

バイオマスを利用した高気孔率炭素/珪酸塩複合体の調製 Highly porous carbon/silicate composite prepared from biomass

小林雄一[†], 片山正貴[†], Joe-Hwan Pee^{††}
Yuichi Kobayashi[†], Masaki Katayama and Joe-Hwan Pee^{††}

Abstract Rice husk is one of biomass abandoned as waste materials in large quantities every year, and is a candidate material for preparation of active carbon. In this study, highly porous active carbon-silicate composites were prepared using rice husk with a combination of clay mineral by heat-treatment in Ar atmosphere. With an increase in rice husk content up to 60%, bulk density of the composite decreased to below 1g/cm³, and the water absorption increased to above 75%. Thus prepared highly porous active-carbon/silicate composite had a multimode pore size distribution, 4 nm, 0.1μm and 1-5μm, and had a high specific surface area of 133m²/g. Water absorption speed was characterized by means of suction of water by capillary action.

1. 緒言

セラミックス多孔体は、構造中に空隙・気孔をもつ材料で、バルクでは発揮できない特殊な機能性を有するため、触媒担体¹⁾、断熱材・吸音材などの建築材料²⁾や、吸湿材、フィルターなどの地球環境保全に密接した様々な分野にも応用されている。さらに、石炭ガス、発電システムなどの、より高温で過酷な条件下での適用事例も増えており、多孔質セラミックスに対する要求は近年加速度的に高性能化している。セラミックスを多孔質化するために、セラミックス原料粉末に微粒子樹脂球^{3,4)}やデンプン粒子⁵⁾を配合し、燃焼消失することによって気孔を形成する方法、セラミックス泥漿を泡立ててその場固化させるゲルキャスト法⁶⁾、発泡材料配合による方法などが提案されている。

籾殻は米の生産に伴って国内において年間に約 115 万 t が排出される。この籾殻をバイオマスとして有効利用するための様々な応用研究が行われているが、腐敗しづらいことから、堆肥等として田畑に還元することも困難であり、そのまま農業用資材として使用する以外には有効に利用されておらず、大半が焼却廃棄されているのが現状である。しかし、近年では大気汚染防止の観点から農地での焼却が禁止され、産業廃棄物化している。また一方では、コンクリーエレベーターに集まるために、収集の手間がかからな

いバイオマスでもある。

本研究では、排ガス浄化用セラミックスや陶磁器、紙の填料等に使用されている代表的天然原料であるカオリン (Al₂O₃・2SiO₂・2H₂O) に対して未利用バイオマスである籾殻を添加し、不活性雰囲気中で熱処理する事により籾殻中の有機成分を炭素として残留させた炭素/珪酸塩複合多孔体の調製方法について検討した。その結果、籾殻配合量や熱処理条件によって、4nm, 0.1μm 及び 1-5μm 付近に気孔分布を有する高い比表面積を有した高気孔率多孔体が得られることが分かったので報告する。

2. 実験方法

2.1 原料

使用したカオリンは、ニュージーランド産のカオリンで、SiO₂が 49.78%、Al₂O₃が 35.72%、Fe₂O₃が 0.26%、TiO₂が 0.12%、Na₂O が 0.06%の化学組成を有し、主結晶相はハロイサイトである。平均粒子径は 0.2 μm、最大粒子径は約 5 μm の極めて微細な原料である。

2.2 試料調製

籾殻を 2L のアルミナポットにて乾式粉碎し、目開き径が 63μm の篩により粗粒を除去した。籾殻粉末とカオリンを所定の割合で秤量し、蒸留水中で超音波分散混合した。分散

[†] 愛知工業大学工学部応用化学科(豊田市)

^{††} Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

液を赤外線ランプで乾燥させてから、39.2MPaの圧力で直径が約20mmの円板状及び55×40mmの板状に加圧成形した。

成形体をアルミナ管状炉中に設置してから Ar ガスで満たし、60mL/minの流量で Ar ガスを流しながら、毎分5°Cで昇温し、1000°Cで1時間保持した。Ar ガスを流しながら室温まで冷却した。

