

0-6. カラマツ材の鉄とニッケルの共触媒炭化の効果

(北見工大) ○小泉祐太、鈴木京子、鈴木 勉

1. 緒言

近年石油資源の枯渇や地球温暖化が深刻化している中で、莫大な賦存量を誇る木質バイオマスの高度利活用が待望されている。このような事情を背景に、当研究室では木材の鉄 (Fe) またはニッケル (Ni) 触媒炭化を行い、結晶性でメソ孔に富んだ機能性木炭の製造に成功している。この機能性木炭は、グラファイト積層に覆われたナノサイズの中空体、グラファイトシェルで構成されており、シェルの大きさや連結形態が木炭性状に大きく影響している。例えば、Fe はメソ孔、Ni は結晶をより発達させる¹⁾。本研究ではカラマツ材に鉄とニッケルを様々な混合比で同時に添加し、その触媒効果を調べた。

2. 実験方法

①触媒炭の調製: カラマツ木粉(粒径 0.6~2.0mm)に、金属総添加量が重量で 5%となるように $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合割合を変えて水溶液含浸で共添加した。その後、 N_2 気流中 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 900°C で 1 時間保持して Ni 炭、Fe 炭を調製した。②酸洗浄炭の調製: 得られた Ni 炭、Fe 炭を室温で 1M HNO_3 に浸漬し、24h 攪拌後水洗した。③酸化処理炭の調製: 酸洗浄炭を 450°C のマッフル炉にて重量減少率がおおよそ 3 割になるように処理した。④各炭の性状測定: 結晶構造は $\text{Cu-K}\alpha$ 線照射による X 線回折、表面の性状は SEM-EDX により調べた。細孔構造は、 -196°C における N_2 の吸脱着等温線を測定し、BET 表面積、BJH 法によるメソ孔表面積、メソ孔体積等を求めた。導電性及び電磁波シールド性能は、バインダー(酢酸セルロース)と試料炭を重量比 1:1 の割合で混合し、 140°C -20MPa で熱圧成型して成型体とした後、四探針法で体積抵抗率を、同軸キャビティ管法で 40MHz~2GHz の周波数域における電磁波シールド性能を測定した。

3. 結果

3-1 SEM 観察

いずれの触媒炭も木材の細胞壁構造をそのまま維持していたが、酸化処理を行うと、Fe 炭や Ni 炭同様に、共添加炭でも細胞壁形状に沿って一面に生成しているグラファイトシェルが観測された(図 1)。Fe 炭と Ni 炭のグラファイトシェル平均直径は Ni>Fe で比較的均一であったが、共添加炭では図 1 にみられるように大小様々なサイズのシェルが不均一に生成していた。

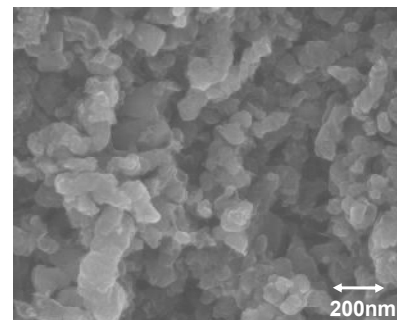


図 1 酸化処理炭 (Fe/Ni=3/2) の SEM 画像

3-2 結晶構造

共添加炭および Fe 炭、Ni 炭の XRD プロファイルを図 2 に示す。いずれも回折角 26° 付近に結晶炭素の回折ピークが現れた。ただし、共添加では Fe または Ni 単独由来の回折ピークは消失し、それぞれの混合比に対応した新しいピークが出現した。各炭の酸洗浄後の XRD プロファイルを図 3 に示す。Fe/Ni 混合比が 0/1>3/2>1/1>1/0>4/1>1/4 の順に結晶が発達したが、Fe/Ni=1/4 では炭素結晶ピークは著しく減少すると共に酸洗浄後の金属除去率が最も低かった。

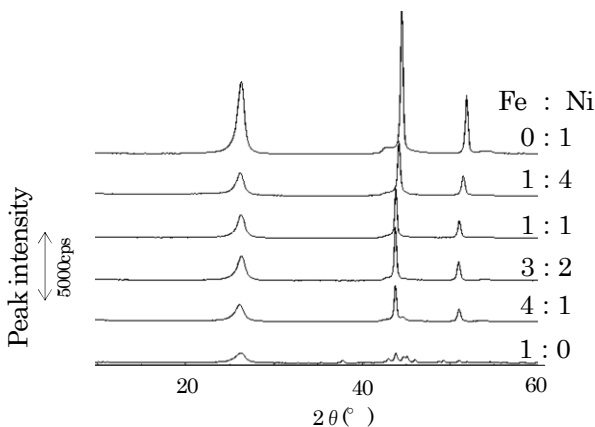


図 2 共添加炭の XRD プロファイル

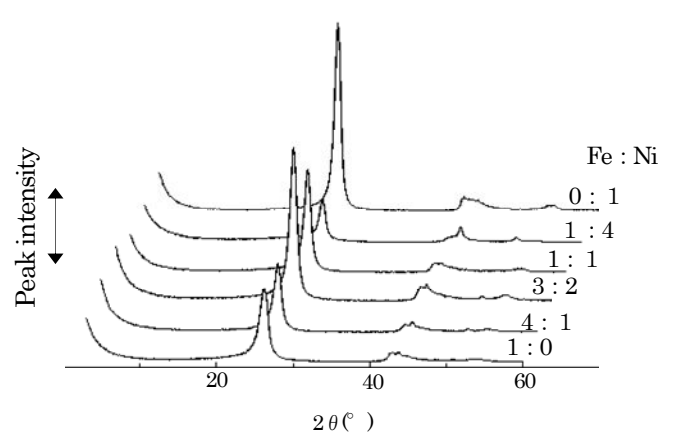


図 3 酸洗浄炭の XRD プロファイル

3-3 細孔構造

表1に共添加炭及び、Fe炭、Ni炭の細孔特性を示す。共添加炭の S_{BET} 、 S_{mes} 、 V_{mes} はいずれもFe炭とNi炭の値の中間的なものであった。また、Feの混合割合が増すごとに、 S_{BET} 、 S_{mes} 、 V_{mes} は増加していく傾向がみられた。しかしXRDプロファイルと同様に、混合比がFe/Ni=1/4のときでは、この傾向に従わず特異な値を示した。

