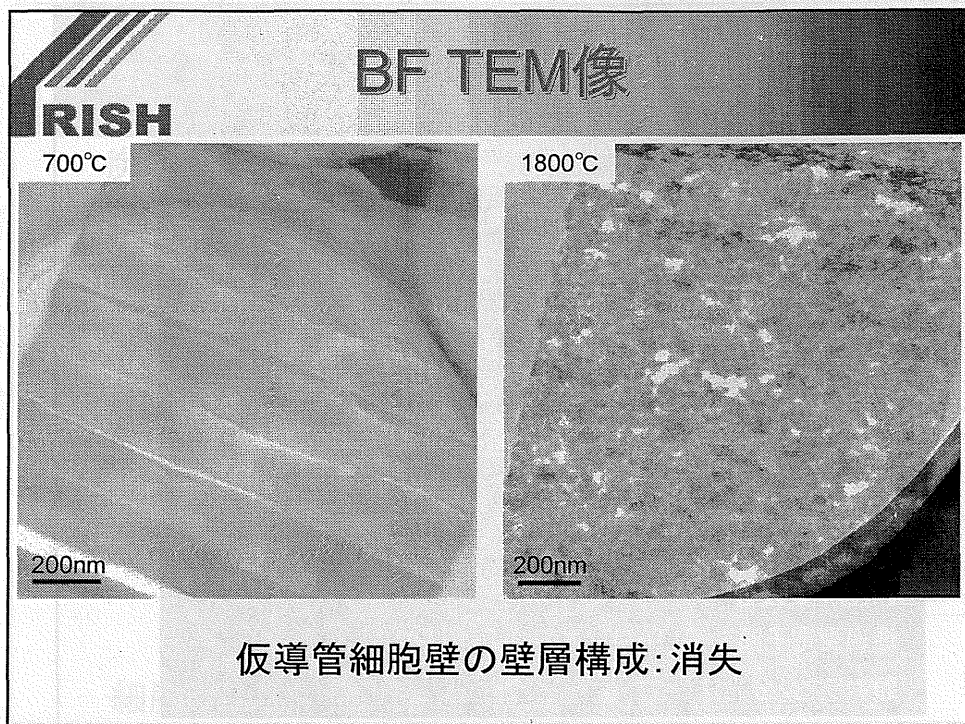
- 1、切断
- 2、アルコール置換
- 3、エポキシ樹脂包埋
- 4、超薄切片の切削

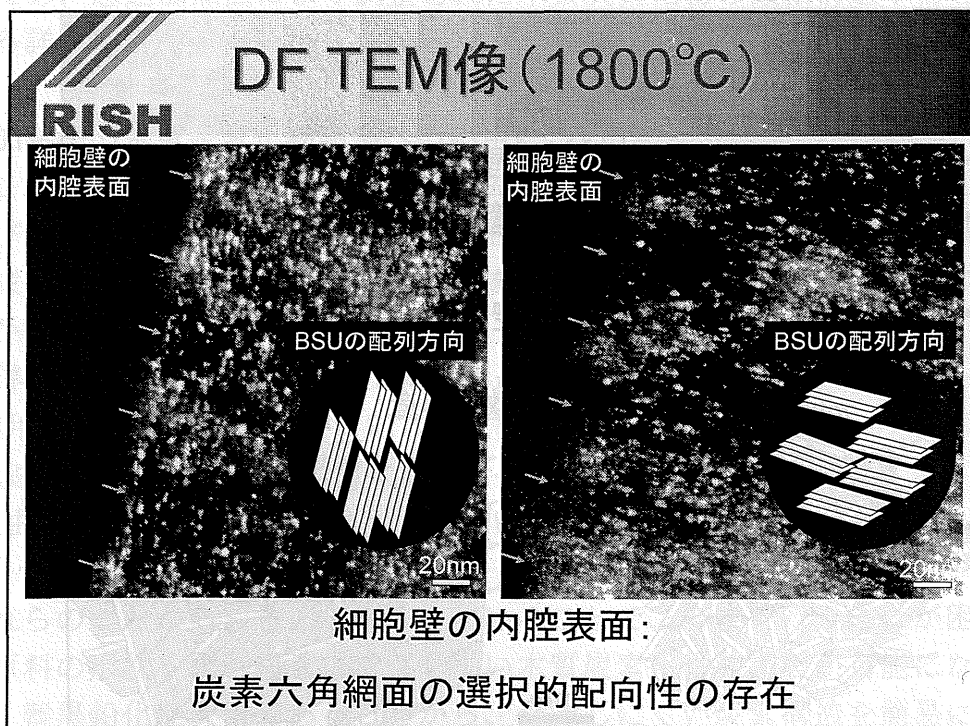
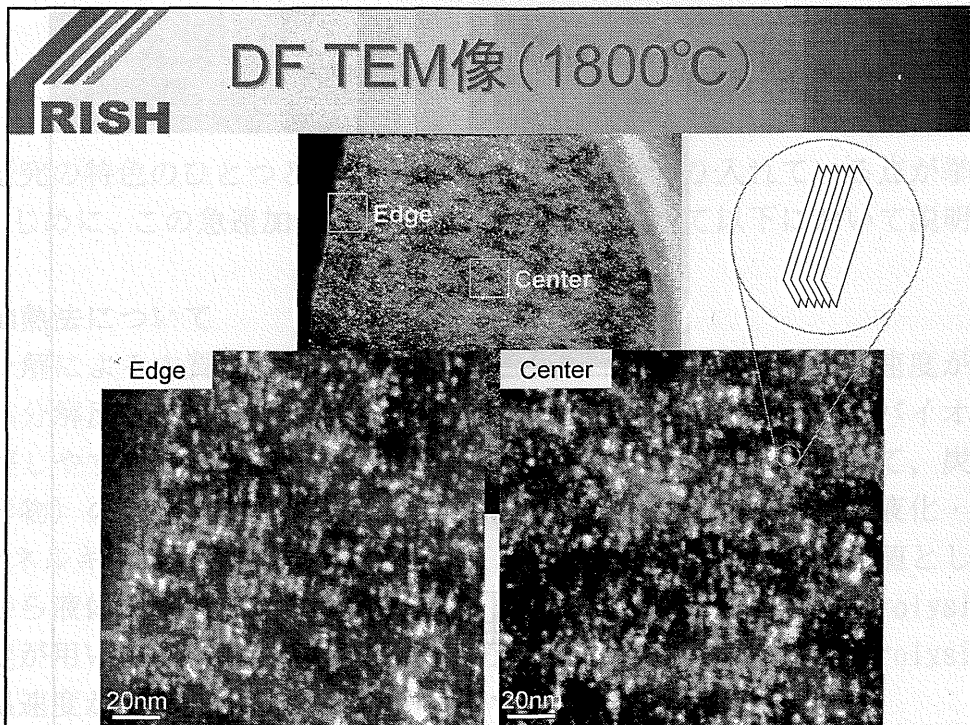
細胞壁の縦断面方向

