

竹材の低温から炭化に至る熱処理による
水分吸着機構と構造の変化

2010

大前芳美

目次

	頁
第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 論文の構成	13
文献	14
第2章 低温熱処理竹材の水分吸着特性と細孔構造変化	18
2.1 はじめに	18
2.2 方法	19
2.2.1 試料	19
2.2.2 熱処理	19
2.2.3 抽出処理	19
2.2.4 水分吸着試験	19
2.3 解析に用いた理論および式	20
2.3.1 Hailwood-Horrobin 理論	20
2.3.2 Dubinin-Radushkevich 理論	23
2.3.3 ロジスティック関数	23
2.4 結果と考察	25
2.4.1 未処理竹材における水分吸着特性—ヘミセルロースの影響	25
2.4.2 低温熱処理竹材の水分吸着特性—吸着等温線による解析	26
2.4.3 低温熱処理竹材の水分吸着特性—吸着速度からの解析	29
2.5 結論	32
文献	55

第3章 炭化竹材の水分吸着特性と微細構造および化学構造変化	57
3.1 はじめに	57
3.2 方法	57
3.2.1 試料	57
3.2.2 炭化雰囲気条件の制御	58
3.2.3 有機元素分析	58
3.2.4 FT-IR 分析	59
3.3 結果と考察	59
3.3.1 真密閉条件における耐圧容器内部圧力	59
3.3.2 収率	59
3.3.3 水分吸脱着特性	60
3.3.3.1 水分吸着挙動	60
3.3.3.2 水分脱着挙動	62
3.3.4 化学構造	64
3.3.4.1 有機元素分析	64
3.3.4.2 FT-IR 分析	65
3.4 結論	67
文献	99
第4章 結論	101
謝辞	106

第1章 序論

1.1 はじめに

本研究では、様々な温度・雰囲気条件下で熱処理・炭化して作製した熱処理竹材・竹炭の水分吸脱着特性を詳細に検討することにより、吸着用・調湿用などの用途に適した木質由来の吸着剤に有効な特性が発現するメカニズムと、改質・炭化を行うための基礎的知見を得ることを目指した。

C, H, O を主要構成元素とする木質を非酸化性雰囲気下で加熱すると、複雑な熱分解反応の結果、炭化水素、水、二酸化炭素、一酸化炭素などとして H, O が失われ、炭化する。木質由来炭化物が固相で炭化する際、熱処理の条件次第で、不定形炭素中に生成する炭素六角網平面の大きさや配列の異なる、様々な構造をとる。なかには吸着質を捉えるのに理想的な、細孔の発達した表面構造を持つ場合があり、吸着剤として経験的に作製され、利用されてきた。

木質の熱処理に伴う成分・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、十分には解明されていない。そこで、時間、雰囲気、温度を変えて系統的に処理することで、それらの熱処理条件が炭化生成物の化学構造・微細構造にどのように作用するかを明らかにすることを試みた。水分子の気相吸着挙動の検討により構造変化を検討したが、このことは同時に、脱湿剤製造を想定した水分吸着挙動や吸着特性の発現機構に関する知見として応用へ繋がる。また、化学物質を加えることなく、炭化温度、雰囲気、時間といった物理的条件の操作のみにより、種々の吸着特性を備えた物質を設計できれば、環境に負荷を与えない方法で、植物から吸着剤を得る技術開発に役立つと考えられる。

炭化物の原料にはわが国に広く分布するモウソウチク (*Phyllostachys pubescens*) を用いた。竹は生物学上最も進化した部類に属し、アジアを中心に広く分布し食用としても用いられる植物である。竹は木材と同様にセルロース、ヘミセルロース、およびリグニンからなるが、中空の節間が鉛直方向に数十個連なった構造をとるなど、材を構成する細胞は木材と異なる特有の構造を持つ(杉山 1983; Parameswaran *et. al.* 1976; Parameswaran *et. al.* 1980; Liese *et. al.* 2006)。半径方向の維管束鞘の分布のみならず、元口から末口にかけて節間長や各々の節間を構成する化

学成分も木材とは微妙に異なることが知られており (Itoh 1990)、青柳ら(2009)はこのことを、風雪などの外力が加わっても折れずに竹稈を維持するためと推測している。このような特性はバイオメティクスの観点からも注目されている(岡本 1994; 天田 1997)。竹は成長量が大きく 3-4 年で成熟し、有用なバイオマス資源であると考えられるが、工業的用途は未だ拓かれておらず、わが国では荒れた竹林が各地に放置され、しばしば竹害をも引き起こす。現在竹は主に手工芸品の材料として用いられるが、それすらも輸入品に頼っているのは竹齢や形状の管理がされた流通が難しいためであろう。しかしながら、近年竹炭の副産物として得られる竹酢液に関する報告もなされるようになり、炭化物の原料としての竹の用途が展開されれば、竹害などの問題も改善されると考えられる。吸着剤に求められる重要な特性のひとつに吸着量が大きいことがあげられるが、なかでも竹はマイクロ孔が多い材料であることが知られている。石丸(杉浦ら 2004a)は、竹炭は木炭よりもマイクロ孔を多く生成することを示している。このように、竹の利用と用途開発の必要性があり、熱処理・炭化による吸着剤としての利用がひとつの有効な手段となると考えられたため、本研究では竹の低温熱処理物・炭化物の水分吸着現象を主題とした。

以下に、本論文の主題となる炭素材料に関する一般的知見、木質材料の熱分解と炭化利用、吸着の現象と理論に関して概説する。

(1) 炭素材料

炭素材料の種類：

炭素材料はわれわれの生活に不可欠な材料であり、その需要は今後さらに高まることが予想される。しかしながら、石油系材料の枯渇やカーボンファイバーの使用量増大に伴い、その原料の確保は重要な課題となっている。炭素材料は、木材やヤシ殻、おがくずなどのバイオマス、石炭及び石油の残渣などから製造されている。材料設計が容易であるため、これまで石油系由来のものが炭素材料の多くを占めており、一方バイオマス由来の材料から均一な炭化物を得ることは困難であった。しかしながら、バイオマス由来の材料は再生可能である点、CO₂ 固定の観点などから、近年バイオマス由来の炭素材料の開発や評価がなされるようになった。木炭や竹炭から

活性炭を得るための研究も多くなされ、木質材料からの炭素原子からなる粒子 C₆₀ フラーレンの発見や、広葉樹の酢酸リグニンからのカーボンファイバーおよび活性炭素繊維の製造など、木質材料から得られる炭素材料も多様化しつつある。炭素材料とは、組成のほぼ 100%を炭素原子が占める材料である。ダイヤモンドは硬く電気を通しにくいのに対しグラファイトは柔らかく導電性の高い材料であり、活性炭が多孔質で非常に高い吸着性能を示すのに対しガラス状カーボンほとんどガスを通さないなど、炭素材料の構造や性質は多様である。稲垣(2009a)は、炭素材料の性質として、高い耐熱性・耐食性・電導性、強度、多孔質性、潤滑性、生体親和性、耐放射線性、軽量性、低い熱膨張を挙げている。これらの特性のいずれか、あるいはいくつかを活かした用途が展開され得る。さらに、炭素単体から創られる構造の多様性のみならず、炭素原子の結晶中に他の原子(たとえば N)を導入したり、結晶を構成する原子を他の原子に置換したりする処理が可能のために、材料展開の幅は広い。処理の種類や程度を変えることにより、種々のカーボン由来の材料が得られる。

代表的な炭素材料の構造と性質は以下のようである(稲垣 2009b)。構造から分類すれば、炭素の同素体であるグラファイト、およびダイヤモンドがあげられ、用途に応じて設計される炭素材料として、活性炭、カーボンファイバーがある：

グラファイト：グラファイトは六角網平面状の層が規則的に積み重なってできた結晶である。その他の多くの炭素材料の網平面がただ平行に積み重なった乱層構造をとるのに対し、グラファイトの網平面は規則的に積層している。そのため、積層面に対して平行な方向と垂直な方向とで電気抵抗や熱伝導率などの物性が数十～数百倍もの差をもつ異方性材料である。

ダイヤモンド・ダイヤモンドライクカーボン：ダイヤモンドは、立方晶系あるいは六方晶系の結晶構造をとり、炭素原子同士の結合は強固である。一方ダイヤモンドライクカーボンは正四面体の炭素原子の結晶が任意の角度で回転しながら繰り返された構造を持つ。このような構造は規則的な構造を持つ結晶にはなりえないため、ダイヤモンドライクカーボンは、ダイヤモンド結晶に近い屈折率を持ちながら非晶質な構造をとる材料である。ダイヤモンドカーボンは、木材の細

胞壁の炭化によっても生成することが石丸ら(2001)により明らかにされている。

活性炭：活性炭は通常、炭素化物を賦活処理することにより大きさ 50 nm 以下の小さな細孔を大量に有する多孔質な構造を持つよう設計されたものである。活性炭 1 g あたりの表面積は 800 m² 以上もあり、特殊用途用のものの表面積は 3000 m² にも達する。材料の吸着能力は主に比表面積に依存するため、活性炭は優れた吸着性を示す。この際、吸着する物質や濃度に応じて適当な細孔構造を持つことが望まれ、粒状活性炭や繊維状活性炭のような多様な細孔構造を持つ材料も開発されてきた。

カーボンファイバー：カーボンファイバーは炭素六角網平面の組織からなる繊維状炭素材料である。軽量で強度が高く、弾性にも富む材料として知られるが、繊維軸方向に対して網平面組織がランダムに集合しているか高い配向度を持って並んでいるかで、その程度は大きく左右される。浦木ら(2006)は木質材料の酢酸リグニンからのカーボンファイバーの製造を報告した。

炭素材料の用途：(岸本ら 1986；立本 1997；立本 2000)

種々の炭素材料にはそれぞれ次のような用途がある。活性炭は、家庭用浄水器や自動車搭載キャニスタに取り付けられ、蒸発したガソリンを吸着し大気汚染を防ぎ、吸着されたガソリンは再利用可能である。また、活性炭の空気からの窒素ガスの分離作用などは環境対策にも貢献する。カーボンファイバーは化学的にも安定で、強度が高く弾性にも富む材料で、軽量でもあることからスポーツ用品ばかりでなく、鉄筋コンクリートの鉄筋の代替材料や乗り物の部品としても使用され、燃費削減にも大きく貢献している。乗り物の軽量化においては航空機の燃料を 20%近く削減できる見込みである。カーボンファイバーを賦活した活性カーボンファイバーも製造される。グラファイトはフィルム状に加工されシリコンをはさんだ導電性のグラファイトフィルムとして使用され、パソコンのキーボードに欠かせない部品である。シート状に加工したグラファイトシートは、耐熱性に優れエンジンのシール材として用いられ、アスベストに代わる材料として多くの場所で活躍する。ダイヤモンド・ダイヤモンドライクカーボンは硬く高い対磨耗性を持つことから切削材料として用いられるが、優れたレーザー光透過性を併せ持ち、CD 表面の保護材に

も使用されている。ダイヤモンドはそのままでは電気を通さない絶縁体であるが、ダイヤモンドライクカーボン(LD)は結晶中への窒素やホウ素の導入により伝導性の付与が可能で、不純物半導体としての用途も期待される。

製鉄の分野では、還元剤として用いられるだけでなく、炉の部品や、精錬時の電極としても炭素材料(主に人造黒鉛)が欠かせない。さらに原子力分野でも炭素材料の特性が生かされている。それは炭素原子の質量が小さく高速中性子を減速させる効果が大きく、中性子を吸収する効果が小さいという 2 つの適した核特性を持つことによる。さらに、炭素材料は血液と反応して血栓を作ることもなく、生体親和性に優れる数少ない材料である。炭素材料を人工歯根材に用いた場合、表面の細孔に生体組織が浸入することでより強固な結合が達成される。このように人工骨や義肢の材料として優れた特性を示し、腱や靭帯の代替物としても実用化に向けた研究がなされている。また、湿度調節のための調湿用木炭が家屋の床下に敷かれたり、水道水のカルキ臭除去や冷蔵庫や玄関の防臭に炭が使用されたり、家庭における生活用品としての利用もされている。炭素材料は各種工業原料として、また各種用途に利用可能な素材としてわれわれの生活に不可欠な材料であり、その需要はますます高まることが予想される。しかしながら、石油系材料の枯渇やカーボンファイバーの使用量増大に伴いその原料の確保は重要な課題となっており、最近ではリサイクルの実証試験も進められている。

(2) 木質材料の熱分解・炭化生成物とその利用

木質炭素材料の復権：

炭素材料は、木材やヤシ殻、おがくずなどのバイオマス、石炭及び石油の残渣などから製造され得る。材料設計が容易であるため、これまで石油系由来のものが炭素材料の多くを占めており、一方バイオマス由来の材料は均一な炭化物を得ることが困難であることから、燃料や吸着など限られた用途の素材としての利用にとどまっていた。しかしながら、バイオマス由来の原料は再生可能であり、炭素の貯蔵の観点などから、近年バイオマス由来の炭素材料の開発や評価がなされつつある。アンモニアの吸着性において 400-500 °C で炭化した木炭が化学吸着により活性炭よ

り高い吸着性能を示すなど、木炭が活性炭よりも優れた吸着性能を示す例も数多く存在する(人見ら 1993)。木炭や竹炭から活性炭を得るための研究も多くなされ(後述)、畑(2000)は炭素原子からなる粒子 C₆₀ フラーレンを木質材料から見出し、浦木ら(2006)は広葉樹の酢酸リグニンからカーボンファイバーを製造した。また、得られたカーボンファイバーをさらに賦活して製造された活性炭素繊維は優れた吸着特性を示し、バイオマス材料から得られる炭素材料の多様化を示唆した。

木質由来炭の製造と使用の歴史：

木炭や木質由来の炭化物の製造と利用は古くから行われてきた。わが国で発見された最古の炭は、愛媛県の肱川で見つかったもので、約 3 万年前のものと推定された。753 年に東大寺大仏の開眼法要に際して鑄造に要した木炭は 800 トンともいわれ、これは日本史上、最大量の木炭を使用した事業である。その後、800 年頃仏教とともに中国から白炭が伝わり、鎌倉時代(1200 年頃)には黒炭の製炭技術が発達した。白炭は炭化の終わりに精錬(ねらし)という工程を行う点で黒炭とは異なり、一酸化炭素の発生量が少なく火持ちもよい炭である。白炭と黒炭は火付き、火持ち、使用時の温度などの点で各々特徴を持ち、現在でも用途に分けて使い分けられる。備長炭で有名な紀州のウバメガシ炭は白炭の一種である。日本の製炭技術は世界的にも優れており、白炭と黒炭を焼き分けるのも日本特有である。茶道では炭や灰の扱い方も重要な作法であり、使用する炭も割れを制御しながら美しく焼かれ、灰も数年間寝かせたものを用いる。また、松根油や菜種油を燃焼させた煤から製造される書道用の墨も、各地に伝統的な製法が残っている。このような文化的な背景も我が国の製炭技術の発展に貢献した一因であるかもしれない。燃料としての炭焼きは職人の経験や勘によるところが多い面もあるが、我が国の製炭技術の礎であるといえる。

現在の木質系炭化物の用途と社会の動向：

炭化物は歴史的には現在の主な用途である吸着剤としてよりもむしろ燃料として多用されてきた。今日、ガスや電気の普及に代替され、燃料としての木炭や竹炭の使用は料亭やレジャー目

的に限られるが、炭素材料の需要を受け、多孔性を生かし吸着剤としても活用されている。現代の環境悪化の速度が著しく大きいことも、酸性土壌の中性化や水質・大気・土壌汚染対策用の炭の需要を生む一因であろう。そのような現状を背景とし、木炭と活性炭、白炭や黒炭といった区別だけでなく、炭材となる木や竹の選定や、炭材の品質と規格、基準も徐々に整備されてきた(杉浦ら 2004b)。安部ら(1979)は、木質系および石炭系の市販活性炭の気相及び液相におけるベンゼンとアニソール吸着特性を調べ、各材料の吸着特性を比較するとともに、気相と液相における吸着機構の違いについて検討した。市販活性炭の物性の比較や、吸着特性との関連付けは高ら(1984)によっても調べられている。温度や雰囲気といった製炭条件と生成物の諸特性の関係を明確にすることも木質系炭化物にとって重要な課題であり、多くの研究がなされている。

木質材料の熱分解と炭化：

木材や竹材を構成する主要な成分はセルロース、ヘミセルロース、およびリグニンであり、木材中における重量比はそれぞれ、40-50：15-30：18-35 程度である。セルロースはグルコースがグルコシド結合をした直鎖状ポリマーで、結晶領域と非晶領域からなる。ヘミセルロースは多糖類であり、構成する糖の組合せによりいくつかの種類に分けられる。リグニンはフェノール性の物質で、植物の生育に伴い合成され、細胞間に蓄積されることにより組織を強固にする性質がある。熱分解の反応性は非晶構造をとるヘミセルロースが最も高く、次いでセルロース、リグニンの順であり、各成分が活発に熱分解する温度域はそれぞれ 180-300 °C、240-400°C、280-550 °C 付近といわれている(城代ら 1993)。各々の成分に関する処理温度と熱分解挙動の関係については古くから報告されている(大谷 1958 ; W. Sandermann *et. al.* 1993 ; M. M. Tang *et. al.* 1964 ; F. Shafizadeh 1982 ; R. G. Graham *et. al.* 1984)。各成分の熱分解挙動は次のとおりとされている。セルロースの熱分解反応は 200 °C 以下で始まり、脱水反応、結合の切断による分子量の減少、カルボキシル基、カルボニル基等の官能基の出現、炭酸ガス、タール分の生成を伴う。300 °C 付近に達すると、フリーの水酸基置換を伴うグルコシド結合の開裂により、特徴的なモノマー単位であるレボグルコサンを生成する。レボグルコサンとその他の僅かな 1 次タール分は、2 次的

な気相反応を経て硬く安定なタール分や黒鉛あるいは軽量の試片へと変化する。ヘミセルロースの熱分解は 120 °C の低温で始まり、280 °C 付近でのセルロースに類似した熱分解経路を経、さらなる温度上昇に伴い急速に熱分解する。このとき C-O 結合の開裂により、側鎖に無水物を生成する。さらに高温での処理によりフラン、フルフラン、ペントザンを生成し、これはセルロースにとってのレボグルコサンに類似するとされているが、詳細は明らかにされていない。リグニンは樹種や調整方法の違いが値に大きな変動をもたらすことから、その熱分解挙動はセルロースやヘミセルロースに関するものほど詳細に調べられていない。しかしながら、リグニンは熱的に最も安定であり、炭や液体生成物中に他成分と比較し高いフラクションの芳香族化合物を生成することが報告されている(F. Shafizadeh 1982)。しかしながらこれらの反応は複雑で同時に進行する一連の連続的な反応であるため、材料そのものの熱分解挙動は個々の成分の熱分解の総和ではないことに注意するべきである(R. G. Graham *et. al.* 1984)。

熱分解挙動には温度のみならず圧力やガス種などの雰囲気条件も影響する。安部ら(1998)は、ヒノキ、ナラを原料として空気 [空気法]、窒素気流中 [窒素法]、および容器中 [容器法] の 3 条件下で炭化物を作製し、窒素、水蒸気、ベンゼン、フェノールおよびヨウ素吸着能について検討した。そして炭化条件により吸着量や吸着速度の差異に影響することを示し、これらの差異は、400 °C 以下において [窒素法] および [容器法] 試料に残存する未炭化物により細孔が小さかったのに対し [空気法] では空気の酸化作用により細孔が開いていたこと、また [空気法] 試料は高温時に賦活作用を受けることによりもたらされると考察した。これら雰囲気条件の違いと、900 °C 付近で炭化物に生じる賦活作用や熱収縮が相まって異なる吸着特性を発現したものと考えられる。北村ら(2002)は、スギ廃材を原料とし、窒素雰囲気中に二酸化炭素が 1-10 % の割合で混合した雰囲気中で炭化することにより二酸化炭素の賦活効果および炭化温度、炭化時間が炭化物の比表面積に及ぼす影響を調べた。雰囲気中に混入する酸素濃度が 0-10 % に変化することによる収率や孔径分布への影響は、栗本ら(2004)、鹿野(2004a ; 2004b)により詳細に検討された。さらに、木材や竹材を原料として、空気および窒素気流下で作製された試料についての報告は本間ら(2000)や藤原ら(2003)によってもなされている。

酸素や二酸化炭素の量等の雰囲気条件の違いが炭化物の特性に影響を及ぼすことが知られ、処理温度や時間が同一であっても報告により各種物性値が異なることがある(浅田 2009)。これらの差異は、細孔構造に大きな違いを生じさせるため吸着特性においては重大な差異をもたらす。炭化物の細孔構造など、吸着に関与する特性についての研究は多いが、炭化条件との関連に関する知見は多いとは言えない。炭化物が同一であっても吸着質が異なると全く異なる傾向を与えることも知られている。そこで本研究では、異なる圧力・ガス種条件下で作製した試料の吸着特性について検討し、雰囲気条件が炭化物の物理的・化学的な構造およびそれに起因する吸着特性にどのように影響を及ぼすのかを検討した。以下に一般的に知られる吸着の現象と理論について概説する。

(3) 吸着(近藤ら 2001 ; 小野ら 2003)

吸着現象の概略 :

吸着とは、固相、液相、気相の境界を界面と呼ぶとき、物質が界面に濃縮される現象を言う。固体表面上に分子や原子が吸着するとき、固体を吸着媒、分子(または原子)を吸着質とする。吸着質が吸着媒の表面に吸着するだけでなく、内部に取り込まれる現象を特に吸収と呼ぶが、吸着と吸収を区別せずに収着と呼ぶこともある。吸着量は通常低温であるほど大きくなり、高温になるほど小さくなる。吸着能力の低下した炭を加熱すると吸着能が復活するのも、吸着質分子が再度気相に戻るためである。吸着質分子が気相または液相に戻る現象を脱着と呼ぶ。長時間経過すると吸着量は時間とともに増加し、変化しなくなる。このときの吸着量を平衡吸着量(吸着質が水分子の場合平衡含水率)と呼び、このとき吸着媒の単位面積当たりの吸着量は脱着量とつり合っている状態である。吸着質分子は気相または液相中を活発に運動しており、吸着状態にあるときはより安定なエネルギー状態にあり余分なエネルギーを熱として放出する。これを吸着熱と呼ぶ。加熱によりエネルギーを得ると、吸着質は再度気相または液相に戻る。また、雰囲気温度が高いほど、吸着等温線が低含水率側に移行するのもこのためである。

