

研究紹介

木質炭素のTEM観察

1 はじめに

炭素は結晶性の有無により特性が大きく異なる。例えば、熱伝導率において、黒鉛の様な結晶質炭素は $129\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であるが、カーボンブラックの様な非晶質炭素では $0.0067\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と異なる。また、真密度において、結晶質炭素は $2.26\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を示すのに対し、非晶質炭素は $1.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 前後と低い値である。

木質材料は炭化するとセルロース等の分解で最終的には15%前後の炭素が残留し、得られる炭素は非晶質であると言われている。この炭素が複合炭化物および炭化物の炭素原料に使用可能か否かについて検討するために基礎データの採取を行った。

2 実験

木質材料には岡山県真庭市において産業廃棄物として処分されている樹皮を用いた。蓋付アルミナるつぼへ樹皮100gを入れ、 1000°C で熱処理した。熱処理後に得られた樹皮炭はアルミナ乳鉢で軽く粉砕した後、倉敷芸術科学大学保有のTEM（日本電子JEM2800型）で観察を行った。

一方で、樹皮炭を 900°C 、12h、Air中にて酸化させ、残留分（灰分）のXRDおよびXRFの分析も行った。参考までに、蓋付アルミナるつぼへ樹皮炭を100g充填し、 $1000\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 、3時間の熱処理後の生成鉱物相も確認した。

3 結果と考察

表1に樹皮炭の灰分の化学組成を示す。樹皮炭の灰分の化学組成は植物の構成元素由来の酸化物であり、CaOがその半分以上を占めていた。木質炭素（炭）の灰分はCaOが多い傾向があり、樹皮炭も同様の傾向であった。また、 SiO_2 含有量も比較的多いことがわかった。木質炭素は SiO_2 が多い種類と少ない種類に分けられ、樹皮炭は SiO_2 を多く含む木質炭素に分類される。

図1に樹皮炭の灰分のXRDパターンを示す。主ピークはCaOであり、 SiO_2 やMgOが同定された。その他に、リン酸カルシウム系と思われるピークや同定が困難なピークが検出された。 Al_2O_3 や K_2O に由来する化合物が同定されていないが、UnknownがK-Al-O系の複合酸化物相になっていると推測すると、XRFの結果とXRDの結果はほぼ一致していると思われる。

図2に樹皮炭のTEM像（明視野）を示す。樹皮炭の微構造観察を行うと数 μm の粒子と1 μm の粒子が観察された。図3に数 μm の粒子のTEM像（明視野）および元素マッピング結果を示す。この粒子にはCa、P、Si、O、S、CuおよびCoが共存していることが確認され、XRFで検出された成分がほぼ共存していた。分析元素中でCoとCuが検出され、この二つの元素はXRFでは分析されていない。今回用いたCoの分析エネルギー値はFeの分析エネルギー値を一部含む単位であったことからFeと推測される。また、CuはXRFでは検知が困難な微量なCu成分を木質炭素は含むことがあると言われており、その微量成分がTEM観察で分析された結果と思われる。

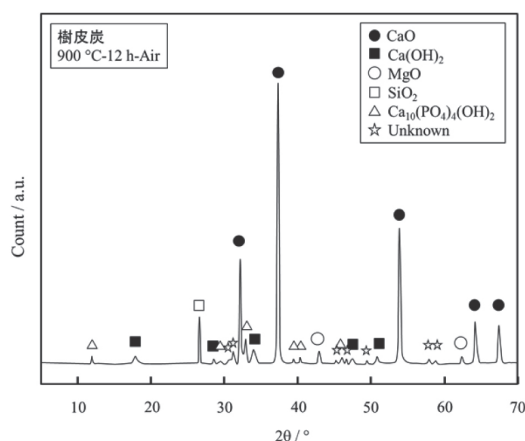


図1 樹皮炭の灰分のXRDパターン

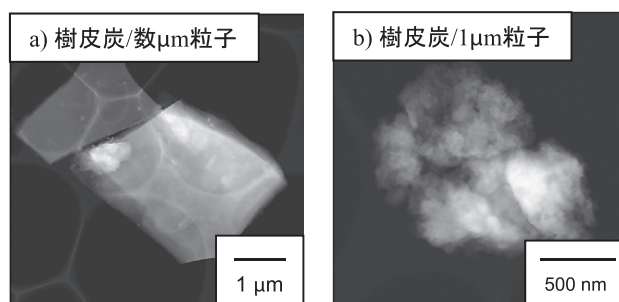


図2 樹皮炭のTEM像（明視野）

表1 樹皮炭の灰分の化学組成

CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
60.0	8.2	5.1	2.7	17.4	3.4	0.7	2.5

