

1 2 籾殻急速熱分解生成物の分析電子顕微鏡観察

田邊栄司, 菊池昭夫*

Analytical microscopy of pyrolyzates from rice hull (chaff)

TANABE Eishi and KIKUCHI Akio

Pyrolyzates from rice hull (chaff) were observed by transmission electron microscope (TEM). Electron energy loss spectroscopy (EELS) spectra and high resolution electron microscope (HREM) images indicated : The pyrolyzates at 550 °C was consists of amorphous silica covered with amorphous carbon. The pyrolyzates at 1200 °C was consist of hard carbon, polycrystal silicon carbide and amorphous silica.

キーワード : 籾殻, TEM, EELS, STEM

1 緒 言

籾殻は籾の重量の約 20%を占め、セルロースやヘミセルロース等の有機分約 70%とシリカ約 20%が主な構成成分である。従来、籾殻の資源化は、炭化した際に主成分となるシリカ (SiO₂) や炭化珪素 (SiC) の高純度抽出を目指して進められてきた。本研究では純粋化合物の分離抽出は行わず、炭素 (C) と珪素 (Si) または珪素化合物のナノコンポジットをそのまま活用することを目的に、通電焼結技術を応用した連続急速熱分解処理を行い、その生成物の微細構造を分析電子顕微鏡によって解析した。

2 実験方法

2.1 試料

籾殻は異物含有量が 0.3wt%以下となるまで異物を取り除き、105°Cで 2 時間乾燥させ、かさ密度 0.13g/cm³の粗原料を作製した。熱分解塔高さ 2m の急速熱分解装置 (CSP-LC-I-125) に粗原料投入量 60g/分、塔内滞留時間 1 分以内となるように制御しながら、窒素雰囲気下で 550°Cと 1,200°Cで高周波加熱を行い、1 バッチ 6Kg の処理を行った。550°C及び 1,200°Cは装置の処理可能最低温度及び最高温度に対応している。生成した炭化物は光生油圧機械(株)製ジェットミルによって、粉碎した。同ジェットミルは 0.15m³のステンレス製チャンバーを組み合わせた 3 連式で、定格回転数は 6,000rpm、処理能力は 20g/分で、粗粉分けサイクロンを経由してバグフィルターで微細粉を回収する機構となっている。

TEM 用試料は回収された微粉末少量をバイアル瓶にとって、特級エチルアルコールを加えて、超音波洗浄器に 1 分間かけて分散させ、その上澄みを応研商事(株)製マイクログリッドタイプ A に滴下して、作製した。

*エス・エス・アロイ(株)