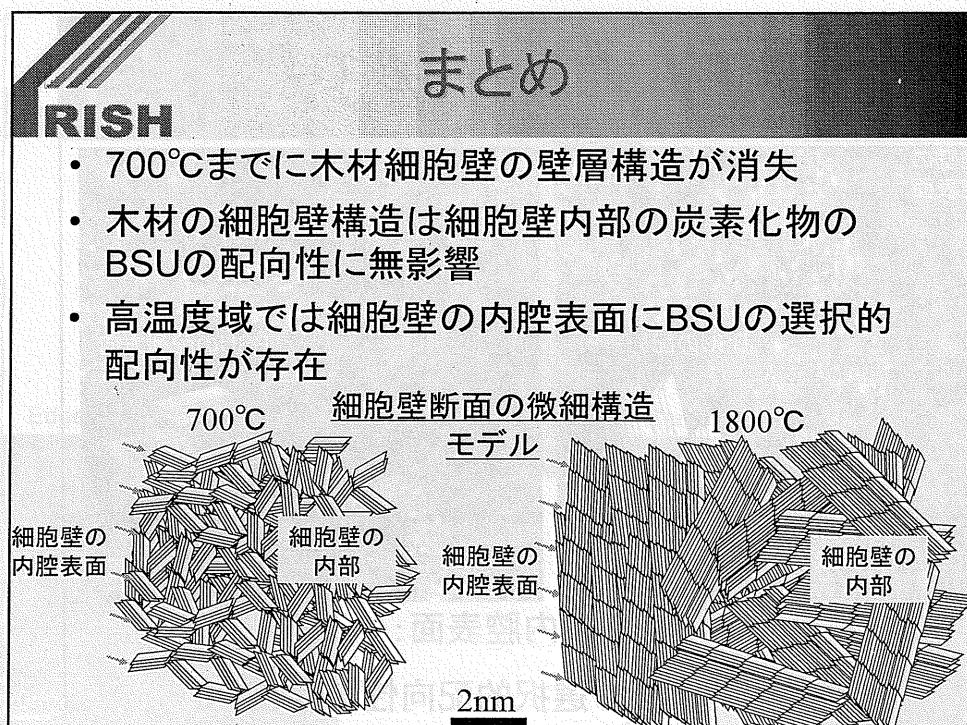
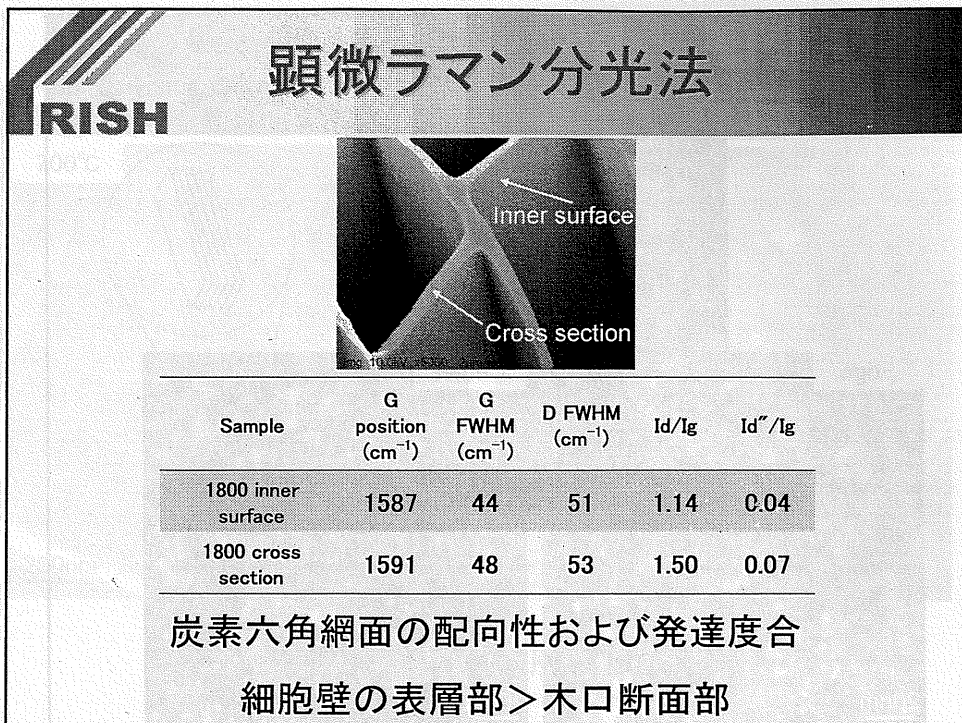
厚さ 40~50nm



DF像: 炭素六角網面の配向や分布を示す







(3) 急速加熱法を用いた新規ポーラス炭素材料の創製

本研究の特色のひとつとして、「急速加熱法」を取り入れている点が挙げられる。はじめに、この急速加熱法およびその応用について以下において説明する。

急速加熱法について

熱分解による木質バイオマスの炭素化において、調整時の昇温速度が速いほど、熱分解反応時の縮合反応が抑制されるため、結果として木質バイオマスが熱分解しやすいことが報告されている。この熱分解反応を利用して、炭素化物（固形物）の形成を抑制することで、木質バイオマスを効率的に液化・ガス化し、エネルギー変換する試みが行われてきた。昇温速度の具体的な値としては、木材から液体燃料を合成するためには $10\sim1000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ (flash pyrolysis) の昇温速度が用いられ、木材のガス化のためには $1000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ (fast pyrolysis) 以上の昇温速度が用いられる。

上述の通り、昇温速度の値が大きいほど、揮発成分が多くなり、炭素化物の収率が著しく低下することから、炭素化物（固形物）を調製する場合には、 $1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下の昇温速度で調製することが、実験的にも工業的にも一般的である。このため、急速加熱法により調整された木質炭素化物の微細構造や物理特性に関する詳細な研究は行われていない。

急速加熱法の木質炭素化物調整への応用について

そこで、著者らは、X線光電子分光法 (XPS)、透過電子顕微鏡 (TEM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ で調製した木質炭素化物の炭素構造について分析を行った。その結果、以下に示す特徴が明らかとなった。

- ・ 原料である木材由来の形状や細胞構造が残存しない
- ・ 使用する反応容器の形状に応じて成型することが可能
- ・ 低速度で調整した木質炭素化物に比べて炭素構造が発達した
- ・ 歪曲した炭素構造の積層体が多数観察された

これらのことから、急速加熱法を用いることで、今まで行うことが困難であった原料の形状や細胞構造に依存しない木質炭素化物の調製が可能になった。また、難黒鉛化性炭素であることから、発達しにくい炭素構造を簡易に発達させ得ることが明らかになった。

Effect of pre-heating and flash-heating on microstructures of carbonized cellulose

Fumio Kurosaki, Kengo Ishimaru, Toshimitsu Hata, Junji Sugiyama and Yuji Imamura

Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University

[Introduction] Carbonized wood prepared by flash-heating showed the different kinds of microstructures with the conventionally heated sample. The original wood-cell structure disappeared after flash-heating and showed the melting features, while in the conventional slow-heating samples, the carbonized wood remained the intact wood cell structure. When pre-heating treatment was conducted before flash-heating, wood-cell structure was not observed under pre-heating temperature (pre-HHT) below 250 °C, while, the original structure remained at and above 300 °C. Cellulose, one of the main components of wood, was decomposed at about 250 °C. In this study, the effect of pre-heating treatment on the microstructure of carbonized cellulose was studied in order to clarify the formation mechanism of the microstructure of wood carbonized by flash-heating.

[Experimental] Cellulose powder (Avicell, PH-101, AsahKasei) was pre-heated at the target temperatures of 110, 260, 270, 280, 290, 300 °C for 1hr raising at 10 °C/min under Nitrogen gas of the flow-rate of 50 ml/min. 5 mg of the sample was put in a stainless steel cup, and heated by a pyrolyzer (PY-2020D; Frontier Lab). After the furnace temperature was raised to 800 °C and the temperature condition was stabilized, the sample was dropped into the furnace and kept at 800 °C for 1 hr in a Helium gas atmosphere at flow rate of 50 ml/min. The functional groups of pre-heated samples were analyzed by FT-IR spectrometer equipped with ATR attachment, and the microstructure of heated samples was observed under SEM.

[Results and Discussions] After flash-heating, the following phenomena were observed by the different pre-HTTs. Below 270 °C, most of the sample vaporized, but at 280 °C, the outer surfaces showed the melting features and the particles fused with each other. At 290 °C, fibrous particles connecting with the smooth surfaces were remained, however, above 300 °C of pre-HTT, the original microstructure of cellulose was unchanged.

Before flash heating, all the samples maintained the normal microstructure of cellulose. With an increase of pre-HTTs, the peak areas of C=C and C=O in the pre-heated samples increased, and those of C-H, O-H and C-O peaks decreased.

