

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻

1997 年度博士課程進学

氏 名 金 大 榮

指導教官名 空 閑 重 則

論文題目 Studies on Carbonization of wood and cellulose

(和訳: 木材とセルロースの炭化過程に関する研究)

1 章 緒言

セルロース系物質は地球上に最も多量に存在する再生産可能な資源であり、石油資源の枯渇が迫りつつある現在、その利用がとりわけ重要となっている。一方、セルロース系原料を熱分解して得られる炭化物は古くから利用され、現在も日常生活・産業において重要な役割を果たしている。炭素材料を大きく分類すると、1) 木炭、2) 活性炭、3) 黒鉛(グラファイト)となる。中でも木炭は昔から燃料として使われてきた伝統的な炭素材料である。

2000°C以上の高温処理で得られるグラファイト材料は初期にはセルロースを原料として用いられたが、その後石油系合成高分子に取って代わられた。その理由は1)炭化収率が低いこと、および2)炭化の過程で延伸性が無く高配向の黒鉛になりにくいこと、である。しかし再生産が可能で大量に得られる有機物質資源としてのセルロースの高度利用を目指す観点から、その炭化収率を改善し、得られる炭素の特性を制御することは大きな意義がある。

本研究では木材およびセルロースの無酸素条件での熱分解・炭化挙動の解明と制御を目指して、木材中のセルロース結晶の崩壊過程、炭化における無機物質添加が収率と炭化物の性質に及ぼす影響、高結晶性セルロースの炭化および黒鉛化挙動を熱重量分析、X線回折、電子顕微鏡を用いて検討した。

2 章 木材セルロース結晶の熱分解過程

木材の炭化過程の解明は木質材料の熱的安定性の制御と木材から得る炭化物の性能向上のため重要である。本章では木材の中では比較的高結晶性で高配向のセルロースを含むドロノ

キ (*Populus maximowiczii*) 引張りあて材を用いた。試料を 360°C まで昇温させながら X 線回折法でセルロース結晶を熱分解するまで測定した。さらに熱分解過程を経時的に把握するため 320°C 処理中の X 線回折をモニターした。また炭化前後の木材組織を SEM で観察した。

温度を上昇させながらの測定において、木材のセルロース結晶は 320°C 以下ではほとんど分解せず、320°C~360°C の範囲で崩壊した (Fig. 2-1)。この臨界温度 320°C で等温処理すると、時間経過とともにピーク強度は徐々に減少し、20 分後ではおよそ半分、90 分後では全ての結晶が崩壊した (Fig. 2-2)。このプロファイルから 200 ピークの面積と半値幅を測定し、熱分解過程での結晶成分量と微結晶サイズの経時変化を求めた (Fig. 2-3)。強度の変化と結晶サイズの変化の速度には顕著な食違いがあり、これを説明するために Fig. 2-4 のモデルを提案する。セルロース微結晶の熱分解は (A) のように均一に起こるのではなく、(B) あるいは (C) のように、残存する微結晶の幅を保ちながら進行する。(B) と (C) のいずれが実際の過程に近いのかについてはさらに検討を要する。

3 章 セルロースの炭化過程における脱水触媒の効果

セルロースは $(C_6H_{10}O_5)_n$ の組成をもつので、酸素と水素が水の形で脱離すれば収率は 44.4% になるはずである。しかし実際にはレボグルコサンを経由してメタノール、酢酸、一酸化炭素、二酸化炭素等の形で大量の炭素が失われる。400°C での炭化収率は木材の場合 25-30% 程度、純粋なセルロースでは 15% 程度である。さらに 1000°C 以上に熱すると収率は 10% 以下にまで下がる。本章では脱水作用を持つ無機物質が共存すると収率が向上するのではないかと考え、硫酸含浸したセルロース試料: 木綿セルロース、Whatman CF11 セルロース粉末、およびホヤセルロースを用いて窒素中で 800°C までの炭化と熱重量分析を行った。炭化物について窒素吸着による比表面積測定と SEM 観察を行なった。

