

ヨウ素処理を利用したバイオマスからの機能性炭素材料の創製

福島大学 共生システム理工学類 中村和正

〒960-1296 福島県福島市金谷川1番地 E-mail: naka@sss.fukushima-u.ac.jp

1. はじめに

近年、環境汚染や資源枯渇の問題が深刻化しており、様々な課題が山積している。持続可能な循環型社会の実現のためにも、限りある資源を有効活用することが求められている。その資源の1つにバイオマスがある。本講演では、炭素材料源として有用なバイオマスである木材やセルロースナノファイバーに着目する。廃材のような使用済み木材は有効的なりサイクルが求められている。木材由来の炭素材料つまり木炭は、多孔質材料として高比表面積・高細孔容量のような細孔特性がもたらす吸着剤などへの応用が期待されている。しかしながら、木材は多数の有機成分を含んでおり、固相のみでなく成分によっては液相を経て炭素化が進行するため、炭素化収率の向上や組織制御が難しい。もしこれら液相炭素化成分を固相様の炭素化プロセスに改善することができれば、高炭素化収率を伴う木材の微細組織を残したままで細孔制御が可能となると考えられる。他方、バイオマスのセルロースナノファイバーであるバクテリアセルロース(BC: Bacterial Cellulose)は酢酸を生産する過程での副生成物であり、現状では多量に廃棄されている。BCは繊維径が40~60 nmのナノレベルの繊維であり、3次元網目状構造とり、極めて無害であることから、近年、高機能材料としても注目されている[1]。BCも有機高分子であるセルロースで構成されているので、炭素化を経てカーボンナノファイバーとなるが、セルロース自体の炭素化収率が低いこと、そして微細組織制御が難しいことが工業的な応用を妨げている。

液相炭素化を固相炭素化にプロセス改善するため、そして分子量の高くない有機物の熱分解を安定化するための最も一般的な方法は、不融化处理である。一般に、不融化处理は酸素や含酸素気体(例えば、酸素)を使用して行われる[2]。酸素により有機成分の縮合反応が促進され、分子が巨大化し不融化する。しかしながら、酸素による不融化は反応速度が遅いため長時間の処理が必要となる。そこで、酸素より酸化力の強いハロゲンにて不融化处理を行うことで、より低温・短時間で均質に処理を行うことができると考えられる。特に、ヨウ素を用いた不融化は酸素より酸化力が強く、他のハロゲンに比べ反応が穏和なことから、ピッチをヨウ素処理し作製した炭素材料は、炭素化収率向上や微細組織制御などに効果があると報告されている[3-10]。また、バイオマスであるでんぷんやBCに対しても、ヨウ素処理がそれらの炭素化収率向上や組織制御に効果が上がっている[11, 12]。

本講演では、バイオマス資源として木材やBCを用いて、ヨウ素処理による炭素化収率や微細組織制御を考慮したバイオマス由来の炭素材料の作製を概説するとともに、BCに関しては機能性炭素材料への応用も合わせて概説する。

2. ヨウ素処理による木質バイオマスの炭素化収率および細孔特性の向上

天然資源を有効活用するために、木材から作製される木炭の高機能化が求められている。このためには、木材自体の組織を生かしたまま、炭素化収率や細孔特性の向上が必要となる。しかしながら、木材内には有機成分が混在するため、炭素化過程が複雑であり、また熱分解時に低分子量有機成分の流失やそれに伴う細孔の閉塞により炭素化収率や細孔特性の低下をもたらす。そこで、前駆体の木材から炭素化過程を改善することが必要となり、その方法としてヨウ素処理を利用した。本節では、木材としてスギおよびクヌギを用いヨウ素処理が木炭の炭素化収率や細孔特性に与える影響を概説する。

