

金属との複合化による木質由来炭素の高・多機能化 —メソ細孔を有する高結晶炭素の製造

(課題番号 14560128)

平成14－16年度科学研究費補助金
基盤研究(c)(1)研究成果報告書



00008669631

平成17年6月

研究代表者

鈴木 勉

北見工業大学工学部化学システム工学科 教授

北 見 工 業 大 学		
435	北 見 工 大 庁	ア
54%		

特別資料室

研究組織

研究代表者：鈴木 勉（北見工業大学工学部 教授）
研究分担者：山田哲夫（北見工業大学工学部 助教授）
研究分担者：清水祐一（苫小牧高専物質工学科 教授）
研究分担者：藤原政司（北海道大学大学院工学研究科 助手）
研究分担者：高橋行雄（北見工業大学工学部 助教授）
研究分担者：沖本光宏（北見工業大学工学部 助手）
（研究協力者：鈴木京子）

交付決定額（配分額）

（金額単位）

	直接経費	間接経費	合 計
平成 14 年度	1,700	0	1,700
平成 15 年度	1,000	0	1,000
平成 16 年度	800	0	800
総 計	3,500	0	3,500

研究発表

(1) 学会誌等

・K. Suzuki, T. Suzuki, Y. Takahashi, M. Okimoto, T. Yamada, N. Okazaki, Y. Shimizu, M. Fujiwara, Preparation of Crystallized and Mesoporous Carbon by Nickel-Catalyzed Carbonization of Wood, Chemistry Letters, Vol.34, No. 6, 870 (2005 年 6 月).

・K. Suzuki, T. Suzuki, Y. Takahashi, M. Okimoto, T. Yamada, N. Okazaki, Y. Shimizu, M. Fujiwara, Nickel-catalyzed carbonization of wood for co-production of functional carbon and fluid fuels – Part 1. Production of crystallized and mesoporous carbon, Journal of Wood Science, under submission.

(2) 口頭発表

・羅 偉民, 山田哲夫, 高橋行雄, 鈴木 勉, 清水祐一, 藤原政司, 機能性炭素と流体燃料の併産を目的とするニッケル添加木質バイオマスの熱分解, 第 12 回日本エネルギー学会大会（札幌）, 2003 年 7 月

・鈴木 勉, 羅 偉民, 高橋行雄, 山田哲夫, 清水祐一, 藤原政司, ニッケル触媒炭化による木材からのメソ細孔を有する結晶炭素の製造, 第 2 回木質炭化学会（東京）, 2004 年 6 月

・羅 偉民, 高橋行雄, 沖本光宏, 山田哲夫, 鈴木 勉, 清水祐一, 藤原政司, バイオマスの高温接触熱分解-メソ細孔と結晶性を有する機能性炭素の製造, 北海道支部 2004 年夏期研究発表会（苫小牧）, 2004 年 7 月

00008669631

北見工業大学

・鈴木 勉, 鈴木京子, 沖 英樹, 高橋行雄, 山田哲夫, 清水祐一, 藤原政司, 木材の高温ニッケル触媒炭化-メソ細孔と結晶性を有する機能性炭素の製造, 第55回日本木材学会大会(京都), 2005年3月

・鈴木 勉, 鈴木京子, 高澤直弘, 山田哲夫, 船岡正光, リグノクレゾールからの結晶性メソ孔炭素の製造-粉砕, 酸洗浄の効果, 第3回木質炭化学会(東京), 2005年6月

(3) 出版物

・(社)北海道総合研究調査会, ローカルエネルギーの有用性, しやりばり, 第278号 平成17年3月20日発行, p. 8-26

目 次

	ページ
第1章 緒 言	1
参考文献	5
第2章 木材の高温ニッケル触媒炭化による機能性炭素の製造	6
2. 1 はじめに	6
2. 2 実 験	6
2. 3 結果と考察	7
(1)炭素結晶化によるメソ孔生成の実現	7
(2)結晶性メソ孔炭素の適正製造条件	13
2. 4 おわりに	32
参考文献	33
第3章 リグノクレゾールからの結晶性メソ孔炭素の製造-粉砕、酸洗浄の効果	34
3. 1 はじめに	34
3. 2 実 験	34
3. 3 結果と考察	36
3. 4 おわりに	42
参考文献	43
第4章 公表成果	
4. 1 Chemistry Letters 掲載論文	44
4. 2 Journal of Wood Science 投稿論文	47
4. 3 「しゃりばり」掲載記事	65
第5章 結 言	76

金属との複合化による木質由来炭素の高・多機能化—メソ細孔を有する高結晶炭素の製造

第1章 緒言

石油資源の枯渇と CO₂ 等の排出による地球温暖化への対応策として、木材に代表されるバイオマスのエネルギー変換利用が世界規模で推進されている。関心が低かった我が国でも'00年10月通産省(当時)がバイオマスを新エネルギーと認定し、'02年12月末にはバイオマス・ニッポン総合戦略が閣議決定される等、バイオ(マス)エネルギーの本格的導入が国策に取り入れられた。しかし、バイオエネルギーの大量普及を図るには、①原料の確保と安定供給、②高効率変換プロセスの開発、③環境への影響に配慮した社会システムの整備、構築などが大きな課題である¹⁾。産業としての成否に直接かかわる②はとりわけ重大で、本命とされる油化、ガス化はまだ商用レベルには達していない。欧米が開発をリードする一段方式は苛酷な条件、高度な技術を強いる²⁾ので、操業コストが高過ぎるのである。他方、木材は家畜糞尿や生ゴミなどとは異なる高品質のバイオマスであり、ポスト石油後のケミカル原料、マテリアル資材としての役割、使命を担っている。従って、木材のエネルギー変換利用では付加価値の高いケミカル、マテリアルの生産を視野に入れることが大切である。このような認識に立てば、待望されるのは運転操作が容易で油・ガスとケミカル・マテリアルの同時生産を可能とするプロセスの開発である。

炭化はタール(油)、ガスを副生する点でエネルギー変換法の一つと見なされ、油化、ガス化に比べるとそれらの収率、品質は劣るが、装置が安価で操作が簡易という利点がある。この古典的技術は近年 CO₂ 等の排出抑制につながる有機炭素の安定な固定化法、有機廃棄物の実用的な減容化法として見直されているが、主生成物である炭の用途が調理用燃料、土壌改良材、飼料、床下調湿材、脱臭材といった現状^{3,4)}にとどまるなら、マテリアル転換法としての有用性は限定される。木材炭化の価値を高めるには、併産される油やガスの品質改善と並行して得られる炭に新規でより有用な機能を付与することが必要である。このような観点から本実験で用いるニッケル触媒炭化法^{5,6)}が開発され、これまでに種々の温度で調製したニッケル炭の性能、機能を調査した結果は以下のように整理される。

- (1) 500℃炭は高い水素ガス化反応性を有する⁷⁻¹²⁾。
- (2) 化学改質(カルボキシメチル化、アミノエチル化)した550-600℃炭はCO、CO₂の水素化反応において優れた触媒活性を示す^{13,14)}。
- (3) 導電性の結晶炭素(乱層構造炭素、T成分)から成る900℃炭は実用レベルの電磁波シールド性能を発揮する¹⁵⁾。

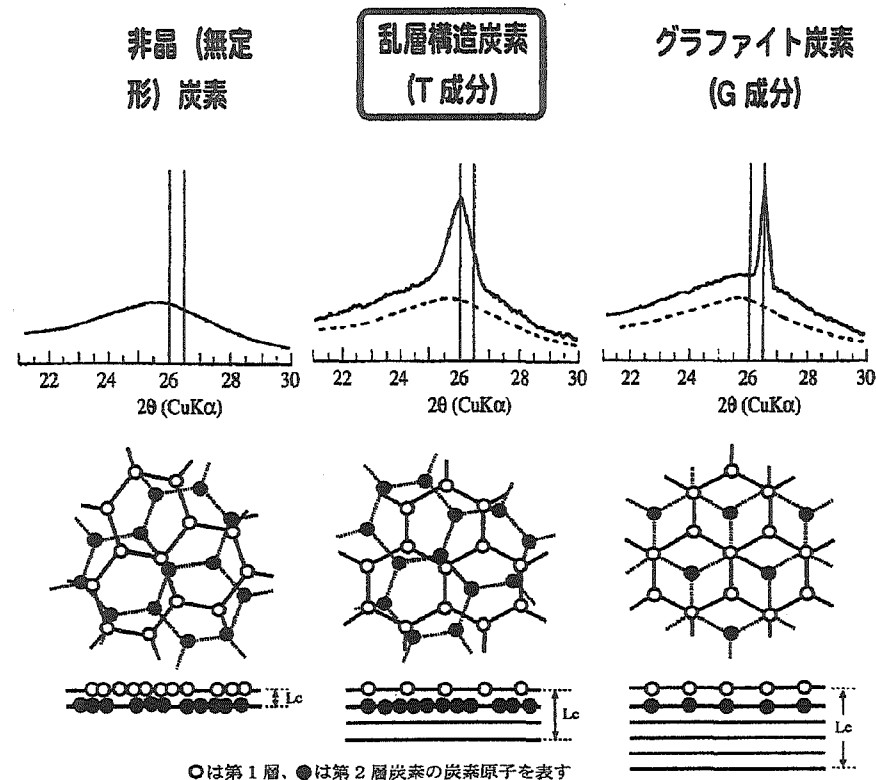
これらの性能、機能はいずれも木材細胞中にニッケル触媒原料が高分散担持される結果として発現するが、とりわけ(3)は興味深い知見である。何故なら、ニッケル触

媒を使用するとしても従来このような低温で木質炭素が結晶化することは知られていないからである。このニッケルの触媒作用は木質炭素の細孔構造にも重大な影響を与え、炭化条件を適正化することで液相吸着用のメソ孔（細孔直径 2-50nm）も効果的に生成するのではないかと、またニッケル触媒の効果は副生する液体、気体の燃料品質の改善につながるのではないかと予想して行ったのが本研究である。結晶性のメソ孔炭素は導電性と液相吸着能を併せ持ち（図 1-1）、高性能炭素電極等としての利応用などが期待できる点で大きな価値を有するが、従来このような二元機能炭素の製造を目的として実施した研究例は見当たらない。ニッケル触媒炭化によって導電性と液相吸着能を有するという新たな高機能炭素が効率よく製造でき、さらに燃料としての品質、適性が改善された液体、気体生成物が併産されることが明らかになれば、その成果は学問的にも工業的に大きな意義を有するという以上に新しい構想に基づく木質バイオマスのエネルギー＋マテリアル転換法として評価されるべきものである。二元機能炭素は高付加価値であるからそれだけを目指しても小規模生産が経済的に成立する可能性があり、ニッケル触媒炭化はバイオマス原料の大規模集荷・搬送が困難という我が国の実状に即した地域定着型プロセスとしての発展が見込めるであろう。

本報告書では、第 2 章「木材の高温ニッケル触媒炭化による機能性炭素と流体燃料の同時生産」の第 1 項「結晶性メソ孔炭素の製造」においてニッケル担持木材を適正条件下で炭化すると結晶性のメソ孔炭素が効率よく製造できること、第 2 項「液体、気体生成物の性状とケミカルス、燃料としての適正」においてこの触媒炭化は液体の軽質化とケミカルス製造、気体の燃料としての品質改善に有益であることを説明した（編集の都合で、第 2 項のデータ記載は省略）。第 3 章「リグノクレゾールからの結晶性メソ孔炭素の製造—粉砕、酸洗浄の効果」では最近ポリマー素材として注目されているリグニン誘導体-リグノクレゾールを原料として同様のニッケル触媒炭化を行い、得られた炭素の製品実用化を考慮して微粉砕、酸洗浄を行うとさらに高性能の結晶性メソ孔炭素が得られることを述べた。この微粉砕、酸洗浄を上記のニッケル木炭に適用すると同じく結晶性、メソ細孔性が向上することが最近確認され、最終製品に至る一連の工程の大枠が出来上がった。この結果を踏まえて木材の高温ニッケル触媒炭化による結晶性メソ孔炭素の実用プロセス概念を呈示したのが図 1-2 である。第 4 章の「公表成果」では、この二元機能炭素の製造に関して論文、書籍、学会要旨等で公表した成果、結果等を取りまとめた。

以上を熟読すれば、大規模操業の欧米スタイルを模倣、踏襲している我が国の木質系バイオマスのエネルギー変換利用技術の開発動向を見つめ直すことになるのは疑う余地のないところであり、本ニッケル触媒炭化プロセスは今後実用化に向けて各ステップの改良、改善等を加えられることになる。

炭素の結晶性	性質・機能性
非晶質 (無定形)	絶縁性
乱層構造 (T 成分)	導電性 (電磁波シールド性)
黒鉛構造 (G 成分)	高強度, 耐食性, 耐熱性, 高導電性 (高電磁波シールド性)



細孔構造	性質・機能性
ミクロ孔 (D: <2 nm)	分子ふるい, ガス吸着
メソ孔 (D: 2-50nm)	液相高分子吸着, 電解質の浸透
マクロ孔 (D: >50nm)	脱色, 微生物担持

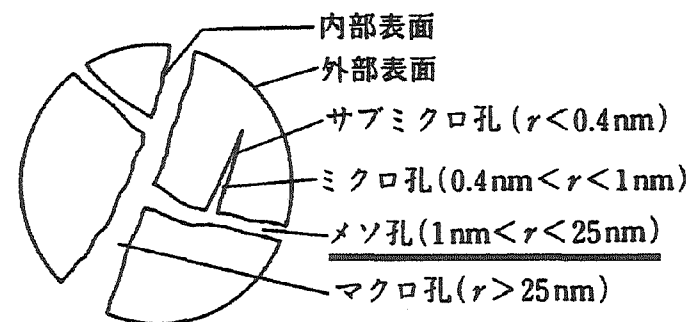


図 1-1 結晶性 (導電性) でメソ細孔 (液相吸着能) を持つ二元機能炭素

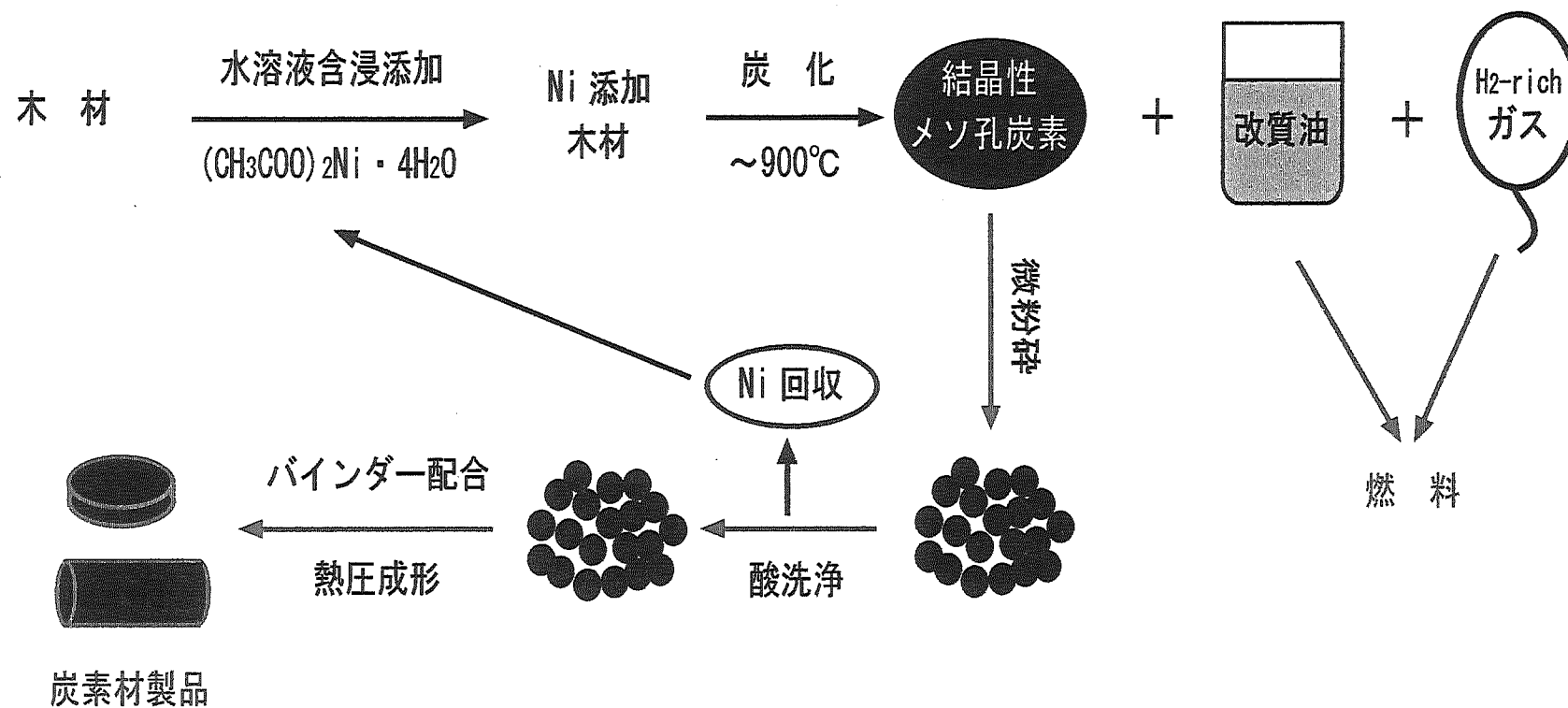


図 1-2 高温ニッケル触媒炭化と結晶性メソ孔炭素の実用製品化工程

参考文献

- 1) 小木知子 (1999) 日本エネルギー学会誌, 78(4), 232.
- 2) 鈴木 勉 (2002) 木材学会誌, 48(4), 217.
- 3) 鈴木 勉 (2002) 新エネルギー大事典, 茅陽一監修, 工業調査会, pp. 310-321.
- 4) 鈴木 勉 (2002) バイオマスハンドブック, 日本エネルギー学会編, オーム社, pp. 116-124.
- 5) 鈴木 勉 (2002) 木材工業, 57(11), 500.
- 6) 鈴木 勉 (2003) 農林水産研究ジャーナル, 26(6), 20.
- 7) 鈴木 勉, 山田哲夫, 本間恒行 (1985) 木材学会誌, 31, 595.
- 8) 鈴木 勉, 高橋敦, 桑原英一, 山田哲夫, 本間恒行 (1987) 木材学会誌, 33, 423.
- 9) T. Suzuki, T. Yamada, T. Homma (1992) *Mokuzai Gakkaishi*, 38, 509.
- 10) T. Suzuki, A. Katagiri, K. Kobashi, M. Funaki, T. Yamada (1994) *Mokuzai Gakkaishi*, 40, 640.
- 11) T. Suzuki, H. Minami, T. Yamada, T. Homma (1994) *Fuel*, 73, 1836.
- 12) T. Suzuki, J. Iwasaki, K. Tanaka, N. Okazaki, M. Funaki, T. Yamada (1998) *Fuel*, 77, 763.
- 13) T. Suzuki, Y. Imizu, Y. Satoh, S. Ozaki (1995) *Chem. Letters*, No.8, 699.
- 14) 鈴木 勉 (1997) 化学工学, 61, 448.
- 15) T. Suzuki, T. Yamada, N. Okazaki, A. Tada, M. Nakanishi, M. Futamata, H. -T. Chen (2001) *Materials Sci. Res. International*, 7, 206.

第2章 木材の高温ニッケル触媒炭化による機能性炭素の製造

2.1 はじめに

通常 400–500℃の炭化で得られる木炭は軽量、多孔質で絶縁性である。前2者の性質は実用途における利点であり、土壌改良材、飼料、調湿材、脱臭材、脱色剤等としての利用につながっている¹⁾。しかし、その細孔構造は大部分が直径 2nm 以下のミクロ孔（孔直径 2nm 以下）によって占められている²⁾ので高分子物質の吸着には適していない。その細孔性は、炭化温度を 900℃以上に上げてても BET 表面積が減少するだけでほとんど変化しない³⁾。一方後者の性質は温度の増加に伴って減少するが、900–1000℃で得られる炭化物でも非晶炭素から構成される⁴⁾ために金属ほどの導電性を有しない⁵⁾。このことは 900℃のような高温炭化でも木炭の利用拡大には大きく寄与しないことを意味している。これとは対照的に酢酸ニッケル 4 水塩 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を水溶液含浸で添加した木材の 900℃炭化では導電性の結晶炭素（T 成分）が効果的に生成し、実用レベルの電磁波シールド（EMS と略）性能を発揮する⁶⁾。T 成分の効果的生成を引き起こすニッケルの高い触媒活性はまた木炭の細孔構造を大きく変化させ、それによって吸着性能が改善される可能性があるが、このことはまだ不明である。

そこで本研究では、関係する木炭の性状（炭素の結晶性と細孔構造）が各種反応因子にどのような影響を受けるのか調査すると共に結晶性のメソ孔（孔直径 2–50nm）炭素の製造が可能かどうかを検討した。その結果この二元機能炭素が効果的に生成する適正条件が確立され、T 成分生成がメソ孔の発達を促すという好都合な状況が確認された。以下にその概要を述べる。

2.2 実験

(1) 原料木材

カラマツ (*Larix leptolepis* GORD) 木部を粉碎して 0.50–1.40mm 粒径の木粉を調製して未処理原料とした。800℃燃焼残渣として求めたその灰分量は 0.15%であり、その主要構成金属は Ca, Mg, Na, K, Si, Al であった。灰分を王水に溶解し、原子吸光法で求めたそれらの金属組成は CaO, MgO, Na₂O, K₂O, SiO₂, Al₂O₃ としてそれぞれ 42.6, 14.9, 6.8, 11.0, 14.1, 6.2%であった。

(2) ニッケル添加とカルシウムの共添加

ニッケル前駆体として $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用い、これを単独もしくは $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と共に未処理木材原料に水溶液含浸法で添加した。Ni と Ca の添加量は木材に対してそれぞれ 1, 2, 4wt%, 0.25, 0.50, 1.0, 1.5 wt%とした。カルシウムの共添加は T 成分の生成に対するニッケルの触媒活性をコントロールする目的で行った⁷⁾。含浸後過剰の水はロータリーエバポレーター中で減圧加熱（20–30kPa, 30–40℃）して除去した。なお、ニッケル単独添加、ニッケルとカルシウムの共添加は、以後 Ni–、Ni+Ca–と記した。

(3) 炭化

本実験に用いた炭化装置を図 2-1 に示した。Ni-あるいは Ni+Ca-木粉約 2g をステンレス容器に採り、この容器を石英製縦型反応器に置いた。この反応器をその後種々のヘリウム気流中 ($5.9, 11.8, 23.6, 47.2 \text{ mlSTPcm}^{-2}\text{min}^{-1}$) $5, 10, 20^\circ\text{Cmin}^{-1}$ の昇温速度で所定温度 ($700, 750, 800, 850, 900^\circ\text{C}$) に加熱し、 $0, 30, 60, 90, 120\text{min}$ 保持した。比較のために同様の処理を未処理木粉でも行った。これらの炭化中に発生した液体、気体は、それぞれ冷却トラップ、ガスバックに捕集し、組成を分析した。この操作の詳細は、第 3 章に述べてある。反応変数については、もし説明がなければ炭化温度は 900°C 、ヘリウム気流は $23.6 \text{ mlSTPcm}^{-2}\text{min}^{-1}$ 、昇温速度は 10°Cmin^{-1} 、保持時間は 60 分である。

