

竹炭の電気的物性と電磁波シールド効果に関する研究

化学部 松永一彦, 新村孝善, 西 和枝, 國生徹郎

Study on the Electric Characteristics and the Shielding Effect for Electromagnetic Waves of Bamboo Charcoal

Kazuhiko Matsunaga, Takayoshi Shinmura, Kazue Nishi and Tetsuro Kokusho

竹炭の電気的物性及び電磁波シールド効果を調べるとともに、炭化条件の一つである炭化温度が、それら物性にどのような影響を与えるか検討した。また、竹炭の充填率、粒径及び樹種を変えながらエポキシ系樹脂と複合させたとき、その複合体の電気的物性及び電磁波シールド効果がどのように変化するか比較検討を行った。

炭化温度が、竹炭の体積固有抵抗値及び電磁波シールド効果に影響を与えることが分かった。体積固有抵抗値は、炭化温度が上がるにつれて $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 付近まで減少していった。また電磁波シールド効果は、体積固有抵抗値と関係があり、体積固有抵抗値が低いほど電磁波シールド効果は高かった。750℃以上の温度で炭化した竹炭は、電磁波シールド効果が高く、周波数4GHzにおいては30dB程度、また35GHzにおいては60dB以上の透過損失が認められた。

1. 緒言

鹿児島県の竹林面積及び竹材の生産量は高く、竹材の多くがモウソウチクである。モウソウチクは主にタケノコの生産用に栽培されているが、5年以上経過したモウソウチクは、タケノコの生産効率が劣るため、伐採あるいは放置された状態にある。最近ではモウソウチクを炭にすることで、これら未利用資源を有効に活用していく試みがなされている。鹿児島県の木炭生産量は、近年減少傾向にあるものの年間数百トンを生産し、また木・竹炭生産に携わる業者も多い。

近年、木炭の効果が注目を浴び、様々な場面で木炭が利用されている。例えば吸着材、床下調湿材、土壌改良材、電磁波シールド材、面状発熱体、遠赤外線放射体及び水質浄化材などとして利用されているが、その効果に関する研究報告例は少ない。竹炭についても例外ではなく、その物性及び効果に関して明確にされていないところが多い。今後、木・竹炭の物性を更に詳しく調べ、その効果について検討を行っていく必要がある。特に木・竹炭の電気的物性及び電磁波シールド効果に関する研究報告例は極めて少なく、それら特性に関する報告が待たれている。

そこで、バルク竹炭の電気的物性及び電磁波シールド効果を評価するとともに、炭化条件の一つである炭化温度が、それら物性にどのような影響を与えるか検討した。また、粉碎した竹炭の充填率及び粒径を変えながらエポキシ系樹脂と複合させ、その複合体の電気的物性及び電磁波シールド効果がどのように変化するか比較検討を行った。さらに、他の樹種の炭化物粉体による複合体との比較検討も行った。

2. 実験方法

2.1 材料

竹炭は9種類用意した。それぞれ450℃, 550℃, 650℃, 750℃, 850℃, 950℃で3時間炭化したものを用いた。昇温速度を2℃/minに設定し、また窒素ガスを100ml/minの速度で流し炉内の雰囲気を一様に保った。また、1500℃, 2000℃, 2500℃の高温で炭化したものも試料に加えた。これら高温で炭化した炭化物は、一端上述の方法にて750℃で炭化した後、別な炉へ再度移し、目的とする温度にて炭化して得た。昇温速度は、10℃/minである。また炉内雰囲気は、1500℃の場合、真空に、また2000℃及び2500℃の場合、アルゴンガスを流し一定に維持した。さらに比較試料として、2500℃で炭化したクロマツとカシの炭化物および市販のグラファイトを用いた。

2.2 測定項目

2.2.1 竹炭の物理的特性

(1) 結晶パターン

X線回折測定装置 (RINT2000 シリーズ 理学電機(株)製) を用い、測定を行った。

(2) 炭素率

高感度NCアナライザ (SUMIGRAPH NC-80 (株)住化分析センター製) 及び元素分析装置 (2400ICHNS/O (株)パキンエルマ-ジヤン製) を使用した。

