

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24580240

研究課題名(和文)植物細胞壁構造を多義的に利用するカーボン材料設計

研究課題名(英文)Carbon materials design for which the plant cell structure is used in multiple ways

研究代表者

齋藤 幸恵 (Saito, Yukie)

東京大学・農学生命科学研究科・准教授

研究者番号：30301120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：木材は数 μm 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反応系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が効率的に展開されることが知られている。本研究では、木炭ブロックを2500℃で処理してもとの細胞組織構造に由来しない、固相炭素構造「円錐黒鉛ウイスカ」を担持させ、木炭ブロックをそのまま電極としてウイスカに通電させることで電気酸化によりウイスカの螺旋状に堆積した炭素六角網平面間に硫酸をインターカレーションさせた。これにより強く結合し合ったウイスカのエッジ部を外すことに成功し、電子応答性モバイル材料・電池・断熱・緩衝材など工業原料・資材への応用展開の可能性が拓かれた。

研究成果の概要(英文)：Tube-like wood cells of several micro-meter diameter were used as micro-reactor and conical graphitic whisker (CGW) was produced in the tube cavity by heating at 2500 degree Celsius. The wood charcoal block with the cell which supports CGW in the cavity was electro-chemically oxidized in sulfuric acid and intercalated. Intercalation of sulfuric acid between the helically stacked hexagonal-carbon-layers released the edge of layers by cleaving the dangling bonds connecting neighbor layers each other. This opened a possible application of CGW as intelligent materials for industries such as battery, heat insulation, cushioning and absorbents.

研究分野：国際植物材料科学

キーワード：木質材料 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う、構造履歴の影響を受ける方法によっていたためである。

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(文献) (図1)。これは径数 μm 、長さ数10 - 100 μm のひげ状突起物で、 > 2000 の高温炭化において細胞内腔表面で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をもっているために、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(文献)。木質バイオマスからこのような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た(文献)。

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。(i)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(ii)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。(iii)細胞内腔では、容壁表面積が大きいいため、ウイスカ円錐の鑄型となる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て、固相沈着形成が実現し得たことが示唆された(文献)。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

反応場をマイクロサイズにすると、拡散や界面での反応効率が格段に高まるため、マクロで実現しない反応でも展開できることが知られ(例えばEhrfeld, *Verlag Chemie*, 1996)、化学工業分野で応用されつつある。そもそもこうした微小反応システムは、自然界で生物の細胞において、生命維持のための効率よい化学反応の場として、利用されていると考えられる仕組みである。当該研究は、そうした細胞機能のひとつに着目し、それを微小反応容器として積極的に利用することで、新奇な材料を、効率よく、生産・加工することを目指した。

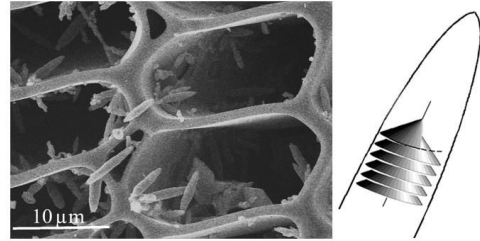


図1 スギ細胞内腔で生成した円錐黒鉛ウイスカとその構造模式図

上記を最終的な目的とし、以下3つのテーマを同時並行して遂行した。(1)がメインテーマであり、(2)(3)は将来の研究を通して円錐黒鉛ウイスカの生成機構を明らかにするための基礎として位置づけられ、まだ途上であるがものの、それ自体が他分野への応用に繋がっていく内容を持つものである。

(1)木炭ブロックを反応容器として利用する円錐黒鉛ウイスカのインターカレーション

(文献、学会発表)

細胞壁炭化物で内腔のウイスカを保護したままで、細胞内腔に担持させたデュアル構造炭素として創製することを目的とした。内部のウイスカを加工し、とくに炭素六角網平面の高反応性のエッジを解放することで、応用可能性が広がると考えられる。

(2)細胞壁炭化物の多孔質化

(学会発表)

円錐黒鉛ウイスカの鑄型となるSiC結晶が着床する、細胞壁表面の性状を変えた場合に、生成するウイスカのサイズや形状がどのように変化するかを検討し、ウイスカ生成の機構を探ることが最終的なゴールである。今回は細胞壁表面の性状を制御する一手段として、低温炭化領域における多孔前駆体を製造することを目的とした。細胞壁成分のうちセルロースマイクロフィブリルはリグニンに比べ比較的熱分解温度が低く、温度差による選択的分解によりセルロースマイクロフィブリルを逆鑄型として細胞壁を熱分解過程において多孔質化することに焦点を当てた。多孔質化には賦活による方法がよく知られているが、本研究において必要な単分散した細孔径が得られる可能性があるため、この方法による多孔質炭化物前駆体の形成をめざした。

