

熱による木質サイエンス

畑 俊 充**

Wood Material Science of Thermal Conversion*

Toshimitsu HATA**

(平成12年 8 月31日受理)

1. 緒 言

「木質は材料科学の対象となるか」

ここ数年の木炭ブームで、主として吸着性を応用した数多くの商品が全国で販売されている。木炭ブームは、商品に対してのみならず、研究の面でも多くの需要を引き起こしている。ではブームの一生とはどんなものだろう¹⁾。

(1) 最初にごく一部のマニアのような存在が生まれるところから始まる。三人の人間がかかわるだけでひとつの流行として、口コミでも世に出て行くことができる。

(2) このブームをマスコミがとりあげて爆発的に拡大していく。

(3) 最初はトレンド雑誌が記事にして、次にテレビに紹介される。

(4) 最期に大新聞で「大ブーム」と書かれたときに、そのブームが終えんする。

木炭は既にこれらを一通り経験したようだ。企画に関連付けて考えると、今後木炭を新材料開発の対象とする限りは、大ヒットはありえないという前提で、しかしヒットを継続するような息の長い研究開発が望まれる。

著者は、木質材料研究部門の小研究グループの中で、熱変換によって木質から新材料を開発する努力を5, 6年間続けてきた。幸いなことに、研究のスタートは木炭ブームがはじまる以前で、研究の発想は、ブームに左右されなかった。研究をはじめて数年後に研究グループの成果が世間の目にとまり、テレビ等の取材にも微力ながらお手伝いさせていただいた。そして木炭ブームをじっくりとみとどけることができた。

通常、新しい物質あるいは材料が世間から認知されるには長い年月を要する²⁾。新しいものが世に出始めると日本国内では受け入れられるまで抵抗が大きい。同じ開発品でも欧米のものは、割と素直に受け入れられる。明治以降百余年もの間、欧米の後追いが続いてきたことも関係がありそう。「がまん」を続けていると、いつか報われることもある。人のインテリジェンスの度合いは、我慢できる程度というのが最も適切なメルクマール (Merkmal : 標識) という。しかし、欧米ではアイデアさえしっかりしていれば、驚くほどすんなりと受け入れられることがある。ただし、木炭からの開発品については、日

* 第54回木研公開講演会 (平成12年 5 月25日) において講演

** 木質材料機能研究部門複合材料分野 (Laboratory of Wood Composite, Division of Wood Material Science)

Keywords : 熱変換, 炭素化, 黒鉛化, 電子顕微鏡, 微細構造, タマネギ状粒子

本でも利用の伝統があるためか比較的容易に受け入れられるようだ。

さて、木質のような有機物が無酸素状態で加熱され、変化する過程は次のように分けられる。

(1) 炭素化過程：室温から 1,500°C 前後までの、化学反応を主体とした変化。

(2) 黒鉛化過程：1,500°C 以上の温度域における 3 次元規則性の増加と結晶成長を伴う物理的变化。

炭素の乱層構造が、部分的あるいは完全に黒鉛構造に変わる結晶化の一種を黒鉛化という。黒鉛には天然のものと、人造のものがあり、黒ないし銅灰色の金属光沢をもつ。耐熱性・耐衝撃性・耐食性にすぐれ、優れた電気・熱伝導性をもつ。各種の電気機器材料、黒鉛るつぼ、耐火煉瓦、鉛筆の芯などとして広く用いられる（小学館国語大辞典）。黒鉛化のしやすさで、炭素は易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素に分けられる。これまで木炭は、無配向な乱層炭素を示す難黒鉛化炭素と考えられていた。この構造は、例えていうと紙をくしゃくしゃにした集合体のようなもの。一方、易黒鉛化性炭素に見られる黒鉛化の構造は、シートを積み重ねたような規則正しい形。

炭素の黒鉛化は、人造黒鉛の製造を始め工業的に重要な分野となっている。同時に炭素材料研究の中心的なテーマであるため、古くから多くの研究がなされてきた。黒鉛化の程度を定量的に示す指標として X 線回折パラメータ、電気抵抗率、熱伝導率などが用いられる³⁾。X 線回折法によって、炭化木材の原子配列は、1,500°C 以上の加熱によって発達し、1,500°C と 2,500°C の間で、黒鉛の結晶化が著しく進むということが明らかにされている⁴⁾。