硫酸を添加したセルロース試料では 800°C での炭化収率は無添加の場合の 2-5 倍に向上した (Fig. 3-1, 3-2)。また硫酸添加によってセルロース繊維の変形・収縮が抑制された (Fig. 3-4)。窒素吸着による非表面積も硫酸添加により 10~20% 増大した (Fig. 3-3)。

活性炭製造において添加される薬品にはリン酸、塩化亜鉛などがある。リン酸について比較実験を行なった結果、収率は硫酸の場合とほぼ同じであった。リン酸・塩化亜鉛は炭化後に十分な洗浄を行なって除去する必要があるが、硫酸は 600°C までで完全に気化して失われる (Fig. 3-5) という利点がある。ただし、その過程で二酸化イオウなどの有害ガスを発生するという問題がある。この対策を行なうならば硫酸添加によるセルロースの炭化は実地に応用できる可能性がある。

4 章 木材の炭化における脱水触媒の効果

前章の結果に基づき、本章では木材の炭化における硫酸添加の効果を調べた。広葉樹材 (*Fagus crenata* Blume (Buna) and *Populus maximowiczii* Henry (Populus)) と針葉樹材 2 種類 *Picea sitchensis* Carr. (Spruce) and *Cryptomeria japonica* D. Don. (Sugi) の木紛と木片に硫酸を含浸し、600°C と 800°C で炭化を行って収率、寸法変化、比表面積測定、組織の走査電子顕微鏡観察を

行なった。その結果、木材でも硫酸添加により収率は2倍程度に向上し(Fig. 4-1, 4-2)、比表面積も増加した(4-3)。木片の寸法変化も大幅に抑えられ(Fig. 4-4, 4-5)、収縮の異方性がほとんどなくなった(4-6)。このように硫酸含浸は木材に対しても炭化収率向上の効果が大きく、また寸法安定化、強度向上の効果もある。

5章 黒鉛化に対するセルロースの構造の影響

セルロースは280℃から350℃で熱分解が終わり非晶性炭素となる。これをさらに2000℃以上の高温処理すると黒鉛化する。本章では高結晶セルロースを出発物質として従来にはない構造と性質を持つ黒鉛材料を開発することを目的として、特殊な原料から得られる高結晶性セルロースの炭化・黒鉛化挙動を調べた。

すべてのセルロース試料は800℃までの処理では非晶炭素となったが、1900℃以上で処理すると黒鉛化した(Fig. 5-1)。様々なセルロース試料から得られた黒鉛の回折幅から求めた結晶サイズは、出発物質の結晶サイズと正の相関があった。すなわち熱分解黒鉛の結晶性は出発物質のそれに強く依存する。高結晶性セルロースから得た黒鉛を透過型電子顕微鏡で観察すると、フィブリル状のグラファイトが含まれていた(Fig. 5-2~5)。他方、繊維状およびビーズ状の再生セルロースを黒鉛化すると、フィブリル状の微結晶は見られないが、結晶性はかなり高く、また100と101反射の明瞭なリングを与えた。高結晶性セルロース試料ではホヤのものだけがこのような回折を与えた(Fig. 5-6)。このようにセルロースの構造と熱分解黒鉛の構造の関係は複雑であるが、高結晶性の天然セルロースから得られるフィブリル状黒鉛は炭素材料の新しい形態としての可能性が注目される。

6章 セルロースの凍結乾燥と銀の及ぼす影響

先の章で明らかになったように、高結晶性セルロースを原料として一部マイクロフィブリル状のグラファイトが得られるが、その量は全体に対してわずかである。そこで、マイクロフィブリル構造を保持したまま炭化する条件として、セルロース懸濁液に硫酸や銀を添加して凍結乾燥することを考えた。実際に硫酸のみを加えて凍結乾燥した場合炭化過程で融合が起こり、塊状になったのに対して(Fig. 6-1)、銀を添加した場合は全体がフィブリル状の形状を保ったまま炭化することがわかった(Fig. 6-2)。

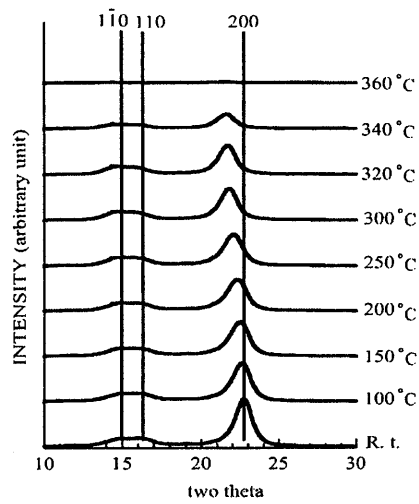


Fig. 2-1 X-ray diffraction profiles of tension wood during temperature scan from room temperature to 360°C.

