

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18688008
 研究課題名（和文） 細胞構造をマイクロリアクターとして利用した、木材熱分解ガスの気相成長炭素材料化
 研究課題名（英文） Deposition of vapor-grown cone-shaped graphitic whiskers in the cavities of wood cells ;functioning of wood cell as microreactor
 研究代表者
 齋藤 幸恵（SAITO YUKIE）
 東京大学・大学院農学生命科学研究科・准教授
 研究者番号 30301120

研究成果の概要：従来の木材炭化では蒸発してしまっていた熱分解ガスを利用し、炭化を気相で行うことで、これまででない高い構造規則性を持つ針状炭素物質「円錐黒鉛ウイスカ」を、木材から創り出した。気相炭化法では木材の細胞が原料となる炭素ガスの発生源、炭素ガスを蓄え過飽和状態にして析出させるための反応容器（ある種のマイクロリアクタ）として、二重の役割を担う。2500 °Cでの加熱過程で、細胞壁から発生する熱分解ガス中の炭素を原料として生成した、直径数 μm 、長さ数十 μm の炭素物質「円錐黒鉛ウイスカ」は、ベータ炭化ケイ素結晶が鑄型として、円錐形の炭素六角網面として高度な規則性を持って析出する。このユニークな構造規則に由来する、磁場配向性、複屈折性、ウイスカ表面のカーボンナノチューブを巻きつけたような構造(Nanoterminated surface structure; NTSS)が明らかとなった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2007年度	800,000	240,000	1,040,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	12,400,000	3,720,000	16,120,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：化学加工、カーボン材料

1. 研究開始当初の背景

国内外で、木質建築廃材・未利用材の資源化の手段として、炭化研究は多く行われている。しかし既往の炭化研究は、植物細胞壁そのものを固相のまま熱変成させるもので、本研究のような気相炭素化による例はない。気相炭素化は原料の構造履歴の影響を受けない

ため、基材の工夫次第で全く新しい規則構造を持つ炭素材料を創製できる可能性を秘めている。そこで、本研究では、木材を効率的に気相炭化するための知見を得ることをめざした。

これまでに申請者は、木材の黒鉛化処理の過程で、径数 μm 、長さ数10 μm のひげ状突起物「円錐黒鉛ウイスカ」が細胞内腔に気相成

長によって生成することを見だし、その構造は、Si化合物結晶を基材とすることで、炭素六角網面が円錐をなして堆積した構造であることを明らかにしてきた。この研究過程で、木材試験片の表面では円錐黒鉛ウイスカが生成しない、つまり細胞内腔で生成すること、また木材細胞壁の種類により、生成する円錐黒鉛ウイスカのサイズや大きさが変わることが見て取れた。これらの事実は、木材の持つ細胞構造が、円錐黒鉛ウイスカの生成に寄与することを示唆するように思われた。そこで、気相成長において、木材の細胞構造が、気相成長において果たす役割を明かにしたいと考え、当該研究に着手した。

2. 研究の目的

当該研究の位置づけは、新しい材料の創製へ応用していくために、この円錐黒鉛ウイスカに関する知見を基礎に、木材細胞内での気相成長炭素化を制御する因子について明らかにすることである。円錐黒鉛ウイスカは木材細胞内での気相成長炭素化の機構が作用した一例である。この機構を積極的に制御することで、ポラス構造を持つ材料に応用し、植物素材の炭化から従来にはない新奇な炭素材料の創製へと展開していける点に、この研究の特色がある。

さらに、細胞の空隙構造がマイクロアクタとして機能することに注目した。マイクロアクタを気相炭化に結び付けた研究は、他に例をみない。天然黒鉛の空隙に特異な構造規則性を持つ炭素が発見された報告があるものの、空隙構造がマイクロアクタとしての役割を果たすことは看過されている。当該研究は、木材細胞壁が気相成長炭素の原料ガスを提供するだけでなく、マイクロアクタとしても作用していることに着目し、その機構をも明かにすることを目的とした。

3. 研究の方法

数種の木材を 2700 までのさまざまな温度域で加熱し、熱分解ガスの気相成長炭素材料化で、細胞構造がどのように機能しているのかを明らかにすることを目指した。高温炉内、細胞内部という条件であり直接的なガス濃度の計測という手段が取れないため、ウイスカ作製条件やウイスカを生成させる種類の

細胞を変えて、生成したウイスカの構造、大きさ、量の違いがどのように異なるかを解析することで、木材の細胞構造が果たす役割について考察した。すなわち具体的には、昇温速度、保持時間、投入する SiC の量、内部の圧力雰囲気などを変えて、生成したウイスカーについて、走査電子顕微鏡像で撮影し形態、サイズ、発生密度の違いを測定し、1000 本程の統計を得た。また、同一試験片中に存在する異なる種類の細胞（針葉樹仮道管、広葉樹道管（孔圏内・外）、広葉樹木部繊維、放射組織柔細胞など）において、各細胞の内部表面積あたりのウイスカー発生率・発生量から、生成に寄与する条件を明らかにし、木材細胞のマイクロアクターとしての機能を考察した。

また、生成したウイスカについて、偏光顕微鏡観察、磁場配向評価、高分解能電子顕微鏡観察などを行い、炭素物質としての物性の解明をめざした。

4. 研究成果

実験結果から、異なる形状を持つ細胞の内腔でガスの濃度条件が異なり、それがウイスカの個々の体積、個数密度値、収率値を支配していることがわかった。スパイラル転位によるらせん成長で生成するウイスカの場合、細胞の種類により内部にできるウイスカ先端の形状が異なることが、この結果を支持していた。マイクロサイズの細胞が、熱分解ガスを溜め込んでウイスカ成長に必要な過飽和に至らしめる、反応容器としての役割を果たすことが示された。