(3) 不対電子測定

電子スピン共鳴装置 (JES-REIX型 日本電子データム(株)製) を使用して測定した。

2. 2. 2 竹炭の電気的特性及び電磁波シールド特性

(1) 電気抵抗

電気抵抗測定装置 (R441B DIGITAL MULTIMETER アドバンテスト社製) を用い、2端子法により求めた。

(2) 導波管内法による反射・透過特性

導波管内法による反射・透過測定装置を用いて、周波数4GHzにて測定を行った。

(3) 異方性特性

ミリ波偏波面回転法による異方性測定装置を用い、周波数35GHzにて測定した。

(4) 近接電界シールド特性

ASTM E57-83に準拠した近接電界シールド特性測定用治具とスペクトラムアナライザにより、周波数10MHzから1000MHzの範囲で10MHz毎に測定を行った。

2. 3 試料の作成

(1) 電気抵抗測定用試料

一定のサイズ (2.9cm×5.8cm) に成形・加工した後、2側面に銀ペーストを塗布し、自然乾燥して測定に供した。

(2) 導波管内法での反射・透過測定及び異方性測定用試料

2.9cm×5.8cmのサイズに成形・加工した後、側面に銀ペーストを塗布し、自然乾燥して測定試料とした。

(3) 近接電界シールド測定用試料

まず、炭化物を粉碎後、篩振とう装置を用いて粒度別に篩い分けした。その後、エポキシ系樹脂のMEGメジウムに粉炭を混合し、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に引き延ばした。粉炭とMEGメジウムがうまく混練しない時、溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを適量添加した。1℃/minの割合で30℃から150℃まで昇温し、150℃で30分間保持した後自然冷却させ硬化を完了した。混練条件は表1、表2、表3及び表4のとおりである。

表1 炭化温度の異なる材料を用いた混練

材 料	充填率 (%)	粒 径 (mm)
竹炭 (2500℃炭化)	30	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (2000℃炭化)	30	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (1500℃炭化)	30	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (950℃炭化)	30	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (850℃炭化)	30	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (750℃炭化)	30	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (650℃炭化)	30	-0.053 ~ +0.044

表2 充填率を変えた混練

材 料	充填率 (%)	粒 径 (mm)
竹炭 (950℃炭化)	15	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (950℃炭化)	20	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (950℃炭化)	25	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (950℃炭化)	30	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (950℃炭化)	40	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (950℃炭化)	50	-0.053 ~ +0.044

表3 粒径を変えた混練

材 料	充填率 (%)	粒 径 (mm)
竹炭 (950℃炭化)	25	-0.053 ~ +0.044
竹炭 (950℃炭化)	25	-0.074 ~ +0.063
竹炭 (950℃炭化)	25	-0.149 ~ +0.105
竹炭 (950℃炭化)	25	-0.42 ~ +0.177

表4 種類の異なる材料を用いた混練

材 料	充填率 (%)	粒 径 (mm)
竹炭 (2500℃)	30	-0.053 ~ +0.044
コマツ炭 (2500℃)	30	-0.053 ~ +0.044
カシ炭 (2500℃)	30	-0.053 ~ +0.044
グラファイト	25	-0.053 ~ +0.044

3. 結果及び考察

3. 1 電気抵抗

電磁波のシールド性能にシールド材の導電性が関与していることは、一般的に分かっている。そこで、竹炭の導電性に及ぼす炭化温度の影響について検討した (図1)。

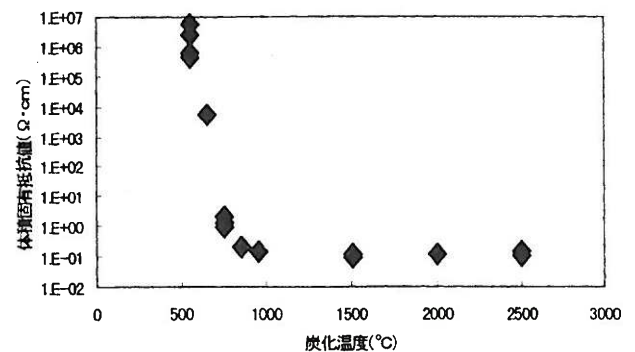


図1 竹炭の体積固有抵抗値と炭化温度の関係

650℃以下の温度で炭化したとき、いずれの竹繊維の方向についても体積固有抵抗は $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高い値を示したが、750℃で炭化した竹炭の場合、体積固有抵抗値は

急激に減少し、竹繊維と平行に電流を流したときその値は $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 前後となった。また 850°C 以上の温度で炭化したとき、体積固有抵抗値は $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。なお、 850°C 、 950°C 、 1500°C 、 2000°C 及び 2500°C で炭化した竹炭の同値は、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 前後でほぼ一定の値を示した。