(3)細胞モデルマイクロチューブの製造

(文献)

天然高分子フィルムをマイクロサイズに巻くことにより、実際の細胞を模したのから、現実の細胞にはない特徴を持つものまで、多様な「細胞モデル」をつくることができる。たとえば、木材細胞より大きいサブミクロンの反応空間や、Siを壁内に分散させた「細胞モデル」が考えられる。得られたマイクロチューブを反応空間として利用することで、ウ

イスカの生成の機構を明らかにし、サイズ制御に役立てることができると思われる。そこで本研究ではまず、フィルム形成しやすいキトサンを用いて、マイクロチューブを創ることをめざした。

円錐黒鉛ウイスカでは細胞サイズと内部に担持されるウイスカのサイズや形状などについて、細胞内の熱分解による発生ガスからの固体沈着として説明が可能ないくつかの現象により、気相成長として説明されてきた(文献)であるが、生成機構については議論が残されている(文献)。本研究期間内に生成機構について結論には至らなかったが、(2)(3)の結果は、これを解くための実験系に必要な布石として位置付けられる。

3. 研究の方法

(1) 木炭ブロックを反応容器として利用する円錐黒鉛ウイスカのインターカレーション(文献、学会発表)

木炭ブロックを2500 で処理して文献の方法により、細胞内腔表面に「円錐黒鉛ウイスカ」を担持させた。このウイスカ担持木炭ブロックをそのまま電極として、硫酸に浸漬し、細胞壁炭足場を経由してウイスカに通電させることで電気酸化し、ウイスカの巡回状に堆積した炭素六角網平面間に硫酸をインターカレーションさせることを試みた。

(2) 細胞壁炭化物の多孔質化

(学会発表)

サトウヤシ(*Arenca pinnata*)葉鞘繊維、籾殻を試料とした。これらを管状炉に入れ、空気あるいは窒素気流下で1時間、200~450 間の一定温度にて熱処理した。処理後試料の窒素吸着等温線から BET 比表面積を求めた。

(3) 細胞モデルマイクロチューブの製造

(引用文献)

キトサンをガラス上にキャストし、片面から無水酢酸蒸気で加熱しながらアセチル化を行うことで、傾斜疎水構造をもたせた。フッ化水素酸でガラス面を溶かしてフィルムを水中に解放し、モーメントによるチューブ化を図った。

4. 研究成果

(1) 木炭ブロックを反応容器として利用する円錐黒鉛ウイスカのインターカレーション(文献、雑誌論文、学会発表)

相対電位変化と、処理後の X 線回折図から、電気酸化過程により円錐黒鉛ウイスカがインターカレーションして硫酸層間化合物を形成したことが示された。細胞構造を保った木片の細胞骨格での電荷移動があり、インターカレーションが可能なが明らかとなった。

円錐黒鉛ウイスカのインターカレーシ

ンは顕微ラマン分光法で観察されるバンドシフトでも確認された。

さらに、電気酸化処理後に水洗・乾燥した試料を TEM 観察し、電子線を収束して照射すると、円錐黒鉛ウイスカが軸方向へ、層間を押し広げるように 10%程度膨張するようすが捉えられた。この挙動は可逆で、電子密度に応じた伸縮が観察された。膨張黒鉛の生成と同様、炭素六角網平面層間に残留した硫酸化合物が、電子線照射により気化・膨張したためと説明できる。すなわちこの現象は、ヘリンボン炭素の炭素六角網面の層間への硫酸の侵入を示す一つの論拠となると思われる。

硫酸インターカレーションにより、強く結合し合ったウイスカのエッジ部を外すことに成功した。これにより電子応答性モバイル材料・電池・断熱・緩衝材など工業原料・資材への応用展開の可能性が拓かれた。

(2) 細胞壁炭化物の多孔質化

(学会発表)

葉鞘繊維、籾殻いずれにおいてもセルロース結晶の X 線回折ピークが 310 付近で焼失した。窒素流処理では比表面積の際立った増大はなかったが、空気流処理では 300 ~ 400 で比表面積の増大が観測され、特に葉鞘繊維では 370 付近で約 470~900 m²/g におよぶ高い比表面積を示した。植物種の燃焼反応の活性化エネルギーや組織構造的な違いにより表面性状が変化することが示され、円錐黒鉛ウイスカ足場炭化物の表面性状の制御にこの方法が利用できることが示唆された。

(3) 細胞モデルマイクロチューブの製造

(引用文献)