These results indicated that the stable structure was formed by pre-heating and affected the microstructure of carbonized cellulose by flash-heating.

[References]

F. Kurosaki, K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsveld, E. Kobayashi and Y. Imamura: Carbon 41, Elsevier, Oxford, England, 2003, 3057-3062.



PERGAMON

Carbon 41 (2003) 3057–3062

CARBON

Microstructure of wood charcoal prepared by flash heating

Fumio Kurosaki^{a,*}, Kengo Ishimaru^a, Toshimitsu Hata^a, Paul Bronsveld^b,
Emiko Kobayashi^c, Yuji Imamura^a

^aWood Research Institute, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

^bDepartment of Applied Physics, Materials Science Center, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands

^cDepartment of Chemical and Biological Sciences, Faculty of Sciences, Japan Women's University, Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8681, Japan

Received 27 June 2003; accepted 9 September 2003

Abstract

Carbonized wood prepared by flash heating at 800 °C for 1 h shows a different microstructure and surface chemical structure than char formed after slow heating at 4 °C/min to 800 °C for 1 h. Flash heating produces pores that are surrounded by aggregates of carbon structures 25 to 100 nm in cross section. The carbon structures are built up of clearly visible graphene layers that are often curved and overlap each other in a disordered manner. The layers consist of a considerable number of oxygen-containing functional groups. The results suggest that the formation mechanism of the microstructure in wood carbonized by the flash heating process seems to originate from fragmented and oxygen-containing pyrolysis compounds in contrast to conventional heating.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: A. Charcoal; B. Pyrolysis; C. Microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy; D. Texture

1. Introduction

The utilization of wood charcoal has recently been given new impetus by the vast amount of waste wood that has to be recycled without becoming an environmental hazard. Especially, the use of wood charcoal as a source of advanced carbon materials has been recognized. Carbonized wood that has a porous structure is classified as a non-graphitizing carbon, which means that the well-known stacks of graphitic carbon planes are arranged disorderly [1,2]. The characteristic properties of such carbon materials are determined by its microstructure and surface chemical structure [3,4]. Control of the micro or surface structure of the carbon may yield additional functions for carbonized wood. Important parameters influencing the microstructure are the heating conditions, such as heat treatment temperature (HTT), heating rate, and gaseous

surroundings [5–8]. For advanced applications, one even has to be able to control the nanostructure.

In the case of conventional heating, wood is converted into carbon by a series of chemical reactions, such as dehydration, breaking of the C–O, C=O and C–C bonds, and repolymerization [9]. The mechanism of thermal conversion is not the same for conventional or slow heating and flash heating. Flash heating of wood biomass with not only carbon but also oxygen and hydrogen makes it possible for processes to occur concurrently, e.g. fragmentation and re-polymerization, leading to a large quantity of volatiles evolving during the process [5,10–13]. Many studies have dealt with the gasification and liquefaction of wood, but only a few papers have presented data on the solid residue obtained by flash heating [5,10–15]. It is believed that different thermal conversion processes may form different characteristics in the microstructure and chemical states on the surface of wood carbons.

In this study, the microstructure and surface chemical structure of a carbon residue prepared by slow or flash heating processes was investigated by scanning electron

*Corresponding author. Tel.: +81-774-38-3670; fax: +81-774-38-3678.

E-mail address: kurosaki@kuwri.kyoto-u.ac.jp (F. Kurosaki).

microscopy, scanning probe microscopy, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.

2. Materials and methods

Samples were obtained from the sapwood of Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) milled to a powder of particle size 30 μm and dried in an oven at 105 $^{\circ}\text{C}$ for 12 h prior to pyrolysis. Slow and flash heating processes were followed, the difference being the heating rate at which the sample was brought to the treatment temperature of 800 $^{\circ}\text{C}$. The procedure for slow and fast heating was carried out in a commercially available pyrolyzer (PY-2020D; Frontier Lab).

2.1. Slow heating process

A 5 mg sample was placed in a stainless steel sampling cup, 5 mm in diameter and 7 mm in height. Pre-heat treatment was conducted at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h followed by heating in a helium atmosphere at 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 800 $^{\circ}\text{C}$. The retention time was 1 h, the gas flow rate 50 ml/min and pressure 300 kPa.

2.2. Flash heating process

A 5 mg sample was placed in the sampling cup. It was pre-heat treated in the pyrolyzer for 1 h at 100 $^{\circ}\text{C}$. Subsequently, the cup was withdrawn into a cooling chamber outside the furnace while the furnace temperature was raised to 800 $^{\circ}\text{C}$ without heating the sample. As soon as the conditions had stabilized, the sampling cup was dropped to the furnace and kept at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h under the same conditions as during the slow heating process.

2.3. Analytical methods

After pyrolysis, the flash heated samples were investigated by scanning electron microscopy, scanning probe microscopy and transmission electron microscopy (Philips CM200 with a GATAN Imaging Filter). The C 1s and O 1s spectra of the slow and flash heated samples were measured by X-ray photoelectron spectroscopy.

3. Results

3.1. Yields

The percentage yields of char obtained by weighing in the case of slow and flash heating were 22 and 15.5 wt%, respectively. The yield is lower after fast pyrolysis than after slow pyrolysis. The depolymerization reactions in fast

pyrolysis lead to a large proportion of volatile compounds. Also, there were fewer secondary reactions [5,10–12].

3.2. SEM observations

Fig. 1 shows the microstructure after the flash heating process. A low magnification view of a typical piece of char residue is given in Fig. 1a, a more detailed surface view of pores and struts is given in Fig. 1b, a fractured surface with closed pores is given in Fig. 1c and a magnified view of a closed pore with typical gray dots is shown in Fig. 1d. The images show a pore structure rather than a cell structure. The structure is composed of aggregates with diameters of 10 to 20 μm connected by so-called struts, as seen at positions I and II in Fig. 1b. Both open and closed pores were observed in the structures, e.g. at position III in Fig. 1c. Particles with a diameter of 100 to 200 nm can be observed on the surface and fractured cross section of the sample at positions IV and V in Fig. 1d.

3.3. SPM observations

The surface morphology and especially the gray spots in Fig. 1d were imaged in a scanning probe microscope. Two- and three-dimensional SPM images are shown in Fig. 2. Most particles were approximately 25 nm in diameter (VI), but also larger particles up to 100 nm were present (VIII). Some particles were aggregated (VII). It is evident that the small particles seen as gray spots in the SEM image of Fig. 1d consist of three-dimensional spherical structures. It can also be seen that the distribution of the particles is not very uniform and that the particles are elliptical rather than spherical.

3.4. TEM observations

A sequence of three TEM images of a flash heated sample is shown in Fig. 3. A low magnification view is given in Fig. 3a. The porous shell-like structure at IX corresponds to the 25 nm large gray spot as imaged in Figs. 1d (V), 2a (VI) and 2b (VI). A magnified view of such a gray spot is shown in the selected area of Fig. 3b, while a HRTEM image of this same area is shown in Fig. 3c with well-aligned curved graphitic planes clearly visible at position X.