高温で処理した炭化物は、グラファイトに近い構造を持つと言われている。そこで、X線回折を用い結晶パターンを調べた(図2)。解析した結果、 950°C の炭化では竹の熱分解物は不定形の結晶構造をとっていたが、炭化の温度が上昇するにつれ熱分解物の結晶化がすすみ、その結晶構造はグラファイト状に近くなっていた。しかし、 2500°C で炭化した方が 950°C で炭化した竹炭よりもグラファイトの結晶構造に近くなっているにもかかわらず、両者の間で体積固有抵抗値に差が見られなかった。このことは竹炭の導電性に、共役二重結合に基づく π 電子の関与以外に、ナトリウムやカリウム等の金属成分がどのような状態で存在しているか不明であるが、それら成分の自由電子が関わってくるのではないかと考えられた。

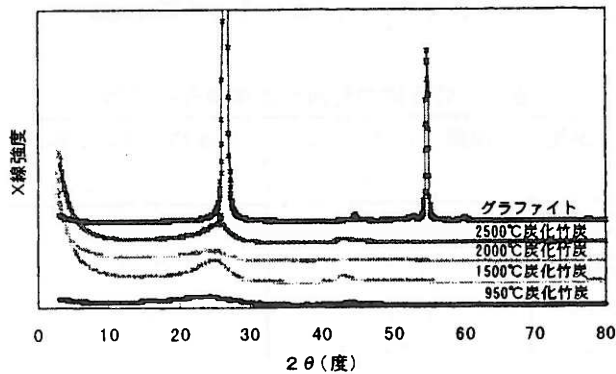


図2 竹炭のX線回折パターン

そこで、竹炭の炭素含有率(図3)と灰分率を調べた。 1000°C までは、炭化温度が上がるにつれて炭素含有率は上昇したが、 1500°C 以上の炭化温度になると99%程度でほぼ一定に推移した。また、 950°C の温度で炭化した竹炭の灰分率は3.5%であるが、 1500°C 以上の炭化温度で炭化した竹炭の灰分率は、炭素含有率から考慮して減少していると考えられた。高温で炭化した竹炭の方がグラファイトに近い結晶構造をとるにも関わらず、導電性が 950°C で炭化した竹炭とほとんど変わらないのは、高温での蒸発に伴う金属成分の量の変化が影響しているのではないかと推察された。

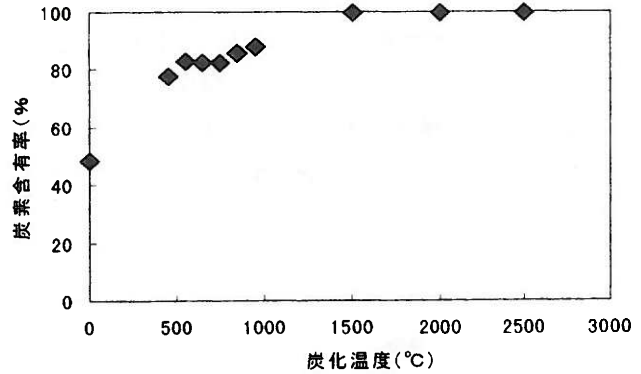


図3 竹炭の炭素含有率に及ぼす炭化温度の影響

3. 2 4GHzでの反射・透過測定

周波数4GHzでの導波管内法による測定結果を図4に示した。 650°C 以下の温度で炭化した竹炭では、4GHzの電磁波を50%以上透過させるが、 750°C 以上の温度で炭化した竹炭では、透過率が低くシールド効果の高いことが示された。その時、吸収率は低い反射率が高く、シールド効果は竹炭表面の反射に起因していた。また、導電性の高い竹炭ほど、シールド効果の高くなることが確認できた。吸収率は、 650°C で炭化した竹炭で20%を越え、他の条件で炭化した竹炭よりも高い値を示した。この吸収が、竹炭の持つ不対電子と関係していると考えられたため、電子スピン共鳴装置を用いて測定を行った。今回、定量分析は行えなかったが、相対的に 500°C 前後の温度で炭化した竹炭に不対電子は多く認められた。しかし、不対電子は 500°C 以下の温度で炭化した竹炭にも存在し、また 650°C で炭化した竹炭では相対的に不対電子数が少なく、4GHzの吸収と竹炭の持つ不対電子との間で相関は認められなかった。