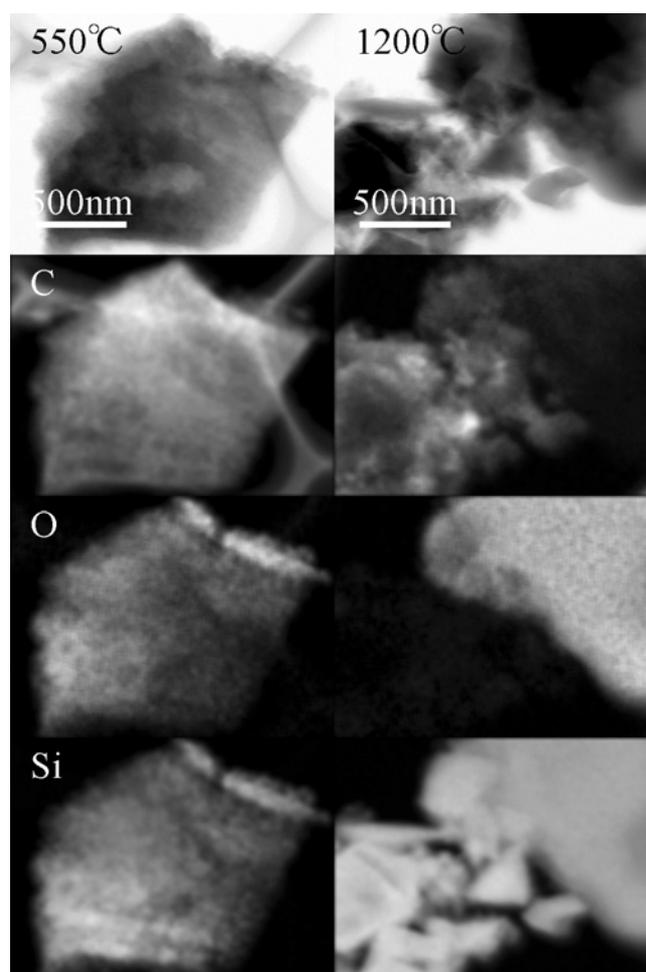


写真 1 処理温度 550°C及び 1,200°Cの典型的な STEM-EDS 元素マップ

2.2 観察方法

分析電子顕微鏡観察には日本電子(株)製 JEM-3000F 透過電子顕微鏡 (加速電圧 297kV) とそれに付属した Noran System Six エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) 及びポストカラム型 90° エネルギーフィルターGatan GIF2000 (GIF) を使用し、比較的広範囲な領域での組成分布の測定のために STEM-EDS 元素マップ、結晶性の評価のために高分解能電子顕微鏡像を撮影し、アモルファス相の

同定を目的に EELS 測定を行った。EELS スペクトルの測定は、STEM-EDS 元素マップの前に行い、電子線による試料の損傷を防いだ。また、1 領域のコアロススペクトル測定毎にゼロロスピークを測定し、これを基準にエネルギー値を校正した。エネルギー分解能を示すゼロロスピークの半価幅は 0.9~1.0eV であった。

3 結果及び考察

3.1 STEM-EDS 元素マップ

写真 1 に処理温度 550°C 及び 1,200°C の急速熱分解生成物の典型的な STEM-EDS 元素マップ像を示す。処理温度 550°C では炭素 (C)、酸素 (O) 及び珪素 (Si) が濃度の差はあるものの、生成物片全体に分布していた。また、処理温度 1,200°C では (a)C のみ、(b)C と Si 及び (c)O と Si が主成分を構成する 3 相が存在していることが分かった。なお、550°C の STEM 像と C に見られる網目状の分布は、試料を支持したマイクログリッドによるものである。この他、微量元素としてカリウム (K)、カルシウム (Ca) 及び鉄 (Fe) も存在し、550°C では全体に均一に、1200°C では局在する傾向が見られた。

3.2 高分解能電子顕微鏡観察

写真 2 に写真 1 の STEM 像の範囲内で特徴的な微細構造を持つ領域の高分解能電子顕微鏡像及びそれに対する高速フーリエ変換 (FFT) 像を示す。図中の 550 及び 1200 は処理温度 550°C 及び 1,200°C を表している。550(a)~(c) 及び 1200(c) は短距離秩序すらも見られないアモルファスであったのに対して、1200(a) は比較的ハードな球状カーボン構造で、高分解能像にはグラファイトの層間 3.4Å に格子縞が、FFT 像には比較的大きな結晶の存在を示すスポットが見られた。また、1200(b) は中央に明瞭な格子縞が見られ、結晶性が良好であることが分かった。

3.3 EELS 測定とアモルファスの同定

図 1~4 に写真 2 の各高分解能像の撮影領域に対応した EELS スペクトルを示す。各スペクトルは最高強度を基準に正規化しているため、エネルギー値やピーク形態の相互比較は可能だが、ピーク強度の相互比較はできない。また、アモルファス構造を同定するために、同一条件で測定したアモルファスシリカ SiO₂ (日本触媒学会参照触媒 JRC-SI0-9) 及び炭化珪素 SiC (H. C. Strack 542 SiC) の標準スペクトルも掲載した。