表1 酸洗浄炭の細孔特性

試料炭	S_{BET} (m^2/g)	S_{mes} (m^2/g)	V_{mic} (m^3/g)	V_{mes} (m^3/g)	V_{mac} (m^3/g)	V_t (m^3/g)
Fe:Ni = 1 : 0	298	342	0	0.355	0.030	0.385
Fe:Ni = 4 : 1	204	268	0	0.294	0.042	0.336
Fe:Ni = 3 : 2	172	238	0	0.269	0.033	0.302
Fe:Ni = 1 : 1	131	232	0	0.250	0.030	0.280
Fe:Ni = 1 : 4	205	138	0	0.152	0.025	0.177
Fe:Ni = 0 : 1	88	172	0	0.245	0.023	0.268

S_{BET} : BET 表面積、 S_{mes} : メソ孔表面積、 V_{mic} : ミクロ孔体積、 V_{mes} : メソ孔体積、 V_{mac} : マクロ孔体積、 V_t : 全細孔体積 (=ミクロ孔体積+メソ孔体積+マクロ孔体積)

3-4 導電性および電磁波シールド性能

図4に共添加炭およびFe炭、Ni炭の体積抵抗率($\Omega \cdot cm$)を示す。Fe/Ni=1/1が最も高い導電性を示したが、Fe/Ni=1/0、4/1、1/1、0/1では、導電性に大きな差は見られなかった。一方、Fe/Ni=1/4の共添加炭の導電性は際立って低かった。

図5に共添加炭およびFe炭、Ni炭の電磁波シールド性能を示す。1.2GHz以上の高周波域では、Fe炭、Ni炭に比べ、共添加炭のシールド性能は低下した。また各共添加炭の電磁波シールド性能には大きな差が見られなかった。

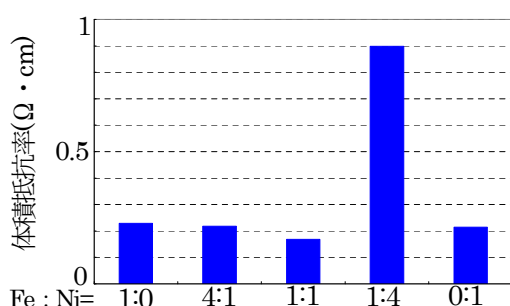


図4 共添加炭の体積抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)

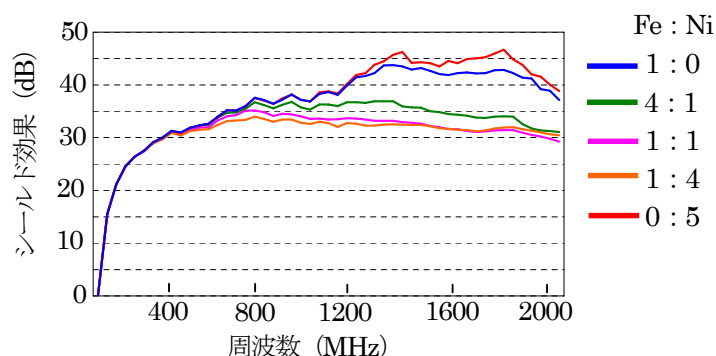


図5 共添加炭の電磁波シールド性能

4. 考察

Fe/Ni=1/4を除いて、結晶性はNi>共添加>Fe、メソ孔はFe>共添加>Niの順であった。この結果はこれまでの知見から予想されたもので、共触媒炭化は炭素性状の多様化に有効であった。ただし、共添加で生成したグラファイトシェルは、Fe、Ni触媒から別々に生成されたシェルの単純な混合物ではなく、いずれも各混合割合で新たに形成されたナノ合金から生成したシェルであると推測された。このことは、Fe/Ni=1/4の特異な挙動から裏付けられる。一般に、グラファイトシェルは非晶質炭素の触媒金属への溶解析出およびこの触媒金属のシェルからの流出によって形成されるといわれているが、この混合比に近い合金パーマロイを触媒に用いると、シェルからの流出が少なくシェル内に留まる傾向にあると報告されている²⁾。つまり、Fe/Ni=1/4ではパーマロイに近いナノ合金となったため、グラファイトシェル生成量が他の木炭に比べて少なく、結晶性、細孔の発達が劣り、酸洗浄しても金属が除去されにくくなったと考えられる。また、Fe/Ni=1/4と他の混合比の木炭の細孔特性から、BET表面積は未反応木炭の非晶質炭素由来ではなく、グラファイトシェル構造を反映した値であることもわかった。本研究の共触媒炭化においてナノ合金が生成するという発見は、炭化での触媒金属の作用や役割を明確にすると同時に、調製の難しいナノ合金製造に木材の触媒炭化を応用するという新しい可能性を提示するものである。

【参考文献】

- 1) 菊池充, 渡辺りつこ, 鈴木京子, 鈴木勉 (2009) セルロース学会第16回年次大会講演要旨集 (札幌), p.47
- 2) R.Anton (2009), Carbon 47, 856-865