

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 金 大 榮

本論文は地球上のバイオマスの圧倒的多量を占めるセルロースを炭素材料の原料として活用するための基礎研究である。論文は第1～7章からなる。

第1章は序論であり、炭素材料の概要と、木材・セルロース等の熱分解による炭化挙動およびそれによって得られる炭素材料の特徴、用途、問題点を整理した上で、現時点でセルロース系資源の炭化挙動の再検討と新規材料の開発の意義、そのための本研究の位置付けを述べている。

第2章「木材中のセルロース微結晶の崩壊過程」では高純度・高配向のセルロースを含む木材試料を用いて、セルロース結晶の熱的崩壊の挙動をX線回折により詳細に解析した。そして結晶の崩壊は300～360℃の範囲で急速に進むこと、定温処理においては320℃が臨界温度であって、この温度での定温処理においては30分～60分の間にゆっくりと崩壊することを明らかにした。この際特徴的なことは、結晶化度の低下に結晶サイズの減少が伴わないことである。これを説明するために、微結晶は周辺から一様に崩壊するのではなく、各々の縦方向に進むかあるいは、いったん崩壊し始めた微結晶は他のものを残して急速に分解するというモデルを提案した。

第3章「セルロースの炭化における脱水触媒の作用」はセルロースの炭化収率を改善するための試みである。炭素繊維の製造におけるセルロースの欠点の一つは炭化収率の低いことであるが、これを克服するために、硫酸によるセルロースの黒化現象に着目し、セルロースに希硫酸を含浸したときの炭化挙動を調べた。熱重量分析の結果、硫酸の添加はセルロースの炭化に大きな影響を及ぼし、(i)分解開始温度が320℃から150℃に下がる、(ii)600～800℃での炭素収率が大幅に向上し、理論値である44.4%に近い38%程度となること、を見出した。また綿繊維のSEM観察から、繊維の収縮と変形も抑えられることが分かった。

第4章「木材の炭化における脱水触媒の作用」では第3章の方法を木材ブロックに適用し、この場合も収率向上と収縮抑制の効果が顕著であることが分かった。得られる炭素は500～600m²/gの窒素吸着比表面積を持ち、硫酸無添加の場合よりも20%程度大きかった。すなわち硫酸は収率向上と同時に一定の賦活効果も持つことを明らかにした。また、硫酸なしの炭化では昇温速度が大きいと比表面積が大幅に低下するが、硫酸添加の場合はこの影響がほとんどなくなった。SEM/EDXA分析の結果、600℃まで過熱した炭化物はイオウをほとんど含まず、ほぼ純粋な炭素であったので、他の脱水剤（塩化亜鉛、リン酸など）の場合のような手間のかかる水洗操作が不要となる。第3章、4章を総合すると、硫酸添加によるセルロースの炭化は効率の良い活性炭製造技術の基礎として重要な知見といえる。

第5章「高結晶性セルロースの黒鉛化」では従来活用されていない海藻、ホヤ、およびバクテリアの作

る高結晶性セルロースの炭素材料としての可能性に着目し、これらを2000℃まで熱して得られるグラファイトの構造を調べた。一般に有機物の熱処理で得られるグラファイトの微細構造は、原料のそれに大きく影響されるが、セルロースの場合もたしかに元物質の結晶性が顕著な影響を及ぼし、上記の各試料から得られるグラファイトのグラフェン面の重なり秩序の程度は元のセルロースの200面の厚さと高い相関があること、また電子顕微鏡観察によればこれらの黒鉛は元のセルロースのマイクロフィブリル構造を反映したフィブリル状構造を部分的に形成することを明らかにした。これらの知見はナノメートルオーダーのグラファイト棒状粒子を調製する技術につながる可能性をもつものである。

第6章「凍結乾燥および銀付着によるマイクロフィブリル状炭素の調製法の試み」では、第5章で得られたフィブリル状炭素をさらに効率よく作るための技法の探索である。単純な加熱では上記試料のいずれも塊状の炭素が大部分であり、これはセルロースのマイクロフィブリルが炭化過程で融合して生じると考えられるので、融合を妨げるような物質を共存させることによりフィブリル状物の割合を増やそうとするものである。そのための添加物として、銀鏡反応による微細銀粒子の付着を試みている。その結果、銀付着したホヤセルロースの炭化物は銀なしの場合と比べフィブリル構造が顕著に残存していることを見出した。この試料についてはグラファイト化の処理は未着手であるが、800℃炭化物がフィブリル状であることから、これを高温処理すればそのままの形で黒鉛化する可能性が高い。この知見は「カーボンナノロッド」材料の開発へ向けての重要な一歩と考えられる。

以上を総合して本論文は学位授与の要件を満たすと判断される。また本論文内容の大部分は既に専門学術誌に発表されている。その内容は関連分野の学問・研究において重要な知見を含んでいるので、審査委員一同は本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。