単位: mass%

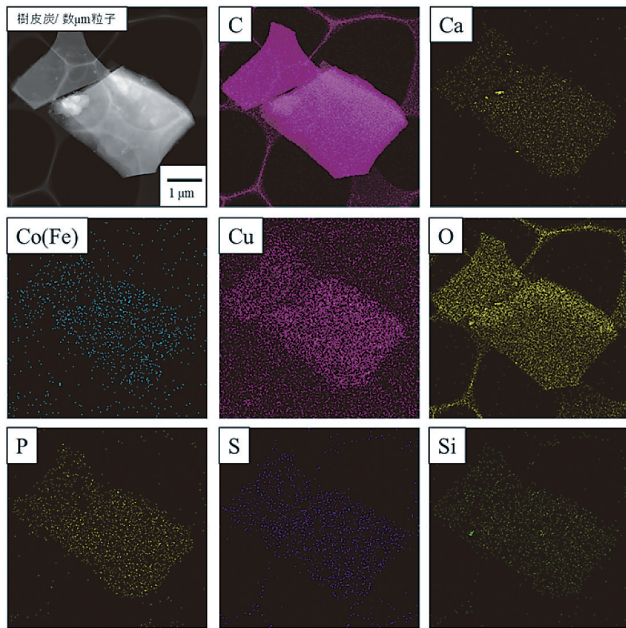


図3 数 μm 粒子の樹皮炭の元素マッピング像

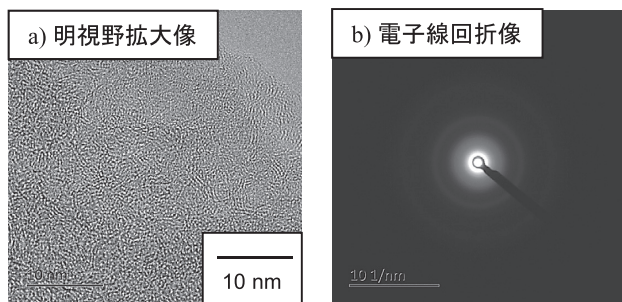


図4 数 μm 粒子の樹皮炭のTEM像（明視野、拡大像）および電子線回折像

図4にTEM像（明視野、拡大像）および電子線回折像を示す。図4-a)において、規則正しい配列をしている箇所は見受けられなかった。また、図4-b)の電子線回折像はハローになっていた。電子線回折像は、単結晶では結晶構造に従い規則正しく並んだ斑点が現れ、多結晶体で線状のリングが、非結晶では幅を持たないリング状（ハロー）になる。樹皮炭は規則正しい配列が見られず、電子線回折線がハローになっていることから、非晶質であると推測される。

図5に1 μm 粒子の元素マッピング像を示す。この微粒子ではC、Ca、Oが多く共存することがわかった。1000-1500 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した樹皮炭では炭素の他にCaOとCaCO₃が同定されている（図6）。これらの結果から、この微粒子は不純物であるCaCO₃である可能性が高い。また、この微粒子にはAl、Kも共存しており、XRDでは検出が困難であったAlとKの各成分が確認された。

謝辞

TEM観察を行うにあたり、岡山理科大 草野教授に協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

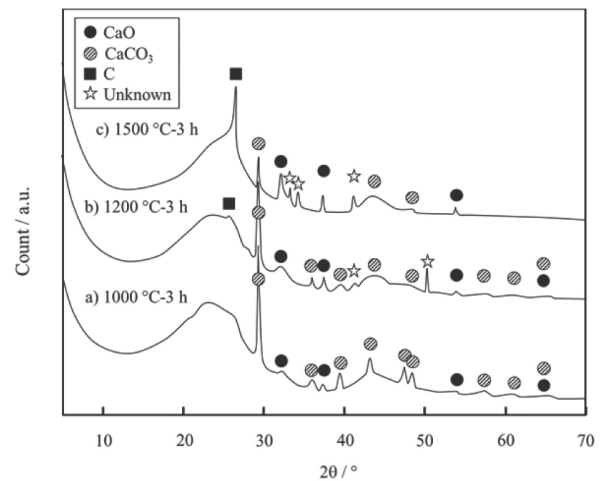


図6 各温度で炭化処理した樹皮炭のXRDパターン

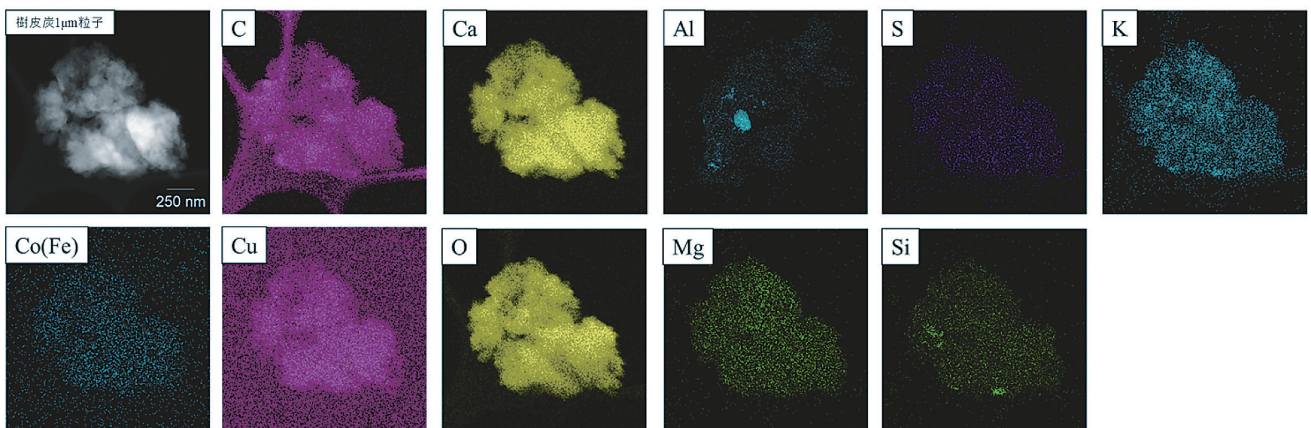


図5 1 μm 粒子の樹皮炭の元素マッピング像

（主任研究員 前田 朋之）