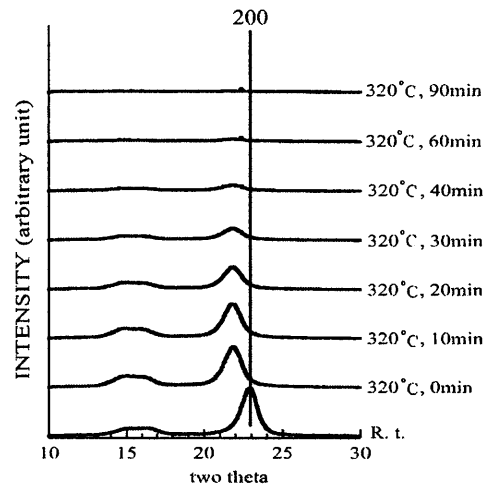


Fig. 2-2 The change in X-ray diffraction profile of tension wood by 320°C isothermal treatment.

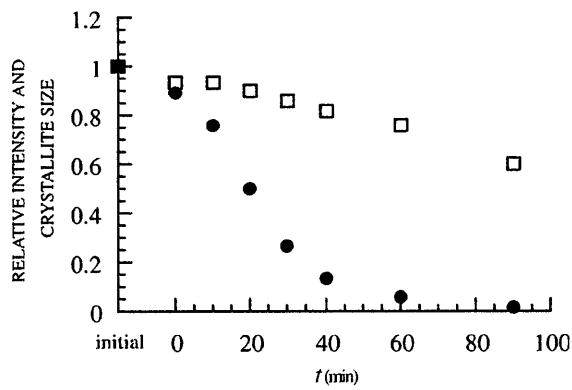


Fig. 2-3 The change in relative intensity (●) and crystallite size (□) during 320°C isothermal

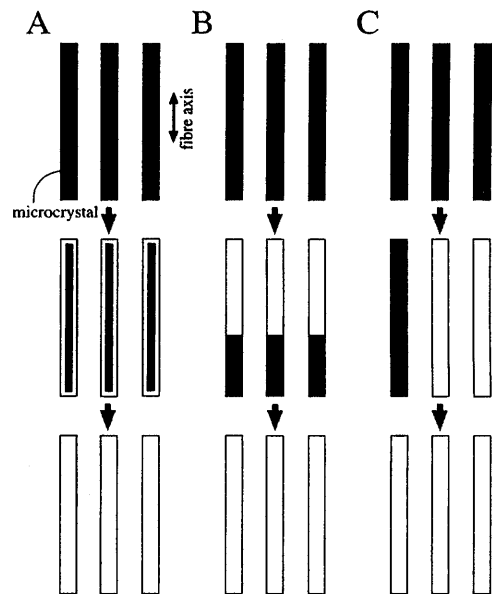


Fig. 2-4 Schematic representation of thermal decomposition of cellulose crystallites.

