

機関番号：11501
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010 年度
 課題番号：20560064
 研究課題名（和文） 農業系副産物の籾殻と大豆皮を用いた導電性粉体の開発とその応用
 研究課題名（英文） Development and Application of Conductive Powders made from Agricultural By-products such as Rice-hull and Soy-hull
 研究代表者
 飯塚 博（IIZUKA HIROSHI）
 山形大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：90142215

研究成果の概要（和文）：農業残さであるもみ殻や大豆皮には，天然由来の多孔質構造とミネラル成分が含まれている．これらを高温窒素ガス中で炭化させると，多孔質炭素粉体が製造できる．これらの粉体をゴムやプラスチックに配合させると，適度な導電性が得られ，帯電防止材用フィラーとしての有効利用が期待できる．また，電磁波の遮蔽性や吸収性にも優れ，これら炭素粉体の焼成温度，含浸量，試料厚さによって所望の特性が得られることが分かった．

研究成果の概要（英文）：The agricultural by-products, such as a rice hull and a soy hull, have their own porous structures and minerals. The porous carbon powders were obtained burning them in Ni atmosphere. The powders have the ability of functionalization for the rubbers and plastics as the functional fillers. Especially, the electric conductivity, the electromagnetic shielding and absorption properties were increased by adding them.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：炭素材料，農業系副産物，再利用，導電性，電磁波遮蔽性，電磁波吸収性

1. 研究開始当初の背景

天然素材を炭素材利用として利用する研究には，廃材，米糠，竹繊維等を利用したものがある．環境保護や資源の再利用が世界的な広がりを見せている現在，農業系素材の非食部で有効利用されていない副産物の活用に関心が高まっている．また，植物には天然由来の多孔質構造が発達し，それら植物特有のミネラル成分が少量含まれている．

本研究では，農業系素材として，大豆皮と籾殻を取り上げる．籾殻にはミネラル成分と

して導電性が低いケイ素が 20wt.%程度含まれている．また，大豆皮は焼成するとほとんど炭素のみからなる多孔質炭素となり，導電性が高くなる．これらの素材を利用して，用途に合った導電性を有する機能性複合材料の製造を目指す．

2. 研究の目的

大豆皮焼成粉体を用いて 10^{1-2} [cm] の低体積抵抗率を有する導電性複合材料を開発する．また，籾殻を焼成して得た炭素粉体を

用いて 10^{6-8} [$\Omega \cdot \text{cm}$]の中位の体積固有抵抗率を有する複合材料を開発する。低体積固有抵抗率の複合材利用では高い電磁遮蔽性が期待でき、中位の体積固有抵抗率を有する複合材料には、帯電防止材や高い電磁波吸収性等の機能が期待できる。

3. 研究の方法

(1) 供試材 図1に大豆皮と籾殻の多孔質構造を示す。焼成粉体にはこれら多孔質構造がそのまま残った多孔質炭素粉体となる。ゴム系複合材料の作成では汎用されているEPDM ゴム、プラスチック系複合材料の製造では低密度のLDPEを用いた。

(2) 実験方法 籾殻と大豆皮の焼成体に安定した電気特性を付与できる製造条件を確立する。その後、ゴムとプラスチックにそれに粉体を適量配合し、所望の電気抵抗率を有する複合材料、高い電磁波遮蔽性および吸収性を有する複合材料を製造する。粉体の製造については、三和油脂㈱と連携し、ゴム系複合材料の製造は宮坂ポリマー、そしてプラスチック複合材料の製造については、山形大学工学部・石川教授および高橋辰宏教授の支援を得て実施する。

また、作製した試料の電気特性については、申請者および研究支援者が有する測定装置を用いて実施する。導電性は、体積固有抵抗率と表面抵抗率を9点測定法に基づいて測定した。電磁波シールド性は、アドバンテスト法を用いて600[M Hz}までの低周波数域で測定した。また、電磁波気優秀性は、アーチテスト法を用いて2-8 [GHz}の高周波数域で測定した。

