

研究論文

窒素ガス吸着挙動から見たスギ樹皮熱分解物の特性

進 藤 隆世志,* 平 川 義 典,* 北 林 茂 明,* 小 沢 泉 太 郎*

Characteristics of Pyrolyzed Materials from Cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) Bark evaluated by N_2 isotherm

Takayoshi SHINDO,† Yoshinori HIRAKAWA,† Shigeaki KITABAYASHI† and Sentaro OZAWA†

Abstracts

Japanese cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark was pyrolyzed in a stream of N_2 at 573-1273 K for 3-12 h under atmospheric pressure. Fibers of the cedar bark that mainly comprise cellulose, hemicellulose and lignin shrunk during heat treatment. However breaking down of the fibers was not observed during the pyrolysis, leading to the formation of fibrous carbon materials from cedar bark. The development of micro porosity was observed for the materials pyrolyzed at temperatures above 773 K. The increase in specific surface area and total pore volume was due to the selective formation of micro pores which were distributed sharply around 0.32 to 0.4 nm in radius. Analysis of adsorption data by t -plot and α_s -plot methods suggest that the properties of the surface of carbonaceous cedar bark pyrolyzed below 873 K are quite different from those of typical carbon black, while those of cedar bark pyrolyzed at 1073-1273 K are similar to that of carbon black. It is indicated that organic moiety and functional groups originated from cedar bark may affect the surface characteristics of pyrolyzed cedar bark under relatively mild conditions.

Key Words : Japanese cedar bark, Adsorption characteristics, Pyrolyzed cedar bark, N_2 adsorption, Surface property

1. 緒言

活性炭などの炭素系吸着剤は古くから食品、製薬等の分野において工業用吸着剤として使用されている¹⁾が、最近では、大気汚染物質や水質汚濁物質の除去に利用されるなど環境保全の基礎素材として広く活用されている²⁾。飲料水の最終処理あるいは下水、産業排水などの高度処理に活性炭を用いる場合には、その処理量が膨大であるため、活性炭の再生技術とともに経済的な活性炭の製造が重要と考えられる。この観点から、廃タイヤ、低品位炭、木材加工屑や樹皮など、より経済的な炭素質吸着剤の原料が探索されてきた^{3,6)}。このうち、樹皮を原料とする炭素質はトリクロロエチレン、フェノールおよびポリクロロフェノールに対して吸着能を示す^{4,5)}ことから、比較的廉価な吸着剤⁷⁾として興味を持たれる。樹皮は木材加工の副産物として大量に排出されているが、重金属の吸着剤や燃料としてその一部が使われているにすぎないので、樹皮の炭化物が環境保全吸着剤として利用できれば意義深い。特に、スギ樹皮は針葉樹の中では繊維質に富むので、その形態を保持しつつ炭化できれば繊維状炭素材が得られる可能性があり、興味深い原料と考えられる。

本研究では、スギ樹皮を窒素気流中で熱処理して炭素材を調製し、その形態観察を行うとともに、窒素をプローブとして吸着を行い、吸着特性に及ぼす熱処理温度の影響を調べた。

2. 実験

2.1 試料と熱処理

秋田産スギ樹皮 (65~75 年生) を 10 x 10 x 5 mm 程度の大きさに裁断し樹皮試料とした。

3.3~4.5 g の樹皮試料を 20 x 13 x 102 mm のアルミナ製試料皿に乗せ、内径 31 mm パイレックス製ガラス管あるいは内径 27 mm 石英製ガラス管内に挿入した。樹皮の熱処理は窒素気流中 (500 ml(S.T.P.)min⁻¹)、大気圧下で行った。室温から 573~1273 K の所定の温度に昇温速度 7~17 Kmin⁻¹ にて昇温し、その温度で 3~12 h 保ち、熱処理試料を得た。

