

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月28日現在

機関番号：11601
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2013
 課題番号：23780178
 研究課題名（和文） 新規な金属複合炭素化プロセスにおけるガス化特性と固体生成物表面特性の解明
 研究課題名（英文） Characterization of gasification and surface of solid products on carbonization of metal composite woody materials
 研究代表者
 浅田 隆志（ASADA TAKASHI）
 福島大学・共生システム理工学類・准教授
 研究者番号：60434453

研究成果の概要（和文）：スギおが屑を400℃で加熱し得られた炭素前駆体を金属水溶液に含浸し、炭素化するプロセスにおいてガス化特性と固体生成物の表面特性を評価した。0.1 mol/Lの硫酸銅水溶液で処理して600℃で炭素化することにより、約20 nmの銅化合物微粒子が均一に分散した銅高分散多孔質炭素化物が得られた。また炭素化時に発生した水素ガスが高分散した銅化合物を還元したことが原因と考えられる水素ガス発生量の低減が見られた。

研究成果の概要（英文）：Characterization of gasification and surface of solid products on carbonization of metal composite woody materials were evaluated. The metal composite woody materials were obtained by heating of Japanese cedar saw dusts at 400℃ and immersing in metal solution. The porous carbon loaded with copper compounds particles of 20 nm was obtained by treatment with 0.1 mol/L CuSO₄ and carbonization at 600℃. The amount of hydrogen gas evolved on carbonization was decreased by reduction of the copper compounds.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	1,400,000	420,000	1,820,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：炭素化，金属複合，木質バイオマス，ガス化，炭素化物

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止，循環型社会の形成，戦略的産業の育成，農林漁業，農山漁村の活性化等を目的として，積極的なバイオマスの有効活用が期待されており，バイオマスを原料として多種多様な燃料や有用物質を体系的に生産する「バイオマス・リファイナリー」の構築が，バイオマス由来のエネルギーや製品の幅広い用途への利活用実現の有効手段であると考えられ，国内外で積極的に研究されている。

木質バイオマスの炭素化は，バイオマスの熱分解により，固体成分である炭素化物（いわゆる木炭）を得るだけでなく，気体成分と

液体成分を同時に副生成する技術であり，バイオマスの炭素化プロセスにおいて炭素化物以外の副生成物質の体系的活用がバイオマス・リファイナリーの構築に繋がると考えられる。また，炭素化プロセスの主な生成物である炭素化物は，その多孔性のため，環境浄化等の分野において吸着材や触媒の担体としての利活用が拡大しているが，さらに木質バイオマスの利活用を推進するためにも，従来の活性炭や木炭にない新たな機能性，あるいは従来製品よりも高い機能性をもつ材料の開発が望まれている。

2. 研究の目的

木質バイオマスを還元雰囲気下 400°Cで加熱して得られる炭素前駆体は、表面にイオン交換基として作用する酸性官能基が多く存在していることが知られており、炭素前駆体の酸性官能基に金属水溶液への含浸法により金属を導入し炭素化する新規な金属複合炭素化方法を考案している。本法の金属複合炭素化における、気体生成物と固体生成物に与える金属の効果を明らかにすることは、新規なあるいは高機能な機能性材料の開発や気体生成物の高度利用に繋がると期待される。

本研究においては、金属複合炭素前駆体の炭素化において金属が生成物に与える影響をガス化特性と金属複合炭素化物表面特性の両面から研究することにより、金属複合炭素前駆体のガス化および炭素化挙動を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 金属複合炭素化物作製方法

スギ(*Cryptomeria japonica*)おが屑をろっぽに入れ蓋をして、400°Cで電気炉(いすゞ製作所製 EPDS-7.2R)を用いて熱処理し、炭素前駆体を作製した。炭素前駆体をさらに硫酸銅(II)、塩化鉄(III)水溶液に含浸し20°C恒温槽内で攪拌した。固形物と水溶液をろ別し、固形物を乾燥機で乾燥した後、管状電気炉(アズワン製 TMF-500)を用いて窒素気流中で炭素化した。得られた生成物は金属溶液の濃度 mol/L、金属種、炭素化温度により略名を付けた。例えば 0.01 mol/L の硫酸銅溶液で処理し 600°C で炭素化した場合の試料名は 0.01CuR600C と記した。金属種と炭素化温度の間に示した R は炭素前駆体を炭素化したことを示す。また、比較のために実施した金属溶液処理の無い場合は R600C のように記した。また、R がない場合は、1 段階の加熱処理を示し、炭素前駆体については 400C と記した。