(4) 炭素の結晶性、表面積、細孔構造

重量測定後の炭化物について無水無灰無添加物基準の収率を求め、X 線回折 (XRD、Rigaku RINT 1200) と -196°C における窒素の吸脱着等温線 (ThermoQuest Sorpomatic 1990) の測定を行った。XRD では Cu-K α 線を照射して炭素の厚さ方向の平均結晶子径 L_c と面間隔 d_{002} をプロファイルから計算した。ほぼ同じピーク位置における人造グラファイト、ロンザとのピーク比強度 RPI も算出し、この値も炭素結晶化のパラメーターとして用いた。得られた窒素吸着等温線については、BET 法⁸⁾と BJH 法⁹⁾を適用して BET 表面積 (SBET), BJH 表面積 (SBJH), BJH 全細孔容積 (V_t), BJH ミクロ孔容積 (V_i), メソ孔容積 (V_m), マクロ孔 (孔直径 50nm 以上) 容積 (V_a) を求めた。細孔容積については、 V_i, V_m, V_a の総和が V_t である。メソ孔のパラメーターとしては、 V_m の他に SBJH と SBET の比¹⁰⁾ (R_m と表示) や V_E と V_T の比 (R_v と表示) を用いた。

2.3 結果と考察

(1) 炭素結晶化によるメソ孔生成の実現

図 2-2 は Ni2%担持木材の $700\text{--}900^\circ\text{C}$ 炭化物の XRD プロファイルである。 26° の比較的鋭い回折線が証明するように、 850 と 900°C では T 成分が顕著に生成するが、無添加では既報⁶⁾で述べたように 900°C 炭でも無定形炭素を与える。なお、 850 と 900°C の炭化物では約 42° に小さなピークを与え、網平面方向の結晶子径 (L_a) も増大することを示している。なお、金属ニッケルによる 44 と 51° の回折ピークは炭化温度が高いほどシャープである。表 2-1 にまとめた L_c と RPI に基づいて判定する¹¹⁾と、 850 と 900°C 両 Ni 炭はどちらも $50\text{--}800\text{MHz}$ において実用 EMS レベルの 30dB を上回ると判定される。Ni 炭の窒素の吸脱着等温線のギャップは、 P/P_o (窒素分圧) $0.5\text{--}0.9$ で高温ほど大きくなった。この様相は温度増加に伴ってメソ孔の割合が増大することであることを示している。しかし、無添加炭では文献²⁾から予想されるように、このような現象は認められなかった。

図 2-3 は得られた Ni 炭の炭化温度に伴う SBET、 R_m 、 R_v の変化を示している。 R_m 、 R_v のどちらで表したメソ孔性も SBET の減少に伴って増加する傾向にあるが、 R_m は

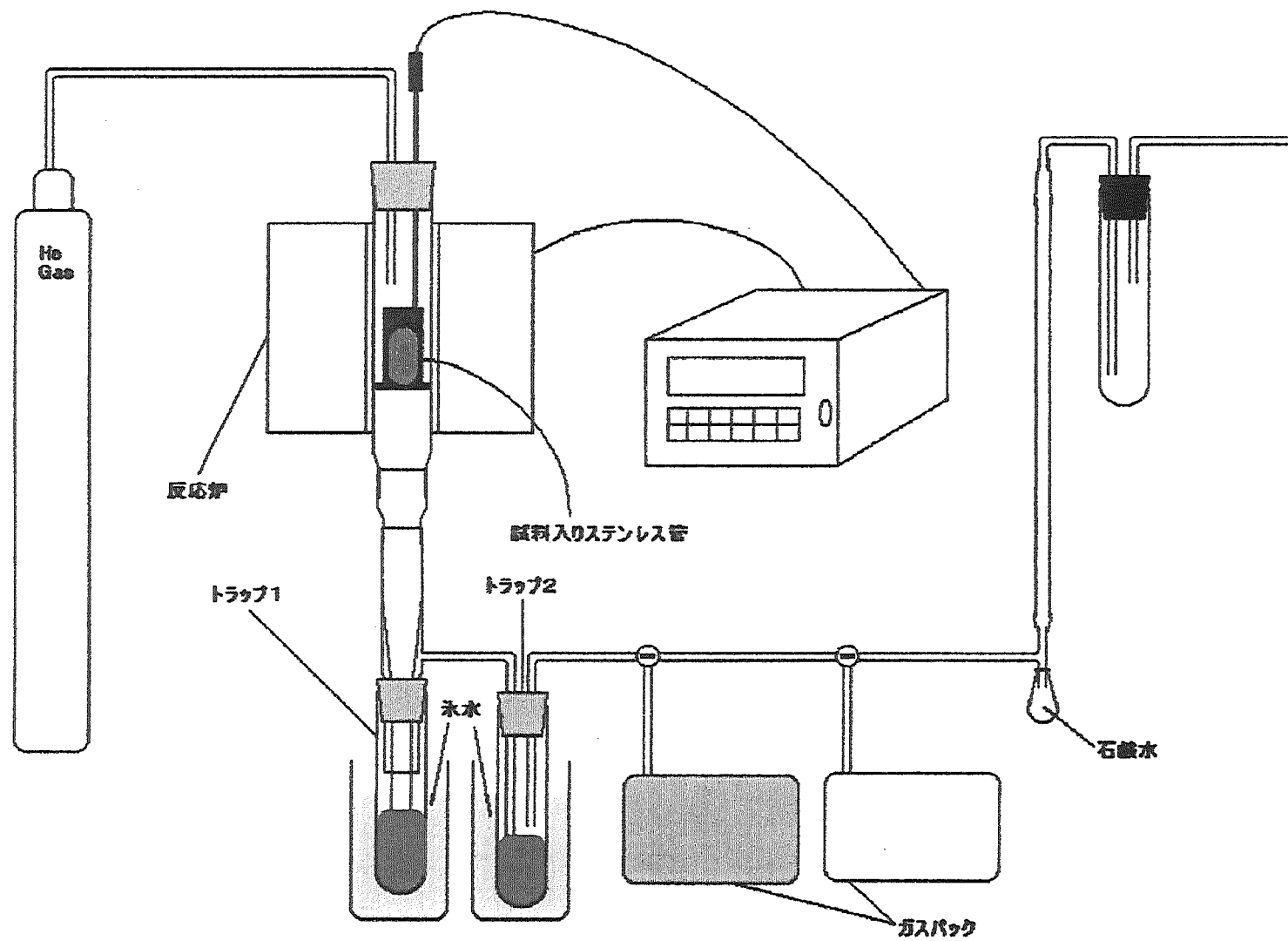


図 2-1 高温ニッケル触媒炭化装置

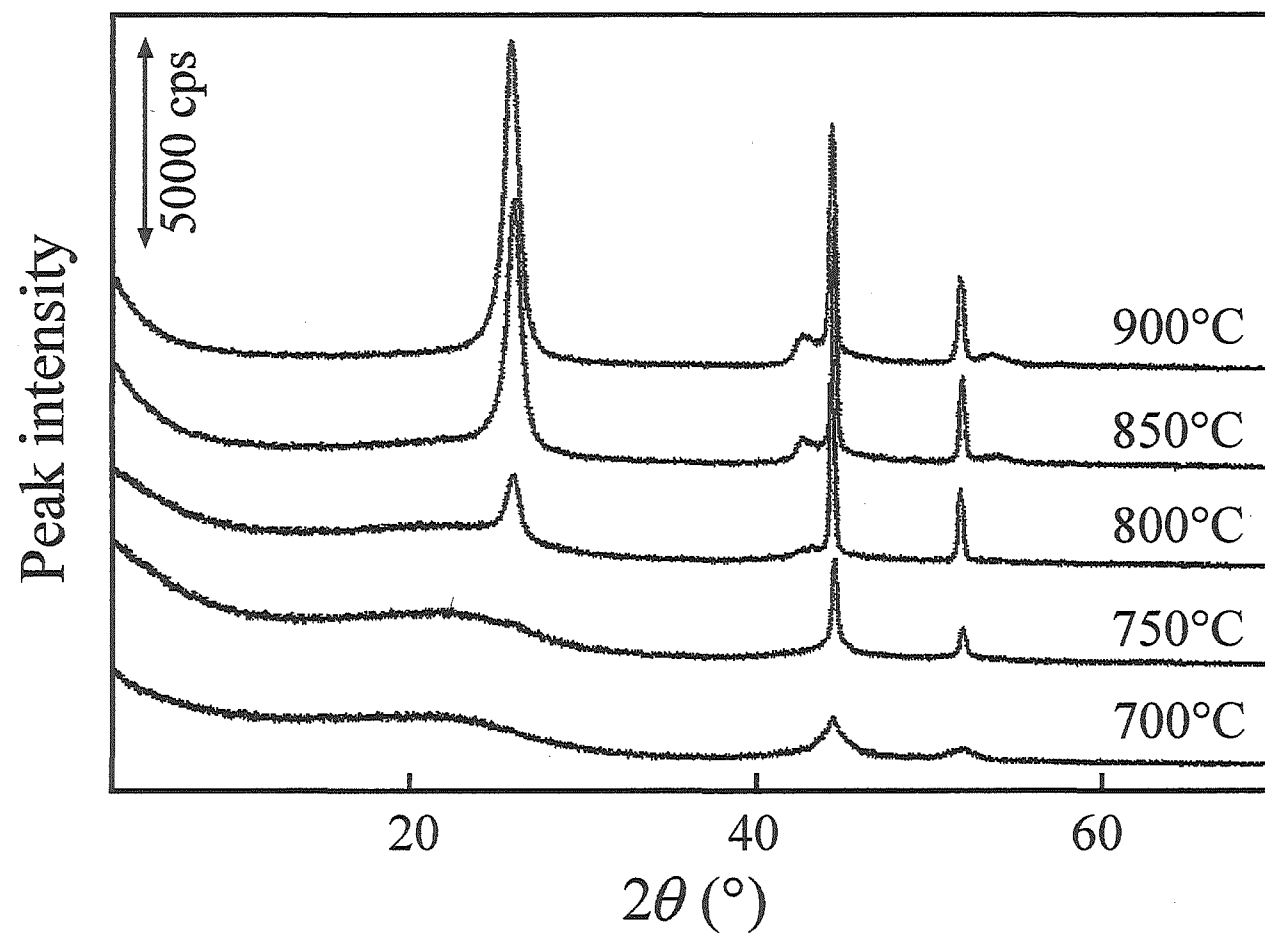


図 2-2 種々の温度で得られた Ni 添加炭の X 線回折プロファイル

表 2-1 ニッケル炭の収率、Lc、RPI と推測電磁波シールド性能

Carbonization temp. (°C)	Yield ^{a)} (%)	Lc (Å)	RPI ^{b)} ($\times 10^{-2}$)	EMS ^{c)} capacity
700	24.7	< 10	-----	impractical
750	24.4	< 10	-----	impractical
800	24.2	79	4.33	impractical
850	23.8	91	16.7	practical
900	23.2	86	20.8	practical

^{a)}Dry ash-free, nickel-free basis. ^{b)}Relative peak intensity, see the text. ^{c)}According to the criterion that $Lc > 85\text{\AA}$ and $RPI > 15 \times 10^{-2}$ are required for practicability. See the text.

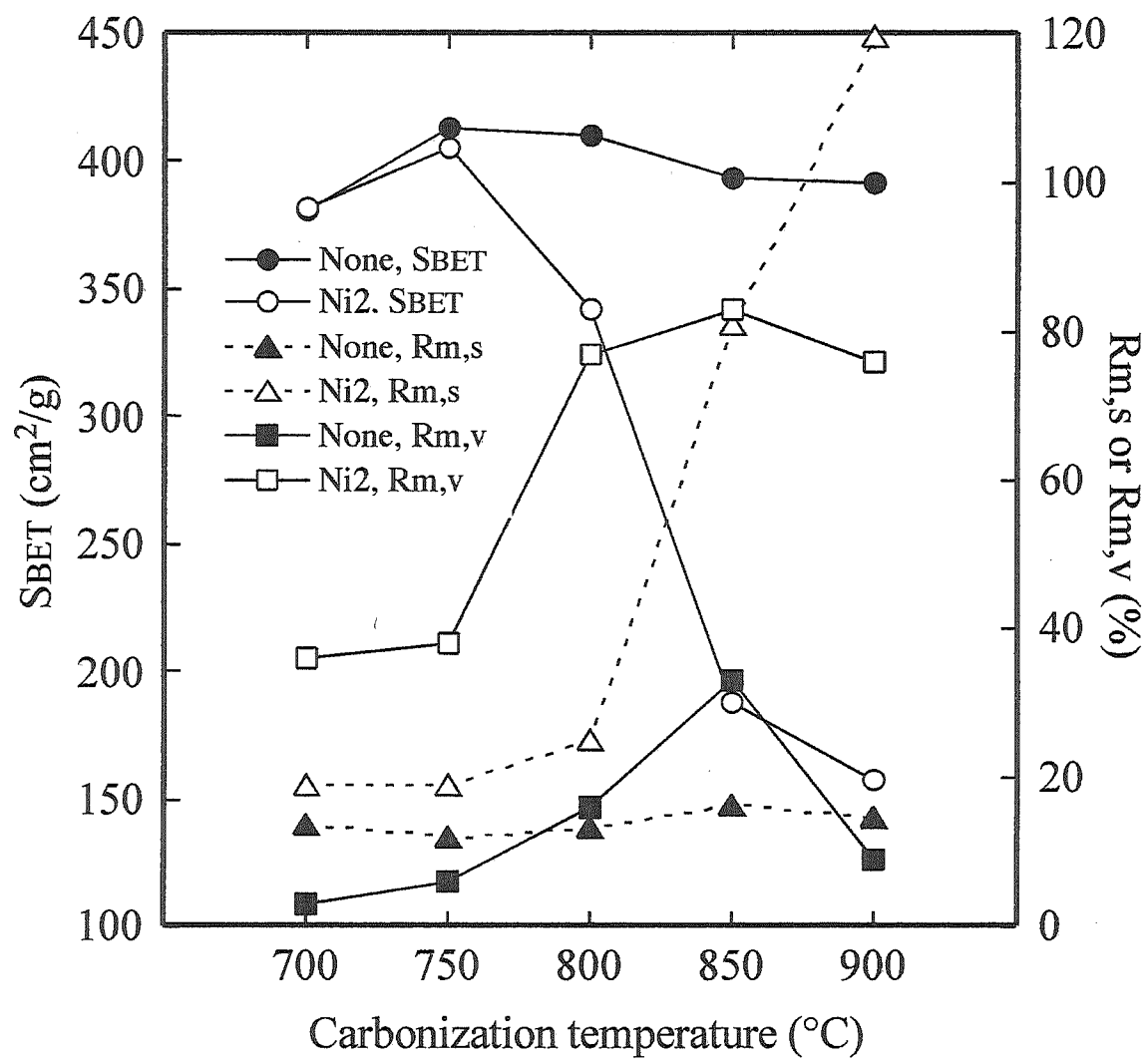


図 2-3 SBET, Rm, s, Rm, v の炭化温度に伴う変化

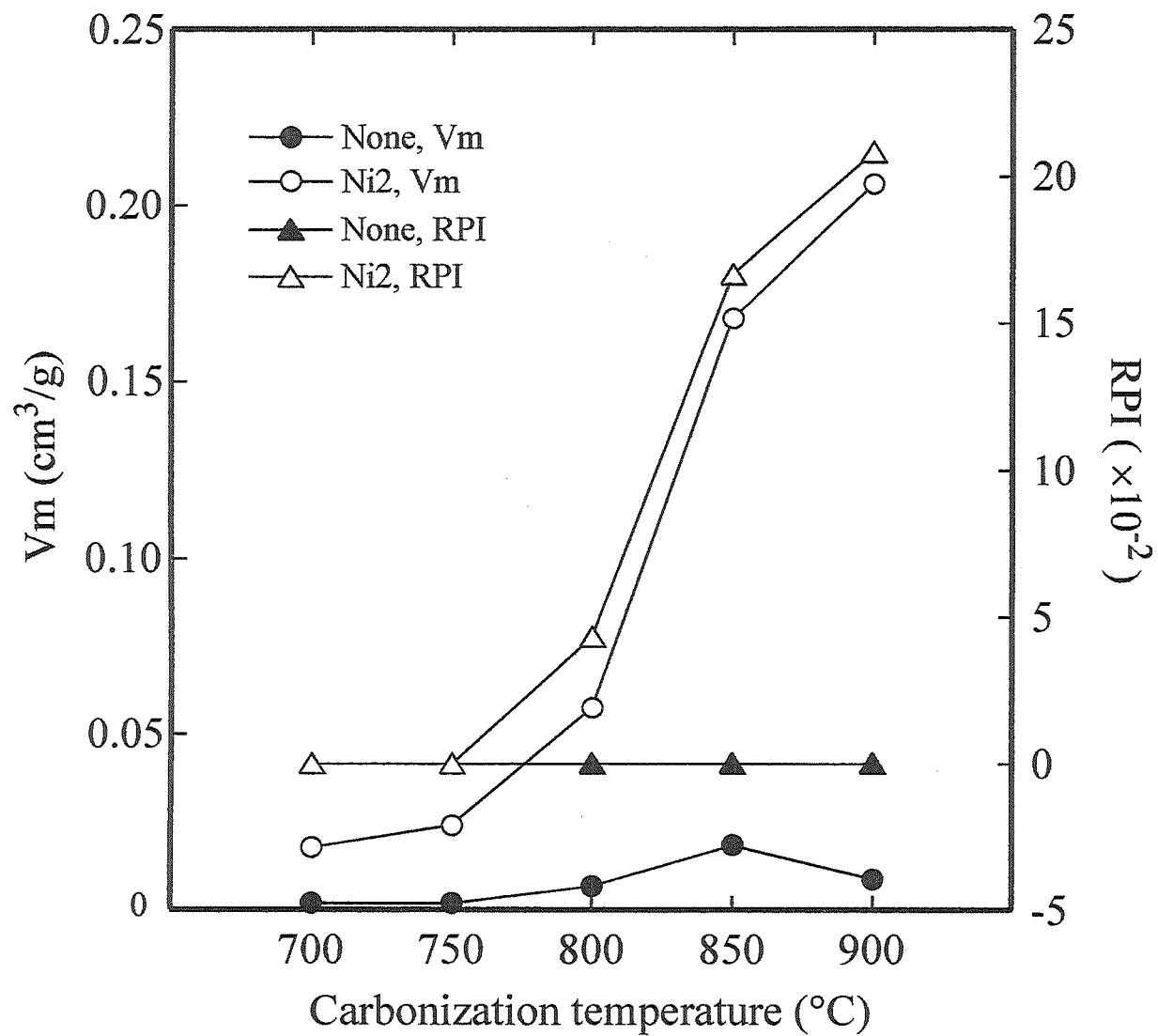


図 2-4 V_m と RPI の炭化温度に伴う変化

900℃炭で 100%を越えるので不適当であった。Rm は元々石炭チャーに対して適用されており¹⁰⁾、このパラメーターが適合しないのは石炭チャーと木炭ではメソ孔の発達状況が異なるためかも知れない。Rv がパラメータ適合性に基けば、この図においてより興味深い点は 850℃炭、900℃炭の Rv と SBET がそれぞれ 83、76%、188 と 157m²/g で、水蒸気賦活した石炭由来の最良メソ孔炭素¹⁰⁾の 89.7% (Rm の値)、174m²/g に匹敵することである。このことは、これらのニッケル触媒炭化では付加処理なしで十分な電導性と活性炭のような高い吸着性能という二元機能を実現できたことを実証している。高性能炭素電極材料となるこの工業的に価値のある木炭の製造は典型的なバイオマスである木材の利用をさらに拡大することになる。図 2-4 には Vm と RPI を炭化温度に対してプロットした。ニッケル添加において Vm が SBET の減少を伴いながら炭化温度に伴って増大する (図 2-3) のはミクロ孔が合体してメソ孔ができることを意味しており、このことから細孔構造の発達が無添加とは全く異なることが確認された。この図に関して炭素の結晶化とメソ孔の発生が密接な関係を持つことに注目することはより重要である。この科学的に興味深い知見については、現段階では詳細な機構は不明である。この問題は今後のさらなる研究によって解明されることになる。

(2)結晶性メソ孔炭素の適正製造条件

・炭化温度と Ni 添加量の影響

図 2-5 には Ni を 1, 2, 4%添加した木材から得られた 800, 850 及び 900℃炭化物の XRD プロファイルを示している。Ni2%については、既に述べた通り¹²⁾26° の回折線から証明されるように 900℃では 850℃より電磁波シールド性能に相当する導電性を獲得するための T 成分がもっと効果的に生成するが、800℃では不十分であった。これは Ni1%、4%でも類似であり、3 つの Ni 添加量はすべての温度においてその回折線強度に大きな差を与えなかった。この図には 44° と 51° の金属ニッケルの鋭いピークが現れ、それらの強度は一般にそうであるようにニッケル添加量に大きく依存した。およそ 42° に現れるもう 1 つの炭素の平均結晶子径に関する小さなピークは、26° のピーク高さの増加に伴って増加する傾向にあった。図 2-6 の (A) は Ni2%添加した木材からの 800, 850 及び 900℃炭、(B) は 3 種の Ni 添加木材からの 900℃炭の窒素の吸脱着等温線を示している。(A) 図に見られるように、P/Po がおよそ 0.5-0.9 における 2 つの曲線のギャップは高温ほど大きくなり、メソ孔の割合が温度増加と共に増大することを示している。しかし、850 と 900℃炭の差は小さかった。この細孔構造の様相は上記の T 成分の生成と似ており、Ni1%、4%でもこのような様相が認められた。3 つの Ni 添加量では (B) 図から推測されるように、同じ温度ならばメソ孔構造の違いはそれほど大きなものではなかった。表 2-2 は全ての Ni 炭と無添加炭の炭素の結晶性と細孔構造に関する特性を収率と共にまとめたものである。これらのデータからは以下のことが確認された、①800℃はニッケルが望ましい効果を発揮するには低過ぎる、②900℃は 850℃より結晶性メソ孔炭

