

氏 名	黒 崎 文 雄
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1696 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 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 科 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Development and Characterization of Shape-Controlled Porous-Carbon by Flash Heating of Wood Biomass (急速加熱法による木質バイオマスからの成型性多孔質炭素材料の開発とキャラクター化)
論文調査委員	(主 査) 教 授 今 村 祐 嗣 教 授 西 尾 嘉 之 教 授 川 井 秀 一

論 文 内 容 の 要 旨

かさ密度が低く、空隙率の高い材料は、流体との接触効率がよく、圧力欠損が少ないという特徴を有する。このため、均一な細孔径を有する高空隙性炭素材料は、吸着材料の基盤材料、触媒の担体、多孔質金属のテンプレート材料等としての用途が期待されている。

木質バイオマスを炭素材料の原料として用いた場合、他の炭素材料原料である石炭・石油系ピッチ等の化石資源と比べて、かさ密度が低く、空隙率の高い炭素材料を合成することができる。しかし、木質バイオマスは、加熱炭素化過程において、含酸素官能基に由来する強固な架橋を形成し、固相で反応が進行するため、原料の形状が完全に保持される。その結果、木質バイオマスを原料とした炭素材料では、強度や成型性を得ることは困難であり、細孔の均一性、高空隙性および成型性を両立した炭素材料の合成は不可能であった。

そこで本論文では、木質バイオマスの液体燃料化で用いられている急速加熱処理に着目した。木質バイオマスを昇温速度 $10\sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ で加熱すると、熱分解反応が瞬間的かつ併発的に起こり、熱分解反応中の二次反応が抑制され、熱分解が促進されることが知られている。この急速熱分解反応を応用した急速加熱法を用いることで、原料の形状に依存せず、細孔の均一性、高空隙性および成型性を両立した新規炭素材料を木質バイオマスから合成することを目的とし研究を行った。急速加熱法を用いて合成した炭素材料について、各種分光分析法、および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) 加熱炭素化過程における昇温速度が $10\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ に達する急速加熱法を用いることで、原料である木質バイオマスのマクロ構造を効果的に変換することができることを明らかにした。その結果、急速加熱法を用いることで、従来の手法と全く異なる三次元網目状あるいは泡状の構造を有する多孔質炭素化物を木質バイオマスから合成し得ることを明らかにした。
- 2) 準密閉系での反応を可能にするリアクターと急速加熱法を併用することで、細孔の均一性・高空隙性、高強度・成型性を特徴とする新規炭素材料の合成が実現した。本研究では、この成型された多孔質炭素材料の空隙性、密度、細孔径分布について分析し、強度特性、電気伝導性について解析した。これらの解析結果から、急速加熱法による木質バイオマスからの成型性多孔質炭素材料の物理特性を制御する方法を明らかにするとともに、その合成メカニズムを提案した。
- 3) 空気雰囲気下での再加熱処理によって、成型性多孔質炭素材料のマクロ構造および空隙性を維持しつつ、比表面積の向上を試みた。その結果、 $670\text{m}^2/\text{g}$ と高い比表面積と80%以上の高空隙性および3次元ネットワーク構造を有する成型性多孔質炭素材料の合成が実現した。本手法で得られた高空隙性多孔質炭素材料は、成型性を有しており、従来の手法では合成することが困難な細孔径 $5\sim 50\text{nm}$ のメソ孔領域に多数の細孔を有するメソ・ポーラス材料であった。また、本材料は、処理前の高空隙性、マクロ構造および強度の維持しつつ、ミクロ領域にも細孔を有することが示された。以

上の結果から、本手法によりマイクロ・メソ・マクロの各領域において細孔ピークを有する全く新しい成型性を有する高空隙性多孔質炭素材料が得られることが立証された。

- 4) 上記の成型性多孔質炭素材料を担体とし、無電解メッキを行うことで、触媒金属粒子を表面に析出させる手法を確立した。透過電子顕微鏡観察およびX線光電子分光等による分析結果から、担持させた触媒金属粒子が、触媒活性に優れた金属状態（酸化数0）であり、反応効率に優れた直径3-5 nmのナノ粒子であった。また、これらの粒子は担体と強固に連結しており、酸洗浄および減圧洗浄処理をしても損なわれることは無かった。さらに、細孔径分布分析を元にした解析結果により、担体の有する細孔径5-50nmのメソ孔の存在が、触媒金属ナノ粒子の高分散性と強固な担持を実現可能にしていることを立証した。
- 5) 成型性を有する高空隙性炭素材料を鋳型としたポーラス・メタルの合成法を検討し、その手法を確立した。本材料は、鋳型に電解メッキ処理を行った後に、加熱処理で鋳型を燃焼除去することで得た。得られたポーラス・メタルは、処理前の高空隙性およびマクロ構造の保持が示され、高空隙性・高比表面積を有するポーラス・メタルを簡易かつ安価な手法で合成し得ることを明らかにした。

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炭素構造のみならず、マクロレベルにおける構造制御および成型性の付与が不可欠である。しかしながら、木質バイオマスを原料とする木質炭素化物のマクロ構造の制御に関しては、体系的な取り組みはほとんど行われていない。また、成型性付与に関しても、熱圧成型がほとんどであり、原料の有する高空隙性を十分に活かしてない。

本論文は、木質バイオマスを原料とする高機能性材料の開発を目的とし、木質炭素化物のマクロ構造の制御および成型性の付与、さらには機能性の向上のために合成手法および材料解析を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) 加熱炭素化過程における昇温速度が10~100℃/secに達する急速加熱法を用いることで、原料である木質バイオマスのマクロ構造を効果的に変換することができることを明らかにした。
- 2) 準密閉系での反応を可能にするリアクターと急速加熱法を併用することで、細孔の均一性・高空隙性、高強度・成型性を特徴とした新規成型性多孔質炭素材料を木質バイオマスから合成する手法が確立された。
- 3) 急速加熱法によって炭素化した木質バイオマスのマクロ構造の形成に対して、昇温速度、雰囲気圧力が密接に関係することを明らかにした。これらの結果から、急速加熱法による木質バイオマスからの成型性多孔質炭の物理特性を制御する方法を明らかにし、その合成メカニズムを提案した。
- 4) 応用研究として、空気雰囲気下での加熱処理による比表面積の向上、触媒金属ナノ粒子を表面に析出させた触媒材料の合成、本炭素材料をテンプレートとしたポーラス・メタルの合成について、それぞれ検討しその合成手法を確立した。これらの合成手法は、従来の手法である化石資源を原料とした合成手法と比べても、必要なエネルギー・資源・資金・時間の消費を非常に少なく抑えることが可能である。以上の結果から、得られた新規成型性多孔質炭素材料は、気層・液層の浄化材料、触媒の担体材料、テンプレート材料としての高度利用が可能であることが示された。

以上のように、本論文は、木質炭素化物のマクロ構造の制御および成型性の付与、機能性の向上を実現したもので、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 20年 2月12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。