一部の試料は、大気雰囲気箱形電気炉により、0~200°Cの温度範囲では毎分2.5°C、200~300°Cの温度範囲では毎分1°C、300°C以上では毎分2.5°Cの昇温速度で加熱し、所定の温度で1時間保持した後、炉内放冷した。

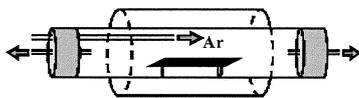


Fig.1. Schematic illustration of tube-furnace heat-treated in Ar atmosphere.

2.3 測定方法

熱処理後の多孔体のかさ密度、見掛気孔率、吸水率は、水中煮沸によるアルキメデス法により測定した。50nm以上の気孔径分布は、QUANTACHROME社製 POREMASTERを使用して、水銀圧入法により測定した。50nm以下の気孔径分布及び比表面積は、冷媒として液体窒素(77.4K=-196°C)を使用し、QUANTACHROME社製 AUTOSORB3Bを使用して窒素ガス吸着法により測定した。

多孔体の吸水速度測定は、既に報告したように²⁾直方体試験片を垂直に立てて下面から毛細管現象によって水を吸収する速度を求めた。

生成結晶相は、理学電機(株)製の回転対陰極型強力X線回折装置 RINT-2000により評価した。また微構造は、日本電子(株)製の電界放射型走査型電子顕微鏡 JSM-6335FM及び透過型電子顕微鏡 JEM-2010により観察した。

3. 結果と考察

3.1 生成結晶相

籾殻配合割合が30~60%の試料を Ar 雰囲気中1000°Cで熱処理した場合のX線回折パターンを Fig.2 に示す。カオリンは加熱分解して非晶質物として存在しており、カオリン中に共存する石英 Quartz のみが結晶として確認できた。熱処理後の試料は黒色であったため、有機物が分解して生成する炭素も非晶質であると推定された。

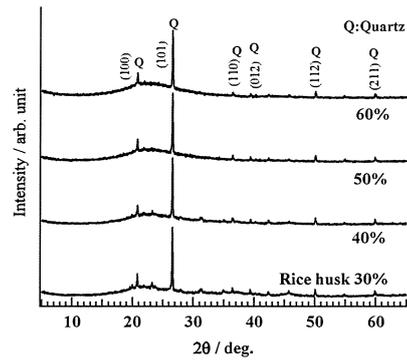


Fig.2. X-ray diffraction patterns of heat-treated specimens at 1000°C in Ar.

3.2 多孔体の密度と吸水率

Fig.3~4 に熱処理した試料のかさ密度、吸水率を示す。カオリン分解物は800°C以上で非晶質となり900°C以上で焼結が始まる事が報告されており⁷⁾、1000°Cから1200°Cの範囲で焼成温度が高くなると徐々に密度が増加した。籾殻配合率が40%以下の場合、大気雰囲気及び Ar 雰囲気熱処理した場合のかさ密度に差は無いが配合率が多くなると Ar 雰囲気中で熱処理した試料のかさ密度が高くなった。これは籾殻が分解して生成する炭素が多孔体中の隙間を充填するためであると考えられる。

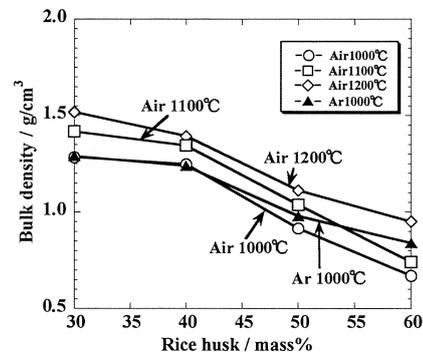


Fig.3. Bulk density of specimens heat-treated at various temperatures and atmospheres.

