

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04525

研究課題名(和文)植物細胞壁を炭素源かつ反応場とした、新奇的な機作によるニューカーボンの創製

研究課題名(英文) Carbon material (cone-shaped graphitic whisker) generated in plant cell which works as microtube reactor

研究代表者

斎藤 幸恵 (Saito, Yukie)

東京大学・大学院農学生命科学研究科(農学部)・准教授

研究者番号：30301120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：木質バイオマスの植物細胞壁を炭素源かつ反応場とする方法により、特徴的な構造と性能を有する炭素材料(円錐黒鉛ウイスキー)を製造し、その分離精製技術を見出した。木質原料にSiを加え、不活性ガス中 >2000 で加熱することで、炭化過程で熱分解ガスに含まれるCが、再度細胞内腔に沈着されることで、元の木質の構造履歴に左右されない特徴ある高規則性の炭素構造として得られる。この円錐黒鉛ウイスキーの超分子らせん積層という特徴的な構造について電子顕微鏡を用いて原子レベルで解明した。また硫酸などを内部に取り込むインタカレーション特性、熱に応じて可逆的に伸縮するモバイル特性を持つことを見出し、機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Cone-shaped graphitic whiskers (CGW) are easily produced by carbonization of woody plants, via heat treatment at >2000 °C together with SiC, which works as nuclei for a stable growth of CGWs. Our crystallographic study with transmission microscopy characterized CGWs as super-helical cone stack of graphene. The intercalation behavior and contract-expand mobile behavior of CGW were revealed and the mechanisms were clarified. The density gradient centrifugation method was used to successfully separate CGWs from impurities. This can be further applied for sample preparations for measurements of their unrevealed unique properties. Plant-cell-mimic "microreactor" was synthesized with biopolymer and the generation mechanism of CGWs in plant cell cavity was discussed.

研究分野：植物材料科学

キーワード：木質バイオマス カーボン材料

1. 研究開始当初の背景

木質建築廃材・未利用材の資源化の手段として、国内外で多くの炭化研究が行われてきたが、構造規則性の高い炭素材料は木材から創れないのが常識であった。これは、木材の炭化が、植物細胞壁を固相で熱変成させるといふ、構造履歴の影響を受ける方法によっていたためであった。

そこで申請者は、これまで例のない木材の炭化に着手し、高い構造規則性を持つ炭素材料「円錐黒鉛ウイスカ」(Cone-shaped graphitic whisker)を創製した(図1)。これは径数 μm 、長さ数10 - 100 μm のひげ状突起物で、SiC結晶を鑄型に成長する。炭素六角網面が円錐をなして堆積した構造規則性のために、磁場配向性、複屈折性、表面活性などのユニークな特性が発現される(斎藤、有馬、材料、2008)。天然物から構造規則性の高い炭素物質が創製されたことは、社会的にも注目され新聞取材を受けた(日刊工業新聞2005、日経産業新聞2007)。

その後の検討により、「円錐黒鉛ウイスカ」は、グラフェンが旋回円すい状に堆積した、超炭素分子であることが示唆された。旋回円すい構造を持つ炭素フィラメントについては、特徴ある構造規則性による未知なる化学・電気物性の発現が期待され予測される。一例として、旋回円すいフィラメントの酸化処理により、電子線/熱にตอบสนองして可逆に伸縮することを見出した。モバイル特性を持つ炭素物質の例はかつてなく、国内・国外で初の炭素から成るインテリジェント材料の発見といえる。しかしながら、応募者の報文を含めても最近半世紀間に国内・国外で十数報程度しか関連論文がなく一定の呼称もない。

2. 研究の目的

円錐ウイスカに関して、特異な構造に起因する未知の物性が予見されるのにも関わらず、応用はおろか基礎物性の研究がこれまで殆ど進んでいない背景として、次のことが考えられる。

(1)従来の炭素材料製造と異なる特殊な反応場条件を要する。

(2)CGWの生成には核、および炭素源を兼ねる足場(木質から製造する場合、それぞれSiC結晶、炭化細胞壁)を必要するため、生成物中には必然的に不定形炭化物が残存する。

(1)に関して、円錐黒鉛ウイスカは、木材を原料として用いた場合に容易に得られることが判っている。原因として、木質細胞が数 μm 程度の細胞壁で仕切られた空間をなし、炭化時に発生する熱分解ガスを留めて、結晶性炭素が化学的気相成長する反応場(マイクロリアクター)として機能しているためと考えられている。このマイクロリアクター機構

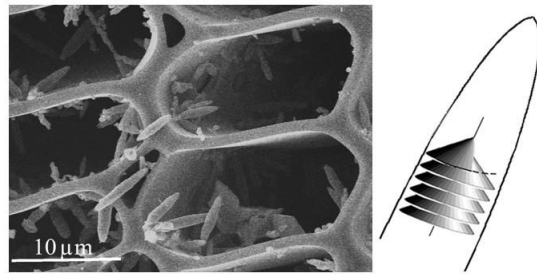


図1 スギ細胞内腔で生成した円錐黒鉛ウイスカと構造模式図

仮説について検討するため、細胞の形態や、核となるSi含有量がことなるいくつかの種類の植物を出発物質とした実験のほか、モデルとして孔径や膜厚を人為的にコントロールできる可能性のある氷晶成長モノリス構造体を用いた実験を実施することとした。