我々の研究グループは、複合材料を製造するのに用いられる直接通電法を木炭の黒鉛化に適用した。材料の用途開発予測のために、炭素の黒鉛化に伴う構造変化を、高分解能電子顕微鏡を用いて直接的に調べた。さらに黒鉛化にいたるまでの炭素化過程における木炭の細胞構造の形状変化についても解析し、基礎的検討も行った。炭素化過程における細胞の形状変化に関するこれまでの研究報告では、木材の炭化後の構造変化が、その物理的な性質との関係で考察されていた。木材は炭化されることによって重量減少を引起し形状も縮小する。しかし、細胞の配列や細胞間の相対的な配置には変化がみられない。細胞壁の形状が均一に変化し、細胞間の相対的な配置が変わらないため^{4,5,10)}。細胞の配列や細胞間の相対的な配置は、木炭の透過性・吸湿性に大きな影響を及ぼすと考えられる¹¹⁾。

最後に、透過型電子顕微鏡によって、初めて木炭中に観察されたタマネギ型フラーレンの前駆体について説明する。フラーレンとはカーボン原子が60個お互いに結び合わされてできたボールをいう。図1のようにフラーレンではカーボン原子の基本構造が五角形を介してつながっている。

タマネギ型フラーレンは、1980年に NEC の飯島氏により初めて電子顕微鏡で観察された¹²⁾。タマネギ型フラーレンとは、大きな球形フラーレンがいくつもタマネギ状に重なったもの。1992年にウガルテが C₆₀ の薄膜に巨大なタマネギ構造を生成する方法を発見して以来¹³⁾、タマネギ型フラーレンの生成

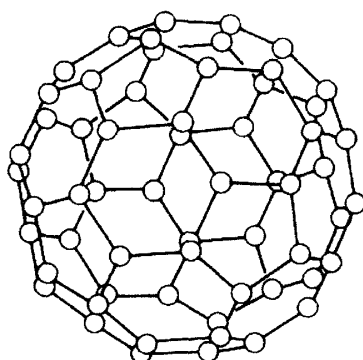


図1 フラーレン C₆₀ の構造

に大きな関心が寄せられている^{14,15)}。

木炭中のタマネギ状構造を初めて観察した点、また、炭化されたマイクロフィブリルの微細構造を明らかにした点で、著者らのこの透過型電子顕微鏡を用いた直接観察の成果の新規性および学問的意義が大きい。さらに、直接観察の成果は、間伐材や未利用木材を出発点としたフラーレン生成の可能性を示唆している。木炭からフラーレンという新たな学問領域の開拓に結びつく。

2. 炭化前の木材の化学成分と組成

木材の主要化学成分はセルロース、ヘミセルロースそしてリグニンで、これ以外は抽出物のことばであらわされる。表1は木材の化学成分の構成割合、重合の特徴およびその役割を示す。表からもわかるように、各化学成分にはそれぞれ組成上の特徴がある。

表1 木材の化学成分¹⁶⁾

	%構成	重合の特徴	役 割
セルロース	45～50	直鎖状分子結晶性	骨格
ヘミセルロース	20～25	枝分状分子無定形	マトリックス
リグニン	20～30	三次元分子	マトリックス
抽出物	0～10	高分子	外層をおおう

グルコース単位中あるいはその間の共有結合が、セルロースのもつ大きな引張力と剛性を生じさせるカギを握っている。セルロース分子繊維束の横方向の結合力は、水素結合により生じる。多数の水素結合によって、比較的つよい横方向の結合ができる。長さ 60 nm のセルロース結晶領域は、非晶領域により分断される。木材の結晶化度には変動 (67～90%)¹⁷⁾がみられる。ヘミセルロースは、セルロースと同様に糖の単位からなる高分子であり、セルロースとの大きな違いは、ヘミセルロースが枝分かれしたより小さな高分子からなり、分子内に一つ以上の糖単位をもつ点にある。

リグニンは化学的にセルロースやヘミセルロースと大きく異なり、複雑に交差してつながったフェノール単位からなる三次元高分子を構成している。その特徴としてあげられる疎水的な三次元構造は、芳香環をもつフェノール単位の性質により生じる。リグニンはその利用のしにくさから、これまで邪魔者扱いを受けてきた。しかしリグニンの主要な役割は細胞に剛性を与えることであり、樹木はリグニンなしに自身を支えることができない。樹木にとってはなくてはならない存在となっている。