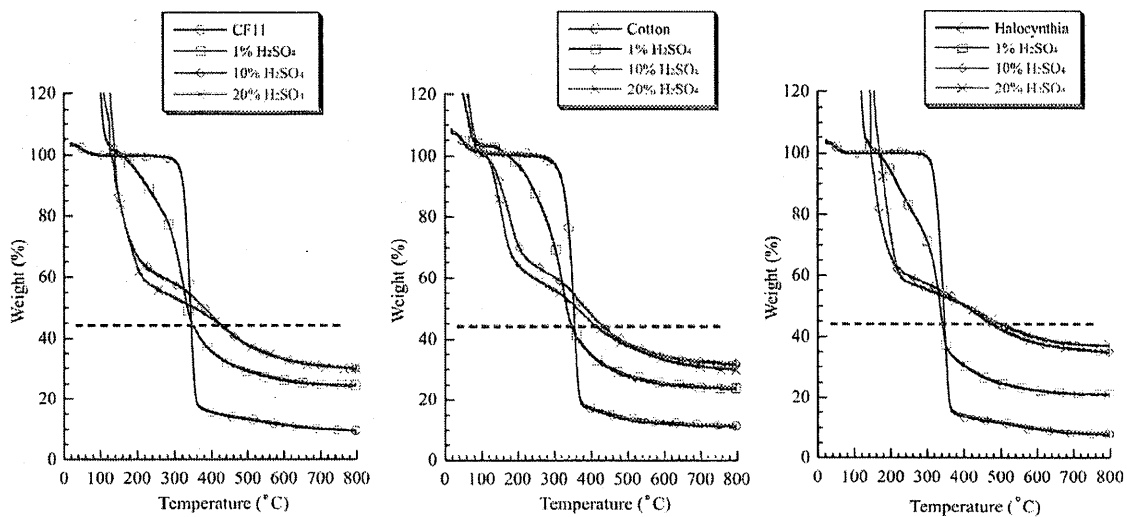


Fig. 3-1 TG curves of cellulose with and without sulfuric acid carbonized at 800°C.

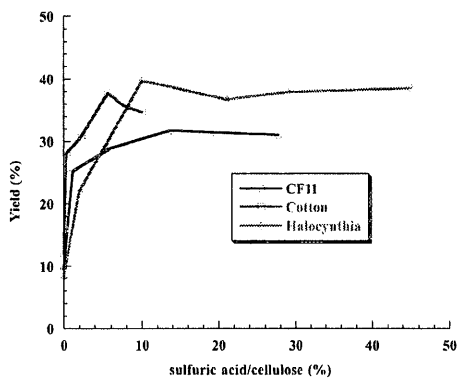


Fig. 3-2 Final yield at 800°C plotted against added H₂SO₄ per dry cellulose.

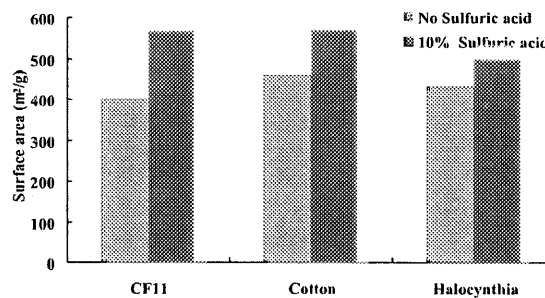


Fig. 3-3 Surface area of char cellulose carbonized at 800°C

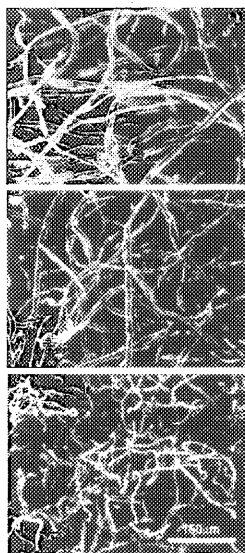


Fig. 3-4 Scanning electron micrographs of the starting cotton (A), carbonized cotton with (B) and without (C) sulfuric acid-impregnation at 800°C

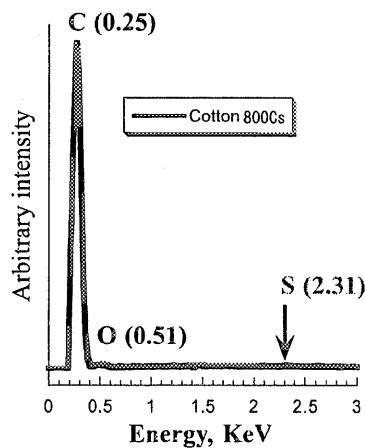


Fig. 3-5 EDXA signal of sulfuric acid-impregnated (5.6%) cotton cellulose carbonized up to 800°C. Excitation energy of each element is indicated in parentheses.

