

令和 6 年 9 月 20 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02255

研究課題名（和文）THz cellulose crystallographyの展開

研究課題名（英文）Development of THz cellulose crystallography

研究代表者

稲垣 哲也（Inagaki, Tetsuya）

名古屋大学・生命農学研究科・准教授

研究者番号：70612878

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 9,500,000円

研究成果の概要（和文）：木材やセルロースの試料を対象に、結晶量、結晶構造、マイクロフィブリル傾斜角（MFA）、THzマッピングシステム、熱処理による劣化のモニタリングといった多角的な視点から分析と測定を行い、各項目で顕著な成果を上げた。結晶量の見積もりは、X線回折とIR分光法に加え、密度やセルロース含有量から行っており、得られたデータを用いてLambert-Beer則によりTHzによる結晶量の推定を可能にした。結晶構造に関しては、すでにI、IIに由来する吸収周波数を特定したMFA測定においても推定が可能となっている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究成果は、木材の物性理解や応用技術の向上に大きく貢献するものである。具体的には、結晶量や結晶構造、マイクロフィブリル傾斜角（MFA）の詳細な分析により、木材の力学特性や耐久性に関する新たな知見を提供する。また、THzマッピングシステムを用いた劣化モニタリングにより、木材の劣化状況を非破壊で評価する技術が確立され、建築や文化財の保存においても応用が期待される。これにより、持続可能な資源利用の推進や、木材を基材とした新材料開発の道が開かれる。さらに、これらの成果は、森林資源の有効活用や環境保護にも寄与し、持続可能な社会の実現に向けた重要な一歩となる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we conducted comprehensive analyses and measurements on wood and cellulose samples from multiple perspectives, including crystalline content, crystal structure, microfibril angle (MFA), THz mapping system, and monitoring of thermal degradation. Significant achievements were made in each area. The estimation of crystalline content was carried out using X-ray diffraction and IR spectroscopy, as well as by considering density and cellulose content. Using the obtained data, we enabled the estimation of crystalline content via THz spectroscopy based on the Lambert-Beer law. Regarding the crystal structure, we have identified absorption frequencies derived from I, II, and III, which has also become feasible in MFA measurements.

研究分野：木質科学

キーワード：THz-結晶学 分光法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究の背景には、木材およびセルロースの結晶構造や結晶量の正確な評価が、木材科学や材料科学において重要な課題であったことがある。木材の物理的、化学的、および機械的性質は、その内部に含まれるセルロースの結晶領域の量的および質的な性質に大きく依存している。このため、これまで多くの研究者が X 線回折法や赤外分光法 (IR)、核磁気共鳴分光法 (NMR) を用いてセルロースの結晶性を評価してきた。X 線回折法は、結晶構造の決定に最も適した方法として広く認識されている。この方法では、セルロース結晶領域内の原子の規則的な配列による干渉パターンを評価することで、結晶面間隔を精密に計測できる。しかし、X 線回折法では、結晶由来の干渉ピークと非晶由来のバックグラウンドの比率から結晶化度を算出するため、異なる材料間での結晶化度の比較は難しいとされる。さらに、赤外分光法や NMR 分光法では、結晶構造の評価は可能であるが、木材をそのままの状態で測定することが困難であり、結晶の“量”を正確に計測することは容易ではない。近年、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) が新たな評価手法として注目を集めている。THz 波は、マイクロ波と赤外光の中間に位置する電磁波であり、結晶領域そのものの振動吸収を観察することができる。このため、THz-TDS は結晶の絶対量を測定できる可能性があり、結晶構造やマイクロフィブリル傾斜角 (MFA) に関する情報も含まれている。本研究では、THz-TDS を用いて木材中のセルロース結晶領域を高精度で評価する新たな学問領域『THz cellulose crystallography』の確立を目指した。この手法により、木材の結晶性情報の空間分布や、古材や熱処理材の劣化に関する理解が深まり、木材の劣化モニタリングや新材料開発における応用が期待される。また、THz-TDS は非破壊評価が可能であり、室内環境での測定が容易であるため、広範な応用範囲を持つと考えられる。本研究開始当初は、これらの背景を踏まえ、THz-TDS によるセルロース結晶評価手法の確立を通じて、木材科学および材料科学における新たな知見を提供することを目指した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) を用いて木材およびセルロースの結晶性を高精度で評価する新たな学問領域『THz cellulose crystallography』を確立することである。この目的を達成するために、以下の具体的な目標を設定した。