また付随した応用展開として、原料に粉炭を用いたところ、容器としての細胞構造を破壊することは一見逆説的だが、細胞外部に露出したウイスカが得られた。粉炭由来のウイスカには従来法の 10 倍近いサイズのもの含まれてサイズのばらつきが大きく、粉炭貯留した原料ガスの濃度の不均一さが示された。つまり細胞構造はガス濃度を均一にする役割を持つ。粉炭由来のウイスカは、サイズが大きい、細胞壁に囲まれておらず露出している、点で、測定に有利であった。ウイスカを水中に分散させ、磁場を与えて光学顕微鏡観察したところ、磁場に垂直方向な配

向がみとめられた。また、ウイスカ偏光顕微鏡観察から、表面にウイスカ軸に垂直な方向の周期構造が見出された。電子顕微鏡観察と合わせ、ウイスカ表面の、カーボンナノチューブを巻きつけたような構造(Nanoterminated surface structure; NTSS)が明らかとなった。NTSS の溝を利用したガス吸着、エピタクシアル成長による表面修飾など、NTSS を利用した表面加工への展開の可能性が考えられる。

円錐黒鉛ウイスカは、そのユニークな構造規則性により、光の複屈折性、磁場配向性、炭素六角網平面が露出した活性の高い表面特性などを持ち、カーボンナノチューブの持つ性質と異なる特性を示すので、吸着材料・分子ふるい材、医療用の機能性材料、リチウムイオン電池・燃料電池などのエネルギーデバイス材料への応用、化学修飾による複合材料化など、非常に多様な展開の可能性が考えられる。加えて、当該研究の提案した新しい木材炭化コンセプトである「原料ガス供給源および反応容器としての、細胞壁の多義的利用による気相炭化法」は上述したものの以外にも広い応用可能性を持つものである。触媒や成長核種の工夫によりさらにこの方法を洗練し、より低温で様々な構造・特性を持つ新規材料の創造を可能にすることにより、木材に限らず、林産の科学技術から、広く細胞壁を有する植物バイオマス炭化への展開も期待できる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Yukie Saito, Takanori Arima, Features of vapor-grown cone-shaped graphitic whiskers deposited in the cavities of wood cells, *Carbon*, **45**, 248-255 (2007) 査読有

齋藤幸恵、有馬孝禮、木材粉炭の高温二次炭素化で生成した円錐黒鉛ウイスカとその光学および磁気特性、*材料*、57、356 - 361

(2008) 査読有

Kodai Kuwata, Yukie Saito, Satoshi Shida, Masamitsu Ohta, Intercalation of wood charcoal with sulfuric acid, *J. Wood Sci.*, **55**, 154-158 (2009) 査読有

[学会発表](計 10 件)

桑田広大、齋藤幸恵、信田 聡、太田正光、電気酸化による木炭への硫酸のインターカレーション、第 56 回日本木材学会大会(2006)

齋藤幸恵、山本篤志、信田 聡、太田正光、含有灰分がスギ樹皮の炭素化過程および炭素化物の特性に及ぼす影響、木質炭化学会第 5 回研究発表会(2007)

桑田広大、齋藤幸恵、信田聡、太田正光、スギ炭素化物への硫酸のインターカレーションと生成物の熱挙動、第 57 回日本木材学会大会(2007)

齋藤幸恵、山本篤志、信田 聡、太田正光、カルシウムがスギ樹皮の炭素化過程および炭素化物の特性に及ぼす影響、第 57 回日本木材学会大会(2007)

桑田広大、齋藤幸恵、信田 聡、太田正光、木材炭素化物からの硫酸をゲストとした層間化合物の合成、第 34 回炭素材料学会年会(2007)

齋藤幸恵、有馬孝禮、木材粉炭からの円錐黒鉛ウイスカ生成とその表面構造に由来する特性、第 58 回日本木材学会大会(2008)

桑田広大、齋藤幸恵、信田 聡、太田正光、木材炭素化物をホストとした硫酸の層間化合物の合成 残留化合物の FT-IR による硫酸挿入状態の解析、第 58 回日本木材学会大会(2008)

齋藤幸恵、木材細胞を微小容器とした気相炭素化による円錐黒鉛ウイスカーの生成とその特性、産総研コンソーシアム 持続性木質資源工業技術研究会第 10 回研究会「木質材料の広範な可能性」(2008)

Yukie Saito, Kodai Kuwata, Satoshi Shida, Masamitsu Ohta, Sulfuric acid intercalation of wood charcoals heat-treated at various temperatures, Carbon2008 (2008)

齋藤幸恵、佐藤雅俊、マイクロ波照射による木材の変成と炭化、第 59 回日本木材学会大会(2009)

〔図書〕(計 1 件)

齋藤幸恵、有馬孝禮、「ファイバー スーパーバイオメテックス～近未来の新技术創成」(本宮達也編)(2006)執筆分担

〔その他〕

・新聞掲載

「炭素材料 磁力で向き変更」

日経産業新聞、2007 年 7 月 23 日付

・受賞

「木材細胞を微小反応容器とした 気相炭化による新規炭素材料の創製に関する研究」、財団法人 林業科学技術振興所、平成 20 年林業科学技術振興賞(研究奨励賞)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

齋藤幸恵 (SAITO YUKIE)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・准教授

研究者番号：30301120