物理吸着と化学吸着の特徴：

吸着は吸着媒の表面で起こるため、一般に吸着媒の表面積に比例する。しかしながら、比表面積が小であっても、細孔径分布などの表面構造や官能基などの化学的特性により大きな吸着量を示す材料もある。一般に吸着は物理吸着と化学吸着に大別される。厳密には両者は相分かつことのできないものであるが、前者は主に材料の表面細孔構造が、後者は化学構造が関与するとされる。物理吸着は吸着質と吸着媒の組合せに関わらず起こり、毛管現象と、両者の間に働く分子レベルでの相互作用(主としてファンデルワールス力)である。小さな孔を持つ吸着媒では、吸着気体の圧力が飽和蒸気圧より小さいとき、孔中で吸着質の凝縮が生じる。これを毛管現象と言う。毛管凝縮が生じる圧力は孔径に依存し、両者は Kelvin 式により関連付けられる。物理吸着の場合の吸脱着の活性化エネルギーは小さく、したがって吸脱着速度は大きく可逆的であるという特徴を持つ。一方、化学吸着では吸着質と吸着媒が化学結合を形成するため、両者の組み合わせは吸着の生じやすさに大きく影響する。化学吸着の際の活性化エネルギーは化学反応の活性化エネルギーと等しく、脱着時の活性化エネルギーは吸着時の活性化エネルギーと吸着熱の和である。つまり化学吸着において、脱着に要するエネルギーは吸着が要するものよりも大きく、したがって吸脱着は不可逆である場合が多い。

吸着等温線：

温度一定下での吸着質の圧力(または濃度)と吸着量の関係を吸着等温線と呼ぶ。吸着等温線の測定法には、吸着に伴う吸着質の減少あるいは吸着媒の重量増加などから吸着量を求める直接法と、吸着に伴う吸着質や吸着媒の物理的変化から間接的に吸着量を求める間接法とがある。後者の例としては、特定の吸着状態にある吸着量を分光機器により高感度で測定する方法がある。

IUPAC は典型的な等温線を 6 種類に分類した。等温線の形を決定する要因としては、吸着質同士の化学的相互作用の大小、吸着質の凝縮熱と吸着熱の大小、単分子層吸着であるか多分子層吸着であるかの別があげられる。入口の径が内部の径より小さなインクボトル型の細孔は、孔の

入口と内部とで吸着質の凝縮の起こる圧力に差があり、これは吸脱着等温線間にヒステリシスを生じる一因と言われる。

ここで、吸着等温線の例として Langmuir の吸着等温式(I 型)と BET の吸着等温式(II 型)について概説する。Langmuir の吸着等温式は、吸着媒の表面に吸着媒が 1 層の層を形成して吸着する、単分子層吸着に関する式である。Langmuir の吸着等温式では以下のような吸着機構を仮定する；1) 吸着質は吸着媒表面の所定の場所(吸着サイト)に吸着する、2) 1 つの吸着サイトには 1 つの吸着質分子しか吸着することができない、3) 隣接する吸着質同士に相互作用は働かない。吸着媒表面の吸着サイト数は有限であるため、全ての吸着サイトが吸着質を捉え終わると飽和してしまい、さらなる吸着現象を生じることはない。Langmuir の吸着等温式は単分子層吸着を仮定するので、一般にこの等温線を示す系は化学吸着である場合が多い。

BET 吸着等温式は、木材や木綿などの天然高分子材料において一般的なシグモイド型(逆 S 字型)の等温線で、BET 吸着等温式は n 層目の吸着層の上に $(n+1)$ 層目が吸着する系を仮定し、Langmuir の吸着等温式から導かれた多分子層吸着の吸着等温線を表す。BET 吸着等温式では、吸着平衡を吸着量と脱着量が等しい状態であると考え、そのとき吸着媒と吸着質との間には平衡関係が成り立ち、平衡定数が算出される。BET 吸着等温式では、第 1 層目は単分子層吸着とみなすことができるが、第 2 層目以降の吸着は吸着質の凝縮に近く、それらの吸着平衡定数は互いに異なる。ただし、2 層目以降の吸着平衡定数はすべて等しいものとして扱われる。

表面積と細孔分布測定：

固体の細孔径は、その直径によりマクロ孔(50 nm 以上)、メソ孔(2.0-50 nm)、およびマイクロ孔(2.0 nm 以下)に分類される。細孔の容積、表面積、細孔径の大きさは吸着速度や吸着量、また吸着質分子の選択性に大きな影響を与える。また、吸着質分子はマクロ孔やメソ孔を経由し吸着サイトに吸着するため、比表面積や細孔径分布を知ることは重要である。

比表面積の測定には BET 吸着等温式と単分子吸着量による方法が有用である。吸着質分子が吸着媒表面上で占める面積が既知であれば、比表面積は吸着質の単分子吸着量から算出すること

ができる。実験的には液体窒素温度における窒素吸着量を BET 吸着等温式で解析することで求めることができる。

吸着現象の利用：

工業的に利用される吸着剤は、以下の性質が求められる。**吸着容量が大きいこと**：吸着剤にとって吸着量が十分大きいことが重要であり、そのため原料には多孔質物質が多用される。；**脱着量が適切であること**：通常、吸着剤は大きな吸着能を持つほど好ましいとされる。しかし脱着量については用途により多い場合と少ない場合とがある。たとえば、自動車搭載キャニスタに取り付けられる活性炭は、自動車内部のガソリン蒸気を吸着し大気汚染を防ぐが、吸着したガソリンを脱着することによりガソリンの再利用と自身の吸着能復活を達成するため、脱着容量が大きいことが求められる。一方、河川や大気の浄化の目的で使用される炭や、下痢止めなどの薬に含まれる医療用活性炭は大きな吸着能を有し有害分子を多く吸着し、保持し続けるよう、脱着容量が小さいことが期待される。；**吸着・脱離の速度が適切であること**：調湿用の炭は水分子を吸脱着させることにより室内の湿度を適正に保つが、この場合、吸脱着の絶対量だけでなく、変動する室内環境を緩和するための適正な吸脱着速度も問われることになる。吸着の速度が大きいことは重要であるが、脱着速度に関しては異なる。たとえば、自動車搭載のキャニスタに使用される活性炭は、吸着したガソリン蒸気を脱着させることによりガソリンの回収と吸着剤の再利用が可能となる。また、有害物質の吸着目的では一度とらえた分子を安定な状態で保持することが望まれる。；**細孔径が適正であること**：組成が同じ吸着剤であっても細孔構造が異なると性能も異なる。毛管凝縮の圧力や Kelvin 式で表されるように、一般に細孔径が小さい方が吸着剤の表面積が大きく吸着能も大きい。しかし細孔径の大きい吸着剤のほうが細孔内の拡散速度が大きいため、吸着速度が大きくなる傾向がある。；**適正な強度を持つこと**：圧力などで機械的に破損したり磨耗したりしないこと、再利用のための加熱などで変質しないことなどが重要である。こうした特性を備えた上で、さらに原料の入手が容易で合成過程が単純で、製造価格が安価であるものが実用されている。

1.2 論文の構成

本論文は4章で構成されている。

第2章では、熱処理としては温和な条件といえる200℃で熱処理した竹の吸着能および吸着過程について明らかにすることを目的とした。熱処理竹材に関する検討に先立ち、木材や竹材の水分吸着に密接に関連するヘミセルロースの有無に注目して検討を行った。モウソウチク竹稈を構成する18個の節間について吸着等温線を測定し、吸着特性の長さ方向の変化について追究した。また、NaOH抽出処理および維管束分布の測定結果から、長さ方向の部位による水分吸着特性の違いに、ヘミセルロースなどの吸着性の単糖・多糖類の分布、水分吸着性の低い維管束の微細構造やその分布がどのように関与するのかを検討した。

低温熱処理竹材の水分吸着特性に関する検討として、モウソウチク試料を200℃空气中で0-408時間処理し、20℃下で吸着等温線を作成した。これに、親水性高分子に適用されるHailwood-Horrobin理論と炭化物に適用されるDubinin-Radushkevich理論による等温線の解析を適用した。さらに、RH97%の環境下で熱処理試料の水分吸着過程を測定し、得られた曲線をロジスティック関数に回帰させ回帰曲線の諸パラメータを比較検討するとともに、吸着等温線の解析で得られたパラメータとの比較を行った。こうした吸着過程の特性を、Dubinin-Radushkevich理論のパラメータとの関係から考察し、微細毛細管の形成が吸着特性に及ぼす影響を考察した。

第3章では、4種の異なる雰囲気ガス種・圧力条件下で、200℃から900℃までの熱処理により、炭化物を作製し、吸脱着特性の違いについて検討した。炭化における雰囲気条件を、①真密閉条件(耐圧容器を空気存在下で密栓したまま処理)、②半密閉条件(①と同様だが、耐圧容器に僅かなリークを与えて処理)、③減圧条件(耐圧容器に真空ポンプを接続して処理)、④窒素気流条件(耐圧容器内に一定量の乾燥窒素ガスを流しながら処理)の4種とした。①②は試料から発生する熱分解物が系内にとどまる条件、③④は系内から除去される条件である。また②④が大気圧であるのに対し、①は加圧、③は減圧条件となる。炭化試料の収率および有機元素分析の結果から、

C, H, O の各試料における残存率を求め比較し、各温度、各雰囲気条件による熱分解生成物の化学組成に関して考察し、官能基に現れる変化を FT-IR スペクトルにより検討した。水分吸着挙動について、23 °C, 97 % RH で試料の吸着水分量の時間変化を測定した。ロジスティック式による近似により、炭化物の雰囲気条件が吸着特性にどのように影響するのかを検討した。水分脱着挙動について、平衡含水率に達した試料を容器に入れて減圧し、時間経過に対する含水率変化を測定した。含水率変化曲線の傾きを 3 段階に分け、これらを吸着サイトにおける水分保持力をあらわすパラメータとして比較検討した。水分吸着挙動から炭化物の吸着に関与する表面の化学構造及び微細構造について考察するとともに、種々の吸脱着特性を示す炭化物を製造するための基礎的知見を得ることを目的とした。

文献(アルファベット順)

安部郁夫, 林 勝巳, 北川睦夫, 浦畑俊博 : 気相および液相における活性炭の吸着特性曲線, 日本化学会誌, **7**, 830-835 (1979)

安部郁夫, 岩崎訓, 岩田良美, 古南 博, 計良善也 : 木炭の製造方法と吸着特性の関係, 炭素, **185**, 277-284 (1998)

天田重庚 : 植物の階層的傾斜構造, 傾斜機能材料の物理・化学 平成 8 年度, 379-387 (1997)

青柳晶子, 中野隆人 : 竹材のクリープ挙動の部位依存性, 材料, **58**, 57-61 (2009)

浅田隆志 : 木炭及び竹炭の製炭条件と吸着性能, 木質炭化学会誌, **6**, 3-8 (2009)

藤原 敬, 嶋 一徹, 千葉喬三 : 竹炭、灰の性状, *Bamboo Journal*, **20**, 52 - 59 (2003)

高 尚愚, 山辺 潔, 高橋 浩, 斉藤泰和 : 表面改質処理した活性炭への低濃度有機溶剤蒸気の

動的吸着挙動, 炭素, **120**, 2-10 (1984)

Graham RG, Bergougnou MA, Overend RP : Fast pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **6**, 95-135 (1984)

畑 俊充 : 熱による木質サイエンス, 木材研究・資料, **36**, 51-59 (2000)

人見充則, 計良善也, 立下英機, 幾田信生, 川舟功朗, 安部郁夫 : 多孔性炭素材料の吸着性能評価法(第2報)木炭類の細孔構造と吸着特性, 炭素, **156**, 22-28 (1993)

本間千晶, 佐野弥栄子, 窪田 実, 梅原勝雄, 駒澤克己 : 窒素及び空気雰囲気下で製造したトドマツ材炭化物の化学構造とアンモニア吸着能, 木材学会誌, **46**, 348-354 (2000)

稲垣道夫 : カーボン 古くて新しい材料, 株式会社 工業調査会, 8-17 (2009a)

稲垣道夫 : カーボン 古くて新しい材料, 株式会社 工業調査会, 34-168 (2009b)

石丸謙吾, 畑 俊充 : 木炭中に形成される微細構造, 日本材料学会学術講演会講演論文集, **50**, 314-315 (2001)

Itoh T : Lignification of bamboo (*Phyllostachys heterocycla* Mitf.) during its growth, *Holzforschung*, **44**, 191-200 (1990)

城代 進 : 木材科学講座 4 化学, 城代 進, 鮫島一彦 編, 海青社, 120-123 (1993)

鹿野厚子 : スギ木炭の空隙構造に及ぼす炭化時の温度、酸素濃度、温度保持時間の影響, 岩手林技セ研報, **12**, 1-5 (2004a)

鹿野厚子 : 炭化材料の種類、炭化温度、形状が炭化物の調湿性能に及ぼす影響, 岩手林技セ研報,

12, 8-11 (2004b)

岸本定吉, 杉浦銀治, 谷田貝光克, 中野達夫, 石原茂久, 土井恭次 : 木炭ハンドブック 製造から利用まで, 東京都労働経済局農林水産部林務課, 5-10 (1986)

北村寿宏, 田口 剛, 片山裕之 : スギ材から製造した木炭の比表面積に及ぼす炭化条件の影響(第2報) 炭化条件と炭化雰囲気中の二酸化炭素濃度の影響, 木材学会誌, **48**, 272-279 (2002)

近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫 : 吸着の科学, 丸善株式会社, 1-93 (2001)

栗本康司, 鹿野厚子, 沢辺 攻 : 異なった温度と雰囲気下で熱処理したスギ材の細孔特性, 木材学会誌, **50**, 106-115 (2004)

Liese W, Schmitt U : Development and structure of the terminal layer in bamboo culms, *Wood Science and Technology*, **40**, 4-15 (2006)

大谷杉郎 : セルロースの炭化, 工業化学雑誌, **62**, 871-874 (1958)

岡本秀穂 : 竹に学ぶ材料設計/構造設計, 日本機械学会誌, **97**, 43-47 (1994)

小野嘉夫, 鈴木 勲 : 吸着の科学と応用, 講談社サイエンティフィク, 110-111 (2003)

Parameswaran N, Liese W : On the fine structure of bamboo fibres, *Wood Science and Technology*, **10**, 231-246 (1976)

Parameswaran N, Liese W : Ultrastructural aspects of bamboo cells, *Cellulose Chemistry and Technology*, **14**, 587-609 (1980)

Sandermann W, Augustin H : 木材の熱分解についての化学的研究 第三部 分解経路の化学

的研究, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **22**, 377-386 (1964)

Shafizadeh F : Introduction to pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **3**, 283-305 (1982)

杉浦銀治, 鳥羽 曙, 谷田貝光克 : 竹炭・竹酢液 つくり方生かし方, 株式会社 創森社, 34-38 (2004a)

杉浦銀治, 鳥羽 曙, 谷田貝光克 : 竹炭・竹酢液 つくり方生かし方, 株式会社 創森社, 128-145 (2004b)

杉山 滋 : 竹材の顕微鏡的構造, 長崎大学教育学部自然科学研究報告, **34**, 89-109 (1983)

Tang MM, Bacon R : Carbonization of cellulose fibres-I Low temperature pyrolysis, *Carbon*, **2**, 211-220 (1964)

立本英機 : おもしろい活性炭のはなし, 日刊工業新聞社, 1-68 (1997)

立本英機 : おもしろい炭のはなし, 日刊工業新聞社, 1-34 (2000)

浦木康光, 久保智史 : 木質系の繊維状炭素材料, 木材学会誌, **52**, 337-343 (2006)

2章 低温熱処理竹材の水分吸着特性と細孔構造変化

2.1 はじめに

炭化処理した竹材が様々な物質の吸着剤として有効であることは経験的によく知られており、また多くの研究がなされてきた(I. Abe *et. al.* 1996 ; 2001 ; 藤原ら 2003a ; 2003b)。最近では、室内の調湿材としての有効性も明らかになっている。しかしながら、熱処理に伴う吸着特性の変化の過程は未だ十分には解明されておらず、熱処理に伴う吸着特性変化を調べることは重要であると考えられる。熱処理した竹材の各種特性とその発現機構を明らかにすることは未利用の新たな特性の利用にもつながるものと期待される。こうした観点から竹材について 200 °C という低い温度で様々な時間の熱処理を行うことで、さまざまな熱変化した試料を作製し吸着特性を検討した。

熱処理竹材の検討に先立ち、まず未処理竹材の成分と構造、吸着特性に関しても明らかにした。未処理竹の水分が関与した特性に関する系統的研究はすでに多くあり、国内では例えば鈴木(1953)、太田(1955)、山本ら(2005)や中野ら(2006)による報告がある。竹の断面を観察すると、柔細胞に維管束が島状に分布し、外皮側に近づくにつれて単位面積に占める維管束の割合が増すことが見て取れる。山本ら(2005)は、半径方向に 2 分割したモウソウチク試料にアルカリ抽出処理を施し、その吸着特性を比較検討することにより、竹の成分と構造が吸着特性に影響することを示した。加えて青柳ら(2009)は、竹稈は維管束の分布に依存して長さ方向に変化する力学特性を備え、これは稈を垂直に維持するのに合理的な仕組みになっていると推測した。本研究では、未処理竹材の長さ方向での位置により水分吸着特性がどのように変化するかを明らかにした。特に、非晶構造をとり、吸着サイトとして作用する水酸基をもつヘミセルロースが、竹材の水分吸着に密接に関連すると考え、ヘミセルロースの有無に注目して検討を行った。

次いで、熱処理としては温和な条件といえる 200 °C で熱処理した竹の吸着特性について検討した。吸着等温線を得るとともに、所定環境下での水分吸着量の時間経過変化過程を測定し、得られた曲線をロジスティック式に回帰させて諸パラメータを比較検討することで、熱処理に伴う吸着特性の変化を捉えた。

2.2 方法

2.2.1 試料

供試材として、2005年10月に島根県で採取したモウソウチク(*Phyllostachys pubescens*)を用いた。その竹稈は全27節間からなり、元口から末口にかけて節間番号を付けた。節間番号は、竹の地上部の位置をNo.1とした。実験には各節間の中央部から10cmほどを採取し、ワックス状の表皮を除去し約20(L)×5(R)×1.5(T)(mm)に加工したものをを用いた。

2.2.2 熱処理

熱処理試料には乾燥用オーブンを用い、200℃で所定時間、空气中で加熱処理して得た。熱処理による重量変化は、105℃一昼夜絶乾重量を基準として算出した。

2.2.3 抽出処理

抽出処理には、未処理竹試片を裁断したのち繊維状に粉碎処理したものをを用いた。全乾試片0.2 - 0.5 gを2% NaOH水溶液に48時間浸漬させた後、蒸留水に浸漬して1日2回水交換をしながら1週間水洗した。水洗後一昼夜風乾し、P₂O₅を入れたデシケータ内に試料を静置し室温下で72時間減圧乾燥した。

2.2.4 水分吸着試験

105℃一昼夜絶乾試片を秤量びんに入れ、異なる16種類の無機塩と蒸留水とから作製した飽和水溶液とともに密閉容器に入れた。これを20℃に保持した恒温室内に3週間以上静置し、平衡含水率試片とみなし重量を測定し、含水率を算出した。吸着試験に用いた無機塩と20℃におけるその飽和水溶液の相対蒸気圧はそれぞれ、LiCl (RH 11%)、CH₃COOK (RH 22%)、MgCl₂ (RH 33%)、K₂CO₃ (RH 43%)、LiNO₃ (RH 47%)、Mg(NO₃)₂ (RH 53%)、NaBr (RH 57%)、NH₄NO₃ (RH 62%)、SrCl₃ (RH 71%)、NaCl (RH 75%)、(NH₄)₂SO₄ (RH 80%)、KCl (RH

84 %) , BaCl₂ (RH 88 %) , KNO₃ (RH 92 %) , Pb(NO₃)₂ (RH 95 %) , K₂SO₄ (RH 97 %) である。

2.3 解析に用いた理論および式

2.3.1 Hailwood-Horrobin 理論(A.J. Hailwood *et. al.* 1946; C. Skaar 1972)

Hailwood-Horrobin 理論は木材および化学修飾木材や木綿などの親水性高分子において多用される。この理論では、溶解水と乾燥木材とから水和木材が生成する反応(2.3.1.1)の吸着平衡定数 K_1 、水蒸気と溶解水との間(2.3.1.2)の平衡定数 K_2 、そして吸着サイト 1 個あたりの分子量として導入される W の 3 つの定数を考える。これらは理想的な溶液としてふるまうものとする。

$$K_1$$



$$K_2$$



ここで、 X_0 を乾燥竹材のモル数、 X_h を水和した竹材のモル数、 X_s を溶解水のモル数とする。ここで、本研究では、乾燥竹材と水蒸気とから水和竹材が生成する反応について検討するために、(2.3.1.1)と(2.3.1.2)式を辺々かけて整理し、(2.3.1.3) 式を得る。このとき、反応の平衡定数は $K_1 K_2$ で表される。

$$K_1 K_2$$



理想溶液の系を考えると、水和水、乾燥竹材、溶解した水の活量 A_h 、 A_0 、および A_s は各々のモル分率に等しいので、以下のように書ける。また、水蒸気の活量は相対蒸気圧を h とする。

$$A_h = \frac{X_h}{X_h + X_0 + X_s} \quad (2.3.1.4 a)$$

$$A_0 = \frac{X_0}{X_h + X_0 + X_s} \quad (2.3.1.4 b)$$

$$A_s = \frac{X_s}{X_h + X_0 + X_s} \quad (2.3.1.4 \text{ c})$$

平衡定数 K_1 および K_2 はそれぞれ、活量 A_h 、 A_0 、および A_s を用いて以下のように書くことができる。

$$K_1 = \frac{A_h}{A_0 A_s} = \frac{X_h}{X_0 A_s} \quad \text{すなわち } X_h = K_1 X_0 A_s \quad (2.3.1.5)$$

$$K_2 = \frac{A_s}{h} \quad \text{すなわち } A_s = K_2 h \quad (2.3.1.6)$$

乾燥竹材に吸着された水和水および溶解水のモル数を算出するため、(2.3.1.5)と(2.3.1.6)を用いて $X_h/(X_h + X_0)$ と $X_s/(X_h + X_0)$ を計算すると、

$$\frac{X_h}{X_h + X_0} = \frac{K_1 K_2 h}{K_1 K_2 h + 1} \quad (2.3.1.7)$$

$$\frac{X_s}{X_h + X_0} = \frac{K_2 h}{1 - K_2 h} \quad (2.3.1.8)$$

を得る。

m_h を水和水による含水率、 m_s を溶解水による含水率、 m を含水率の総和とすると、 m のモル数は m_h と m_s の和、すなわち(2.3.1.7)と(2.3.1.8)の和で表される。さらに、乾燥竹材のモル数 W = (乾燥竹材のグラム数/吸着サイト 1 モル当たりの竹材の分子量)である。

$$\frac{X_h + X_s}{X_h + X_0} = \frac{W}{18} (m_h + m_s) = \left(\frac{W}{18} \right) m \quad (2.3.1.9)$$

$$m = m_h + m_s = \frac{18}{W} \left(\frac{K_1 K_2 h}{1 + K_1 K_2 h} + \frac{K_2 h}{1 - K_2 h} \right) \quad (2.3.1.10)$$