2.2 分析

自動露出顕微鏡写真撮影装置 (PM-10AK) を付したオリンパス製生物顕微鏡 (BHS-323) を用いて樹皮及びその熱処理試料の形態を観察した。

熱処理試料の窒素吸着は日本ベル製全自動ガス吸着装置 BELSORP 18 を用いて 77 K にて行った。試料の前処理は温度 473 K、圧力 0.1 Pa 以下の条件で 1~2 h 加熱排気することにより行った。比表面積は相対圧 0.01 から 0.2 の範囲の吸着等温線から BET 法を用いて算出した。外部表面積およびマイクロ孔容積の算出にはそれぞれ t -プロット法⁸⁾ および DR 法⁹⁾ を用いた。全細孔容積は相対圧を 1 に補外した吸着量から求めた。

3. 結果と考察

3.1 熱処理試料の収率

表 1 および図 1 に熱処理試料の収率を示す。収率の熱処理温度依存性は二つの温度領域に分けることができる。熱処理に伴う質量減少は低温域 (573~773 K) において顕著であり、高

平成14年9月5日受付

* 秋田大学工学資源学部 環境物質工学科

〒010-0852 秋田市手形学園町1-1

† Department of Materials-process Engineering and Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata gakuen-cho, Akita-shi 010-8502 Japan

Table 1 Yield of pyrolyzed cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark

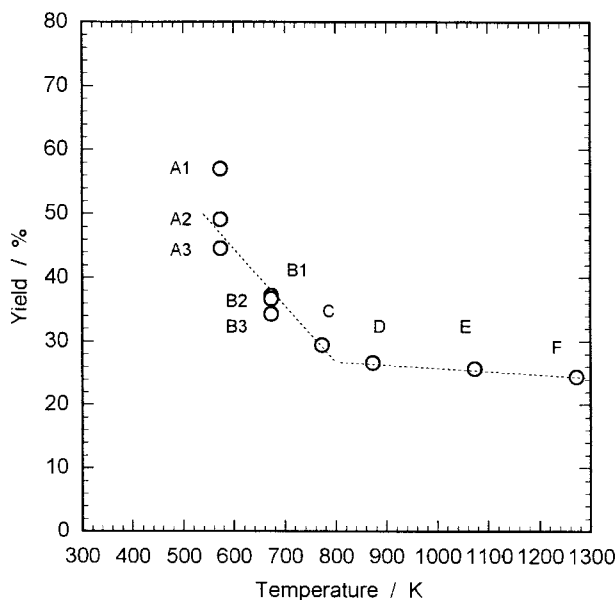
Sample	Temp./K	Time/h	Gas	Yield ^{a)} /%
A	473	12	N ₂	70.0
B	498	12	N ₂	70.9
C	523	12	N ₂	60.3
D	548	12	N ₂	48.1
E	573	3	N ₂	57.0
F	573	12	N ₂	44.6
G	673	3	N ₂	37.2
H	673	12	N ₂	34.3

a) weight of cedar bark basis

温域 (873~1273 K) においては穏やかである。前者の温度範囲は樹皮の主要成分であるヘミセルロース (熱分解温度範囲 453~573 K), セルロース (同513~673 K) およびリグニン (同553~773 K) の熱分解温度^{10,12)} とほぼ一致しているの、低温域における質量減少はこれら3成分の熱分解によると考えられる。一方、高温域の質量減少はこれらの熱分解に続く脱メタン, 脱水素などの2次的な熱分解による^{11,12)} と考えられる。

3.2 熱処理試料の形態観察

樹皮接線縦断切片の顕微鏡写真を写真1に示す。未処理の樹皮は樹皮組織を形成する師部の師部細胞, 師部柔細胞および師部繊維が幹軸方向に沿って規則的に配列している。573 Kの熱処理により, 細胞壁とそれを結びつけているリグニンで形成されるいわゆる繊維の間隔が狭くなり, 同時に濃褐色から黒色に変化した。673 K以上の熱処理により, 樹皮の熱分解に伴う黒