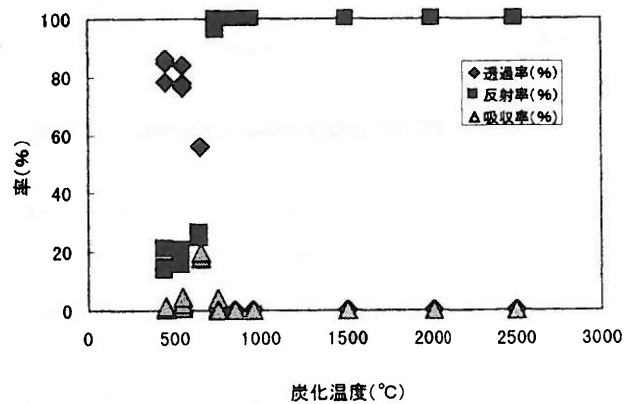


図4 竹炭の導波管内法による測定

透過率を透過損失強度の形で書き表した(図5)。750℃以上の温度で炭化した時、30dB以上の透過損失を示し、また950℃で炭化した竹炭において約50dBの極大値をとった。シールド効果は、シールド材の厚みが関係しているが、今回、用いた試料の厚さは8mm程度でほぼ均一であり、950℃で炭化した竹炭においてなぜ極大値を示したのか、さらに検討する必要があった。

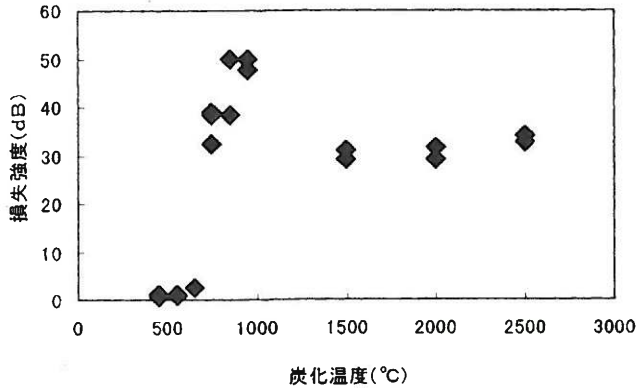


図5 竹炭の導波管内法による損失強度と炭化温度の関係

3.3 異方性特性

周波数35GHzにおける透過強度の異方性測定結果を図6に示した。650℃以下の温度で炭化した場合、電磁波の損失はほとんど見られないが、750℃以上の温度で炭化した竹炭では60dB以上の損失を示し、周波数4GHzで測定した結果と同様に導電性の高い竹炭で透過損失の高いことが分かった。同装置の場合、60dBが検出限界である。

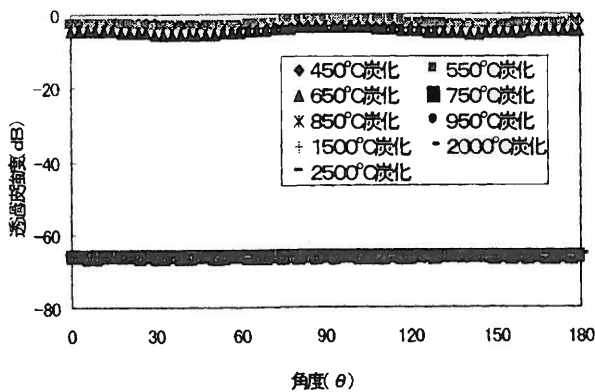


図6 竹炭の35GHzにおける透過波強度の異方性

また、35GHzにおける交差偏波強度を調べた結果、750℃以上の温度で炭化した場合には、竹の繊維の方向と電界の配向に明確な相関は見られなかった(図7)。つまり、高周波の電磁波に対する物性には、方向性が見られなかった。

しかし表5に示すように、竹繊維と平行に電流を流したときの方が垂直に流したときよりも、導電性は高くなる傾

向が見られた。

650℃以下の温度で炭化した時は、透過特性に異方性が認められた。すなわち、透過損失は、竹繊維と電界の向きが平行になるときには高く、これが垂直になるときには低くなった。つまり、電磁波の透過特性が竹繊維の方向によって異なることが分かった。これは、650℃以下で炭化した竹炭の導電率が比較的低いため、電磁波に対する方向性が出易いためと考えられた。