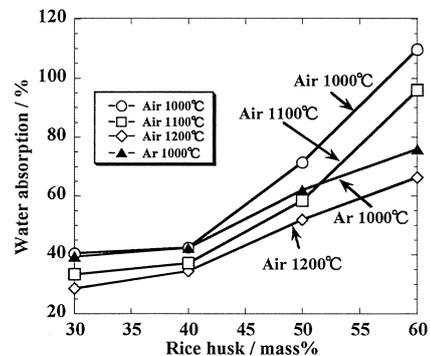


Fig.4. Water absorption of specimens heat-treated at various temperatures and atmospheres.

何れの試料も籾殻配合率が多いほど高密度が小さくなり、それに伴って吸水率が大きくなった。これは、籾殻中の有機成分が燃焼消失するため、籾殻含有率の増加に伴い試料内部により多くの気孔が生成するためである。これらの試料の中でも籾殻を60%配合してAr中1000°Cで熱処理した試料は吸水率が75%を越え、極めて高気孔率高吸水性の炭素/珪酸塩複合体を調製することができた。

3.3 多孔体の気孔径分布

Fig.4にAr中1000°Cで熱処理して得られた多孔体試料の水銀圧入法による気孔径分布を示す。籾殻配合率30, 40mass%の試料では、0.1μm付近にピークを持つ気孔径分布を示した。籾殻配合率50%以上の試料では、0.05~5μmの幅広い気孔径分布を示した。したがって、0.1μm付近の微細気孔はカオリンが脱水分解後に生成する非晶質粒子間の間隙であり、籾殻の多い試料では分解して生成するシリカ及び炭素がこれらの粒子間を充填するので0.1μm付近の気孔が減少し、0.1~5μmの幅広い気孔分布は籾殻が分解して生成する炭素とシリカ複合組織の中に生成する気孔であると考えられる。

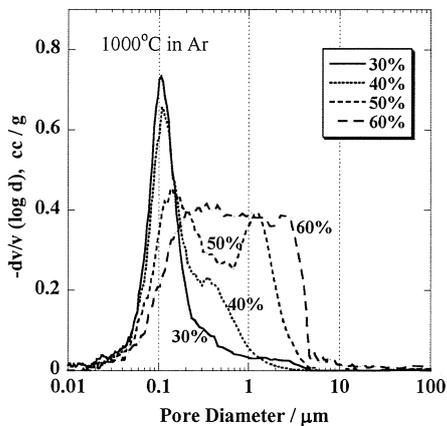


Fig.5. Pore size distribution of specimens heat-treated at 1000°C in Ar.

Ar中で熱処理した多孔体を再度大気中500°Cで熱処理して炭素分のみを燃焼消失させ、籾殻が分解して生成するシリカがどのような分布状態にあるか詳細に検討した。気孔径分布をFig.6に示す。籾殻の少ない試料ではFig.5の未処理の場合とほとんど同じ気孔径分布を示した。一方、籾殻配合率が50%以上の試料では、1~10μmの気孔が増加した。したがって炭素は使用した籾殻の初期粒子径に近い大きさで存在し、大気中での燃焼消失によって1~10μmの気孔が生成したと考えられる。

水銀圧入法では400μm以下の気孔径と気孔量を測定す

ることが可能であるが、400μm以上の気孔径分布を測定することが困難である。そこで、水中煮沸によるアルキメデス法によって全気孔率を求め、水銀圧入法の測定値との差から400μm以上の気孔量を求め、Tab.1に示す。この結果から、気孔量のうち約10%が400μm以上であり、その気孔量は籾殻の配合量に概ね比例する事が分かった。

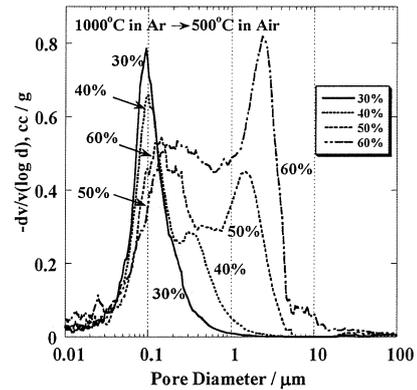


Fig.6. Pore size distribution of specimens heat-treated at 1000°C in Ar and at 500°C in Air.

