

平成22年 5月 26日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号： 19760464
 研究課題名 (和文) セルロース-ヨウ素複合化による高次構造制御した炭素体の調製
 研究課題名 (英文) Development of carbon materials with highly-controlled morphology from cellulose-iodine compounds.
 研究代表者
 宮嶋 尚哉 (MIYAJIMA NAOYA)
 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・助教
 研究者番号：20345698

研究成果の概要 (和文)：

ヨウ素が有機物の高分子化を促進させる効果 (不融化) に着目し、それをセルロース系原料の炭素化に適用することによって、バイオマス資源から高度に高次構造制御した機能性炭素材料の調製を試みた。その結果、デンプンやナタデココ等の原料から、高炭素化収率で炭素フィルムや炭素ナノファイバーが調製可能となった。また、ヨウ素処理によって付加的な賦活処理を施すことなく、セルロース系原料からミクロ孔表面積が $700\text{m}^2/\text{g}$ 程度の多孔体 (活性炭) が合成できた。

研究成果の概要 (英文)：

Iodine treatment improves thermal stability of organic compounds. This improvement was applied to mold new carbon products derived from cellulose as raw biomass in order to highly control their morphology. As a result, a carbon film and a carbon nanofiber could be synthesized from starch and nate de coco by the iodine stabilization. Microporous carbon products, ca. $700\text{m}^2/\text{g}$, could be also prepared through the iodine stabilization of cellulose.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	0	1,600,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	480,000	3,680,000

研究分野：炭素材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：セルロース, ヨウ素, 炭素化

1. 研究開始当初の背景

セルロースは地球上で最も多量に生産されている再生可能なバイオマス資源であ

り、近年の環境湯及びエネルギー問題の背景から、化石資源の代替素材として有望視されている。人工的な再生・成形処理をすることで、

繊維状やフィルム状に変換でき、種々の改質処理により、結晶化度や分子の配向性を高度に制御した構造を付与することも可能となってきた。また、固定化炭素分が比較的多いため、貴重な炭素体原料として広く用いられており、木質系バイオマスから活性炭が数多く生産されている。セルロース系材料は上述したように物理的・化学的な改質が容易であることから、多機能性を賦与した炭素材料を誘導できる極めて有望な出発原料であると捉えることができる。

一方、これまで、著者は有機物の熱分解反応を制御し、新規な炭素材料を誘導することを集中的に行ってきた。特に、ヨウ素を用いた有機物原料とある種の錯体を形成させることで、原料の高分子化を著しく促進させ、高炭素化収率かつ高度に形態制御させた炭素体を得ることを明らかにしている。

2. 研究の目的

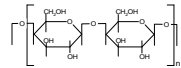
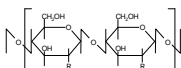
ヨウ素が有機物の高分子化を促進させる効果に着目し、それを改質セルロースに適用することによって、高度に高次構造を制御した機能性炭素材料の創出を目的とした。具体的には以下の検討を行った。

- (1) ヨウ素不融化によるセルロース系原料の賦形化（高次構造制御）の検討
- (2) ヨウ素不融化処理による炭素体の機能化
- (3) セルロース系原料におけるヨウ素不融化機構の解明
- (4) ガス分離特性、キャパシタ特性等の実用化の検討

3. 研究の方法

種々の改質を行ったセルロース系原料（表1）を、ヨウ素と同一容器内で減圧密閉し、各所定温度のヨウ素蒸気と1~72時間接触させることでヨウ素処理を行った。これらを、窒素雰囲気下、昇温速度 10 °C / min で所定温度まで加熱後1時間保持して炭素化し、炭素化収率及び炭素化前後の形状の変化を検討した。各試料の表面及び細孔特性は、窒素吸着測定 (-196 °C) により評価した。また、XRD, IR, ラマン, TG-MS 等の分析手段を用いてヨウ素の不融化反応の解明を試みた。