スギおよびクヌギ由来の木炭の炭素化収率は、ヨウ素処理を施すことで、それぞれ12.9 および 6.7 wt.% 増加した。SEM 観察より、ヨウ素処理を施したスギおよびクヌギ由来の木炭は、単味のそれらと比較して、エッジの部分はよりシャープに、平滑な部分はより平滑な組織が観察された。つまり、ヨウ素処理は炭素化時に潰れ、崩れてしまうような組織を木材の状態のまま保存する効果があると考えられる。また、スギおよびクヌギ由来の木炭の表面積は、ヨウ素処理を施すことで、それぞれ 155 および 603 m²/g 増加した。マイクロ細孔容量もスギおよびクヌギ由来の木炭に対して、ヨウ素処理を施すことで、それぞれ 0.07 および 0.19 ml/g 増加した。それに伴い、細孔径分布の相対細孔容量が増加するとともに、それらの分布がよりシャープになった。特に、ヨウ素処理を施したクヌギ由来の木炭に対して、細孔が 0.40~0.45 nm 付近に集中した。クヌギの各炭素化温度で作製した木炭の窒素吸着等温線より、単味の木炭では 600°C で最大吸着能を示し、それ以上の温度で吸着能が低下する。一方、ヨウ素処理を施したクヌギ由来の木炭では、600°C 以上でも吸着能に変化がなかった。つまり、ヨウ素処理は、炭素化過程で細孔が発達する 600~800°C の範囲で木材内の細孔が潰れるのを抑制する効果があると推察された。さらに、TG-MS 測定より、ヨウ素処理を施すことで、木材の熱分解開始温度が 200°C 程度低下した。その熱分解に伴い CH₃I や HI のような分解気体が計測され、その発生量が 230~250°C 付近で極大値となった。これはヨウ素処理を施すことにより、木材内の有機成分がより低温で縮合反応などが進行し、巨大分子化することで安定化したと考えられる。つまり、木材内の低分子量有機物である液相炭素化成分が、より高温でも安定化したため炭素化過程が改善し、炭素化収率が増加するとともに、液相炭素化成分の流出による細孔の閉塞を防止したと示唆された。これらの結果、木炭の比表面積およびマイクロ細孔容量が増加し、木材の組織が元の状態のまま残せたと推察された。つまり、木材へのヨウ素処理のような簡便で安価な改質処理により機能性の高い木炭を作製できることが分かった。

木材で得られた改質効果に対して、どのような木材成分が影響を与えているかを調査するため、代表的な木材成分ポリマーであるセルロースおよびリグニンを使用し同様な実験にて検討した。ヨウ素処理を施した場合、特に、リグニンでは炭素化収率が 27 wt.% も増加し、比表面積およびマイクロ細孔容量が、検出限界以下からそれぞれ 1080 m²/g および 0.36 ml/g となり、細孔径分布も 0.40~0.45 nm 付近で大きなピークを持った。また、リグニンではヨウ素処理を施すことで、熱分解開始温度が 150~200°C 程度

低下し、熱分解に伴い CH_3I や HI のような分解気体も検出された。このとき、熱分解に伴う CH_3I および HI の発生比やその発生量が極大を示す温度が、ヨウ素処理を施した木材のそれらと一致した。これらのことは、ヨウ素処理が木材の細孔や微細組織制御に有効に作用する主成分がリグニンであることを示している。さらに、分光測定より、ヨウ素処理を施したセルロースやリグニンでは、ヨウ素が I^{\ominus} や I^{\ominus} のようにイオン化していることが分かった。つまり、木材内の分子の安定化は、縮合反応に加えてヨウ素のイオン化による電荷移動錯体形成にも誘因されていると推察された。

3. ヨウ素処理によるバクテリアセルロース由来カーボンナノファイバーを強化材とした C/C composite の摺動特性

炭素をマトリックスとし炭素繊維で強化した複合材料である炭素繊維強化炭素複合材料(C/C composite: Carbon Fiber-reinforced Carbon Composite)は、高比強度・高比弾性率・低熱膨張率・耐摩耗性そして高温での強度低下が小さいなどの特性から、航空機用ブレーキ部材など耐摩耗材料として使用されている。C/C compositeのフィラーにカーボンナノファイバー(CNF: Carbon Nanofiber)を使用することで、低フィラー添加量で高強度が見込まれる。C/C compositeのフィラーとしてのCNFには様々な繊維源が想定できるが、化石燃料の使用低減や天然資源の有効活用を考慮するとバクテリアセルロース(BC: Bacterial Cellulose)が有望である。BCの骨格はセルロースから形成されているので、ヨウ素処理による炭素化収率向上や微細組織制御の可能性がある。本節では、BCへのヨウ素処理がBC由来CNFの炭素化収率や微細組織に与える影響、およびBC由来CNFで強化されたC/C compositeの摺動特性について概説する。

