

京大生存研 ○杉元宏行 同志社大工 則元 京

1 緒 言

木炭は古来より様々な用途で用いられてきている。現在、バイオマスである木材の最終用途として、木炭のさらなる機能化が模索されており¹⁾、その基礎物性に関する知見はさらに重要となっていくといえよう。木炭は調製するときの処理温度 (HTT) によってその特性を著しく変化させる²⁾。特に、電気特性に関して、直流抵抗測定によれば、処理温度の上昇に伴い、絶縁体→半導体→導体と変化する。著者らはこれまで、交流測定により木材の熱処理による導電率の変化について調べ^{3,4)}、HTT=300℃まで導電率は下がり、HTT=500℃以上において急激に増加するという現象を見出した。また、誘電緩和測定も行い、無処理の木材に現れる非晶領域領域における一級水酸基の配向に基づく誘電緩和が、HTT=400℃で完全になくなることを示した⁵⁾。さらに HTT=500~600℃の試料にひとつの大きな誘電緩和が存在することを見出した^{3,4)}。HTT=450℃以上では永久双極子はほとんど存在しないこと、その HTT 付近で導電率が急激に変化すること、その誘電緩和の緩和強度が配向分極では考えにくい大きさであることなどから、この緩和が電氣的に不均一な構造に生じる Maxwell-Wagner 型⁶⁾のものである事を明らかにした^{3,4)}。Kercher らは、この結果をさっそく自分たちの唱える微結晶成長モデル⁷⁾に適用した⁸⁾。すなわち、木炭等の難黒鉛化材料は、ある処理温度で六角網面微結晶を生成し、処理温度の上昇と共にそれを成長させ、乱層構造を形成するというものである。しかし、木炭の材料である木材は、異なる化学成分よりなる不均一構造をもつ物質であるため、それらの異なる化学成分の炭化物が不均一構造を形成し、Maxwell-Wagner 型の緩和を引き起こした可能性もある。そこで、本研究では、誘電緩和を引き起こす不均一構造が、木材の化学成分の違いによって生じるのか、あるいは難黒鉛化材料全般に生じるものであるのかを明らかにするため、ヒノキ、セルローズ粉末、砂糖、フェノール樹脂の炭化物について誘電測定を行った。

2 実験

試料として、5mm×60mm×60mm のヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) 心材、セルローズ粉末 (CF-11, Whatman Ltd.)、砂糖、フェノール樹脂 (PR-50273, 住友バークライト) を用いた。熱電対を装着した試料を炭化炉に入れ、窒素循環下で 4℃/min で昇温し、600℃に到達した時点で 1 時間保持後、自然放冷して炭化処理を行った。処理後、試料を 105℃で一昼夜乾燥し、誘電測定に供した。誘電測定の装置として、安藤電気 (株) 製電極 (SE-30 型, 実効径 38mm および 16.9mm) および恒温槽 (T0-3 型) と日本ヒューレット・パッ

カード (株) 製 LCR メーター (4284A 型) を用いた。セルローズ炭、砂糖炭は電極の周囲にテフロンホルダーを装着した。測定温度 -150~20℃, 測定周波数 20Hz~1MHz における試料の誘電率 (ϵ'), 誘電損失 (ϵ''), および導電率 (σ) を、昇温過程 (昇温速度 1℃/min 以下, 5℃間隔) で測定した。恒温槽の冷却には、液体窒素を用いた。

3 結果と考察

図 1 に 20℃、30Hz~1MHz における、600℃で炭化を行ったヒノキ、セルローズ、砂糖、フェノール樹脂の炭化物の誘電率の対数を周波数の対数に対してプロットしたものを示す。どの試料においても緩和の存在を示す変曲点が周波数の対数において 5 の付近に存在する。セルローズや砂糖と比較してフェノール樹脂はヒノキと類似する明確な変曲点が確認された。また、図 2 に 20℃、30Hz~1MHz における、同一の試料の導電率の対数を周波数の対数に対してプロットしたものを示す。導電率においてもやはり緩和の存在を示す変曲点が存在する。以上のことから、不均一構造に基づく誘電緩和は木炭に特有の現象ではなく、より一般的な性質である事が考えられる。さらに、セルローズとフェノール樹脂はその構成単位はかなり異なるにもかかわらずどちらの試料においても緩和が生じていることから、炭化の過程で誘電緩和を引き起こす不均一構造が生み出されたと推察される。

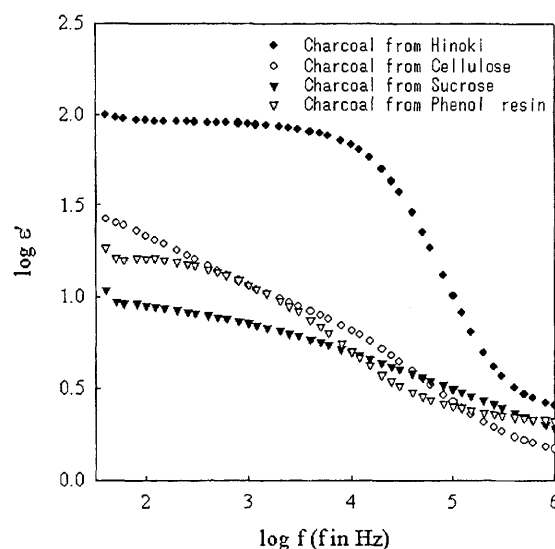


Fig.1 Relationships between the logarithm dielectric constant ($\log \epsilon'$) and the logarithm frequency ($\log f$) at 20℃ for Charcoal from various materials.