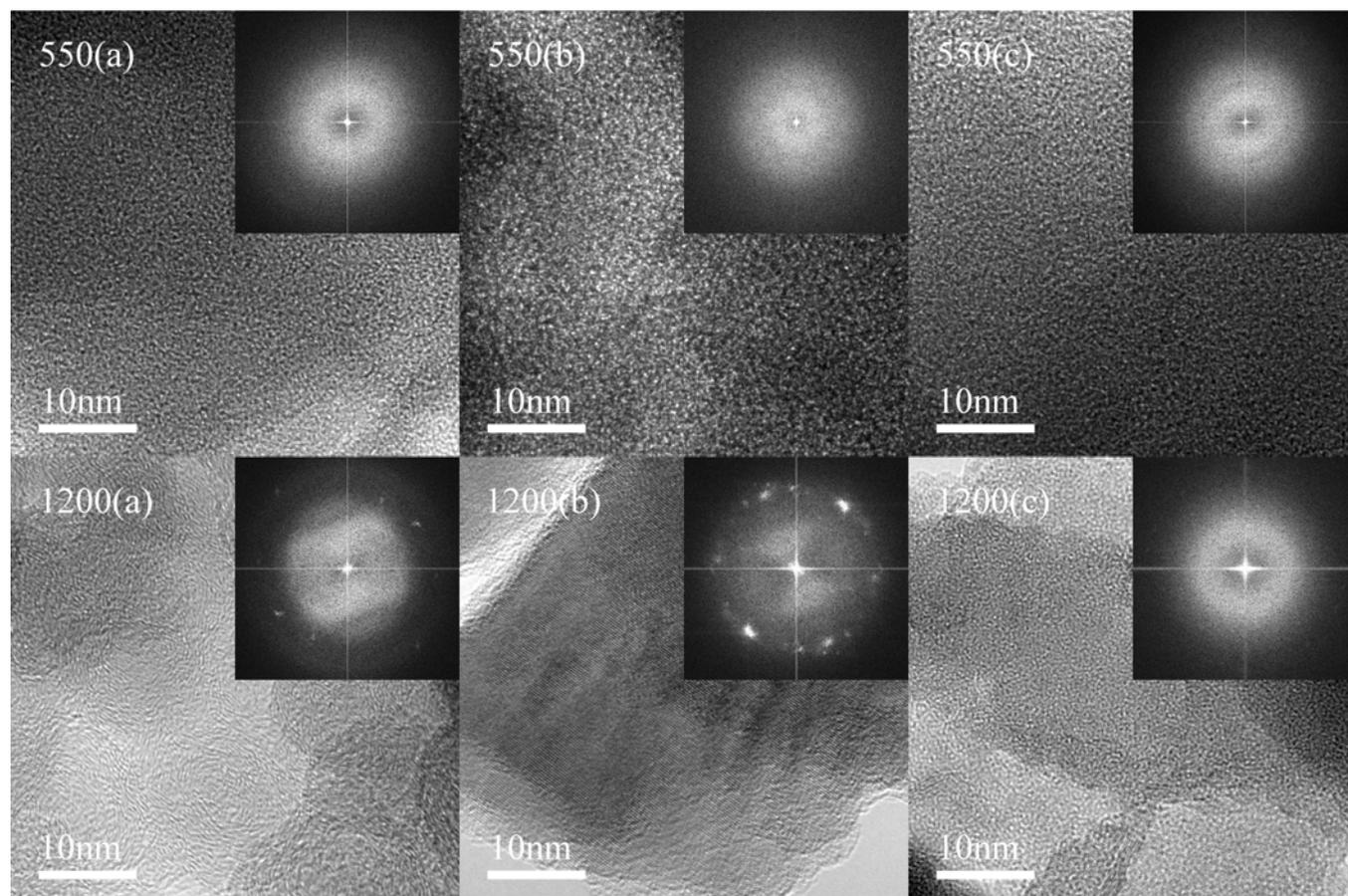


写真 2 各試料の特徴的な微細構造に対応した高分解能電子顕微鏡像及びその FFT 像。像はすべてエネルギー幅 $\Delta E=10\text{eV}$ のスリットで非弾性散乱成分を取り除いたゼロロス像。