Tab.1. Porosity of the specimens heat-treated at 1000°C in Ar (cc/g)

Content of rice husk %	30	40	50	60	
Hg porosimetry (< 400μm)	A	0.342	0.387	0.536	0.662
Archimedes	B	0.381	0.423	0.607	0.756
(> 400μm)	B - A	0.039	0.036	0.071	0.094

ここで生成する炭素/珪酸塩複合多孔体中の炭素の特性を評価するため、Autosorb3Bにより測定してBJH法により解析した気孔径分布をFig.7に示す。

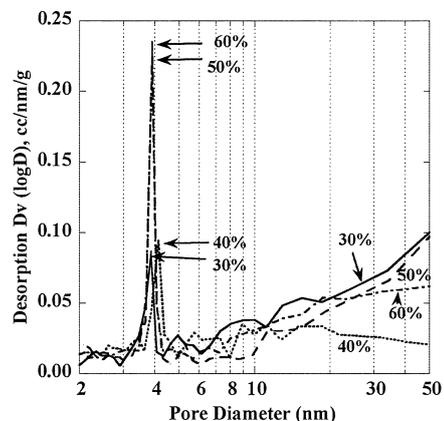


Fig.7. Pore size distributions of specimens heat-treated at 1000°C in Ar measured by Autosorb3B and analyzed with BJH method.

籾殻の配合量が増加するにしたがって細孔径が4nmの鋭いピークが観察された。その気孔量は籾殻の配合量と共に増加したので、籾殻が分解生成する炭素の隙間にできる気孔であると推察される。そこで、籾殻だけを 1000°C の Ar 中で熱処理した試料(A), さらに大気雰囲気中 500°C で追加熱処理した試料(B)の気孔径分布を測定した。結果を Fig.8 に示す。

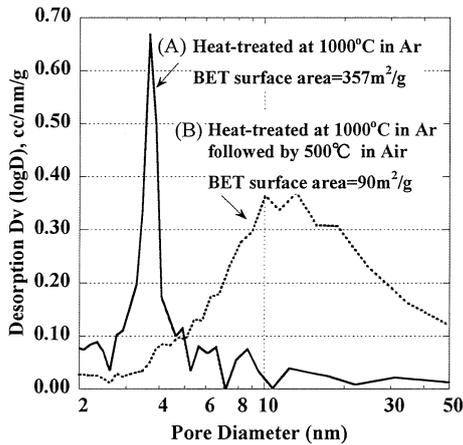


Fig.8. Pore size distributions of specimens heat-treated at 1000°C in Ar measured by Autosorb3B and analyzed with BJH method.

籾殻だけを Ar 中 1000°C で熱処理した試料の BET 比表面積は 357m²/g に達し、いわゆる活性炭としての利用も十分可能である。また、約 4nm に鋭いピークを有する気孔径分布であり、籾殻を炭化した場合の特徴であると考えられる。一方、更に大気中 500 °C で熱処理を加えると炭素は消失してシリカのみが残存し、鋭い 4nm の気孔は消失して 3~50nm のブロードな気孔径分布へと変化した。したがって 4nm の鋭い気孔は分解生成した炭素分に由来するミクロ孔であると推察される。残留するシリカは微細であると考えられるが、500°C での熱処理によって幾分気孔径が変化した可能性もある。今後熱処理温度を変えて気孔径分布がどのように変化するか検討する必要がある。