これら主要三成分以外の成分は、『抽出物』という便利な言葉で代表される。抽出物とはいわば混ざり物の集合体といってもよい。

以上は、木材について既に知られた科学的知識であり、木材の化学成分が熱変換過程でどのように変化するかについては、まだまだわからないことが多い。

3. 炭化過程における木材の変化

木炭は炭化過程においてさまざまな顔をみせる (表2)。200°C まで熱処理された木炭は電気絶縁体で、水中にいとると水溶液は弱酸性を示す。アンモニアやアミンなどをよく吸着するという。600°C で木材を焼くことで、木炭表面の抵抗は $10^{10}\Omega$ から $10^{-1}\Omega$ まで急激に低下する。600°C より低い温度で木材を焼くと酸性、高い温度で焼くとアルカリ性となる。そして、600°C で焼いた木炭が、ホルムアルデヒドを最もよく吸着した。600°C というのは、木炭の性質を劇的に変化させる魅力ある温度といえる。1,000°C 以上に焼くと電気伝導度、電磁波の遮へい性能が大幅に向上する。

表 2 木材の炭化過程と現象変化

変換過程		温度範囲	無酸素状態における現象変化
炭素化過程	熱減成	60°C から 200°C	高分子から低分子へ
	熱分解	160°C から 450°C	セルロース骨格がなくなる
	木炭化	260°C から 800°C	黒くなり、煙が出なくなってくる
	炭素化	600°C から 1,800°C	芳香環が生成する
黒鉛化過程	黒鉛化	1,600°C から 3,000°C	芳香環が一定方向に並ぶ

4. 木炭内の黒鉛構造の微細構造解析^{18,19)}

炭化中の収縮と木炭細胞壁の細孔の形成との間には、密接な関係があると考えられ、木炭の用途開発は細胞構造を基礎としている。環境型電子顕微鏡を用いて、炭化過程における細胞構造の形状変化を調べたところ、500°C 前後で細胞形状に大きな変化が見られた。また、昇温速度が大きいほど、細胞に大きなひずみが見られた。

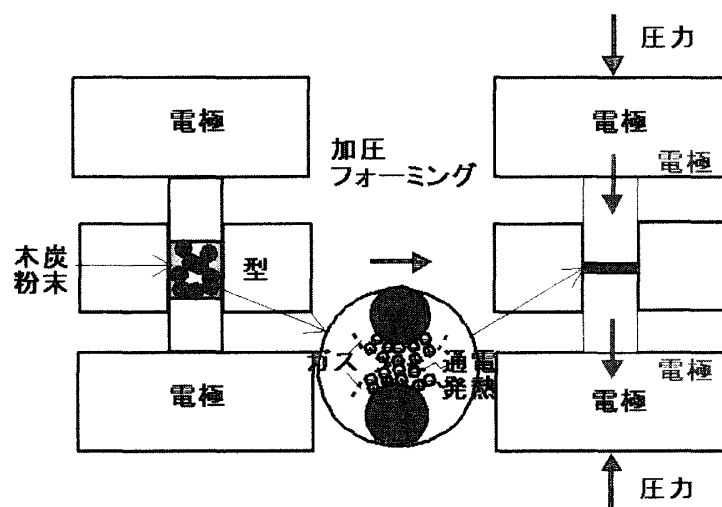
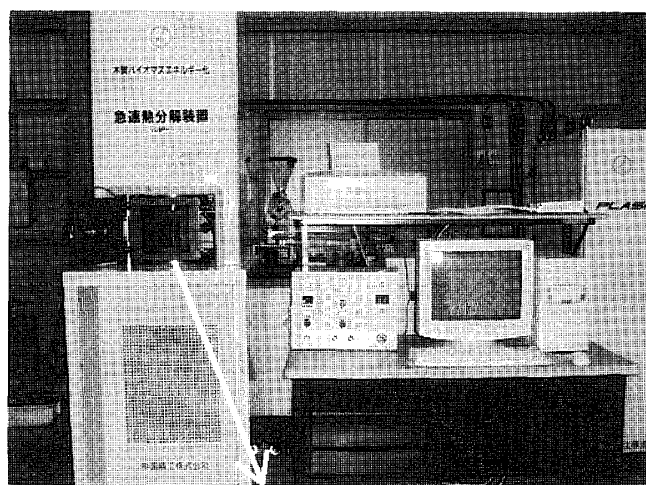