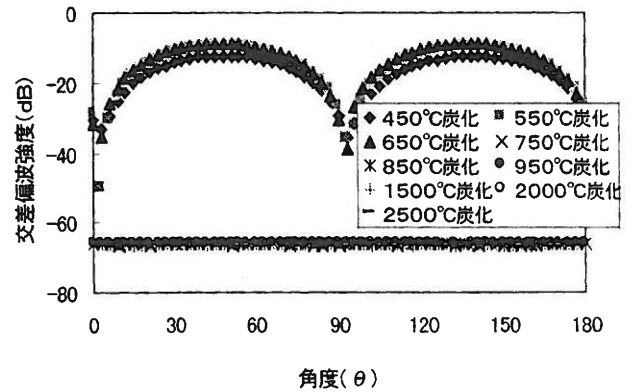


図7 竹炭の35GHzにおける交差偏波強度

表5 竹繊維の配向と体積固有抵抗値

炭化温度	竹繊維//電流の向き (Ω・cm)	竹繊維⊥電流の向き (Ω・cm)
750℃	1.37	2.65
950℃	0.14	0.74
1500℃	0.09	0.75
2000℃	0.12	0.52
2500℃	0.15	0.66

3.4 近接電界シールド測定

エポキシ系樹脂との複合体について、近接電界シールド特性を測定した。まず、竹炭の炭化温度を変えたときの複合体のシールド特性を示した(図8)。なお、混練条件は表1のとおりである。また、測定に用いた測定治具の周波数特性として200MHzから500MHzの範囲で透過損失が過大に評価され、700MHzから800MHzの間で過小に評価される傾向があった。従って、この治具を用いて測定した場合、各周波数の透過損失を比較するには不適であり、試料間の比較のみ可能である。図8より全体的に炭化温度が高い竹炭ほど、シールド効果の高くなる傾向があった。1500℃で炭化した竹炭を用いたとき、最大のシールド効果を示していたが、これは樹脂の硬化の程度が最もすすんでいたためであると考えられた。

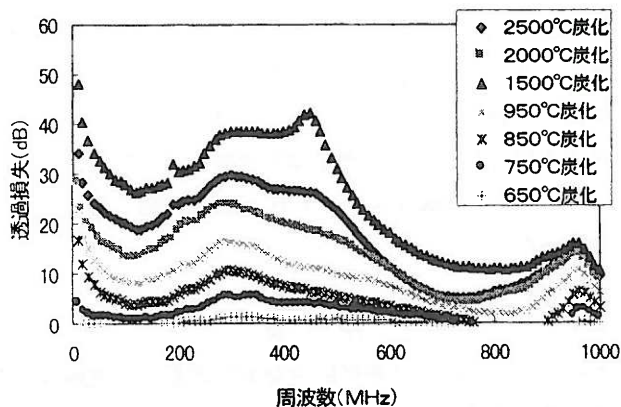


図8 竹炭/エポキシ系樹脂複合体の透過損失

また、竹炭の充填率を変えたとき及び竹炭の粒径を変えたときの近接電界シールド測定結果を図9及び図10に示した。なお、混練条件は表2及び表3のとおりである。

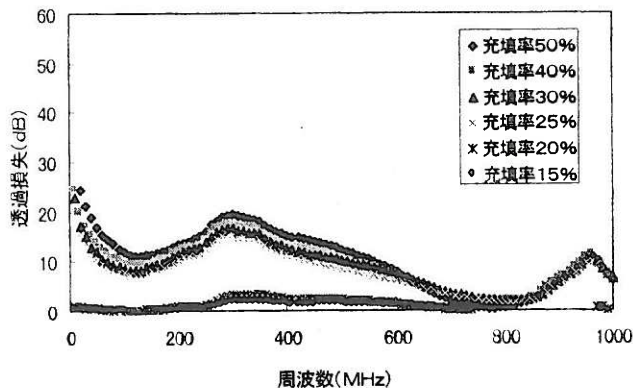


図9 竹炭/エポキシ系樹脂複合体における充填率と透過損失の関係

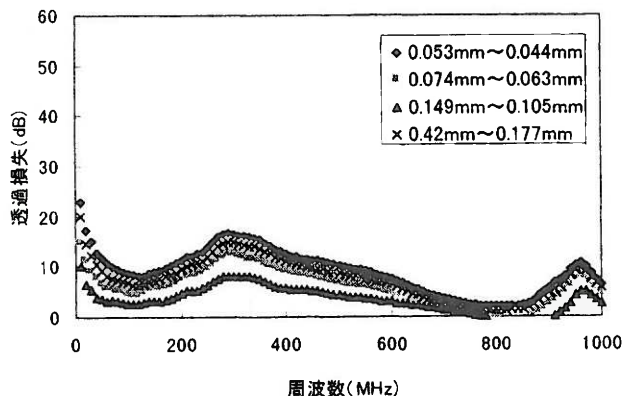


図10 竹炭/エポキシ系樹脂複合体における粒径と透過損失の関係

竹炭の充填率を高くした時の方が、充填率が低い場合よりもシールド効果は高かった。特に、充填率20%から25%の間で、シールド効果が飛躍的に変化した。25%以上の

充填率では、その差は小さかった。これは、充填率が20%以下では粒子間隔が広がっていたため粒子同士が接していなかったが、25%の充填で粒子同士が隣接したためであると考えられた。また25%以上の竹炭を充填しても、粒子間の隣接に大きな影響はないと考えられた。