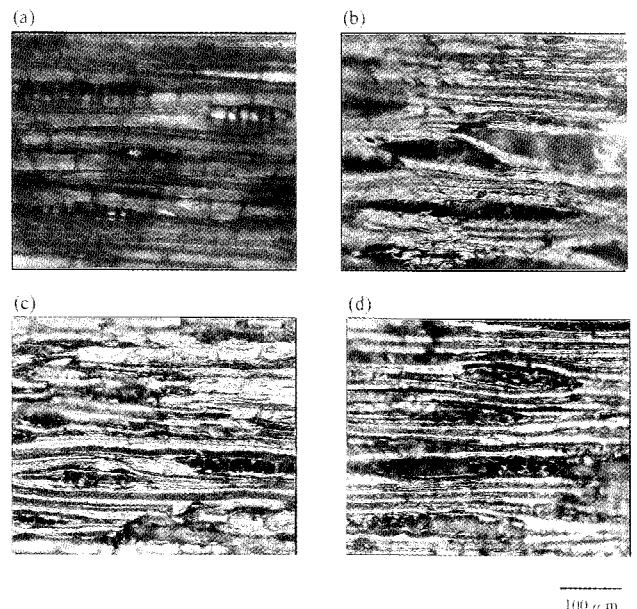
Figure 1 Yield of pyrolyzed cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark

色化と繊維間隔の収縮がより明瞭となった。熱処理に伴うこれらの変化は次のような原因によると考えられる。すなわち, 細胞壁と細胞間層に存在するリグニンが熱分解し, 特に, 細胞間層のリグニンが消失することで, 炭化セルロース成分が明確に観察されるような形態変化を誘発した。その結果として, 細胞壁の収縮と細胞壁間に空隙が生じ, 細胞が分離して観察されやすくなったと考えられる。注目すべき点は1273 Kの熱処理試料においても樹皮由来の繊維状の形態が明確に認められることである。熱処理によりスギ樹皮の細胞壁部分 (主としてセルロースとリグニンからなる) はその形状が失われるようなマクロ構造の崩壊を経ることなしに熱分解されることを示している。このことは, スギ樹皮の熱処理が植物由来の繊維状炭素材の開発につながる可能性を示唆しており興味深い。

3.3 熱処理試料の吸着特性

熱処理試料の窒素ガス吸着等温線を図2に示す。673 Kの熱処理試料は吸着量が小さく, 細孔は未発達である。573 Kの熱処理試料はさらに吸着量が少なかったため図からは除外した。これらに対して, 773および873 Kの熱処理試料は吸着量が多く, 1073および1273 Kの熱処理試料は吸着量がやや少ないが, いずれも低相対圧での等温線の立ち上がり著しいことから, これらの熱処理試料ではマイクロ孔の発達が示唆される。

図3に熱処理試料の比表面積, 外部表面積, 細孔容積, ミクロ孔容積に及ぼす熱処理温度の影響を示す。673 K以下の熱処理試料においては比表面積, 細孔容積ともに小さく, 細孔はほとんど形成されていない。しかし, 773 K以上の温度で熱処理することによって, 比表面積は格段に増大し, これに伴い細孔容積も増えた。細孔容積の増加は主にマイクロ孔の形成に起因することは図から明らかである。1073 K以上の高温処理では比表面積がやや低下する傾向が認められる。同時にマイクロ孔容積が低下していることから, 1073 K以上の高温ではマイクロ孔の

Photo. 1 Photographs of optical microscopy for pyrolyzed cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark

(a) cedar dark, (b) A2(573 K), (c) B2(673 K), (d) (1273 K)

形成が制限されていると考えられる。低品炭の873~1173 Kにおける熱処理や、ポプラの573~1273 Kにおける熱処理において比表面積、ミクロ孔容積がともに減少することが認められており、いずれの場合も熱処理に伴う炭素質の収縮が原因とされている^{13,14}。本研究の樹皮熱処理試料においても同様の可能性が考えられる。

次に、 t -プロット法に基づきミクロ孔の分布を調べた。図4には円筒モデルを適用したときの細孔径分布を示す。吸着等温線から予想されるように、673 Kの熱処理試料においては、ミクロ孔はほとんど認められなかった。しかし、より高温の熱処理試料ではミクロ孔の発達が明らかであり、半径0.32~0.40 nmを中心をもつミクロ孔が認められる。熱処理温度が高いほど細孔径分布の中心は孔径拡大の方向にシフトする傾向にあり、細孔径は773~1273 Kの熱処理温度により制御できることは注目に値する。また、より高温における熱処理により小さなミクロ孔が減少したことがわかる。前述のように高温熱処理による炭素質の熱収縮が原因であろう。