表1 用いたセルロース系原料

試料	分子構造
グルコース	
シクロデキストリン	
デンプン	
セルロース (ナタデココ)	
キチン	
キトサン	
メチルセルロース	
酢酸セルロース	R: -OH, -NHCOCH ₃ , -NH ₂ , -OCH ₃ , -OCOCH ₃ 等

4. 研究成果

研究目的の各項目に対して以下の知見が得られた。



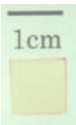

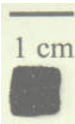

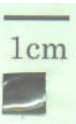

- (1) グルコース環を有するセルロース系原料に関しては、ヨウ素不融化によって炭素化収率が飛躍的に増加し、炭素化前の形状が格段に保持された（表2）。これにより、デンプンやナタデココ等の原料から、高炭素化収率で炭素フィルムや炭素ナノファイバーが調製可能となった（表3, 図1）。

表2 炭素化収率の変化

試料	800°C における炭素化収率 / wt%	
	ヨウ素処理無	
	ヨウ素処理無	ヨウ素処理有
グルコース	17	33
シクロデキストリン	16	35
デンプン	12	35
セルロース	15	39
キチン	21	35
キトサン	31	33
メチルセルロース	12	30
酢酸セルロース	12	16

キトサン、酢酸セルロースを除き、炭素化前にヨウ素処理を行うことにより、炭素化収率が約2倍に増加した。

表3 ヨウ素処理した各フィルムの形状変化

ヨウ素処理	デンプン		キトサン	
	無	有	無	有
炭素化前				
炭素化後				

デンプンから調製した炭素体は、ヨウ素処理を行うことで、格段にフィルム形状を維持することが判明した。一方、キトサンではヨウ素処理をすることでかえって炭素化後の形態保持が困難となり、フィルム内部からヨウ素ガス等の放出によってフィルム形状が崩壊した。

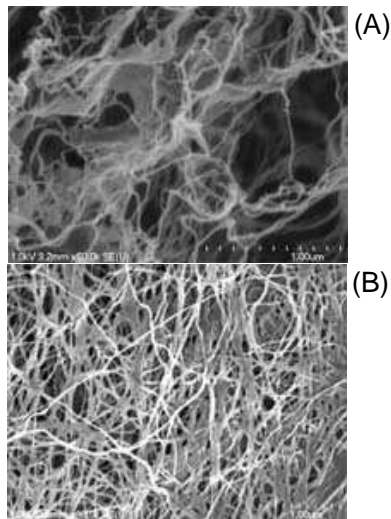


図 1 ナタデココから調製した炭素体のSEM写真。(A)ヨウ素処理なし、(B)ヨウ素処理あり。(炭素化前にヨウ素処理を施すことにより、繊維同士の融着が抑制され、繊維形態を遥かに保持した炭素体を得られた。)

- (2) ヨウ素不融化处理により、付加的な賦活処理を施すことなく、セルロース原料からマイクロ細孔面積 $700\text{m}^2/\text{g}$ 程度の活性炭が創出できることが明らかとなった。但し、原料の分子構造に N 原子を含むものは、ヨウ素処理によってかえって非多孔性の炭素体に転換された (表 4)。

表 4 800°C 炭素体の比表面積

試料	比表面積 / (m^2/g)	
	ヨウ素処理無	ヨウ素処理有
グルコース	290	740
シクロデキストリン	< 1	750
デンプン	540	770
セルロース	350	670
キチン	240	< 1
キトサン	< 1	< 1
メチルセルロース	< 1	670
酢酸セルロース	< 1	50

- (3) ヨウ素不融化による炭素化収率の増加は、ヨウ素とセルロース系原料との間で、ある種の錯体形成が関与していることが推察された (図 2)。また、ヨウ素不融化に伴うマイクロ孔発

達は、ヨウ素不融化处理時 ($\sim 120^\circ\text{C}$) ではなく、 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ の炭素化温度領域で引き起こっており、炭素化過程における炭素微結晶子の再配列によって形成される空隙がその細孔を担っていることが示唆された (図 3)。