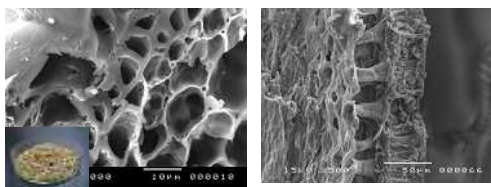


図1 籾殻と大豆皮における多孔質構造

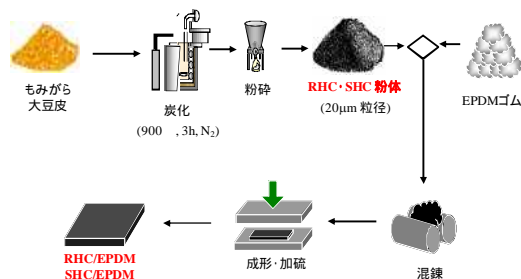


図2 粉体を配合した複合材料の製造工程

4. 研究成果

(1) 導電性 図3に、籾殻焼成粉体(RHSC)と大豆皮焼成粉体(SHC)の体積固有抵抗率を示す。籾殻にはケイ素が20wt.%程度含まれていることから、大豆皮焼成粉体と比較して10倍程度低くなっている。

籾殻焼成粉体をゴムに配合した際の配合量と体積固有抵抗率の関係を図4に示す。粉体配合量とともに体積固有抵抗率は低下する。この際の特徴として、以下の2点があることが分かった。すなわち、ゴムに汎用されているカーボンブラックは150[phr]程度以上は配合できないが、籾殻焼成粉体は400[phr]までゴム中に配合できる。また、得られた徳性曲線がなだらかであり、帯電防止材としての性質に有効な 10^{6-8} [$\Omega \cdot \text{cm}$]程度の中位の抵抗率が容易に製造できる。

次にLDPEに籾殻焼成粉体を配合したプラスチック複合材料の体積固有抵抗率への粉体焼成温度の影響を示す。焼成温度の上昇とともに粉体の抵抗率は低下し、それに伴って複合材料の体積固有抵抗率も低下する。帯電

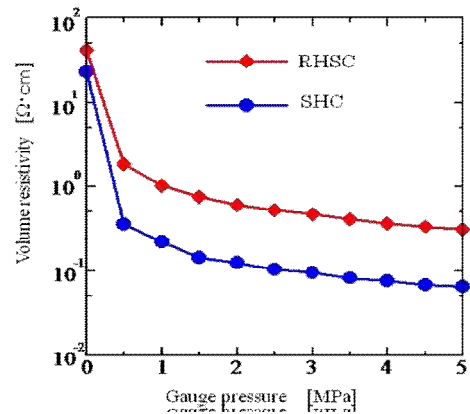


図3 焼成粉体の体積固有抵抗率

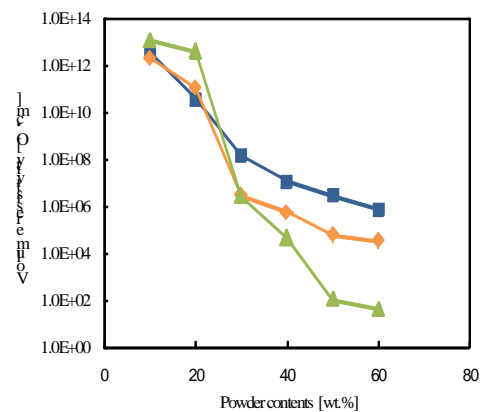


図4 籾殻焼成粉体を配合したゴム系複合材料の体積固有抵抗率への粉体配合量の影響

防止材に適する 10^{-8} [cm] の特性は、粉体の焼成温度を調整することによっても実現できることが分かる。

(2) 電磁波遮蔽性 電磁波を遮蔽する性質は、素材の導電性に大きく依存する。導電性は初殻焼成粉体よりも大豆皮焼成粉体でより高く、またその配合量がますます高くなる。図6に大豆焼成粉体を配合したゴムの電磁波遮蔽性を示す。アドバンテスト法で40[dB]程度の遮蔽性が低周波数域で得られる。この特性は、電磁波を99%以上遮蔽できる特性であり、市販されている遮蔽材に匹敵する特性である。