この式を h/m について解くと、

$$\frac{h}{m} = \frac{W}{18} \frac{1}{K_2 (K_1 + 1)} + \frac{W}{18} \frac{(K_1 - 1)}{K_2 (K_1 + 1)} h - \frac{W}{18} \frac{K_1 K_2}{(K_1 + 1)} \quad (2.3.1.11)$$

ここで、

$$a = \frac{W}{18} \left\{ \frac{1}{K_2 (K_1 + 1)} \right\} \quad (2.3.1.12 \text{ a})$$

$$b = \frac{W}{18} \left(\frac{K_1 - 1}{K_1 + 1} \right) \quad (2.3.1.12 \text{ b})$$

$$c = \frac{W}{18} \left(\frac{K_1 K_2}{K_1 + 1} \right) \quad (2.3.1.12 \text{ c})$$

とおくと、(2.3.1.11)は以下のように表すことができる。

$$\frac{h}{m} = a + bh - ch^2 \quad (2.3.1.13)$$

(2.3.1.12 a)、(2.3.1.12 b)、(2.3.1.12 c)より、 K_1 、 K_2 、および W はそれぞれ以下のように書ける。

$$K_1 = \frac{4ac}{(-b + \sqrt{b^2 + 4ac})^2} = 1 + \frac{b^2 + b\sqrt{b^2 + 4ac}}{2ac} \quad (2.3.1.14 a)$$

$$K_2 = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4ac}}{2c} \quad (2.3.1.14 b)$$

$$W = 9(-b + \sqrt{b^2 + 4ac}) \left\{ \frac{4ac}{(-b + \sqrt{b^2 + 4ac})^2} + 1 \right\} = 18\sqrt{b^2 + 4ac} \quad (2.3.1.14 c)$$

以上の導出より、吸着等温線(h vs. m)から h と h/m の関係を求め、その 2 次曲線回帰式から得られる a 、 b 、 c の値を(2.3.1.14 a)、(2.3.1.14 b)、(2.3.1.14 c)に代入すると、 K_1 、 K_2 、および W の値を算出できることがわかった。本研究においては、水蒸気と乾燥竹材から水和竹材の生成する反応の平衡定数(両者の親和性のパラメータ)を調べるために、パラメータ K_1 と K_2 の積である K_1K_2 について検討した。さらに、乾燥竹材 1 g 当たりに含まれる吸着サイト数を議論するために W の逆数 $1/W$ を調べた。

Hailwood-Horrobin 理論では、吸着サイトと水分子が 1 対 1 で結合して水和竹材を形成する反応を前提としているため、本来ならば K_1K_2 は竹材実質に単分子層あるいは多分子層を形成して吸着する水分子に関わる指標と考えるのが妥当である。一方、一般に木質材料が熱処理を受けると、材を構成する成分が熱変成を経てガス化し空隙が生成するとされ、空隙内では吸着水の毛細管凝縮が生じることが知られている。本章では、温和ではあるが竹材に熱処理を施しているため、材内には毛細管凝縮による吸着水も存在すると考えられる。したがって、本章において K_1K_2 は材と水分子の親和性を表すパラメータとして扱い、材内での水分子の存在状態に関わる議論は既往の研究を基にした考察に譲った。

2.3.2 Dubinin-Radushkevich 理論(Dubinin1960 ; Dubinin1965)

毛管凝縮による吸着を仮定した理論として、Dubinin-Radushkevich 理論がある。

$$m = m_0 \exp[-\left(\frac{\varepsilon}{E_0}\right)^2] \quad (2.3.2.1)$$

ここで、 m_0 は毛細管凝縮の含水率、 ε は Polanyi の吸着ポテンシャルで $\varepsilon=RT\ln[1/h]$ で記述される（ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、そして h は相対蒸気圧を表す）、 E_0 は相互作用エネルギーに関わる特性パラメータである。

両辺の対数をとると、(2.3.2.1)は次のように変形できる。

$$\ln m = \ln m_0 - \left(\frac{\varepsilon}{E_0}\right)^2 \quad (2.3.2.2)$$

$$\therefore \ln m = \ln m_0 - \left(\frac{1}{E_0}\right)^2 \left\{RT \ln\left(\frac{1}{h}\right)\right\}^2 \quad (2.3.2.3)$$

この式は、必ずしも含水率の全領域では成立せず(B. Rand 1976)、予備的検討においてこの理論を適用したところ、本研究の結果においても含水率の全領域では成立しなかった。そこで、この式が成立する低相対湿度領域(RH 11 %、20 %、33 %、42 %)に式を適用し、その傾きから E_0 、外挿値から m_0 を算出した(志賀ら 2009)。したがって、得られる特性値は吸着量の少ない領域に関するものであり、繊維飽和点に至る全領域に関するものではないことに注意しなければならない。本研究では、(2.3.2.3)において、吸着等温線より $\ln(m)$ と $(RT \ln(1/h))^2$ の関係をプロットし、低相対湿度部分(RH 11 %、20 %、33 %、42 %)のプロットを直線で補外し、y 軸切片($\ln(m_0)$)から m_0 、傾き $((1/E_0)^2)$ から E_0 の値を算出した。

2.3.3 ロジスティック関数

本研究では別所ら(2009)に倣い、ロジスティック関数回帰によって得られたパラメータを用いて吸着過程を特性化し、比較検討することを試みた。ロジスティック関数は(2.3.3.1)で与えられる非線型微分方程式であり、生物の個体数の増加の記述などにも用いられることから、人口増加

曲線とも呼ばれる。

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a}{b} y(b-y) \quad (2.3.3.1)$$

上式を変形すると

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{a}{b} \left(y - \frac{b}{2}\right)^2 + \frac{ab}{4} \quad (2.3.3.2)$$

すなわち、吸着の最大速度は $ab/4$ で与えられ、式(2.3.3.1)の解は、下式で与えられる。

$$y = \frac{b}{1 + c \exp[-ax]} \quad (2.3.3.3)$$

諸定数 a 、 b 、 c は以下の手順で決定される。

(2.3.3.3)の逆数をとって

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{b} + \frac{c}{b} \exp(-ax) \quad (2.3.3.4)$$

を得る。ここで、

$$Y = 1/y \quad (2.3.3.5)$$

$$\alpha = 1/b \quad (2.3.3.6)$$

$$\beta = c/b \quad (2.3.3.7)$$

$$\gamma = -a \quad (2.3.3.8)$$

とおくと、(2.3.3.4)は以下のようにかける。

$$Y = \alpha + \beta \exp \gamma x \quad (2.3.3.9)$$

式(2.3.3.9)を用いて解析し α 、 β および γ の値を(2.3.3.5)～(2.3.3.8)に代入し、 a 、 b 、 c の値を算出した。ここで、(2.3.3.1)を変形すると、

$$\frac{dx}{dy} = -\frac{a}{b} \left(y - \frac{b}{2}\right)^2 + \frac{ab}{4} \quad (2.3.3.10)$$

を得る。 dy/dx はプロットの各点おける傾きであるから、 $y=b/2$ のとき、吸着速度は最大値 $ab/4$ をとる。つまり、吸着試験時間($\ln(\text{hr})$)に対する含水率のプロットにロジスティック式を適用すると、 b は関数のレベルオフ値すなわち平衡含水率、 $ab/4$ は最大速度であり、 $\ln[c/a]$ はそのと

きの試験時間に対応する。これらの因子により、熱処理時間の増加に伴う吸着過程の変化を比較検討することができる。

2.4 結果と考察

2.4.1 未処理竹材における水分吸着特性—ヘミセルロースの影響

図 2-1 に典型的な結果を示した未処理竹材の 3 つの節間の吸着等温線を示す。既往の報告(山本ら 2005 ; 中野ら 2006)と同様に吸着等温線はシグモイド型を示したが、元口に近い部位の等温線が末口に近い部位に比べて高い含水率を示し、吸着挙動が部位により異なることを示唆した。

部位による水分吸着性の違いをより明確にするために、種々の相対湿度における含水率変動を節間番号に対してプロットしたものを図 2-2 に示す。節間番号が小さいほど(元口に近いほど)含水率が高い傾向が認められるが、RH 80 %まではその差異はわずかであり、高相対湿度である RH 97 %において明確な差異が認められた。

長さ方向の部位による吸湿性の違いは、化学組成と微細構造の二つの要因が考えられる。そこで、まず化学組成の観点から、未処理竹材にアルカリ抽出処理を施し抽出物の部位による分布を調べた。図 2-3 は長さ方向の節間番号と抽出率との関係を示したものである。図は、末口付近ほど NaOH 水溶液による抽出率が減少することを示している。竹に含まれる単糖類やデンプン、そして各種のヘミセルロースは吸湿性が大きい成分であるが、図 2-3 の結果は、竹の長さ方向の吸湿性が主としてそれらの成分によるものであることを示唆する。図 2-4 は、2 つの相対湿度に関して、抽出率と含水率との関係を示したものである。明らかに抽出率が大きい節間ほど含水率が增大しており、その傾向は相対湿度が高いほど大であった。

水分吸着特性への竹の微細構造の影響を考慮すると、維管束鞘の分布による微細構造の評価が期待できる。すなわち、単位面積あたり維管束鞘の分布が密であれば、上記の議論から吸着量はより少なくなるからである。一般に節間番号と単位面積あたりの維管束鞘の数との関係では、内側および外側いずれの維管束密度も末口ほど高くなることが知られている。ちなみに、維管束の密度が高い外側の含水率は内側に比べて低い(山本ら 2005)。図 2-5 は、維管束数の密度と含水

率との関係である。維管束鞘の密度が低い程アルカリ抽出率が大きく、両者には直線関係が認められた。

以上のことから、図 2-1 および 2-2 に示されたように、水分吸着特性が末口ほど低下するのは、化学組成及び微細構造の影響が大きいと考えられた。すなわち、末口ほどヘミセルロースのような吸湿性糖・多糖類が少なくなり、さらにそれらを多く含む柔細胞に比べて維管束が多く分布するようになること(青柳ら 2009)、さらには維管束鞘の構造に伴う膨潤拘束効果により末口ほど吸湿性が低下したものと考えられる。しかしながら、両者の寄与の程度については本実験の結果のみでは確定できなかった。

次いで、節間の位置による吸湿性特性の差異をさらに検討するために、吸着等温線を Hailwood-Horrobin 理論(A.J. Hailwood *et. al.* 1946)を用いて解析した。図 2-6 は、 K_1K_2 および $1/W$ と節間番号との関係を典型的な幾つかの節間について示したものである。 K_1K_2 は元口ほど大きく水分吸着能が高いことを示し、吸着理論による解析結果からも元口ほど水分を吸着しやすい特性であることが明らかとなった。 K_1K_2 の増加に伴い $1/W$ の変化も観察されると考えられたが、部位による差異はほとんど認められなかった。

2.4.2 低温熱処理竹材の水分吸着特性—吸着等温線による解析

竹試片を空気中において 200 °C の温度で 0~360 時間の所定時間熱処理した。図 2-7 は、そのときの処理時間と重量減少率との関係を示したものである。120 時間までは急速に重量減少が生じ、その後は漸減した。この傾向は、木材の熱処理に伴う重量変化において見られるものと類似した。

図 2-8 は吸着試験開始後 21 日目における吸着等温線である。吸着等温線の形状は熱処理時間により変化した。処理時間に伴う含水率の変化を図 2-9 に示した。図の結果は RH 93 % におけるものである。熱処理時間 5 時間までは吸湿性が低下し、その後吸湿性は再び増大した。木材の熱処理温度においても類似の傾向が認められている(Nakano 2003b)。すなわち、既報によれば、2 時間の固定した時間において、250 °C までの処理温度では吸湿性は低下し、その後増大す

る。同様の試片において、窒素ガス吸着では 250 °C までは窒素ガス吸着は生じず、それ以上で吸着量が増大した。さらに、IR 測定の結果から、処理温度による吸着サイト水酸基の変化との関係も指摘されている。水蒸気吸着と窒素ガス吸着との比較から、この現象は、250 °C までは吸着サイトである水酸基の減少による吸湿性の低下であり、それ以上の温度での吸湿性の増大は、熱分解による木材実質のガス化に伴う微細な孔の形成によるものと報告されている (Nakano 2003b)。この報告を考慮するならば、図 2-9 の結果は、5 時間までの熱処理では水酸基の減少が促進され吸湿性が低下し、それ以上の処理時間においては熱分解によるガス化に伴い微細孔の形成が進行したものと推察される。

上記の吸湿性の特徴的变化を検討するために、Hailwood-Horrobin 吸着理論による解析を試みた。解析結果を図 2-10 から 2-12 に示す。

図 2-10 は重量変化と K_1K_2 および $1/W$ の関係である。図中の数字は 200 °C での熱処理時間である。 K_1K_2 は水和水の生成に関する平衡定数であり、値が大きいほど水和水が生成し易いことを意味する。すなわち、単分子吸着における飽和吸着量が大きくなることを意味する。図 2-10 において、2~5 時間までは処理時間が長くなるのに伴い K_1K_2 が増大し、それ以上では処理時間の増大とともに直線的に減少した。これは、2~5 時間までは飽和吸着量が増大し、その後減少することを示している。すなわち、内部表面の状態がこの処理時間を境に変化することを示唆する。

図 2-11 は $1/W$ と重量減少率との関係である。 $1/W$ は、図 2-10 と対称的な変化の経過を示した。すなわち、2~5 時間までは処理時間の上昇に伴い $1/W$ が減少し、それ以上では処理時間の増大とともに直線的に増大した。吸着サイト数は 2~5 時間で最小になることを示している。

熱処理時間に伴う K_1K_2 と $1/W$ との関係の変化を図 2-12 に示す。水和水の生成に関する平衡定数 K_1K_2 と、吸着媒単位質量あたりの吸着サイト数 $1/W$ との関係は、Hailwood-Horrobin 理論から導かれるように反比例の関係、 $K_1K_2 = C_1 + C_2/(1/W)$ の関係がある (C_1 と C_2 は正の定数)。

図 2-12 はこの関係が熱処理時間に伴って特徴的に変化することを示している。処理時間 2~5 時間までは右上がりに変化し、その後右下がりになった。熱処理時間に伴う変化の向きが、この

処理時間を境に変化している。すなわち、水分吸着に関与する内部表面の特性や構造が、この処理時間を境に異なることを示唆している。

上記の解析は、Hailwood-Horrobin の理論に基づくものであるが、この理論は本来吸着サイトの存在を前提としたものである。したがって、熱処理の進行に伴い吸着サイトが失われ、毛管凝縮に基づく吸着が優勢になると、諸パラメータの導出は可能であるが、得られた結果に対する議論は困難となる。ちなみに、 $1/W$ の増大は単位質量あたりの吸着サイト数の増大を意味する。しかしながら、最も大きな $1/W$ を示した 360 時間処理試料の重量減少が 70 %近いことを考慮すると、吸着サイトの増大よりむしろ微細毛管の形成が示唆される。したがって、先の Hailwood-Horrobin 理論の適用は短時間の処理に限定すべきように考えられる。得られた吸着サイト数の増大や平衡定数の変化は、見かけ上のものと考えらるべきであろう。

そこで、毛管凝縮による吸着を仮定した理論として Dubinin-Radushkevich 理論による解析を試みた。図 2-13 は Dubinin-Radushkevich 理論のパラメータ m_0 、 E_0 と重量変化率との関係である。 m_0 は熱処理時間 2~5 時間付近に最小値を有し、その後ほぼ直線的に増大した。この傾向は図 2-10 に示した Hailwood-Horrobin 理論のパラメータ $1/W$ の傾向に類似した。これは、 m_0 は形成された微細毛管が全て充填されたときの含水率を表しており、Hailwood-Horrobin 理論の飽和吸着量である $1/W$ に対応することによるものと考えられる。いずれにせよ、このことから、2~5 時間以上の熱処理によって熱分解（ガス化）に伴い竹材内に微細毛管の形成が促進されたことが推察できる。これに対して、図 2-12 において E_0 は 2~5 時間付近にピークを示した後減少した。この傾向は Hailwood-Horrobin 理論の K_1K_2 の挙動と同じであった。これは K_1K_2 が水和物形成の平衡定数であり、吸着質と吸着媒との相互作用に関わる定数であることによる。 E_0 の挙動は、相互作用が 2~5 時間付近から変化していることから、熱処理によって形成される微細毛管の形状がこの処理時間を境に変化しているのではないかと推察される。

図 2-14 に m_0 と E_0 との関係を示した。先の Hailwood-Horrobin 理論の解析結果でも述べたように、熱処理に伴う竹材の特性が 2~5 時間付近を境に逆であることが明瞭に示された。とりわけ、処理時間 1~5 時間までは m_0 にほとんど変化がないのは注目される。この処理時間領域

は相互作用のみが変化していく過程であると考えられる。

2.4.3 低温熱処理竹材の水分吸着特性—吸着速度からの解析

吸着速度の解析は別所ら(2009)に倣い、ロジスティック関数により行った。図 2-15 は、200 °Cの空气中で所定時間熱処理した試料について測定された結果のうち典型的な測定結果を示したものである。横軸は吸着試験時間の対数である。図中の実線はロジスティック式で回帰させたものである。すべての実験結果に対して回帰させたところ極めてよく一致した。また、それぞれの処理試片のロジスティック式による回帰で得られたレベルオフ値 b は、RH 97 %で長時間静置した結果得られた値にほぼ一致した。そこで、結果のロジスティック関数による回帰が妥当と判断した。

図 2-16 は、各々の試料のロジスティック関数回帰曲線と、その微分曲線である。含水率変化の図(図 2-16 上)は平衡含水率を分母とすることにより最大値を 1 に規格化し、微分曲線(図 2-16 下)は最大吸着速度を 1 として規格化して示した。図から、熱処理時間が 3~5 時間付近で 2 つのグループに分けることができるように見える。これは図 2-16 下段の微分曲線により明瞭である。ピーク位置が 3~5 時間付近短時間側にシフトしていることが認められた。このことから、ロジスティック関数回帰曲線による検討が有効であると期待できる。

パラメータの処理時間依存性

図 2-17 は、回帰曲線のパラメータ a 、 b 、 c と重量変化率との関係を示したものである。その変化は、概ね処理時間 2~5 時間を境に異なる傾向が認められる。これは、すでに示した吸着等温線解析の結果によく対応した。

回帰曲線のパラメータ b はレベルオフ値であり平衡含水率であるが、これについては先に詳細に検討し、平衡含水率は、熱処理時間 2~5 時間付近に極小値を有し、それが熱処理による化学構造変化と組織構造変化に関与したものであることを報告した。ここでは、吸着過程の特徴を表す他の 2 つのパラメータについて検討する。すなわち、最大速度値パラメータ ab と ab をと

るまでに要する吸着試験時間 $\ln[c]/a$ である。

図 2-18 は重量減少率に対する ab の変化である。吸着の最大速度は 5 時間まで減少しその後増大する傾向を有した。これに対して、最大速度を与える時間は 3 時間に最大値を与えその後減少した(図 2-19)。この 2 つの結果は、重量変化率が両者に対してほぼ逆の寄与をしているように見受けられる。両者の関係を示したものが図 2-20 である。図は、熱処理時間が竹材に特徴的な変化を与えていることを明瞭に示している。すなわち、ほぼ 3~5 時間あたりまでは最大速度が大きく減少していくが最大速度を与える時間 $\ln[c]/a$ はほとんど変化しなかった。それ以上の処理時間においては、最大速度の増大に伴い最大速度発現の時間が減少し、両者にはほぼ直線の関係が認められた。

図 2-19 と 20 の結果は、これまでの熱処理温度による吸着特性変化に関する考察を考慮するならば、定性的には竹材実質の化学構造の変化と組織の微細な構造変化の 2 つが関与しているものと考えることができる。すなわち、吸着サイトである水酸基の減少過程と、水酸基がほぼ消失した後におけるガス化による微細毛細管の形成過程である。図 2-20 の結果は、前者は 5 時間以前であり後者は 5 時間以降であることを示唆する。

吸着過程パラメータと Dubinin-Radushkevich パラメータ

吸着等温線に関する検討で、空气中 200 °C で所定時間加熱処理したモウソクチクの吸着等温線を Hailwood-Horrobin 理論および Dubinin-Radushkevich 理論で解析し、吸着特性のパラメータを得た。本研究で得た吸着過程のパラメータは、吸着媒である熱処理竹材の吸着特性に関係しているはずである。そこで、ロジスティック関数回帰曲線のパラメータと吸着特性パラメータとの関係を検討した。ここでは炭化物に適用される理論である Dubinin-Radushkevich 理論 (M.M. Dubinin1960 ; M.M. Dubinin1965) で得られる吸着パラメータ m_0 と E_0 との関係を検討する。 m_0 は毛細管空隙の充填体積、すなわち、飽和吸着量であり、 E_0 は特性エネルギーで吸着質と吸着媒との相互作用を表している。したがって、これら 2 つのパラメータと吸着過程のパラメータとの関係を検討することで、吸着特性が吸着過程に及ぼす影響を明らかにすることがで

きる。

図 2-21 は m_0 に対する最大吸着速度パラメータ ab と ab をとるまでに要する吸着試験時間 $\ln[c]/a$ との関係である。 m_0 と最大吸着速度との関係には正の相関があり、 m_0 が小さいほど最大速度は小さい傾向が認められた。これは、微細毛管内体積（飽和吸着量）が大きいほど吸着速度が大きくなることによるものと思われる。しかし、両者の関係は処理時間 5 時間を境に 2 つの領域に分かれた。このことは、先の報告で指摘したように、吸着媒である熱処理竹材の特性が異なることによる。すなわち、5 時間までは熱処理時間の増大に伴って吸着サイトである水酸基の減少が生じ吸着特性が変化したのに対して、それ以上では水酸基はほとんど消失し熱分解によるガス化によって微細毛細管が形成され吸着特性が変化する。この吸着媒の吸着特性の違いが曲線を 2 つの領域にわけたものと考えられえ。最大速度が発現する時間もまたこれに対応し、 m_0 との相関は微細毛細管が形成され吸着特性が変化する過程で生じた。

図 2-22 は E_0 に対する最大吸着速度パラメータ ab と最大吸着速度の発現時間 $\ln[c]/a$ との関係である。最大吸着速度は E_0 の増大とともに減少した。 m_0 との相関ほど明瞭ではないが、5 時間を境に 2 つに分かれる傾向は認められた。最大吸着速度発現の時間と E_0 との相関は m_0 との相関と寄与が逆であったが、 m_0 の場合と同様に 5 時間を境に二つの領域に分かれた。

Dubinin - Radushkevich 理論のパラメータとの関係から、熱処理の効果が 5 時間を境に異なること、さらに、水分吸着速度が吸着媒の吸着特性 E_0 と m_0 とに強く依存するものであることが明らかになった。吸着等温線に関する検討で、5 時間以降熱処理時間の増大によって E_0 がさらに減少傾向となり m_0 が増大傾向にあることを報告したが、そのことを考慮すると、吸着速度はより厳しい熱処理条件により、吸着媒の微細構造の変化を促進することで増大することが期待できるものと考えられた。