(2) ガス化特性評価方法

金属複合炭素化のガス化特性は、金属複合炭素化時に発生するガスをサンプリングバックに捕集し熱伝導度検出器を装備したガスクロマトグラフ(島津製作所製 GC-8A)でガスの組成を測定した。

(3) 金属複合炭素化物表面特性の評価方法

金属複合炭素化物の表面特性は、ガス吸着量測定装置(Quantachrome 製 Autosorb-1C)を用いたガス吸着測定により、窒素ガスの吸着等温線から BET 比表面積、細孔容積を求めた。また、灰化法により水溶液を作製し原子吸光分光光度計(日立ハイテクノロジー製、Z-2000)を用いて複合した金属量を測定した。複合した金属化合物の形態は X 線回折分析、

エネルギー分散型 X 線分析装置を装備した走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー製、SU-8000)により測定した。

4. 研究成果

(1) 硫酸銅複合炭素化の影響

① 固体生成物表面特性に与える影響

硫酸銅水溶液に炭素前駆体を含浸し、炭素化した際に得られる固体生成物の表面特性に与える影響として、窒素ガス吸着による BET 比表面積、全細孔容積、ミクロ孔容積、メソ孔容積、銅含有量を測定した。

600°C で炭素化した場合、銅を複合することにより、1.07~1.09 倍にミクロ孔容積が増大し、全細孔容積と BET 比表面積も 1.07~1.09 倍に増大する傾向が見られ、硫酸銅溶液濃度 0.1 mol/L で処理した際の BET 比表面積は 544 m²/g であった。硫酸銅溶液濃度の細孔への影響は、ほとんどみられなかったが、銅含有量は処理に用いた硫酸銅溶液濃度に比例して増加し、1 mol/L で処理した際の銅含有量は 91 mg/g であった。

1000°C で炭素化した場合、600°C 炭素化の場合と異なり、銅を複合することにより、ミクロ孔容積が 7%減少し、全細孔容積と BET 比表面積はそれぞれ 5%、7%低下した。硫酸銅溶液の濃度が細孔特性に与える影響は大きくなかったが、銅含有量は硫酸銅溶液濃度の増加に伴い、増加し、炭素化温度の影響はあまりなかった。

600°C で炭素化した際の固体生成物表面を電子顕微鏡で観察した。0.01 mol/L の溶液で処理した場合、数十 nm 位の銅化合物微粒子が存在する箇所もあれば、あまり銅化合物が観察されない箇所が見られた。また、0.1 mol/L の溶液で処理した場合、Fig. 1 に示したように直径約 20 nm の銅化合物微粒子が均一に分散している状態が観察された。

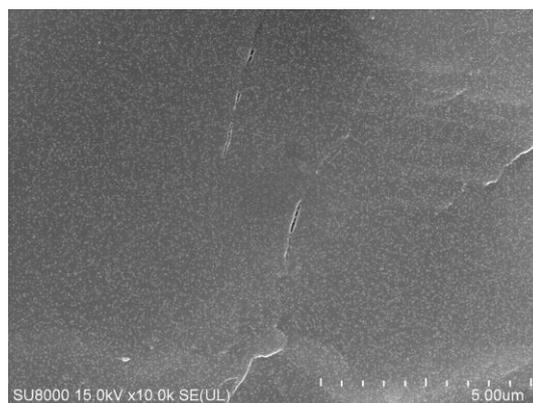


Fig.1 SEM images of 0.1CuR600C (×50000)

また、1 mol/L で処理した場合、数百 nm 程度の大きさの銅化合物微粒子も多く観察さ

れた。銅溶液濃度が低いと部分的にしか銅化合物の分散が起きず、また濃度が高すぎると大きな粒子も形成されることが分かった。

1000℃で炭素化した際の固体生成物についても電子顕微鏡で観察した。0.1 mol/L で処理し、600℃で炭素化した場合は直径約 20 nm の大きさの銅化合物微粒子が全体的に均一に分散していたが、1000℃で処理することにより銅化合物微粒子同士が凝集し形成されたと考えられる数 μm の大きさ粒子が観察された。