(2)に関して、密度勾配遠心分離法を用いた非破壊的方法によって、木質を足場に生成して非晶木炭残渣を不純物として含む試料から、円錐黒鉛ウイスカを分離精製することを試みた。もし効率的な分離精製の方法が見出されれば、吸着や電気化学解析など顕微レベルで対応できない多量の試料を要する測定を要する円錐黒鉛ウイスカの基礎物性に関して、解明が一気に進むと考えられる。

また(1)(2)と並行して、(3)ウイスカインターカレーションに関する研究を実施した。黒鉛のインターカラントとして知られている数種の物質を、ウイスカを構成する旋回円すい層間に挿入することで、構造特性の解明に加えて、モバイル機構について明らかにできる可能性があると考えた。

これらの課題を通して、植物バイオマス発のニューカーボンの応用展開へ繋がる知見を得ることを目指した。

3. 研究の方法

炭素源として種々の木質材料を用意してSiCを添加し、不活性ガス雰囲気中2000以上に加熱して炭化することで、細胞壁内部に円錐黒鉛ウイスカを生成させた。電子顕微鏡による形態観察・電子回折を主として解析を行った。

4. 研究成果

(1)種々のマイクロリアクターによるウイスカ成長機構の解明

イネ科植物など異なる植物種を利用したところ、ウイスカの形状に大きな変化が見られた。このことにより、核となる粒子のサイズが大きく寄与していることが判った。特に、サブマイクロ径のウイスカの安定的な合成が初めて可能となったことは意義深い。また、一連の観察を通して、これまで明らかでなかった成長点について、成長方向側(upgrowth)であることが判明した(学会発表)。

また、モノリス構造体の調製を試み、さらに、モノリス構造体をマイクロリアクターと

した円錐黒鉛ウイスカの製造を試みた。キトサン溶液によるモノリス構造体の調製に成功した。調製時の凍結速度によってモノリス孔径が変化し、用いた溶液の濃度によって隔壁の膜厚が変化することが確認された。キトサンモノリス構造体は不融化せずに直接炭化しても形状を維持していた。キトサンモノリス炭化物に Si を添加して 2450 で加熱処理したところ、木材を原料とした場合と同様、円錐黒鉛ウイスカが形成された。キトサンモノリスの形状特性と、得られる円錐黒鉛ウイスカの収率や形状の相関について解析を進めている(学会発表)。

(2) 円錐黒鉛ウイスカの分離精製

分離に適切な溶媒密度帯を設定するため、予め電子回折法と溶媒浮沈法の2法で密度値を予測し、密度値よりも軽い溶媒層と重い溶媒層との中間にトラップされる円錐黒鉛ウイスカを抽出する方法を試みた:

ウイスカ単体の電子回折により炭素六角網平面の積層面間隔と面内結合長とを測定し、構造モデルをもとに平均密度値を算出した(電子回折法密度)。一方、密度が既知の数種の溶媒中に試料を投入し、浮沈から密度概値を推定した(浮沈法密度)。密度推定値に基づいて上下2層からなる溶媒層を数組作製して密度勾配遠心法に供した。密度勾配遠心で形成された中間層画分から試料を採取し、走査電子顕微鏡(SEM)の観察視野から2次元投影面積を得て、視野内の全試料に対する円錐黒鉛ウイスカ比率値を算出した。

電子回折法密度値と浮沈法密度値とは差が生じ、円錐黒鉛ウイスカ表面の構造乱れ等に起因すると思われる浮力が生じた。浮沈法密度値に合わせた溶媒カクテルを密度勾配遠心法に供したところ、中間層の試料中のウイスカ比率が40.3%となった。原初の円錐黒鉛ウイスカ含有木炭試料のウイスカ比率が6%であるのに比べて明らかに高い値となり、この方法が円錐黒鉛ウイスカの分離精製に有効であることが示された(学会発表)。

(3) 円錐黒鉛ウイスカのインターカレーション挙動

高分解能 TEM 観察でフィラメント状炭素の積層した炭素六角網平面を直接的に観察すると、周期的に強い反射縞が現れる。縞周期 p と円錐頂角 θ の実測値が、円錐らせん構造に関する幾何学的関係を近似的に満たすことから、この縞周期がらせん構造の周期そのものに相当することを示した。これは、円錐黒鉛ウイスカが、連続した1枚の炭素六角網面が、数万回の円錐らせんを描いて数 μm に堆積した超分子構造を形成していることを、結晶学的に示したことになり、「らせん積層構造」の実験的証明といえる(雑誌論文)。