3.5. XPS studies

Table 1 shows the O 1s/C 1s ratio for slow and flash heated samples as determined from XPS narrow-scan spectra [16,17]. The O 1s/C 1s ratio shows the amount of oxygen-containing functional groups based on carbon, with 0.27 and 0.30 for the slow and flash heated samples, respectively. With a decrease in the number of oxygen-containing functional groups the O 1s/C 1s ratio also

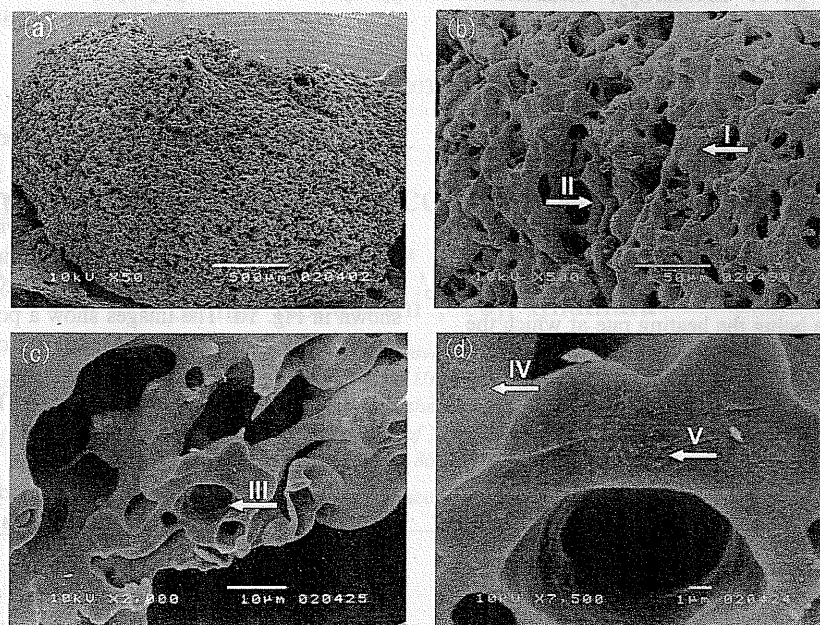


Fig. 1. SEM images of wood charcoal prepared by flash heating: (a) low magnification view; (b) porous structure in magnified view with grains (I) and struts (II); (c) fractured surface with closed pore (III); (d) magnified view of closed pore with gray spots (IV and V).

decreases. This demonstrates that the flash heated sample had a greater amount of oxygen-containing functional groups at the edge of the stacking planes than the slow heated sample.

Also given in Table 1 are the FWHM values of the C 1s peak for the two types of carbonized samples. The C 1s lineshape (FWHM) can be used for the evaluation of the surface structure of carbon materials. It decreases sys-

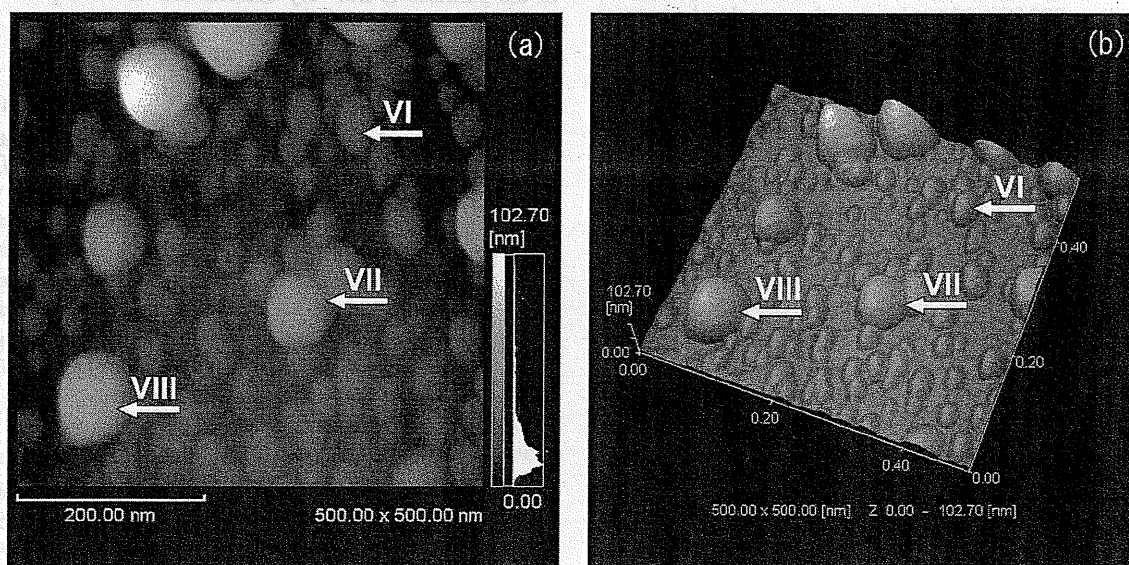


Fig. 2. Two- (a) and three-dimensional (b) scanning probe microscopy images of the carbon structure on the surface of wood charcoal prepared by flash heating; the particles correspond to the gray spots as seen in Fig. 1d (IV and V), the 25 nm particles are at VI, one of the interlinking parts at VII and the 100 nm particles at VIII (all the deepest points detected as below zero by the probe are assumed zero in the figure).

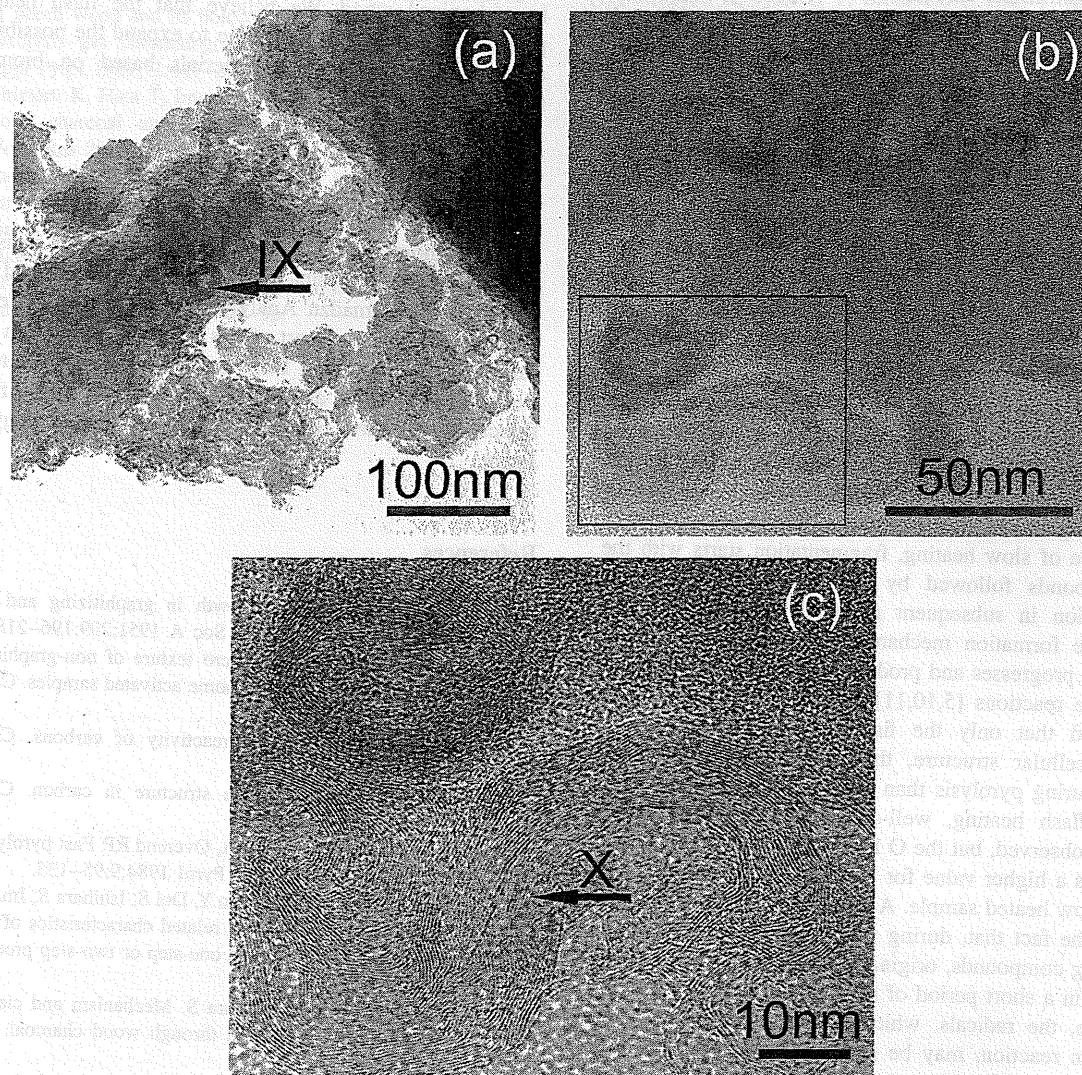


Fig. 3. TEM images of wood charcoal prepared by flash heating: (a) porous shell-like structure with a typical gray spot (IX) as imaged in Figs. 1d (V), 2a (VI) and 2b (VI); (b) magnified view of IX; (c) HRTEM image of IX with stacks of well-aligned curved surfaces at X.

tematically with increasing poly-aromatic character of the carbon material [16,18]. The FWHM value after flash heat treatment is narrower than that after slow heat treatment. This is an indication that, during the flash heating process, the microstructure with aromatic planes was more developed than during the slow heating process.

