

氏 名	いし まる けん ご 石 丸 謙 吾
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1632 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	農 学 研 究 科 森 林 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Formation Mechanism of Microstructure in Carbonized Wood (木炭の微細構造の形成機構)
論文調査委員	(主 査) 教 授 今 村 祐 嗣 教 授 矢 野 浩 之 教 授 杉 山 淳 司

論 文 内 容 の 要 旨

炭素材料の物理化学的特性は、nm オーダーの微細構造により決定されるにもかかわらず、木炭の微細構造、およびその形成機構は明らかにされていない。そこで本論文では、炭素化過程における木炭の微細構造の形成機構を解明することを目指すとし、これまで手がつけられてこなかった木炭の微細構造について、ラマン分光法を中心とした各種分光分析法、および透過型電子顕微鏡等による直接観察を組合せることで、多面的かつ詳細な分析と検討を行った。その主な内容は、以下のとおりである。

1. 木炭の微細構造と熱処理過程における構造変化

木炭の微細構造と熱処理過程での構造変化を明らかにするために、熱処理温度500～1800℃で炭素化したスギについて、X線光電子分光法(XPS)、ラマン分光法と透過型電子顕微鏡(TEM)により分析評価を行った。

これまで、木炭の炭素骨格は、 sp^2 結合炭素であるベンゼン環のシート状縮合構造(炭素六角網面)だけで構成され则认为られていた。しかしながら、高分解能電子顕微鏡観察とラマン分光法分析の結果、木炭の微細構造は、 sp^2 結合炭素と sp^3 結合炭素の両方から構成されることが明らかになった。

木炭の主骨格である sp^2 結合炭素は、500～1800℃の炭素化過程において、500～800℃、800～1400℃、1400～1800℃の三段階で構造変化することが見いだされた。500～800℃では、脂肪族および芳香族炭素、含酸素官能基からなる不均一な構造が、炭素六角網面の積層体である結晶子からなる sp^2 結合炭素骨格主体に変化した。結晶子は、配向性をもたず、そのサイズは、約1 nm程度であった。800～1400℃では、結晶子はほとんど成長しないが、結晶子と結晶子の間のエーテル結合や未発達な炭素六角網面のような架橋構造が遊離することで、結晶子の配向性が向上した。1400～1800℃では、結晶子が著しく成長し、1800℃では、結晶子は3～10 nm程度まで成長するものの、ランダム配向であった。

その一方で、 sp^3 結合炭素は、結晶子の架橋構造として存在し、500～1400℃の温度域では、アモルファス構造が主体であるが、1400～1800℃では、ナノ結晶構造からなることが明らかになった。木炭は、 sp^3 結合炭素が、高温度域においてリジッドなナノ結晶構造として微細構造中に残存するために、結晶子の成長が阻害され、結晶子の三次元結晶構造である黒鉛構造が形成されにくいと推察される。

2. 木炭の微細構造の形成過程における木材構成成分の影響

木炭の微細構造の形成過程における木材構成成分の影響を明らかにするために、熱処理温度500～1000℃で炭素化したスギおよびコットンセルロース、アルコール抽出リグニンについて、元素分析、X線光電子分光法(XPS)、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)、ラマン分光法により比較検討を行った。

その結果、結晶子の配向性に関しては、いずれの熱処理温度においても、リグニン炭の結晶子の配向性が最も高く、セルロース炭のそれが最も低く、木炭の結晶子の配向性は、リグニン炭よりもセルロース炭に近いことが明らかになった。500～600℃の結晶子の形成プロセスにおける結晶子の発達を阻害する架橋構造について検証を行った結果、セルロース炭、木

炭、リグニン炭の順番で結晶子の架橋構造であるエーテルおよびカルボニル結合が発達しており、O/C 原子比の高い原料ほど結晶子の架橋構造が発達していることが明らかになった。このように、木炭中の結晶子の配向性には、木材中のセルロースやヘミセルロースに含まれる酸素原子に起因する結晶子の架橋構造の影響が強く反映されていることが明らかになった。

3. 木炭の微細構造と木材の細胞壁構造との関係

木材細胞壁における壁層構造および構成成分の不均一分布と木炭の微細構造との関係を明確にするために、700と1800°Cで熱処理したスギについて、TEM とラマン分光法により比較検討を行った。

その結果、700°C までに木材細胞壁の壁層構造は消失しており、いずれの試料においても木炭の細胞壁内部において結晶子のサイズおよび分布は同様であり、木材細胞壁の壁層構造および構成成分の不均一性に起因した木炭の微細構造への影響は観察されなかった。しかしながら、1800°C で炭素化した木炭の仮道管の内腔表面においては、細胞の軸方向に沿って結晶子が配向した高配向性炭素層が観察された。仮道管内腔表面の高配向性炭素層は、木炭の不均一黒鉛化の発生原因であると推測される。

論文審査の結果の要旨

木材の炭素化は、未利用木材や廃木材の有効利用のため、あるいは機能性素材開発のための有力な手段の一つとして注目されている。炭素材料の物理化学的特性はその微細構造に由来するため、木炭を機能性炭素材料として利用するためには、微細構造を理解し、制御することが不可欠である。しかしながら、木炭の微細構造に関しては、断片的なものを除き、学術的、系統的にはほとんど明らかにされていない。本論文は、木材の炭素化過程における微細構造の形成機構を、各種分光分析法や透過型電子顕微鏡による直接観察を組合せることで、多面的かつ詳細に検討したもので、評価される主な点は以下のとおりである。

- 1) 木炭が堅くて脆いため、炭素材料の微細構造の分析評価に不可欠な透過型電子顕微鏡による直接観察が困難であったが、試料調製法を工夫することにより、木炭の微細構造の分析評価を可能にした。
- 2) 木炭の形成機構において、1400°C 以下の非結晶温度域における詳細な微細構造のキャラクタリゼーションを、透過型電子顕微鏡観察および分光法分析によって可能にした。
- 3) 木炭の微細構造は、細胞壁内部において同様であり、炭素化前の木材の細胞壁内部における壁層構造および構成成分の不均一性が、木炭の微細構造の形成に影響を及ぼさないことを明らかにした。また、1800°C で処理したスギ木炭の仮道管内腔表面に、高配向性炭素層が形成されていることを見だし、木炭に不均一黒鉛化の形成機構が存在する可能性を示した。
- 4) 木炭の微細構造の形成過程における木材構成成分の影響を検討した結果、セルロースやヘミセルロースに含まれる酸素原子に由来する含酸素官能基構造が、木炭の微細構造の形成機構と密接に関係することを明らかにした。
- 5) 黒鉛構造が形成されにくい難黒鉛化性炭素に分類される木炭の微細構造が、 sp^2 と sp^3 結合炭素から構成されることを示し、 sp^3 結合炭素が 1400°C 以上の高温度域でナノ結晶構造を形成し、黒鉛構造の発達を阻害する架橋構造として存在することを示した。

以上のように、本論文は、木炭の微細構造の形成機構を系統的に解明したもので、木質機能性材料学、バイオマス変換学、および炭素材料学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成19年2月23日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。