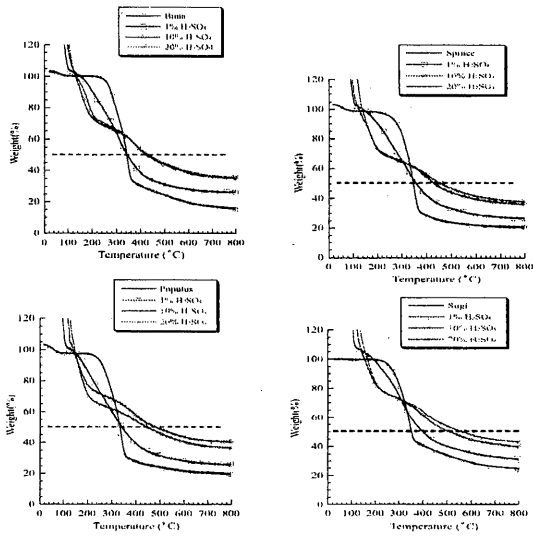


Fig. 4-1 TG curves of hardwoods and softwoods with and without sulfuric acid carbonized at 800°C.

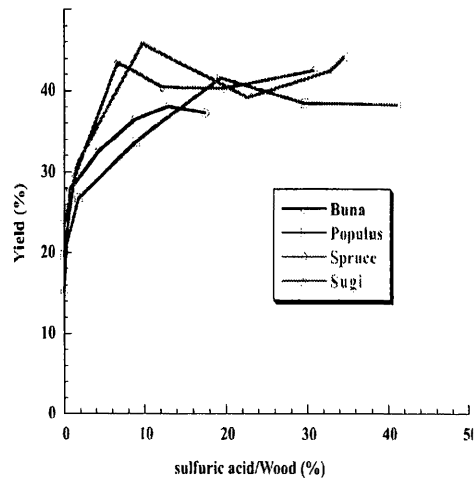


Fig. 4-2 Final yield at 800°C plotted against added H₂SO₄ per dry wood.

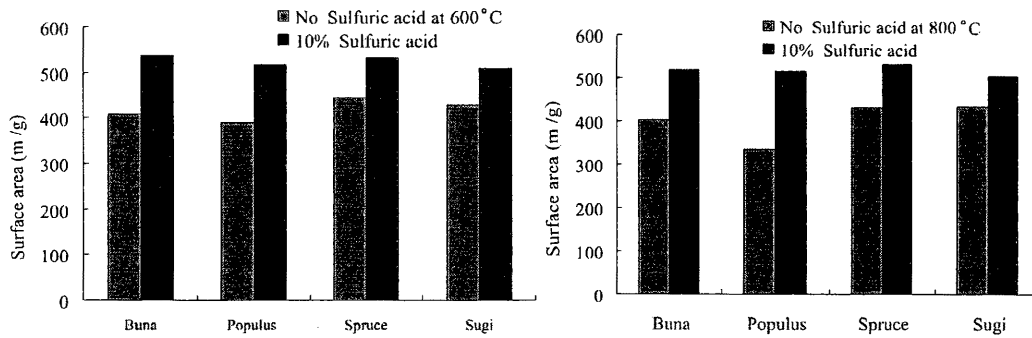


Fig. 4-3 Surface areas calculated from adsorption isotherms of char wood carbonized with and without sulfuric acid impregnation at 600°C and 800°C.

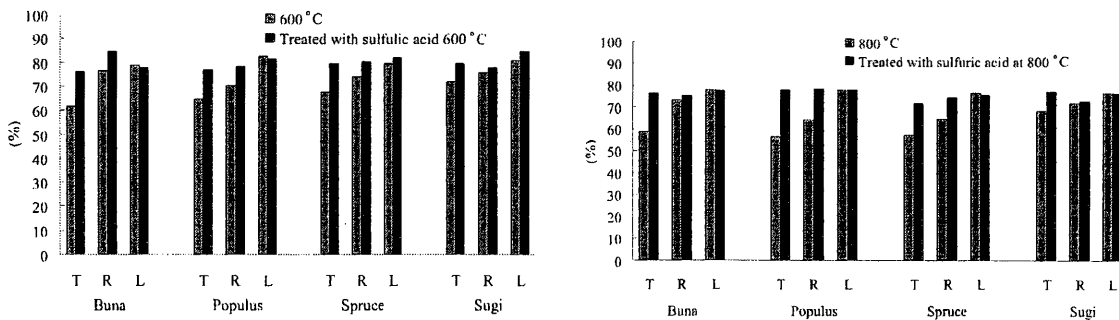


Fig. 4-4 Dimensional change of the wood sample carbonized with and without sulfuric acid impregnation at 600°C and 800°C.