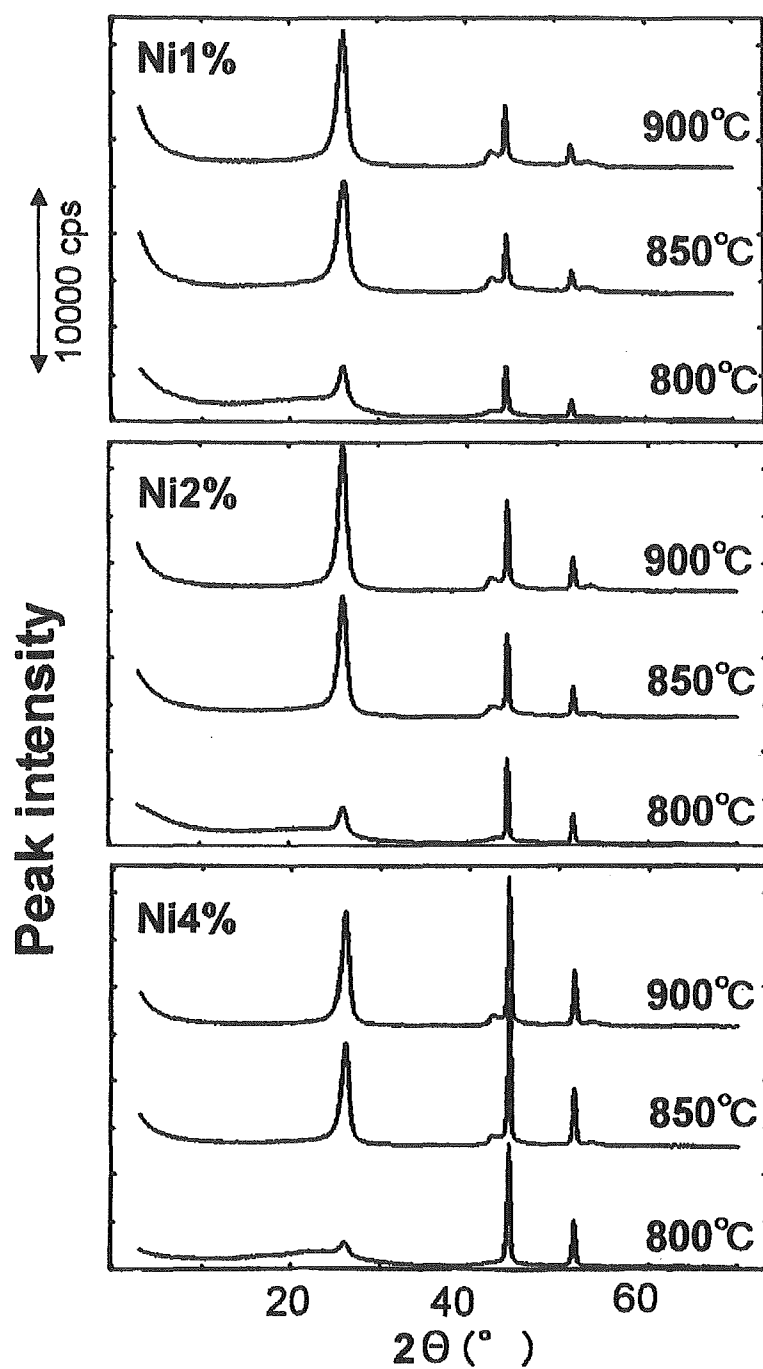


図 2-5 Ni1%, 2%, 4%添加した木材から調製した 800°C, 850°C, 900°C炭の XRD プロファイル

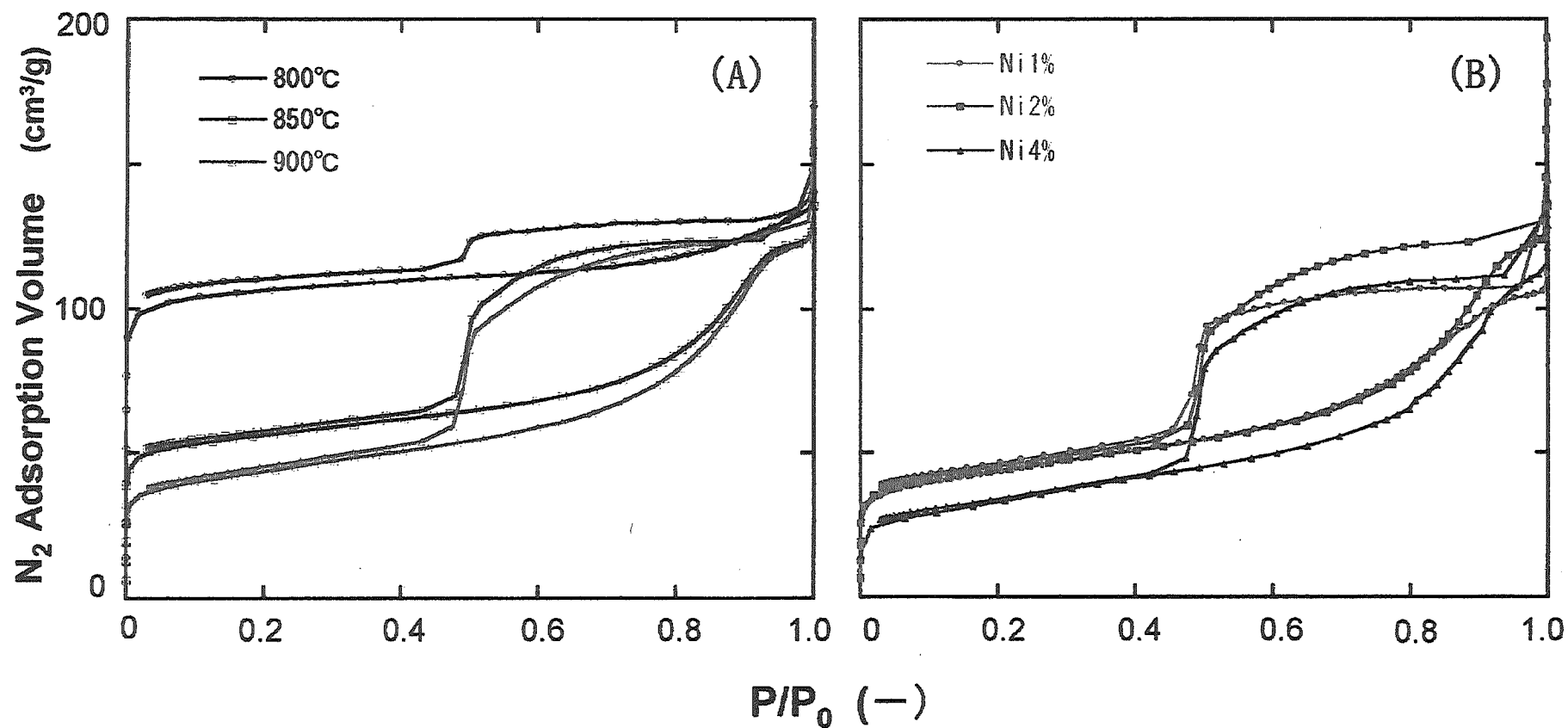


図2-6 炭化物の窒素吸脱着等温線：(A) Ni2%添加木材から調製した800, 850, 900℃炭と(B) Ni1%, 2%, 4%添加木材から調製した900℃炭

表2-2 得られた炭化物の収率と性状

Ni loaded	Carbonization temp. /°C	Yield /%	Lc /Å	RPI /10 ⁻³	S _{BET} /m ² /g	V _m /cm ³ /g	R _v /%
None	800	24.1	—	—	392	0.009	13
None	850	23.8	—	—	288	0.020	48
None	900	23.8	—	—	237	0.011	16
1 %	800	25.3	90	7.20	267	0.055	68
1 %	850	25.5	96	18.3	159	0.153	90
1 %	900	25.6	101	23.0	141	0.154	74
2 %	800	26.0	79	4.33	315	0.058	77
2 %	850	24.8	98	19.5	171	0.177	79
2 %	900	25.5	101	23.4	140	0.203	71
4 %	800	27.9	63	2.96	263	0.030	52
4 %	850	27.6	91	17.1	177	0.168	83
4 %	900	26.7	95	18.8	112	0.204	86

素製造の点で有利である、③RPI と V_m の総合判断から、900℃ではNi2%がNi1%、4%より優れている、④Ni 炭ではSBETは V_m の増加に伴い減少する、⑤RPI と V_m は各Ni炭で互いに密接な関係を有している。①、②、③の理由から、900℃とNi2%が目的に叶うと判断された。④、⑤については、後に議論することになる。

・カルシウム共添加の影響

前項の判定に従い、900℃とNi2%を用いてこの問題を取り扱った。参考として同じNi量で850℃炭化も行った。図2-7と-8はそれぞれ900、850℃のNi+Ca炭のXRDプロファイル、図2-9と-10は同じNi+Ca炭の窒素の吸脱着等温線である。図2-11と-12にはCa共添加量に対するそれぞれSBETと R_v の変化、PRIと V_m の変化を示した。これらの図から分かるように、Ca量の増加は両温度共に R_v 、RPI、 V_m のほぼ単調な減少とSBETの増加となった。カルシウムの共添加はそれ故SBETの増加につながったがそれによって炭素の結晶化とメソ細孔の発達を抑制した。この状況は850℃炭化の方が900℃炭化より顕著であった。言い換えると共添加カルシウムによって引き起こされる不利性は900℃の方が850℃より小さかった。これは900℃炭化が好ましいことのもう1つの証拠となる。

・ヘリウム流量、昇温速度、保持時間の影響

ヘリウム流量を変化させた場合のXRDプロファイルと窒素の吸脱着等温線をNi2%+Ca0.25%添加木材について示すと図2-13、-14となる。同じNi+Ca添加木材について加熱速度の影響を示したものが図2-15と-16であり、保持時間の影響はNi2%につて例示した(図2-17、-18)。これらの結果をT成分の生成と細孔構造についてまとめたものが表2-3である。ヘリウム流量では、炭素の結晶性とメソ細孔の両方が23.2ml STPcm²min⁻¹とは大差はないものの11.6mlSTPcm²min⁻¹で最大となった。Ni2%添加でも11.6と23.2mlは他の流量より有利であった。昇温速度5-20℃/minの間の変化は重大な相違をもたらさなかった。即ち、調べた範囲では昇温速度はカルシウムの共存、非共存にかかわらずニッケルの触媒効果を支配するほど重大ではなく、10℃min⁻¹で十分であることがわかった。対照的に保持時間は特に反応初期の60minまでは重大な影響を及ぼし、900℃が反応温度として適当であることが確信された。さらに、90から180minまでの時間延長はPRIの僅かな増加とSBETの僅かな減少を伴ってメソ孔からマクロ孔へのかんりの遷移を引き起こした。90min以上の期間でRPIが僅かに増加し、メソ孔が失われてマクロ孔が適度に発達することはカルシウム共添加でも同様に観測された。従ってメソ孔からマクロ孔への変化は炭素の結晶性増大にほとんど有益ではなかった。

以上の結果から、効果的な結晶性メソ孔炭素の生成は次の条件の組み合わせで達成されることが明らかにされた、Ca非共存のNi2%添加、炭化温度900℃で保持時間60-90min、ヘリウム流量11.6-23.2mlSTPcm²min⁻¹、加熱速度10℃min⁻¹。またT成分の生成とメソ孔発達の密接な関係も確認された。しかし技術的に科学的により重要なことは、どんな因子が反応過程を支配したのか、メソ細孔性と炭素の結晶化が何故どうして密接な関係を有するのかを説明することである。以下の議論はこれ