600℃および1000℃で炭素化した際の生成物を粉末X線回折(XRD)により分析した。600℃、1000℃いずれも Cu_2O のピークが確認された。銅の分散に用いた硫酸銅から酸化銅(I)への変化については、後述するガス化特性への影響の項目で述べる。

②ガス化特性に与える影響

硫酸銅水溶液に炭素前駆体を含浸し、炭素化した際に得られる気体生成物に与える影響として、炭素化時に発生した気体を採取してガスクロマトグラフィーにより採取ガス中の水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン量を測定した。

600℃で炭素化した際における硫酸銅が気体生成物の発生に与える影響として水素の低下が見られた。特に R600C と 1CuR600C の製造時に発生する水素量を比較すると、銅複合により 88%の有意 ($p < 0.05$) な減少が見られた。またメタンについても 62%減少した。

1000℃炭素化時のガス発生量については、600℃炭素化時と比べて例えば水素ガスで約 18 倍、ガス発生量が全体的に増加した。また、600℃で見られた硫酸銅複合による水素発生量の減少については、硫酸銅濃度の増加に伴い水素発生量が減少する傾向は見られたものの有意差は認められなかった。600℃に比べて 1000℃炭素化時のガス発生量は大きく増加したにも関わらず、硫酸銅複合に伴う水素発生量の減少は大きく変化しなかったために、1000℃炭素化時の水素発生量減少に有意差が生じなかったと考えられる。

硫酸銅複合により炭素化時に発生する水素量が減少した理由については、発生した水素が銅化合物の還元作用に作用したことが考えられた。硫酸銅を加熱した際、約 650℃で CuO に、さらに約 1026℃で Cu_2O に分解することが知られている。XRD 測定の結果 600℃炭素化においても Cu_2O が主に確認されており、600℃炭素化時において CuO から Cu_2O への還元作用に水素が消費されたことが考えられた。

(2) 塩化鉄複合炭素化の影響

①固体生成物表面特性に与える影響

塩化鉄水溶液に炭素前駆体を含浸し、炭素化した際に得られる固体生成物の表面特性

に与える影響、およびスギおが屑を塩化鉄水溶液に含浸し、炭素化した際に得られる固体生成物の表面特性に与える影響として、窒素ガス吸着による BET 比表面積、全細孔容積、マイクロ孔容積、メソ孔容積、鉄含有量を測定した。

炭素前駆体およびおが屑を塩化鉄水溶液に含浸し 1000℃で炭素化した際の BET 比表面積は無処理と比べて 42%減少し、 $433 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、細孔容積についてはマイクロ孔の減少に伴い、全細孔容積が低下したが、メソ孔容積は逆に 2.8 倍に増加した。BET 比表面積や全細孔容積の低下は、硫酸銅溶液で処理した際よりも大きかった。また、鉄含有量は炭素前駆体に複合した場合よりもおが屑に複合した場合の方が約 3 倍多く、 25 mg/g であった。

電子顕微鏡で観察した鉄複合炭素化物 (0.1FeR1000C) 表面を Fig.2 に示す。硫酸銅の複合炭素化と異なり、細孔同士が繋がっている様子が観察されたことから、鉄の関与で細孔が結合したことによりメソ孔が形成されたと考えられ、全細孔容積と BET 比表面積が減少したと考えられた。また 0.1FeR1000C 表面の鉄化合物の粒子径は $1 \mu\text{m}$ 程度の大きさであり、硫酸銅複合の場合と同様の傾向であった。

また、固体生成物を粉末X線回折により分析した。1000℃での塩化鉄複合炭素化物には Fe_2O_3 と Fe_3O_4 のピークが確認され、複合した塩化鉄の分解と炭素化時に発生した還元性ガスにより一部還元されたと考えられた。

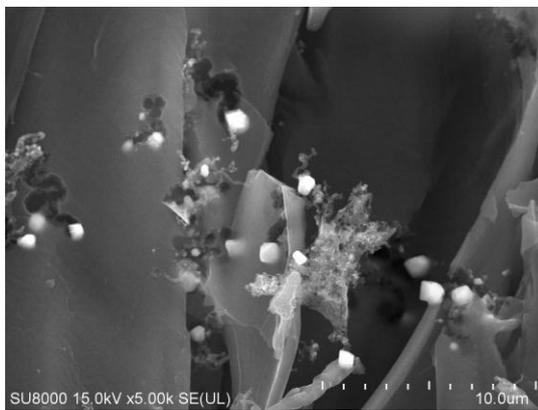


Fig.2 SEM image of 0.1FeR1000C($\times 5000$)