BCにヨウ素処理を施すことで、炭素化収率が約48 wt.%も増加した。SEM観察より、BCは繊維径が約10~50 nmである3次元網目状セルロースナノファイバーの組織が観察された。BC由来CNFでは、それぞれのCNFが融着しているような組織が観察された。一方、ヨウ素処理BC由来CNFでは外表面がフィルム状の組織に覆われているが、フィルム状内部には50 nm以下のCNFが融着せず独立して存在していた。DTGより、BCの熱分解温度は、ヨウ素処理を施すことで約230°C低下した。つまり、BCにヨウ素処理を施すことにより、炭素化プロセスが改質されたと考えられる。木材成分ポリマーであるセルロースはヨウ素処理により重量減少の極大点付近で、 HI や CH_3I のような分解気体の発生が確認され、縮合反応による分子の安定化をもたらし、炭素化収率が増加するので[13]、BCに対しても同様な効果が現れたと推察された。ヨウ素処理BCのRaman分光測定より、ヨウ素処理を施したBCでは、ヨウ素が I^{\ominus} や I^{\ominus} のようにイオン化していることが分かった。つまり、BC内でもヨウ素のイオン化による電荷移動錯体形成が高分子の安定化に寄与することも推察された。

SEM観察より、BC強化C/C Compositeでは、フィラーが明確な形態を維持しておらず、C/C Composite中に大きな気孔やクラックも多数観察された。これは、BCとマトリックスの炭素化が同時に起こるので、BCの熱分解時に発生した水蒸気や熱分解気体がC/C Composite外に抜け出たことでクラックを形成したことや、劈開した際にフィラー

の引き抜けた痕が気孔となったことなどが考えられる。BC由来CNF強化C/C Compositeでは、CNFは長繊維であり比較的丸みを帯びていた。一方、ヨウ素処理BC由来CNF強化C/C Compositeでは、CNFは短繊維であり比較的角ばっていた。つまり、BC由来CNFやヨウ素処理BC由来CNFは、C/C Compositeのフィラーとして利用できることが分かった。フィラー添加量0.1 wt.%の各C/C Compositeの密度は、ガラス状炭素のそれと同程度であった。一方、フィラー添加量1.0 wt.%の各C/C Compositeは、ヨウ素処理BC由来CNF強化C/C Compositeのみ密度が高くなった。各C/C Compositeの電気伝導率は、フィラー添加量の増加とともに増加した。また、全てのフィラー添加量に対してヨウ素処理BC由来CNF強化C/C Compositeの電気伝導率は、他のC/C Compositeのそれらよりも高かった。つまり、ヨウ素処理を施すことにより、BC同士の融着が抑えられたので、C/C Composite中でCNFとマトリックスの密着性が向上したと考えられる。0.5 wt.%以上フィラーを添加したC/C Compositeにおいて、ヨウ素処理BC由来CNF強化C/C Compositeの比摩耗量は、他のC/C Compositeのそれらよりも低かった。その後、ヨウ素処理BC由来CNF強化C/C Compositeの比摩耗量は、フィラー添加量の増加とともに減少した。つまり、BCにヨウ素処理を施し炭素化したCNFを用いて作製したC/C Compositeは耐摩耗性が向上した。さらに、SEM観察より、BC由来CNF強化C/C Composite中のCNFは丸みを帯びた長繊維であるため引き抜け易く、その引き抜け深度が深くなることで亀裂進展が起きやすく、一旦CNFが引き抜けると摩耗されやすくなること、一方ヨウ素処理BC由来CNF強化C/C Composite中のCNFは角ばった短繊維であるためアンカー効果による引き抜けが起き難く、また引き抜け深度も浅いため摩耗されにくくなったと推察された。電気伝導率測定より、ヨウ素処理BC由来CNF強化C/C Compositeはファイバーとマトリックスの密着性が、より高いことが推測されるので、それらも比摩耗量の低下に寄与しているかもしれない。ガラス状炭素および各C/C Compositeの摺動試験面のSEM観察より、摺動試験面はBC強化C/C Compositeが最も粗く、ヨウ素処理BC由来CNF強化C/C Compositeが最も滑らかであった。これらの観察結果より、BC強化C/C Compositeは、C/C Composite中の気孔やクラックにより脆くなったことで、摺動面が荒れることにより表面組織が剥離することから、アブレシブ摩耗が優勢になったため比摩耗量が増加した、一方ヨウ素処理BC由来CNF強化C/C Compositeは摺動面が潤滑したことから、凝着摩耗が優勢になったため比摩耗量が減少したと考えられる。