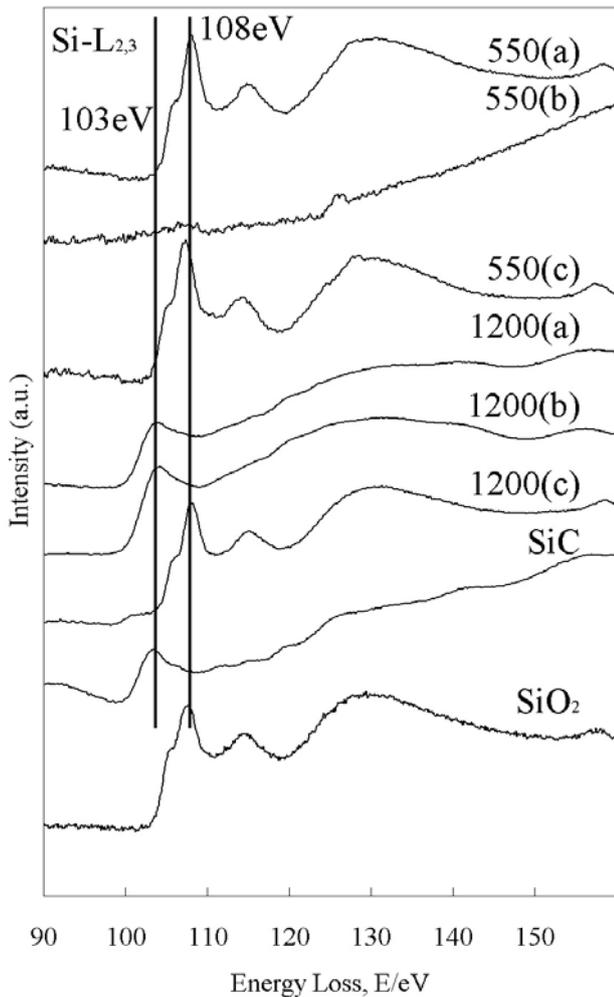


図1 珪素 Si-L_{2,3} 吸収端近傍の EELS スペクトル

図1に珪素 Si-L_{2,3} 吸収端近傍の EELS スペクトルを示す。いずれも吸収端の低エネルギー側の近似曲線で、バックグラウンドを除去している。550(b)を除く5領域で、ピークが確認された。Si-L_{2,3} 吸収端はプラズモンピークに近いので、試料が厚い場合、ピークがプラズモン中に埋没してしまい、検出されない。EDS 測定において、Si K α ピークが検出されているため、2次励起の効果も考慮しても、550(b)の領域にも Si が存在している可能性が高い。550(a), (c)及び1200(c)のピークは SiO₂ と同じ 108eV 付近にあって、その低エネルギー側のショルダーの形態も類似している。このため、これらの領域に存在する Si の状態はアモルファスシリカに近い構造をとっていることが推定される。また、1200(a)及び(b)のピークは SiC と同じ 103eV 付近にあり、これらの領域に存在する Si の状態は炭化珪素に近い構造であると推定される。なお、これらのピークに見られる 1eV 前後のピークシフトは、装置の安定性から考えて、誤差であるか有意な化学シフトであるか判断できない。