メン孔およびマクロ孔の細孔径分布を調べたが、いずれの試

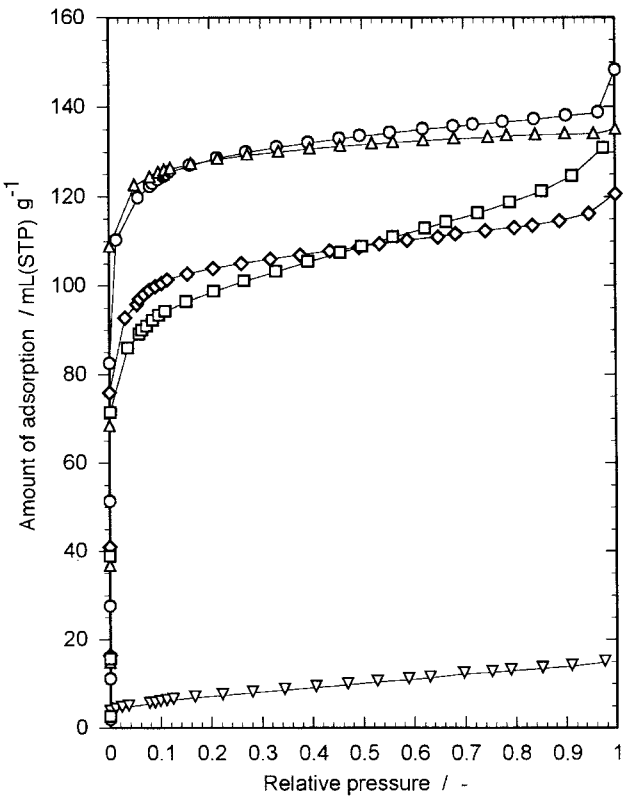


Figure 2 Adsorption isotherms of nitrogen at 77K for pyrolyzed cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark

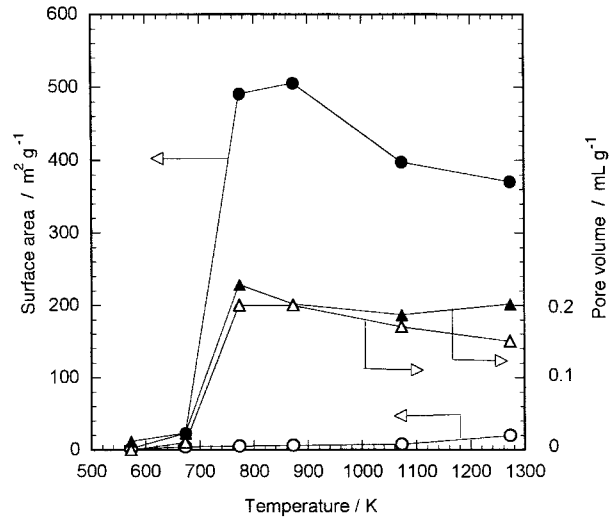
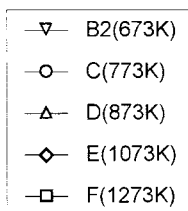


Figure 3 Effect of temperature of pyrolysis on surface area and pore volume of pyrolyzed cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark

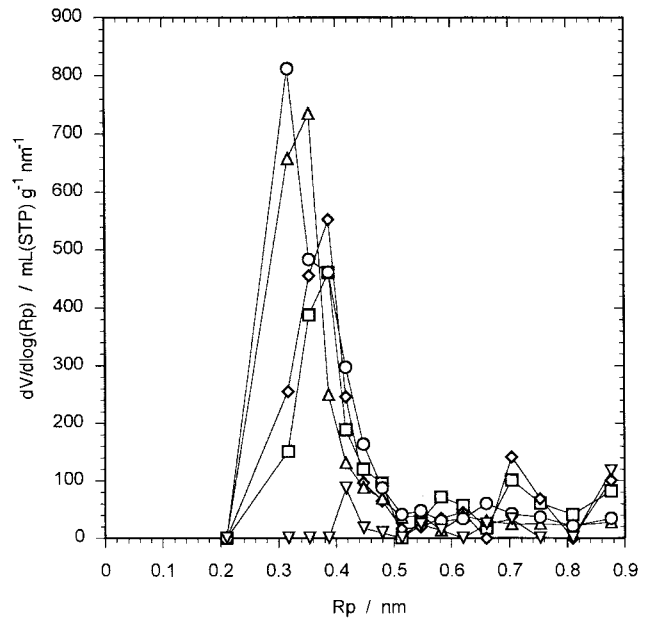
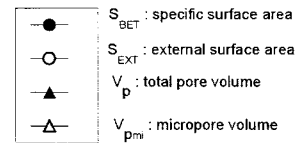
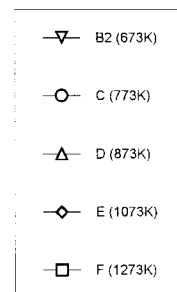


