

鉄触媒炭化した各種バイオマス炭化物の導電性フィラーとしての応用

(北見工大) ○中川健太郎、本保徹也、鈴木京子、鈴木勉

1. 緒言

導電性フィラー炭素は高分子絶縁体などに導電性を付与する目的で幅広く利用されているが、その炭素の大部分は化石資源由来である。従って、再生可能なバイオマスからの製造は大いに推進されてよく、当研究室では既に木質バイオマス（木材）の 850°C 鉄触媒炭化による二元機能炭素（導電性と高分子液相吸着能を有する結晶性メソ孔炭素、CMC）の製造に成功し、CMC の二元機能は結晶部がグラファイトシェルチェーン（GSC）という特異な形状・形態を持つことで発現することを明らかにした^{1)~3)}。さらに、導電性は粉碎（P）、酸洗浄（A）して鉄を、引き続き空気酸化（O）して非晶炭素を除去することで大きく向上し、市販の導電性炭素に匹敵する以上に達することも報告した⁴⁾。本研究では、上記の鉄触媒炭化を木材以外の植物系バイオマスに適用し、後処理として P-A-O することで高性能の導電性フィラーが得られるかどうかを調べた。

2. 実験方法

①850°C Fe 炭の調製：カラマツ（LW）、モウソウチク（BA）、ガーゼ（GA）、ウメ殻（AS）、パルプシート（PU）に硝酸鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を水溶液含浸で添加し（金属 Fe として 3wt%）、 N_2 気流中で 500°C-2h、引き続き 850°C-1h 処理した。得られた 850°C 炭は、Fe-LW、-BA、-GA、-AS、-PU と表した。参考用に無添加 850°C-1h 炭（No）を調製した。②後処理：遊星型ボールミルで 20min 粉碎（P）した後 1M HNO_3 に室温で 24h 浸漬攪拌した（A）。乾燥後 400°C マッフル炉中で熱処理した（O）。この O 処理は、熱重量曲線測定結果から推算した非晶炭素割合を考慮して処理時間を調節した（O による重量減少は 30-50wt% であった）。③後処理炭の性状：各後処理炭の X 線回折から炭素の結晶性を判定し、窒素吸脱着等温線により細孔構造を調べ、走査電顕（SEM）観察により表面形状等を調べた。また、人工気流中の熱重量（TG）曲線測定により、熱化学的安定性を調査した。④導電性能：各炭の酢酸セルロース粉末への配合割合を 20wt% として遊星型ボールミルにて 10min 粉碎混合し、熱圧成型（140°C、200kgf/cm²、30min）した。得られた円板試料（30mm×1.5mm）について 4 探針法で体積抵抗率（R_v）、単一正弦波相関法によりインピーダンス（Imp, 1kHz~2MHz）、同軸キャビティ管法で電磁波シールド性能（EMS, 40MHz~2GHz）を測定した。市販の導電性炭素（中性能デンカブラック DB、高性能ケッチェンブラック KB）についても同様の測定を行った。

3. 結果と考察

図 1 は OAP 後の炭素の結晶性は GA > LW > AS > BA > PU であることを示しているが、いずれの Fe 炭でも PA による鉄の除去、O による非晶質炭素の除去は効果的に結晶性を増大させた。この結晶性増大は TG 曲線測定結果とも一致し、OAP 後処理はメソ孔を効果的に発達させることも分かった。また、これら 5 種 OAP Fe 炭のメソ孔体積はいずれも DB より大きく、細孔径 10-50nm の比較的大きなメソ孔の体積は KB と同等以上であった。こうした状況から LW 炭以外でも GSC の生成が予測され、実際 SEM 観察から BA、GA、AS、PU 炭では形状・形態に多少の違いはあるが、LW 炭と同様に GSC の生成が確認された（図 2）。しかし、炭素の性状分析から炭素の結晶性や細孔構造、GSC の微細構造や形態は原料種によって異なり、この差異が導電性（=フィラー性能）に重大な影響を与えると予想される。

図3は各 Fe 炭の後処理に伴う Rv の変化であり、PA、PAO による導電性向上を表している。このことは上記した性状変化から予想できることであり、メソ孔発達も導電性向上の一要因であることが了解される。特に興味深いのは、5 種 OAPFe 炭の導電性はほぼ同等で、KB に匹敵することである。EMS 性能は、GA-OAPFe 炭が特に優れていたが、他の 4 種 OAPFe 炭でも KB に遜色なく、AS、PU を除けば全周波数域で実用基準の 30dB を超えた。Imp は 5 種 OAPFe 炭と KB の間に重大な差は認められなかった。従って、木材以外のバイオマス原料からも KB と同等以上の高性能導電性フィラーが製造できることが確認された。