②ガス化特性に与える影響

0.1 mol/L の塩化鉄水溶液に炭素前駆体を含浸し、1000℃で炭素化した際に得られる気体生成物に与える影響として、炭素化時に発生した気体を採取してガスクロマトグラフィーにより採取ガス中の水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン量を測定した。

塩化鉄の複合により水素が減少し、一酸化炭素が増加する傾向が見られたが、有意差 (p

< 0.05)はなかった。さらに、0.1 mol/Lの塩化鉄水溶液に炭素前駆体ではなくおが屑を含浸し、1000℃で炭素化した際、得られる気体生成物に与える影響を同様に評価した。おが屑に塩化鉄を複合して1000℃で炭素化した場合は、塩化鉄処理無に比べて一酸化炭素の発生量が、1.7倍に有意 ($p < 0.05$) に増加した。しかし、得られた固体生成物の収率は、塩化鉄処理無と有でそれぞれ 20.55, 20.44%とほとんど差がなかった。また炭素前駆体に複合した場合、一酸化炭素発生量の増加分が小さくなったことから、鉄複合おが屑の炭素化時に揮発したタール分等が複合した鉄により低分子化され一酸化炭素発生量が増加したと考えられる。炭素前駆体においては大部分のタール分がすでに揮発しているため、炭素前駆体に塩化鉄を複合して炭素化しても一酸化炭素等の増加があまり認められなかったと考えられた。

(3) まとめ

従来にない新規な金属複合木質炭素化プロセスにより得られる気体・固体生成物の特性について、硫酸銅および塩化鉄を用いた場合の影響が明らかとなった。固体生成物に与える影響として、400℃で加熱生成した炭素前駆体を0.1 mol/Lの硫酸銅溶液濃度で含浸処理し、600℃で炭素化することにより約 20 nm の銅化合物粒子が表面に均一に分散できることが明らかとなり、544 m²/gの比表面積を持つ多孔質な木質系担体に銅ナノ粒子が1 wt%程度の量で高分散した材料を作製することが可能となった。本研究成果から金属触媒の高効率化および使用金属の使用量削減等の効果が期待できる。

また、金属複合炭素化が気体生成物に与える影響としては、塩化鉄複合炭素化において塩化鉄を複合しない場合と比べて、塩化鉄を複合したおが屑の炭素化時に発生する一酸化炭素量は1000℃炭素化時において1.7倍に増加した。気体生成物が持つ発熱量は全体で1.3倍に増加したことから、バイオマスのエネルギー利用の面でも塩化鉄複合炭素化の意義が高いことが示唆された。金属複合炭素化という手法は、利用価値の高い気体・固体生成物を同時に得ることができる「バイオマス・リファイナリー」の技術としてさらなる発展が期待される。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計5件)

- (1) 小口浩史, 浅田隆志, 銅複合炭素化プロセスにより得られる固体・気体生成物の特性, 第3回福島地区CEセミナー, 2012年12月22日, 日本大学工学部
- (2) 小口浩史, 八巻巴, 高瀬つぎ子, 浅田隆志, 木質バイオマスと銅の複合炭素化に

- おける製造条件が固体・気体生成物に与える影響, 第39回炭素材料学会年会, 2012年11月28日, 長野市生涯学習センター
- (3) 乾実紗希, 浦島健太郎, 高瀬つぎ子, 浅田隆志, 鉄複合木質バイオマス炭素化物の硝酸イオン吸着特性, 化学工学会第77年会, 2012年3月16日, 工学院大学
 - (4) 千葉政孝, 八巻巴, 高瀬つぎ子, 川田邦明, 浅田隆志, 木質バイオマスと銅の複合炭素化における各種条件が生成物に与える影響, 第38回炭素材料学会年会, 2011年11月29日, 名古屋大学豊田講堂
 - (5) 浅田隆志, 木質バイオマスの金属複合炭素化による生成物の特性と多面的利活用, 第12回エコカーボン研究会, 2011年9月20日, 産業技術総合研究所つくばセンター (依頼講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅田 隆志 (ASADA TAKASHI)

福島大学・共生システム理工学類・准教授
研究者番号: 23780178