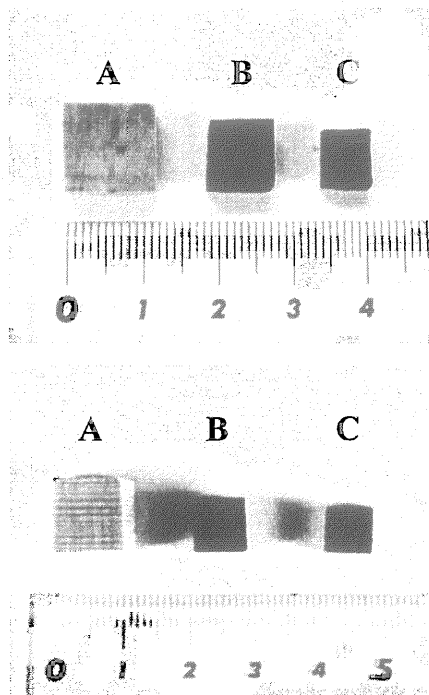


Fig. 4-5 Photographs of control wood block (A) and carbonized with (B) and without sulfuric acid impregnations at

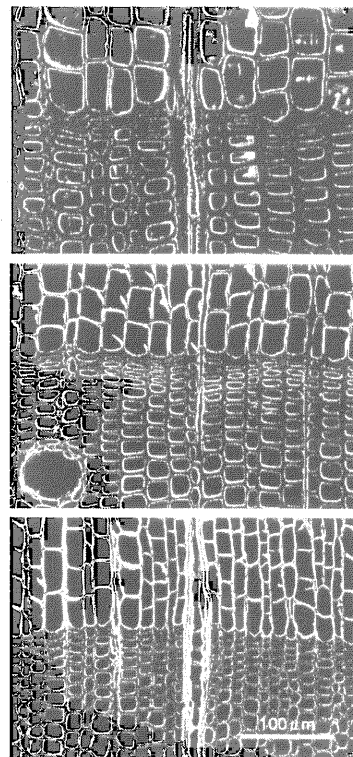


Fig. 4-6 Scanning electron micrographs of the starting cotton (A), carbonized spruce with (B) and without (C) sulfuric acid-impregnation at 800°C.