また、粒径の違いによる電磁波シールド効果に顕著な傾向は見られなかった。

種類の異なる材料を用いたときの、シールド効果を示した(図11)。クロマツ炭およびグラファイトを用いたとき、シールド効果は高かった。クロマツ炭の体積固有抵抗値を今回測定していないが、竹炭やカシ炭と同じ程度であると推察された。また、それぞれの炭化物の結晶構造を調べたが、クロマツ炭において、特にグラファイトに近い結晶構造をとっていることはなかった。

これらのことから、他の材料に比べてクロマツ炭の透過損失が飛躍的に高かったのは、樹種の違いに起因すると言ふよりむしろ硬化の程度が原因であると考えられた。

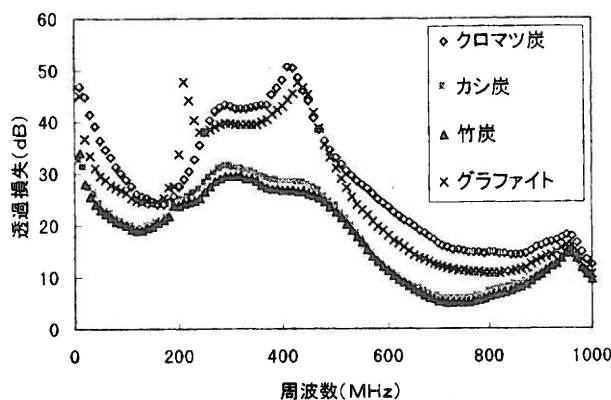


図11 種類の異なる炭化物によるエポキシ系樹脂複合体の透過損失

4. 結 言

竹炭の電気的物性及び電磁波シールド効果に関して検討を行った結果、以下のことが分かった。

- (1) 竹炭の体積固有抵抗値は、炭化温度により変化した。650℃以下の炭化温度では、その値は $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上示したが、750℃以上の温度で炭化すると $1 \Omega \cdot \text{cm}$ あるいはそれ以下に減少した。
- (2) 導電性は竹繊維の配向性と関係し、電流の流れる方向と竹繊維の配向が平行なとき、電流は流れやすかった。
- (3) 炭化温度が上がるにつれて炭素含有率は上昇し、特に1500℃以上の温度で炭化すると炭素含有率は99%程度に達した。またその時、グラファイトに近い結晶構造をとることが確認できた。
- (4) 950℃以上の温度で炭化したとき、竹炭の体積固有抵抗値と結晶性に明瞭な関係は認められなかった。

- (5) 導波管内法による測定の結果、4 GHzの透過率は炭化温度750℃の竹炭で大きく減少し、30dB以上の高いシールド効果を持つことが分かった。またその効果は、電磁波の吸収より反射が大きく関与していた。
- (6) 周波数35GHzで測定した結果、750℃以上の温度で炭化したとき、60dB以上の透過損失を持つことが分かった。
- (7) 650℃以下で炭化した竹炭では35GHz電磁波に対する異方性が認められたが、それ以上の温度で炭化した竹炭において電磁波に対しては、異方性を認めることは出来なかった。
- (8) ASTM近接電界シールド測定の結果、炭化温度の高い竹炭ほど、高い透過損失を示した。また充填率が20%と25%の間で透過損失は大きく変化した。粒径によって、透過損失に顕著な差は認められなかった。
- (9) 2500℃で炭化した竹、クロマツ及びカシの炭化物の結晶構造に顕著な違いは認められなかった。また、近接電界シールド測定の結果、いずれの炭化物も透過損失強度が高く、特にクロマツ炭においてはグラファイトと同程度あるいはそれ以上の透過損失強度を示した。
- (10) 竹炭が、電磁波シールド材へ活用可能であることが分かった。

謝 辞

本研究は、平成10年度研究交流推進事業派遣研究において工業技術院物質工学工業技術研究所にて実施した。指導して下さった同研究所複合材料部複合材料機能設計グループ 熊谷八百三グループ長及び同研究所複合材料部構造機能グループ ト部啓主任研究官に深く感謝します。