図7に、初殻焼成粉体を配合したゴムの遮蔽性を示す。ほぼ同等の特性が得られるが、大豆皮焼成粉体を用いた複合材料の方がやや高い遮蔽性を示している。

これらの結果から、植物由来の焼成粉体を用いて、有為な電磁波遮蔽性を発現させることが可能なことが分かった。

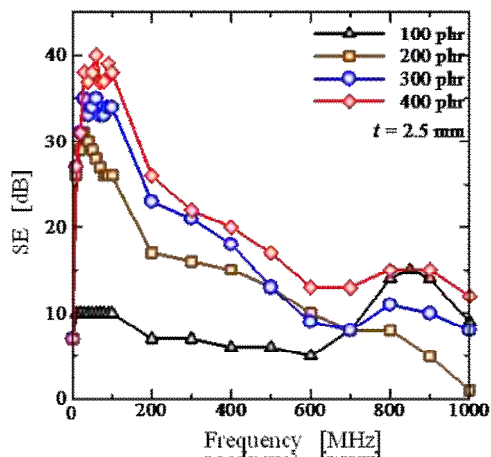


図6 大豆皮粉体配合のゴム系複合材料における電磁波遮蔽性への配合量の影響

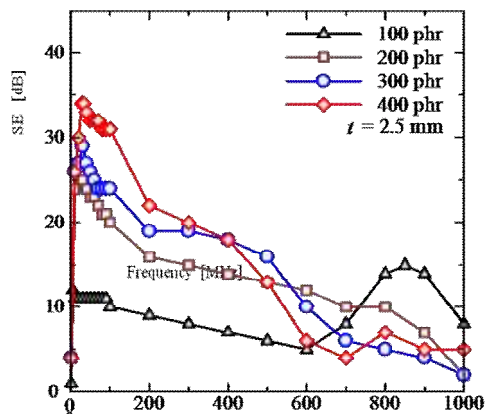


図7 初殻粉体配合のゴム系複合材料における電磁波遮蔽性への配合量の影響

(3) 電磁波吸収性 つぎに、同様の試料を用いて、電磁波の吸収特性を評価した。図8は大豆皮焼成粉体を用いた試料の特性である。3.5[GHz]近傍に高い吸収特性が得られている。また、図9に初殻焼成粉体を配合した試料の特性を示している。同様に高い吸収性が、7[GHz]近傍に得られている。

どの周波数帯に高い吸収性が得られるかは、配合する粉体の導電性、配合量、そして試料の厚さ等に依存して変化する。この組み合わせについては、誘電率等の材料小屋の物性値を測定しながら材料設計して行くことが可能である。

以上の結果から、植物由来の焼成粉体を用いて、有為な電磁波吸収性を発現させることが可能なことが分かった。

(4) 製品化の可能性 以上の結果から、これらの特性を活かした電磁波遮蔽材や電磁波吸収材の開発が期待される。製品化に際しては、用途に合わせた母材の検討、材料強度、耐候性等を含めた総合的な材料開発が必要となる。

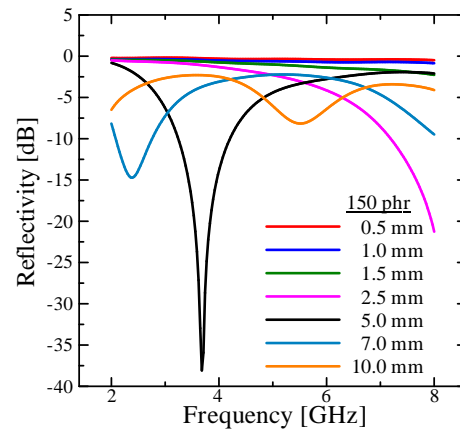


図8 大豆皮粉体配合のゴム系複合材料における電磁波吸収性への配合量の影響

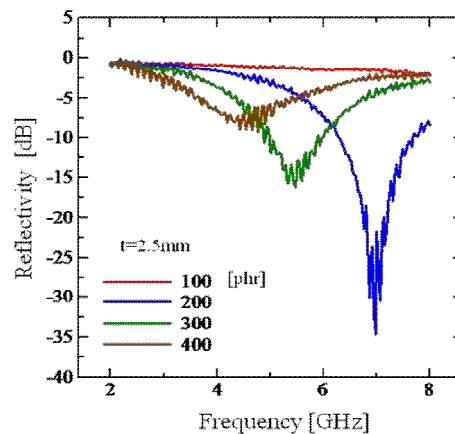


図9 大豆皮粉体配合のゴム系複合材料における電磁波吸収性への配合量の影響

そこで、次に電子部品の誤作動を抑制するためのプラスチック製の電磁波遮蔽材の開発を目指し、複合材料の製造技術について検討した。

図 10 に、和紙の製造法を利用した抄紙法によるプラスチックと植物系焼成粉体の複合材利用の製造方法を示す。母相となるプラスチック繊維とそれを補強する繊維に今回製造した焼成粉体を水中に攪拌し、脱水し、乾燥後に試料表面を加熱溶融してプラスチック製シートを作製した。この手法を用いると、焼成粉体を 70wt.%程度まで自在に混合することができる。

