

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14766

研究課題名（和文）シリカの作用で木質細胞内腔に成長する炭素物質の、旋回らせん構造を利用した機能化

研究課題名（英文）Functionalization of helical structure of cone-shaped graphitic whisker from wood cell cavity

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） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：シリカ含有木材を炭化すると、フィラメント状の炭素物質が、細胞の内腔に成長する。この炭素フィラメントの成長には、植物バイオマスの細胞構造が原料・反応場となり再現性よい製造を可能とする。フィラメントについて、グラフェンが旋回円すい状に堆積した炭素超分子であることを結晶学的解析から明らかにした。さらに細胞内腔を反応容器とした電気化学的処理等により、このフィラメントに温度/電子線に反応した可逆伸縮動をさせ、数種のインターカランットの比較このモバイル機構を解明した。

研究成果の概要（英文）：Cone-shaped graphitic whisker (CGW) is a kind of supermolecular carbon structure, consisting of single graphene layer helically stacked in a highly ordered screwed-conical manner. We revealed that CGW can generate intercalation compound (IC) with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the residual compound showed expand-contract behavior reversibly responding to heat/electron irradiation. The direct TEM of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CGW IC, which was carried out by cryo technique with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ice protecting under observation conditions of strong electron irradiation and vacuum, showed the smoothly curved axis and exposed edge on the surface. Several types of intercalants were achieved and the mechanism of its reversible mobility was investigated.

研究分野：木質科学

キーワード：木質バイオマス カーボン材料 グラフェン

### 1. 研究開始当初の背景

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てきた。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16報程度しか関連論文がなく一定の呼称もない。おそらく従来は安定的・効率的な製造法が難しかったためと考えられる。応募者は最近、旋回円すいフィラメントの酸化処理(図1)により、電子線/熱に応答して可逆に伸縮する(図2)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。

モバイルフィラメントの前駆体である旋回円すいフィラメントは、シリカを前駆体とする種結晶により成長し、広い足場面積を必要とするが、木材の細胞構造が適したマイクロ反応容器として働いて、効率よく形成されることを、応募者は突きとめた(Y Saito, T Arima, Carbon 45 248 2007)。発達した炭素網面を持つ炭素材料では一般に、規則正しい分子挿入による層間化合物の形成、面間やエッジへの吸着、網面の重なり角に依存した導電体/半導体的性質の発現等、様々な興味深い特性が見られる。径数  $\mu\text{m}$  の高規則性の炭素超分子であるこのフィラメントでは、加えてさらに、網面形態と電子雲の重なりの特徴から、未知の化学的・電気的性質が期待できる。このフィラメントは、木材を用いて物性試験に足る十分な量が製造可能であるため、着想に至った。

### 2. 研究の目的

シリカ含有木材を炭化すると、フィラメント状の炭素物質が、細胞の内腔に成長する。このフィラメントは、グラフェンが旋回円すい状に堆積した、炭素超分子である。この炭素フィラメントの成長には従来の炭素材料製造と異なる特殊な反応場条件を要したため、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。木質細胞が、原料・反応場としてこの炭素フィラメント成長に適し、再現性よく製造できることをつきとめた。さらに細胞内腔を反応容器とした電気化学的加工を加えることで、このフィラメントに温度/電子線に反応した可逆伸縮動をさせることに成功した。本研究ではこのモバイル機構を解明し、吸着・電気化学特性を明らかにすることで、分子篩・逐電・電池電極等、植物バイオマス発のインテリジェント素材の設計をめざす。

### 3. 研究の方法

試料作製は、旋回円すい炭素フィラメントの

作製、電気酸化による硫酸層間挿入、膨張化によるモバイルフィラメント生成の三段階から成る。電子顕微鏡による形態観察・電子回折を主として特性発現の機作について解析を行った。

### 4. 研究成果

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(図3)ことに着目した。縞周期  $p$  と円錐頂角  $\theta$  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。この結果はただ1枚の炭素六角網面が、数万回の円錐らせんを描くことで数  $\mu\text{m}$  に伸長した超分子構造を形成していることを意味する。らせん積層構造の実験的な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。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が、フィラメント状炭素の硫酸層間化合物、さらには鉄、モリブデン、アルミニウムをインターカレートさせた場合においても膨張挙動が観察された。黒鉛の場合では隣合う層間は比較的弱い分子間力で積層しているのみで別個に独立しているため、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キー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見られた。

