

研究紹介

木質炭素から合成した Al_4SiC_4 の解析

1 はじめに

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。前報において、林業が盛んな岡山県真庭市から未利用産業廃棄物として処分されている樹皮炭について分析した結果、樹皮であっても非晶質炭素が得られることがわかった。しかし、この樹皮から得られる炭素は、 CaCO_3 (and/or CaO) を含み、炭素含有量も約90%とカーボンブラック等と比較して低級な炭素原料であるとわかった。

ここでは、純度が低く、不純物を含むこの樹皮炭で Al_4SiC_4 の合成が可能であるか否かについて検討を行った。

2 実験

木質原料には岡山県真庭市において未利用産業廃棄物として処分されている樹皮およびバイオエタノール等として再利用されている杉チップを用いた。蓋付アルミナるつぼへ木質原料を入れ、1000-1600℃で熱処理（蒸し焼き）した。

Al_4SiC_4 は、熱処理後に得られた木質炭素、AlおよびSiを混合し、1700℃、5時間、Ar中にて合成した。合成後の試料は、SEMにて粒子形状を、TEMにて結晶構造および格子定数等を観察した。また、合成後の生成鉱物相はXRDにて同定した。

3 結果と考察

表1に炭化条件を示す。ここでのBCは樹皮を、CeCは杉チップをそれぞれ炭素源としている。炭化後の炭素含有量はいずれの炭素においても約90%を示した。熱処理温度および保持時間で炭素含有量に変化がみられていないことから、木質炭素を炭素源に使用する際は、1000℃の熱処理で十分ということがわかった。

図1に合成後の外観写真を示す。合成後の Al_4SiC_4 は均質な茶色であり色むら等は見受けられなかった。これより、得られた合成粉末は均質組成であると思われる。また、カーボンるつぼの上部（カーボンシート）にも同色の粉末が析出しているのが観察された。これは、合成時に、ある種のガスが発生していたことを示唆していると思われる。

図2に合成後の Al_4SiC_4 粉末の粉末X線回折を示す。生成鉱物相は Al_4SiC_4 単相であった。杉炭だけでなく、未利用産業廃棄物である樹皮炭を使用しても単相合成が可能であることが分かった。

図3にSEMによる粒子観察結果を示す。いずれも合成後には六角板状である単結晶粒子となっていた。木質炭素の違いによる差が見られないことから、同質な Al_4SiC_4 が合成されていると思われる。

表1 炭化条件と炭化後の炭素含有量

Named	BC10-0	BC10-3	BC16-3	CeC10-0
Heat Treatment/°C	1000	1000	1600	1000
Heating time/h	0	3	3	0
Carbon content / mass%	88.2	88.2	89.0	88.0

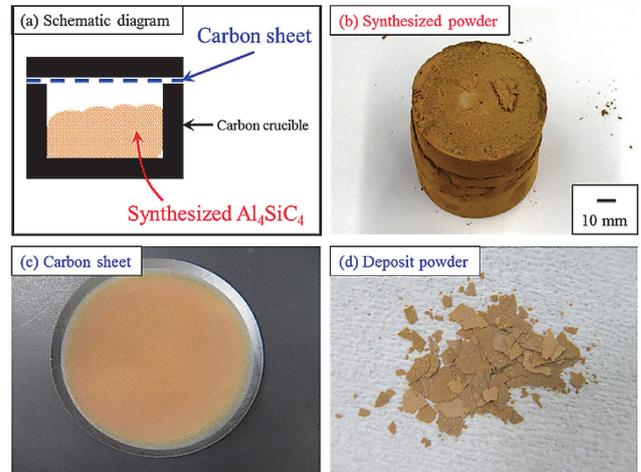


図1 合成後の外観写真 (BC10-0)