Table 1
O 1s/C 1s ratio and FWHM (C 1s) analyzed by XPS

	O 1s/C 1s	FWHM (C 1s)
Slow heating sample	0.27	1.55
Flash heating sample	0.30	1.43

4. Discussion

The characteristic features of the flash heating process obtained by this research are as follows.

1. No wood cell structure is observed after flash heating, which is in contrast to the findings after the slow heating process where the cell structure is maintained [6]. Obviously, the reaction during flash heating progresses in a different way from that during slow heating. Moreover, the fact that the yield of pyrolysis residue was lower means that volatile decomposition is more favorable due to a greater abundance of low-molecular-weight components.

2. Non-graphitizable carbon obtained by the slow heating of organic compounds at temperatures between 500 and 1000 °C, the early stage of the carbonization process, exhibits an amorphous structure [8,19–22]. On the other hand, curved stacks of planes and porous shell structures in piles of up to 20 layers are a characteristic feature of the microstructure after the flash heating process.
3. The porous shell-like structures as observed in Fig. 3 show aggregates formed from stacking planes. These stacking planes are considerably curved, although not closed. Structural irregularities may originate from the nature of oxygen-containing carbon [21].

Generally, the pyrolytic reaction of organic compounds consists of the breaking of chemical bonds with temperature and repolymerization of radicals condensing further into active compounds. These compounds form typical graphitic layers and stacks of planes during carbonization. In the case of slow heating, fragmentation starts with the weakest bonds followed by the occurrence of radical condensation in subsequent reactions. On the contrary, during the formation mechanism in flash heating, fragmentation progresses and produces radicals in concurrence with these reactions [5,10,11]. In this experiment it was established that only the flash heated sample lost its original cellular structure, therefore it was more fragmented during pyrolysis than the slow heated sample.

After flash heating, well-developed stacks of planes could be observed, but the O 1s/C 1s ratio shown in Table 1 presents a higher value for the flash heated sample than for the slow heated sample. A possible explanation for this may be the fact that, during flash heating, many oxygen-containing compounds, originating from wood, are volatilized within a short period of time. Using the flash heating procedure, the radicals, which condense during the carbonization reaction, may be formed in the presence of a higher concentration of oxygen than that present during the slow heating process where oxygen compounds are volatilized more gradually. Thus, many oxygen components are inserted into the microstructure, such as ethers or esters, bonded to the edges of the planes or elsewhere within the aggregates [5].

The oxygen-containing functional groups originate from disordered structures at the edges of stacking planes. Because of the disordered structures at the edges of the aromatic layers, the oxygen-containing functional groups can be considered to cause cross-linkage, which is an obstacle to the alignment of the stacking planes. In this way one can consider the O 1s/C 1s ratio as a parameter monitoring the regularity of plane stacking.

The positive drive for the growth of carbon layers and stacking planes by advanced fragmentation is more important than the negative drive under an atmosphere of oxygen-containing compounds.

In conclusion, one can state that it is possible to prepare

well-developed layer-like carbon by applying flash heating to carbonized wood. We believe that the flash heating process is an important technique to expand the possibility of producing new carbon materials based on biomass resources.

Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. Kazunori Kawasaki, AIST, Mr. Eiji Kinoshita, Shimadzu Corporation and Ms Chie Kawai, Shimadzu Analytical and Measuring Center Inc., for their kind support of this study. This research was carried out with support from Grants-in-Aid for Scientific Research (13460078 and 15380119) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology of Japan.

References

- [1] Franklin RE. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc R Soc A* 1951;209:196–218.
- [2] Huttepain M, Oberlin A. Micro texture of non-graphitizing carbons and TEM studies of some activated samples. *Carbon* 1990;28:103–11.
- [3] Donnet JB. The chemical reactivity of carbons. *Carbon* 1968;6:161–76.
- [4] Kyotani T. Control of pore structure in carbon. *Carbon* 2000;38:269–86.
- [5] Graham RG, Bergougnou MA, Overend RP. Fast pyrolysis of wood. Review. *J Anal Appl Pyrol* 1984;9:95–135.
- [6] Novicio LP, Hata T, Kurimoto Y, Doi S, Ishihara S, Imamura Y. Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process. *J Wood Sci* 2001;47:48–57.
- [7] Nishimiya K, Hata T, Ishihara S. Mechanism and clarification of electrical conduction through wood charcoal. *Wood Res* 1995;82:34–6.
- [8] Oberlin A, Vilely M, Combaz A. Influence of elemental composition on carbonization. *Carbon* 1980;18:347–53.
- [9] Villegas JP, Valle CJD, Calahorra CV, Serrano VG. Organic chemical structure and structural shrinkage of chars prepared from rockrose. *Carbon* 1998;36:1251–6.
- [10] Bridgwater A, Czernik S, Diebold J, Meier D, Oasmaa A, Peacocke C et al. Fast pyrolysis of biomass: a handbook. CPL Press; 1999.
- [11] Bridgwater AV. Fast pyrolysis of biomass: a handbook, vol. 2. CPL Press; 2002.
- [12] Iniesta E, Sanchez F, Garcia AN, Marcilla A. Influence of the holding temperature of the first heating step in a two step carbonization process on the properties of chars and activated carbons from almond shells. *J Anal Appl Pyrol* 2001;58/59:967–81.
- [13] Wagenaar BM, Prins W, Van Swaaij PM. Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification. *Chem Eng Sci* 1994;49:5109–26.
- [14] Randlen JPD, Scott S. On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *J Anal Appl Pyrol* 1986;9:121–37.

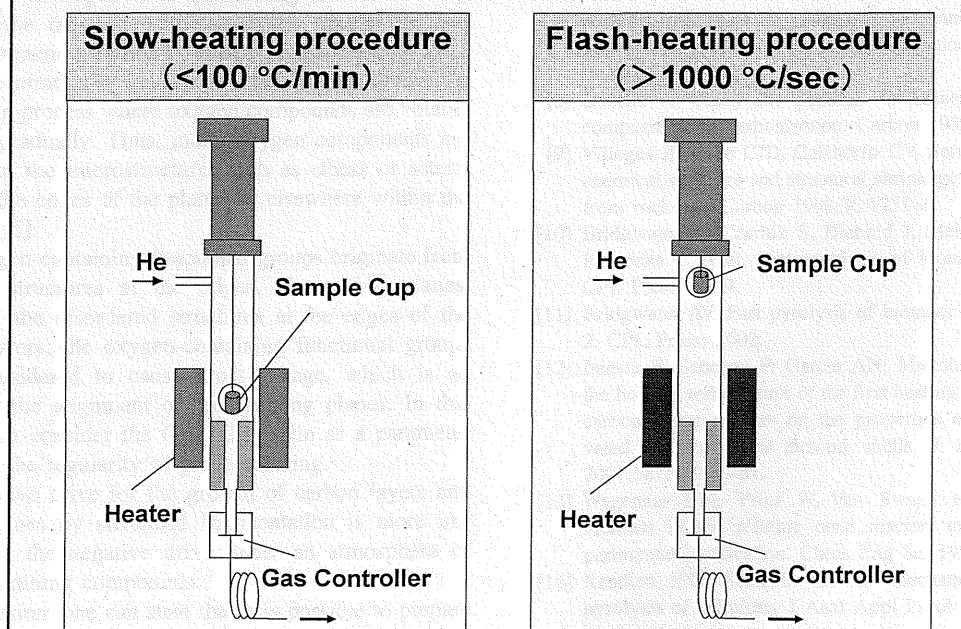
- [15] Pouwels AD, Tom A, Eijkel GB, Boon JJ. Characterization of beech wood and its holocellulose and xylan fractions by pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. *J Anal Appl Pyrol* 1987;11:417–36.
- [16] Ishimaru K, Hata T, Imamura Y. Surface characterization of wood charcoal under different carbonization conditions. *Wood Res* 2002;89:31–2.
- [17] Yue ZR, Jiang W, Wang L, Gardner SD, Pittman Jr. CU. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon* 1999;37:1785–96.
- [18] Takahagi T, Ishitani AXPS. Study on the surface structure of carbon fibers using chemical modification and C1s line shape analysis. *Carbon* 1988;26:389–96.
- [19] Ishimaru K, Vystavel T, Bronsveld P, Hata T, Imamura Y, Hosson JD. Diamond and pore structure observed in wood charcoal. *J Wood Sci* 2001;47:414–7.
- [20] Innes RW, Fryer JR, Stoeckli HF. On the correlation between micropore distribution obtained from molecular probes and from high-resolution electron microscopy. *Carbon* 1989;27:71–6.
- [21] Oberlin A. Carbonization and graphitization. *Carbon* 1984;22:521–41.
- [22] Hata T, Imamura Y, Kobayashi E, Ymane K, Kikuchi K. Onion-like graphitic particle in wood charcoal. *J Wood Sci* 2000;46:89–92.