4. ヨウ素処理と磁性流体を利用したバクテリアセルロース由来磁性多孔質カーボンナノファイバーの作製への試み

近年、環境汚染問題に取り組むために高機能性浄化材料の作製が求められている。一方、資源問題を考慮すると再生可能な材料が必要となる。これら両方を満たす材料としてバクテリアセルロース(BC: Bacterial Cellulose)に着眼した。BCの細孔特性を向上するためにヨウ素処理が利用できる潜在的な可能性がある。また、多孔性による吸着特性に磁性を付与することで、浄化材料の機能をより高めることができると考えられる。

本研究では、簡便且つ均一に磁性を付与する材料として磁性流体(MF: Magnetic Fluid)の使用に着目した。本節では、BC と MF を用い、磁気特性と細孔特性の両立した新規浄化材料の作製への試みについて概説する。

磁気測定により、磁性微粒子の添加形態の相違によって磁気特性に変化があり、粉末添加 CNF よりも MF 添加 CNF の方が、保磁力は大きくなり、飽和磁化は小さくなった。ヨウ素処理を施し作製した磁性微粒子添加 CNF では、ヨウ素未処理のそれらと比較して、保磁力は大きくなり、飽和磁化は小さくなった。XRD より、磁性微粒子添加 CNF では Fe_3O_4 および $\alpha\text{-Fe}$ のピークが検出された。ヨウ素処理を施した磁性微粒子添加 CNF でも、 Fe_3O_4 や $\alpha\text{-Fe}$ のピークが検出されたが、それらのピークが相対的に非常に弱くブロードであるため、鉄系微粒子の結晶性は良好ではないと考えられる。つまり、ヨウ素処理を施したことにより磁性微粒子の結晶性が低下することで、保磁力が大きくなり、飽和磁化が小さくなったと推察された[14]。SEM 観察より、MF 添加 CNF は粉末添加 CNF と比較して、磁性微粒子の粒径が小さかった。また、MF 添加 CNF は結晶面もより明瞭であることから、結晶性もより良好であると考えられる。さらに、ヨウ素処理を施すことで、磁性微粒子の粒径は大きく、結晶性は低下したような結晶が観察された。これらの微粒子の粒径や結晶性が、保磁力の変化に影響を与えたと推察された[14]。窒素吸着測定より、細孔特性が特に優れていたのはヨウ素処理の有無に関わらず MF 添加 CNF であった。ヨウ素未処理の MF 添加 CNF では、全細孔容量が増加し、メソ孔が特に発達していた。一方、ヨウ素処理を施し作製した MF 添加 CNF では、最も比表面積が大きく、全細孔容量が増加し、マイクロ孔が特に発達していた。つまり、BC に MF を添加し作製した CNF は、ヨウ素未処理でメソ孔が、ヨウ素処理を施すことでマイクロ孔が発達することがわかった。これらの結果より、高磁気特性と高細孔特性を両立できる CNF は、BC に MF を添加しヨウ素処理を施した後に炭素化した CNF であると考えられる。

