

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 大前 芳美

木質由来の炭化物は、石油由来の炭化物とは異なる特性を持ち、吸着等の用途で広く利用されている。一般に炭化物の吸着特性は、温度・雰囲気ガス種・圧力など、熱処理条件に影響されるが、処理に伴う成分や構造の変化、木質の炭化に伴う吸着特性の発現機構については、十分に解明されていない。

本論文は、アジアに広く分布し有用なバイオマス資源のひとつである竹材を用い、異なる雰囲気条件下で、緩やかに熱分解が進む 200℃から炭化に至る 900℃までの加熱処理した生成物の吸着特性と構造変化について検討している。

竹材の節間位置により水分吸着特性が異なることを確認し、ヘミセルロース量と吸着量とはほぼ正比例することを明らかにした。さらに、Hailwood - Horrobin 理論を用いた解析によって、吸着量はヘミセルロース量のみ依存するが、各節間の水和のしやすさ、吸着水の存在形態は、化学成分の違いに加え、微細構造の違いによると推論された。

200℃で低温熱処理した竹材について水分吸着等温線を作成し、熱処理時間に伴う吸着挙動の変化を検討した。水分吸着量が熱処理時間 5 時間付近まで減少することは、ヘミセルロースをはじめ非晶領域の熱分解がもたらす水酸基の消失などの化学的機構によって説明でき、5 時間以上の熱処理において熱処理時間とともに水分吸着量は増加することは、熱処理に伴い生成した空隙への吸着水の毛細管凝縮などの物理的機構によって説明された。一方、Kelvin 式による議論から、毛細管は処理時間 5 時間以前にも既に生成し始めており、5 時間以降に細孔径、数ともに増大すると推論された。

200~900℃での熱処理では、竹材は次第に木質材としての特性を失い、炭化材としての性質が付与される。この過程での微細構造・化学構造の変化を検討するため、異なる雰囲気条件下で熱処理した竹材の水分吸着特性を調べた。熱処理時の処理容器内部のガス種、圧力条件は、それぞれ①真密閉（当初気体と熱分解ガス、温度上昇によって高圧）、②半密閉（熱分解ガス、リークによってほぼ大気圧）、③減圧（真空ポンプにてガス除去、低圧）、④窒素雰囲気（窒素ガス、大気圧）であった。例えば、各熱処理材の水分脱着過程での含水率について、97% RH (20℃) における平衡含水率を基準に標準化した比含水率は、250℃までの熱処理材では雰囲気条件による差は認められないが、300~700℃ではガス除去条件の方がガス保持条件より低くなった。ガス保持条件での熱処理材の方が、吸着する水分絶対量は多いが、吸着水の保持能はガス除去条件の場合より低いことを意味する。従って、ガス保持条件で熱処理すると、多分子層吸着が優勢になるような物理的な構造が発達するのに対し、ガス除去条件の場合、物理的な構造が発達しないかわりに吸着表面に官能基な

どが多くなり、化学吸着が優勢となる可能性が示唆された。

以上、本論文は、竹材の低温熱分解および高温炭化処理について、熱処理温度、雰囲気条件が水分吸脱着特性に及ぼす影響を詳細かつ系統的に検討し、処理材の微細構造、化学構造の変化と関連づけて、水分吸脱着機能発現のメカニズムを提案している点で学術上の貢献が評価される。さらに、化学薬品を添加することなく、時間・温度・発生ガスの保持/除去など、物理処理のみの組み合わせによって、種々の水分吸着特性を持つ生成物が得られることを明らかにしており、使用環境と用途に応じた吸着材料の開発において、竹材の熱による加工設計の可能性を示唆している点で応用上の貢献が評価される。よって、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。