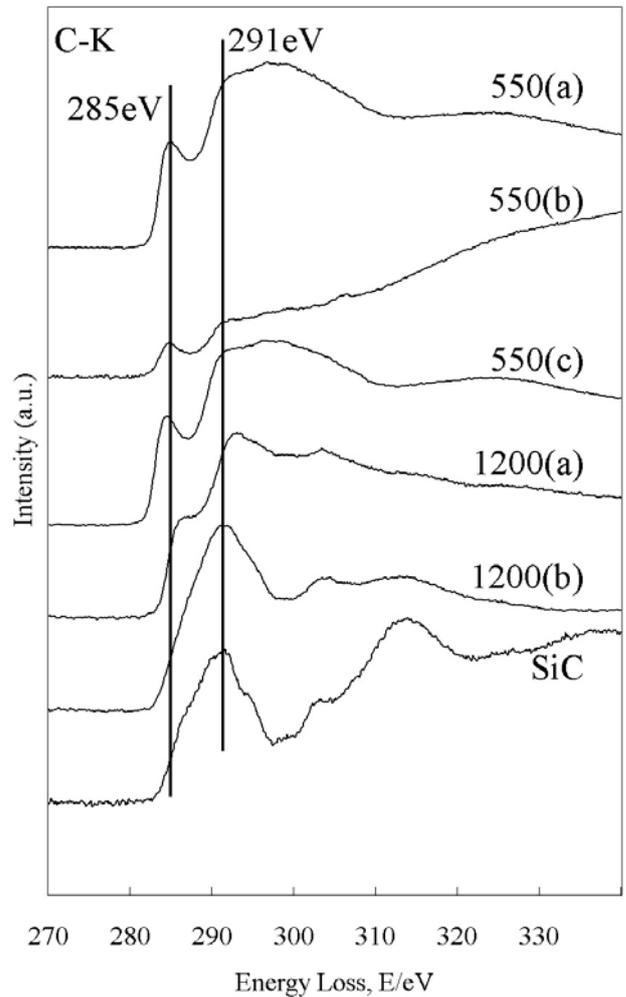


図2 炭素 C-K 吸収端近傍の EELS スペクトル

図2に炭素 C-K 吸収端近傍の EELS スペクトルを示す。いずれも吸収端の低エネルギー側の近似曲線で、バックグラウンドを除去した。1200(c)及び標準試料の SiO₂ はバックグラウンドの除去によってスペクトルが発散したため、掲載しなかった。550(a), (b)及び(c)は 285eV に明瞭な π^* ピークが、291eV に僅かにショルダー状の σ^* ピークが見られ、これらの C の状態がグラファイトに近い構造であると推定された。また、1200(b)は 291eV 付近にのみピークが存在し、Si-L_{2,3} 吸収端同様、この C の状態は炭化珪素に近い構造であると推定される。また、1200(a)についてはグラファイト及び炭化珪素双方の特徴が見られた。

ただし、初級には K が含まれていて、K-L_{2,3} 吸収端は σ^* ピークに近接して現れるため、正確な解析には、より高いエネルギー分解能での測定が必要である。入射電子の単色化フィルターを持たない現行の装置でエネルギー分解能を大幅に向上させることは構造上不可能である。このため、ゼロロスピークを含むローロス領域のスペク

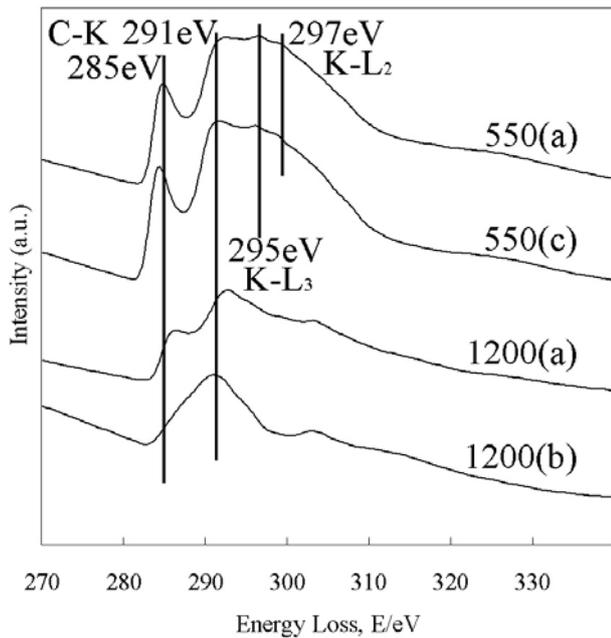


図3 炭素 C-K 吸収端近傍の Maximum Entropy 法によってデコンボリューションした EELS スペクトル

トルを基に、Maximum Entropy 法によってスペクトルのデコンボリューションを行う(有HREM リサーチ製ソフト DeConvoEELS を使用し、解析した。