Effect of pre-heating and flash-heating on microstructures of carbonized cellulose

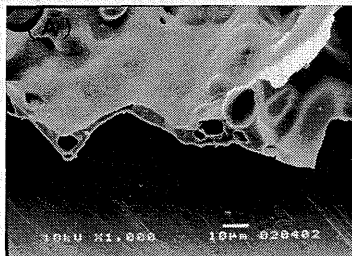
Fumio Kurosaki, Kengo Ishimaru, Toshimitsu Hata,
Junji Sugiyama and Yuji Imamura

Research Institute for Sustainable Humanosphere,
Kyoto University

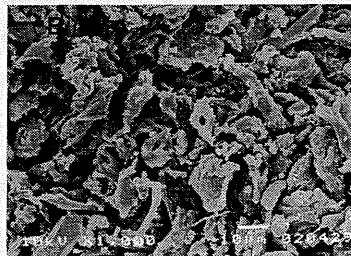
The difference between slow and Flash heating



Previous Study - the Control of micro structural by flash heating -
Flash-heating sample showed characteristic microstructures.
Using preliminary slow heating, before flash-heating,
the effect of flash heating on carbonized wood was restrained.



A) 250°C → 800 °C



B) 300°C → 800 °C

Pre heating temperature

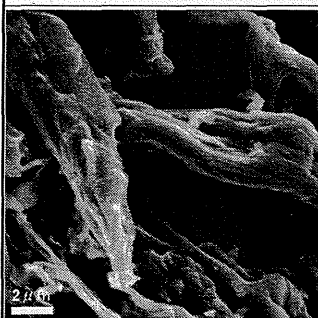
Below 250 °C ... original structure was not remained

Above 300 °C ... original structure was remained

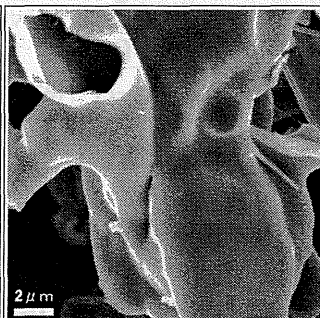
What is the cause ?

Cellulose is decomposed at about 250 °C

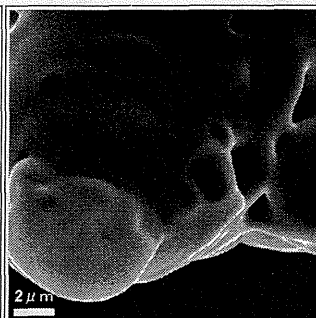
→ Is Cellulose important related to the micro structural change?



300 °C→800 °C



290 °C→800 °C



280 °C→800 °C

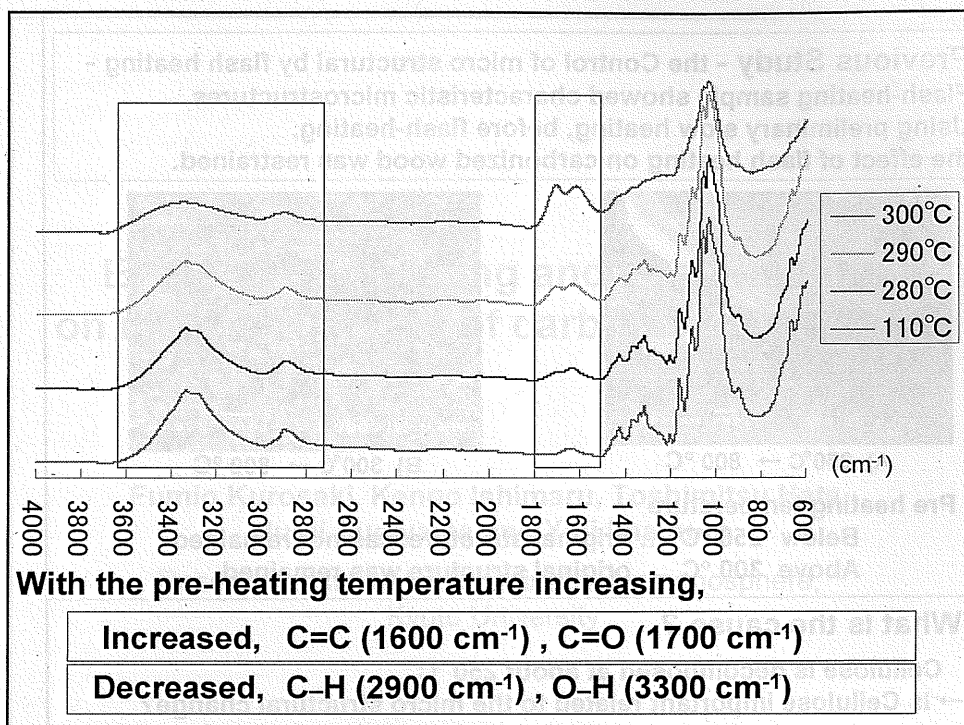
Pre heated → Flash heated temperature

Above 300 °C → 800 °C , same features with the original cellulose

290 °C → 800 °C , smooth surfaces, but particles

280 °C → 800 °C , the particles fused with each other

Below 270 °C → 800 °C , vaporized (disappeared)



Summary			
Pre-heating Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Functional groups		Micro structure (after flash-heating, 800°C)
	C-H, O-H	C=C, C=O	
Above 300	Poor	Rich	Same feature with original cellulose Individual Particles
290			Smooth surface Individual particles
280			Smooth surface Fused particles
Below 270	Rich	Poor	Vaporized Not remain solid carbon
C=C and C=O Stable structure by conjugation restrain → Micro structural change by flash heating			

(4) 炭素構造の高結晶化

前2章に渡る研究結果から、「木質炭素化物の炭素構造の均一性」・「急速加熱法を木質炭素化物の調製に用いる有用性」が示された。炭素構造の均一性から、木材を炭素材料の原料とする条件を満たすことができた。また、急速加熱法を用いることで、前章で見られたような歪曲した積層構造体を基本骨格とする空隙性の高いカプセル状の炭素構造が得られることが示された。