Figure 4 Pore size distribution of pyrolyzed cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark



料においても顕著な細孔は認められなかった。メソ孔とマクロ孔の細孔容積は1273 Kの熱処理試料が 0.052 ml g^{-1} とやや大きいものの、その他の試料については $0.005\text{-}0.029 \text{ ml g}^{-1}$ と小さい。液相吸着や吸着速度を考慮する場合にはメソ孔、マクロ孔の発達が重要と考えられるので、これらの細孔が形成される条件の探査が必要であろう。

本研究で得られたスギ樹皮炭化物は、同様な条件で調製されたマツ樹皮炭化物⁴⁾に比べて比表面積、細孔容積がそれぞれ $174 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 0.077 ml g^{-1} ほど大きく、マイクロ孔が発達したものであった。樹皮の種類の違いが炭化物の特性の影響を及ぼしたと考えられる。また、スギ樹皮を窒素雰囲気中の密閉容器中で熱分解した樹皮炭⁵⁾と比べて、窒素気流中で熱分解した本研究の樹皮炭は773-873 Kの処理試料において比表面積が大きく(773 K, $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (樹皮炭⁵⁾), $491 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (本研究), 873 K, $362 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (樹皮炭⁵⁾), $491 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (本研究)), マイクロ孔が発達したものであった。しかし、本研究で認められた高温処理による炭素質の収縮は密閉容器中で熱分解した樹皮炭⁵⁾には観測されなかった。これらの違いは、熱処理が静置式か、流通式かに依存していると考えられる。静置式の場合、樹皮の熱処理で生成する揮発成分は熱分解雰囲気中に放出されるが樹皮の熱分解のあいだ炭化物と共存した状態で炭化が進むことになる。一方、流通式の場合は揮発分と炭化物は容易に分離されるので、炭化物に及ぼす影響は少ない。このような雰囲気の違いが結果的には得られた樹皮炭の特性に影響したと考えられる。

通常の活性炭は比表面積 $700\text{-}1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔容積 $0.33\text{-}0.75 \text{ ml g}^{-1}$ の範囲にあり、より性能が向上した活性炭素繊維(ACF)は比表面積 $700\text{-}2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔容積 $0.3\text{-}0.8 \text{ ml g}^{-1}$ であるのに比べると、本研究のスギ樹皮熱処理試料は $506 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 0.23 ml g^{-1} と小さい。これは、本研究の試料調製が熱処理のみであり、いわゆる賦活操作を行っていないためと考えられる。

3.4 熱処理試料の表面性質

図5に熱処理試料の t -プロットを示す。673 K熱処理試料の t -プロットは原点を通る直線付近に分布していることから、この温度における熱処理試料は非多孔性であることを示している⁸⁾。しかしながら、詳細に見ると t -プロットはS字型を示しており、その表面性質は標準試料のカーボンブラックとは異なることが示唆される。773~1273 K熱処理試料の t -プロットはいずれもマイクロ多孔体に特有の形を示しているが、低 t 領域のプロットの特徴によって2種類に分けられる。ひとつは、低 t 領域のプロットが原点を通る直線に一致する1073および1273 K熱処理試料の場合である。このような一致は標準 t -曲線に用いた非多孔性物質と被検試料の表面性質が類似していることを示しているため、1073~1273 Kの高温熱処理試料の表面はカーボンブラック様の非グラファイト炭素特有の表面性質を有すると考えられる。これに対して、773および873 Kの熱処理試料では、このような一致は認められない。この原因として、i) 標準試料と被検試料との表面性質が異なる、ii) 低相対圧領域においてマイクロポアフィリングによる吸着促進がおこる、場合があげられている。ここでは、マイクロポアフィリングによる多分子層吸着からのずれが低相対圧で生じるマイクロ孔の解析には、 t -プロット法が厳密には適当ではないかもしれないと考え、 α_s -プロット法による解析を行った。 α_s -プロットは t 値のかわりに相対圧0.4における吸着量に対する任意の相対圧における吸

