

木材から宇宙で使える材料へ

居住圏環境共生分野 畑 俊充

1. はじめに

木材って宇宙で使えるの？

木材は、古くから日本の建造物の主たる材料として使われてきた。法隆寺のように千二百年もの間そのままの姿で存在しているのを見ると強い材料だとも思える。しかし、木材は腐ったり燃えたり曲がったり、弱いと思われる一面もあわせもつ。そんな材料が宇宙で使えるのであろうか。その弱いと思われる弱点を克服すればどうであらうか。

木材由来の木炭。そこに着目してみた。

森林資源が豊富な日本では木炭は古くから燃料だけでなく生活の様々なところで利用されてきた。木炭は縄文時代の終わりごろには存在していたとされ、以来金属の精錬や鍛冶などで商業用の燃料として利用され、近世中期以降は一般家庭にも燃料として入った。

一方、燃料以外の用途ではその硬度を活かした研磨炭がある。研磨炭は、漆器・七宝・印刷用の銅版および亜鉛版などの研磨に使用されてきた。漆器用には、ホオノキ・ニホンアブラギリの白炭が研磨用に、アセビなどの黒炭がつや出し用に用いられる。

現在、木炭をさらに進化させたカーボン材料(バイオマスカーボン)をつくる試みが既に始まっている。カーボン材料は軽量であり、高強度、高弾性、高導電性、耐熱性、化学安定性、対生物劣化性、高生体親和性など、注目すべき機能をもっている。木材から宇宙で使える材料の第一歩である。

著者の所属する研究グループにおける電子顕微鏡学的な研究により、木材からその作り方によって黒鉛化構造やナノダイヤモンドといった新素材ナノカーボンを形成することに成功した。炭素材料は熱に強く、今既に宇宙構造物に使われている。人工衛星の構体やアンテナなどがそうである。木材が、宇宙、航空、エレクトロニクスといった分野での最先端材料に用いられるのもそう遠くない未来であらう。ここでは、木材を炭化することにより生成するダイヤモンド薄膜や炭化ケイ素ナノロッドなど、宇宙でも利用できる炭素材料素材をつくる試みを紹介する。

2. 炭素化とは

一般に、有機高分子化合物が無酸素下で加熱されると、炭素比率の高い結合で構成されたより安定な構造へと移行する。その過程で水素、酸素、窒素および低炭素化合物を遊離し、減量して最終的に炭素単体といえるような物質に変化するが、この変化する現象を炭素化という(炭素材料学会編カーボン用語辞典)。炭素化という言葉は従来から広く使われているが、炭素が炭素以外の原子と反応して炭化物を生成する反応と区別するために、炭化ではなく炭素化と呼ぶことが推奨されている。炭素化により生成される主として炭素からなる物質を炭素化物という。木炭は、木質炭素化物というのが正式な呼び方となるのであろうか。

木質が無酸素状態で加熱され、変化する過程は以下のように分けられる。

(1)炭素化過程：室温から1500℃前後までの、化学反応を主体とした変化

(2)黒鉛化過程：1500℃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

木炭は炭素化過程においてさまざまな顔をみせる。学問的にはその炭素化過程をおおまかに熱減成、熱分解、炭素化と区別している。

200℃まで熱処理された木炭は高分子から低分子へ変化する。この状態では、電気絶縁体で、水中にいれると水溶液は弱酸性を示し、またアンモニアやアミンなどをよく吸着する。160℃から500℃の

間でセルロース・ヘミセルロース・リグニンなどが分解してくるが、この過程を熱分解と呼んでいる。炭素化は 500℃から 1800℃での芳香環の生成過程をいうが、この温度領域の中でもとりわけ 600℃～700℃で、木炭の性能に劇的な変化が生じる。例えば、600℃で木材を焼くことで、木炭表面の抵抗は 1010Ω から $10^{-1}\Omega$ まで急激に低下する。600℃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℃で焼いた木炭が、ホルムアルデヒドを最もよく吸着する。600℃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。1000℃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。

さらに加熱を続けると炭素化過程から黒鉛化過程へと進み、芳香環が一定方向に並んでくる現象が生じて、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、黒ないし鋼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、黒鉛をつば、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である。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をしている。最近の研究から、木炭においてもその焼き方によって三次元規則性が生じることが分ってきている。炭化の状態をナノの単位でとらえることにより今後新素材開発への可能性が広がる。