そこでさらに、結晶構造形成の触媒となる Fe を併用することで、炭素構造を高結晶化させることで、今までにない、高空隙かつ高結晶した木質炭素化物の創製を検討した。

触媒を少量添加した場合、急速加熱法では、通常の低速加熱法に比べ、急速熱分解法の方が 10 分の 1 程度の添加量で同等の触媒効果が得られることが示された。これは、急速加熱法による炭素構造の発達のみならず、急速加熱法を用いることで原料由来の細胞構造が失われ、触媒と熱分解物の接触面積が向上したこと由来すると考えられる。しかし、触媒を多量に投入すると、急速加熱法と通常の低速加熱法との炭素構造および原料由来の細胞構造の違いは見られなくなった。また、急速加熱法を用いることで、熱分解物の分解性が向上し、触媒が熱分解物に溶解込み、触媒の分散率が高まることを期待したが、今回用いた Fe では、昇温速度の違いによる触媒の分散率の変化はほとんど現れなかった。

以上の結果から、Fe による炭素構造の高結晶化と急速加熱法の併用は困難であることが示された。触媒として入れた酸化鉄の結晶構造変化の温度域と木材の熱分解の温度域がほぼ同じことから、触媒が多量に存在することで、触媒の結晶構造変化に熱エネルギーが使われ、系全体の昇温速度の急速化が妨げられたのが原因であると考えられる。このことから、別の触媒等を用いるといった再検討が必要である。

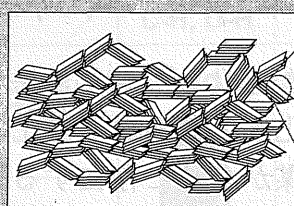
急速加熱法による触媒黒鉛化 (Fe_2O_3)の高効率化

京都大学生存圏研究所

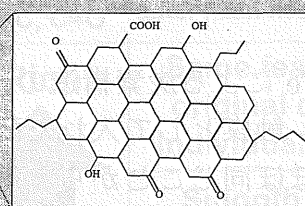
○黒崎文雄、石丸謙吾、畑 俊充、
今村祐嗣

研究背景

- 炭素材料とは? -



積層構造
(炭素構造)



炭素六角網面

炭素六角網面およびその積層構造が
炭素化物の特性を決定



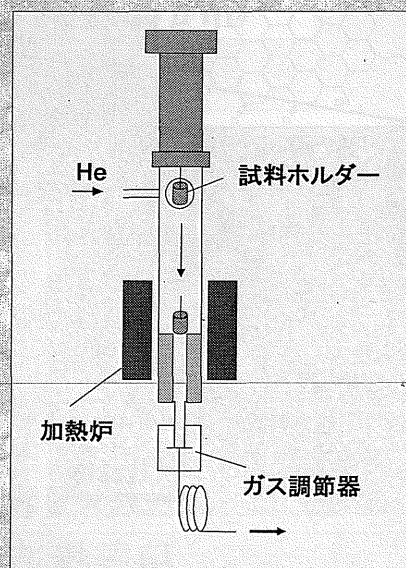
多様な炭素構造の創製とその制御法の確立、
および高機能性炭素化物の調製

急速加熱法とは？

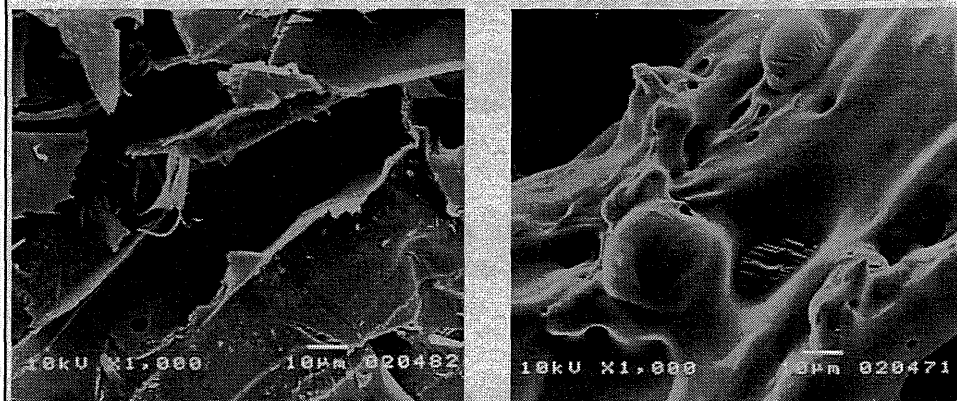
- 短時間の間に加熱温度を上昇させ多様な成分の熱分解反応を併発的に進め熱分解物の分解性を高める手法
- 応用例
ガス化・液化（エネルギー化）
特定の化学物質（ex.レボグルコサン）の回収

急速熱分解試料の調製方法

急速加熱法
(1000°C/sec以上)



急速加熱試料の構造

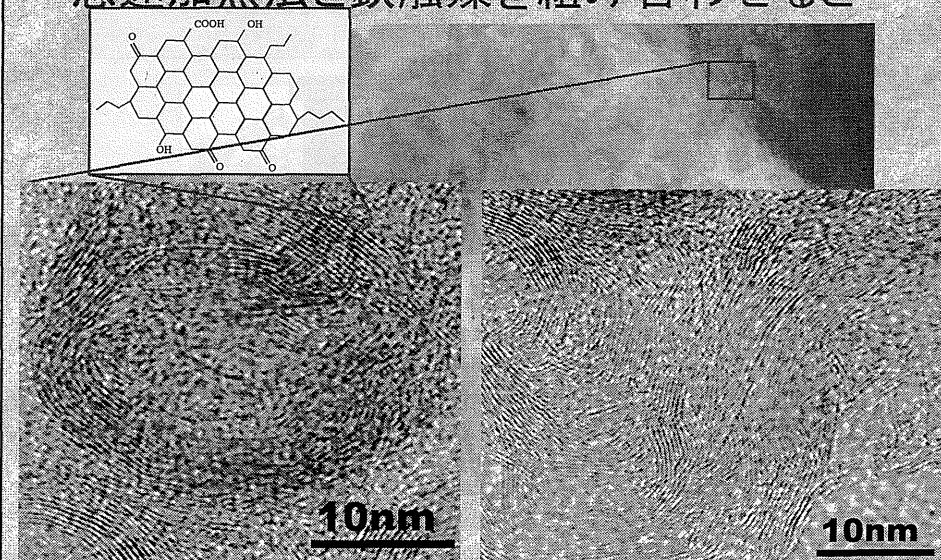


加熱処理後のスギ辺材チップ(原料: $3 \times 3 \times 1\text{mm}$)の走査型電子顕微鏡写真

(A) 低速加熱試料, (B) 急速加熱試料

急速加熱試料→炭素化過程において熔融

急速加熱法と鉄触媒を組み合わせると...



積層構造の発達

目的

- ・急速熱分解と鉄触媒を組み合わせること
できる炭素化物の解析
- 最適条件の検討
- どのように積層構造が発達しているか？

実験

原料:スギ辺材; 5mg (粒子径: $30\ \mu\text{m}$)