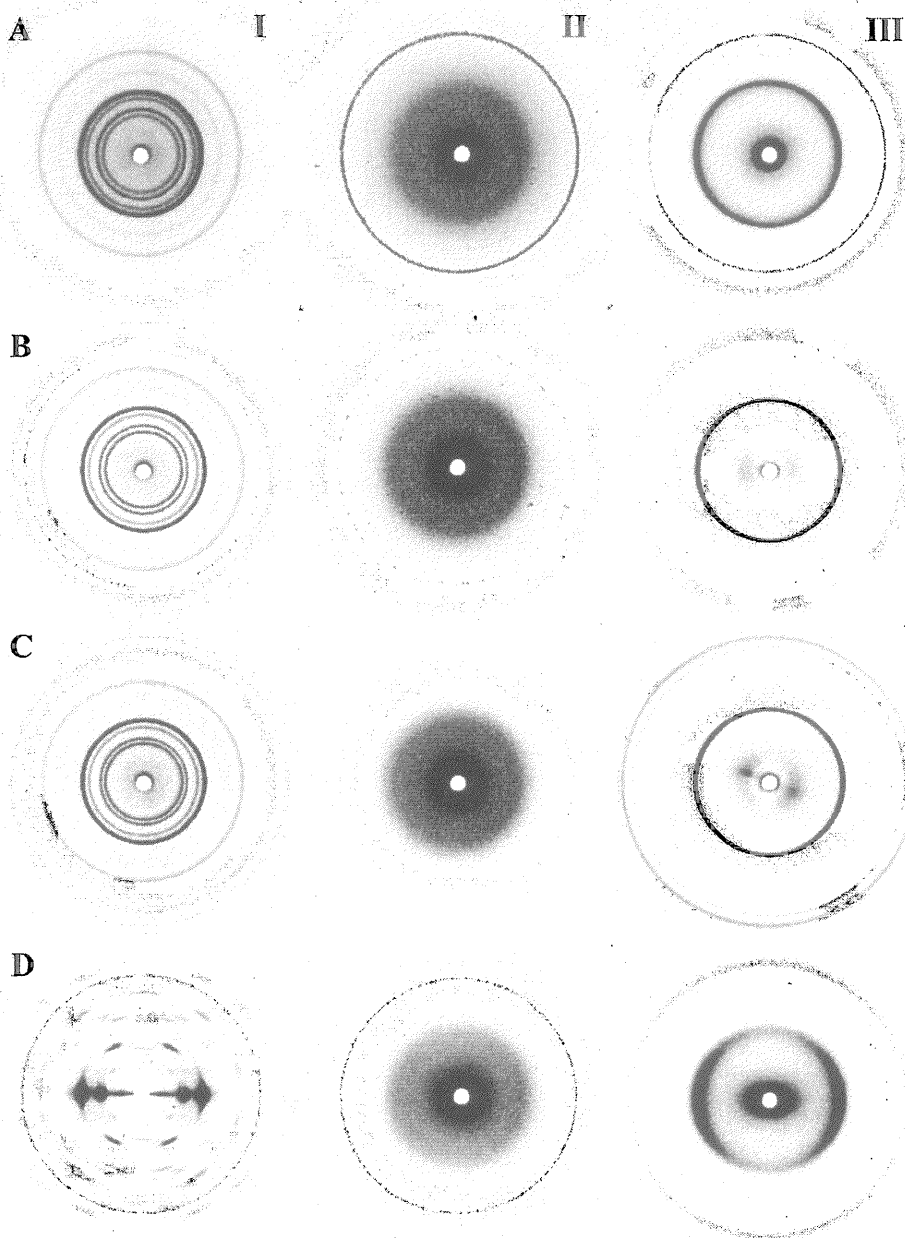


Fig. 5-1 X-ray patterns of original cellulose (I), amorphous carbon (500°C, II), and graphite (2000°C, III) for four types of cellulose. All samples except for ramie (row D) were in the form of unoriented pellet. Ramie was pressed as fiber bundle and mounted as X-ray diffraction sample retaining the shape. Diagrams show BC (A), *Cladophora* (B), *Halocynthia* (C), and ramie (D).

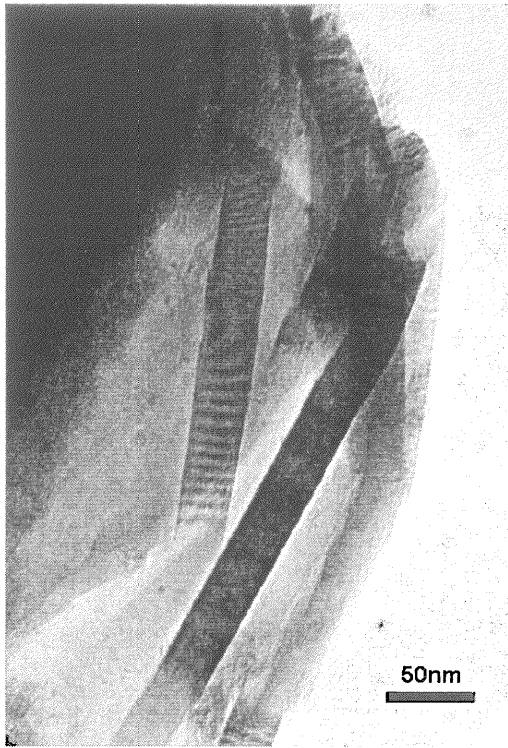


Fig. 5-2 TEM image of graphite from BC cellulose.