3. パルス通電加熱装置

炭化の方法としてパルス通電加熱法(エスエスアロイ(株)製 VCSP11)を用いた。これは、図 1 に示すように、スギ木炭に 50MPa の圧力を加えながら真空中で直パルス電流を流し固相焼結を行うものである。このとき試料の破断面はきわめて平滑なガラス状の様相を示した。透過電子顕微鏡により観察したところ木炭中に配向性の高い黒鉛化構造を見出した。これは触媒炭化によって黒鉛状の結晶が一方方向に成長してできたものである。スギ木炭の粉末に圧力をかけながら直パルスを加えて加熱することによって、スギ木炭中で炭素原子が規則正しく配向したと考えられる。

さらに、木炭とアルミナのパウダーを混ぜ、高圧をかけた結果、2,000℃以下の温度でも図 2 に示すような炭素繊維素材を開発することに成功した¹⁾。1800～2,000℃まで加熱するとアルミナとカーボンが反応し中間体として炭化アルミニウムを形成する。この中間体からアルミニウムのガスとグラファイトへ変化するので純度の高い炭素素材ができる。この素材は 2,000℃という高温で処理しているため難燃性が高く、腐食しにくい。

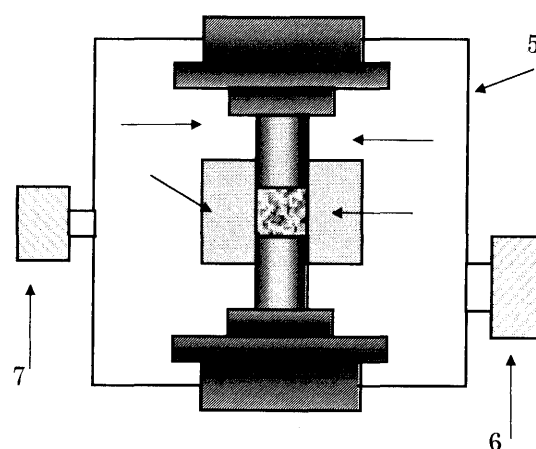


図1 パルス通電加熱装置 (1, グラファイト型 ; 2, グラファイトパンチ ; 3, 試験体 ; 4, 銅板 ; 5, チャンパー ; 6, 真空ポンプ ; 7, 高温度計)

4. 木質からダイヤモンドの創成

木質廃棄物などを含む木質バイオマスからダイヤモンド状薄膜をもつ、耐磨耗・潤滑・耐食性コーティングなどに応用できる新規木質系バイオマスカarbon材料の開発を目指し、実用化に向けて研究

