

研究紹介

CaCl₂添加により結晶化させた木質炭素のラマン解析

1 はじめに

活性炭などの非晶質炭素は、大きな比表面積を示すことから電極材料に、鱗状黒鉛の様な結晶質炭素は高い成形性を示すことから製鋼用耐火物などの高温材料に応用されている。幅広い分野で応用可能な炭素は、その大部分を海外から輸入しているが、岡山県真庭市ではバイオマス資源となる木質産業廃棄物が多量に発生しており、これらを炭素材料の資源として応用可能であるならば、国内で炭素原料を容易に得ることができる。

熱処理した木材は難黒鉛化性炭素であり、高比表面積の非晶質炭素は得やすいが、結晶質炭素を得るには2773K以上の超高温熱処理が必要となり、実用化においてコストが問題となる場合がある。難黒鉛化性炭素の低温結晶化については、様々な試みがされており、中でもFeなどの金属添加による手法では、1273Kから黒鉛が得られる。金属添加では炭素の低温結晶化が可能であるが、添加剤の除去に酸が使用されるため、黒鉛が酸性を示すことや、添加剤の完全除去が難しい問題がある。

本研究に関して、木質産業廃棄物から黒鉛を得る方法を模索した結果、図1および表1に示すようにCa成分共存下において、樹皮は、1773Kから結晶化が始まり、長時間の熱処理で高純度の炭素を得ることが可能であることを明らかにした¹⁾。本報は、結晶化させた木質炭素の構造解析を行った結果を報告する。

2 実験

乾燥した樹皮に0.14-5.44mol・L⁻¹-CaCl₂水溶液を含浸した。含浸後の試料を室温で24h乾燥し、更に373Kで24h乾燥した。乾燥後の試料を1273K、炭素粉末中で加熱して炭化させた。炭化後の試料は1773-2073K、12h、Ar中で熱処理を行った。

熱処理後の結晶化の促進度合いを評価するために、粉末X線回折法（CuKα線）を用いて、40kV、30mA、0.2°・min⁻¹の条件で測定した。また、結晶化した炭素の構造はSTEM観察および顕微ラマンにより解析した。

3 結果と考察

図2に各条件下で処理した樹皮の熱処理後の粉末X線回折結果を示す。X線回折パターンにおいて、すべての木質炭素において鋭いピークが2θ=26.5°、ブロードな回折が2θ=15-30°にそれぞれ観察された。これよりCaCl₂添加による炭素の結晶化は部分的に起こっていると考えられる。また、含浸濃度が低いあるいは高いと結晶化が阻害されているようにも見受けられ、1.36mol・L⁻¹が最適含浸濃度であると推測される。

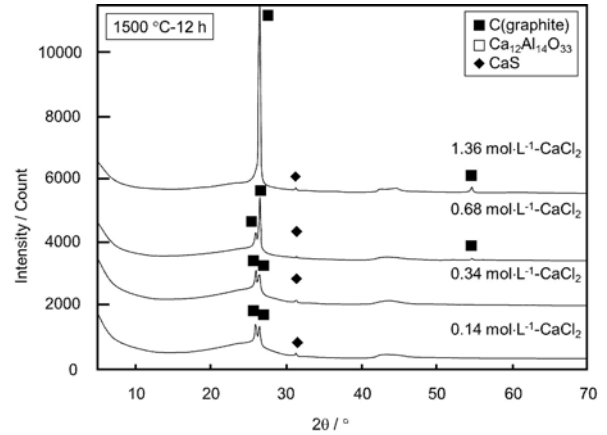


図1 1500°C、12h、Ar中での熱処理後のCaCl₂添加樹皮の粉末X線回折結果

表1 Ar中での熱処理後のCaCl₂添加樹皮の粉末X線回折結果

Sample	Graphitization condition	Lattice spacin	Full-width at half maximum	Intensity	Relative intensity
	°C and Hour				
1.36 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	1400-12 h	3.3608	0.249	21090	1.1
0.68 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3632	0.320	33804	1.7
0.34 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3656	0.310	8865	0.4
0.14 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3657	0.321	10267	0.5
1.36 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	1500-6 h	3.3632	0.323	83434	4.2
0.68 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3632	0.256	89225	4.4
0.34 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3656	0.319	11396	0.6
0.14 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3657	0.331	11241	0.6
1.36 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	1500-12 h	3.3632	0.241	169638	8.4
0.68 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3607	0.250	49128	2.4
0.34 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3658	0.308	12947	0.6
0.14 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3632	0.331	7489	0.4
Flake graphite		3.3607	0.281	2008218	

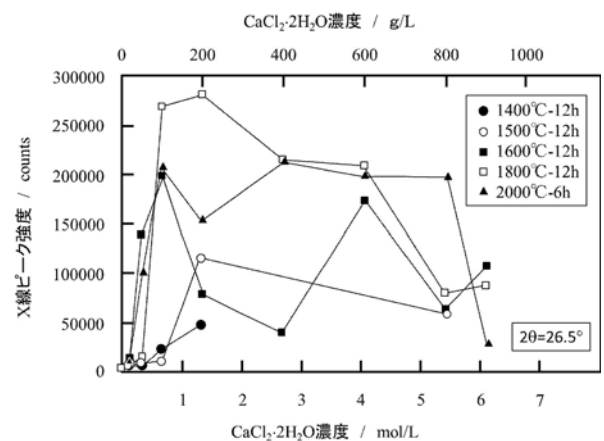


図2 各条件下で処理した樹皮の粉末X線回折結果 (2θ=26.5°)