旋回円すいフィラメントは構造上、巻き角度により電子雲状態が可変であることから、未知なる化学的・電気物性の発現が推論される。しかしその生成機構から旋回円錐フィラメントの製造には不純物の生成が不可避で、顕微的な実験手法が可能な特性についてしか解明し得なかった。現在、吸着や電気化学的特性の解析を企図して、精製・量産へ向けた研究を進めている。特性を明らかにすることで、植物バイオマス発の新規機能性材料への展開が期待される。

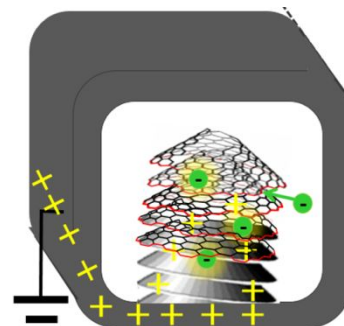


図1 炭化細胞壁を通じた電気酸化による、硫酸の炭素網面層間挿入

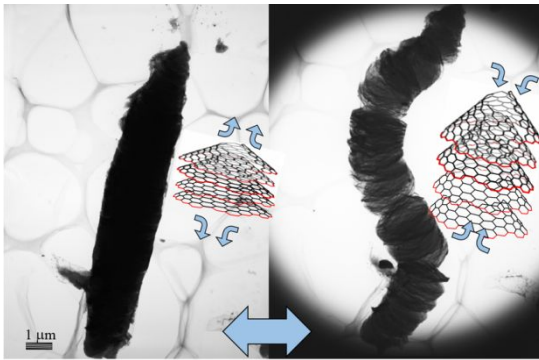


図2 電子密度に応答した巡回円すいの可逆な伸縮

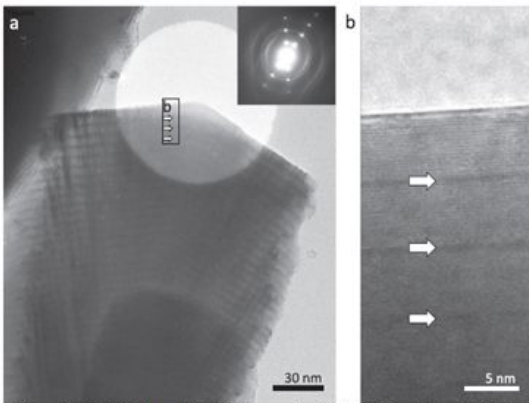


図3 高分解能TEM観察でフィラメント状炭素に現れる周期的な反射縞 (*J. Crystal Growth*, 451, 27-32, 2016)

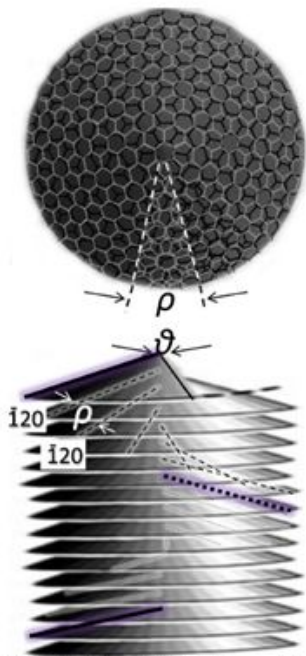


図4 縞周期 $\rho$ と円錐頂角 $\theta$ の幾何学的関係  

$$\rho = 2\pi / \rho = (1 - \sin(\theta/2))^{-1}$$
 による縞模様発現の模式図

## 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10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籾殻との比較、第13回木質炭化学会大会、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オンカーレーション、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

Y

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, Carbon17,メルボルン オーストラリア、2017年7月予定

査読有(口頭)

## 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)連携研究者

山下 里恵 (YAMASHITA, Rie)  
静岡県工業技術研究所・上席研究員  
研究者番号：80505636

菊池 圭祐 (KIKUCHI, Keisuke)  
静岡県工業技術研究所・上席研究員  
研究者番号：90517369

### (3)研究協力者

浜根 大輔 (HAMANE, Daisuke)  
松本 里香 (MATSUMOTO, Rika)