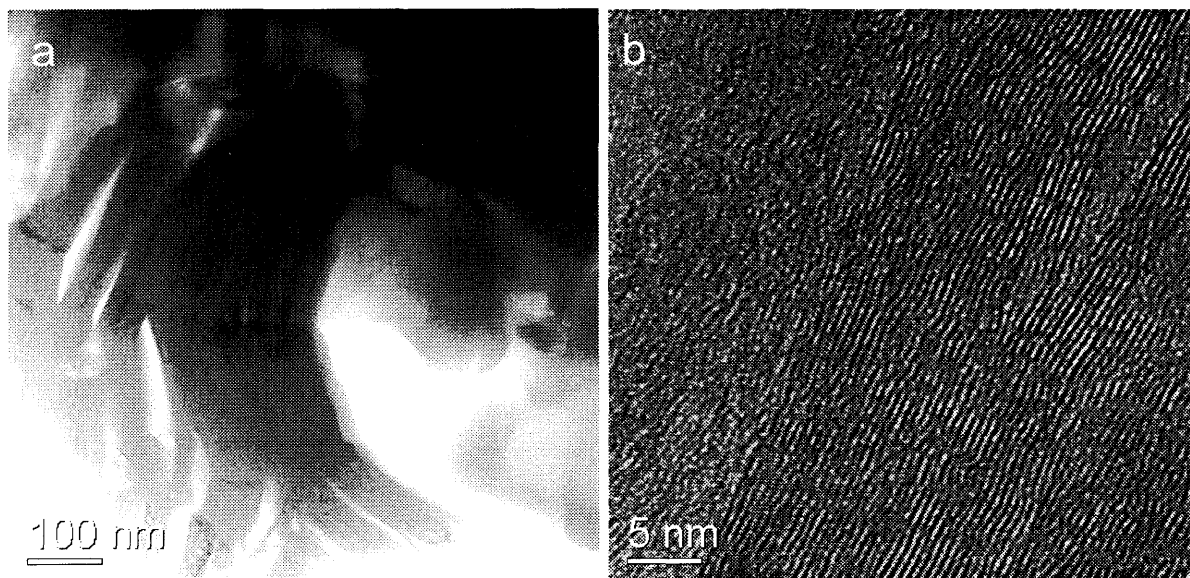


図2. 木炭の黒鉛化¹⁾(1,800℃, 5min, Al₂O₃を20%含む) a) 全体図 b) 黒鉛化

を行ってきた。

1979年に難波らがイオン化蒸着膜法によるダイヤモンド状の炭素膜を発表したが、このような膜をダイヤモンド状薄膜と呼んでいる。通常、ダイヤモンドの合成は、時間をかけて炭素を千数百度の高温で加熱すると同時に、数万気圧という超高压で加圧して行っている。一方、薄膜状ダイヤモンド合成は、一瞬でも合成条件が満たされれば可能であるといわれている。直パルス式熱分解法を用い、アルミニウムトリイソプロポキシドという触媒を所定の濃度で含しんさせた木炭にパルス通電加熱法を適用し、高温での触媒炭化を行う事で木炭表面にダイヤモンド状薄膜を形成させ、木材の高付加価値化をめざした。

パルス通電装置によってあらかじめアルミニウムトリイソプロポキシド溶液を含しんさせた木材粉末の触媒炭化を加圧下で行った。木質炭素化物中のアルミニウムカーバイトの存在が、ダイヤモンド状薄膜の前駆体として寄与する可能性を示唆する結果が得られている。2200℃という高温で触媒黒鉛化を行ったところ、得られた試験体の表面に、図3に示されるように選択的にダイヤモンド状薄膜が広い範囲に形成されていた²⁾。しかも、数分間の電子線放射によってそれらダイヤモンド構造が消失するという事も明らかとなった。電子線放射下でのウッドダイヤモンド状薄膜消失の過程を調べ、ダイヤモンド状薄膜の消失過程から、その生成機構についても検討を進めている。

5. セラミックスウッドと炭化ケイ素ナノロッド

木質炭素化物は吸着性能や電気伝導度など、炭素化過程において制御することが可能な炭素材料として注目を集めている。スギから作った木質炭素化物は、細胞壁構造の異方性や60%の空隙率を有するにもかかわらず適度な強度をもつ興味深い材料である。しかし現状ではスギから得られた木質炭素化物は、500℃以上の使用において強度低下や酸化が生じるため、限られた用途しかない。他方、炭化ケイ素は高い圧縮強度をもつ上に、高温下での使用が可能であり、近年、炭化ケイ素複合材料に多くの注目が集まっている。

木質炭素化物とセラミックスの両方の特性を併せもつ木質セラミックス複合材料は、エネルギー分野における排気フィルター、化学工業で用いられる触媒担持体、医学分野での生物活性物質の固定などへの使用が可能な新材料である。最近著者等は、この木質セラミックス複合材料の製造過程で、副