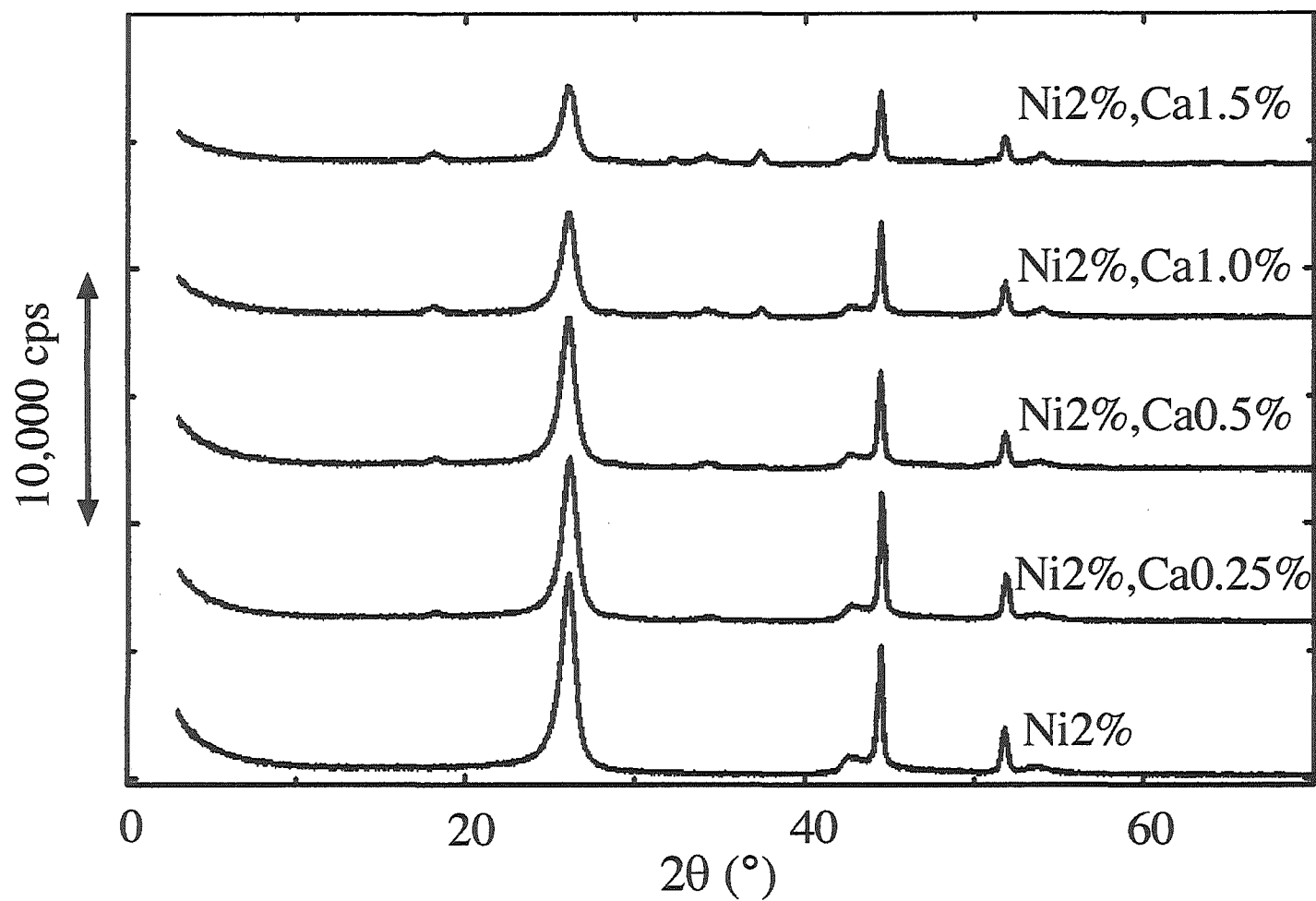


図 2-7 Ca を共添加した 900°C ニッケル炭の XRD プロファイル

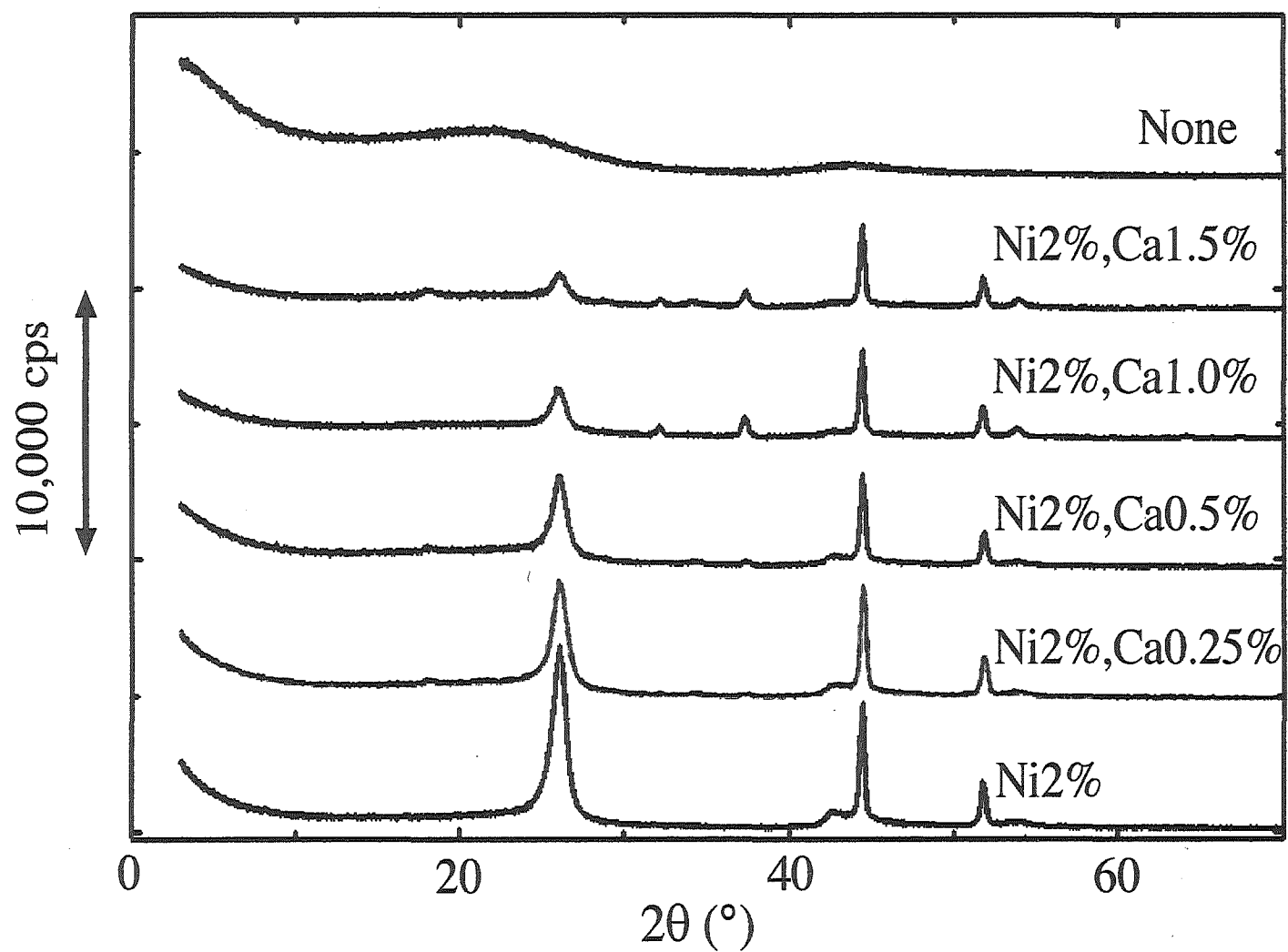


図 2-8 Ca を共添加した 850°C ニッケル炭の XRD プロファイル

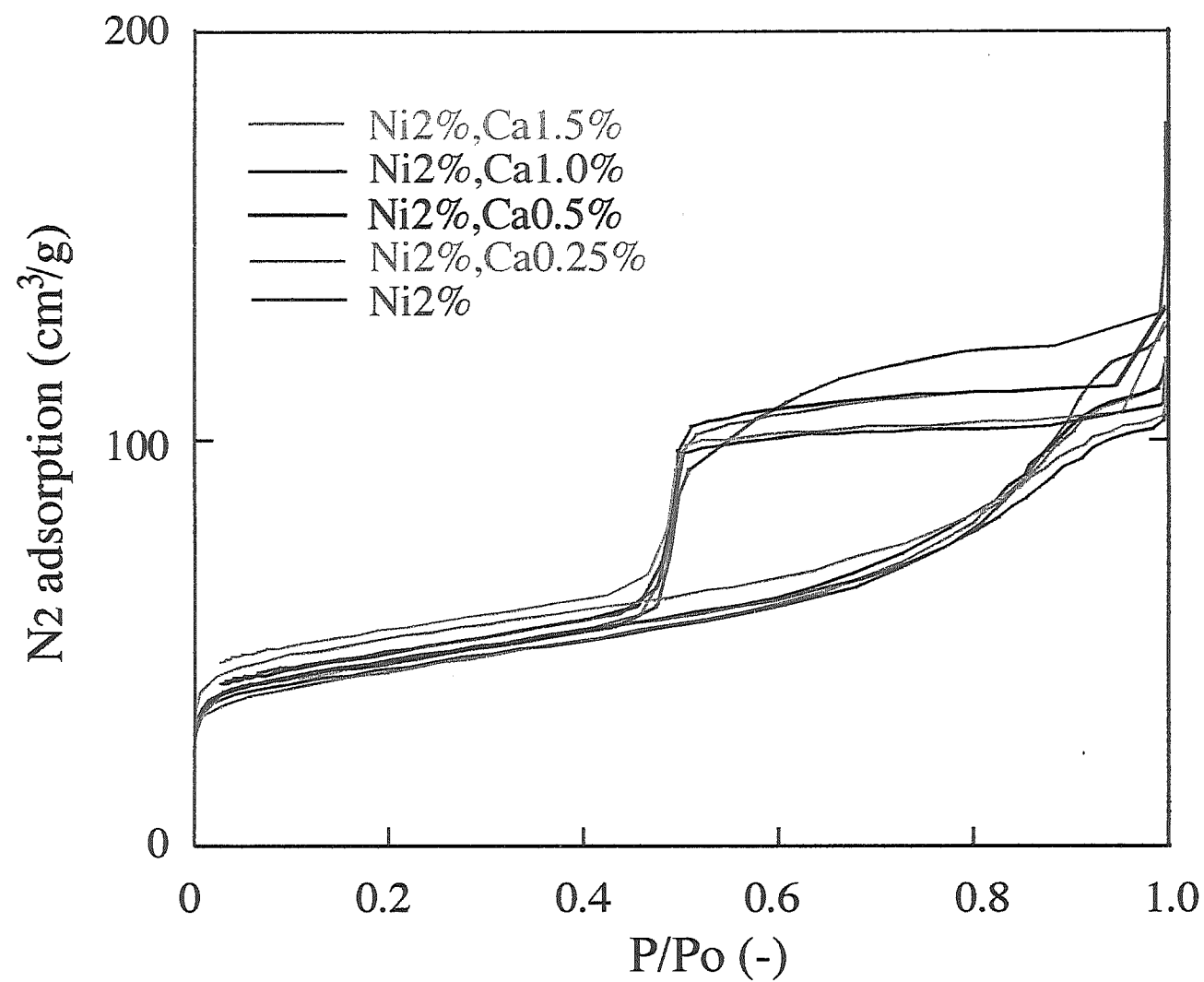


図 2-9 Ca を共添加した 900°C ニッケル炭の窒素吸脱着等温線

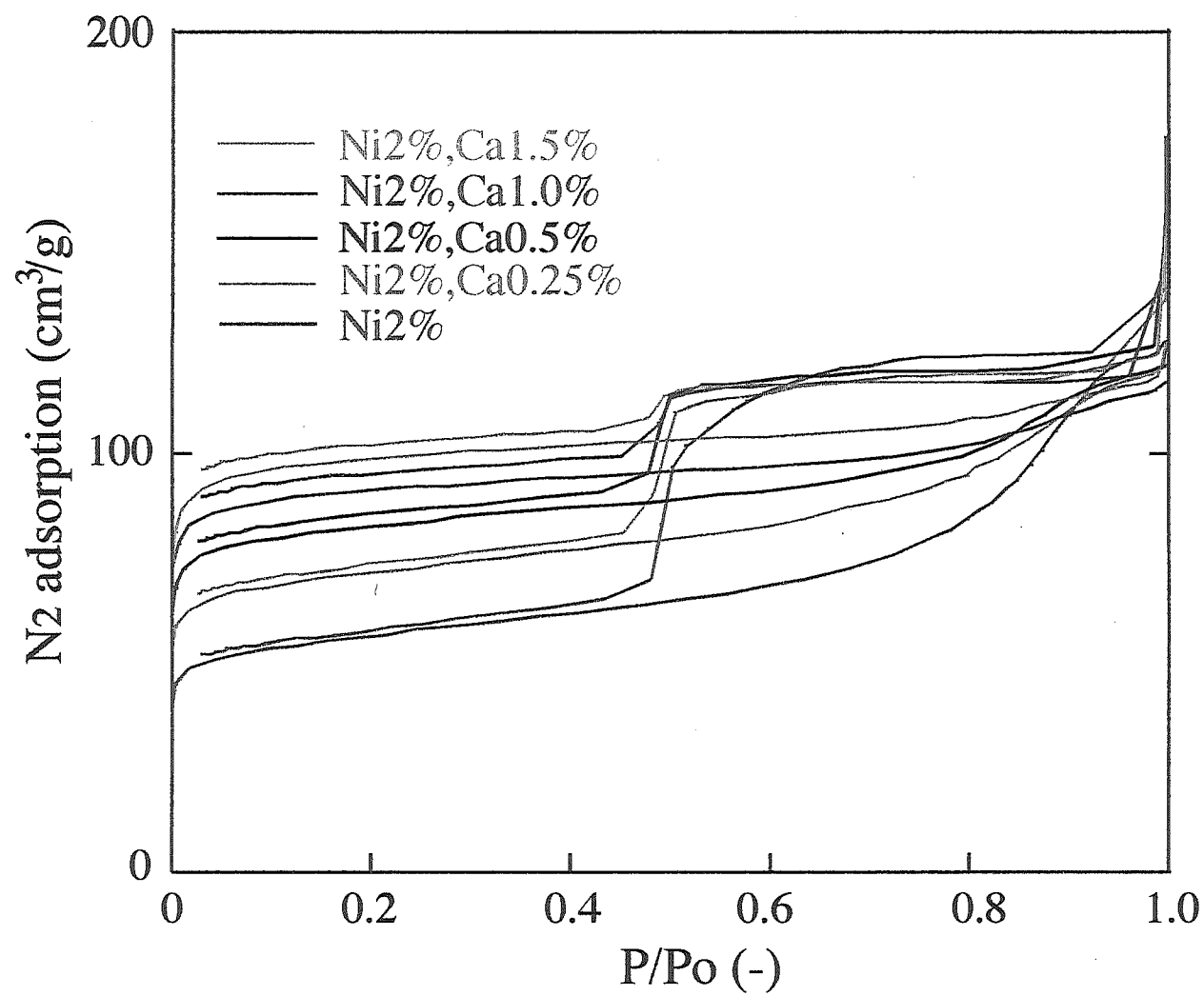


図 2-10 Ca を共添加した 850℃ニッケル炭の窒素吸脱着等温線

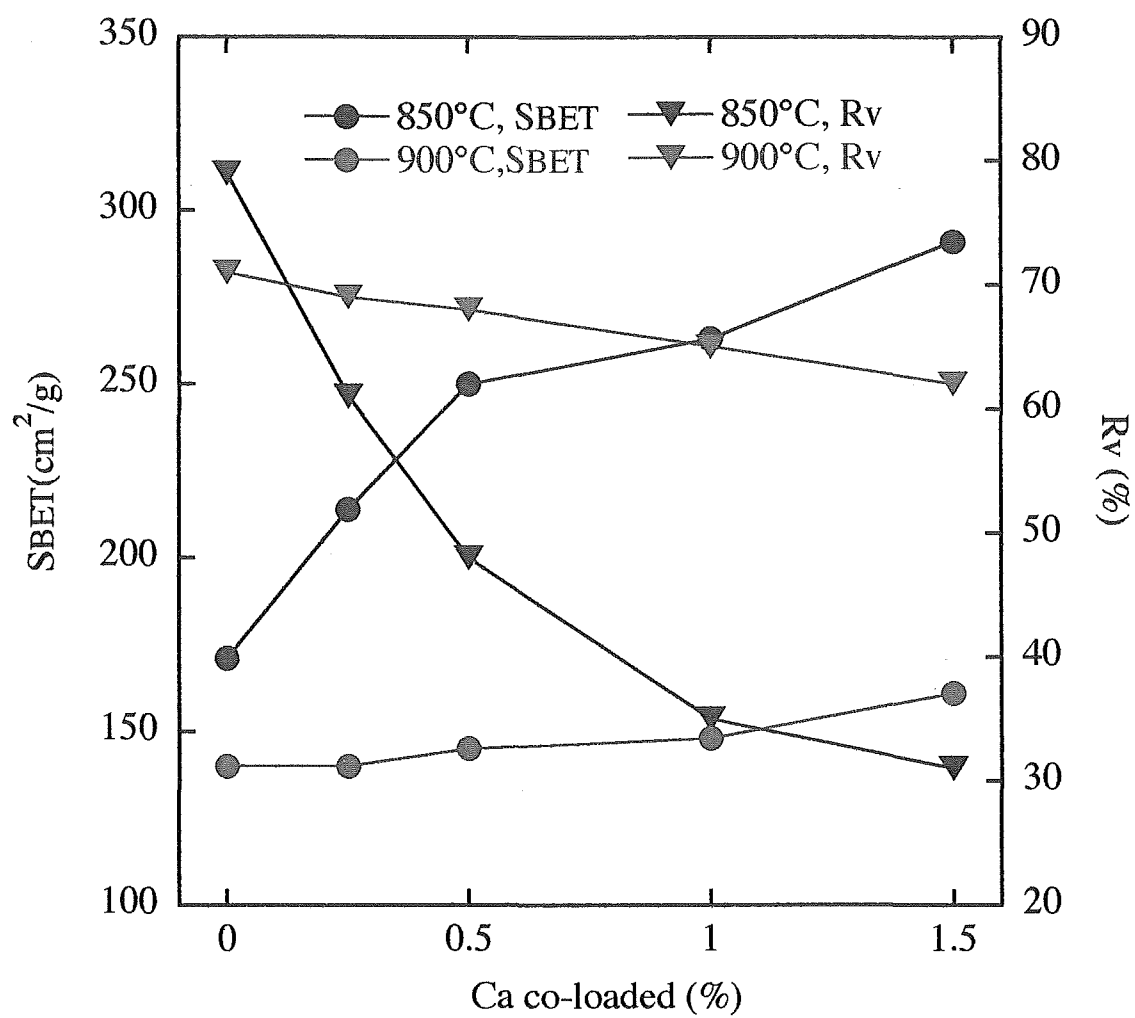


図2-11 Ca共添加に伴うSBETとRvの変化

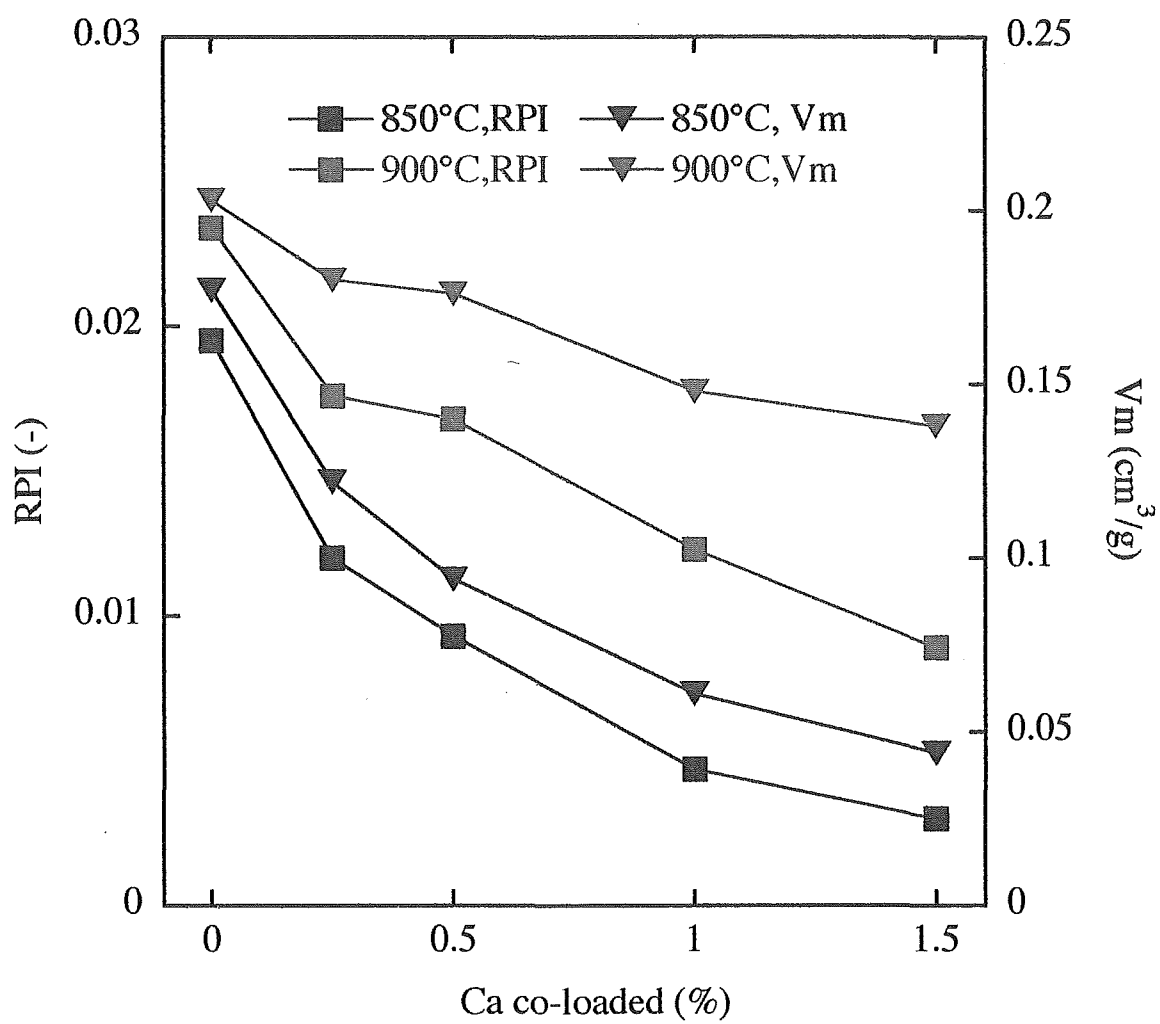


図2-12 Ca共添加に伴うRPIとVmの変化

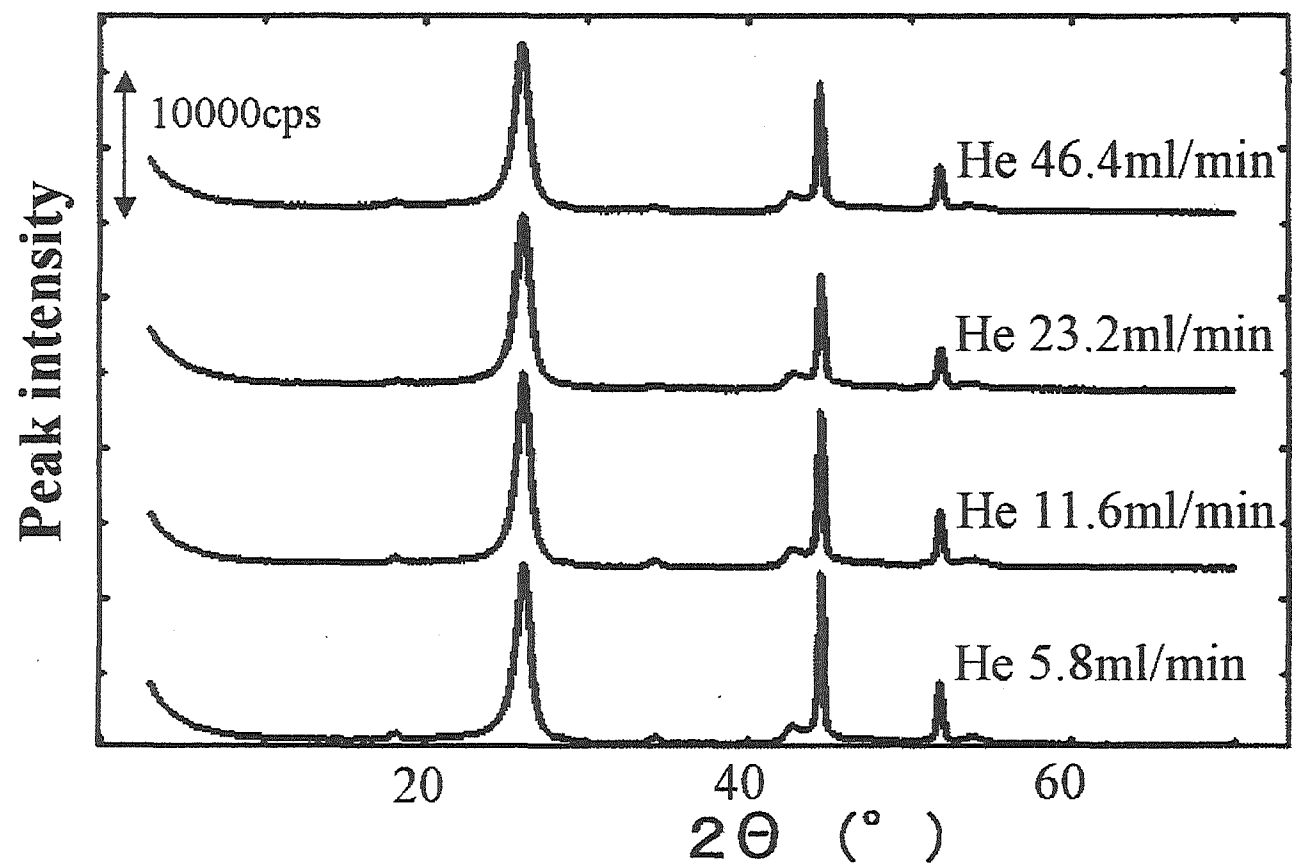


図2-13 He流量を変化した時のXRDプロファイル

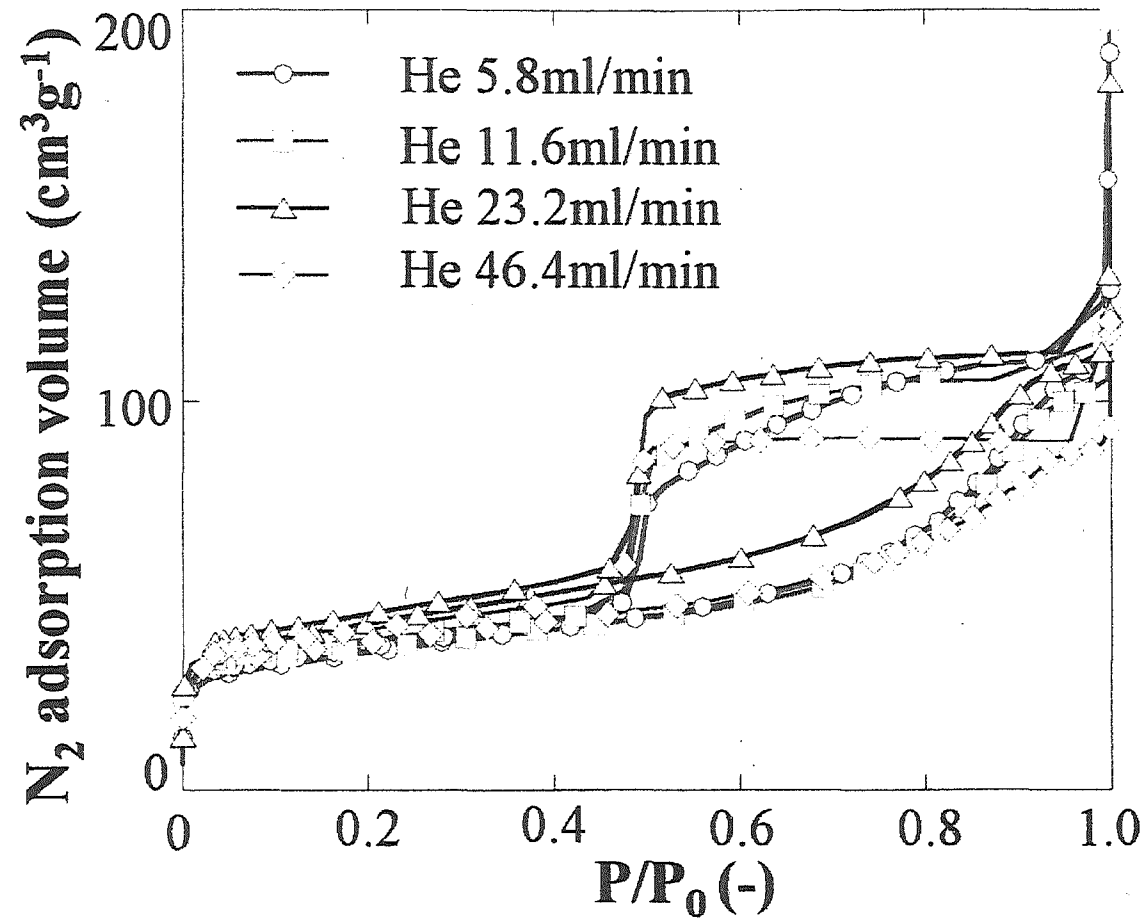


図2-14 He流量を変化した時の窒素吸脱着等温線

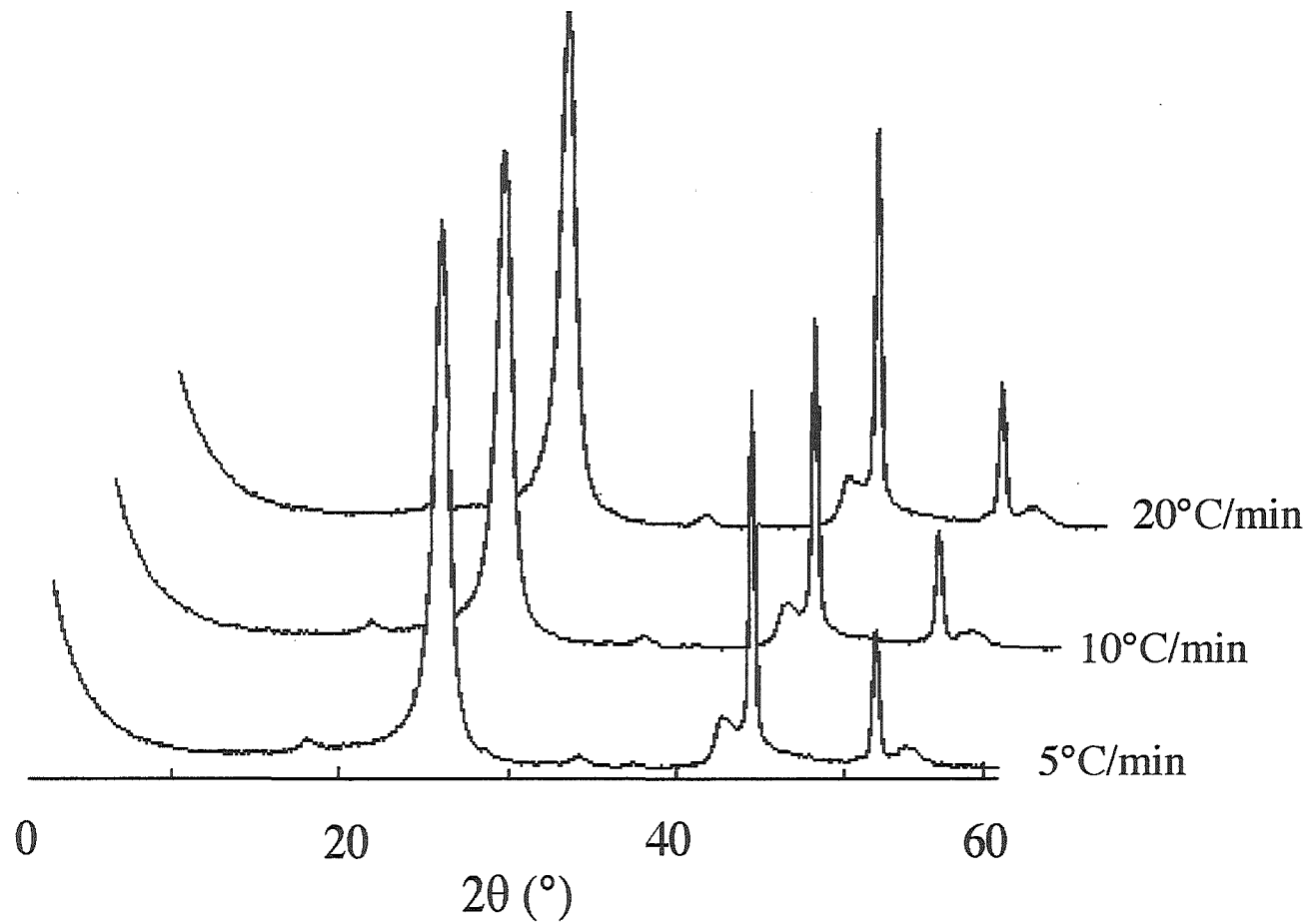


図 2-15 T 成分の生成に及ぼす加熱速度の影響 (Ni2%+Ca0.25% 添加
木材の 900°C炭化)

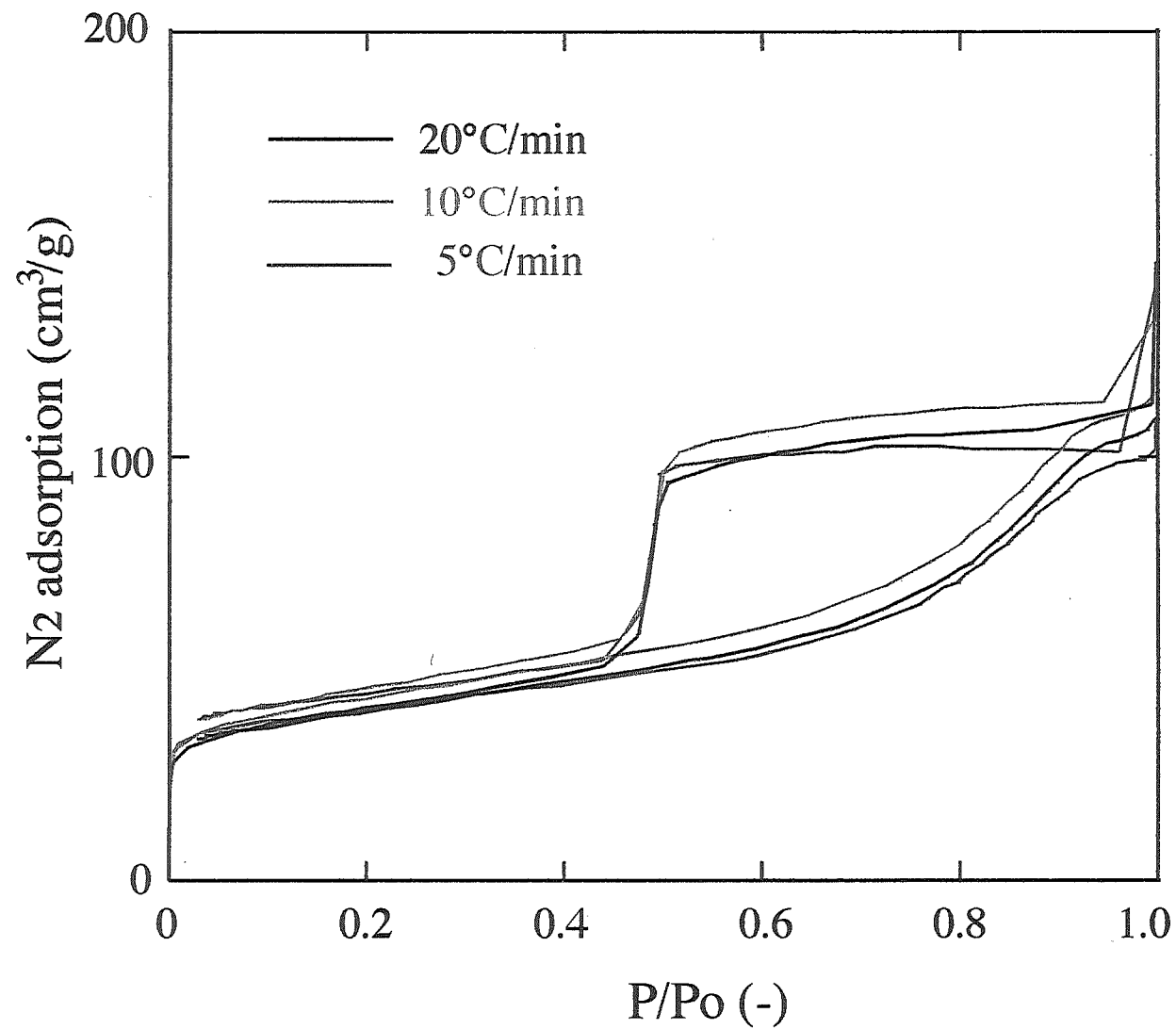


図 2-16 窒素の吸脱着に及ぼす加熱速度の影響 (Ni2%+Ca0.25% 添加木材の 900°C炭化)