2.5 結論

1) モウソウチク竹稈を構成する 18 個の節間について吸着等温線を測定し、未処理竹材の水分吸着特性の長さ方向の変化について検討した。その結果、水分吸着性は根元ほど大きく先端部に行くほど低下することがわかった。この傾向は高相対湿度において発現し、RH 80 %以下においては顕著には認められなかった。

2) 未処理竹材の長さ方向の部位による水分吸着特性の違いは、NaOH 抽出処理の影響および維管束分布の測定結果から、ヘミセルロースなどの吸湿性の単糖・多糖類の分布、水分吸着性の低い維管束の微細構造による影響とその分布によるものであることが明らかになった。

3) モウソウチク試料を 200 °C 空气中で 0-408 時間低温熱処理し、20 °C 下で吸着等温線を作成した。親水性高分子に適用される Hailwood - Horrobin 理論と炭化物に適用される Dubinin - Radushkevich 理論による等温線の解析結果から、処理時間 2~5 時間付近でパラメータの傾向に変化が見られた。既往の研究を考慮すると、この処理時間付近で、吸着サイトである水酸基は熱処理により減少し、竹材実質に形成される微細毛管が形状変化しているためであると推察された。

4) RH 97 % の環境下で低温熱処理試料の水分吸着過程を測定し、得られた曲線をロジスティック関数に回帰させて回帰曲線の諸パラメータを比較検討するとともに、吸着等温線の解析で得られたパラメータとの比較を行った。その結果、処理時間 5 時間を境に吸着過程の特性が 2 つの領域に分けられた。こうした吸着過程の特性は、Dubinin - Radushkevich 理論のパラメータとの関係から、微細毛管が形成されることで吸着特性が変化する過程で生じることが明らかになった。

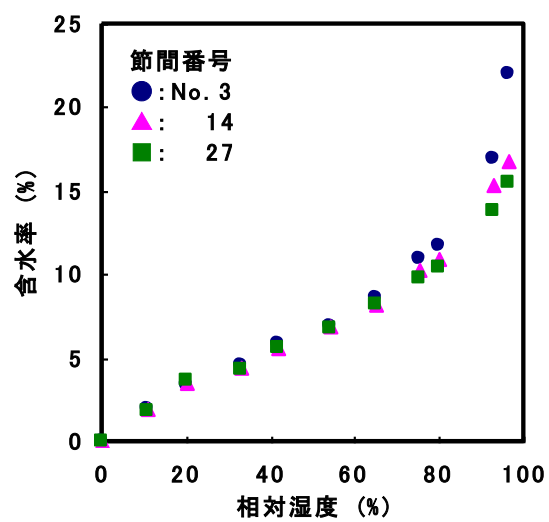


図 2-1 未処理竹材の異なる 3 節間の吸着等温線

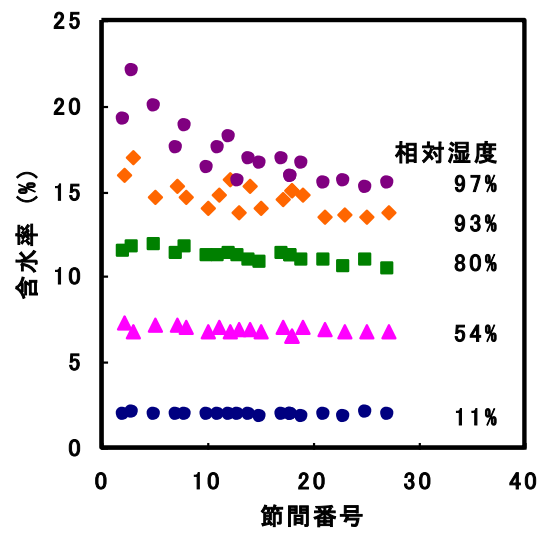


図 2-2 未処理竹材の所定相対湿度における含水率と節間番号の関係

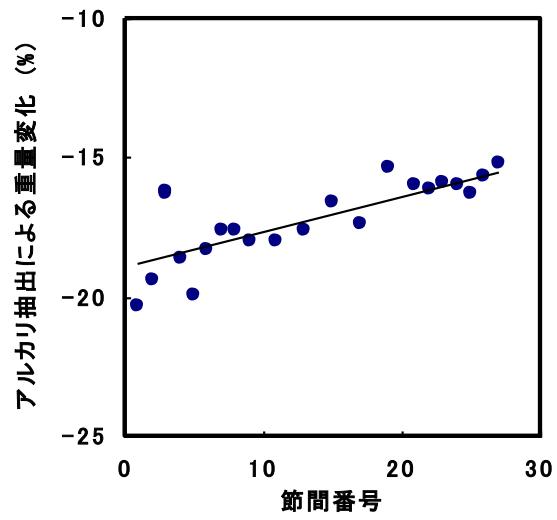


図 2-3 未処理竹材の節間番号とアルカリ抽出処理に伴う重量変化の関係

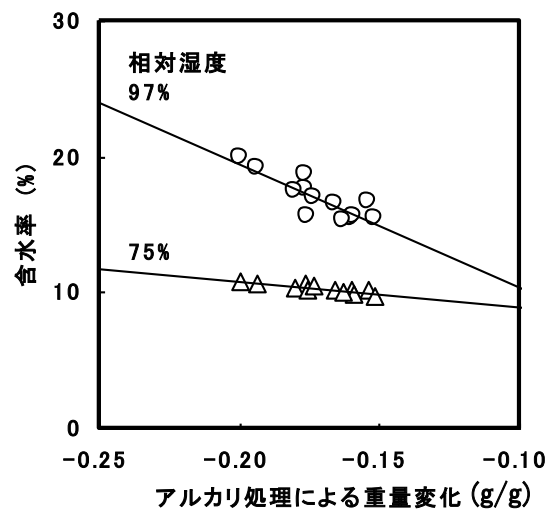


図 2-4 未処理竹材のアルカリ処理による重量変化と含水率の関係

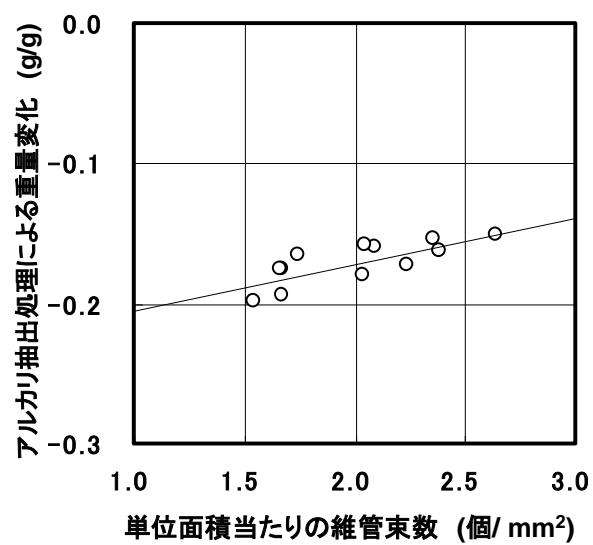


図 2-5 未処理竹材のアルカリ抽出処理に伴う重量変化と

単位面積当たりの維管束鞘面積の関係

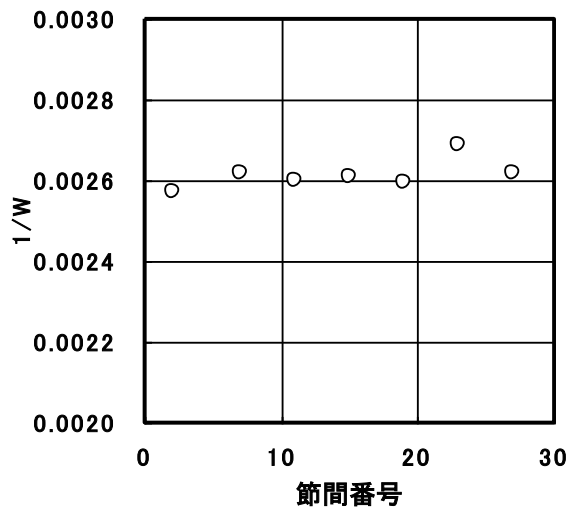
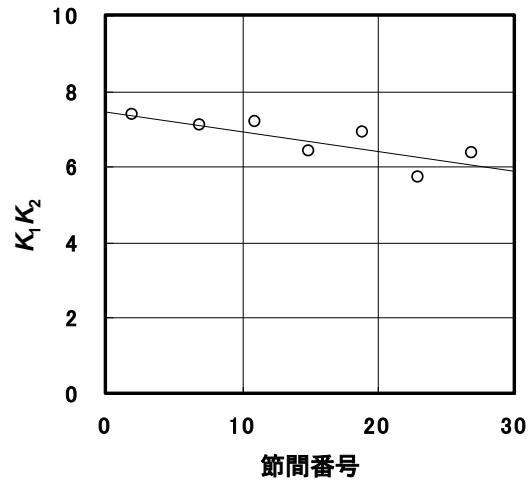


図 2-6 未処理竹材の節間番号と $K_1 K_2$ および $1/W$ の関係

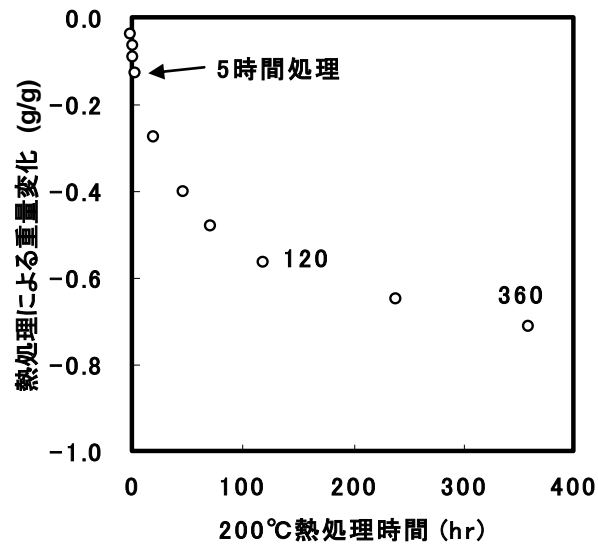


図 2-7 低温熱処理竹材の熱処理時間と熱処理に伴う重量変化の関係

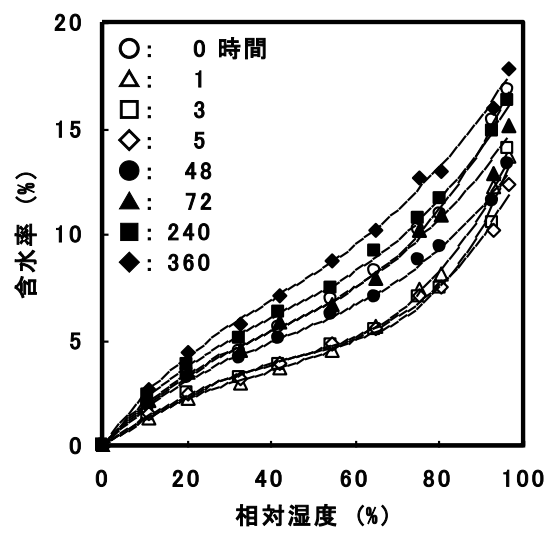


図 2-8 低温熱処理竹材の吸着等温線

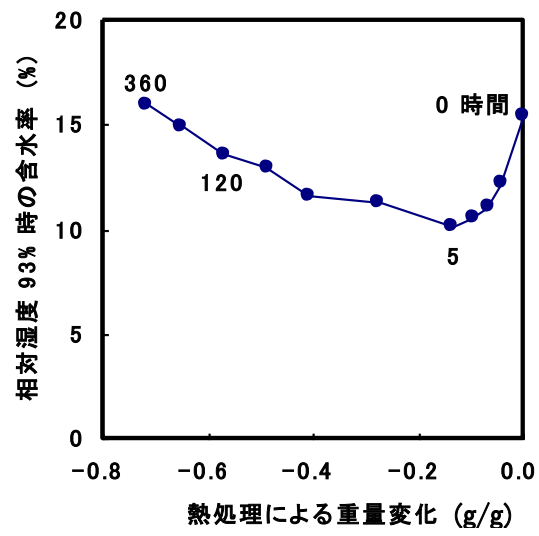


図 2-9 低温熱処理竹材の熱処理に伴う重量変化と熱処理竹材の含水率(RH93%)

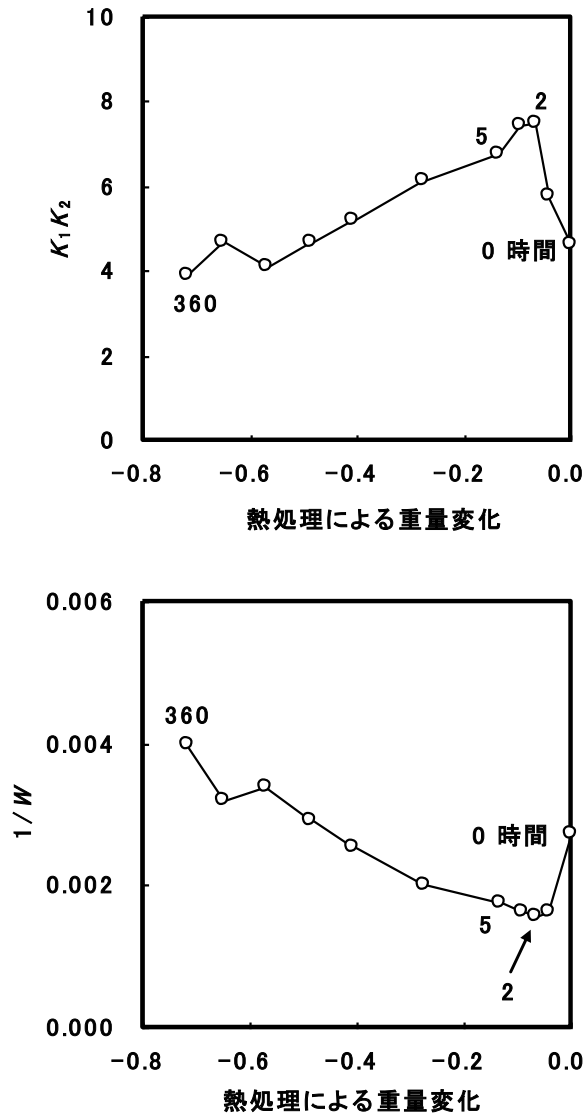


図 2-10 低温熱処理竹材の熱処理に伴う重量変化と Hailwood-Horrobin 理論のパラメータ $K_1 K_2$ および $1/W$ の関係

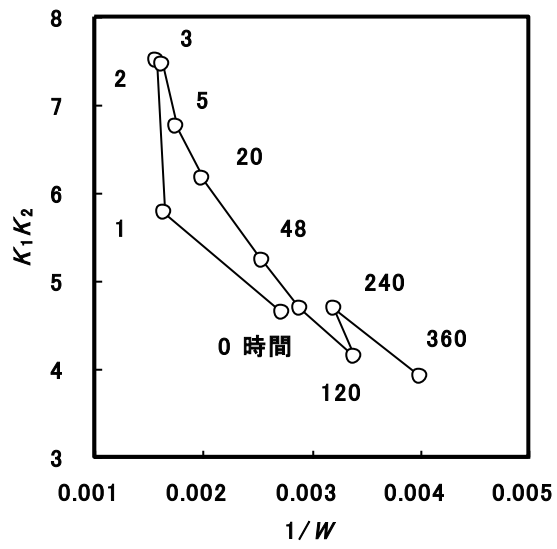


図 2-11 低温熱処理竹材の吸着パラメータ K_1K_2 と $1/W$ の関係

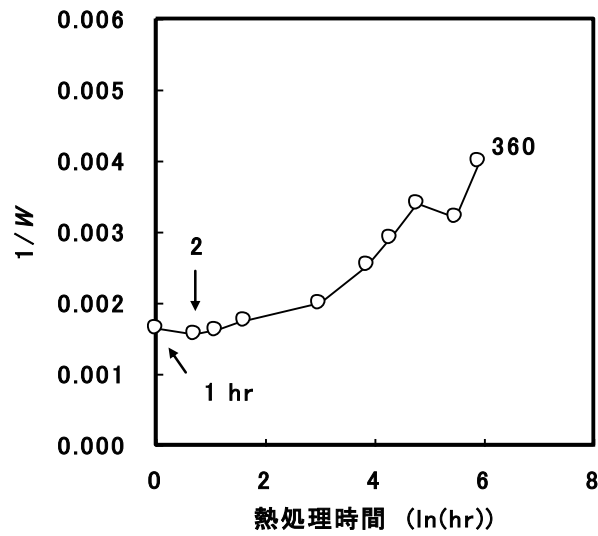
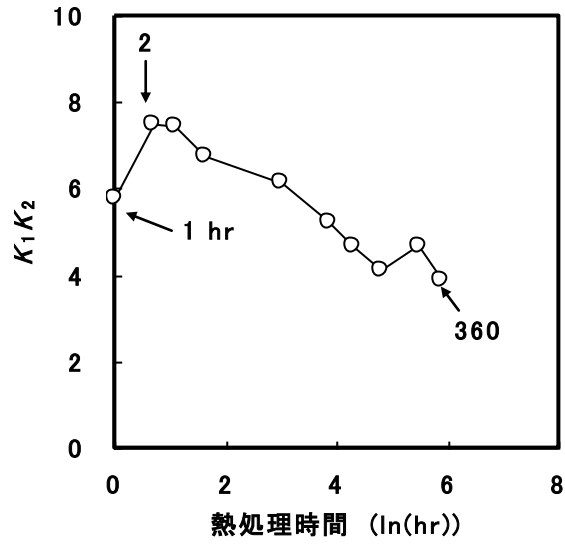


図 2-12 低温熱処理竹材の熱処理時間と Hailwood-Horrobin 理論のパラメータ K_1K_2 および $1/W$ の関係

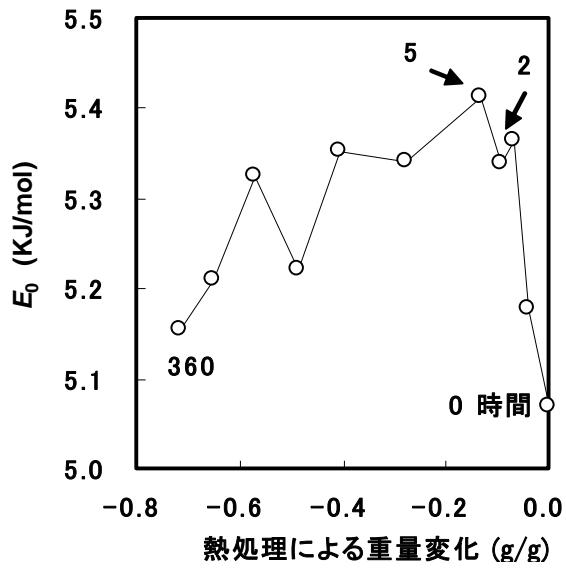
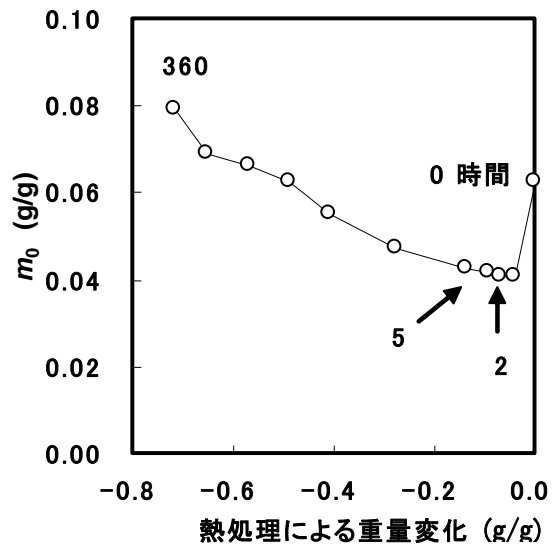