ただし、フィラー原料としての適性は、得られる GSC の最終収率（炭化と後処理に伴う減量を考慮）にも関係する。この値は、表1に示したように LW > PU > GA > BA > AS であり、木材は最適であるが、他のバイオマスからも LW の 60-80% に相当する量が生成するので、GA、BA、AS、PU はいずれも有望な出発原料であることを裏付けている。

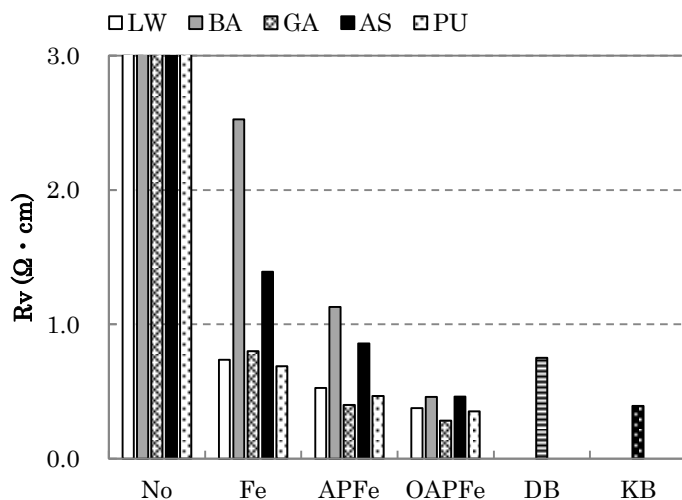


図3. 各炭の体積抵抗率

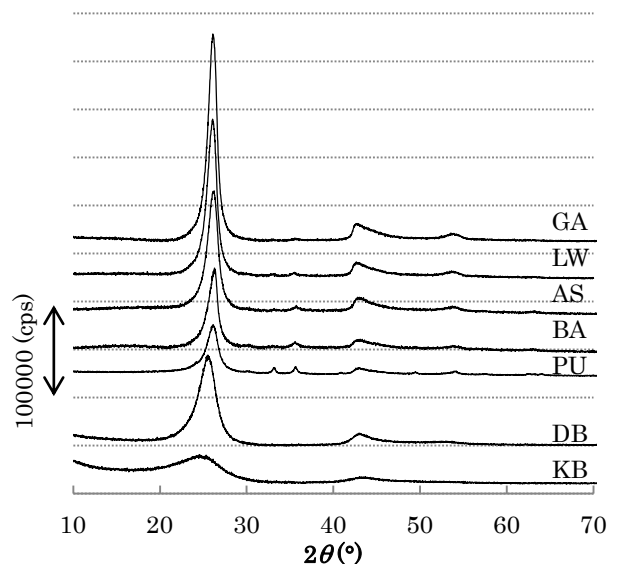


図1. OAPFe 炭の XRD プロファイル

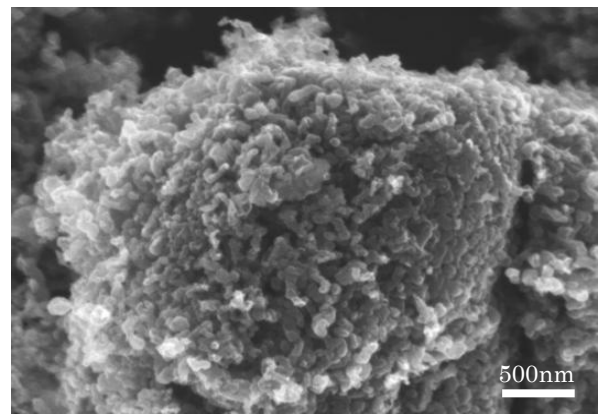


図2. OAPFe-GA の SEM 像

表1. 各 Fe 炭の最終収率

試料名	850°C炭収率(%)	O による重量減少(wt%)	最終収率(%)
LW	27.7	30	19
BA	26.9	50	13
GA	21.2	30	15
AS	17.4	30	12
PU	22.4	30	16

4. 参考文献

- 1) T. Suzuki, H. Matsuzaki, K. Suzuki, Y. Saito, S. Yasui, N. Okazaki, and T. Yamada, *Chem. Lett*, **37**, 798-799 (2008)
- 2) T. Suzuki, D. Kawakami, K. Suzuki, and K. Hattori, *J. Jpn. Inst. Energy*, **90**, 544-545 (2011)
- 3) T. Suzuki, T. Shinomoto, H. Matsuzaki, K. Suzuki, N. Okazaki, Y. Saito, H. Kita, and H. Tamai, *J.MRS*, **36**[3], 417-420 (2011)
- 4) 中川健太郎, 山本剛, 鈴木京子, 鈴木勉, 第44回日本木材学会北海道支部講演集, p. 42-43 (2012)