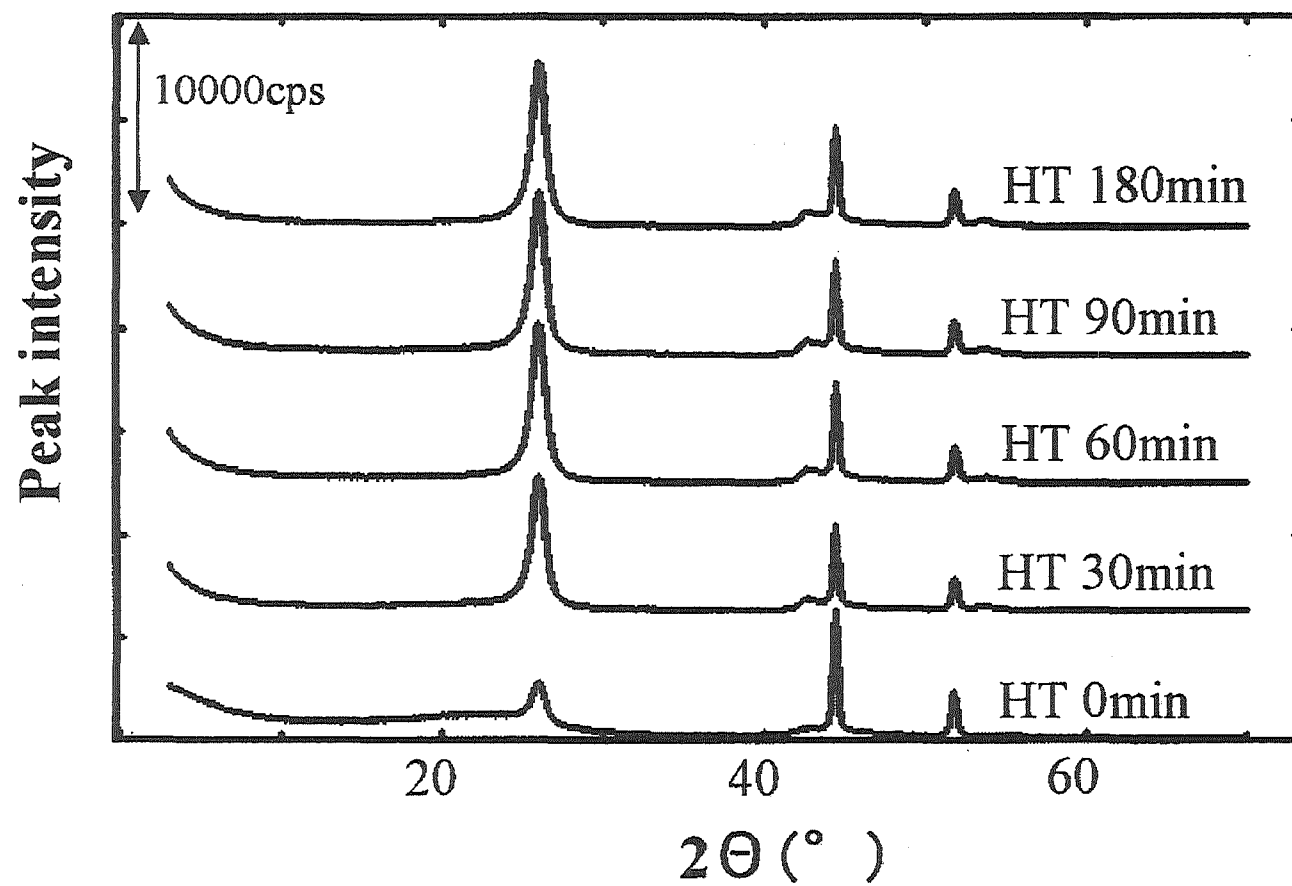


図2-17 保持時間を変えた時のXRDプロファイル

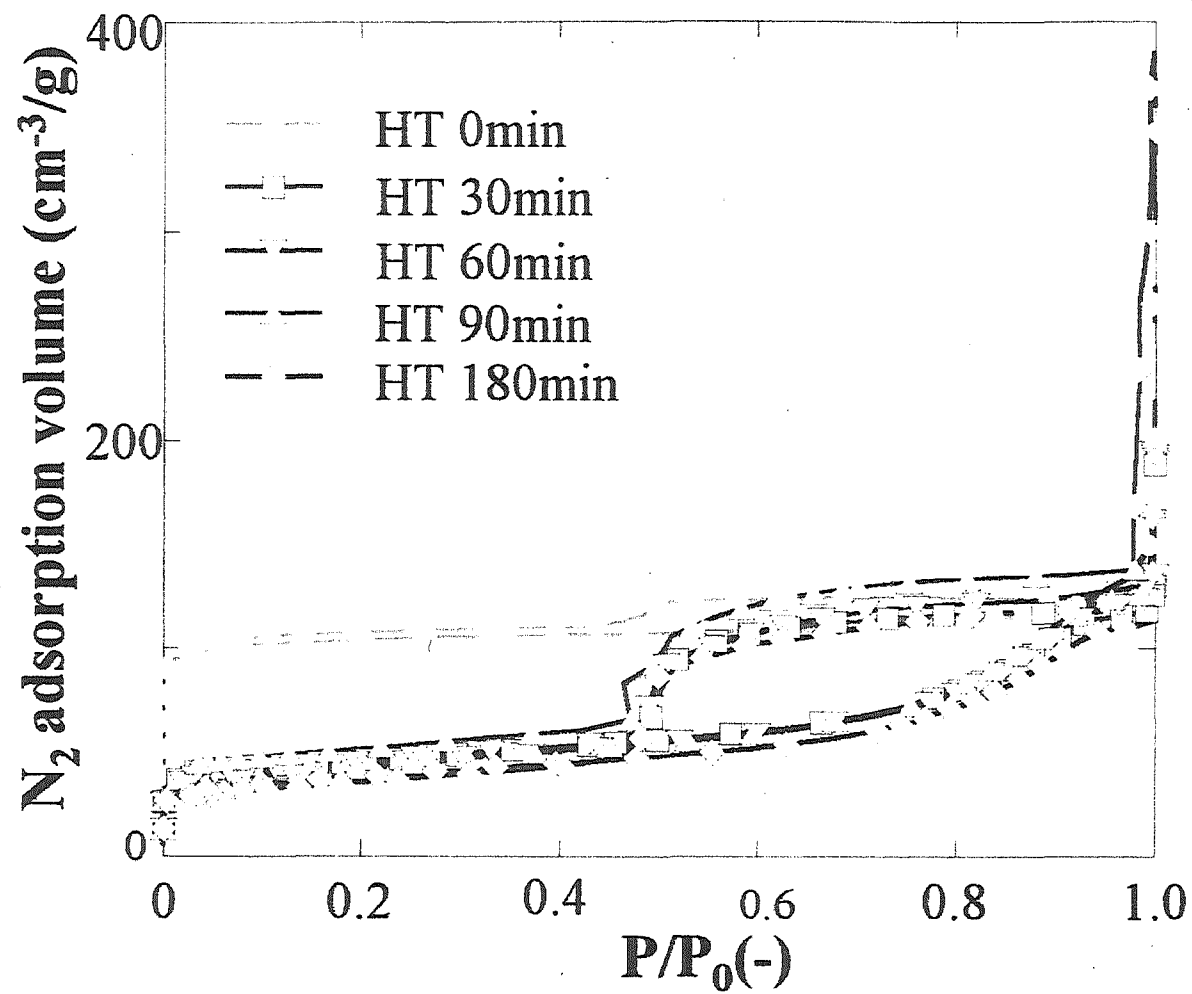


図2-18 保持時間を変えた時の窒素吸脱着等温線

表2-3 ヘリウム流量，昇温速度，保持時間の影響

	RPI ($\times 10^{-3}$)	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro}	V_{BJH} (cm^3/g)	
				V_{meso}	V_{macro}
Helium flow ($\text{mlSTPcm}^{-2}\text{min}^{-1}$) a)		$\times 10^{-3}$			
5.8	18.5	114	0	0.186	0.098
11.6	19.6	112	0	0.182	0.100
23.2	17.5	139	0	0.180	0.080
46.4	16.0	138	0	0.149	0.020
Heating rate ($^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) a)					
5	17.0	130	0	0.165	0.060
10	18.0	139	0	0.180	0.081
20	17.6	128	0	0.177	0.087
Holding time (min.) b)					
0	6.83	305	0.013	0.047	0.087
30	19.5	145	0	0.190	0.084
60	23.6	140	0	0.203	0.085
90	23.9	139	0	0.222	0.104
120	24.1	122	0	0.210	0.402

a) Ni2%+Ca0.25%の木材で実施

b) Ni2%の木材で実施

ら2つの問題に焦点を絞って行い、ニッケル触媒炭化の特徴に触れた。

予想通り炭化温度は炭素の結晶化とメソ孔構造を実現するための決定的に重要な因子であった。その優先性はどのNi添加量でも850と900℃では十分であるが800℃では不満足というニッケルの触媒効果の強い温度依存性によって確かにされる(図2-5、-6、表2-2)。文献^{13,14)}と比較すれば900℃でも木材炭素を結晶化する操作温度として非常な低温であることは強調すべきことである。当然のことながらその低温炭化の成功はニッケルの優れた触媒活性によって達成された。しかし、得られた効果に関してNi量の違いはそれほど重要ではなかった。この主因はNi1%が、収率を考慮すると得られた炭化物に対しては4%に達するとしても、予想外に大きな作用を発揮したためである。Ni1%のほぼ満足しうる効果はニッケル前駆体粒子が木材組織内に高分散することによる⁶⁾。触媒量が増えると分散性は低下するので、その効果の増加はしばしば予想より小さく、逆に低下することもある。これはNi量を2% (炭化物基準で約8%)、4% (炭化物基準で約15%)に増加してもほとんど有効ではなかったことに対する説明として成立する。今回の目的にはそぐわないが、Ni量の影響はNi%以下で明確に観測されよう。どんな量のカルシウム共添加もLcとRPIを減少させる(図2-11と-12)という結果も意外であった。何故ならT成分の生成に対する最適Ca共添加量が以前のリグニン由来炭化物では観測された⁷⁾からである。しかし、木材炭化物に関する今回の状況は必ずしも理解できないことではない。木材中の固有灰分がニッケル触媒のプロモーターとして十分に働くという先の知見¹⁵⁾はCaO 0.25%の外部からの添加でも恐らく多過ぎることを示唆している。カルシウムの存在はまたVmやRvにとっても不利であったが、その望ましくない効果によって結晶炭素の生成とメソ孔構造の発達がSBETを犠牲にして同時並行で起こることが再確認できたことは幸運であった。SBETの減少については、VmとRvとの相互関係を考慮するとミクロ孔が合体してメソ孔になった結果として解釈される。この解釈は当然ながらBET⁸⁾、BJH⁹⁾の両理論とも矛盾はしない。T成分の結晶サイズは10nmのオーダーにありメソ孔の直径と一致するので、炭素の結晶化はメソ孔が発達しうのような構造変化を伴うであろう。T成分の生成がSBETの減少を引き起こすことも避けられない。これらの論述は明確な証拠を欠くとしても問題となる3つの現象の密接な相互関係に対するよい説明となる。それらはまたメソ孔がマクロ孔に移行する期間ではT成分がほとんど成長しない(表2-3)という状況の合理的な説明となる。ここで、よく知られていることではあるが、液相吸着に用いられる活性炭にとって重要なのはSBETではなくメソ細孔性であると述べる必要がある。代表的なNi添加900℃炭はSBETが140m²/g、Vmが0.20cm³/g、Rvが71%であり、その炭の染料やビタミン、オリゴ糖のような巨大分子に対する吸着能力は安田と玉井の解説^{16,17)}によれば十分と推測される。このことは本研究では導電性と液相吸着能を有する二元機能炭素が実際に製造されたことを裏付けている。ヘリウム流量に関する最適量の出現は炭素表面上の液体、気体生成物の拡散や沈積が重要な反応ステップであることを意味している。だから5.8と47.2mlcm⁻²min⁻¹はそれぞれ拡散と沈積過

程を促進するには小さ過ぎ、大き過ぎたことになる。しかしその流量が適正領域 ($11.6\text{--}23.2\text{ ml cm}^{-2}\text{ min}^{-1}$) にあるなら限定的な影響しか与えない。これは昇温速度でも同様であった。正しく言えば、その昇温速度は変化の程度が小さいので炭化温度やニッケル添加量より重大な因子とはならなかった。とは言っても通常の木炭炭化と同じ昇温速度であることはそれがニッケル触媒炭化の簡易な操業を保証すると言う点で工業的に極めて重大である。保持時間の影響については、メソ孔が 90–180min の間でかなりマクロ孔に変化したということは注目すべきかも知れない。その遷移の潜伏期間の長さはマクロ孔の発達の難しさを反映するだろうが、現段階ではその困難さを十分に説明できない。しかしながら、それについては(a)ニッケルの活性低下と(b)炭素の低い熱伝導性という 2 つの理由が考えられる。たとえ(a)が主たる理由であっても、本実験のデータは炭素のニッケル粒子への沈積か分散性の低下かを決定するには不十分である。(b)が主因である時は反応条件を変更しない限り炭素の特徴と見なさざるを得ない。T 成分とメソ孔の関係の確証に加えてこの問題をより詳しく取り扱うにはさらに検討が必要である。

2.4 おわりに

木材に Ni を 2%程度担持しておよそ 900℃で炭化すると結晶性のメソ孔炭素が出来ることが明らかになった。この低温低 Ni 量による高付加価値の二元機能炭素の生成は、本ニッケル触媒炭化法の有用性と合理性を改めて確認させると共に木材の炭素材料としての潜在的に高い適性を証明するものとなろう。これまでいかなる原料からも導電性と液相吸着能を同時に有する機能性の炭素が製造された例がないことは、一般の炭素材ではこの二元機能を備えることが困難であることを意味する。このことは見方を変えると二元機能は木材もしくは木質系原料にニッケル触媒を高分散担持することで初めて顕在化する不測の事態と言えそうである。ニッケルという触媒が木質のユニークな分解挙動を引き起こし、木材の原料、素材としての新たな面を引き出したことは学問的に意義深い、二元機能が出現したという成果に実用的な価値を与えるためには興味の視点を実用製品づくりに移すことが要求される。導電性と液相吸着能という二つの機能、性能を利応用する炭素製品の第一候補として炭素電極が挙げられるが、この場合得られた木炭は Ni の回収を考慮して成形加工前に微粒化することになる。粉碎(微粒化)–酸洗浄という工程を経ることで木炭の性状はある程度変化することが予想され、これは製品化に先立って無視できない重要な問題として詳しく調査する必要がある。

参考文献

- 1) 鈴木 勉 (2002) バイオマスハンドブック, 日本エネルギー学会編, オーム社, pp. 116–124.
- 2) 北村寿宏, 松本寿生, 片山裕之 (1999) 木材学会誌, 45, 171.
- 3) 栗本康司, 鹿野厚子, 沢辺 攻 (2004) 木材学会誌, 50, 106.

- 4) K. Nishimiya, T. Hata, Y. Imamura, S. Ishihara, *J. Wood Sci.*, 44, 56.
- 5) 石原茂久 (1999) 材料, 48, 473.
- 6) T. Suzuki, T. Yamada, N. Okazaki, A. Tada, M. Nakanishi, M. Futamata, H. -T. Chen (2001) *Materials Sci. Res. International*, 7, 206.
- 7) X. -S. Wang, T. Suzuki, M. Funaoka (2004) *Materials Sci. Res. International*, 10, 48.
- 8) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller (1938) *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309.
- 9) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda (1951) *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373.
- 10) N. Yoshizawa, Y. Yamada, T. Furuta, M. Shiraishi (1997) *Energy Fuels*, 11, 327.
- 11) 鈴木 勉 (2005) 木質炭化学会誌, 1, 68.
- 12) K. Suzuki, T. Suzuki, Y. Takahashi, M. Okimoto, T. Yamada, N. Okazaki, Y. Shimizu, M. Fujiwara (2005) *Chem. Letters*, 34, 870.
- 13) E. Fitzer (1987) *Carbon*, 25, 163.
- 14) K. Nishimiya, T. Hata, Y. Imamura, S. Ishihara (1998) *J. Wood Sci.*, 44, 56.
- 15) X. -S. Wang, N. Okazaki, T. Suzuki, M. Funaoka (2003) *Chem. Letters*, 32, 42.
- 16) 安田 源, 玉井久司 (1996) 化学工業 4 月号, No. 4, 37.
- 17) H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, H. Yasuda (1996) *Chem. Mater.*, 8, 454.

第3章 リグノクレゾールからの結晶性メソ孔炭素の製造—粉碎、酸洗浄の効果

3.1 はじめに

リグニンはセルロースに次いで豊富な天然資源であり、その効果的利用についてはこれまでに多くの試みがある。これまでリグニンの大部分は木材の化学的パルプ化法により提供され、その廃液からの回収後コンクリート添加剤、沈殿剤、分散剤、土壌改良材、肥料等の工業、農業資材として利用されている¹⁾。しかし、そうした用途は廃物利用の域を脱していない、というのは通常のパルプ化法は高度利用を意識してこの成分の回収を行っていないからである。重視しなければならないのは、黒液から回収されたリグニンは蒸解中に構造が著しく変質し、また炭水化物成分との分離が不完全で無機成分が混在する等のために、処理が難しいことである。従って、それは長い間問題であったように、高付加価値生成物に転換できるようなリグニンの巧妙な分離-単離法が開発される必要がある。このような立場から、船岡らによって提案された硫酸とフェノールを用いるリグニンの相分離法^{2,3)}が最近大きな注目を集めている。この理由は、この方法で得られたリグニン—図 3-1 に示した単位構造を持つリグノフェノール(LP)やリグノクレゾール(LC)—がその化学的構造や分子量、化学的反応性、有機溶剤可溶性等を考慮した時、適当な手段によって高機能材料へ転換される可能性が高い^{4,5)}からである。

このような事情から前章で述べたニッケル触媒炭化⁶⁾を LC に適用して炭素の結晶化を試み、他の単離リグニンとの T 成分生成挙動の違い^{7,8)}、ナトリウム、カルシウムのニッケルに対する助触媒作用⁹⁾、ニッケルに対する最適カルシウムの添加量¹⁰⁾等を調査して 50-800MHz において実用レベルの電磁波シールド(EMS)性能を有する LC 炭の製造に成功した。現時点では調製の過程で使用する硫酸由来のイオウを相当量含有する未精製 LC についても Ni3%+Ca3%を添加して窒素気流中(15mlSTPcm⁻²min⁻¹)で 900°C-1h 炭化を行えば EMS 用 T 成分が得られる^{10,11)}ことが判明したが、この T 成分は木材 T 成分と同様に優れた液相吸着能を有するメソ孔炭素¹²⁾の可能性もある。また、LC 由来 T 成分の EMS 材としての実用製品化では粉碎(微粒化)と酸洗浄を組み入れる(図 3-2)ので、これらの工程によっても炭素の結晶性や細孔構造がどのように変化するかを知る必要がある。そこで、本項では未処理と微粒化後、微粒化-酸洗浄後の LC 炭の結晶性と細孔構造を調べた。

3.2 実験

三重大学船岡研究室提供のヒノキ粗 LC (アセトン可溶のジエチルエーテル非精製部、S 含有量 1.89%) を THF に溶解し、これに (CH₃COO)₂Ni · 4H₂O + (CH₃COO)₂Ca · H₂O 水溶液を加えてロータリーエバポレーターで処理し、Ni+Ca 添加 LC (Ni、Ca 量は共に 3wt%) を調製した。減圧乾燥後この試料約 3g をステンレス容器に採り、縦型石英反応管に移して N₂ 気流中 (15mlSTPcm⁻²min⁻¹) で加熱 (昇温速度は 10°C/分) し、900°C で 1h 保持した。得られた炭化物は、重量を測定した後メノウ乳鉢で手粉

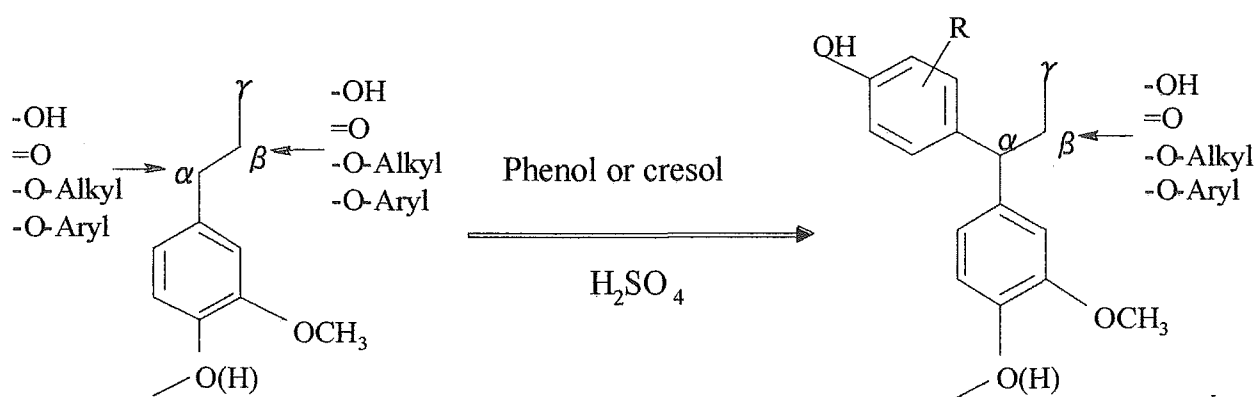


図 3-1 木材から誘導されるリグノフェノール ($\text{R}=\text{CH}_3$ でリグノクレゾール) の単位構造

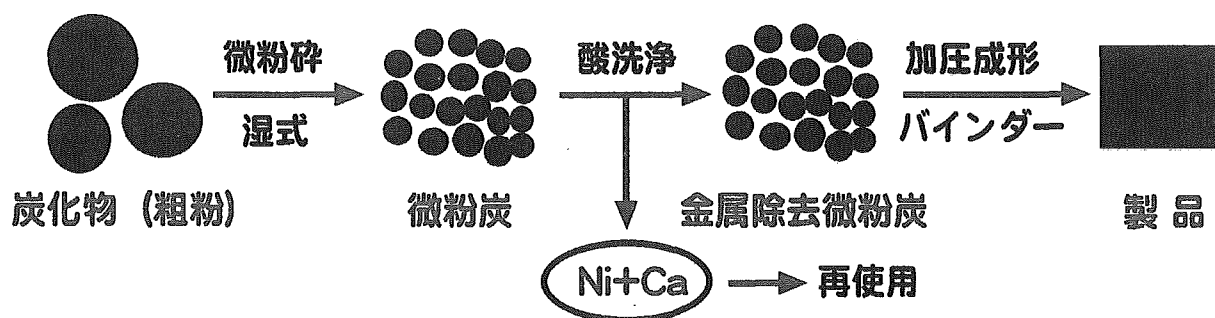


図 3-2 想定される結晶性メソ孔炭素の製品化工程

砕（粗粉碎）し、次いでその粗粉をエタノールスラリーとして遊星型ボールミル中で 30 分微粉碎、さらに回収した微粉を 1M 硝酸中に室温で 24h 攪拌浸漬した後水洗した。これら粗粒、微粒、酸洗浄微粒については平均粒径（50%メジアン径）、Ni と Ca の含有量、S 含有量を測定し、さらに Cu-K α 線照射による X 線回折と 77K における N₂ 吸脱着等温線測定を行った。得られた X 線プロファイルから炭素の平均結晶子径 L_c 、層間距離 d_{002} 、比ピーク強度 RPI（26° 付近の回折強度を人造グラファイト、ロンザのそれで割った値）を求め、N₂ 吸脱着量からは BET 法表面積 SBET、BJH 法による表面積 SB_{JH}、全細孔体積 V_T 、メソ孔体積 V_{Mes} 、マクロ孔体積 V_{Mac} を算出した。