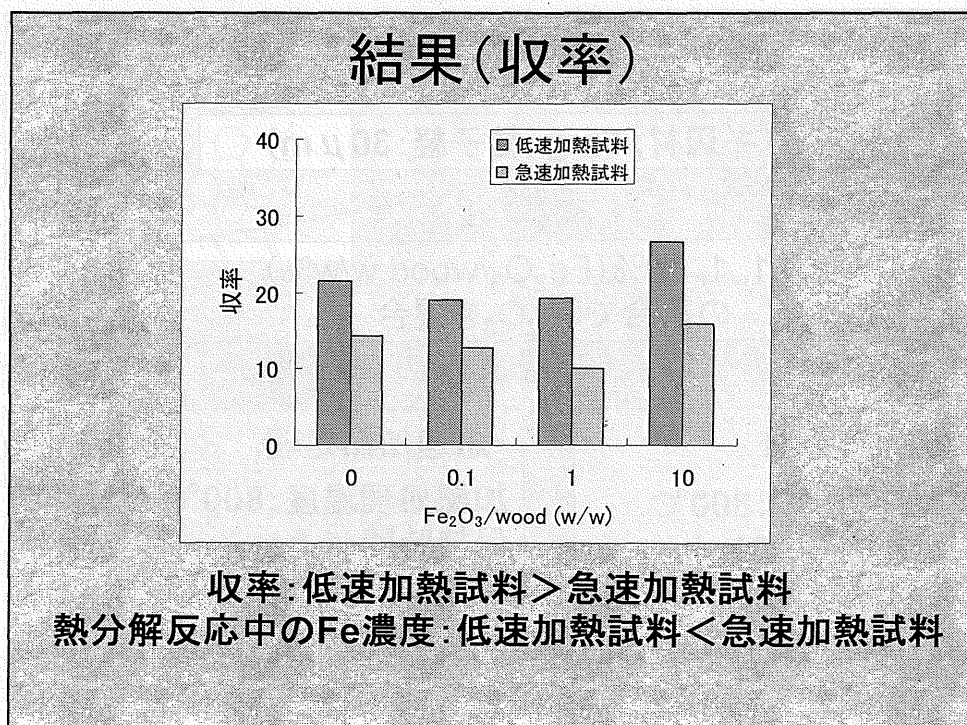
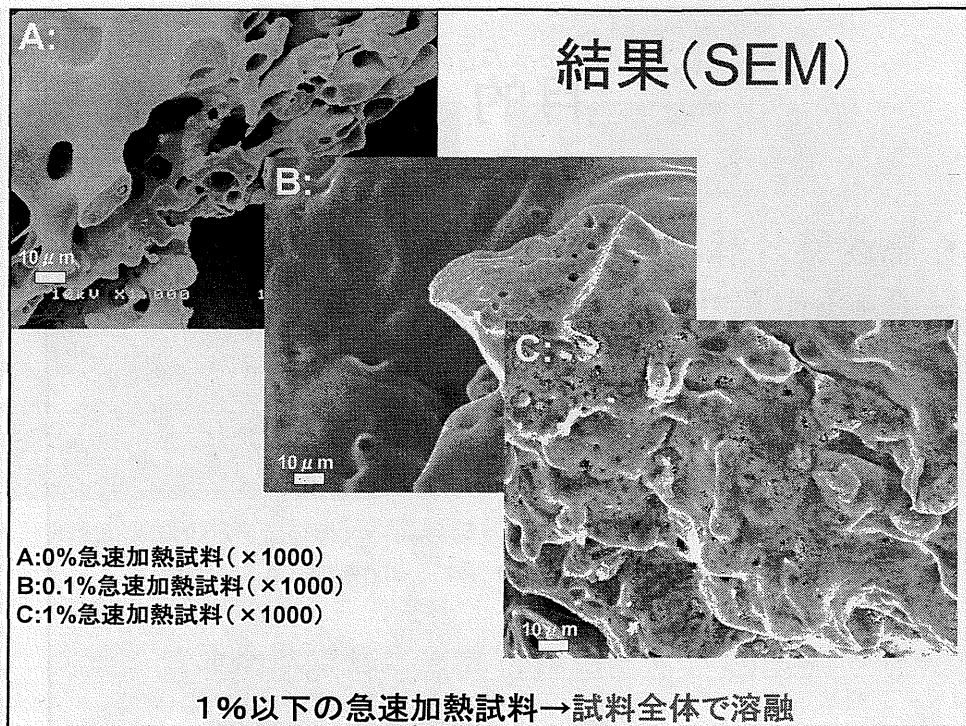
0, 0.1, 1, 10% ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{wood.w/w\%}$)
の割合で Fe_2O_3 を混合

・低速加熱処理

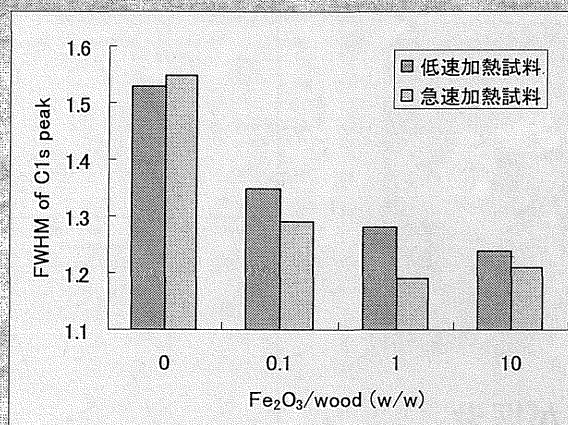
加熱処理温度: 800°C
昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$
保持時間: 1 hr
圧力: 300kPa
雰囲気: He

・急速加熱処理

加熱処理温度: 800°C
保持時間: 1 hr
圧力: 300kPa
雰囲気: He

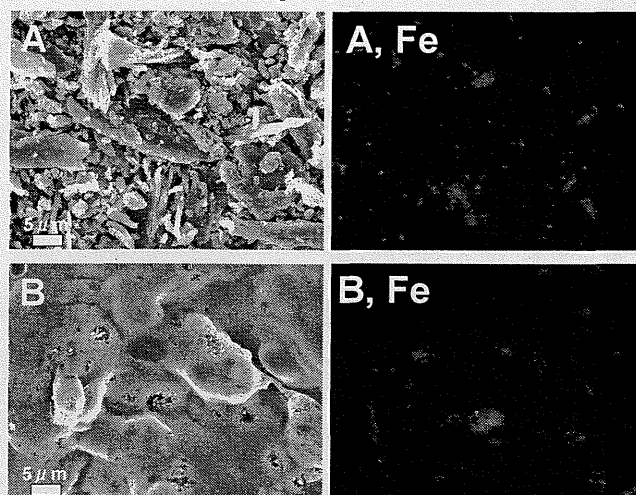


結果(XPS)



急速加熱試料は低速加熱試料に比べ炭素構造が発達
1%急速加熱試料が最も発達

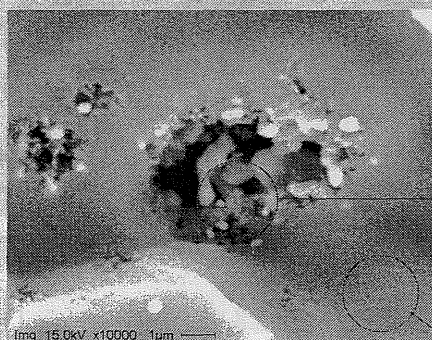
結果(EDX)



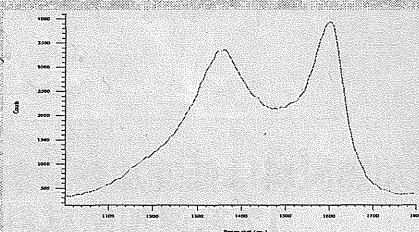
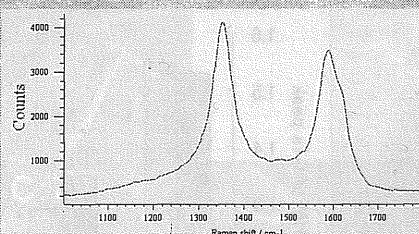
(A) 低速加熱試料, (B) 急速加熱試料

両試料とも鉄は分散せず局在化

結果(ラマン分光法)

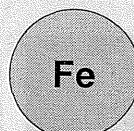


Fe_2O_3 粒子が埋没
局部的に炭素構造が発達



考察

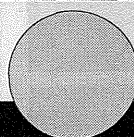
加熱前



wood

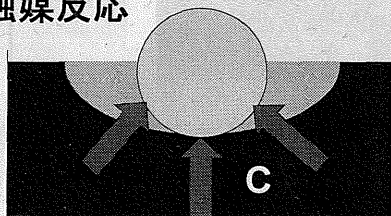
低速加熱試料と同様に
表面が接触しているのみ

加熱後
(溶融)



埋没することで、
触媒の接触面積が増大

触媒反応



触媒の大きさに応じて炭素構造が
発達した微粒子を形成