Fig. 5-3 TEM image of graphite from *Cladophora*.

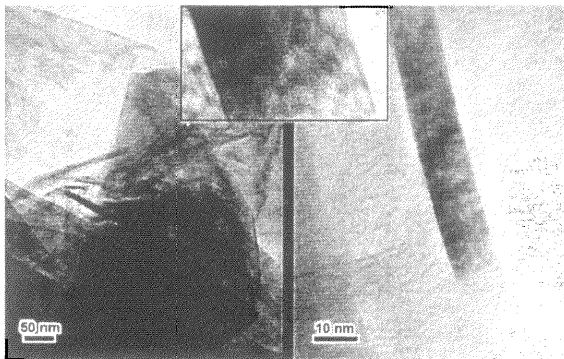


Fig. 5-4 TEM image of graphite from *Halocynthia*.



Fig. 5-5 TEM image of graphite from ramie.

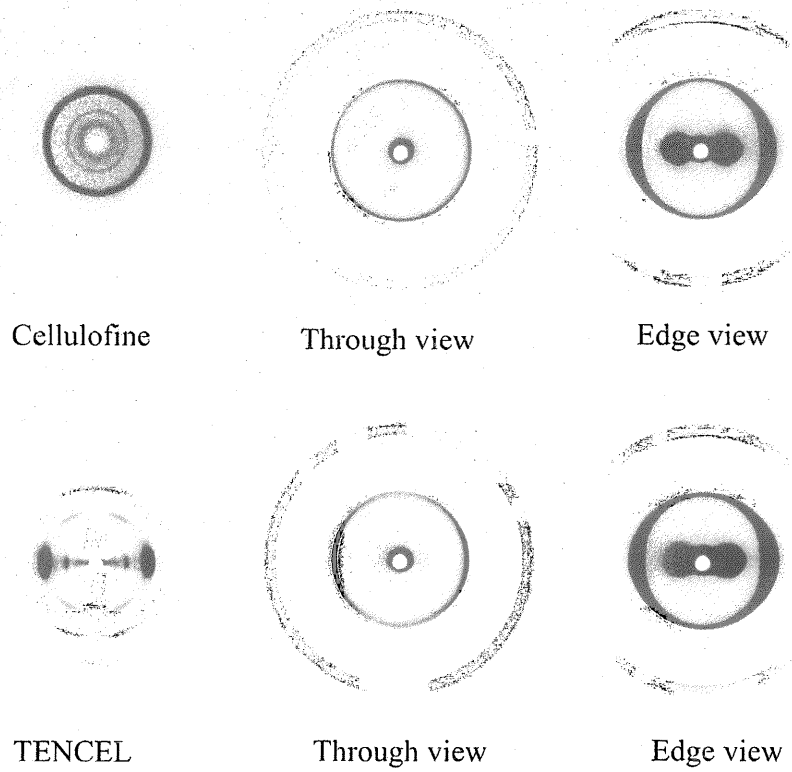


Fig. 5-6 X-ray patterns of TENCEL and cellulofine cellulose graphitized at 2000°C.



Fig. 6-1 TEM image of freeze-dried *Halocynthia* cellulose with sulfuric acid impregnation, carbonized at 600°C.

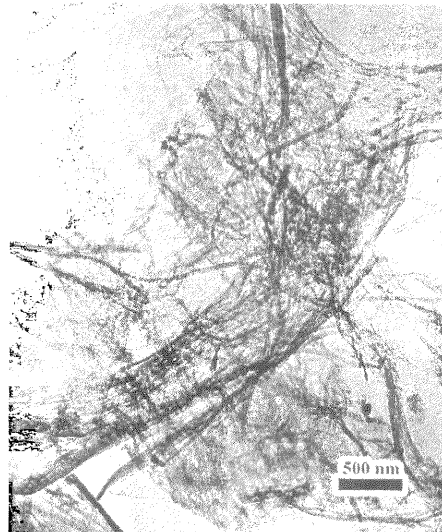


Fig. 6-2 TEM image *Halocynthia* cellulose after removal of silver by 50% nitric acid.