3.3 結果と考察

図 3-3、3-4 はそれぞれ(a)粗粒、(b)微粒、(c)酸洗浄微粒の XRD プロファイル、窒素の吸脱着等温線を示している。XRD プロファイルから、T 成分の RPI は(b)では(a)よりやや減少したが、(c)では著しく増大したことがわかる。(b)では Ca や Ni 成分のピーク強度も低下するので、T 成分の結晶性低下はいわゆるメカノケミカル効果によるものと説明される。(c)にはまだ金属ニッケルに由来する 44° と 51° のピークが存在するがカルシウムに関係する回折線は完全に消失しており、Ni の除去は Ca 成分のそれより難しいことを暗示するが、いずれにしてもこれらの金属の除去が T 成分の結晶性に増大につながったことは確かである。なお、(a)、(b)に CaS のピークが認められることは、炭化中に Ca が脱硫剤として働き Ni の活性低下を防ぐことを意味している。一方窒素の吸脱着等温線は(a)では $P/P_o=0.45-0.90$ の両曲線のギャップがかなり大きいことからメソ孔が高い割合で存在することがわかる。(b)ではこの領域のギャップが減少して $P/P_o=0.90$ 以上のギャップが拡大し、(c)では(b)の両曲線が上方に移動したような様相を示した。このことはそれぞれ孔径の拡大と細孔容積の増大が顕著に起こったことを示している。

表 3-1 には(a)、(b)、(c)それぞれの平均粒径、S 含有量、Ni と Ca の含有量及び炭素結晶構造と表面積と細孔分布に関する結果をまとめた。(a)、(b)、(c)の平均粒径は LC 炭が比較的粉碎し易いこと、微粉化はそれほど効果的に行われなかったこと、酸洗浄では微粉の凝集が起こったことを示している。(a)の S 含有量は LC 中の硫酸由来のイオウが炭化物にほとんどそのまま固定されることを意味しており、このイオウは微粉化しても大部分残留するが、酸洗浄によってほぼ完全に除去されたことになる。Ni と Ca の含有量は、(b)では(a)よりいく分減少し(c)では顕著に減少したが、XRD プロファイルが示すように(c)には Ni がまだ相当に残存しており、対(a)との比較で Ca の残存率は 5%であるのに対し Ni の残存率は 35%とまだ高かった。炭素の結晶性については、(a)の L_c と RPI は EMS 性能の実用基準 ($L_c \approx 100 \text{ \AA}$, $RPI > 4.5 \times 10^{-3}$ で 50-800MHz のシールド効果は 30dB 以上)¹¹⁾をクリアし、(c)では(a)より相当に高いシールド効果が望めることになる。また、(a)の V_{Mes} は $0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$ で木炭のメソ孔炭素の V_{Mes} 値に匹敵し¹²⁾、LC 炭はこのままでも結晶性のメソ孔炭素であるが、(b)、(c)では(a)より V_{Mes} 、 V_T が増加して液相吸着能が増大すると予想される。なお、図 3-5 に与えた細孔径対細孔容積の関係からわかるように、(c)が(b)より V_T 、 V_{Mes} が大き

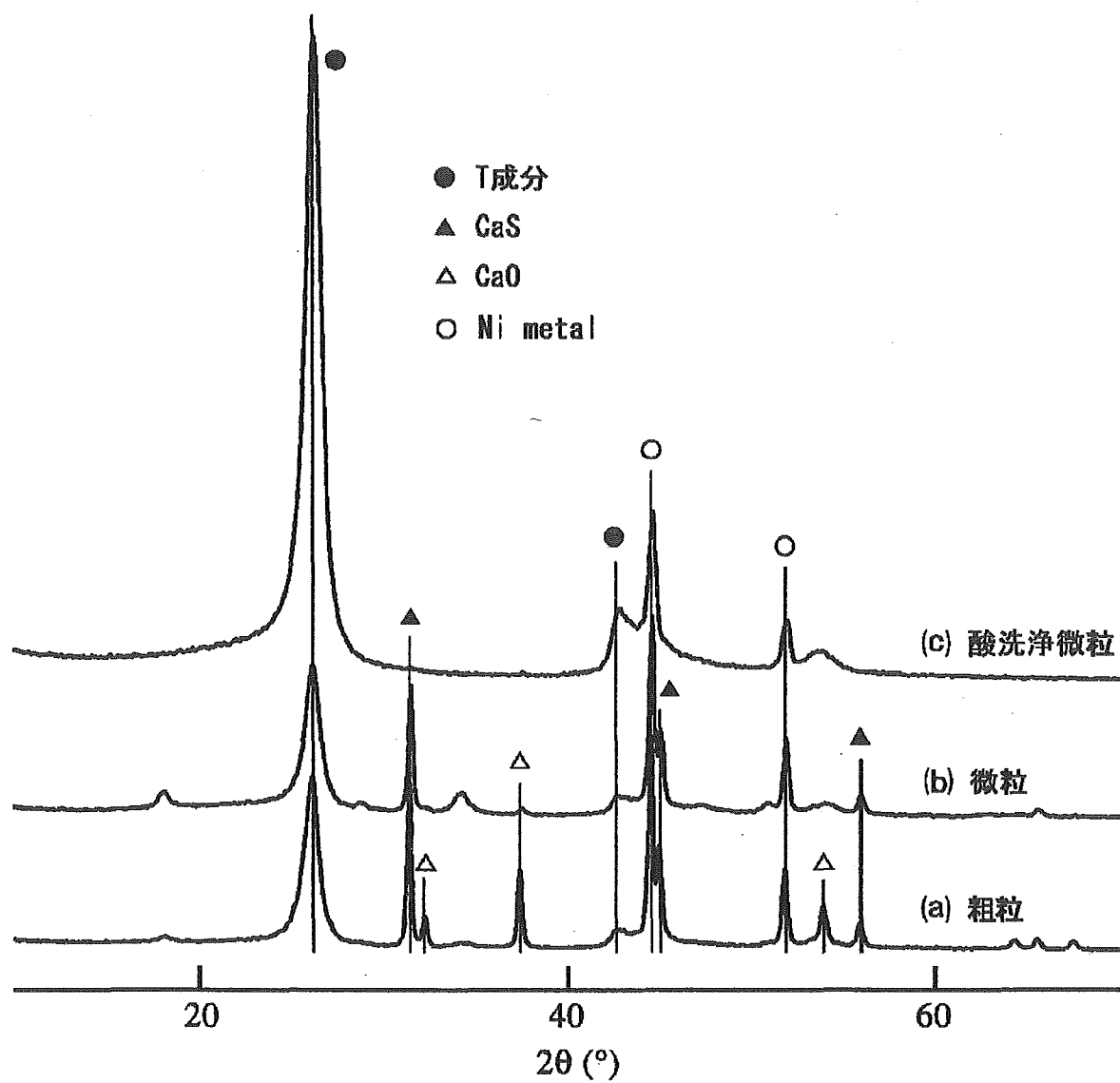


図 3-3 リグノクレゾール炭(a)粗粒、(b)微粒、酸洗浄微粒の XRD プロファイル

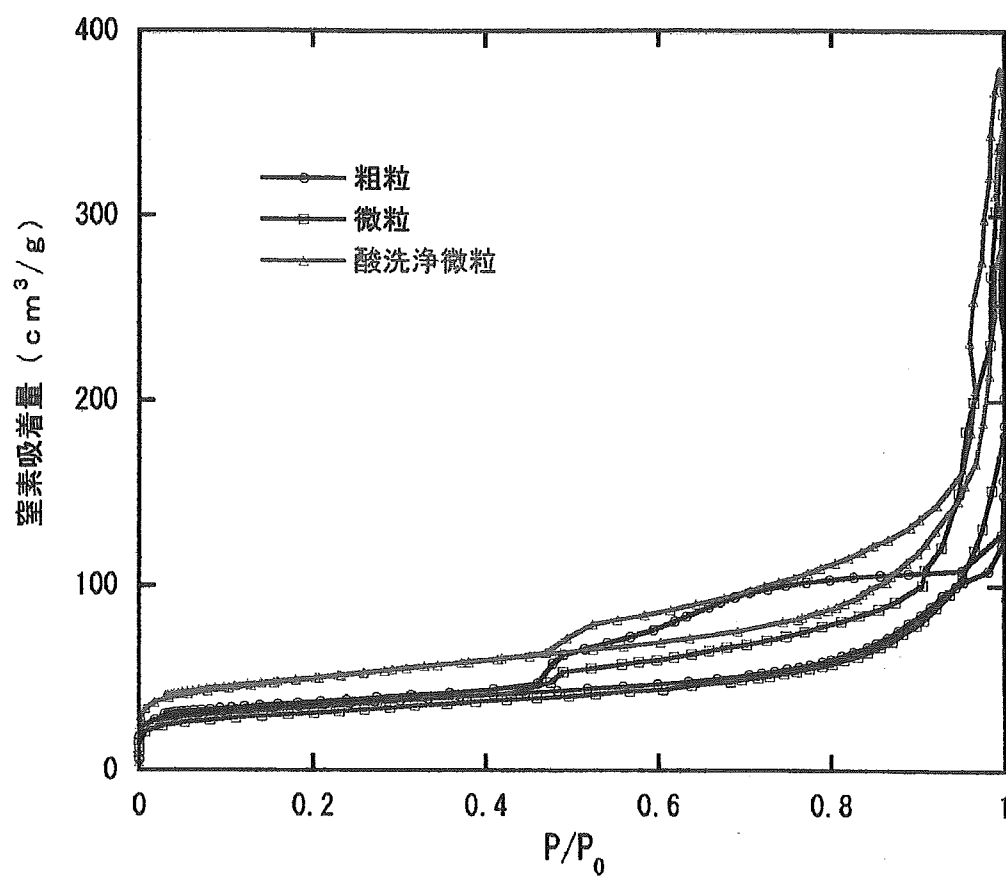


図3-4 リグノクレゾール炭(a)粗粒, (b)微粒,
(c)酸洗浄微粒の窒素吸脱着等温線

表 1 リグノクレゾール炭の粗粒、微粒、酸洗浄微粒の各種性状

炭化物	平均粒径 (μm)	イオウ含 有量 (%)	金属含有量 (%)		L_c (\AA)	d_{002} (\AA)	RPI ($\times 10^{-3}$)
			Ni	Ca			
粗 粒	17.9	4.5	11.6	7.9	96	3.42	7.5
微 粒	5.9	4.4	10.9	7.5	94	3.41	6.4
酸洗浄微粒	10.0	< 0.1	3.8	0.4	99	3.40	27.5

炭化物	SBET (m^2/g)	SBJH ¹ (m^2/g)	VT (cm^3/g)	VMes (cm^3/g)	VMac (cm^3/g)
粗 粒	112	136	0.294	0.172	0.122
微 粒	104	117	0.525	0.275	0.249
酸洗浄微粒	164	162	0.566	0.215	0.346

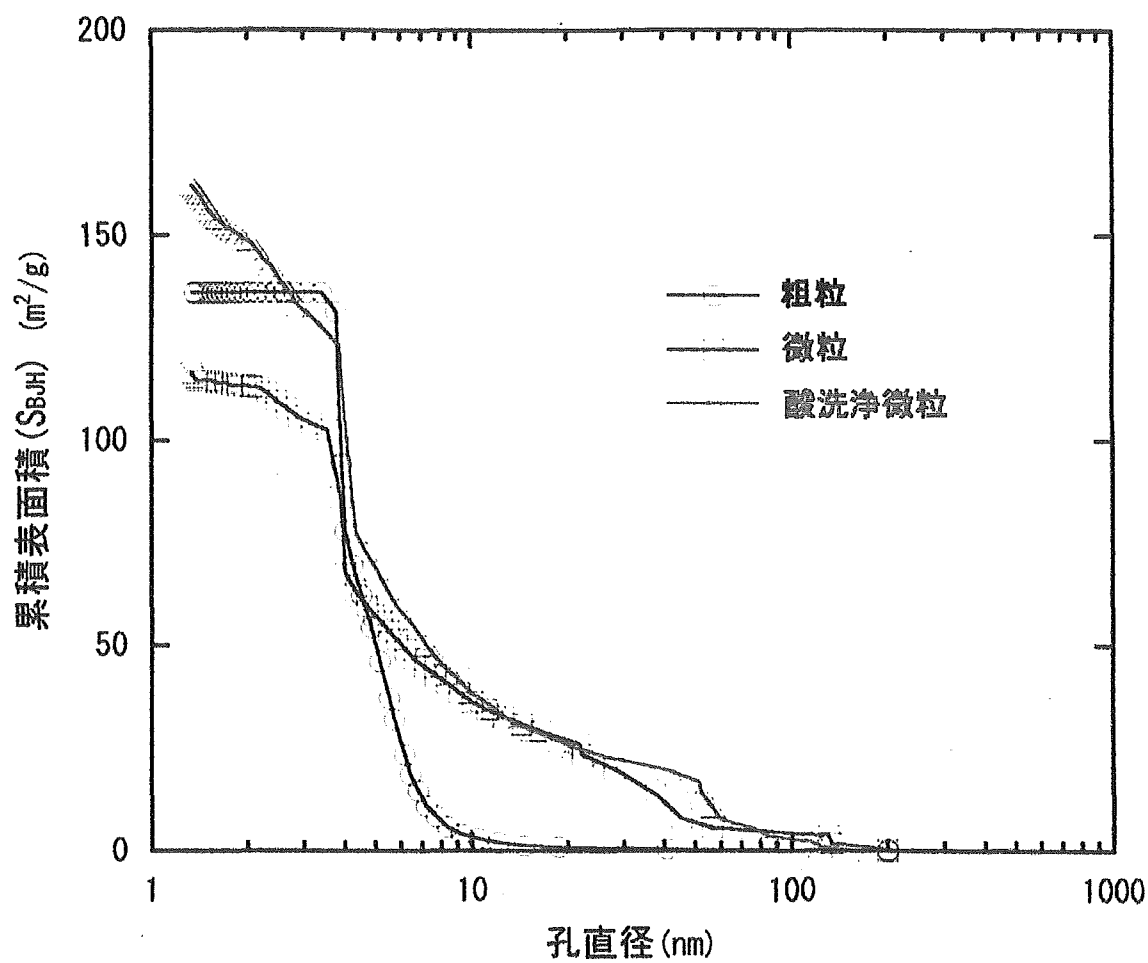


図3-5 粗粒，微粒，酸洗浄微粒の孔径と
累積SBJHの関係

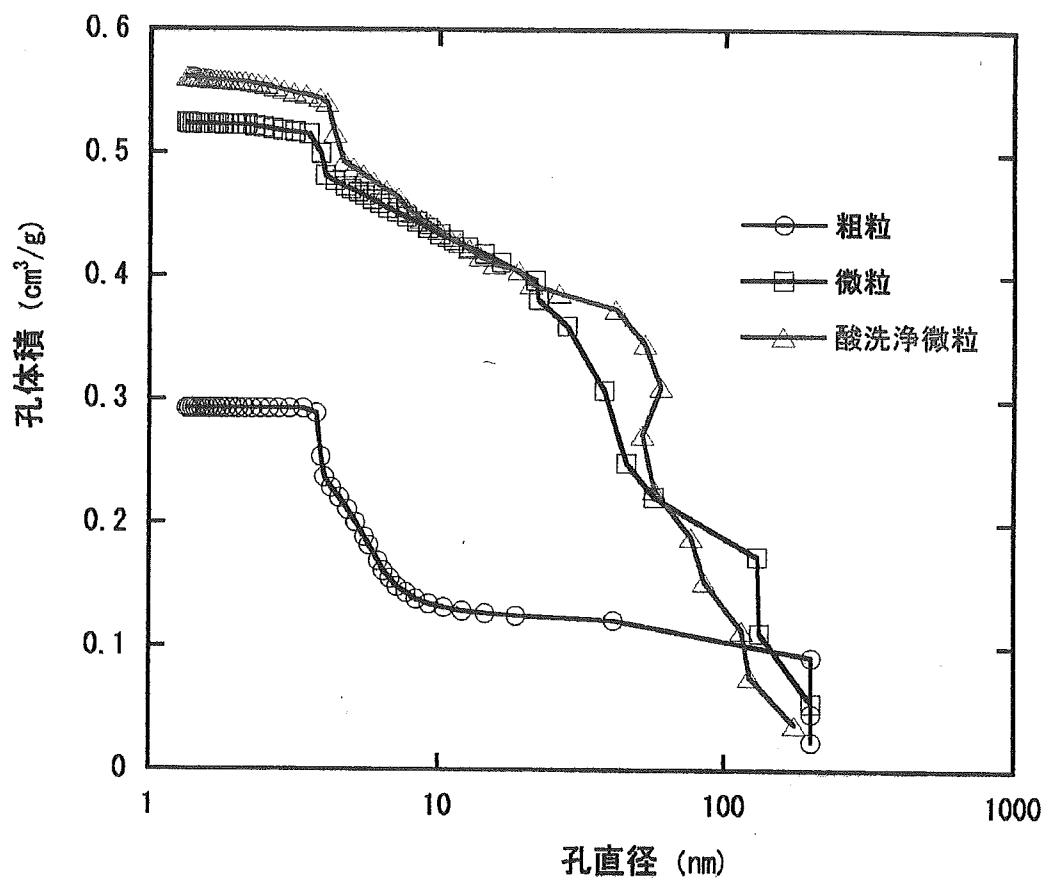


図3-6 粗粒，微粒，酸洗浄微粒の孔径と累積体積の関係

いのは 4-60nm のメソ孔と比較的小さなマクロ孔の容積が増加するためであり、(b) に存在する 140nm 以上のマクロ孔は消失している。図 3-6 の細孔径対 SBJH の関係は、(a)の SBJH はほぼ 100%メソ孔に由来し、(b)の SBJH がやや減少するのはメソ孔とマクロ孔が発生するため、(c)の SBJH が(b)より大きいのは主に小さなメソ孔が増加するためであることを示している。SBET と SBJH の関係はよく似ており、(c)が(b)より大きな SBET を与えるのはミクロ孔が増えたことによる。以上のことから、微粉化-酸洗浄後の LC 炭は粗粒より炭素の結晶性が増大してメソ孔も発達し、導電性と液相吸着能がさらに向上したより高性能の二元機能炭素に転換されたことになる。

3.4 おわりに

LC の 900°Cニッケル触媒炭化によって得られた炭化物（粗粒）が EMS 材としての結晶性を備えると共に液相吸着材としての利用につながるメソ孔から成ることが確認された。即ち、この LC 炭は導電性と液相吸着能を有する結晶性メソ孔炭素であるが、この二元機能性は実用製品化を想定して微粉化-酸洗浄を行うと著しく向上することも判明した。ただし、微粉化だけでは効果はなく、炭素の結晶性、メソ細孔性の向上をもたらした直接の要因は酸洗浄による Ca や Ni の除去であった。一般にメカノカミカル効果を伴う微粉化では固体の組織構造が崩壊する結果として Ca や Ni の溶出、除去が容易化すると考えられる。従って、より微小な粒子が生成すれば Ni の除去（回収）率はさらに向上すると予想されるが、この点はまだ明らかではない。また、今回の実験では T 成分の結晶性増大が酸という媒体中のみでも引き起こされるのか、Ca や Ni の溶解・除去を伴って初めて可能となるのかもまだ不明である。これらの問題は今回の粉砕や酸洗浄が必ずしも適正条件で行われた訳ではないことから今後さらに検討を要するが、いずれにしても微粒化-酸洗浄を組み入れると炭素材の性能、機能の面で好都合であり、LC 炭は EMS 用材料だけではなく液相吸着材としての用途も広がった。両機能を同時に生かして高性能炭素電極としての利応用も可能であることを明らかになったことは実用上大きな意義がある。第 2 章で述べた木材由来の結晶性メソ孔炭素にもこの微粉化-酸洗浄の効果は十分期待できるので、その有用性を早急に調べる必要があろう。

参考文献

- 1) 町原 晃, 河村昌信 (2000) リグニンの利用技術, 「ウッドケミカルスの最新技術」, 飯塚堯介編, シーエムシー, pp. 127-137.
- 2) 船岡正光 (1997) 高分子加工, 46, 122, (1999), 48, 66.
- 3) M. Funaoka (1998) *Polymer International*, 47, 277.
- 4) 船岡正光 (1995) 熱硬化性樹脂, 16, 151.
- 5) 永松ゆき子, 船岡正光 (2001) 繊維学会誌, 57, 54, 75.
- 6) T. Suzuki, T. Yamada, N. Okazaki, A. Tada, M. Nakanishi, M. Futamata, H.-T. Chen (2001) *Materials Sci. Res. International*, 7, 206-212.
- 7) 鈴木 勉, 王 曉水, 船岡正光 (2001) 電磁波シールド材料及びその製法, 特願 2001-148074.
- 8) X. -S. Wang, T. Suzuki, M. Funaoka, Y. Mitsuoka, T. Yamada, S. Hosoya (2002) *Materials Sci. Res. International*, 8, 249-255.
- 9) X. -S. Wang, N. Okazaki, T. Suzuki, M. Funaoka (2003) *Chem. Letters*, 32, 42-43.
- 10) X. -S. Wang, T. Suzuki, M. Funaoka (2004) *Materials Sci. Res. International*, 10, 48-52.
- 11) 王曉水 (2004) 博士学位論文, 北見工業大学.
- 12) K. Suzuki, T. Suzuki, Y. Takahashi, M. Okimoto, T. Yamada, N. Okazaki, Y. Shimizu, M. Fujiwara (2005) *Chem. Letters*, 34, 870.