こうした層間が連続した「らせん積層構造」では、インターカレーションしても層が離れることなく、つるまきばね状に可逆に伸縮する過程が予測される。黒鉛の硫酸層間化合物では急激に加熱すると層間が100~300倍にも膨張する現象が知られる。これを円錐黒鉛炭素に適用した硫酸層間化合物、さらには松本里香博士の協力により鉄、モリブデン、アルミニウムをインターカレートさせた層間化合物を作製し、高分解能電子顕微鏡により膨張挙動を観察した。黒鉛の場合、隣合う層面は比較的弱い分子間力で積層しているのみで各層は結合しておらず、膨張を経ると剥離が進み、分離していく。これに対して円錐黒鉛ウイスカでは、層間が連続しているため、円錐片に分離してしまうことなく可逆に伸縮する現象が観測された。「らせん積層構造」の実験的証明のひとつとして、フィラメント状炭素の膨張挙動について明らかにした。可逆なモバイル挙動を応用展開に繋げるための研究を進めている(学会発表)。

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1件)

Yukie Saito, Daisuke Nishio-Hamane, Helical superstructure of continuum graphene cone uncovered by TEM analysis of herringbone-striped pattern in graphitic whiskers, *J. Crystal Growth*, **451**, 27-32, 2016
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.06.037

査読有

[学会発表](計13件)

阿部拓馬、齋藤幸恵、岩田忠久、Myrtha Karina、酸化性雰囲気での半炭化による植物材料の熱変成過程と表面性状—サトウヤシ葉鞘繊維と初殻との比較、第13回木質炭化学大会、旭川地場産業振興センター、旭川、2015年6月5日

Yukie Saito, Daisuke Hamane, Highly Ordered Helical Turbostratic Carbon of Screw-Stacked Cone and its Intercalation Behavior, Carbon2015, ドレスデン、ドイツ、2015年7月14日
査読有、口頭

若林久人、齋藤幸恵、吉川正晃、藤本宏之、前処理の異なる木質原料の炭素質化と硫酸インターカレーション、第42回炭素材料学会、関西大学、吹田、2015年12月2日

齋藤幸恵、藤本宏之、吉川正晃、原料植物の解剖学的組織構造・ケイ素沈着様態がせん回円錐炭素の形成に及ぼす影響、第42回炭素材料学会、関西大学、吹田、2015年12月4日

Yukie Saito, Masaaki Yoshikawa, Hiroyuki Fujimoto Growth mechanism of helically stacked cone structure of graphene ribbon, Carbon2016,

ペンシルバニア、アメリカ 2016 年 7 月 13 日
審査有（口頭）

Yukie Saito, Rika Matsumoto, Daisuke Hamane,
Intercalation behavior of helically stacked cone
structure of graphene ribbon, Carbon2016, アメ
リカ 2016 年 7 月 11 日

齋藤幸恵、吉川正晃、藤本宏之、イネ科ケ
イ酸体を核とした円錐黒鉛ウイスカー形成、
第 67 回日本木材学会大会、九州大学、博多
2017 年 3 月 17 日

後藤優子、齋藤幸恵、木材粉炭を原料とし
て製造した円錐黒鉛ウイスカーの密度勾配遠
心法による分離精製、第 67 回日本木材学会大
会、九州大学、博多、2017 年、3 月 17 日

齋藤幸恵、若林久人、浜根大輔、木材細胞
壁のナノ複合構造が木炭性状に及ぼす影響、
第 15 回木質炭化学会、九州大学、福岡、2017
年 6 月 1 日

Yuko Goto, Yukie Saito, Separation of
cone-shaped graphitic whiskers by density
gradient centrifugation, Carbon2017、メルボルン
オーストラリア、2017 年 7 月 28 日
査読有（口頭）

Yukie Saito, Valeriy Luchnikov, Production of
graphitic-whisker in scrolled natural polymer film
as "microreactor", Carbon2017、メルボルン、オ
ーストラリア、2017 年 7 月 27 日

Valeriy Luchnikov, Yukie Saito, Camelia
Ghimbeu, Joule heated hollow-cored carbon
microtube reactor, Carbon2017、メルボルン、オ
ーストラリア、2017 年 7 月 27 日

山田肇、齋藤継之、齋藤幸恵、キトサンモ
ノリス構造体による円錐黒鉛ウイスカーの製造、
第 68 回日本木材学会大会、京都、2018 年 3
月 14 日

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

(2)研究分担者

齋藤 継之 (SAITO, Tsuguyuki)
東京大学・大学院農学生命科学研究科・准
教授
研究者番号：90533993

(3)連携研究者

浜根 大輔 (HAMANE, Daisuke)
東京大学・物性研究所・特任専門職員
研究者番号：20579073

(4)研究協力者

松本 里香 (MATSUMOTO, Rika)
東京工芸大学・工学部・教授
山田 肇 (YAMADA, Hajime)