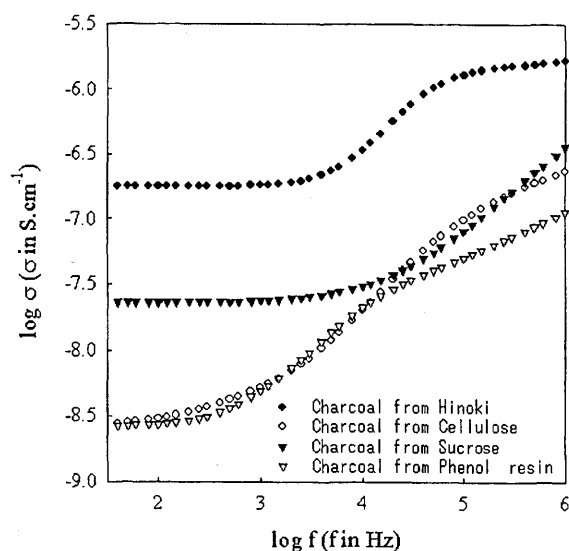


Fig.2 Relationships between the logarithm electric conductivity ($\log \sigma$) and the logarithm frequency ($\log f$) at 20°C for Charcoals from various materials.

すなわち、炭化が進み、全体の導電率が増加していく過程で、一部で導電率の高い部位が生じ、そうでない部位と不均一構造が形成されたと考えられる。どの試料も黒鉛化しにくい難黒鉛化材料であり、それらの炭化物は乱層構造を持つ。X線回折測定⁷⁾によると、難黒鉛化材料は450°C以上から徐々に六角網面微結晶を形成していく。そうした微小な結晶が導電性の高い部位を形成していると推察される。すなわち、難黒鉛化材料の乱層構造がMaxwell-Wagner型の誘電緩和を引き起こす不均一な構造であると考えられる。

この誘電緩和の定量的な判断を行うために、実験より得られた ϵ' 、 ϵ'' に対してCole-Coleの円弧則を適用した。Cole-Cole円弧則は以下の式によって表される。

$$\epsilon^* - \epsilon_h = (\epsilon_l - \epsilon_h) \cdot \frac{1}{1 + (i\omega\tau_m)^\beta},$$

ここで、 ϵ^* は複素誘電率 ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$) を表し、 ω は角周波数 ($\omega = 2\pi f$)、 τ_m は ϵ'' が最大値をとる周波数 f_m に対応する緩和時間である。 ϵ_l 、 ϵ_h は緩和の関与しない低周波と高周波の極限の誘電率を表している。この式は各 f における ϵ'' を ϵ' に対して目盛ったとき、その軌跡が劣弧となることを示している。円が ϵ' 軸と交わる点が ϵ_l と ϵ_h である。一例として20°Cにおけるフェノール樹脂炭のCole-Coleプロットを図3に示す。このように、この緩和はCole-Coleの円弧則とかなり良い一致が得られた。Cole-Coleの円弧則より、この緩和の緩和強度は大きく、緩和の分布は狭いことがわかった。

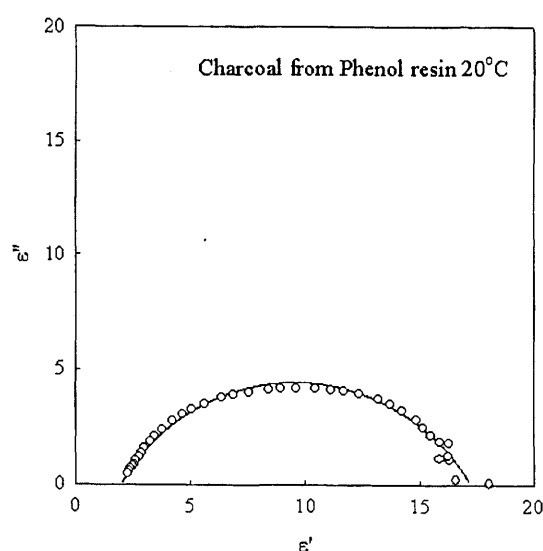


Fig.3 Cole-Cole's Plot at 20°C for Charcoal from Phenol resin.

4 まとめ

測定温度-150~20°C、測定周波数20Hz~1MHzにおけるヒノキ、セルロース、砂糖、フェノール樹脂の炭化物の ϵ' 、 ϵ'' 、 $\tan \delta$ および σ を、昇温過程で測定した。その結果以下の事が明らかとなった。

1. 材料の違いに関わらず、すべての炭化試料において誘電緩和が確認された。500~650°Cで調製された木炭に現れる不均一構造に基づくMaxwell-Wagner型の誘電緩和は、木材特有の構造や化学成分による不均一性によるものではなく、難黒鉛化材料の乱層構造に見られる現象である事が明らかとなった。
2. セルロース、砂糖炭よりも、フェノール樹脂炭がより木炭と似た誘電緩和挙動をとった。
3. この緩和の緩和強度は大きく、緩和の分布は狭かった。

参考文献

- 1) F. Kurosaki, K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsvld, E. Kobayashi, Y. Imamura, Carbon, **41**, 3057(2003).
- 2) A. R. Coutinho, J. D. Rocha, C. A. Luengo, Fuel Processing Technology, **67**, 93 (2000).
- 3) 杉元宏行, 則元 京, 材料, **52** (4), 362 (2003).
- 4) H. Sugimoto, M. Norimoto, Carbon, **42**, 211(2004).
- 5) H. Sugimoto, M. Norimoto, Wood Research, **89**, 23(2002).
- 6) 岡 小天, “固体誘電体論”, p.79 (2000) 岩波書店.
- 7) A. K. Kercher, D. C. Nagle, Carbon, **41**(1), 15(2003).
- 8) A. K. Kercher, D. C. Nagle, Carbon, **42**, 219(2004).