Ar 雰囲気中 1000°C で熱処理した試料は、カオリンの分解生成物と籾殻の分解生成物の混合物であり、非晶質珪酸塩(ガラス)と炭素からなる複合多孔体である。

BJH 法で得られた気孔径分布を、ミクロ孔(5nm 以下)、メソ孔(5~50nm)として Tab.2 に示す。また、この複合多孔体を空气中で熱処理する事により得られた炭素含有量を合わせて Tab.2 に示す。炭素含有量は、配合した籾殻量に概ね比例して増加した。ミクロ孔も籾殻配合量、すなわち炭素含有量に概ね比例して増加していることから、炭素中の気孔であることが分かる。一方、メソ孔は籾殻配合量にかかわらず一定の値を示したが、これについては残留

シリカやカオリン分解物中の気孔が影響していると考えられるが、詳細は不明である。

Tab.2. BET specific surface area (S.S.A.) and BJH pore volume of porous carbon and silica composites

Rice husk %		30	40	50	60
Carbon	%	7.5	10.8	14.7	19.4
BET S.S.A.	m ² /g	36	43	83	133
meso	cc/g	0.052	0.037	0.047	0.044
micro	cc/g	0.0045	0.0092	0.0129	0.0203

3.4 多孔体の吸水特性

多孔体が吸水する速度を定量的に比較するため、直方体試験片を垂直に立て、下面から水を毛細管現象によって吸水する速度を重量変化から求めた⁸⁾。

粘性係数 η 、表面張力 γ 、密度 ρ の流体が半径 r の毛細管に吸引されて上昇する場合の速度 dx/dt は、(1)式で表される⁹⁾。なお、 x は吸水高さ、 t は時間、 θ は接触角、 g は重力定数である。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{r\gamma \cos\theta}{4\eta x} - \frac{r^2 \rho g}{8\eta} \quad \dots\dots(1)$$

第二項の重力項が無視できるとすれば、(2)式を得る。

$$x^2 = \frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta} t = C \cdot t \quad \dots\dots(2)$$

したがって、横軸に時間の二分の一乗 $t^{1/2}$ をとり、縦軸に吸水高さ又は吸水した水の質量を取れば直線を得る。

$$x = C^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad \dots\dots(3)$$

ここでは、1000°C で Ar 中で熱処理した試料の吸水特性を、横軸に時間の二分の一乗を取って Fig.9 に示す。

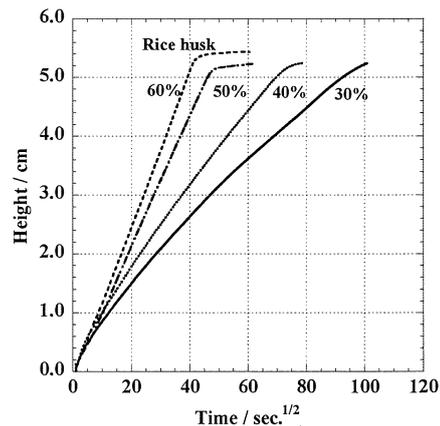


Fig.9. Water absorption of porous specimens heat-treated at 1000°C in Ar.

籾殻配合量 30%の試料では 5cm の高さまで吸水するのに約 8.5×10^3 秒かかったが、籾殻配合量が 60%の試料では 1.5×10^3 秒であった。吸水率が約 40%から 70%と増加している上に、吸水に必要な時間は 1/6 になった。吸水初

期は、全ての試料で緩やかな曲線となり、(3)式とは一致しない事が分かった。多孔体内部が必ずしも均一では無い事が原因であると考えられる。吸水高さが 5cm 以上で一定になるのは、試料上面まで吸水してからは吸水速度と試料表面からの蒸発速度が同じになり、見かけ上吸水重量が一定になっているためである。

1000°C 大気雰囲気中で熱処理した試料の吸水特性を Fig.10 に示す。Ar 雰囲気中で熱処理された試料の場合と同様に、籾殻配合量の増加と共に吸水速度は速くなった。吸水初期が緩やかな曲線になるのは大気雰囲気中で熱処理された場合と同様である。

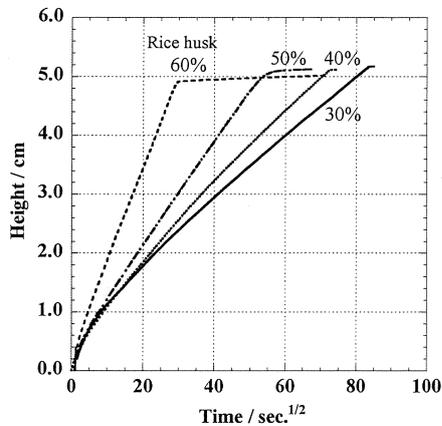


Fig. 10. Water absorption of porous specimens heat-treated at 1000°C in Air.