図 2-13 竹材の 200°C熱処理による重量変化と Dubinin-Radushkevich 理論のパラメータ m_0 および E_0 の関係

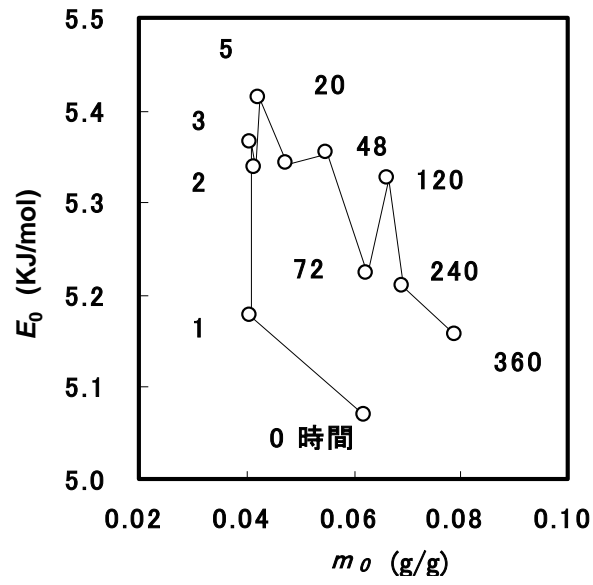


図 2-14 低温熱処理竹材の Dubinin-Radushkevich 理論のパラメータ m_0 と E_0 の関係

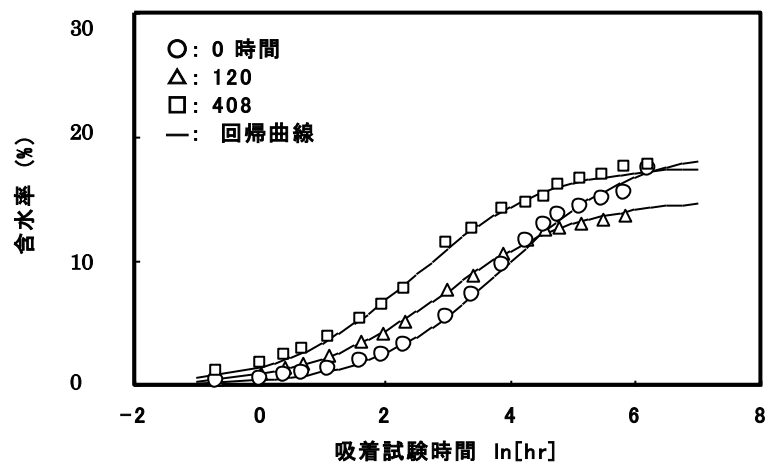


図 2-15 低温熱処理竹材の吸着試験時間に伴う含水率変化のロジスティック回帰の一例

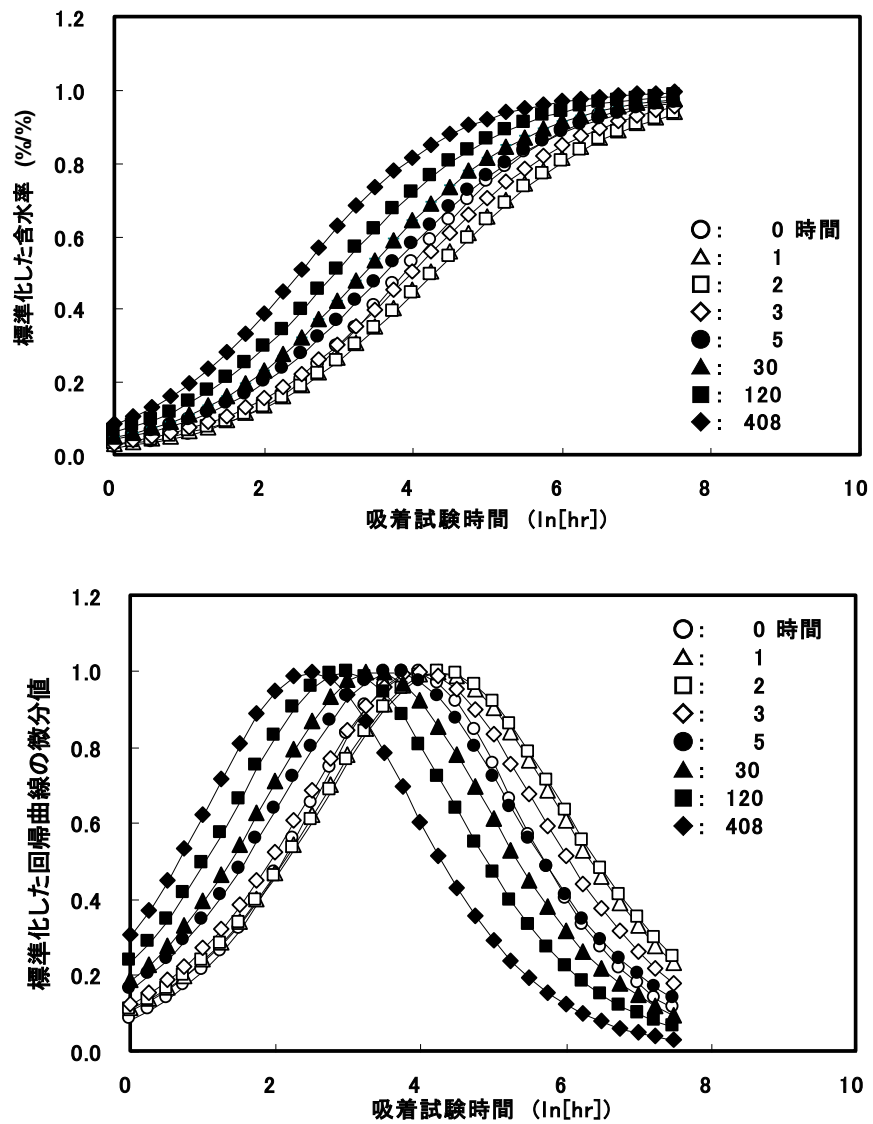


図 2-16 低温熱処理竹材の 0-408 時間熱処理試料に関する、規格化した回帰曲線と微分曲線

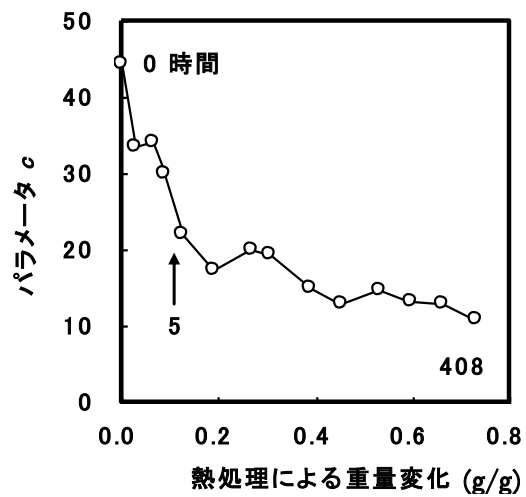
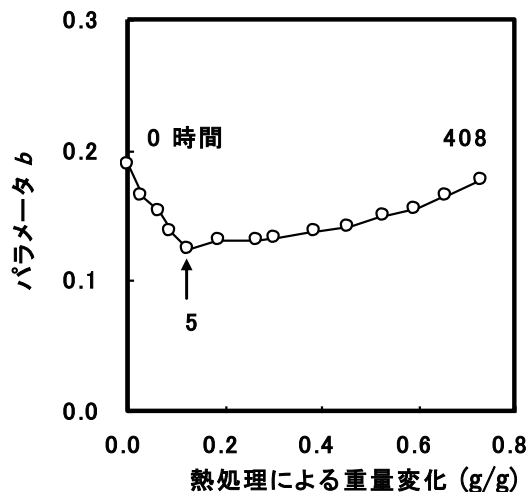
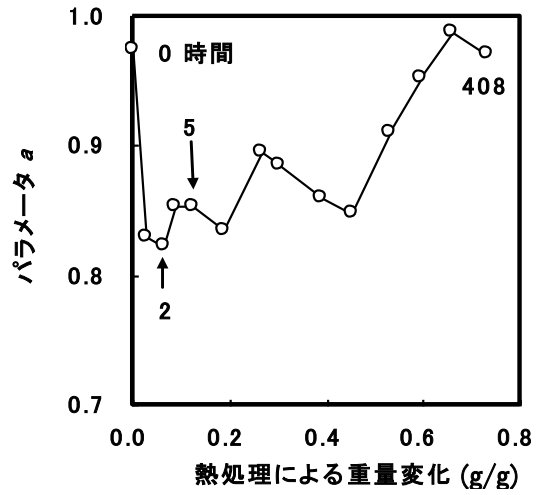


図 2-17 低温熱処理竹材のロジスティック式のパラメータ a、b、および c と熱処理による重量変化の関係

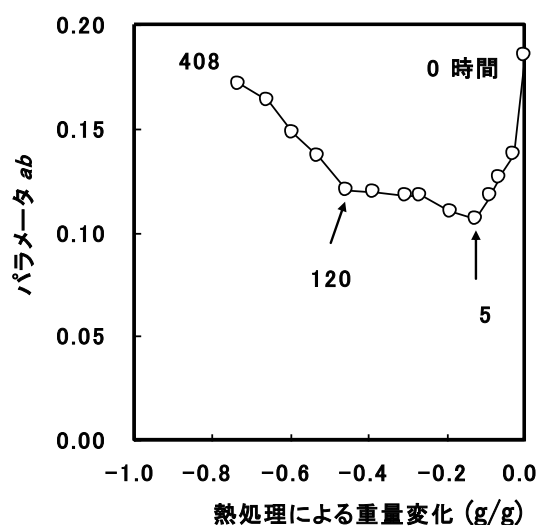


図 2-18 低温熱処理竹材の熱処理による重量変化と吸着速度パラメータ ab の関係

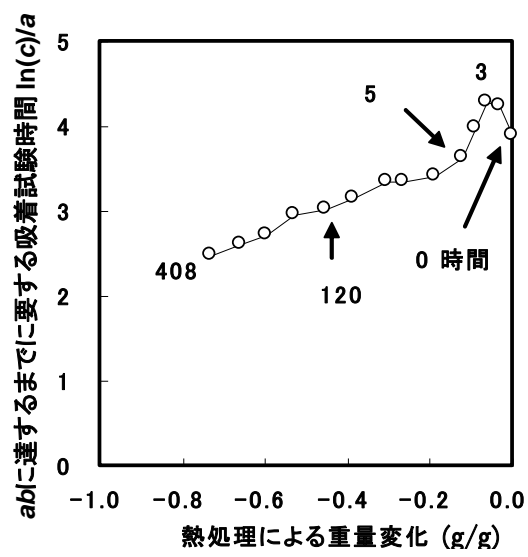


図 2-19 低温熱処理竹材の熱処理による重量変化と最大吸着速度 ab に達するまでに要する吸着試験時間 $\ln[c]/a$ の関係

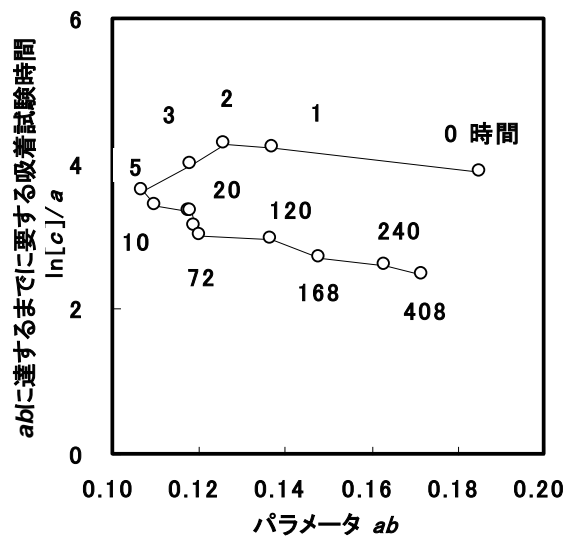


図 2-20 低温熱処理竹材の最大吸着速度パラメータ ab と ab に達するまでに要する吸着試験時間 $\ln[c]/a$

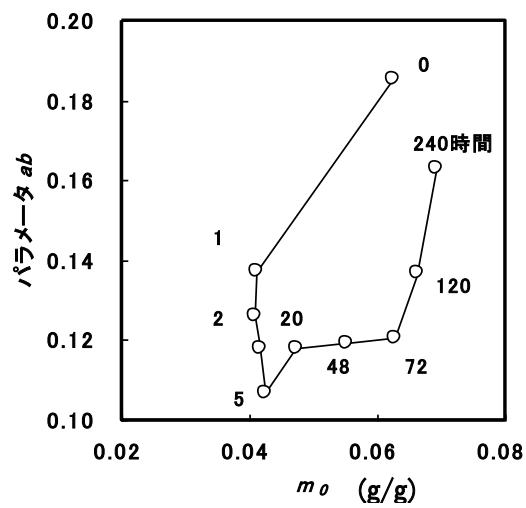
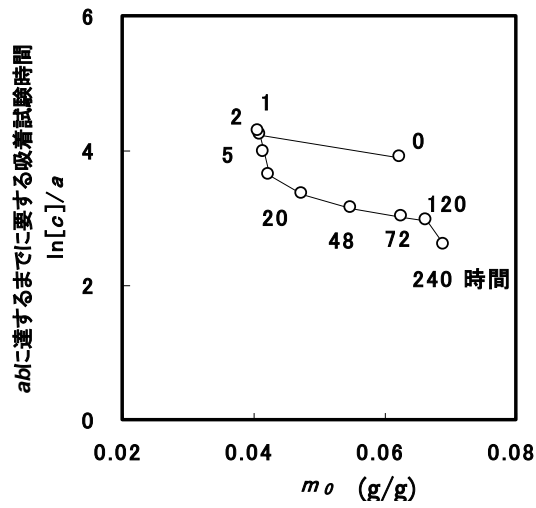


図2-21 低温熱処理竹材のロジスティック式の吸着速度パラメータ ab および ab に達するまでに要する吸着試験時間 $\ln[c]/a$ と Dubinin-Radushkevich 理論の飽和吸着量パラメータ m_0 の関係

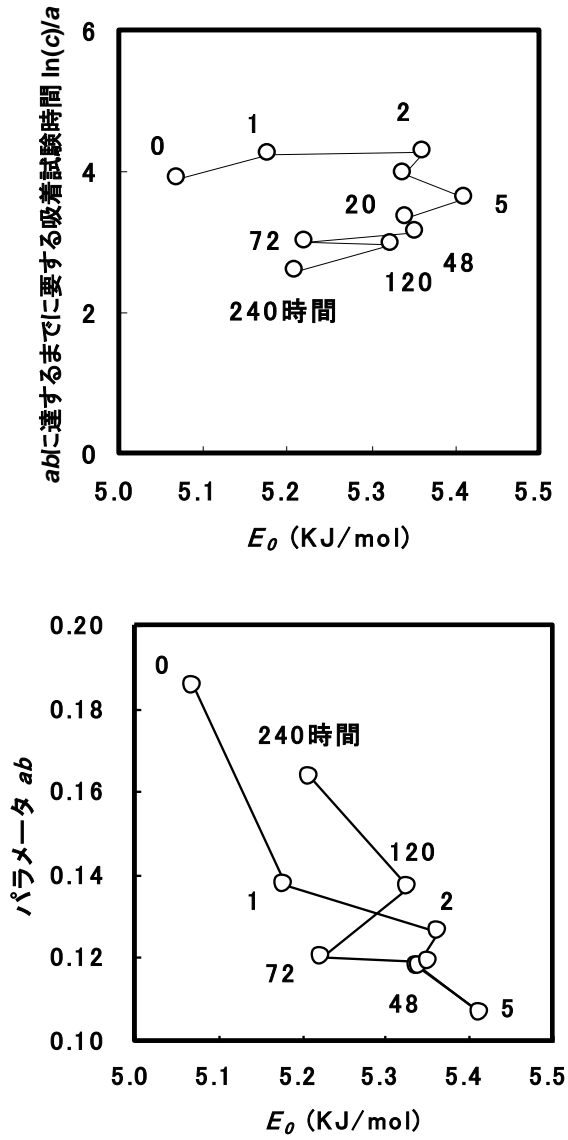


図 2-22 低温熱処理竹材のロジスティック式の吸着速度パラメータ ab および ab に達するまでに要する吸着試験時間 $\ln[c]/a$ と Dubinin-Radushkevich 理論の特性エネルギー E_0 の関係

文献(アルファベット順)

Abe I, Hitomi M, Ikuta N, Kera Y : Pore structure analysis of charcoals by mercury intrusion porosimetry, *Tanso*, **172**, 77-82 (1996)

Abe I, Fukuhara T, Maruyama J, Tatsumoto H, Iwasaki S : Preparation of carbonaceous adsorbents for removal of chloroform from drinking water, *Carbon*, **39**, 1069-1073 (2001)

青柳晶子, 中野隆人 : 竹材のクリープ挙動の部位依存性, *材料*, **58**, 57-61 (2009)

別所宏治, 中野隆人 : 熱処理木材の水分吸脱着過程の解析, *材料*, **58**, 53-56 (2009)

Dubinin MM : The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorptions with energetically nonuniform surfaces, *Chemical Reviews*, **60**, 235-241 (1960)

Dubinin MM : Theory of the bulk saturation of microporous activated charcoals during adsorption of gases and vapors, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **39**, 697-704 (1965)

藤原 敬, 嶋 一徹, 千葉喬三 : 竹炭の炭化条件とガス吸着特性, *Bamboo Journal*, **20**, 68-76 (2003a)

藤原 敬, 嶋 一徹, 千葉喬三 : 竹炭の基本的特性と調湿能, *木材学会誌*, **49**, 333-341 (2003b)

Hailwood AJ, Horrobin S : Absorption of water by polymers: analysis in terms of a simple model. *Transactions of the Faraday Society*, **42B**, 84-102 (1946)

Liese W, Schmitt U : Development and structure of the terminal layer in bamboo culms, *Wood Science and Technology*, **40**, 4-15 (2006)

Nakano T : Effects of cell structure on water sorption for wood, *Holzforschung*, **57**, 213-218 (2003a)

Nakano T : Surface fractal dimensionality and hygroscopicity for heated wood, *Holzforschung*, **57**, 289-294 (2003b)

中野隆人, 山本慎二, 則元 京, 中井毅尚, 石倉由紀子: 竹の水分吸着における微細構造の影響, 木材学会誌, **52**, 352-357 (2006)

太田 基 : 竹の性質に関する研究, 九大演習林報告, **24**, 61-70 (1955)

Parameswaran N, Liese W : On the fine structure of bamboo fibres, *Wood Science and Technology*, **10**, 231-246 (1976)

Parameswaran N, Liese W : Ultrastructural Aspects of Bamboo Cells, *Cellulose Chemistry and Technology*, **14**, 587-609 (1980)

Rand B : On the empirical nature of the Dubinin-Radushkevich equation of adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, **56**, 337-346 (1976)

志賀政宣, 中野隆人 : 低温熱処理木材の水分吸着特性, 材料, **58**, 175-179 (2009)

Skaar C : Water in wood, Syracuse University Press, New York, 171-187 (1972)

鈴木 寧 : 竹材の研究, 東大演習林報告, **44**, 159-186 (1953)

山本慎二, 中野隆人, 則元 京, 宮崎淳子: Hailwood & Horrobin 理論に基づく竹材の水分吸着挙動の解析, 木材学会誌, **51**, 372-379 (2005)

3章 炭化竹材の水分吸着特性と微細構造および化学構造変化

3.1 はじめに

植物材料由来の炭化物を吸着剤として利用する研究は木炭を中心に数多く展開されてきた。しかしながら、炭化温度や処理時間等がほとんど同じであっても、使用する装置によって比表面積や細孔構造に大きな差が生じることがあり、利用の上で障害となることがある。浅田(2009)はその原因を、炭化炉の構造と窒素流速、酸素濃度等の炉内雰囲気、保持時間、原料自体から発生する熱分解ガスが影響しているためと指摘した。例えば、炉内に流入する酸素や二酸化炭素濃度が賦活反応を促し、炭化生成物の比表面積が大きくなることが知られている。そのため、酸素や二酸化炭素の量が生成する炭化物の細孔構造に及ぼす影響については数多くの報告がある。北村ら(1999)は、二酸化炭素濃度がすぎ炭化物の細孔構造に及ぼす影響について検討した。また、栗本ら(2004)、鹿野(2004a ; 2004b)は酸素を 0-10 %混入させた雰囲気中で作製した炭化物の細孔構造について調べ、数%の酸素濃度の差が細孔の閉鎖が生じる温度域を数百度も変化させるなど、雰囲気条件の微妙な違いが生成物の構造に大きな影響を与えることを示した。炭化の雰囲気条件として空気流入条件や窒素流入条件において検討した報告や(久代ら 1991 ; 人見ら 1993a ; 人見 1993b ; 安部 1998 ; 本間 2000 ; 安部 2001 ; 藤原 2003)、窒素雰囲気や二酸化炭素、酸素の影響について検討した報告(北村 1999 ; 栗本 2004)は多くなされているが、材料自体から発生する熱分解ガスの影響について考慮した報告は少ない。本章では、4種の異なる雰囲気ガス種・圧力条件下で、200℃から900℃までの熱処理で炭化物を作製し、雰囲気条件の違いが吸着特性ならびに炭化物の化学的・物理的な特性に及ぼす影響について考察した。

3.2 方法

3.2.1 試料

2章と同様の外皮を除去したモウソウチクを、20(L)×5(R)×5(T) (mm)の寸法に加工し、絶乾にして用いた。

3.2.2 炭化雰囲気条件の制御

熱処理は、インコネル製耐圧容器(耐圧硝子工業株式会社：高温小型反応器)を、電気炉(知多機工株式会社：電気式炭焼釜 KCT-15L)の中に入れて外部から加熱することによりおこなった。装置の概要を図 3-1 に示す。耐圧容器蓋部には圧力ゲージおよびバルブが取り付けられている。バルブは 2 箇所取り付けられ、真空ポンプや窒素ガスボンベへの接続が可能となっている。これにより熱処理中の雰囲気条件を 4 種類に調節した：①真密閉；耐圧容器を密閉しそのまま反応させた。加熱下では、当初から容器内に存在した空気に、熱分解で発生する気体加わり、加圧下での処理となる。②半密閉；①の処理において耐圧容器を密栓せず僅かなリークを与えた。この場合、大気圧下での処理となる。③減圧；耐圧容器に真空ポンプを接続し、53～79 Pa で加熱処理した。熱分解により発生した気体を速やかに除去しながらの、減圧下での処理となる。④窒素気流下；耐圧容器内に 300 ml/min で窒素を流しつつ試料を作製した。熱分解により発生した気体が速やかに除去される点で③に似るが、この場合は大気圧下での処理となる。使用した窒素は G-3VIE6 で、純度は 99.9995%である。

熱処理時、試片 2 個を耐圧容器内の 10 mL 容のパイレクスガラス製試料室に入れ、200～900 °C の所定温度で一時間熱処理した。この際昇温は 100 °C まで 2 °C/min、500°C まで 10 °C/min、900 °C まで 3 °C/min とし、降温は自然放冷によった。真密閉条件に関して、容器内部で起こる変化を追跡するために、圧力ゲージを設置して、内部圧力を測定した。圧力データは圧力ゲージの目盛に大気圧の 0.1 MPa を加えた値で示した。

3.2.3 有機元素分析

C, H, N 同時定量装置 240CHN コーダー(パーキンエルマージャパン)により、C, H, N の重量分率を求め、これらと灰分率(重量%)とを試料全量から差し引いて O の重量分率とした。灰分率は絶乾試料を空気流下 600 °C で 1 時間燃焼させた残渣重量から求めた。C, H, O のモル比 H/C に対し O/C をプロットし、van Krevelen 図による解析を行った。

3.2.4 FT-IR スペクトル測定

OMNIC™ (ニコレー・ジャパン株式会社)を使用し、分解能は4 cm⁻¹にて FT-IR スペクトルを測定した。測定は、試料は 105 °Cで一昼夜減圧乾燥した絶乾条件の KBr 粉末に対して試料を重量比 1/200 で加えた錠剤として測定に供した。

3.3 結果と考察

3.3.1 真密閉条件における容器内圧力

試料を 200-900 °Cの各温度で真密閉条件により加熱処理したときの各設定保持温度における耐圧容器内圧力値を表 3-1 に、圧力値の推移を図 3-2 に示した。ブランクは試料を入れずに空気のみを密閉したときの結果である。ブランクとの差が、試料の熱分解により気化した成分由来の圧力を意味する。370 °C以下での圧力はほぼ 0.18 MPa で一定であることがわかる。425 °Cで急に内圧が上昇しており、425°Cを越えた付近で、熱分解ガスの発生があることがわかった。

3.3.2 収率

炭化に伴う収率変化を図 3-3 に示した。雰囲気条件の違いは特に 250~450 °C付近で顕著であった：250 °Cの収率は、減圧試料のみで収率が他より約 30%近く低かった。300 °Cでは減圧試料と窒素気流試料の2者の収率が約 20 %近く真密閉・半密閉試料より低かった。350 °Cでは半密閉・減圧、窒素気流試料の3者の収率が真密閉試料より 10~20 %低かった。こうした違いは、熱分解気化物の排除されやすさの差を表すと考えられ、排除能率の大ききの順に表すと、減圧>窒素気流>半密閉>真密閉の順でとなることが推測された。比較的低温の 250 °Cで発生する熱分解気化物は、比較的高分子量であって、大気圧以上では気化しないものだと推測される。そのため、圧力の低い減圧条件のみにおいて、熱分解気化物の生成による収率の減少が観察されたと推測される。300 °Cとなると、ほぼ大気圧である窒素気流条件においても収率低下が見られている。わずかに 50 °Cの温度上昇であるが、この温度域では熱分解がさらに進んで、大気圧下であっても気化物が生成されるようになったためと考えられる。