無水酢酸処理したキトサンフィルム表裏のアセチル化度の違いを ATR-IR により確認した。アセチル化度の違いが上下の層の伸縮差をもたらしていることを確認した。天然高分子からの自己ローリングフィルムの作製としては知る限り初めての研究例である。このマイクロメカニカル現象そのものがマイクロ流体工学、超小型電子技術、微生物工学分野などへの広い応用が期待される。今後、径や巻き数などを将来的に制御して、円錐黒鉛ウイスカの足場前駆体として使い、生成機構を知るための実験に役立てる予定である。

<引用文献>

Yukie Saito, Takanori Arima, Features of vapor-grown cone-shaped graphitic whiskers deposited in the cavities of wood cells, *Carbon*, 査読有, 45, 248-255, 2007

斎藤幸恵、有馬孝禮、木材粉炭の高温二次炭素化で生成した円錐黒鉛ウイスカとその光学および磁気特性、*材料*、査読有、57、356

- 361、2008

日刊工業新聞、2005-03-17「木材炭化時の突起物 らせん構造を発見」

日経産業新聞、2007-07-23「炭素材料 磁力で向き変更」

Yukie Saito, Sulfuric acid intercalation of whole wood block char encapsulated with cone-shaped graphitic whiskers in its cell lumen, *Trans Mat Res Soc Japan*, 査読有 **c37(3)**, 487-90, 2012

Y Saito, V Luchnikov, A Inaba, K Tamura, Self-scrolling ability of differentially acetylated chitosan film, *Carbohydrate Polymers*, 査読有, **109**, 44-48, 2014

齋藤幸恵、旋回円錐炭素の構造・生成機構・特性、炭素、査読有(依頼論文) **267**, 105-112, 2015

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計7件)

阿部拓馬、齋藤幸恵、佐藤雅俊、岩田忠久、Myrtha Karina、植物種による熱変成過程と表面性状の違い 初穀とサトウヤシ葉鞘繊維、第65回日本木材学会大会(東京)、2015

齋藤幸恵、後藤晴加、佐藤雅俊、岩田忠久、Myrtha Karina、天然リグノセルロース繊維のセルロース選択的熱分解による多孔質化、第40回炭素材料学会年会(京都)、2013

齋藤幸恵、後藤晴加、佐藤雅俊、岩田忠久、Myrtha Karina、サトウヤシ葉鞘繊維の空気流下半炭化における細胞壁微細構造変成、第11回木質炭化学会研究発表会(新潟)、2013

後藤晴加、齋藤幸恵、Farah Fahma、佐藤雅俊、岩田忠久、Myrtha Karina、サトウヤシ葉鞘繊維の低温熱処理による炭化形成、第63回日本木材学会大会(盛岡)、2013

齋藤幸恵、植物の細胞内腔に形成するスパイラル円錐炭素、第39回炭素材料学会年会(長野)、2012

Yukie Saito, Exfoliation and thermally dependent expansion-contraction behavior of helical-conical whiskers, the Annual World Conference Carbon 2012(クラコフ、ポーランド)、2012

Yukie Saito, Jean-Luc Putaux, Helical structure of cone-shaped graphitic whisker revealed by transmission electron microscopy, the Annual World Conference Carbon 2012、査読有口頭、(クラコフ、ポーランド)、2012

〔図書〕(計2件)

齋藤幸恵(執筆分担) 講談社、セルロースのおもしろ科学とびっくり活用、12-18、2012

齋藤幸恵(執筆分担) 講談社、木の時代は蘇る、168-172、2015

〔その他〕

ホームページ

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/gpms/>

招待講演

齋藤幸恵、農学からの炭素材料学入門 細胞壁の構造を機能させることをめざして、第114回黒鉛化合物研究会(大阪)、2015

齋藤幸恵、植物細胞壁から採るバイオカーボン、"生存圏シンポジウム第11回持続的生存圏創成のためのエネルギー循環シンポジウム-マイクロ波高度利用と先端分析化学-第4回先進素材開発解析システム(ADAM)シンポジウム(京都)、2014、生存圏研究所木質ホール

齋藤幸恵、木材の炭化形成による微細構造変化と利用の可能性、森林部門技術士会(東京)、2013

齋藤幸恵、植物細胞モルフォロジーと炭素構造形成、第51回炭素材料夏季セミナー(千葉)、2013

齋藤幸恵、炭化のメタモルホシス、第5回木質科学シンポジウム(京都)、2012

受賞

平成25年度 木質炭化学会最優秀発表賞技術賞、齋藤幸恵、後藤晴加、佐藤雅俊、岩田忠久、Myrtha Karina、サトウヤシ葉鞘繊維の空気流下半炭化における細胞壁微細構造変成、第11回木質炭化学会研究発表会(新潟)、2013(学会発表)

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