図 2 直接急速炭火装置（プラズマンⅡ型）と原理図

広島のエスエスアロイ株式会社製の PLASMAN (図2) を使って、スギ木炭を加圧しながら電圧パルスを加えると、紀州備長炭の原料として有名なウバメガシによく似た細胞構造となった。さらに、スギ木炭中に、配向性の高い黒鉛構造を初めて観察した。圧縮圧力 49 Mpa, 5 min の条件では、1,770°C の時に黒鉛の回折角に最も近い値となった。焼結炭の熱伝導率は、焼結温度の増加とともに上昇し、条件によっては、3,000°C で焼いたガラス状カーボンよりも大きい熱伝導率となった。5 分間焼結したところ、3 時間焼いた炭化物よりも約 500°C 低い温度で、同じ面間隔となることがわかった。これらの実験結果から、この直接急速炭化法は従来法よりも極めて効率の良い加熱法といえる。

5. 木材・木炭の「構造と機能」

木材の物理的、機械的そして化学的性質を完全に理解するには、化学組成の構成とともに物理的な構成を知っておく必要がある。木材を複合材料としてとらえる見方が重要となる。セルロース、ヘミセルロース、リグニンおよび抽出物といった化学成分は、それぞれ特徴のある影響を木材の性質に与えるが、木材中で各化学成分は互いに他の化学成分に対して影響を与えあっている。つまり、各化学成分を木材から単離しても、もとの成分の性質をとどめているわけではない。

木材は異方性材料で、その三軸の方向によって異なった性質をもっている。細胞壁、細胞配向、細胞状況の形態、細胞の分布およびそれらが存在する相対的な比率による直接的な影響により、木材の特徴並びに物理的特性が生じてくる。細胞のおかれている状況が木材の特性に影響を与える。材料科学の観点では、ミクロスケールさらにはナノスケールで木材・木炭の構造をとらえていく必要性がわかる。

木材の化学成分の複合作用とその物理的・機械的特性との間には、切っても切れない関係があり、この関係を解明することが今後の課題となる。同様のことが、木炭の化学成分の複合作用と物理的・機械的特性との間の関係にもいえる。木炭においても、元の木材の異方性は残されており、木材・木炭を生物学的・物理学的・化学的視点から総合的にとらえることが重要である。

6. セルロースミクロフィブリル

木材細胞の一次壁の厚さは、わずか0.1~0.2マイクロメートル。その一次壁のマトリックス中に埋まったセルロースミクロフィブリルは、ランダムに緩く重なり合っている。一次壁のマトリックスは構造上配向性がなく、無定形のペクチンおよびヘミセルロースからできている、と長い間考えられていた。ところが、後になってヘミセルロースも部分的に配向していることがわかった²⁰⁾。一次壁のすぐ下には二次壁があるが、その比率から、二次壁がほぼすべての細胞壁を構成しているといっても言い過ぎではない。

細胞壁内でセルロースの鎖がつながって、ミクロフィブリルと呼ばれる長く細い糸状の束となる。Freudenberg は、細胞壁内のミクロフィブリルは鉄筋コンクリートに使われる鉄筋と同じ動きをしていると述べている²¹⁾。Mark は圧力容器のように、フィラメントが巻きつけられた強化プラスチック構造モデルをより詳しく示した²²⁾。

1950~1960年にミクロフィブリルの大きさに関する研究が精力的に行われた。それによるとミクロフィブリルの直径は、セルロースの起源と細胞壁中のセルロースの配置により異なる。木材細胞の S2 および S3 層中のミクロフィブリル配向の仕方は互いに異なる。これがつよさのポイントである。大きさ約 1.0 nm の、より小さなフィブリルが Franke および Ermen²³⁾、Fengel²⁴⁾ および Hanna および Cote²⁵⁾ によって観察された。最終的に 3.5 nm のサイズのエレメンタリーフィブリルに発達する過程の中間段階として形成されるサブエレメンタリーフィブリルと呼ばれるより小さなミクロフィブリルが見出された²⁵⁾。