図 11 に、抄紙法で作製したシート材の表面と、表面溶融プレスして表面を溶融した試料の形態を示す。ファイバーが溶融して平坦な表面が得られている。このようにして得た

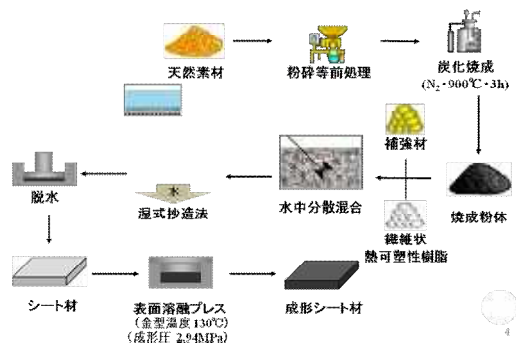


図 10 抄紙法による複合材料の製造

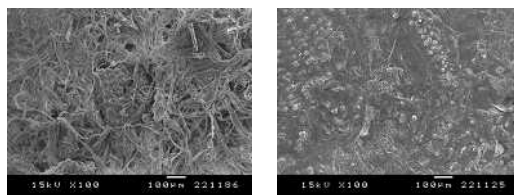


図 11 抄紙法で作製した複合材料

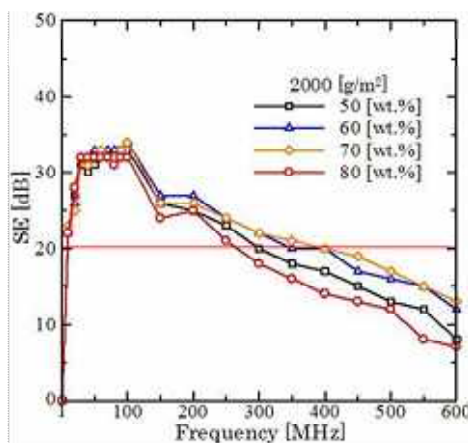


図 12 焼成粉体、プラスチック繊維、および金属繊維を抄紙法で作製した試料の電磁波遮蔽性

成形シート材の電磁波遮蔽性を図 12 に示す。30[dB]を超える高い遮蔽性が得られている。

以上、得られた成果を要約すると以下のようになる。

(1) 籾殻や大豆皮といった植物非食部を炭化焼成すると、多孔質の炭素粉体を得られる。それらの導電性は、植物由来の多孔質性と含まれるミネラル成分に依存した値になる。

(2) 電磁波遮蔽性は、導電性の高い大豆皮焼成粉体を用いた複合材料で高くなった。遮蔽材としての実用化の目安である 20[dB]よりも高い値が得られた。

(3) 電磁波吸収性は、籾殻および大豆皮焼成粉体を配合した複合材料で高くなった。吸収性は 30[dB]を超える特性が得られ、実用化可能な値となった。

(4) さらに、プラスチックとの複合組織化の手法として、抄紙法による複合材料製造法を確立した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

T.Suzuki, T.Kaneiwa, T.Yakahashi and H.Iizuka, Electric Properties of Composite Materials with Rice Hull Carbon, Proceedings of the sixth International Workshop on Green Composites (2010-9, Gumi, Korea), pp.271-274

J.Asana, T.Kimura, T.Takahashi and H.Iizuka, Effect of Resin Impregnation on Mechanical Properties of Rice Hull Silica Carbon, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour., 17-2(2010), pp.173-176

T.Sato, T.Hirata, S.Takahashi, M.Shishido and H.Iizuka, Preparation and Mechanical Properties of Recycled Thermoplastic Composites with Rice Hull Particles, Transaction of the Materials Research Society of Japan, 35-4(2010), pp.929-932