#### 【セルロース結晶量の定量評価】

木材およびセルロース試料における結晶量の正確な定量評価は、木材の物理的および機械的性質を理解する上で重要である。本研究では、THz-TDS を用いて、セルロース結晶量の絶対評価を目指す。これにより、X 線回折法や赤外分光法 (IR) と比較して、より正確かつ簡便に結晶量を測定することが可能となる。特に、Lambert-Beer 則を適用することで、THz 領域における吸光度から結晶量を推定し、木材やセルロースの結晶量評価の新たな標準を確立する。

#### 【結晶構造の高精度評価】

セルロースの結晶構造 (I、I、II 型など) は、その物理的性質に大きく影響を与える。THz-TDS は、結晶領域の大振幅振動を検出できるため、結晶構造の高精度評価が可能である。本研究では、結晶構造に由来する特定の吸収ピークを識別し、これを基に結晶構造を推定する。特に、セルロース I、I および II 型の吸収ピークを特定し、それぞれの結晶構造の量を迅速に評価できるアルゴリズムを開発する。

#### 【マイクロフィブリル傾斜角 (MFA) の推定】

木材の力学特性に大きく影響を与える MFA を正確に測定することは、木材科学において重要な課題である。THz-TDS は、THz 波の偏光方向と木材繊維方向のなす角度によって変化する屈折率および吸収係数を測定できるため、MFA の推定が可能である。本研究では、セルロース結晶由来の吸収周波数における複屈折性および二色性から MFA を推定する手法を開発し、木材の力学特性の理解を深める。

#### 【古材および熱処理材の劣化モニタリング】

木材の劣化過程を理解するためには、古材および熱処理材の結晶性、密度、含水率の空間的および時間的変化を非破壊で評価することが必要である。THz-TDS は、試料の透過モードで測定が可能であり、これにより木材の劣化状態をリアルタイムでモニタリングできる。本研究では、THz-TDS を用いて古材および熱処理材の結晶性情報の空間分布を高精度で測定し、劣化メカニズムの解明に寄与する。

#### 【新たな木材科学および材料科学への応用】

本研究で確立する『THz cellulose crystallography』は、木材科学および材料科学における新たな評価手法として広範な応用が期待される。具体的には、エンジニアリングウッドの材質評価や、新材料開発における結晶性評価、さらには持続可能な資源利用の推進に寄与する。本研究の成果は、木材の劣化メカニズムの理解や、木材の物理的特性の予測精度向上に貢献し、持続可能な社会の実現に向けた基盤を提供する。

以上の目標を達成するために、本研究では、THz-TDS による高精度な結晶性評価手法を開発し、木材およびセルロースの物性評価における新たな標準を確立することを目指す。これにより、木

材科学および材料科学における新たな知見を提供し、持続可能な資源利用や新材料開発に貢献する。

### 3. 研究の方法

本研究では、木材およびセルロースの結晶性評価を目的としたテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) の開発と応用を行った。以下に、研究方法の詳細を説明する。

#### (1) 試料準備

木材およびセルロースの試料を準備し、それらを異なる化学処理および物理処理によって結晶化度や結晶構造を変化させた。具体的には、以下の処理を行った。

化学処理: NaOH 溶液 (0~20wt%) によるセルロースのアルカリ処理を行った。

物理処理: ポールミル処理による結晶化度の変化を与えた。

#### (2) THz-TDS 測定

THz-TDS システムを用いて、準備した試料の透過スペクトルを測定した。具体的な測定手順は以下の通りである。

装置設定: THz-TDS システムの初期設定を行い、サンプルホルダーに試料を設置した。

スペクトル取得: 試料に THz パルスを照射し、透過光の時間領域信号を取得した。これをフーリエ変換し、周波数領域のスペクトルを得た。

繰り返し測定: 再現性を確保するため、各試料について3回以上の測定を行った。

#### (3) 結晶量の評価

取得した THz 透過スペクトルを解析し、結晶量を評価した。具体的な解析方法は以下の通りである。

吸収係数の計算: 透過スペクトルから吸収係数を計算した。吸収係数の計算には、Lambert-Beer 則を適用した。

吸収ピークの特定: セルロース I および II に由来する特定の吸収ピーク (1.32THz、1.76THz、2.77THz など) を特定し、それぞれのピーク強度を定量化した。