5. まとめ

木材にヨウ素処理を施し炭素化した木炭は、炭素化収率や細孔特性が向上し、生木の組織を残すことができた。木質成分ポリマーもヨウ素処理を施し炭素化することにより、炭素化収率や細孔特性が向上した。熱分解温度や分解気体発生の変化の傾向から、リグニンが木材へのヨウ素処理に対する木炭の特性向上を生み出す主な原因成分であると推察された。

バクテリアセルロースにヨウ素処理を施し炭素化したカーボンナノファイバーは炭素化収率が劇的に向上し、ファイバー同士の融着が防がれた。バクテリアセルロースにヨウ素処理を施し炭素化したカーボンナノファイバーで強化した炭素複合材料は、比較した他の複合材料よりも耐摩耗性が向上した。このとき、複合材料に組み込まれるファイバーの形態や密着性が耐摩耗性の向上に寄与していることが示唆された。

バクテリアセルロースへ磁性微粒子を添加し炭素化したカーボンナノファイバーは、強磁性化し、磁性微粒子の添加形態やヨウ素処理の有無により保磁力や飽和磁化が変化

した。これら保磁力と飽和磁化は、カーボンナノファイバー中の磁性微粒子の結晶性や粒径に関係していることが示唆された。磁性流体を用いて作製された磁性微粒子添加カーボンナノファイバーは、細孔特性が優れていた。このとき、ヨウ素処理の有無により磁性微粒子添加カーボンナノファイバーの発達する細孔径に相違が見られた。

謝辞

第2節と第3節は、文科省科研費(課題番号：23760648、15K18220)の補助を受けて行われた。

参考文献

- [1] D. Klemm, D. Schumann, U. Udhardt, S. Marsch, *Prog. Polym. Sci.* **26** (2001) 1561.
- [2] 持田勲「炭素材の化学と工学」朝倉書店 (1990) pp.124-128.
- [3] 定延治朗, 大場明博, 中村勤「ピッチ系炭素繊維の製造法」日本国特許庁 公開特許公報, H01-314734.
- [4] E. Yasuda, H. Kajiura and Y. Tanabe, *TANSO* **1995** [170] (1995) 286.
- [5] H. Kajiura, Y. Tanabe and E. Yasuda, *Carbon* **35** (1997) 169.
- [6] H. Kajiura, Y. Tanabe, E. Yasuda, A. Kaiho, I. Shioda and S. Yamada, *J. Mater. Res.* **13** (1998) 302.
- [7] N. Miyajima, T. Akatsu, O. Ito, R. Sakuravs, S. Shimizu, M. Sakai, Y. Tanabe and E. Yasuda, *Carbon* **39** (2001) 647.
- [8] N. Miyajima, T. Akatsu, T. Ikoma, O. Ito, B. Rand, Y. Tanabe and E. Yasuda, *Carbon* **38** (2000) 1831.
- [9] M. Sasaki, S. Shimizu, N. Miyajima, Y. Tanabe and E. Yasuda, *Carbon* **39** (2001) 605.
- [10] Y. Tanabe, F. Tanaka, M. Takahashi, T. Iiyama, N. Miyajima, S. Fujisawa and E. Yasuda, *Carbon* **42** (2004) 1555.
- [11] N. Miyajima, N. Ishikawa, H. Sakane, O. Tanaike, H. Hatori, T. Akatsu, E. Yasuda, *Thermochim. Acta* **498** (2010) 33.
- [12] N. Miyajima, Y. Kowaki, T. Matsumura, H. Sakane, O. Tanaike, *TANSO* **2016** [No. 271] (2016) 10. [in Japanese]
- [13] K. Nakamura, Y. Tanabe, Y. Nagakura, T. Nishizawa, K. Fukuyama, Y. Hatakeyama and E. Yasuda, *TANSO* **2008** [234] (2008) 215.
- [14] K. Nakamura, K. Okuyama, T. Takase, *J. Magn. Mater.* **425** (2017) 43.