H.Kaneta, T.Takahashi, T.Kanaya, M.Itoh, T.Nishikubo, H.Iizuka, Shielding of Electromagnetic Wave in Rubber Composite Material with Rice Hull Silica Carbon, 21'st International Conference on Magnet Technology, Hefei China (2009),1, PF-36

M.Kaneta, T.Takahashi, T.Kanaya and H.Iizuka, Electromagnetic Wave Absorption by Rice Hull Carbon, Transactions of Materials Research

Society of Japan, 34-4(2009), pp.651-654

M.Shishido, T.Ogawa, H.Goto, T.Takaha-shi, and H.Iizuka, Electro-magnetic Shielding Properties in Rubber Composite Materials with Soy Hull Carbon Particles, Abstract of International Union of the Materials Research Society -International Congress in Asia (Yokohama, 2008), H0-3

M.Kimura, S.Endo, T.Takahashi and H.Iizuka, Effects of Pretreatment and Kneading on Mechanical Properties of RHS Carbon, Transaction of the Materials Reserch Society of Japan, 33-4(2008), pp.1205-1208

〔学会発表〕(計 11 件)

飯塚博,高橋武志,後藤浩之,金谷知之,兼岩敏彦, 20th Academic Symposium of MRS-Japan, The Materials Research Society of Japan, 植物の非食部から制作した炭素粉体の開発とその応用, 横浜, 招待講演 (2010年12月20日)

佐藤一樹,飯塚博,高橋武志,後藤浩之,兼岩敏彦, 粉殻・大豆皮シート材の電気的特性, The Materials Research Society of Japan, 横浜(2010年12月20日)

秋山裕幸, 穴戸道明, 高橋武志, 佐藤司, 飯塚博, 産地や品種別における粉殻焼成粉体の成分評価, 東北支部第3回研究発表会, 廃棄物循環学会, 夢メッセ宮城(2010年10月15日)

塩野目貴稔, 高橋武志, 金谷知之, 飯塚博, 日本機械学会東北支部第46回秋季講演会, 粉殻焼成粉体を用いたゴム系複合材料の電気的特性評価, 秋田大学(2010年9月24日)

板垣貴喜, 高橋秀雄, 飯塚博, 伊藤達也, 粉殻焼成粉体を配合した射出成形プラスチック歯車の騒音, 日本機械学会年次大会講演会, 名古屋工業大学(2010年9月5日)

T.Sato, T.Hirata, S.Takahashi, M.Shishido and H.Iizuka, 粉殻焼成粉体と熱可塑性プラスチック複合材料の力学特性, 19th Academic Symposium, The Materials Research Society of Japan, 横浜開港記念館(2009年12月6日)

三浦隼人, 高橋武志, 飯塚博, 粉殻焼成粉体を配合したプラスチック複合材料の

摺動特性, 19th Academic Symposium, The Materials Research Society of Japan, 横浜開港記念館(2009年12月6日)

飯塚博, 高橋武志, 後藤浩之, 農業系副産物を利用した多孔質炭素材料の開発, 20th Anniversary Symposium, The Materials Research Society of Japan, 横浜開港記念館(2009年12月6日)

穴戸道明, 吉田圭吾, 飯塚博, 粉殻からつくられた多孔質炭素材料における加工特性の改善, 日本セラミックス学会, 山形大学(2009年10月20日)

穴戸道明, 飯塚博, 農業廃棄物より作製された多孔質炭素材料とその基礎特性, 廃棄物学会東北支部, 仙台(2008年10月16日)

金田充弘, 菅原幸樹, 飯塚博, 粉殻焼成粉体を利用したプラスチック複合材料の導電性制御, 日本素材物性学会平成20年度年会, 秋田大学(2008年6月17日)

〔解説〕(計 2 件)

飯塚博, 大豆の皮でつくる電磁波遮へい材, 高压ガス, 47-4(2010), pp.16-19

飯塚博, 植物のマクロな多孔質構造を利用した炭素粉体の開発とその応用, ネットワークポリマー, 31-5(2010), pp.233-239

〔その他〕

ホームページ

http://iizukalab_hp.yz.yamagata-u.ac.jp/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯塚 博 (HIROSHI IIZUKA)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 90142215