このように 400 °C以下では、真密閉のような高圧条件の方が収率の増大には有利にはたらいている。ところが 450 °C以上でこの傾向は顕著でなくなる。これはおそらく、450 °C以上の高温では熱分解気化物がさらに低分子量まで熱分解するため、処理終了後の冷却によって固化することなく、収率に寄与しなくなるためではないかと考えられる。石炭を 500 °C以下で不活性ガス気流下で熱分解する場合には、圧力が増すほど収率が低下するといわれ、これは高圧下で試料の流動性が増すためであると説明されている(H. Chen *et. al.* 2007)。本研究の場合、真密閉で最も収率が高い傾向がみられたが、圧力が高いとかえって収率が増大する傾向にあった。これは、竹の熱分解気化物は熱処理後の冷却によって再度固化して系の中にとどまったためと考えられる。

3.3.3 水分吸脱着特性

3.3.3.1 水分吸着挙動

水蒸気暴露時間に対する試料の含水率変化をプロットしたところ、ロジスティック近似がよく適合したため、結果の解析には第 2 章と同様にロジスティック関数を適用した。ここでは、実測値とそのロジスティック回帰の一部を、例として図 3-4 に示した。各吸湿曲線について解析し、平衡含水率を表すパラメータ b 、および水分吸着速度を表すパラメータ ab を求めた (図 3-5)。真密閉、半密閉、減圧、窒素気流の 4 条件についてパラメータ b とパラメータ ab の相関を検討したところ、R 値はそれぞれ 0.89、0.91、0.84、0.63 であって、雰囲気条件によらず、 b 、 ab の変化の傾向は概ね似通っており、平衡含水率の高いものは吸着速度も高い傾向にあるといえた。

雰囲気条件間で比較すると、(1) 真密閉条件と半密閉条件、(2) 減圧条件と窒素気流条件がそれぞれ似通っており、傾向が二つに分かれた。前者(1)に共通するのは熱分解気化物が系内に保持されること、後者(2)に共通するのは熱分解気化物が系外へ除去されることである。すなわち、 b 、 ab の両パラメータはともに、真密閉・半密閉条件は、250 °Cから 450 °Cにかけて比較的急激に上昇した後、750 °C付近まで緩やかに上昇を続けた。一方減圧・窒素気流条件は、300 °Cにかけてやや減少した後、700 °C付近まで緩やかに上昇を続けた。この 2 者の違いは、処理雰

囲気中のガス種の違いにある。それに対して真密閉と半密閉の差、および減圧と窒素気流の差は見られず、このことから高圧と大気圧、負圧と大気圧のような圧力差はほとんど水分吸着挙動に影響しないと考えることができる。

250 °Cから 400 °Cにかけては、前述のように、加熱や冷却によって液化/固化するような熱分解気化物が存在すると考えられる。そしてそうした熱分解気化物は減圧・窒素気流条件では気体成分として系外へと除去されるのに対して、真密閉・半密閉条件では炭化物の表面に沈着して、水分吸着に寄与したと推測された。それに対して、400 °Cから 700 °Cにかけて、真密閉・半密閉条件は減圧・窒素気流条件に対して概ね 2 倍程度の水分吸着量を示しており、250~400 °Cにおける機構とは異なる炭化過程であると考えられる。この温度域では前述のように、熱分解物が不可逆的に低分子化して、室温でも気体として存在するようなガスとして、雰囲気中に存在すると考えられる。そしてこの気化成分は、真密閉・半密閉条件のみにおいて保持されていて、炭化過程において炭化の機構に何らかの影響を及ぼし、真密閉・半密閉条件による生成物の水分吸着性能を増大させた可能性がある。

750 °C以上では、すべての試料で水分吸着性が低下した。これは、生成した細孔の加熱による収縮に起因する比表面積の低下や、炭素化の進行に伴う表面の疎水化などに起因すると推測される。しかし真密閉・半密閉条件、減圧・窒素気流条件ともに、この傾向に従っているものの、減圧・窒素気流条件に関しては 850 °Cでパラメータ b , ab に著しい増大が見られた。この原因は不明であるが、減圧・窒素気流条件では原料竹材自体から発生する H_2O や CO_2 , CO などの賦活効力を持つガスは除去されて、系内には存在しないはずなので、 b , ab の増大が少なくとも賦活に起因しているわけではないと考えられる。850 °Cは賦活に適した温度域であるので、原料竹材自体から発生するガスが保持される真密閉条件でむしろ、パラメータ b , ab の増大が期待されたが、実際には低下している。低下の原因は明らかではないが、この事実は少なくとも真密閉条件における賦活が起こっていないことを示すと推論される。

真密閉・半密閉試料の b は減少し、特に真密閉試料で著しかった。これは炭化温度の上昇に伴い、水分吸着サイトとしてはたらく微細孔の容量が熱収縮により減少したことによる(安部ら

1998)のかもしれない。また、炭化時の圧力条件の違いの影響は、750 °C以上炭化物において顕著であった。より高圧である真密閉において減少の程度が著しかったことは、圧力が微細孔の熱収縮を促進した可能性を示唆した。

3.3.3.2 水分脱着挙動

図 3-6 に、各試料の水分脱着過程における含水率値を示した。この図から、水分脱着挙動は試料の温度・雰囲気条件によって異なり、水分吸着挙動とは相関がないことがわかる。また、例外的な数点を除いては、水分脱着挙動の変化が処理温度によって連続的に変化していることが見てとれる。

各試料において 50 時間の水分脱着操作によって減少した含水率 $mc_{0\text{ hr}}-mc_{50\text{ hr}}$ を初期値 $mc_{0\text{ hr}}$ で除した値をプロットした(図 3-7)。トータルの吸湿量で標準化することによって、水分子が吸着されたサイトの水分保持能力を評価できるのではないかと考え、この数値を比較に用いた：この値が小さいほど、水分子に関する吸着力の強いサイトの割合が高いと見なす。図 3-7 において、 $(mc_{0\text{ hr}}-mc_{50\text{ hr}}) / mc_{0\text{ hr}}$ は炭化温度 250 °C 程度までは殆ど処理条件による差が見られない。ところが、300 °C から 700 °C の間では、減圧・窒素気流条件のほうが、真密閉・半密閉条件より低い値となっている。これは、真密閉・半密閉条件で作製された試料は、吸着する水分量自体は多い(図 3-5)にもかかわらず、吸着サイトの保持能力については低いことを示すと思われる。逆に、減圧・窒素気流条件で作製された試料は、吸着するトータルの水分量は少ないが、吸着サイトはそれを強固に保持すると考えられる。このことから、真密閉・半密閉条件で作製された試料には、多分子層吸着が優位に起こるような、形状とサイズをもつ細孔構造が発達しているのに対して、減圧・窒素気流条件で作製された試料では、細孔構造の発達はないかわりに、吸着表面に官能基などが多く、化学吸着が優位である可能性が示唆された。1000 °C 以下で焼成した木質炭化物では O が残存することが明らかにされており(田中ら 2006)、炭化物表面に形成された、カルボニル基などの官能基が作用する化学吸着の効果は考え得る。後述の元素分析の結果でも、減圧・窒素気流条件のほうが真密閉・半密閉条件よりも O を多く保持していることが示されて

おり(3.3.4.1)、減圧・窒素気流条件で作製した試料での吸着は、化学吸着が主体である可能性がある。このように物理吸着が優位と推察された真密閉・半密閉条件であるが、例外的に、900℃(真密閉条件)、850℃(半密閉条件)では、 $(mc_{0\text{hr}}-mc_{50\text{hr}}) / mc_{0\text{hr}}$ が小さい。これらの温度、雰囲気条件では、特異的に強い吸着サイトの形成が推測される。

真密閉条件の、700℃から900℃にかけての変化は連続的である(図3-6、図3-7)。真密閉条件においては、700℃以上になると、処理温度の上昇につれて、トータル水分吸着量そのものは減少する一方で、サイト自体の水分保持能力が高くなっていくことが見て取れる。これに関しては3.3.2で述べたように、一度形成された微細孔は加圧状態で、比較的高温において熱処理されると収縮してしまうため、微細孔容積が減少して水分吸着量が減少すると考えられる。これに伴い、水分保持能力が増大したことに関しては、細孔の収縮により細孔径が小さくなるために、細孔に捕縛された水分子が吸着媒とより密に作用するようになったためと説明できる。

水分脱着開始後の経過時間に対して比含水率をプロットし、傾き $K1'$ 、 $|K2|$ 、 $|K3|$ を決定した。図3-8に真密閉条件におけるデータからのパラメータの決定の一例を示す。水分脱着試験開始後50時間後にはほとんどの試料において平衡状態に達したように見える(図3-6)。 $K1'$ 、 $|K2|$ 、 $|K3|$ は50時間より以前に関する値であるから、仮に50時間で除去できない水分子が化学吸着によるものだと考えるならば、 $K1'$ 、 $|K2|$ 、 $|K3|$ を用いることは物理吸着により吸着した水分の脱着挙動について議論することとなる。弱い力で吸着している吸着質ほど早い段階で脱着されるはずなので、吸着媒と水分子との相互作用は、 $K1' < |K2| < |K3|$ の順に強くなると解釈することができる。これらのパラメータを用いることは、吸着質を捕えている様々な大きさの吸着エネルギーで分けて、比較する試みに相当する。図3-9に炭化温度に対する $K1'$ 、 $|K2|$ 、 $|K3|$ の値を示した。減圧・窒素気流条件による試料では、450～700℃以下では $K1'$ が、750℃以上では $|K2|$ が際立っていた。一方、真密閉・半密閉条件で作製した試料は、水分吸着に関しては、両者ともに温度域によらず大差なく、比較的高い水分吸着量を持ち、似通った傾向を示している(図3-5)。しかし、両者の脱着挙動は異なっていた。つまり、真密閉では450～700℃にかけてすべて $|K2|$ が大きいのに対し、半密閉では500、600℃で例外的に $K1'$ が突出して大きく(図3-9)、真密閉条

件と半密閉条件とでは吸着機構に違いがあることを示唆していた。

両条件間での違いは高温度域についても明らかであった：真密閉では 700 から 900 °C にかけて $|K3|$ が徐々に増大していて、連続的に吸着力の強いサイトへと変化していくことが窺えるが、半密閉では $|K3|$ が 750 と 850 °C のみが突出して高く 700、800、900 °C では低く (図 3-9)、温度に対して不連続に変化していた。

このように、水分吸着速度定数 $K1'$ 、 $|K2|$ 、 $|K3|$ を指標として用いることで、各試料の物理吸着機構の違い、すなわち表面構造の違いを推察することができる。脱着の比較的初期に脱着速度曲線の傾きが大きい場合には、すでに試料表面に吸着している水を介して水分子が吸着する多分子層吸着が優位で、細孔径は大きいと考えられる。他方、脱着速度定数の立ち上がりが遅い場合は、径の小さい細孔内部に捉えられた水分子が、吸着媒に近接して強い作用を受けるため吸着は強固で、脱着し難いと考えられる。ただし、これらが $K1'$ 、 $|K2|$ 、 $|K3|$ のいずれのパラメータに相当するかは明らかでなく、また実際の吸着はこれらの効果の組み合わせであると考えられる。従って、吸着の機構のさらなる解明には、各種ガス種による吸着等温線からの解析などを組み合わせた更なる検討が必要であろう。

以上、雰囲気条件により竹炭化物の水分吸着性能がどのように変化するかを検討した。ただし、竹炭化物において吸着性能が変化するメカニズムを解明するには、ここでは触れなかったが、塩類の影響を考慮する必要がある。たとえば、竹に含まれるカリウム化合物が賦活に寄与する可能性が知られており、280 °C でも酸化性雰囲気下で比表面積の増大がみられることが指摘されている (山下ら 2009)。塩類の中には黒鉛化触媒として挙げられるものもあり、竹も含めた木質材料の炭化の機構に関与する可能性があるため、これを明らかにすることは今後の課題である。

3.3.4 化学構造

3.3.4.1 有機元素分析

有機元素分析により C, H, O の比を算出した。未処理竹材 (105 °C 全乾) の組成は、モル比にすると C : H : O = 31:47:22 であった。これは木材のそれとほぼ変わらない数値である。各条件

で作製した試料の CHO 組成に対して収率をかけることで、各元素の残存率（元素別の収率に相当）を算出し、処理温度に対してプロットした(図 3-10)。

C 残存率については、真密閉・半密閉条件のほうが、減圧・窒素気流条件よりも、すべての温度域で高いことがわかる。C 残存率は、半密閉は 350 °C、真密閉では 400 °C で急激に低下したあと、ほぼ一定の値となった。400 °C 以上では、どの雰囲気条件も、C に関してはほとんど一定の値をとった。一方、H 残存率と O 残存率に関しては、400 °C 以上でも緩やかに低下を続けた。このことから、H と O の残存率の低下が全体の収率の低下の主因になっているとわかる。雰囲気条件による違いは、H 残存率にはほとんど現れていないが、半密閉においてのみ他より 500 °C 以上で大きい。O 残存率については、300 °C 以上では真密閉、半密閉、減圧の三者でほとんど一定なのに対して、窒素気流でのみほかの三者より大きかった。Van Krevelen 図では、窒素気流>減圧>半密閉>真密閉の順に O 比率が高い。窒素気流条件では O を多く含む炭化物が生成したことは、図 3-11 の Van Krevelen 図にも明瞭に表れている。

また、元素分析においては測定を同じ試料について数回実行したが誤差は 0.3 w % 以内であった。しかし窒素気流条件のみで、特に 400 °C 以上に大きなばらつきがみられた(図 3-10、図 3-11)。試料はブロック状で内部には窒素ガスが拡散し難く、外部では窒素ガス気流の雰囲気であっても、内部では半密閉に似た条件となり、このような不均一性が、元素分析値にばらつきを与えた可能性がある。また、窒素気流条件では 900 °C で O 残存率が増加している。これに関しては、使用した窒素はガスに含まれていた微量の O が影響している可能性がある。窒素ガスのグレードは G3(純度 99.9995 %)であり、O は 0.5 vol. ppm 以下しか含まれておらず極めて少ないものの、900 °C という高温下において、賦活反応が起こったことを意味するのかもしれない。

3.3.4.2 FT-IR 分析

図 3-12 に透過率、図 3-13 に吸光度をそれぞれ縦軸とした FT-IR スペクトルを示した。透過率によるデータは、試料量の過剰などに起因する吸光度の飽和がなく、ピークのつぶれがないことを示すために記載している。一般に知られている炭化物のスペクトルの特徴と一致して、

300℃、600℃で大きな変化がみられた。スペクトルの顕著な変化が現れるこれらの温度帯は、4条件において共通で、ほとんど温度による差が見られなかった。しかし、処理温度が高くなるにつれて次第に黒化して赤外光の透過率が減少するために、スペクトル表記を透過率で行うと、シグナルの強度は全体的に弱くなってしまふ。そこで、詳細な比較検討を行うために、吸光度データとして加工した(図 3-13)。ここで、吸光率(A)は透過率(T)の逆数の 10 を底とした対数、すなわち $A = \log_{10}(1/T)$ で、定量的な比較に適する。 A や T の数値は測定時の光学的条件に左右されるため、通常科学論文では示さないことが多く、ここでも慣例に倣った。

以下に変化の詳細を記す。250℃では減圧・窒素気流条件で変化がない一方で、真密閉・半密閉条件で変化が見られた：1740 cm^{-1} (C=O 伸縮振動) が低波数側にシフトし、1245 cm^{-1} (芳香族 C-O 伸縮振動) が枝分かれした。減圧・窒素気流条件ではこれらの変化が 300℃において現れた。さらに 300℃では4条件に共通した大きな変化として、1000~1100 cm^{-1} にアルコール性ヒドロキシル基の伸縮振動(松永ら 1999)の消失が見られた。350℃ではすべての試料で1510 cm^{-1} に (C=C 骨格、芳香族環(M.J. Oren 1984)の消失が見られ、リグニン構造の熱分解が示唆された。350℃で半密閉条件には他の3条件にない特徴が見られた：すなわち、2780~2980 cm^{-1} (CH 伸縮振動) と、700~900 cm^{-1} (CH 面外変角振動) との複雑な分裂である。400℃においては、真密閉・半密閉条件の方が減圧・窒素気流条件よりも、1225 および 1430 cm^{-1} のピーク強度が大きいという違いが見られた。これら 1225 および 1430 cm^{-1} のピークは 450℃以上で減衰したが、1400 cm^{-1} に関しては半密閉条件では 450℃で、真密閉条件では 500℃でピークが突出して現れた。いずれも 600℃に昇温しても観察されたが、減圧・窒素気流条件試料では 1400 cm^{-1} のピークはみられなかった。

600℃の真密閉・半密閉条件試料では、この C-H 非対称変角振動に帰属される 1400 cm^{-1} とともに、700~900 cm^{-1} にもピークが明瞭に現れたことから、C-H 基の存在が示唆された。この 600℃付近の温度域では真密閉・半密閉条件の方が減圧・窒素気流条件より H の残存率が高い結果(図 3-10,3-11)も、600℃の真密閉・半密閉条件試料に比較的多くの H が存在することを支持している。600℃では、4条件に共通して 1450 および 1170 cm^{-1} の芳香族環縮合による消失

(M.J. Oren 1984)が見られる。また、真密閉・半密閉条件で 1580 cm^{-1} 付近に現れている C=C 骨格振動は、減圧・窒素気流条件ではそれより低波数側の 1560 cm^{-1} 付近に現れた。これに関して、Owen(1989)らは、「リグニン由来の 1593 cm^{-1} 付近の吸収は熱圧縮水を作用させた場合にはシフトしない」とし、Inoue ら(2002)は、「 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ において乾燥条件で処理した場合には 1576 cm^{-1} にシフトする」としている。本実験における真密閉・半密閉条件はこの前者に、減圧・窒素気流条件は後者に相当するといえる。

$700\text{ }^{\circ}\text{C}$ では窒素気流で 1700 cm^{-1} 付近にケトンとみられるピークが出現したが 900°C までに減衰した。 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ にかけてはすべての試料において、 3430 cm^{-1} 、 1560 cm^{-1} 、 1400 cm^{-1} 、および 1100 cm^{-1} を中心としたブロードなピーク、の 4 種を残すのみとなった。これらはそれぞれ、アルコール性 OH 基伸縮振動、C=C 骨格振動、C-H もしくはアルコール性 OH、C-O-C 逆対称振動に帰属される。ただし、これら $700\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ にかけてのピークは、KBr 錠剤そのものに気中からとりこまれる炭化水素ガス(吉田 1986)や、試料が吸着している微量な気中のガス(水をはじめとする)などに由来する可能性もある。炭化が進んだ試料では炭化試料自体の官能基による吸収スペクトルは非常に微弱である。そのため、今回観察されたこれらのピークについては、試料に由来するのか、コンタミネーションのためであるのか、さらに検討する必要がある。一方で図 3-12 からわかるように、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の温度域では試料のシグナルに比べてごく微量であり、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の炭化物の解析には何ら影響を与えるものではない。

このように、 300 、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ において FT-IR スペクトルに大きな変化が現れた点は、4 種の異なる雰囲気条件に共通していたが、ピーク高さやピーク位置、ピーク分裂の仕方などにおいて、温度域によっては違いがみられた。

3.4 結論

本章では、4 種の異なる雰囲気ガス種・圧力条件下で、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ までの熱処理で炭化物を作製し、雰囲気条件の違いが吸着現象ならびに炭化物の化学的・物理的な構造に及ぼす影響について考察し、以下の結論が得られた。

1) 真密閉試料作製時の耐圧容器内圧力は、425 °Cで急に内圧が上昇しており、425 °C付近で、熱分解ガスの発生が顕著になることがわかった。

2) 炭化収率は特に250～450 °C付近で雰囲気条件による違いが顕著であった。すなわち、250 °Cでは減圧試料のみが他より30 %近く低く、300 °Cでは減圧試料に加え窒素気流試料が真密閉・半密閉試料より20 %近く低く、350 °Cでは半密閉、減圧、窒素気流試料の収率が真密閉試料より10～20 %低かった。450 °C以下での収率の大小は熱分解気化物の排除されやすい順番、すなわち減圧>窒素気流>半密閉>真密閉を反映していた。この傾向は450 °C以上では顕著でなくなる。これはおそらく、熱分解気化物がより高温での熱分解でさらに低分子化し、冷却によっても固化せず、収率に寄与しなくなることによると考えられる。

3) 水分吸着における試料の含水率の時間変化にはロジスティック式近似が適合した。雰囲気条件間で比較すると、(1) 熱分解気化物が系内に保持される真密閉・半密閉条件、(2) 熱分解気化物が系外へ除去される減圧・窒素気流条件、の二つに傾向が分かれるように見えた。水分吸着特性がこのような分類で特徴づけられることは、水分吸着挙動の違いが、圧力よりむしろ雰囲気中のガス種の違いによってもたらされたことを示唆した。

4) 水分脱着試験では、時間経過に対する含水率変化の傾きが3段階で変化した。これらの傾きを水分脱着速度パラメータ $K1'$ 、 $|K2|$ 、 $|K3|$ として比較した。減圧・窒素気流条件による試料では450～700 °C以下では比較的弱い吸着($K1'$ が対応)、750 °C以上では中程度の吸着力($|K2|$ が対応)で、水分子を捕えていることが分かった。一方、真密閉・半密閉条件で作製した試料は、水分吸着挙動は似通っているのに脱着挙動は異なっていた。真密閉条件では450～700 °Cにかけて $|K2|$ が高い値を示したのに対し、半密閉では500、600 °Cで例外的に $K1'$ が突出し、吸着機構の違いを示唆していた。雰囲気条件によるパラメータの大小の違いは高温度域

についても観察された:真密閉条件では 700 から 900 °Cにかけて|K3|が徐々に増大していて、連続的に吸着力の強いサイトへと変化していくことが窺えたが、半密閉条件では|K3|で、温度に依存する不連続な変化がみられた。炭化処理における雰囲気条件が表面構造に影響を与えることが明らかとなった。

5) 有機元素分析から、真密閉・半密閉条件の方が、減圧・窒素気流条件よりも、C 残存率がすべての温度域で、高いことがわかった。C 残存率については、半密閉は 350 °C、真密閉では 400 °C で急激に低下したあと、ほぼ一定の値となる。400 °C以上では、どの雰囲気条件も、C に関してはほとんど一定の値をとった。一方、H と O の残存率に関しては、400 °C以上になってもゆるやかに低下を続けた。400 °C以上では、H と O の低下が全体の収率の低下に起因しており、雰囲気条件による違いは、H ではほとんどみられないが、H 半密閉においてのみ他より 500 °C 以上で大きく、H が多い炭化物になっていることがわかった。O については、300 °C以上では真密閉、半密閉、減圧条件の 3 条件でほとんど一定なのに対して、窒素気流条件でのみ他の 3 条件より大きい。Van Krevelen 図では、窒素気流>減圧>半密閉>真密閉の順に、炭化物の O 比率が高いことが確認された。