フィブリルの最終的な大きさがリグニン化の程度に依存し、リグニンまたはヘミセルロースからでき

表3 原料別のセルロースマイクロフィブリルの大きさ^{16,26~28)}

原 料	マイクロフィブリルの大きさ (nm)*
綿	2.2
カラムシ	2.5
バクテリアセルロース	5.3
藻	10.7~14.3
木材セルロース	2.02
スプルース	2.3

* 電子顕微鏡による測定データ。

たマトリックスがセルロースフィブリルの横方向の動きを制限し、際限なく結晶が成長することを防いでいると考えられている。マイクロフィブリルは原料、単離の方法および脱リグニン化の程度によって、その幅に分布があることが、木材および *Valonia* セルロースについての Harada および Goto の研究²⁶⁾、スプルースセルロースについての Fengel の研究²⁷⁾ および綿、カラムシ、藻そしてバクテリアセルロースについての Boylston と Hebert の研究²⁸⁾により明らかになった(表3)。

では、炭化によってマイクロフィブリルはどのような変化を受けるのか?

7. 木炭中に観察されたタマネギ状炭素粒体と炭化マイクロフィブリル²⁹⁾

スギ (*Cryptomeria Japonica* D. Don) から円筒形の試験体を切りだし、木炭の原料とした。密閉式の実験室用炭化炉を用いて空気を遮断した状態で 700°C、30分間加熱した。その後室温まで自然冷却した。透過型電子顕微鏡観察用の試験体はイオンミリング装置 (Gatan-Model 691) を用いて調製した。そして木炭の微細構造を透過型電子顕微鏡 (PHILIPS-CM200) を用いて観察した。アルゴンイオンによりサンプルが削られると、ある部分で超薄膜が形成される。観察ではこの超薄膜を対象としている。本研究の特徴は次の五点にある。

- (1) 試料調製が困難で、これまでだれも手をつけなかった木炭の微細構造を TEM で観察し、炭素の構造の TEM 写真撮影を行ったこと。
- (2) ニューカーボン材料のひとつ、タマネギ型フラーレンの前駆体を見出したこと。
- (3) これまで写真でとらえられたことのなかった炭化マイクロフィブリルの撮影したこと。
- (4) 炭化マイクロフィブリルとそのまわりの領域を観察することによりタマネギ型フラーレンの前駆体のみられる位置を明らかにしたこと。
- (5) 炭化マイクロフィブリルとそのまわりのリグニンが多い領域の微細構造の違いを写真により示したこと。

木炭の微細構造を観察したところ、球状で何層にも重なったさまざまな大きさのタマネギ型フラーレンの前駆体を見出した(図3)。試料台を傾けることで各粒子がほぼ球状ということを確認することができた。タマネギ型フラーレンでは、中心にフラーレン C_{60} が存在する。本実験で観察された C_{60} の大きさは 10 Å であったが、報告では 8~20 Å と報告されている³⁰⁾。タマネギ状粒体内の格子間の間隔は 5~6 Å で、黒鉛の面間隔 (3.4 Å) と比較すると大きい。

一定の角度で配向する炭化マイクロフィブリルを観察し、炭化マイクロフィブリルを取り囲む領域にタマネギ状粒体を確認した。元の木材の一次壁内および二次壁の S1 層内のマイクロフィブリルは、その存在の仕方に特徴がある。一次壁中ではマイクロフィブリルはゆるく重なり合い、また、ランダムに配向している。一方、二次壁の S1 層では、それらはしっかりと重なり合い、互いに平行に配向しているといわ