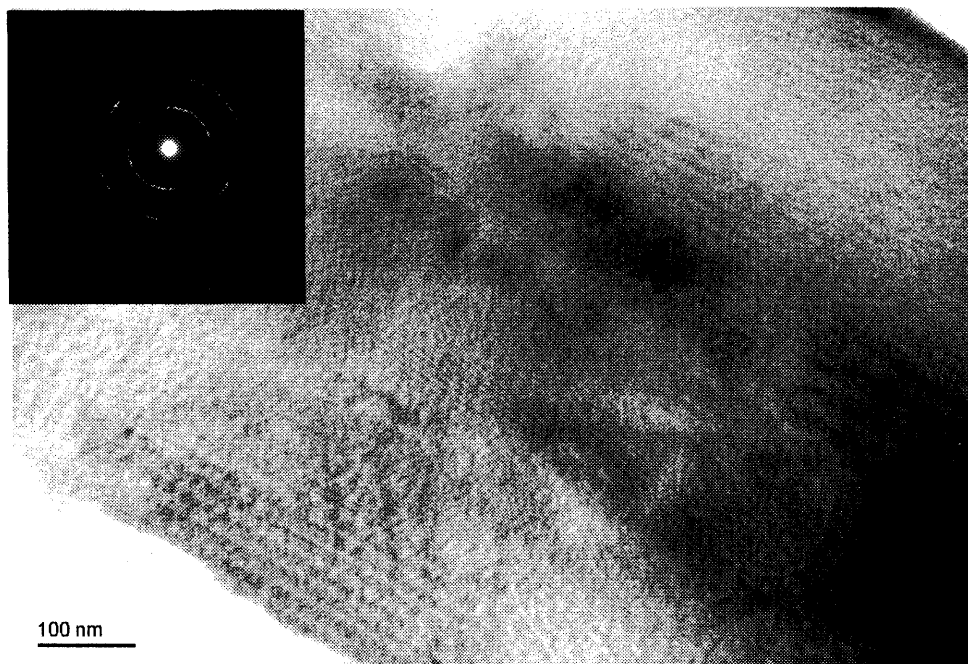


図3. 木材の2200℃における触媒黒鉛化により得られた試験体の表面形成されたダイヤモンド状薄膜²⁾

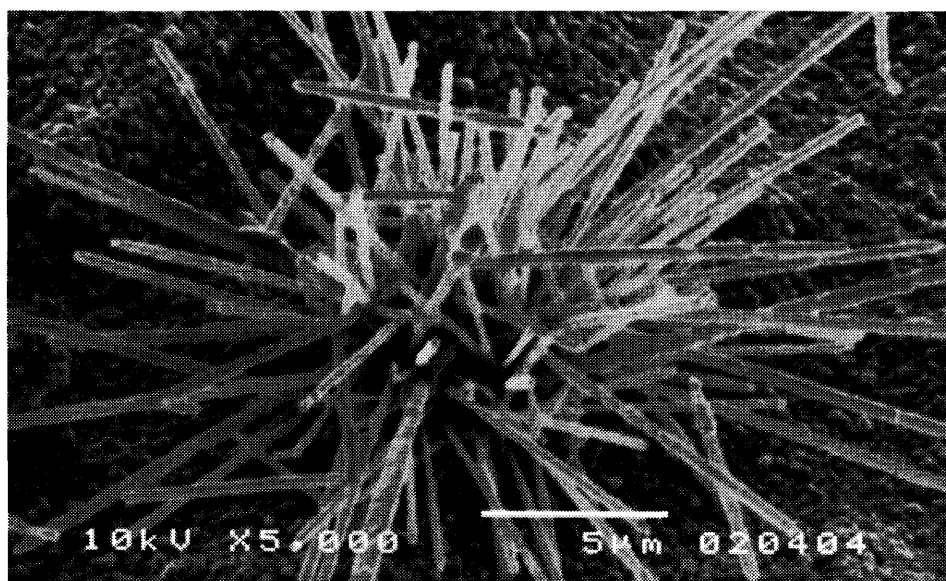


図4. 木質炭化物表面での SiC ナノロッドの成長³⁾

産物として炭化ケイ素ナノロッドが加熱処理の過程で複合材料中に生成することを見出した³⁾(図4)。

厚さ約 20 nm ずつ連続してイオンミリングを行うことによって、厚さ約 60 nm の炭化ケイ素の反応層が、細胞内孔内で壁を均一におおっていることを確認することができた⁴⁾(図5, 6)。また炭化ケイ素は細胞内孔内でランダムに形成されていることが観察された。走査電子顕微鏡による細胞断面の観察から、炭化ケイ素ナノロッドが直径 100～500 nm の多孔体により形成されていることがわかった。炭化ケイ素ナノロッドの形成は、炭化ケイ素膜上の炭化ケイ素核の触媒作用によって形成すると考えられる。透過電子顕微鏡による解析から、炭化ケイ素ナノロッドが(111)方向に沿って成長することを