Nickel-catalyzed carbonization of wood for co-production of functional carbon and fluid fuels – Part 1. Production of crystallized mesoporous carbon

Kyoko Suzuki, Tsutomu Suzuki, Yukio Takahashi, Mitsuhiro Okimoto, Tetsuo Yamada, Noriyasu Okazaki, Yuichi Shimizu, Masashi Fujuwara

Kyoko Suzuki, Tsutomu Suzuki (Correspondent), Yukio Takahashi, Mitsuhiro Okimoto, Tetsuo Yamada, Noriyasu Okazaki

Departments of Applied and Environmental Chemistry, Kitami Institute of Technology, 165 Koen-cho, Kitami, Hokkaido 090-8507, Japan

Tel. +81-157-26-9401, Fax. +81-157-24-7719

e-mail: suzuki@serv.chem.kitami-it.ac.jp

Yuichi Shimizu

Department of Science and Material for Materials, Tomakomai National College of Technology, 443 Nishikioka, Tomakomai, Hokkaido 059-1275, Japan

Masashi Fujuwara

Graduate School of Engineering, Hokkaido University, North 13, West 8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628 Hokkaido, Japan

ABSTRACT

Japanese larch loaded with different amounts of nickel and calcium was carbonized at 700-900 °C for 0-2.0 h with a different heating rate in a different flow of helium to examine the influence of these variables on the crystallization of carbon (the formation of T component) and the development of mesopore. From the result, proper reaction conditions were established for effectively producing the dual functional carbon with adequate electroconductivity and liquid phase adsorption capacity, thereby explaining what factors would govern the reaction process. It is also confirmed that mesoporosity developed at the cost of specific (BET) surface area in parallel with the formation of T component. Discussion on this problem led to elucidation of how and why the simultaneous dual function could be realized.

Introduction

As wood is a typical renewable and carbon-neutral energy resource, its conversion into liquid and gaseous fuels is becoming important in recent years. Attempts of wood liquefaction and gasification have been made mainly in Europe and North America since the oil crisis in 1970s and to date many processes have been developed.^{1,2} Current technologies are, however, still unsatisfactory in terms of commercial operation.³ A chief problem lies in much difficulty of complete and selective conversion into tar (oil) or gases by a single-step thermochemical means, thus requiring high operating cost as a whole. This leads to the opinion that the full conversion into fluid energies is not always reasonable. Attention must be also paid to the prediction that petroleum is to be exhaustible about 40 years later.⁴ When considering the anxiety, what is expected in the near future for wood being a high-quality biomass should be not only utilization as fluid fuels but also supply of chemicals and materials as substitutes for petroleum.

Carbonization that is in principle the same technology as pyrolysis^{5,6} also is a thermochemical energy conversion means in that the total yield of oil and gases obtained as by-products can amount to about 70 %. Although the classical technology is inferior to liquefaction and gasification in both yield and fuel quality of the corresponding product, it has the advantage that the main product wood char is widely used particularly in Japan as soil improver, fodder, moisture conditioner, deodorant, etc.^{7,8}, in addition to solid fuel. It is thus the characteristic of carbonization that can afford useful functions to the solid product. Nevertheless, the potential of carbonization, even if its easier operation and lower running cost compared to liquefaction and gasification are industrially favorable, will remain unexpanded as long as the use of wood char is limited to the present state. For raising the value of wood carbonization, it is essential to add new and more useful functions to the resulting char in parallel with improvement of oil and gases in quality.

From this point of view, the entitled nickel-catalyzed carbonization has been undertaken and so far reported for functions and performance of nickel-loaded wood char obtained at various temperatures: (1) high gasification reactivity of 500°C-char with hydrogen⁹⁻¹², (2) excellent catalytic activity of chemically modified char prepared at 550-600°C in hydrogenation of CO^{13,14} and CO₂¹⁵, and (3) practical electromagnetic shielding capacity of 900°C-char comprised of electroconductive crystallized carbon

(T component).¹⁶ Of these topics, (3) may attract greatest attention because effective crystallization of wood carbon at such a low temperature, even though nickel catalyst is used, has never been found until then, to our knowledge. Our recent work¹⁷ furthermore disclosed that 900°C-char prepared from Ni 2 wt%-loaded wood was almost equal to coal-derived activated carbon in the proportion of mesopore (pore with diameter of 2-50 nm) and specific surface area.¹⁸ It follows that wood carbon having not only adequate electroconductivity but also good adsorption capacity in liquid phase could be obtained. This is the first finding to afford simultaneously the dual function to carbon materials, thus convincing that the nickel-catalyzed carbonization is an innovative technology of advanced wood utilization. However, the optimum reaction conditions to produce such a highly value-added wood carbon are not examined yet. In addition, how and why the dual function can be afforded is still uncertain. These are technologically and scientifically interesting problems deserving investigation.

Under the circumstances, the present study was conducted to examine the influence of reaction variables on the relevant properties of wood carbon obtained. As the result, proper conditions for the purpose were established, thereby explaining what factors would be crucial. The reason for actualizing the simultaneous dual function could be accounted for as well. Discussion about these matters should lead to better understanding of the nickel-catalyzed carbonization process.

Materials and methods

Wood material

Powdered Japanese larch (*Larix leptolepis* GORD) with diameter of 0.50-1.40 mm was used as the raw material. Its ash content, determined as incombustible residue at 800°C, was 0.15 %. Major metals contained were Ca, Mg, Na, K, Si, and Al, and their compositions were 42.6, 14.9, 6.8, 11.0, 14.1, and 6.2 % as CaO, MgO, Na₂O, K₂O, SiO₂, and Al₂O₃, respectively.

Nickel loading and co-loading with calcium

As the precursor of nickel, (CH₃COO)₂Ni · 4H₂O was loaded alone or together with (CH₃COO)₂Ca · H₂O onto raw wood by usual aqueous impregnation. Loadings of

nickel and calcium were adjusted to 1, 2 and 4 wt % and 0.25-1.5 wt % for wood, respectively. The co-loading of calcium was intended for controlling the catalytic activity of nickel on the formation of T component.^{19,20} After impregnation, excess water was removed in a rotary evaporator at reduced pressure (20-30kPa, 30-40°C). The loading of nickel alone and co-loadings of nickel and calcium are thereafter written as 'Ni-' and 'Ni+Ca-', respectively.

Carbonization

The reaction apparatus used in this experiment is shown in Figure 1. About 2 g of Ni- or Ni+Ca-wood was packed in a stainless vessel, and the vessel was placed in a vertical quartz tube reactor. The reactor was then electrically heated at a rate of 5-20°Cmin⁻¹ in a different flow of helium (5.8-46.4 mlSTPcm⁻²min⁻¹) for carbonization, and after reaching a desired temperature (800-900°C), the temperature was maintained for 0-180 min. The same treatment was made with raw (None-) wood for comparison. Liquid and gases evolved during the carbonization were condensed in cold traps and collected in sampling bags, respectively, to analyze the composition. The detailed procedures are described in a subsequent paper of Part 2. For reaction variables, unless otherwise noted, carbonization temperature, helium flow, heating rate, and holding time were 900°C, 23.2 mlSTPcm⁻²min⁻¹, 10°Cmin⁻¹, and 60 min, respectively.

Crystal structure of carbon, surface area, and pore structure

After weighing to obtain yield on an ash-free, additives-free basis, the resulting char was subjected to measurements of X-ray diffraction (XRD, Rigaku RINT 1200) and adsorption and desorption isotherms of nitrogen at - 196°C (ThermoQuest Sorptomatic 1990). In XRD, Cu-Ka ray was radiated to calculate the average crystallite size of carbon indicating to the thickness of the hexagonal layer, L_c , and the spacing of the plane, d_{002} , from the profile. Peak intensity at (002) plane was given relative to that of artificial graphite Lonza and the value, RPI, was also employed as a parameter of carbon crystallization. For nitrogen isotherms obtained, BET²¹ and BJH²² methods were applied to determine BET surface area (SBET), BJH total pore volume (Vt), and BJH mesopore volume (Vm). Volumes occupied by micropore(pore with diameter of < 2 nm) and macropore(pore diameter> 50 nm) also were obtained by BJH method and they are denoted as Vi and Va, respectively.

obtained by BJH method and they are denoted as V_i and V_a , respectively. For evaluating mesoporosity, the ratio of V_m to V_t , expressed by R_v , was adopted in addition to V_m , as described in our recent paper.¹⁷

Results

Influence of carbonization temperature and nickel loading

Figure 2 illustrates XRD profiles of 800-, 850- and 900°C-chars obtained from wood with Ni 1%, 2%, and 4%. As already described for Ni 2%-wood¹⁷, the formation of T component that can be verified by a relatively sharp line at 26° was a little more effective at 900°C than at 850°C and insufficient at 800°C for acquiring an adequate electroconductivity equivalent to electromagnetic shielding capacity. This was alike for Ni 1% and 4%, and the three loadings of nickel gave no serious difference in the peak intensity at an equal temperature. In these figures, two sharp peaks due to nickel metal appeared at 44° and 51° for all Ni-chars and their intensities depended upon nickel loading, as is usual. A small peak at about 42° is assigned to another carbon crystallite corresponding to the width of the layer. This peak at (100) plane has a tendency, although obscure in these profiles, to increase with increasing the peak height at 26° . Figure 3 represents (A) isotherms of nitrogen adsorption and desorption for chars derived from Ni 2%-wood and (B) those of 900°C-chars from three Ni-woods. As is seen for Fig. 3(A), a gap between the two curves at about 0.5-0.9 of P/P_0 was wider for higher temperature, implying an increased proportion of mesopore by increasing the temperature, although the difference for 850- and 900°C-chars was small. These features analogous to those of the above-mentioned formation of T component were observed for the isotherms of Ni 1 % and 4%, and difference in mesoporosity among the three loadings of nickel was not so great when the temperature was same, as can be estimated from Fig. 3(B). Table 1 summarizes properties relating to crystal structure and pore structure of carbon together with yield for all of Ni-chars and None-chars. It is affirmed from these data that (1) the temperature of 800°C was too low for nickel to exert the desirable effect, (2) 900°C surpassed 850°C in the production of crystallized mesoporous carbon, (3) Ni 2% was better than Ni 1% and 4% at 900°C when considering both RPI and V_m , (4) SBET decreased with the increase of V_m for Ni-chars, and (5) RPI and V_m had a close

relationship with each other for each Ni-char. On the grounds of (1), (2), and (3) the judgment that 900°C and Ni 2% were suitable for the purpose was made. As for (4) and (5), they are to be discussed later.

Influence of calcium co-loading

According to the judgment in the preceding section, 900°C and Ni 2% were chosen to deal with this problem. As reference, 850°C-carbonization with the same nickel loading was done. Figures 4 and 5 display changes of SBET and Rv and those of PRI and Vm with calcium co-loading, respectively, for chars obtained. Increase in the amount of calcium resulted in an almost monotonous decrease of Rv, PRI, and Vm with increasing SBET for both temperatures. The co-loading of calcium thus helped to increase SBET, thereby retarding the crystallization of carbon and the development of mesoporosity. The situation was more conspicuous for carbonization at 850°C than that at 900°C. In other words, the disadvantage caused by calcium co-existed was less serious at 900°C than at 850°C. This can be another evidence of the preference of 900°C-carbonization.

Influence of helium flow, heating rate, and holding time

In Table 2, typical data are given to show the influence of the entitled reaction variables. For helium flow, both developments of carbon crystal and mesoporosity maximized at 11.6 mlSTPcm⁻²min⁻¹ for Ni 2%+Ca 0.25%-wood, although they did not substantially differ from those at 5.8 and 23.2 mlSTPcm⁻²min⁻¹. For Ni 2%-wood, 11.6 and 23.2 ml exceeded the other two flows in RPI and Vm, as is not given here. Variation of heating rate from 5 to 20°C/min brought about no great difference, as exemplified for Ni 2%+Ca 0.25%. Within the range tested, the rate was not so important as to govern the catalytic effect of nickel in the presence and absence of calcium, and 10°C/min was proper enough. In contrast, holding time was serious particularly in the initial period up to 60 min for Ni 2%, convincing that 900°C was the suitable reaction temperature. In addition, the prolonging from 90 to 180 min caused a considerable transition of mesopore to macropore with only a little increase of RPI accompanying a small decrease of SBET. A slightly increased RPI and a moderately developed macroporous structure with the loss of mesopore in the period of over 90 min were likewise found for calcium co-loading. The change

for calcium co-loading. The change from mesopore to macropore was thus almost useless for enhancing the crystallization of carbon.

Discussion

The foregoing results demonstrated that effective production of crystallized mesoporous carbon was achieved by the following combination: loading of Ni 2% without calcium, carbonization at 900°C for 60-90 min, helium flow of 11.6-23.2 mlcm⁻²min⁻¹, and heating rate of 10°C/min. They also confirmed a close correlation for the formation of T component and the development of mesopore. It is more technologically and scientifically significant to analyze what factors would govern the reaction process and to explain how and why mesoporosity was closely related to the crystallization of carbon. Discussion was focused on these two problems to touch on the feature of nickel-catalyzed carbonization.

As expected, carbonization temperature was a crucial factor actualizing the crystallization of carbon and the mesoporous structure. The priority can be ascertained by such a strong dependence of the catalytic effect of nickel on the temperature that 850 and 900°C were sufficient, whereas 800°C was unsatisfactory for any nickel loading (Figs. 2 and 3, Table 1). It is to be emphasized that even 900°C is a much lower operation temperature for crystallizing wood carbon compared to literature.^{23,24} The successful low temperature carbonization was deservedly accomplished by excellent catalytic activity of nickel. However, difference in the loading of nickel was not so important for the effect obtained. A chief reason for this was the unexpectedly large action of Ni 1%, though the percentage for the resulting char amounted to about 4 % when considering the yield. The almost satisfactory effect of Ni 1% would result from high dispersion of the metal precursor particles within wood tissue.¹⁶ As a larger loading of catalyst is less favorable in the dispersion, the effect will often enhance to a smaller degree than expectation or will sometimes diminish inversely. This explanation will hold for the nearly useless increase to Ni 2% (about 8% for char) and 4% (about 15% for char). The significant influence of nickel loading can be pointed out by different relations of RPI with V_m or R_v at each temperature produced according to its different amounts. More serious influence may be recognized for less nickel loading than 1%, although it does not serve the present purpose. It was also unexpected that any co-loading of calcium diminished L_c and RPI (Figs. 4 and 5),

since its optimum co-loading for the formation of T component was previously observed for lignin-based char.²⁰ However, this situation of wood char is not always incomprehensible. The earlier finding that inherent mineral matter in wood (0.15%) was enough to act as the promoter for nickel catalyst¹⁹ suggests that even 0.25 % addition of foreign calcium may be possibly too much. Although the presence of calcium was also unfavorable for Vm and Rv, it is fortunate to be reconfirmed by the undesirable effect that the production of crystallized carbon and the development of mesoporous structure took place at the cost of SBET in concurrence with each other. For the decrease of SBET, it is interpreted as the result of coalescence of micropore into mesopore when considering the interrelation with Vm and Rv. As a matter of course, this interpretation does not contradict either theory of BET²¹ and BJH.²² Because the crystallite size of T component is in the order of 10 nm consistent to the diameter of mesopore, the crystallization of T component will involve the structural change by which mesoporosity can be enhanced. It is thus inevitable that the formation of T component will induce the decrease of SBET. These statements may be a reasonable explanation for the close interrelation among SBET, mesoporosity, and T component, even though positive proof is lack. They will in turn give an account for the situation that T component grew only slightly during the transition of mesopore into macropore (Table 2). It is necessary to note here that mesoporosity is a more critical property than SBET for activated carbon applying in liquid phase adsorption, as is generally accepted. For a typical Ni 2%-loaded 900°C-char with SBET of 140m²/g, Vm of 0.20 cm³/g, and Rv of 71 %, its adsorption capacity for large molecules like dyes, vitamins, oligosaccharides, etc. is estimated to be sufficient, according to the report by Yasuda and Tamai.^{23, 24} This supports the feasible production of the dual-functional wood carbon in the present study. Concerning helium flow, appearance of the optimal value implies that diffusion and/or deposition of gaseous products on char surface was an important reaction step. Thus the flows of 46.4 mlcm⁻²min⁻¹ was too large to promote the diffusion and/or deposition step (Table 2). However, when the flow was in the proper zone (11.6-23.2 mlcm⁻²min⁻¹), it had a limited influence. This was also the case with the heating rate. Correctly speaking, the heating rate varied in a moderate range so that it became a much less important factor than carbonization temperature and nickel loading. Nevertheless the heating rate without great difference from that used in conventional wood carbonization has a technologically great importance in that it guarantees the easy and simple operation of nickel-catalyzed carbonization. As for

the influence of holding time, it may be noticeable that mesopore was changed into macropore to a considerable extent during 90-180 min. Although the long latent period for the transition would reflect the difficult formation of macropore, a full explanation cannot be given at present for the difficulty. That is, even though there are two possible reasons of a) the activity loss of nickel and b) low thermal conductivity of carbon, the present data was insufficient for deciding which was more serious, a) or b). Further investigation is required for dealing with this problem in detail, in addition to gaining a proof of the relationship between T component and mesoporosity.

Conclusions

Nickel-catalyzed carbonization of larch was conducted under various reaction conditions to examine the influence of each variable on the crystallization of carbon (the formation of T component) and the development of mesopore. As the result, such a combination as Ni 2% without calcium, carbonization at 900°C for 60-90 min, helium flow of 11.6-23.2 mlcm⁻²min⁻¹, and heating rate of 10°C/min was found to be proper for effectively producing crystallized mesoporous carbon with the dual function of electroconductivity and liquid adsorption capacity. It became also clear in this connection that carbonization temperature was a foremost reaction in that it had a great influence of the catalytic effect of nickel and the co-loading of calcium was unfavorable. It was furthermore confirmed that mesoporosity developed at the cost of specific (BET) surface area in parallel with the formation of T component. The interrelationship for BET surface area, mesoporosity, and Tcomponent realizing the dual function could be well explained.

References

1. BridgwaterAV, CzenikS, PiskortzJ (2001) An overview of fast pyrolysis. In: Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Bridgwater A V (ed), Blackwell Science, Oxford, pp. 977-997.
2. Maniatis K (2001) Progress in biomass gasification: an overview. In: Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Bridgwater A. V. (ed), Blackwell Science, Oxford, pp. 1-31.

3. Suzuki T (2002) Liquefaction and gasification of woody biomass-current status of progress development (in Japanese). *Mokuzai gakkaiishi* 48:217-224
4. Suzuki T (2000) Catalyst technology used in biomass conversion into liquid and gaseous fuels (in Japanese). *Shokubai* 42:521-525
5. Bridgwater A V, Bridge S (1991) A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. In: *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*, Bridgwater A V, Grassi G (ed), Elsevier Applied Science, London, pp. 11-92.
6. Elliott D C, Beckman D, Bridgwater A V, Diebold J P, Gevert S B, Solantausta Y (1991) Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990. *Energy Fuels* 5:399-410
7. Suzuki T (2002) Carbonization (in Japanese). In: *Dictionary of new energy*, Kaya Y (ed.), Kogyochosakai, Tokyo, pp. 310-321.
8. Suzuki T (2002) Carbonization (in Japanese). In: *Biomass handbook*, Yokoyama S (ed.), Ohmusha, Tokyo, pp. 116-124.
9. Suzuki T, Yamada T, Homma T (1985) Hydrogasification of wood for high heating-value gas production II.-Influence of the method of catalyst addition and gasification temperature on the CH₄ production (in Japanese). *Mokuzai gakkaiishi* 31:595-602
10. Suzuki T, Yamada T, Homma T (1992) Hydrogasification of wood for high heating-value gas production VII-Different low temperature hydro-gasification reactivities between wood and bark chars loaded with nickel and iron catalysts. *Mokuzai gakkaiishi* 38:509-515
11. Suzuki T, Minami H, Yamada T, Homma T (1994) Catalytic activities of ion-exchanged nickel and iron on low temperature hydrogasification of raw and modified birch chars. *Fuel* 73:1836-1841
12. Suzuki T, Iwasaki J, Tanaka K, Okazaki N, Funaki M, Yamada T (1998) Influence of calcium on the catalytic behavior of nickel in low temperature hydrogasification of wood char. *Fuel* 77:763-767
13. Suzuki T, Imizu Y, Satoh Y, Ozaki S (1995) High catalytic activity of ion-exchanged nickel on carboxymethylated wood char in methanation of carbon monoxide. *Chem Letters* No. 8:699-700
14. Suzuki T (1997) Preparation of fine metallic nickel particles supported on woody carbon and its catalytic application (in Japanese). *Chem Engineering* 61:448-449
15. Suzuki T (2003) Nickel-catalyzed carbonization of wood for conversion to energy

- and material (in Japanese). *Research J Food Agric* 26(6):20-25
16. Suzuki T, Yamada T, Okazaki N, Tada A, Nakanishi M, Futamata M, Chen H T (2001) Electromagnetic shielding capacity of wood char loaded with nickel. *Materials Sci Res International* 7:206-212
 17. Suzuki K, Suzuki T, Takahashi Y, Okimoto M, Yamada T, Okazaki N, Shimizu Y, Fujiwara M (2005) Preparation of crystallized and mesoporous carbon by nickel-catalyzed carbonization of wood. *Chem Letters* 34:870-871
 18. Yoshizawa N, Yamada Y, Furuta T, Shiraishi M, Kojima S, Tamai H, Yasuda H (1997) Coal-based activated carbons prepared with organometallics and their mesoporous structure. *Energy Fuels* 11:327-330.
 19. Wang X S, Okazaki N, Suzuki T, Funaoka M (2003) Effect of calcium on the catalysis of nickel in the production of crystallized carbon from lignocresol for electromagnetic shielding. *Chem Letters* 32:42-43
 20. Wang X S, Suzuki T, Funaoka M (2004) Production of crystallized carbon for electromagnetic shielding from lignocresol by nickel-catalyzed carbonization-Influence of calcium co-loading (I). *Materials Sci Res International* 10:48-52
 21. Brunauer S, Emmett P H, Teller E (1938) *J Am Chem Soc* 60: 309
 22. Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J Am Chem Soc* 73: 373
 23. Fitzer E (1987) The future of carbon-carbon composites. *Carbon* 25:163-190
 24. Nishimiya K, Hata T, Imamura Y, Ishihara S (1998) Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy. *J Wood Sci* 44:56-61
 25. Yasuda H, Tamai H (1996) New porous carbon materials and their adsorption characteristics (in Japanese). *Kagakukogyo No.4*:37-43
 26. Tamai H, Kakii T, Hirota Y, Kumamoto T, Yasuda H (1996) Synthesis of extremely large mesoporous activated carbon and its unique adsorption for giant molecules. *Chem Mater* 8:454-462

- a: Pressure control valve
- b: Flow meter
- c: Quartz tube reactor
- d: Thermocouple
- e: Stainless vessel
- f: Sample
- g: Electric furnace
- h: Temperature controller
- i: Cold trap
- j: Three-way valve
- k: Gas sampling bag
- l: Soap film meter

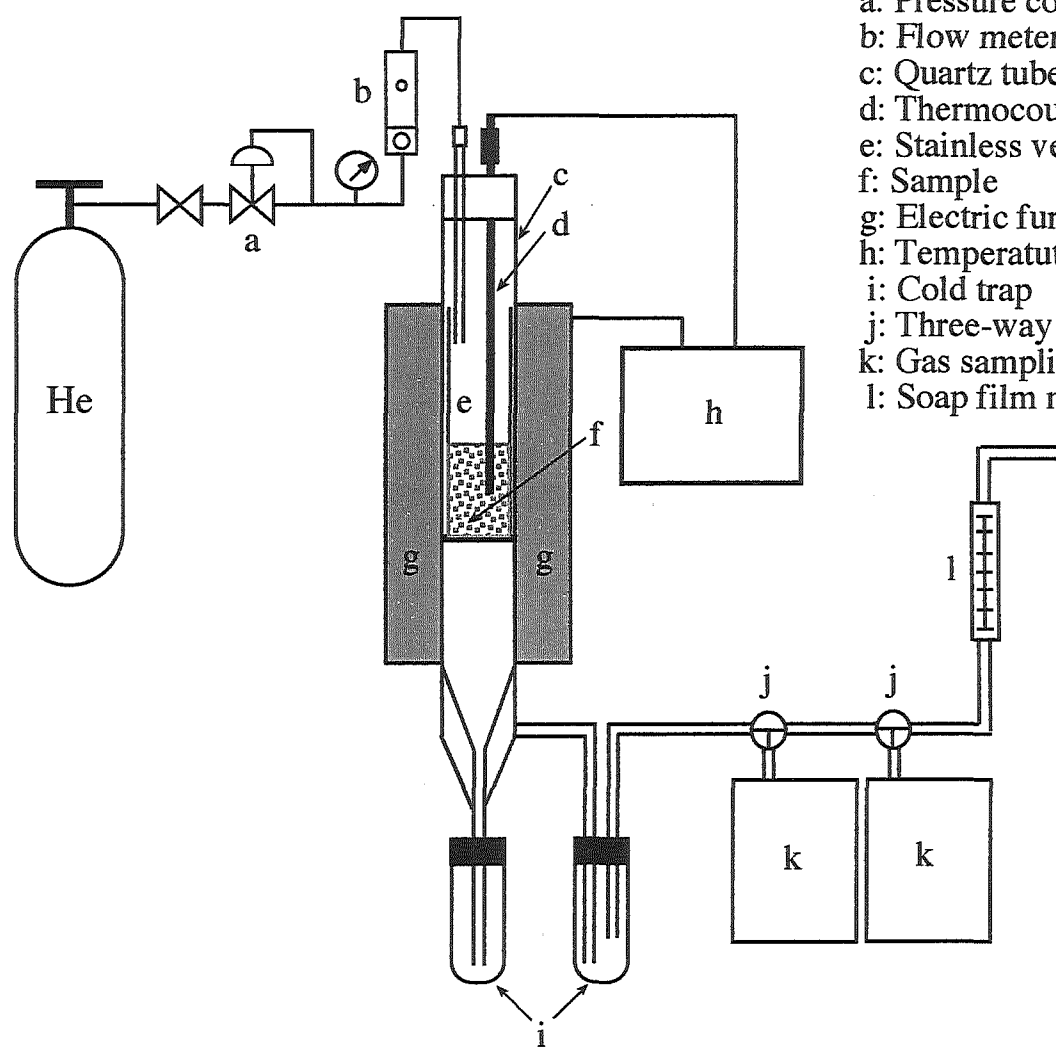


Fig. 1 Reaction apparatus used for nickel-catalyzed carbonization.