Fig.9 及び Fig.10 の測定結果から、比較的直線性のよい吸水高さが 2cm 以上の部分の傾きにより吸水速度因子 C を求め、Fig.11 に示す。

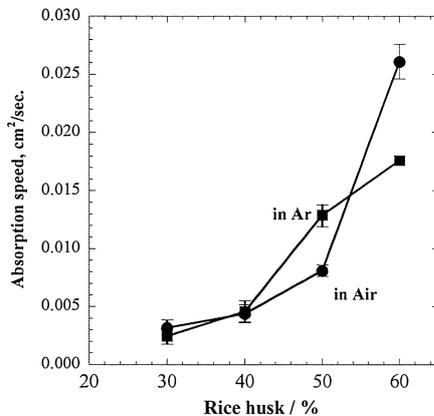


Fig. 11. Water absorption speed of porous specimens heat-treated at 1000°C in Ar and in Air.

吸水速度因子 C は気孔半径 r 、表面張力 γ 、接触角 θ の余弦 ($\cos\theta$) に比例し、粘性係数 η に反比例する。液体が水である事から表面張力 γ 、接触角 θ の余弦 ($\cos\theta$)、粘性係数 η を一定と見なせば、 C は概ね気孔半径 r に比例する。したがって、籾殻配合量が多くなるにしたがって多孔体中の見かけ上の平均気孔径は増大した事になる。

気孔径分布のある毛細管中を毛細管現象によって流体が揚水される場合、その毛細管中の最小径の部分の流れを律速することになるので毛細管の揚水速度に大きな影響を与えるのは流路中の最小気孔径である。したがって、多孔体中の気孔が少ない場合は気孔同士の連結は少ないので最小気孔径はそれほど変化しないが、気孔率が増えて気孔の相互連結が増大すると様々な流路が形成されて、見かけ上の最小気孔径が急激に大きくなると考えられる。Fig.2 から分かるように、籾殻配合量が 50% を越えると吸水率は 60% を越え、気孔同士の連結が顕著になり多様で複雑な流路が形成されることによって見かけ上の最小気孔径が大きくなることによって揚水速度が増大したと考えられる。

3.5 多孔体の微構造

1000°C の Ar 中で熱処理して得られた多孔体の例を電子顕微鏡写真を Fig.12 に示す。

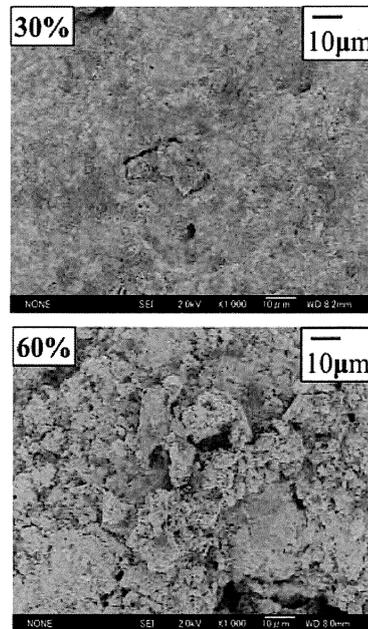


Fig. 12. Microstructure of specimens heat-treated at 1000°C in Ar.