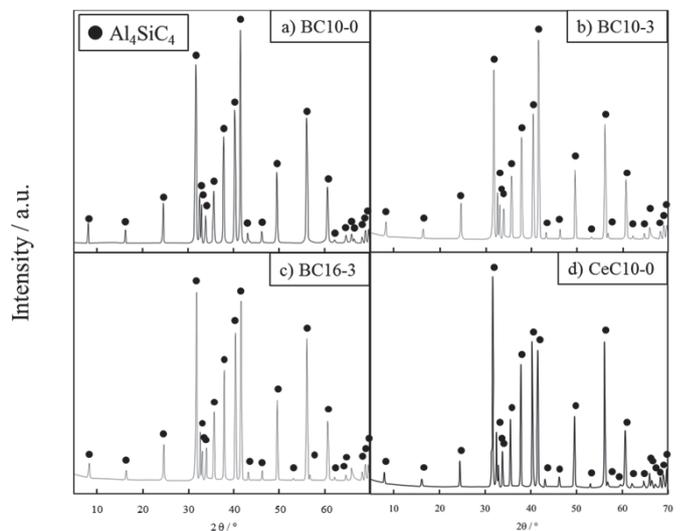


図2 合成後の生成鉱物相

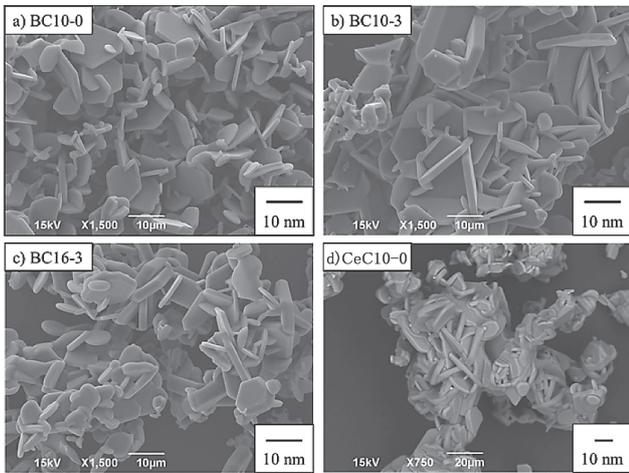


図3 合成後の Al_4SiC_4 の粒子

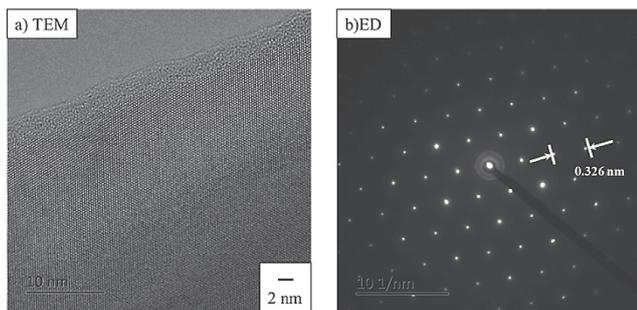


図4 BC10-0のTEM像および電子回折像

図4にBC10-0の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、観察された結晶形は六角晶型であり、SEMで観察された粒子形状と一致した。また、図4-b)において、観察された電子回折像から算出された格子定数は0.326nmであり、 Al_4SiC_4 の理論値と一致した。格子定数が理論値と一致しているという事は、合成された Al_4SiC_4 は純粋(不純物の固溶等がない)であることを示している。

一方、今回使用した木質炭素の純度は90%と低く、合成後にはAlやSiが残留するはずであるが、分析されなかった。そこで、カーボンシートに析出した粒子(図1-cおよびd)の分析を行った。

図5に凝縮粒子の微構造および粉末X線回折を示す。凝縮粒子も約10 μm の六角板状の単結晶であった。しかし、生成鉱物相は Al_4SiC_4 の他に、木質炭素の不純物である CaCO_3 が同定された。この結果は、六角板状の Al_4SiC_4 粒子はAl-gasやSi-gasといったガス種が関与して形成されていることを示唆している可能性が高い。

以上の結果から、木質炭素を使用した際の Al_4SiC_4 の合成メカニズムを推測した。Al、SiおよびC共存状態では、1300 $^{\circ}\text{C}$ までに Al_4C_3 およびSiCへの反応が終了しているが、木質炭素は純度が低いことからAlやSiも残留する。そして、1300 $^{\circ}\text{C}$ 以上ではこれらのガス種(主としてAl-gasおよびSi-gas)や木質炭素からの不純物ガスが発生する。1700 $^{\circ}\text{C}$ の合成保持中は、これらガス種による固相-気相反応とそれまでに生成した Al_4C_3 とSiCによる固相-固相反応の両反応経路から Al_4SiC_4 が生成する。また、過剰なAlやSiはガス種となってカーボンシート等と反応し、その結果マスバランスが調整されていると推測される。合成の最終段階では、気相-気相反応のさらなる進行により六角板状粒子が形成されていると思われる。

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。

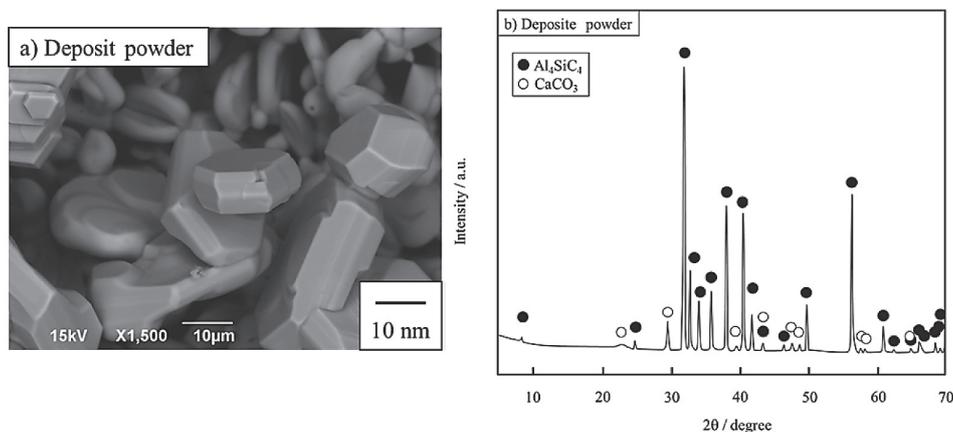


図5 凝縮粒子の微構造およびX線回折

(主任研究員 前田 朋之)