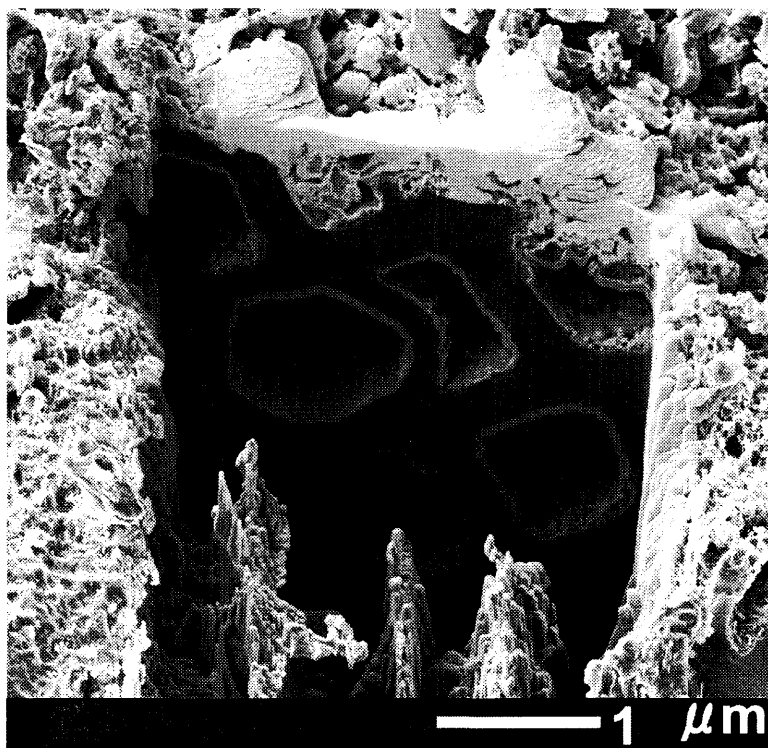


図5 細胞内孔の内壁を SiC 層が覆う⁴⁾

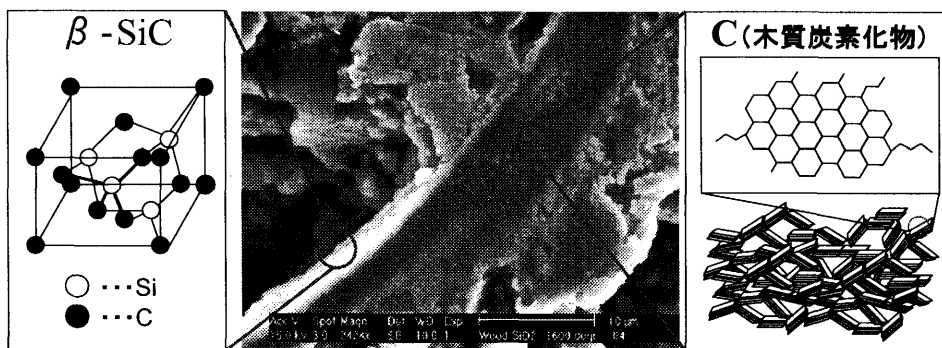


図6 木材からの SiC/C 複合材料の開発⁵⁾

確認した。さらに数層からなるミクログラファイト層が炭化ケイ素ナノロッドの外部表面をおおっていることがわかった。なお、この黒鉛層は電子線放射によるダメージを防ぐ働きのあることが知られている。

6. 宇宙太陽発電システムのためのエネルギー変換材料の開発

炭酸ガスによる地球温暖化の抑制の観点から、エネルギーの有効利用の開発が重要な研究課題となっている。この問題を克服するために、木質素材由来の炭素材料から作られた炭化ケイ素熱電変換ナノ材料を用いて、高温域で発電効率の高い熱電変換デバイスを作製する。そのためには、まずパルス通電加熱法より作製した炭化ケイ素ナノロッドおよび炭化ケイ素薄膜を含む SiC/C 複合材料の炭化

ケイ素熱電変換ナノ材料への適用方法を確立すること、そして、X線回折装置や電子顕微鏡といった分析装置を用いて機能性発現機構を解明すること、最終的にはその材料を用いてデバイス化行うことが重要である。ウッドバイオマスを原料に炭化ケイ素熱電変換ナノ材料を開発し、ナノレベルまでの微細構造を解析することによって、高効率のエネルギー変換材料を作製することが可能となり、しいては高い発電効率を得ることが可能となるだろう。

この研究では、木質炭素化物から炭化ケイ素熱電変換ナノ材料を作製し、その熱電特性と機能性発現機構を解明すること、および高発電効率を有する熱電変換デバイスの開発を行うことを目的とする。研究の流れは、①炭化ケイ素熱電変換ナノ材料の熱電特性評価→②機能性発現機構の解明→③熱電変換デバイスの開発、と要約できる。

セラミックス半導体を応用した熱電変換技術は、材料の両端に温度勾配を与えると、電子や正孔が高温側から低温側に移動する現象を応用している。そのため、高温側と低温側で電位差が生じ、閉回路として用いると電流が流れ電力を取り出すつまり発電することができる。最も高い性能指数を示した炭化ケイ素熱電変換ナノ材料を用い図7に示した熱電変換デバイスを開発し電流計により発電量を測定し、最も高い発電量が得られる最適条件を検討することにより発電効率の向上を図る⁵⁾。

木質炭素化物の特長を活かし、宇宙太陽光発電における集光に伴う発熱の問題を解決する材料開発、およびその熱エネルギーを電気エネルギーに変換することが可能な熱電変換技術の開発を目指す。