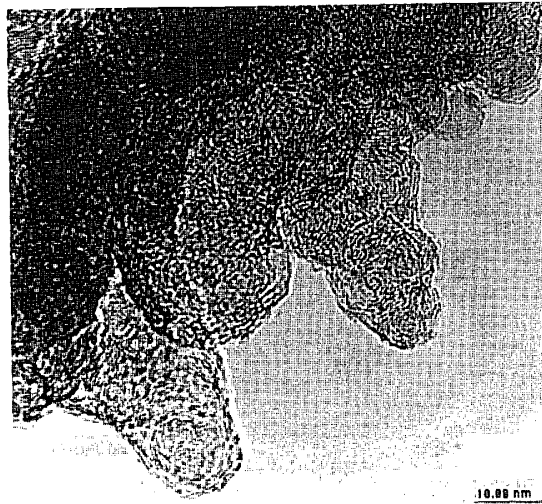


図3 木炭中に見出されたタマネギ型フラーレン

れている³¹⁾。炭化マイクロフィブリルの電子顕微鏡観察では、試料中で観察された物質の形態上の特徴から、二次壁の S1 層内のマイクロフィブリルであろうと推定した。S2 層と比較するゆるやかなマイクロフィブリルの堆積で、これが原因で透過型電子顕微鏡用試料の調製過程で分離しやすかったと思われる。ただし、元の木材のセルースマイクロフィブリルと比べると炭化マイクロフィブリルの直径は大きく、炭化過程でいくつかのマイクロフィブリルが一緒になっているものと思われる。

炭化マイクロフィブリル内の微細構造はランダム構造を示すが、これは、炭化マイクロフィブリルを取り

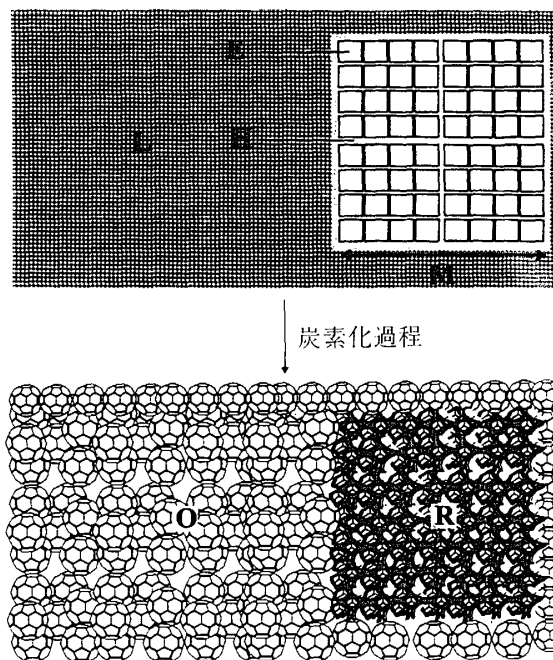


図4 炭素化過程で生じるタマネギ状粒体のモデル図
(E: エレメンタリーマイクロフィブリル; H: ヘミセルロース; M: ミクロフィブリル; L: リグニン; O: タマネギ型フラーレン; R: ランダム構造)。

囲む領域の微細構造とは明らかに異なる。タマネギ状粒体の見られる領域近くに観察された炭化マイクロファイブリの微細構造のモデル図を、Fengel 等のモデル図³²⁾を参考にして図4に示す。図4のモデルによると、炭化マイクロファイブリングを取り囲む領域にリグニンが多く含まれている。邪魔ものの扱いされてきたリグニンが有用物質に変換される可能性がある。

8. お わ り に

新しい木質材料の開発のためには、教科書や新着論文から離れ木質を原点から見直すということがどうしても必要と考える。地味で原始的で目立たない行動なのでかなりの勇気が必要だが、これが未来へつながる大きな一歩となる。木質は、金属、セラミックス、プラスチックといった材料を平均化した性質をもったたいへん調和のとれた材料。今日の最先端分野で使われている複合材料のお手本となっている。木材というと『古臭い過去』の材料』といったイメージがあるようだが、木材ほど大きなポテンシャル-可能性をもった魅力的な材料はこの世に存在しない。今や大学の学科名からも消えつつある林産学という学問を学んだ若手研究者は、実は新しい材料開発に最も近い場所にいる。後は、今いる場所から他分野に一歩踏み出すかどうか。木質を個人の責任で総合的にとらえていく姿勢が求められる。

新しい一歩を踏み出すには、教科書で教えられてきた知識を一度捨てる必要がある。例えば「燃える、腐る、狂う」といった木材の3大欠点といわれているものが、人工的に作られた他材料にみられない大きな長所だと認識することが、未来志向の材料開発につながる。「木質の進歩と調和」ということを材料科学の分野で進めれば、新しい木質材料の開発と自然環境との調和に結びつく。木質は人類を救ってくれる材料として、未来にわたって使われ続ける。そのときのキーワードは「進歩と調和」。この世で最も調和のとれた材料-木質に対して林産学で培った生物的、化学的、物理的なものの考え方を、広い心をもって木質以外の他材料にも目を向けることによって、環境にも配慮した最先端の材料科学の進歩に貢献できるだろう。