6) FT-IR スペクトルが大きく変化する温度域は 300、600 °C付近の 2 点であり、このことは 4 種の雰囲気条件に共通であった。しかしながらピーク高さやピーク位置、ピークの分裂などに違いがみられ、雰囲気条件により炭化物の構造が異なることが明らかとなった。しかし総じて真密閉・半密閉条件と、窒素気流・減圧条件とでこの変化は似通った傾向を示しており、雰囲気中の熱分解ガスの有無が、炭化物の構造に変化を与えることが示唆された。

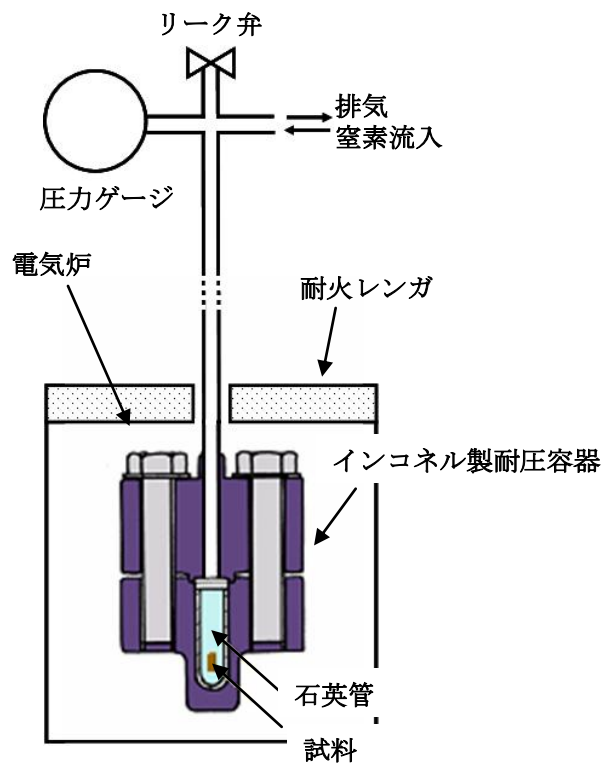


図 3-1 炭化処理の方法

表 3-1 真密閉条件で試料を処理した際の、各設定温度到達時の耐圧容器内圧力

Temperature (°C)	Pressure (MPa)
200	0.14
300	0.19
400	1.11
500	1.42
600	1.78
700	2.05
800	2.30
900	3.16

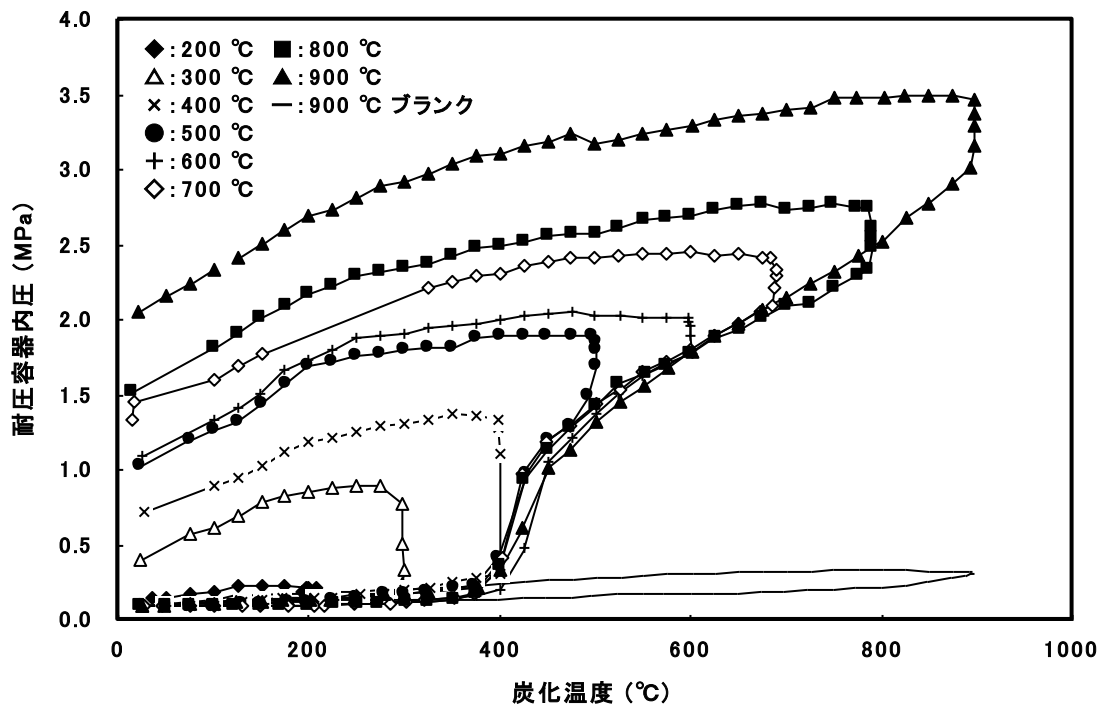


図 3-2 真密閉試料作製時における炭化温度と耐圧容器内圧力の関係

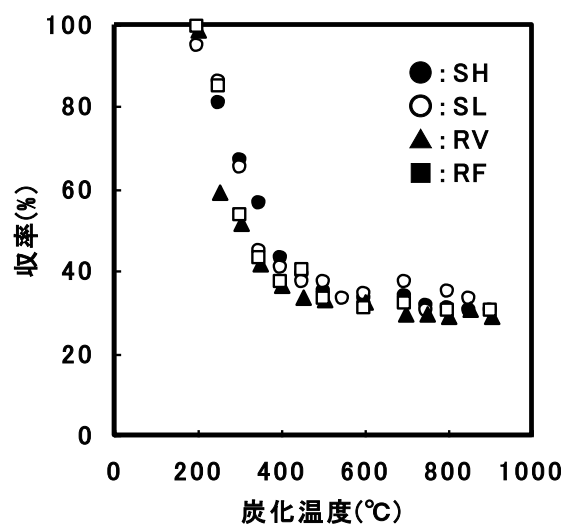


図 3-3 炭化温度と竹材炭化試料の収率の関係

SH : 真密閉 SL : 半密閉 RV : 減圧 RF : 窒素気流試料

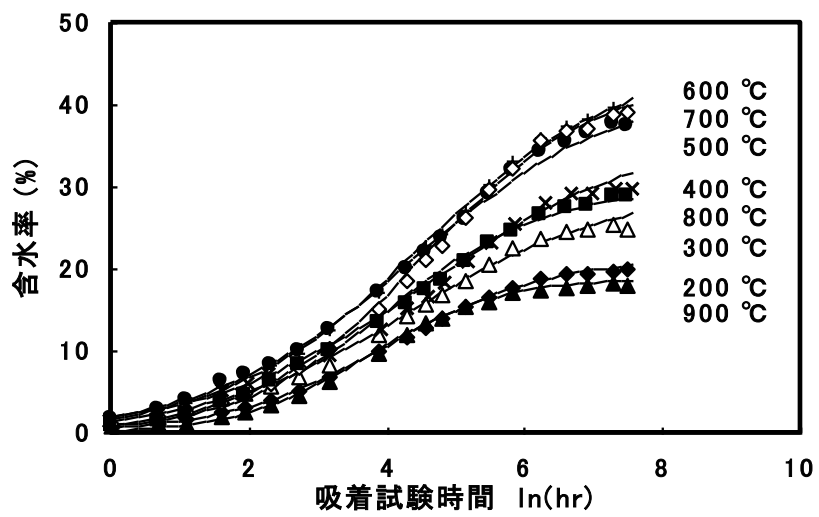


図 3-4 真密閉条件による竹材炭化試料の水分吸着試験時間に伴う含水率変化の例

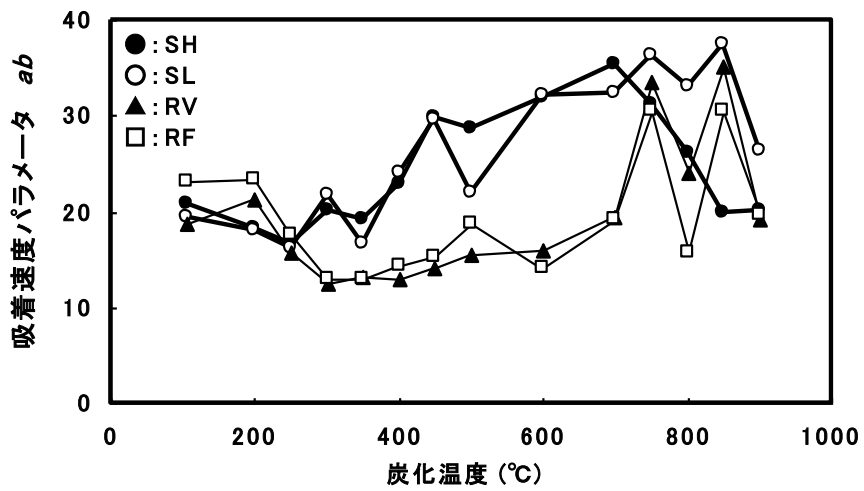
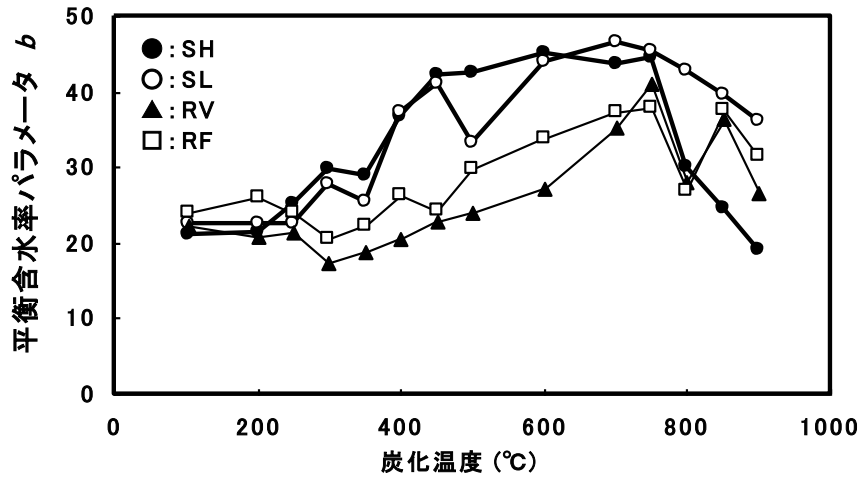


図 3-5 竹材炭化試料の含水率変化をロジスティック近似して求めた

平衡含水率パラメータ b および吸着速度パラメータ ab の関係

SH : 真密閉 SL : 半密閉 RV : 減圧 RF : 窒素気流試料

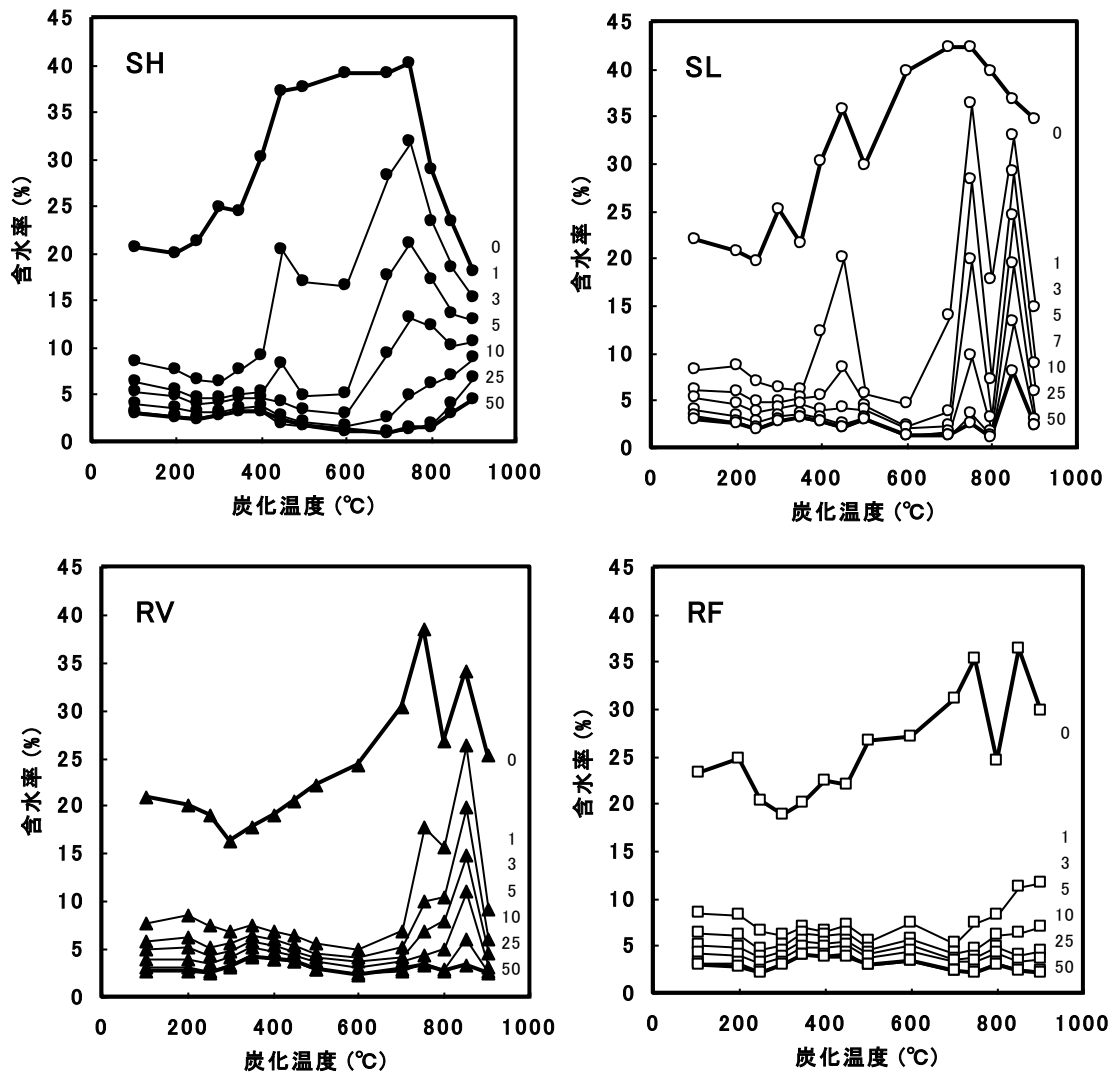


図 3-6 竹材炭化試料の脱着試験における含水率変化

SH : 真密閉 SL : 半密閉 RV : 減圧 RF : 窒素気流試料

グラフ中の数字は水分脱着試験開始後の経過時間を意味する。

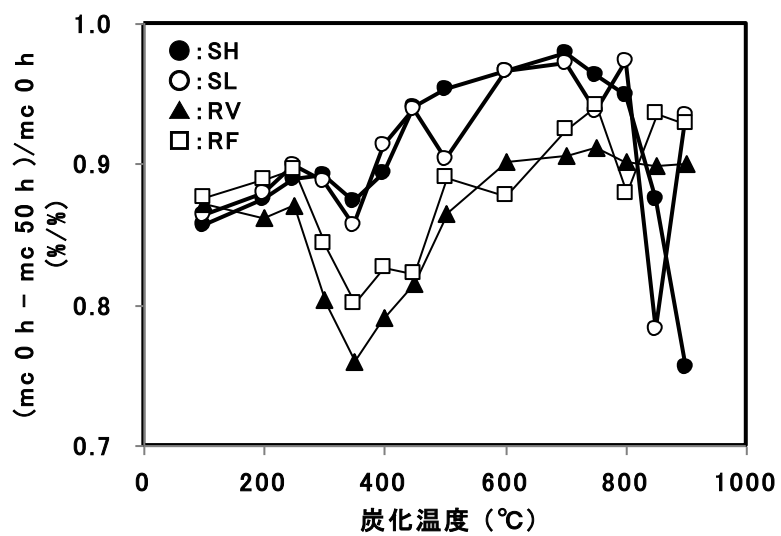


図. 3-7 竹材炭化試料の炭化温度と、水分脱着試験 50 時間経過時の比含水率の関係

SH : 真密閉 SL : 半密閉 RV : 減圧 RF : 窒素気流試料

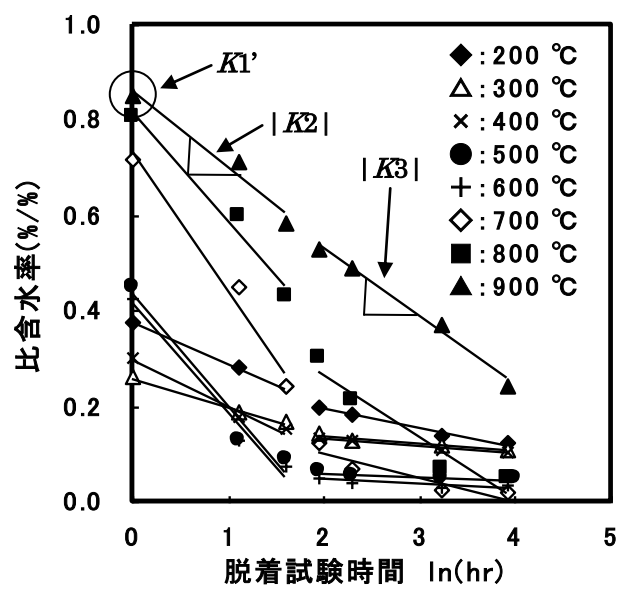


図 3-8 真密閉条件により作製した竹材炭化試料の脱着過程における
水分脱着速度パラメータの決定方法の例

$K1'$ は $\ln(\text{hr}) = 0$ における切片、 $|K2|$ 、 $|K3|$ は傾きの絶対値である。

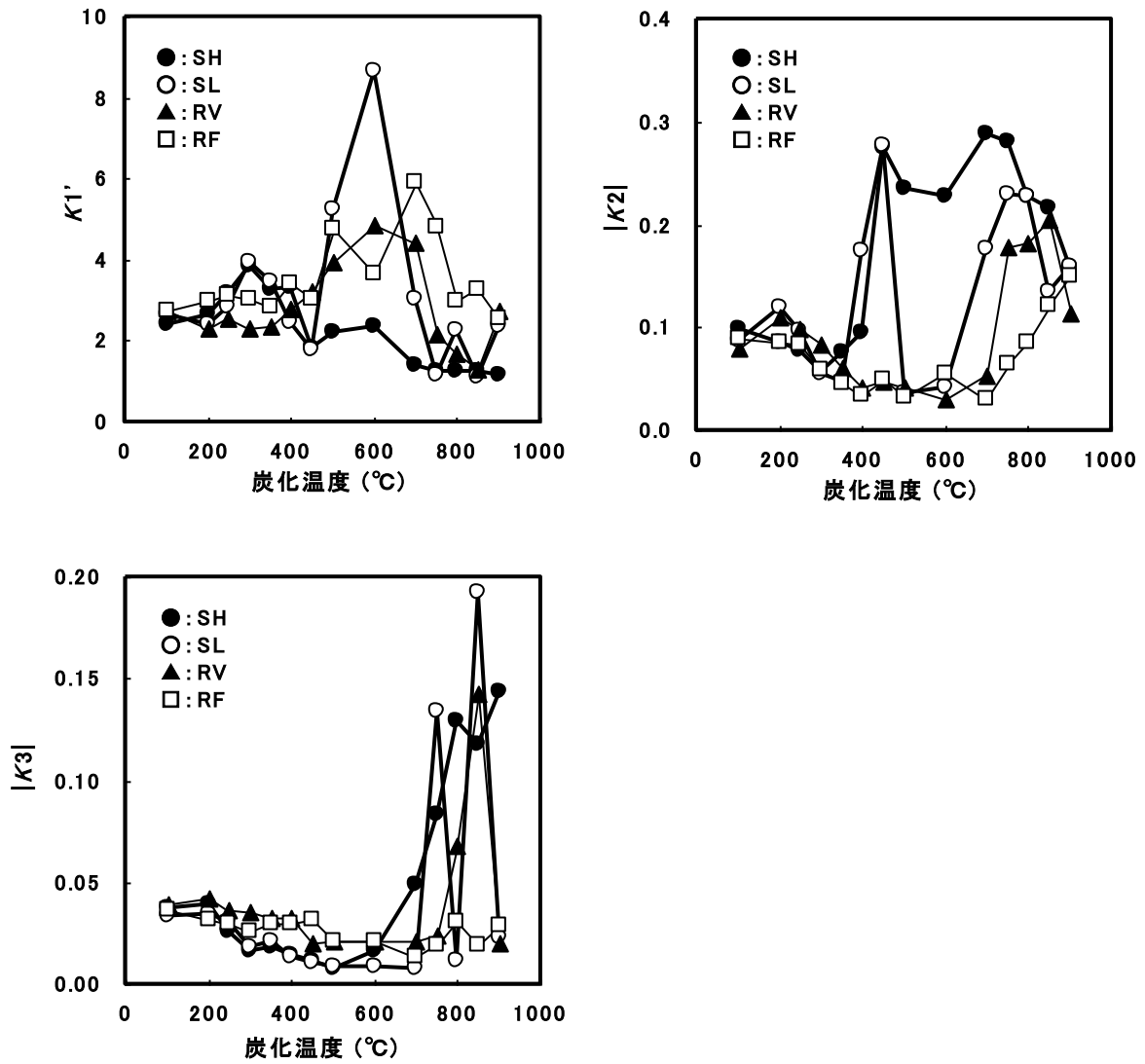


図 3-9 4 炭化条件試料に関する炭化温度と脱着速度パラメータ

$K1'$, $|K2|$, および $|K3|$ の関係

SH : 真密閉 SL : 半密閉 RV : 減圧 RF : 窒素気流試料

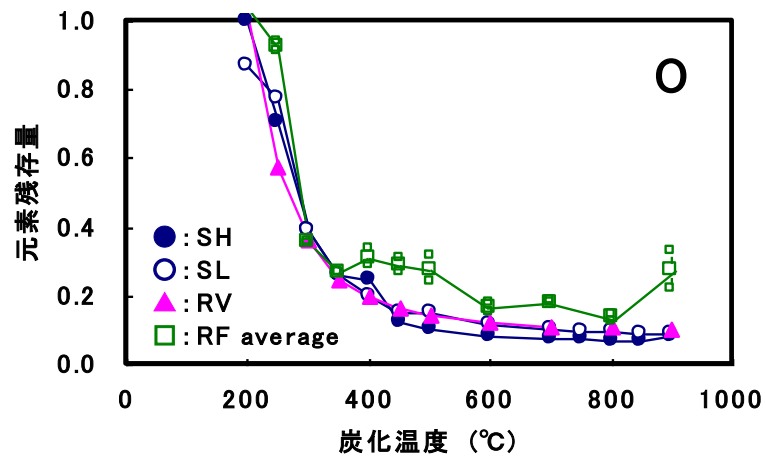
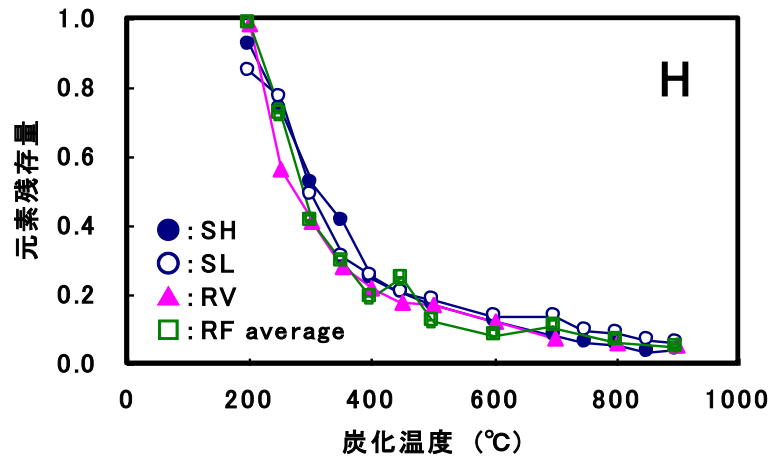
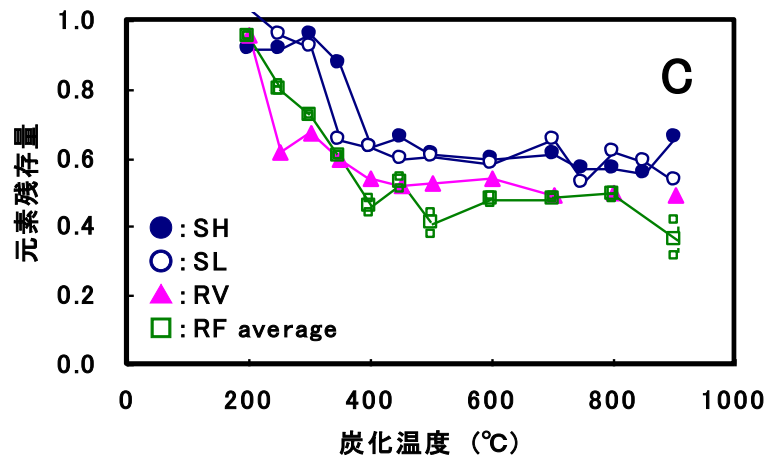