結晶量の推定: 吸収ピーク強度を用いて、セルロース I および II の結晶量を推定した。これにより、試料中の結晶量の定量評価が可能となった。

#### (4) 結晶構造の評価

THz-TDS を用いて、セルロースの結晶構造を高精度に評価した。具体的な手法は以下の通りである。

結晶構造の識別: セルロース I、I' および II 型に由来する吸収ピークを識別した。これにより、試料の結晶構造を特定した。

構造変化のモニタリング: 化学処理や熱処理に伴う結晶構造の変化を THz スペクトルからモニタリングした。

#### (5) ミクロフィブリル傾斜角 (MFA) の推定

THz-TDS を用いて、木材のミクロフィブリル傾斜角 (MFA) を推定した。具体的な手法は以下の通りである。

複屈折性および二色性の測定: THz 波の偏光方向と木材繊維方向のなす角度による屈折率および吸収係数の変化を測定した。

MFA の計算: 複屈折性および二色性のデータを基に、MFA を計算した。

#### (6) 劣化モニタリング

古材および熱処理材の劣化状態を THz-TDS でモニタリングした。具体的な手法は以下の通りである。

劣化試料の準備: 古材および熱処理材の試料を準備し、THz-TDS で測定した。

劣化状態の評価: 結晶量、結晶構造、密度、含水率などのデータを用いて、劣化状態を評価した。

空間分布の測定: THz マッピングシステムを用いて、劣化状態の空間分布を測定した。

#### (7) データ解析およびモデル構築

取得したスペクトルデータを解析し、結晶性評価モデルを構築した。具体的な手法は以下の通りである。

スペクトルデータの前処理: ベースライン補正、スムージング、ノイズ除去などの前処理を行った。

多変量解析: 主成分分析 (PCA) や偏最小二乗回帰 (PLS) などの多変量解析手法を用いて、結晶性評価モデルを構築した。

モデルの検証: 検証用試料を用いて、構築したモデルの精度と再現性を検証した。

#### (8) 応用研究

確立した THz cellulose crystallography を用いて、以下の応用研究を行った。

#### 4. 研究成果

まずテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) と X 線粉末回折を用いて、セルロース I からセルロース II への結晶構造の変化を詳細に追跡した。NaOH の異なる濃度でセルロース I を処理し、セルロース II を得た。THz 吸収係数スペクトルは、セルロース II に特有の 1.32 THz、1.76 THz、2.77 THz の 3 つのピークを示した。この研究では、これらの特性ピークを用いてセルロース I とセルロース II の相対的な含有量を推定し、NaOH 濃度に応じた結晶構造の変化を定量的に評価した。THz-TDS による測定結果は、X 線回折法と高い相関を示し、THz-TDS がセルロースの結晶学的研究において信頼性の高いツールであることを示した。さらに、THz-TDS は試料の非破壊測定が可能であり、リアルタイムでのモニタリングができるため、化学処理の進行状況を即座に評価するのに適している。これにより、THz-TDS を用いた結晶構造変化の追跡が、化学処理や再生セルロース製造プロセスの最適化に役立つ可能性が示された。また THz-TDS を用いたセルロースの結晶構造解析の新たな可能性を示すため、ボールミル処理に伴うセルロースの結晶構造の変化を詳細に追跡し、THz-TDS が高感度かつ非破壊的な評価手法として有用であることを実証した。これにより、セルロース材料の特性評価や新材料開発における応用が期待される。さらに、THz-TDS を用いた結晶構造のリアルタイムモニタリングが可能となり、製造プロセスの最適化や品質管理において重要な役割を果たすことが示された。

またテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) を用いたセルロース結晶学的分析の新しい可能性を探った。特に、セルロース I および I' を識別するための THz-TDS の利用を詳細に調査した。THz-TDS は、結晶領域の大振幅振動を検出する能力があり、結晶構造の高精度評価が可能であることが確認された。セルロース I および I' に特有の吸収ピーク (2.13 THz、3.04 THz) を特定し、これらのピーク強度を用いて結晶化度を評価した。これにより、THz-TDS がセルロースの結晶性評価の新たな標準となる可能性を示し、木材およびセルロース材料の品質評価において重要な役割を果たすことが期待される。