引 用 文 献

- 1) 中谷隆宏：企画塾，サンマーク出版（1999）
- 2) 山田恵彦：おもしろいカーボンのほなし，日刊工業新聞社（1992）
- 3) K. NISHIMIYA, T. HATA and S. ISHIHARA: *Wood Research*, **82**, 33 (1994)
- 4) C.E. BYRNE and D.C. NAGLE: *Carbon*, **35**, 267 (1997)
- 5) F.C. BEALL, P.R. BLANKENHORN and G.R. MOORE: *Wood Sci.*, **6**(3), 212 (1974)
- 6) C.E. BYRNE and D.C. NAGLE: *Carbon*, **35**, 229 (1997)
- 7) B.E. CUTTER, B.G. CUMBIE and E.A. MCGINNES, JR.: *Wood Sci. and Tech.*, **14**, 115 (1980)
- 8) T.J. ELDER, W.K. MURPHY and P.R. BLANKENHORN: *Wood and Fiber*, **11**(3), 179 (1979)
- 9) E.A. MCGINNES, JR., S.A. KANDEEL and P.S. SZOPA: *Wood and Fiber*, **3**(2), 77 (1971)
- 10) D.H. SLOCUM, E.A. MCGINNES, JR. and F.C. BEALL: *Wood Sci.*, **11**, 42 (1978)
- 11) I. ABE, K. HAYASHI and T. HIRASHIMA: *J. of Col. and Inter. Sci.*, **93**(2), 572 (1983)
- 12) S. IJIMA: *J. Phys. Chem.*, **91**, 3466 (1987)
- 13) D. UGARTE: *Nature*, **359**, 707 (1992)
- 14) L.-C. QIN and S. IJIMA: *Cem. Phys. Letters*, **262**, 252 (1996)
- 15) S. IJIMA: *Nature*, **354**, 56 (1991)
- 16) M. LEWIN and I.S. GOLDSTEIN, (Edt): *Wood Structure and Composition* (International Fiber Science and Technology Series, Vol. 11), Marcel Dekker, Inc. (1991)
- 17) J.M. DINWOODIE: *Microscope*, **104**, 3 (1975)
- 18) L.P. NOVICIO, T. HATA and Y. IMAMURA: *Proceedings of the Second International Wood Science Seminar*, C21 (1998)
- 19) T. HATA, K. YAMANE, E. KOBAYASHI, Y. IMAMURA and S. ISHIHARA: *J. Wood Sci.*, **44**, 332 (1998)
- 20) C.Y. LIANG, K.H. BASSETT, E.A. MCGINNES and R.H. MARCHESSAULT: *Toppi*, **43**, 1017 (1960)

- 21) K. FREUDENBERG: *J. Chem. Educ.*, **9**, 1171 (1932)
- 22) R. MARK: in Cellular Ultrastructure of Woody Plants (W.A. C6t6, Jr. ed.), Syracuse University Press, Syracuse, N.Y., 493 (1965)
- 23) W.W. FRANKE and B. ERMEN: *Z. Naturforsch.*, **246**, 918 (1969)
- 24) D. FENGEL: *Naturwissenschaften*, **61**, 31 (1974)
- 25) R.B. HANNA and W.A. COTE, JR.: *Cytobiologie*, **10**(1), 102 (1974)
- 26) H. HARADA and T. GOTO: "The Structure of Cellulose Microfibrils in Valonia," in The Biogenesis of Cellulose (R.M. Brown, Jr., ed.), Plenum Press, New York, 383-399 (1982)
- 27) V.D. FENGEL: *Holzforschung*, **32**(2), 37 (1978)
- 28) E.K. BOYLSTON and J.J. HEBERT: *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2105 (1980)
- 29) T. HATA, Y. IMAMURA, E. KOBAYASHI, K. YAMANE and K. KIKUCHI: *J. Wood Sci.*, **46**, 89-92 (2000)
- 30) H.W. KROTO, J.R. HEATH, S.C. O'BRIEN, R.F. CURL and R.E. SMALLEY: *Nature*, **318**, 162 (1985)
- 31) R.J. THOMAS: in Wood Structure and Chemical Composition in Wood Technology Chemical Aspects (I. S. Goldstein, ed.), ACS Symposium Series 43 (1977)
- 32) D. FENGEL: *Tappi*, **53**, 497 (1970)