着量の比を用いるので、低相対圧に対応した小さい α_s 領域の解析が可能であると言われている^{15,16)}。

図6に α_s -プロットを示す。673 K熱処理試料を除き、773 K以上のすべての熱処理試料において、低 α_s 領域で上方への著しいずれが認められ、マイクロポアフィリングによる吸着促進が生じたことがわかる。低 α_s 領域のずれが解消され α_s -プロットが原点を通る直線に一致する様子は1073および1273 Kの高温熱処理試料に認められる。これは t -プロットから指摘されたように、高温熱処理試料とカーボンブラック(標準試料)との表面性質が類似していることを示唆している。しかし、773および873 K熱処理試料にはこの一致が認められないので、これらの熱処理試料の表面性質は明らかにカーボンブラックのそれとは異なることがわかる。このように、セルロースやリグニンの分解温度に相当する673~773 Kやそれらの分解温度より高

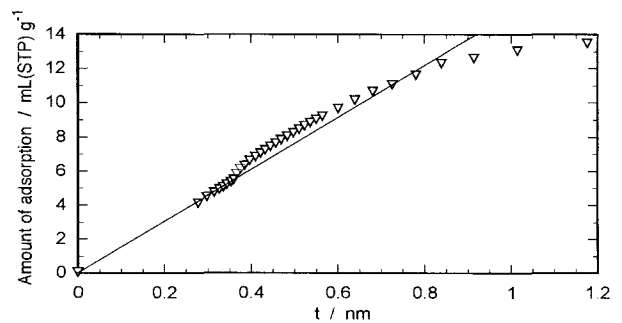


Figure 5 (a) t -plot for pyrolyzed cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark, sample B2 (673 K)

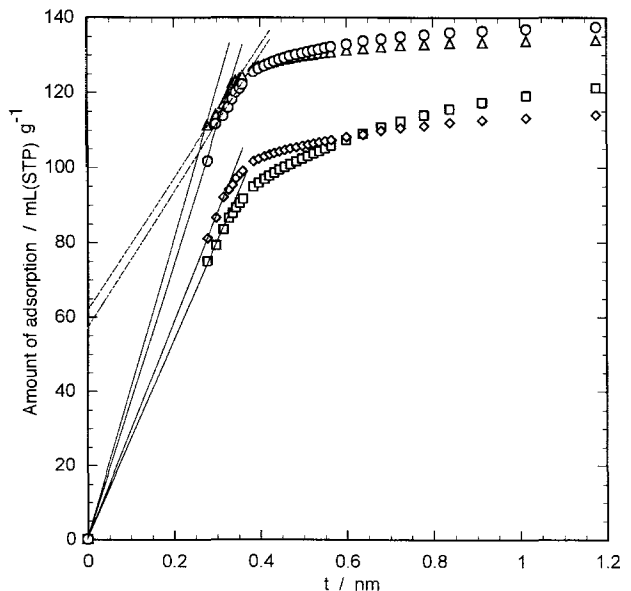
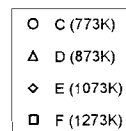


Figure 5 (b) t -plot for pyrolyzed cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark



い873 K 程度の温度で熱処理した樹皮試料では、炭化は十分進行しておらず、樹皮成分に起因する官能基の影響が熱処理試料の表面性質に反映されていると考えられる。Kurimoto らは873~1173 K で処理したスギ樹皮熱分解物は市販の活性炭に比べ比表面積、細孔容積が小さいにもかかわらず、水溶液中のトリクロロエチレンに対して高い吸着能を示すことを報告した⁵⁾。彼らは、1173 K 程度の熱処理においても炭素質の収縮は起こらず、平均直径1.7-2.0 nm の細孔が形成されていることがスギ樹皮熱分解物の高吸着性の原因であろうと考察しているが、前述のような樹皮成分の官能基に由来する表面の特異性を反映しているとも考えられるので、スギ樹皮の熱分解物は従来の活性炭とは異なる吸着能をもつ炭素材料の開発につながると期待される。

灰分を取り除いたセルロースをアルゴン気流中で熱処理して得られたチャーの表面特性を検討した報告¹⁷⁾によれば、処理温度が高くなるにつれてチャー中の酸素、水素の含有率は減少するが、それらは873 K のチャーにおいてもそれぞれ9.4%, 2.7%であった。また、FT-IR 分析からチャーにはラクトンおよび芳香族カルボン酸に帰属される官能基が存在すること、表面にはBronsted 酸性点が形成されていることが認められた¹⁷⁾。これらのことは、セルロースチャーは、少なくとも873 K の熱処理を受けても、その表面にセルロースの熱分解物に由来する有機質(官能基)をもち、炭素表面とは異なる表面性質を有する

ことを示している。また、リグニンの熱分解により得られた炭化物をIR によって分析した報告¹⁸⁾によれば、ヒドロキシル基、アルキル基、カルボニル基および置換基を有するベンゼン環に帰属される吸収が673-708 K の熱分解物に認められ、リグニンに由来する官能基の存在が確認された。

セルロースとリグニンはスギ樹皮の主要な構成成分なので、本研究において873 K 以下で熱処理された熱分解物においても、有機質に由来する官能基が残存し、表面性質に影響を及ぼしたと考えられる。これに対して、1073 K 以上の高温熱処理試料は、前述の官能基がある程度除去され、カーボンブラック類の表面性質を示したと推定される。

4. 結言

スギ樹皮を窒素気流中573~1273 K の範囲で3~12 h 処理した試料を調製し、顕微鏡による形態観察および窒素をプローブとして吸着を行ったところ、次の特徴が明らかになった。熱処理に伴い、樹皮組織を形成する細胞、繊維は熱分解し収縮したが、高温の熱処理においても細胞壁と繊維の形状が失われるような変化は起こらず、繊維状の形態を保った炭素材が得られた。673 K 以下の低温熱処理試料の細孔構造は未発達であったが、773 K 以上の熱処理試料では比表面積、細孔容積ともに大幅に増大し、0.32~0.4 nm のマイクロ孔が発達した。高温処理に伴い、比表面積、マイクロ孔容積はやや減少するが、マイクロ孔径の分布は大孔径側にシフトすることが認められた。 t -プロットおよび α_s -プロットの解析から、1073~1273 K の高温処理試料の表面性質はカーボンブラックに代表される非グラファイト炭素に類似であるが、873 K 以下の熱処理試料はこれらにはない特異的な表面性質を示し、樹皮由来の有機物(官能基)が影響を及ぼすためと考察された。

参考文献

- 1) 真田雄三, 鈴木基之, 藤本 薫, "新版活性炭", 講談社サイエンティフィック, 1992, pp.133-272; 炭素材料学会編, "活性炭-基礎と応用", 講談社サイエンティフィック, 1981, pp.159-320.
- 2) Lu, G.Q., "Preparation and Evaluation of Adsorbents from Waste Carbonaceous Materials for SO_x and NO_x Removal", *Environmental Progress*, **15**, 12(1996).
- 3) Lu, G.Q., Low, J.C.F., Liu, C.Y., Lua, A.C., "Surface area development of sewage sludge during pyrolysis", *Fuel*, **74**, 344(1995).
- 4) Edgehill, R.U., Lu, G.Q., "Adsorption Characteristics of Carbonized Bark for Phenol and Pentachlorophenol", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **71**, 27(1998).
- 5) Kurimoto, Y., Doi, S., Aoyama, M., "Removal of trichloroethylene from aqueous solution by pyrolyzed Japanese cedar bark", *J. Wood Sci.*, **47**, 76(2001).
- 6) Kurimoto, Y., Novicio, L.P., Dio, S., Aoyama, M., "Improved Adsorption Potential of SUGI (*Cryptomeria japonica* D. Don) Bark Carbonized after Steam-Treatment", *Materials Sci. Res. Int.*, **6**, 63(2000).
- 7) Randall, J.M., Bermann, R.L., Garrett, V., Waiss, Jr. A.C., "Use of Bark to Remove Heavy Metal Ions From Waste

