

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月 1日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21580202

研究課題名（和文） 木材の細胞構造を微小反応装置として機能させる、カーボン材料創製と機能化

研究課題名（英文） Carbonization of wood via the cell cavity functioning as a micro reactor

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（和文）：木材は数 μ m径の細管から成る細胞構造を持つ。反応場をマイクロサイズにすると、化学反応そのものに本質的な影響を与え、マクロで実現しない反応でも効率よく展開されることが知られている。本研究では、木材の天然の細胞構造を微小反応装置として機能させることで、木材自身が熱分解して放出する微量なガスを原料とした気相成長により、円錐黒鉛ウイスカを作製し、さらに炭化後も保持される木材由来の細胞構造を、微小反応装置として再度活用して機能材料化に用いた。これにより、円錐黒鉛ウイスカの硫酸インターカレーション、膨張化など、木材細胞骨格を利用した新しい加工可能性を拓いた。

研究成果の概要（英文）：The conical graphitic whisker (CGW) is spindle-shaped carbon consisted of highly ordered turbostratic carbon with helicon-conically distorted stacked hexagonal carbon layers which is produced by vapor phase carbonization with a α -SiC crystal serving as a seed. CGW could be derived from pyrolysis gas of wood and grown inside the wood cavity. In this study CGW was intercalated with H_2SO_4 and expanded, without separating from the wood cavity functioning as a scaffold. This indicated that intercalation occurred by supply of electric charge via the cell wall char which enveloped the CGW s. This study suggested the new possibility of inventing functional materials by using cell structure of wood.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

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

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、気相による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」を創製した (Saito, Arima, *J. Wood Sci.* 2002および2004)。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)。

一方、円錐黒鉛ウイスカの生成機構を探求していくうち、木材の細胞構造が大きな役割を果たすことに気づいた。①細胞壁の一部が熱分解ガスに変換して原料となるガスが供給される。さらに②発生した熱分解ガスは、マイクロサイズの空間 (細胞内腔) に貯め込まれるからこそ、原料ガス濃度が容易に上昇して、過飽和状態に至りウイスカとしての固相沈着が達成される。③細胞内腔では、容壁表面積が大きいいため、ウイスカ鑄型となるSiC結晶が広い着床面積を与えられて、ウイスカ生成の空間効率が上がる。このように、細胞構造が多義的な役割を果たすことによって、細胞壁のみから提供される原料炭素ガスは微量であっても、小さい空間で効率よく用いられるために、気相成長炭素の形成が実現し得たことが明らかとなった (Saito, Arima, *Carbon*, 2007)。以上の経緯から、木材の細胞構造を微小反応装置として用いるという着想に至った。

2. 研究の目的

当該研究では上記研究成果をさらに発展させて、炭素物質の創製ばかりでなく、生成した炭素化物の機能材料化にも、木材細胞構造を利用する。それにより、植物原料からの炭素材料創製に新しい加工・応用法を提案する。

3. 研究の方法

スギ、カシ、タケ、メラルーカなど木質に炭化ケイ素を鑄型結晶として加えて2500°C、Arガス雰囲気下で処理し、気相成長によりまず原料となる円錐黒鉛ウイスカを生成させた。硫酸インターカレーションでは、電気酸化による方法に、はじめてブロック状の細胞形状を保つ木炭を適用した。その細胞内腔には円錐黒鉛ウイスカが担持されている。これに白金板を密着し陽極につなぎ、白金を負極として30°Cの98%硫酸電解液中にて200 μA 定電流下で電気酸化した。反応の成否は電気酸化処理中の電位測定、X線回折、顕微ラマン、透過電子顕微鏡によった。膨張化を電子線照射、加熱により行い、前者は透過電子顕微鏡観察により、後者は光学顕微鏡観察により確認した。

4. 研究成果

円錐黒鉛ウイスカを担持させた木炭ブロックをそのまま電極として、電気酸化により、内部の円錐黒鉛ウイスカをインターカレーションさせることに成功した。

円錐黒鉛ウイスカのようなヘリンボン型炭素構造の場合、活性の高い炭素六角網平面エッジ部が表面に存在するが、それらが互いに結合して不活性化している。そこで先ず、エッジ部を露出させる活性化が必要であると当初考えていたが、硫酸中でのインターカレーションによって既に達成されていた可能性があることが判った。これはインターカレーション処理を行った試料が、加熱等により膨張化した事実による。インターカレーション反応の成否は顕微ラマン分光法と透過電子顕微鏡観察とにより確認した。この現象は電池化や膨張黒鉛化などへ応用が可能で、電池、断熱材、緩衝材などの工業原料・資材など幅広い応用可能性があるほか、インテリジェント材料としての利用可能性が示唆される。

木炭ブロック試料を、その細胞骨格形状を

維持したまま用いたが、細胞骨格は電荷が移動するため細胞構造そのものを電極として利用可能であることが示された。また非晶質を多く含み形状を保つ細胞骨格炭は、内腔に接する円錐黒鉛ウイスカ加工物の保護としての機能も期待できる。

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2件)

1. Yukie Saito, Masatoshi

Sato, Carbonaceous structural changes of wood induced by microwave irradiation, *Holzforschung*, 66, 85-92, 2012

2. Yukie Saito, Sulfuric acid

intercalation of whole wood block char encapsulated with cone-shaped graphitic whiskers in its cell lumen

Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2012, accepted

[学会発表] (計8件)

1. 斎藤幸恵、有馬孝禮, 炭化木材細胞に生成する円錐黒鉛ウイスカーからの硫酸層間化合物の創製, 第60回日本木材学会大会, 宮崎観光ホテル, 2010

2. 斎藤幸恵, 木材細胞内腔に担持したヘリンボン型炭素物質の硫酸インターカレーション, 第37回炭素材料学会年会, 2010

3. 斎藤幸恵、有馬孝禮, "木炭細胞内腔に担持された円錐黒鉛ウイスカーの硫酸層間化合物化と、膨張に伴うバネ状挙動, 第61回日本木材学会大会, 京都大学, 2011

4. 斎藤幸恵、佐藤雅俊, マイクロ波による木材炭素化と生成物の特性, 第9回木質炭化学会研究発表会, 秋田ビューホテル, 2011

5. Yukie Saito, Investigation of carbonaceous metamorphosis of wood to produce new materials, Indonesia, LIPI, 2011

6. Saito Y., SPRING-LIKE BEHAVIORS OF EXFOLIATED HERRINGBONE CARBON WHEN OBSERVING UNDER AN ELECTRON MICROSCOPE, 2011CESEP, フランス、ヴィシ

ー, 2011

7. 斎藤幸恵, スパイラル円錐構造炭素の硫酸層間挿入による膨脹化と、バネ状挙動 第38回炭素材料学会年会, 名古屋大学, 2011-12-1

8. 斎藤幸恵, "木炭中に成長したスパイラル円錐炭素の硫酸インターカレーションによる加工", 第21回MRS-Jシンポジウム, 横浜, 2011

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

6. 研究組織

(1) 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・准教授

研究者番号: 30301120

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号：