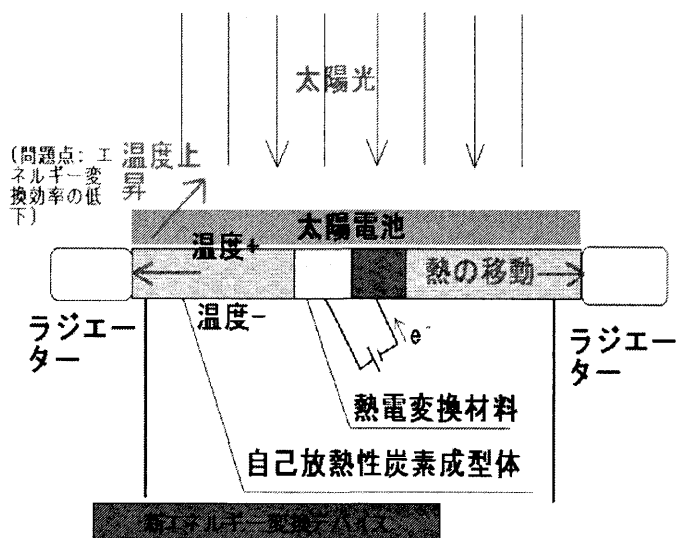


図7 宇宙太陽発電システムのためのエネルギー変換の概略図

おわりに

木質炭素化物はこれまでエネルギー用あるいは吸着剤用の木炭として扱われてきた。しかし、最近の自らの所属するグループの研究により、もともとは異方性の木材であっても加熱速度を変化させることにより均一でナノサイズの微細構造からカーボン構造を自由に設計できることがわかってきた⁶⁾。木材物性においては、セルロースマイクロフィブリルが細胞の基本的な構造を形作りその性質を決定しているが、400 度以上に加熱した木質炭素化物では、セルロースマイクロフィブリルの基本的性質が失われ、新たに形成されるナノカーボン構造が炭素化物の物性を左右することがわかってきた。今後は、電子顕微鏡学的な基礎的アプローチのみならず、加熱速度を制御するための装置開発をおこないながら、新規ナノカーボン構造の創成を行う予定である。木材は細胞構造を持つがゆえに複雑で扱いづらい材料であり、そのことが長年にわたり木質資源の循環システム構築をこれまで阻んできた。選択的な熱変換による木材の均質化で、この長年の難問を一挙に解決することができるのである。木材の代表的な欠点といわれている、燃える・狂う・腐るといった性質を熱変換によって完全に克服したいと考えている。

木質科学と電子顕微鏡学・複合材料学・炭素材料学・応用分析的熱分解学・材料科学などの分野とを融合させ、環境共生という観点からも木質資源の高度な有効利用を図ることが、宇宙で使えるような木材の開発に結びつくだろう。

参考文献

- 1) T. Hata, K. Nishimiya, P. Bronsveld, Tomas Vystavel, J. De Hosson, H. Kikuchi, and Y. Imamura, Electron Microscopic Study on Catalytic Carbonization of Biomass Carbon: I. Carbonization of Wood Charcoal at High Temperature by Al-Triisopropoxide, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* vol.386 pp.33-38 (2002)
- 2) T.Hata, T.Vystavel, P.Bronsveld, J.DeHosson, H.Kikuchi, K.Nishimiya, Y. Imamura, Catalytic carbonization of wood charcoal: graphite or diamond?, *CARBON* 42(5-6) 961-964 (2004)
- 3) V. Castro, M. Fujisawa, T. Hata, P. Bronsveld, T. Vystavel, J. DeHosson, H. Kikuchi, Y. Imamura: Silicon Carbide Nanorods and Ceramics from Wood, *Key Eng. Mat.* 264-268, p.2267-2270 (2004)
- 4) T. Hata, S. Bonnamy, P. Bronsveld, V. Castro, M. Fujisawa, H. Kikuchi and Y. Imamura: Formation of Silicon Carbide Nanorods from Wood-Based Carbons, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures (in print)
- 5) M. Fujisawa, T. Hata, P. Bronsveld, V. Castro, F. Tanaka, H. Kikuchi, T. Furuno, Y. Imamura: SiC/C composites from wood charcoal by pulse current sintering with SiO₂, *Electrical & Thermal properties*, *Journal of the European Ceramics Society*, 24/13 pp. 3575-3580 (2004)
- 6) F. Kurosaki, K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsveld, E. Kobayashi, Y. Imamura, Microstructure of Wood Charcoal Prepared by Flash Heating, *CARBON* 41(15) 3057-3062 (2003)