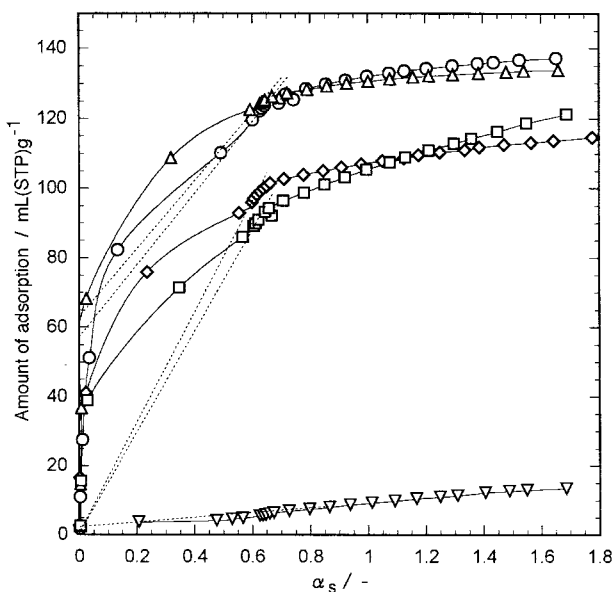
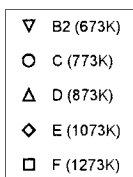


Figure 5 (b) t -plot for pyrolyzed cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark



Based on Kaneko's standard α_s -curve
K. Kaneko, C. Ishii, M. Kuwabara, *Carbon*, **30**, 1075(1992).

- Solutions", *Forest Prod.J.*, **24**, 80(1974).
- 8) Lippens,B.C., de Boer,J.H., "Studies on Pore Systems in Catalysts V. The t Method", *J. Catal.*, **4**, 319 (1965).
- 9) Dubinin,M.M., Stoeckli,H.F., "Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents", *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 34 (1980); Huber,U., Stoeckli,F., Houriet,J.-P., *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 195 (1978).
- 10) 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄編, "木材化学 上", 共立出版, 1987, pp. 62-66.
- 11) Tang,M.M., Bacon,R., "Carbonization of Cellulose Fibers- I Low Temperature Pyrolysis", *Carbon*, **2**, 211(1964).
- 12) Byrne, C.E., Nagel,D.C., "Carbonization of Wood for Advanced Materials Applications", *Carbon*, **35**, 259(1997).
- 13) 戸田雄三, 豊田貞治, 本田英昌, 畑見正男, 吉田雄次, "石炭の炭化初期段階に関する研究 (X X) - 石炭および加熱炭の微細孔隙構造に関する研究 -", *燃料協会誌*, **48**, 913(1969).
- 14) Byrne,C.E., Nagel,D.C., "Carbonized Wood Monoliths- Characterization", *Carbon*, **35**, 267(1997).
- 15) Gregg,S.T., Sing, S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Academic Press (1982).
- 16) Kaneko,K., Ishii,C., Ruike,M., Kuwabara,H., "Origin for Superhigh Surface Area and Microcrystalline Graphitic Structures of Activated Carbons", *Carbon*, **30**, 1075(1992); Setoyama, N., Suzuki,T., Kaneko,K., "Simulation Study on the Relationship Between a High Resolution α_s -Plot and the Pore Size Distribution for Activated Carbon", *Carbon*, **36**, 1459(1998).
- 17) Argudo,M., Salagre,P., Medina,F., Correig,X., Sueiras,J.E., "Obtention and surface characterisation of several ash-free chars", *Carbon*, **36**, 1027(1998).
- 18) 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄, "木材化学 下", 共立出版, 1987, p.74.