

## 木質バイオマスからの多孔質炭素材料開発 - 実験および評価方法の紹介 -

計測技術室 大竹 哲也\*

### 緒言

木質バイオマスとは地球上で最も多いセルロース資源である樹木のことを指す。樹木の炭化により細孔を持った木炭が得られ、吸着剤などとして利用されている。近年はこの特徴を生かし、触媒および電極材料などへの適用が試みられている。しかし木炭の細孔は主にマイクロ孔（孔径 2nm 以下）から構成されている。様々な用途に対応するためには、それに適した細孔径を持った素材にする必要がある。木炭の細孔径や比表面積を調整する方法として、賦活処理が行われている。この処理には高温の水蒸気の供給や賦活薬品の回収といった環境負荷が高い操作を必要とする。ここでは木質バイオマスの微細構造に着目し、これを利用することで温和な条件での多孔質材料開発を目的とした。

木質バイオマスの細胞壁は、セルロースの網目構造にリグニンおよびヘミセルロースが充填された構造を持つ。水熱処理を行うことで、細胞壁中のヘミセルロースおよびリグニンの一部が溶出し、セルロースが露出した木質バイオマスが得られる。水熱処理条件が木質バイオマス細胞壁の表面構造におよぼす影響を検討するとともに、多孔質炭素を調製するために必要な炭化条件について検討を行った。また実験および評価に用いた機器について紹介する。

### 実験方法

・**試料の調製** 本実験では木質バイオマスとして、針葉樹であるヒノキを用いた。ヒノキを 3mm×3mm×3mm の角チップとし、110°C で 2 時間真空乾燥を行ったものを試料とした。

・**水熱処理** 外径 1/2 インチのステンレス管（SUS316L チューブ）をスウェージロック継手により封じたものを反応容器とした。反応器には温度モニター用熱電対を設置した (Fig. 1)。

反応容器に試料 200mg と純水 4ml を封入し、アルカリ金属硝酸塩を溶融した塩浴 (HTS) を用いて加熱を行った。

水熱処理温度は 175~300°C、処理時間は設定温度に到達した時点から 0~60 分の範囲とした。水熱処理後、濾過により試料を回収し 45°C で 12 時間乾燥、さらに 110°C で 1 時間真空乾燥を行った。その後回収した試料の重量を測定し、初期重量に対する回収率を求めた。



Fig. 1 反応容器

・**炭化処理** 炭化処理には熱天秤（島津 TGA-50）を用い、高純度窒素を 10ml/min 通気して不活性雰囲気下で行った。熱天秤により加熱下での試料重量変化を計測し、炭化過程をモニターした。到達温度を 600°C とし、昇温速度を 1~50°C/min の範囲で変化させ、炭化過程における影響、ならびに生成する炭化物の表面構造に及ぼす影響を確認する。



Fig. 2 熱天秤装置 (TGA-50)

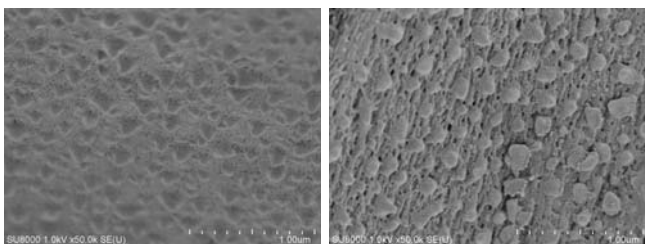
・炭化物の評価 上記の処理により得られた木材および炭化物の仮道管表面構造を、FE-SEM（日立 SU-8000）により観察した。炭化物表面に多孔質形状が確認できた場合、窒素吸着装置（日本ベル Belsorp-mini）により液体窒素温度下（77K）における比表面積および細孔径分布の評価を行う。



Fig. 3 窒素吸着装置 (Belsorp-mini)

### 実験結果

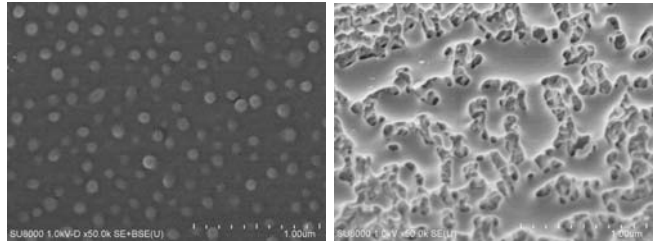
Fig. 4 に、ヒノキおよび水熱処理を行ったヒノキ（処理条件：250℃，20分）の仮道管表面 SEM 画像を示した。ヒノキの仮道管表面は、リグニンからなるイボ状の層で覆われ、凹凸状の構造を示している。水熱処理を行った試料では、溶解したイボ状構造のほか、網目状構造が新たに確認できた。これは仮道管の細胞壁からヘミセルロースおよびリグニンの一部が除去されたことにより、セルロース繊維の網目構造が露出したためである。



無処理ヒノキ 水熱処理ヒノキ

Fig. 4 仮道管表面（倍率×50,000）

このことから適切な条件での水熱処理により、リグニンを除去した多孔質構造を持った木材が得られることがわかった。Fig.4 の試料を昇温速度 3℃/min で炭化し、得られた炭化物の仮道管表面 SEM 画像を Fig. 5 に示す。



ヒノキ炭化物 水熱処理ヒノキ炭化物  
Fig. 5 ヒノキ炭化物仮道管表面（倍率×50,000）

ヒノキ炭化物はイボ状構造の痕跡が残った凹凸構造が確認できるが、FE-SEM で確認できる大きさの細孔は確認できず、緻密な表面を形成している。水熱処理を行ったヒノキから調製した炭化物は、イボ状構造が溶解した形跡の下に、セルロース繊維の網目構造が残存している。炭化に際しセルロースは固相炭化、リグニンは液相炭化を経由するためこのような構造の炭化物が得られたものである。

### 結論

以上のことから適切な条件で水熱処理を行うことで、細胞壁からリグニン類を除去し、セルロースの網目構造が露出した木材が得ることがわかった。さらに穏やかな昇温速度で炭化処理を行うにより、多孔質形状を保った炭化物が得られることがわかった。

水熱処理条件による木質バイオマスの性状変化、および炭化条件の影響、これらをさらに詳しく検討していくことで、木質バイオマスの微細構造を生かした多孔質材料の開発が可能になるものと考えている。今後は樹種による違いなども合わせて検討していきたい。

\* otake@yz.yamagata-u.ac.jp