籾殻配合量が 30% の試料ではマクロ気孔が少ないことが分かった。Fig.5 の気孔径分布から 1µm 以上のマクロ気

孔が少ないことは少ないことが示されており、電子顕微鏡の観察結果と一致した。一方、粉砕配合量が 60% の電子顕微鏡写真から数 μm のマクロ気孔が多数観察され、Fig.5 の気孔径分布とよく一致した。

Ar 雰囲気中の 1000°C で熱処理した試料を透過型電子顕微鏡により観察した結果を Fig.13 に示す。珪酸塩粒子の表面に炭素が生成している様子が観察された。

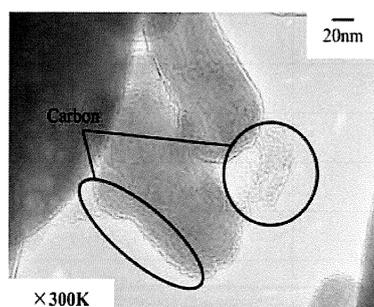


Fig.13. TEM image of specimens heat-treated at 1000°C in Ar.

4. 結論

未利用バイオマスである粉砕物を最適な粒子径に粉砕し、天然原料であるカオリンとの混合物を Ar 雰囲気中で熱処理する事によって、高気孔率の活性炭/珪酸塩複合体を調製した。その結果、次の事が明らかになった。

- (1) 粉砕物の微粉砕物を 60% 以上配合する事によって、かさ密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、吸水率が 75% 以上の高気孔率の炭素/珪酸塩複合多孔体を得ることができた。
- (2) 粉砕微粉砕物を配合する事によって有機物が分解生成した炭素中に気孔径が 0.4nm の鋭いマイクロ孔が生成し、高比表面積を有する高気孔率の炭素/珪酸塩複合体を得ることができた。
- (3) 粉砕配合量の増加と共に $0.1\mu\text{m}$ の気孔が減少して $0.1\sim 5\mu\text{m}$ のマクロ孔が形成され、このマクロ孔の生成が毛細管現象による吸水速度に多大な影響を与えた。

参考文献

- 1) 緒方逸平, 水谷圭祐, 牧野健太郎, 小林雄一, “配向制御したコーディエライトにおける低熱膨張メカニ

ズム解析”, デンソーテクニカルレビュー, Vol.13 [1]112-118 (2008)

- 2) 小林雄一, 片山正貴, 壁谷彩, 伊藤麻衣, 足立美穂子, “高気孔率アルミノ珪酸塩セラミックスの作製とその特性”, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 第 14 号, pp.41-46 (2012)
- 3) 方慶一郎, 嶋田勇三, “Low Dielectric Constant Glass-Ceramic Composite Controlled Isolated Porosity”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.100,[4] 570-576 (1992)
- 4) Martha Boaro, John M. Vohs and Raymond J. Gorte, “Synthesis of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape-Casting Methods”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.86 [3] 395-400 (2003)
- 5) Yuichi KOBAYASHI, Etsuro KATO, “Lightening of Alumina-Strengthened Porcelain by Controlling Porosity”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.106 [9] 938-941 (1998)
- 6) T. Kato, T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, Y. Yamada, S. Iwata, Y. Kato and H. Mori, “Effect of mixing condition of additives on the solidification of green body by gelcasting method”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.117,[9] 987-991 (2009)
- 7) Masaki KATAYAMA, Yasuharu KAWAI, Yo-hei MIZUNO, Kohdai MIZUNO, Masayuki Aoyama and Yuichi KOBAYASHI, “Preparation of Dense Mullite Polycrystals by Reaction Sintering of Kaolin Materials and Alumina and their Microstructure”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.122,[4] 300-306 (2014)
- 8) Yoko Nishi, Norio Iwashita, Yoshihiro Sawada and Michio Inagaki, “Sorptions kinetics of heavy oil into porous carbons”, *Water Research*, Vol.36, 5029-5036 (2002)
- 9) ALAIN SIEBOLD, ANGRE WALLISER, MICHEL NARDIN, MAX OPPLIGER and JACQUES SCHULTZ, “Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particles Surface”, *J. Colloid and Interface Science*, Vol.186, 60-70 (1997)