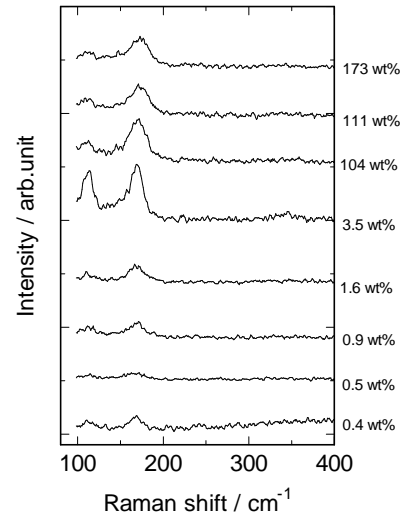


図 2 デンプンのラマンスペクトル。(グラフ欄外の数字はヨウ素導入量を示す。ヨウ素導入量が増加するにつれ、 $100\sim 200\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが見られるようになる。一般に、 110cm^{-1} 付近が I_3 、 165cm^{-1} 付近が I_5 に起因するシグナルピークである。つまり、イオン状態のヨウ素が、デンプン内に存在していることを意味する。)

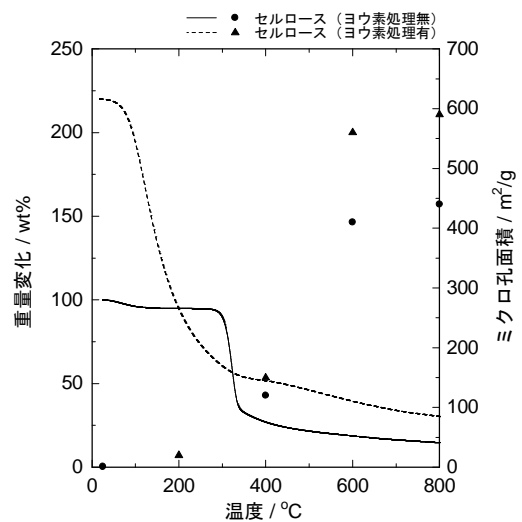


図 3 セルロースの熱挙動変化と比表面積変化との関係。ヨウ素処理では、ヨウ素導入量を考慮し、セルロースが $100\text{wt}\%$ となるように縦軸を規格化している。(ヨウ素処理の有無に関わらず、約 400°C までに熱分解に伴う

著しい重量減少がほぼ完結している。一般的にはガス放出に伴い細孔発達が見られるが、本研究の場合、600°C 付近の熱重量変化が緩やかな温度域で、表面積が大きく増加していることが分かる。またその増加傾向は、ヨウ素処理をした場合、より顕著となる。）

(4) 得られた炭素体は、ある特定のガス分離機能を有していることは予想させるが、機械的特性が低く（脆性的）、正確な測定が行えていない。また、全体的に電気伝導率が低いため、キャパシタ特性は同表面積の活性炭に比べ低い値を示した（図 4）。

(5) その他の得られた知見として、キトサンへの化学修飾として、Ca や Cu 等の異元素を導入した炭素フィルムの調製を試みた。またデンプンとキトサンとの複合化により、マイクロ孔容量を調製した炭素フィルムの作製を試みた。これらの結果では、フィルムの形態制御という点では課題が残ったが、目的の金属塩分散炭素体が調製でき、また比表面積も制御できた。

以上を総括して、分子構造が既知な種々のセルロース原料を用いて、ヨウ素不融化の効果を体系的に調べることにより、(2) や (3) の知見が得られたことは大きい。また当初計画にはなかったが、微生物由来のセルロース（ナタデココ）から簡便に炭素ナノファイバーが得られたことは、今後、チューブ状炭素の作製にも期待ができる。