図3に炭素 C-K 吸収端近傍のデコンボリューションの結果を示す。いずれもバックグラウンドは除去していない。550(b)及び標準試料の SiC は結果が発散したため、掲載していない。測定領域の試料が厚く、非弾性散乱成分のプラズモンピークが弾性散乱成分のゼロロスピークに対して高かったため、デコンボリューションが有効に機能する限界を超えていたと考えられる。550(a)及び(c)については、ピーク分離前に比べて 291eV 付近の σ^* ピークが明瞭になり、グラファイト化度が高いことが確認された。また、295eV 及び 297eV にカリウム K-L_{3,2} 吸収端の存在が確認された。一方、一般に EELS の検出限界が 5~10%とされるため、1200(a)及び(b)は K を多量には含有しないと考えられる。

図4に酸素 O-K 吸収端近傍の EELS スペクトルを示す。いずれも吸収端の低エネルギー側の近似曲線で、バックグラウンドを除去している。各スペクトルのノイズレベルの差異は信号強度が異なるものを正規化したために生じたものである。すべてのスペクトルで 538eV 付近にピークがあり、その形状に顕著な差異は確認できなかった。これらのことから、含有量の大小はあるものの、0 の状態に関しては各領域での差異は小さいものと考えられる。

これらの結果から 550(a), (b)及び(c)の主成分はグラファイト化度の高いハードなアモルファスカーボンに覆われたアモルファスシリカ、1200(a)は球状カーボンと炭化珪素、(b)は結晶性の高い炭化珪素、(c)はアモルファスシリカと考えられる。

4 結 言

初級急速熱分解生成物の主成分は、処理温度 550°C ではグラファイト化度の高いアモルファスカーボン (c) に覆われたアモルファスシリカ (SiO₂)。処理温度 1,200°C では球状カーボン (C)、結晶性の高い炭化珪素 (SiC) 及びアモルファスシリカ (SiO₂) の混合物であると考えられる。このことは適切な反応条件を見出すことで、リチウム吸放出能が高い負極材料のとして期待されているカーボン (C) と珪素 (Si) のコンボジットが得られる可能性を示唆している。

本研究は財団法人地域総合整備財団平成 23 年度「新技術・地域資源開発補助事業」の補助を受けて実施した。

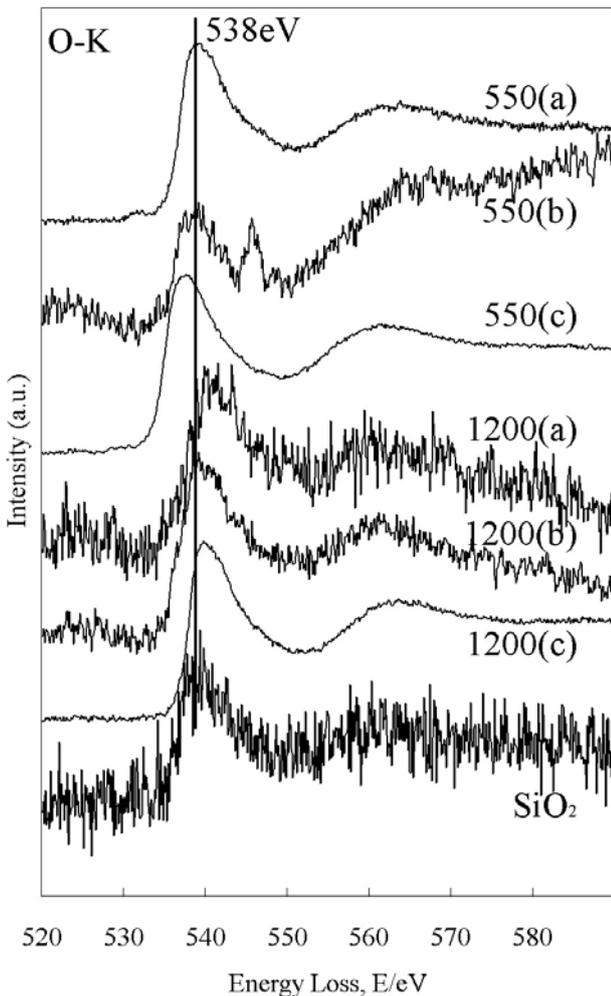


図4 酸素 O-K 吸収端近傍の EELS スペクトル