木材のマイクロフィブリル傾斜角 (MFA) の正確な測定は、木材の力学特性を理解する上で非常に重要である。しかし、従来の方法では、木材の形状複屈折 (form birefringence) の影響により、MFA の測定が困難であった。本研究では、木材に熱処理を施すことで形状複屈折を最小化し、THz-TDS を用いた MFA 測定を可能にした。具体的には、熱処理により木材の内部応力を緩和し、マイクロフィブリルの配向を安定化させることで、複屈折の影響を低減した。その結果、THz-TDS による MFA 測定が高精度で行えるようになった。さらに、熱処理材の評価には、木質材料中の結晶体積 (A) とセルロース中の結晶割合 (B) の二つの指標を用いた。結晶体積は、木材全体の結晶性を示し、材料の強度や剛性に直接関係する。一方、セルロース中の結晶割合は、セルロース繊維自体の結晶化度を示し、木材の耐久性や加工性に影響を与える。これらの指標を組み合わせることで、木材の物理的特性の詳細な評価が可能とした。

さらにテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) における定量分析の信頼性に影響を与えるタブレット化パラメータ (粒子サイズ比、タブレット厚、圧縮圧力) を詳細に検討した。単一要因試験と応答面解析を用いて、これらのパラメータとその相互作用が吸収係数に及ぼす影響を調査した。結果として、粒子サイズ比が吸収係数に最も大きな影響を与えることが判明し、次いで圧縮圧力、タブレット厚の順で影響があった。最適なタブレット化パラメータは、タブレット厚が 0.48 mm、粒子サイズ比が約 1:1、圧縮圧力が 30 MPa であることが明らかになった。この条件下でのアセチルサリチル酸の含有量の定量回帰モデルは高い精度 ( $R^2=0.971$  および  $0.998$ ) を示した。この研究は、タブレット化プロセスの最適化が THz-TDS の定量分析の精度向上に寄与することを示し、医薬品や食品の品質管理における応用が期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Han Wang, Hiroki Kataoka, Satoru Tsuchikawa, Tetsuya Inagaki	4. 巻 29
2. 論文標題 Terahertz time-domain spectroscopy as a novel tool for crystallographic analysis in cellulose: cellulose I to cellulose II, tracing the structural changes under chemical treatment	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 3143-3151
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10570-022-04493-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Wang, Y. Horikawa, S. Tsuchikawa, T. Inagaki	4. 巻 27
2. 論文標題 Terahertz time-domain spectroscopy as a novel tool for crystallographic analysis in cellulose	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 9767-9777
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10570-020-03508-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Wang, S. Tsuchikawa, T. Inagaki	4. 巻 28
2. 論文標題 Terahertz time-domain spectroscopy as a novel tool for crystallographic analysis in cellulose: the potentiality of being a new standard for evaluating crystallinity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 5293-5304
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10570-021-03902-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Han Wang, Hiroki Kataoka, Satoru Tsuchikawa, Tetsuya Inagaki	4. 巻 29
2. 論文標題 Terahertz time domain spectroscopy as a novel tool for crystallographic analysis in cellulose: cellulose I to cellulose II, tracing the structural changes under chemical treatment	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 3143-3151
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10570-022-04493-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Han Wang, Dan Aoki, Yoshikuni Teramoto, Satoru Tsuchikawa, Tetsuya Inagaki	4. 巻 31
2. 論文標題 Terahertz time domain spectroscopy as a novel tool for crystallographic analysis in cellulose: tracking lattice changes following physical treatments	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 4085-4098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-024-05834-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 片岡 紘樹、王 晗、土川 覚、稲垣 哲也
2. 発表標題 テラヘルツ時間領域分光法による木質材料の結晶性評価
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 王 晗、片岡 紘樹、土川 覚、稲垣 哲也
2. 発表標題 テラヘルツ時間領域分光法によるセルロース結晶構造変化の追跡
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	土川 覚  (Tsuchikawa Satoru)  (30227417)	名古屋大学・生命農学研究所・教授   (13901)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	王 晗  (Han Wang)  (40978946)	名古屋大学・生命農学研究科・助教     (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関