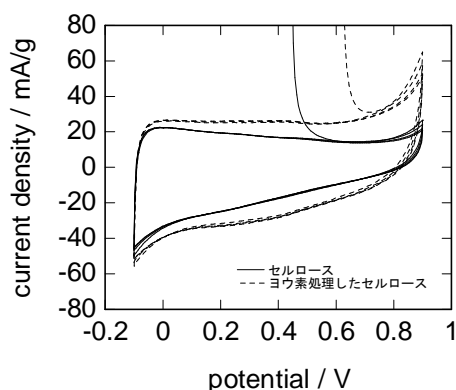


図 4 セルロース炭素体のサイクリックボルタモグラム。（ヨウ素処理により比表面積が増加したことで、キャパシタンスが僅かではあるが増加した。）

今後の研究の展望（推進方策）として、

- ① 機械的特性や電気特性の向上のための、処理条件や材料設計を確立する。
 - ② 投稿論文及び研究報告数を増加。研究内容を周知させ、他機関や関連企業との共同研究やシーズ事業に展開する。
 - ③ ヨウ素以外のハロゲンとの反応性を検討し、研究の裾野を広げるとともに基盤研究に展開する。
 - ④ セルロース源を含む間伐材やゴミ資源等にもヨウ素不融化を行い、それらから実用的な活性炭が調製可能かどうかを検討する。
- 等が挙げられる。

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 1 件）

- ① Naoya Miyajima, Naoto Ishikawa, Hideto Sakane, Osamu Tanaike, Hiroaki Hatori, Takashi Akatsu, Eiichi Yasuda, Effect of iodine treatment on morphological control in carbonization of polysaccharides, *Thermochimica Acta*, 498, 33-38, (2010), 査読有

〔学会発表〕（計 13 件）

- ① 幸脇悠人（宮嶋尚哉）、シクロデキストリンの炭素化に及ぼすヨウ素処理の影響、第 36 回炭素材料学会年会、2009 年 12 月 1 日、仙台市戦災復興記念館。
- ② 宮嶋尚哉、糖類から誘導した炭素体の細孔特性に及ぼすヨウ素処理の影響、日本学術振興会炭素材料学会第 117 委員会第 292 回委員会、2009 年 11 月 19 日、産業技術総合研究所 臨海副都心センター。
- ③ 宮嶋尚哉、ヨウ素処理によるバクテリアセルロース炭素体の形態制御、第 12 回ヨウ素学会シンポジウム、2009 年 10 月 29 日、明星大学。
- ④ 宮嶋尚哉、多糖類の炭素化過程におけるヨウ素処理の効果—細孔特製に及ぼす影響—、第 10 回エコカーボン研究会、2009 年 10 月 2 日、明星大学。
- ⑤ 宮嶋尚哉、グルコース誘導体の炭素化特性とヨウ素不融化の効果、第 35 回炭素材料学会年会、2008 年 12 月 4 日、筑波大学。
- ⑥ 宮嶋尚哉、セルロース系高分子の炭素化特性に及ぼすヨウ素不融化の影響、無期マテリアル学会第 117 回学術研究会、2008 年 11 月 14 日、沖縄県立博物館美術館。
- ⑦ Naoya Miyajima, Carbonization and structure properties of film-typed products obtained from cellulose

polymers , 2008 International Conference on Carbon (Carbon'08), 2008年7月24日,メトロポリタン長野.

- ⑧ 宮嶋尚哉, セルロース系有機物の炭素化に及ぼすヨウ素処理の影響, 日本学術振興会炭素材料学会第117委員会第285回委員会, 2008年4月18日, 東京工業大学.
- ⑨ 宮嶋尚哉, セルロース系高分子の新たな利用方法ー炭素化による新機能発現ー, 第9回エコカーボン研究会 第43回炭化物利用研究会合同研究会, 2008年2月5日, 山梨大学.
- ⑩ 石川直人 (宮嶋尚哉), セルロース系高分子からの炭素フィルムの作製とその構造特性, 第34回炭素材料学会年会, 2007年11月28日, ビーコンプラザ別府市国際会議場.
- ⑪ 宮嶋尚哉, ヨウ素を用いたセルロース系高分子からのフィルム状炭素体の作製, 第10回ヨウ素学会シンポジウム, 2007年11月16日, 千葉大学.

[その他]

<http://www.ab11.yamanashi.ac.jp/ABA/No3/sub2.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮嶋 尚哉 (1名)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・助教

研究者番号: 20345698