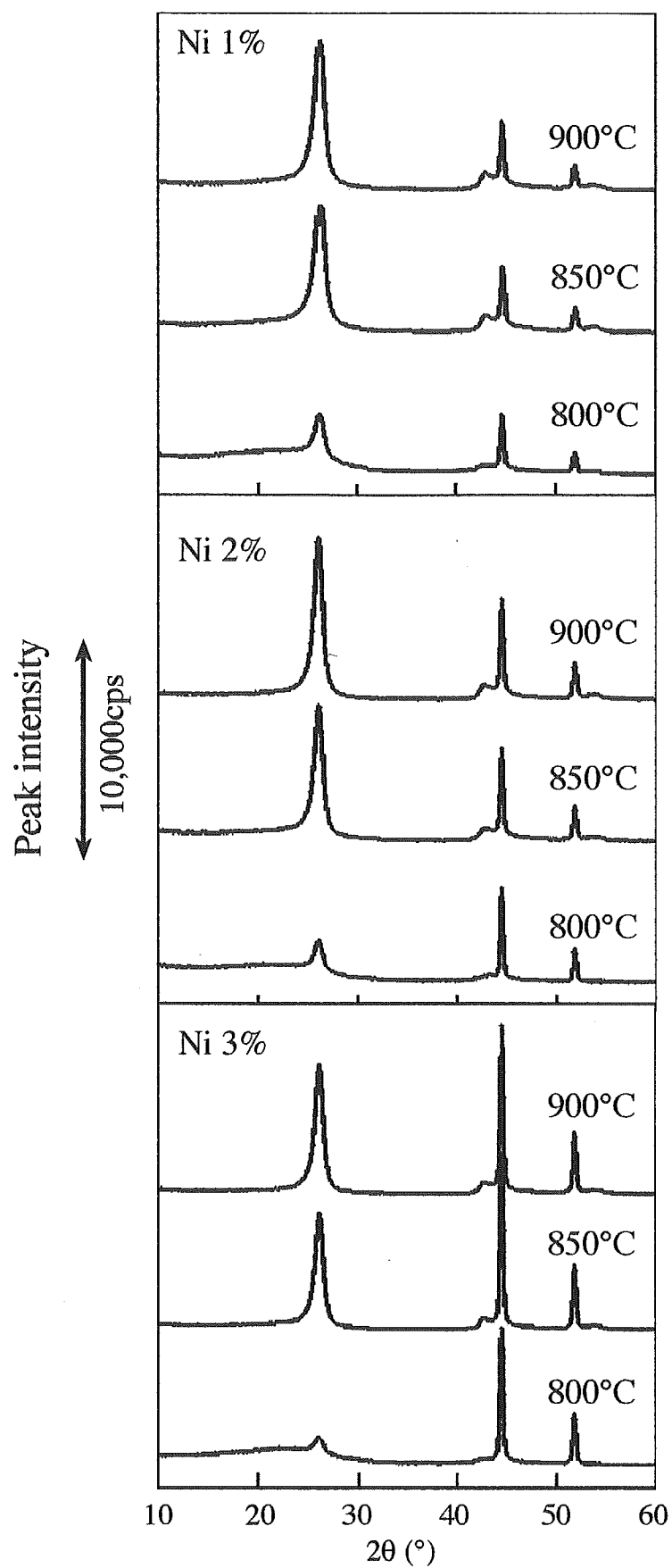


Fig. 2 XRD profiles of chars obtained from Ni1%-, 2%-, and 3%-woods by carbonizations at 800, 850, and 900°C.

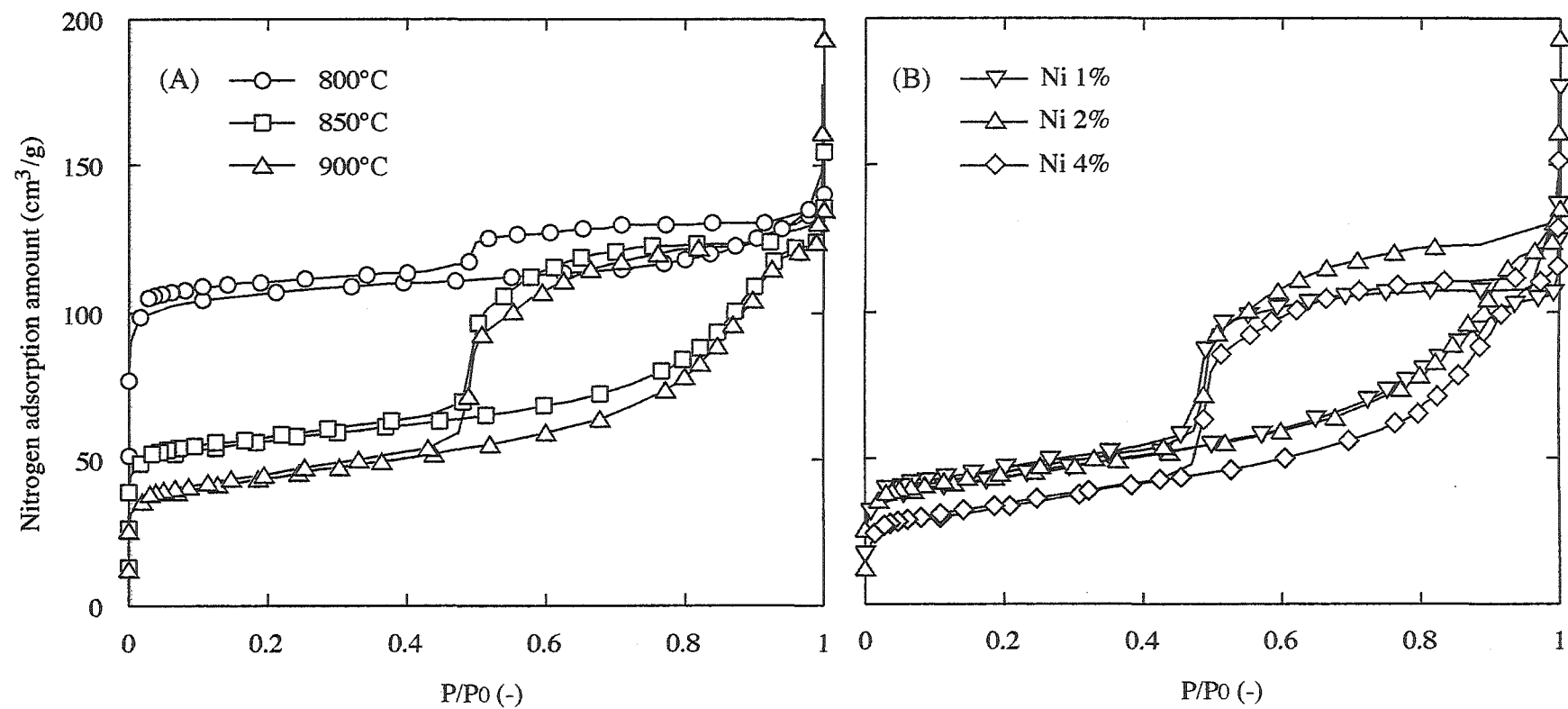


Fig. 3 Nitrogen adsorption and desorption isotherms of (A) 800-, 850-, and 900°C-chars obtained from Ni2%-wood and (B) 900°C-chars obtained from Ni1%-, Ni2%-, and Ni3%-woods.

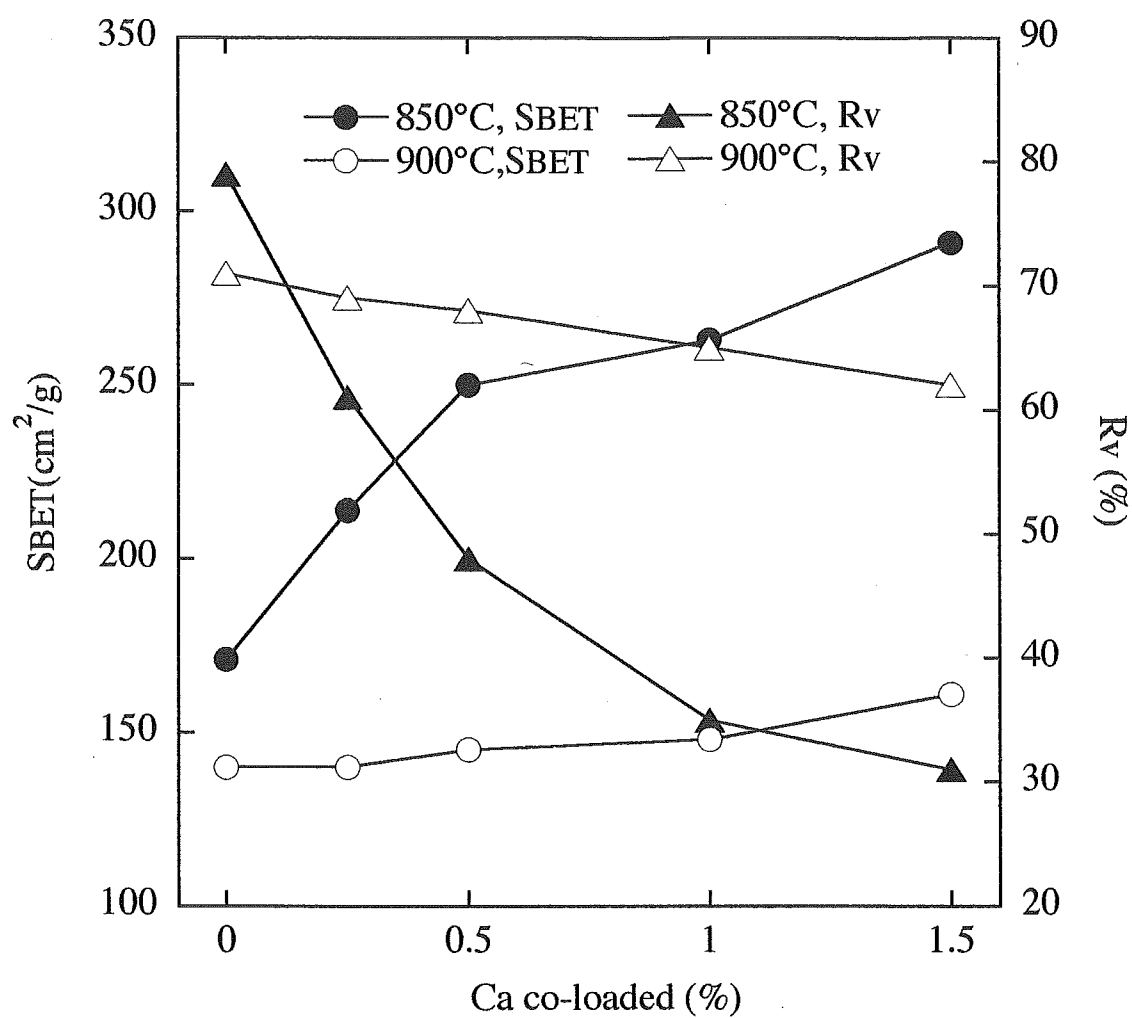


Fig.4 The change of SBET and Rv with calcium co-loading for Ni-chars obtained at 850- and 900°C-carbonizations.

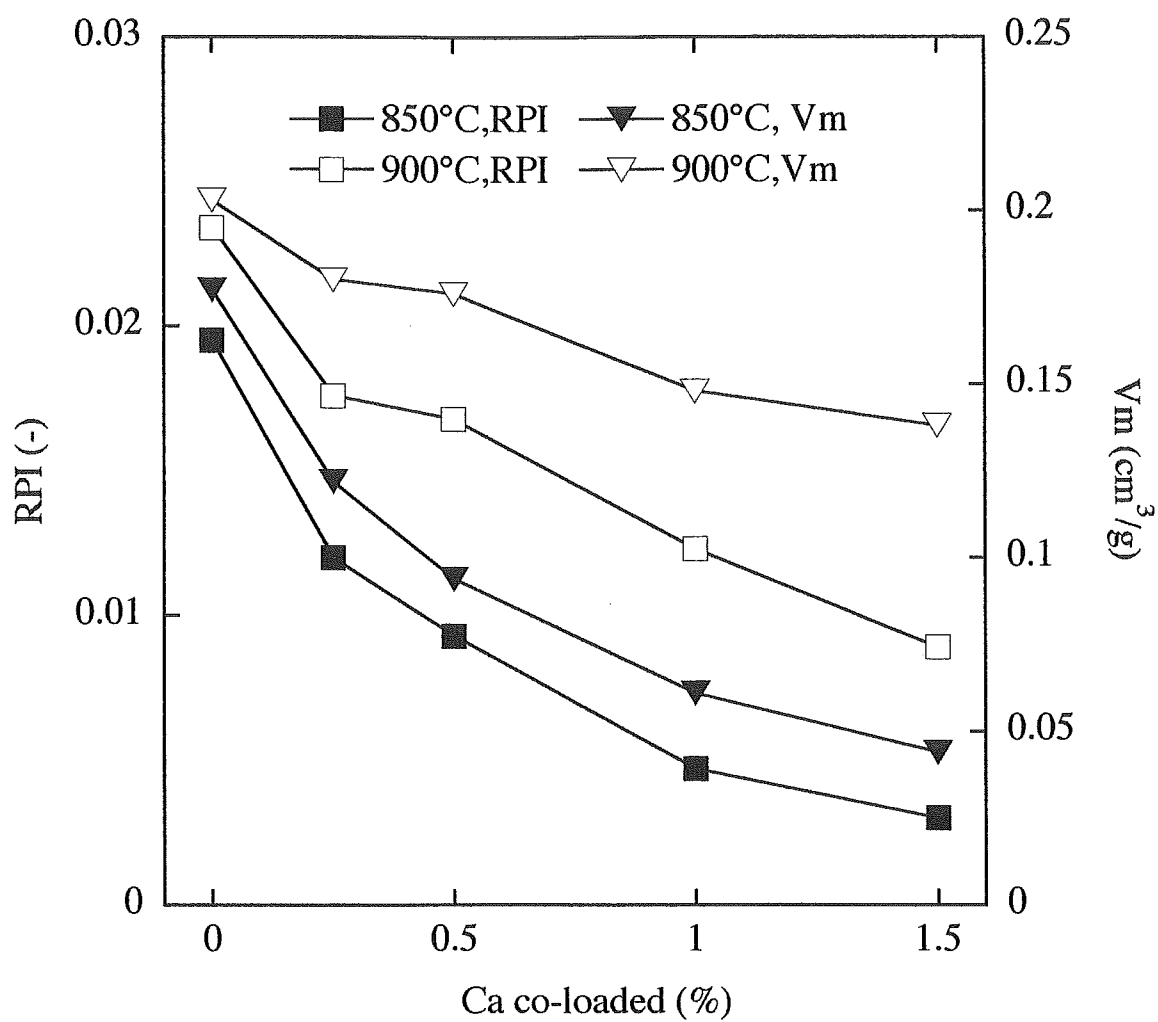


Fig. 5 The change of RPI and Vm with calcium co-loading for Ni-chars obtained at 850- and 900°C-carbonizations.

Table 1. Yield and properties of none- and three kinds of Ni-chars chars obtained by carbonization at 800, 850, and 900°C.

Nickel loaded	Carbonization Temp. (°C)	Yield ^a (%)	<i>L</i> c ^b (Å)	<i>d</i> 002 ^c (Å)	RPI ^d (x 10 ⁻³)	SBET ^e (m ² /g)	Vm ^f (cm ³ /g)	Rv ^g (%)
None	800	24.1	< 10	---	---	392	0.009	13
	850	23.8	< 10	---	---	288	0.020	48
	900	23.8	< 10	---	---	237	0.011	16
Ni 1%	800	25.6	90	3.42	7.2	267	0.055	68
	850	25.5	96	3.41	18.3	159	0.153	90
	900	25.3	101	3.41	23.0	141	0.154	74
Ni 2%	800	26.0	79	3.41	4.9	315	0.058	77
	850	25.8	98	3.42	19.5	171	0.177	79
	900	25.5	101	3.42	23.4	140	0.203	71
Ni 4%	800	27.9	63	3.42	3.0	263	0.030	52
	850	27.6	91	3.42	17.1	177	0.168	83
	900	26.7	95	3.41	20.7	112	0.204	86

^aDry ash-free, additives-free basis ^bAverage crystallite size of carbon indicating the thickness of the layer
^cThe spacing of the plane at (002) ^dRelative peak index, see the text ^eBET surface area ^fBJH mesopore volume
^gThe ratio of Vm to Vt (total pore volume) used as a parameter of mesoporosity

Table 2. Influence of helium flow, heating rate, and holding time on the relevant properties of Ni-chars.

Ni+Ca loading (%)	Variables		L_c^d	RPI ^e	SBET ^f	Vt ^g (cm ³ /g)		
			(Å)	(x 10 ⁻³)	(m ² /g)	Vi ^h	Vm ⁱ	Va ^j
Ni2+Ca0.25	Helium flow ^a	5.8	102	18.5	114	0.000	0.182	0.098
		11.6	103	19.6	112	0.000	0.186	0.100
		23.2	102	17.5	139	0.000	0.180	0.080
		46.4	88	16.0	138	0.000	0.149	0.020
Ni2+Ca0.25	Heating rate ^b	5	96	17.0	130	0.000	0.165	0.060
		10	102	18.0	139	0.000	0.180	0.081
		20	99	17.6	128	0.000	0.177	0.087
Ni 2	Holding time ^c	0	93	6.8	305	0.013	0.047	0.087
		30	101	19.5	145	0.000	0.190	0.084
		60	101	23.6	140	0.000	0.203	0.084
		90	110	23.9	139	0.000	0.222	0.104
		180	109	24.1	122	0.000	0.210	0.402

^{a, b, c} Their units are mlSTPcm⁻²min⁻¹, °Cmin⁻¹, and min, respectively ^{d, e, f, g, i} Same as b, d, e, f, and g in Table 1, respectively

^{h, j} Micropore volume and macropore volume determined by BJH method, see the text

第5章 結 言

本報告では、第2章において木材のニッケル触媒炭化によって導電性と液相吸着能を有する二元機能炭素（結晶性メソ孔炭素）が製造できること、同時に酢酸生成量が増加した液体成分と可燃成分特に水素の生成量が増加した気体成分が得られること（編集の都合でデータ記載は省略）を明らかにした。このことは予想した通りニッケル触媒炭化法が高機能の固体（木炭）と燃料やケミカルスとしての適正が高い液体（油分）、気体を併産する木質バイオマスの画期的な熱化学的エネルギー＋マテリアル転換法であることを示し、機能性木炭の製造に重点をおくエネルギー転換プロセス概念の合理性と有利性を裏付けている。即ち、バイオ（マス）エネルギーの大量普及においては、第1章で述べたように①原料の確保と安定供給と②高効率変換プロセスの開発が重大な課題であり、これら2つの課題を解決する有望な一策として得られる木炭の付加価値が高い故に小規模プラント操業を経済的に成立させる可能性が高いニッケル触媒炭化が提案される。この炭化法が、地域に広く分散する原料を適正な範囲で集荷して小さな工場に搬送し、簡単な技術を適用して高付加価値化するというバイオマス利用の基本スタンス①、②を維持していることは注目しなければならない。我が国では2002年12月末にバイオマス・ニッポン総合戦略が策定され、以来バイオ（マス）エネルギー実用化の動きが活発化しているが、最大の難題が①であることが次第に周知されてきた。ニッケル触媒炭化法が我が国の実状に適した木質バイオマスのエネルギー＋ケミカルス＋マテリアル転換法であることを改めて強調しておきたい。

第3章で述べたリグノクレゾール炭の微粉化－酸洗浄は、結晶性メソ孔炭素の実用製品化に関して極めて重要な知見を提供している。即ち、炭素の微粉化は製品化において不可欠な工程であるが、触媒の回収・再使用を目的として酸洗浄を行うと結晶性、メソ細孔性が共に増大して導電性、液相吸着性が大きく向上し、この炭素の付加価値がさらに増大した。予備実験ではあるが上記のニッケル木炭を微粉化、酸洗浄すると同様に結晶性、メソ細孔性が向上し、微粉化－酸洗浄の効果が確認された。この酸洗浄微粉炭素はこの後バインダーを加えて型枠中で熱圧成形して実用製品とされるが、最も有望な用途は高分子物質（染料、ビタミン、オリゴ糖等）の選択的吸着、除去用の炭素電極である。このことは、本年2月札幌にて開催されたローカルエネルギーシンポジウム（社）北海道総合研究調査会主催）において発言し、会場の注目を集めたところである。本研究は今後高性能炭素電極の開発に重点においてバインダーの選択、熱圧成形条件の設定、吸着性能試験へと移ることになる。この木質由来炭素製品の市場への登場が、新たな産業に結びついた我が国開発のオリジナルなバイオマスエネルギー利用技術として評価、定着、発展することを確信している。なお、第3章の成果は現在特許出願準備中である。