図 3-10 竹材炭化試料の炭化温度と元素残存率の関係

SH : 真密閉 SL : 半密閉 RV : 減圧 RF : 窒素気流試料

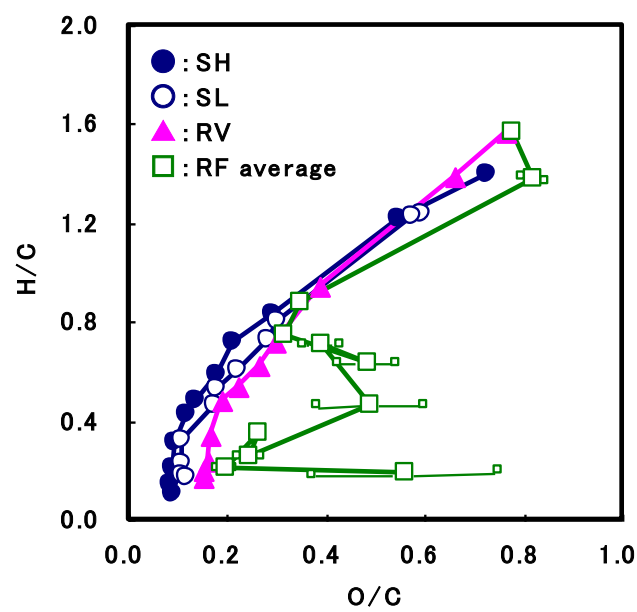


図 3-11 竹材炭化試料の Van Krevelen 図

SH : 真密閉 SL : 半密閉 RV : 減圧 RF : 窒素気流試料

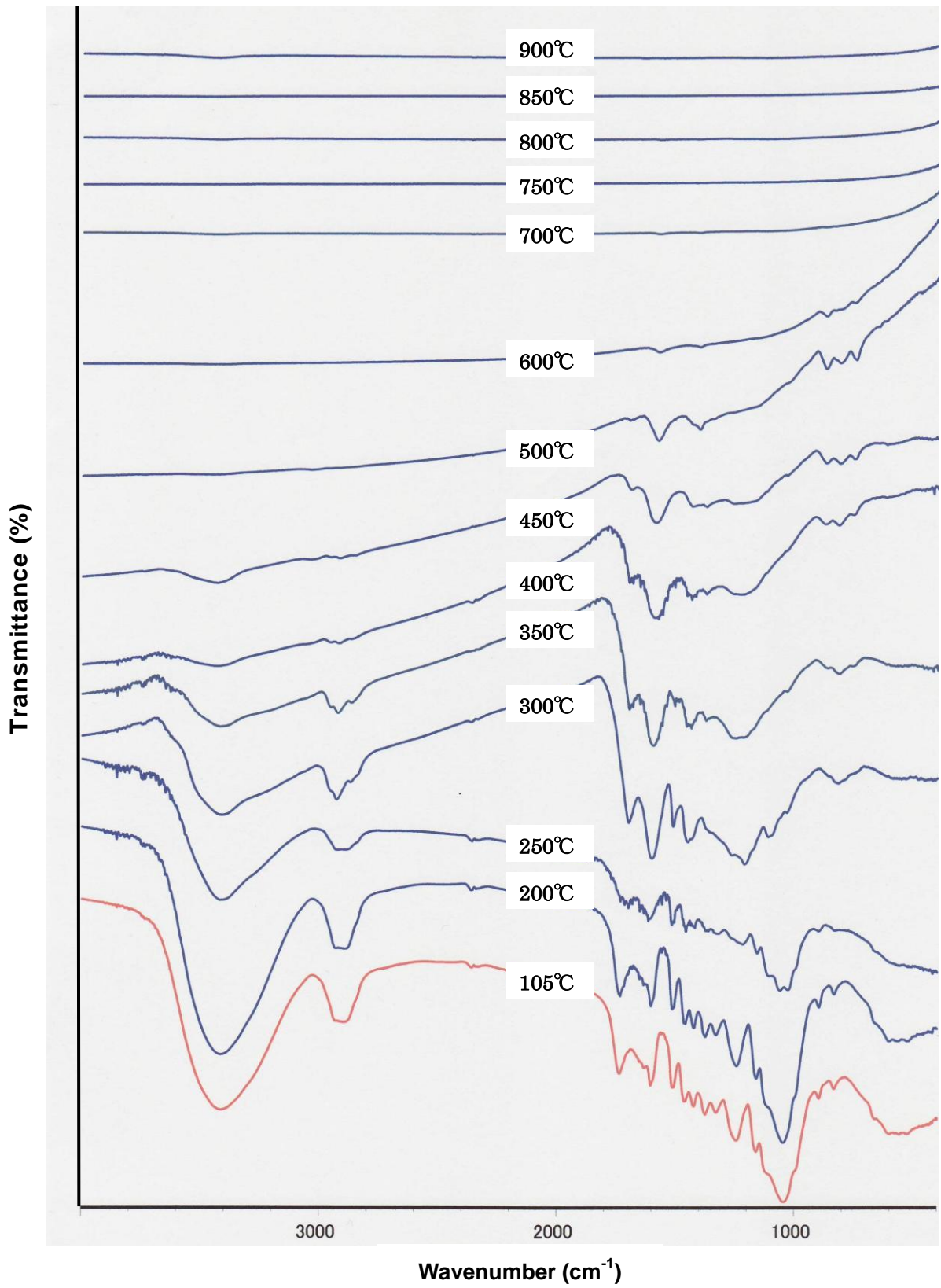


図 3-12 a 真密閉試料の FT-IR スペクトル(透過率)

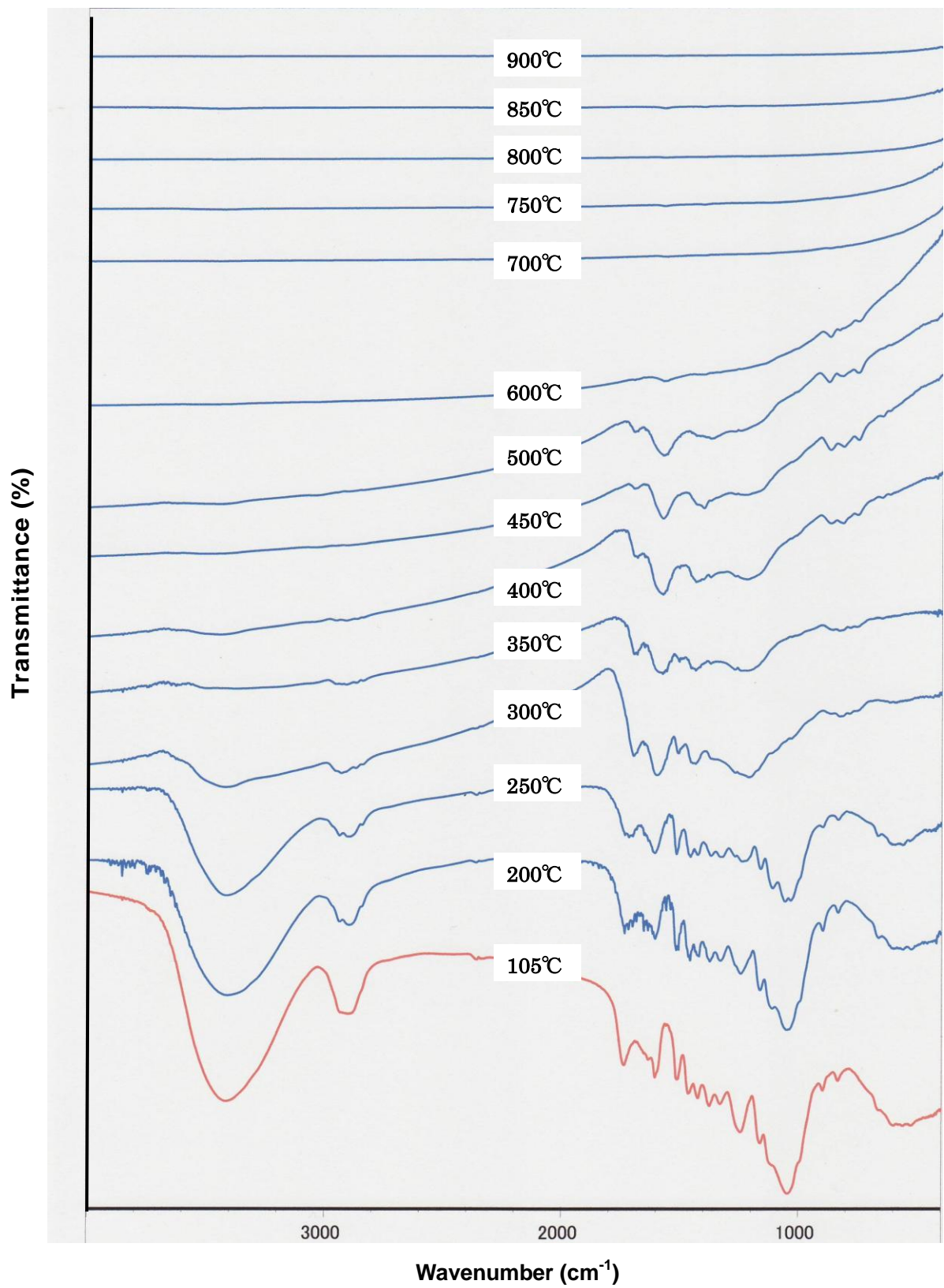


図 3-12 b 半密閉試料の FT-IR スペクトル(透過率)

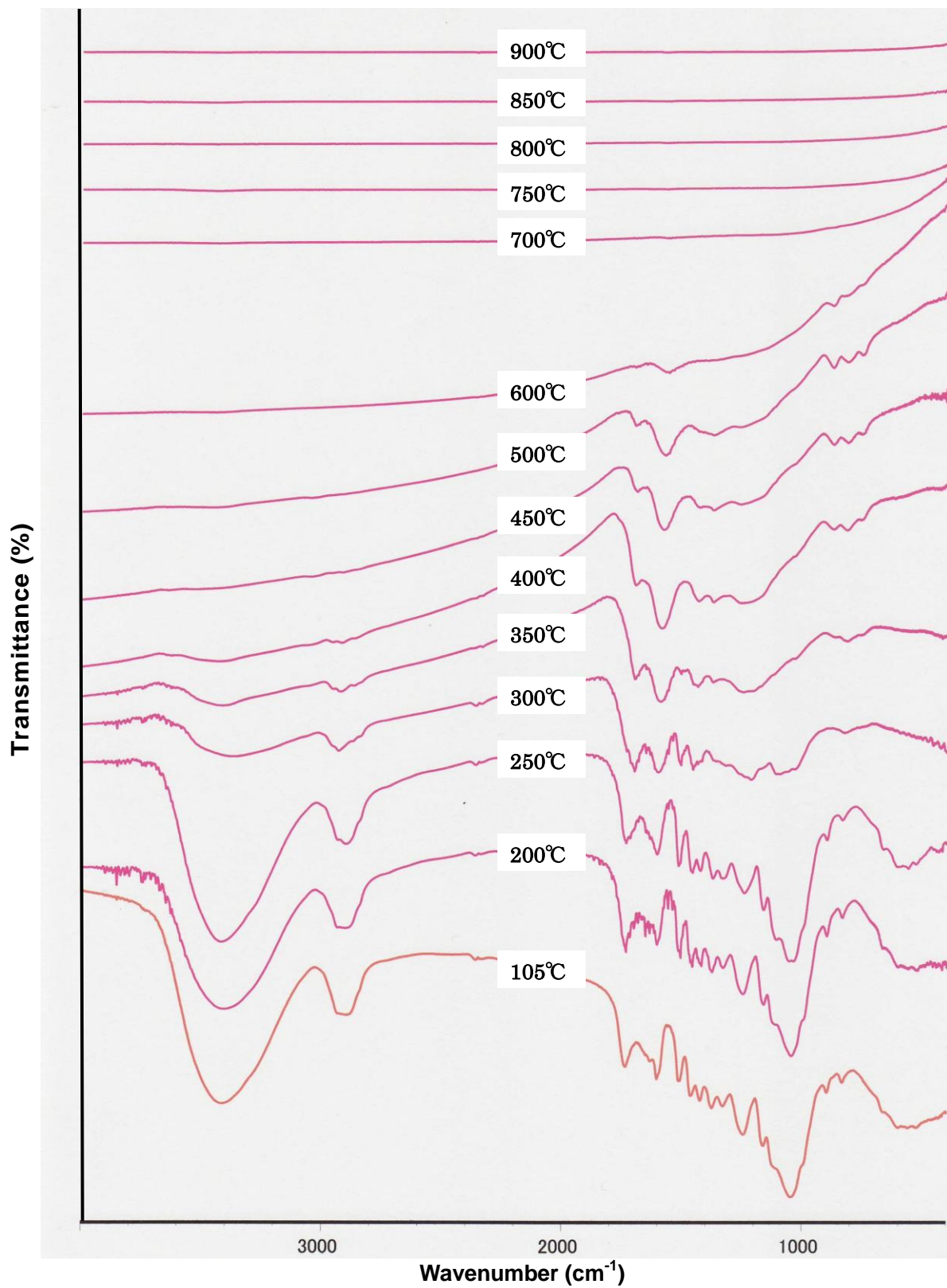


図 3-12 c 減圧試料の FT-IR スペクトル(透過率)

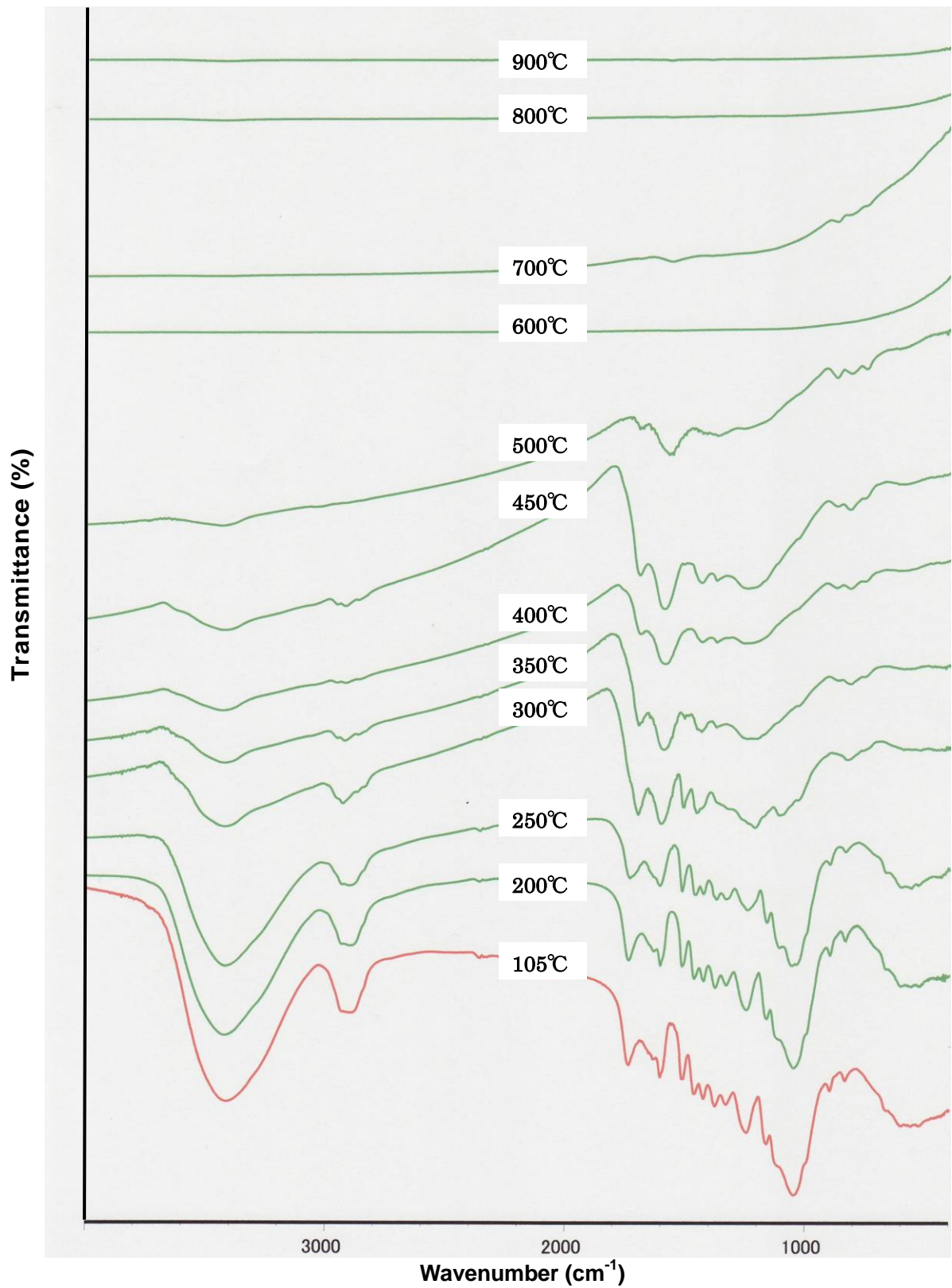


図 3-12 d 窒素気流試料の FT-IR スペクトル(透過率)

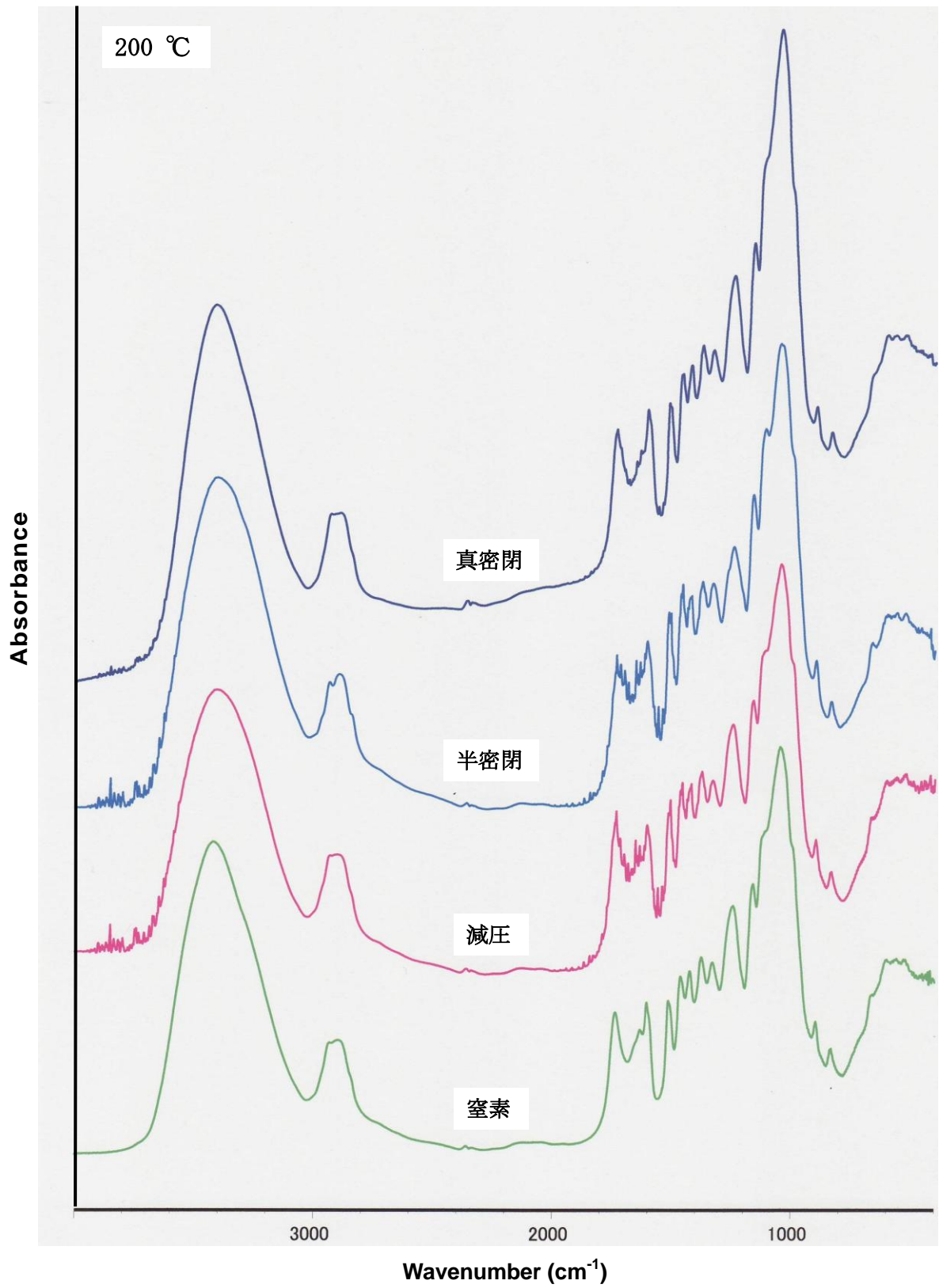


図 3-13 a 200°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

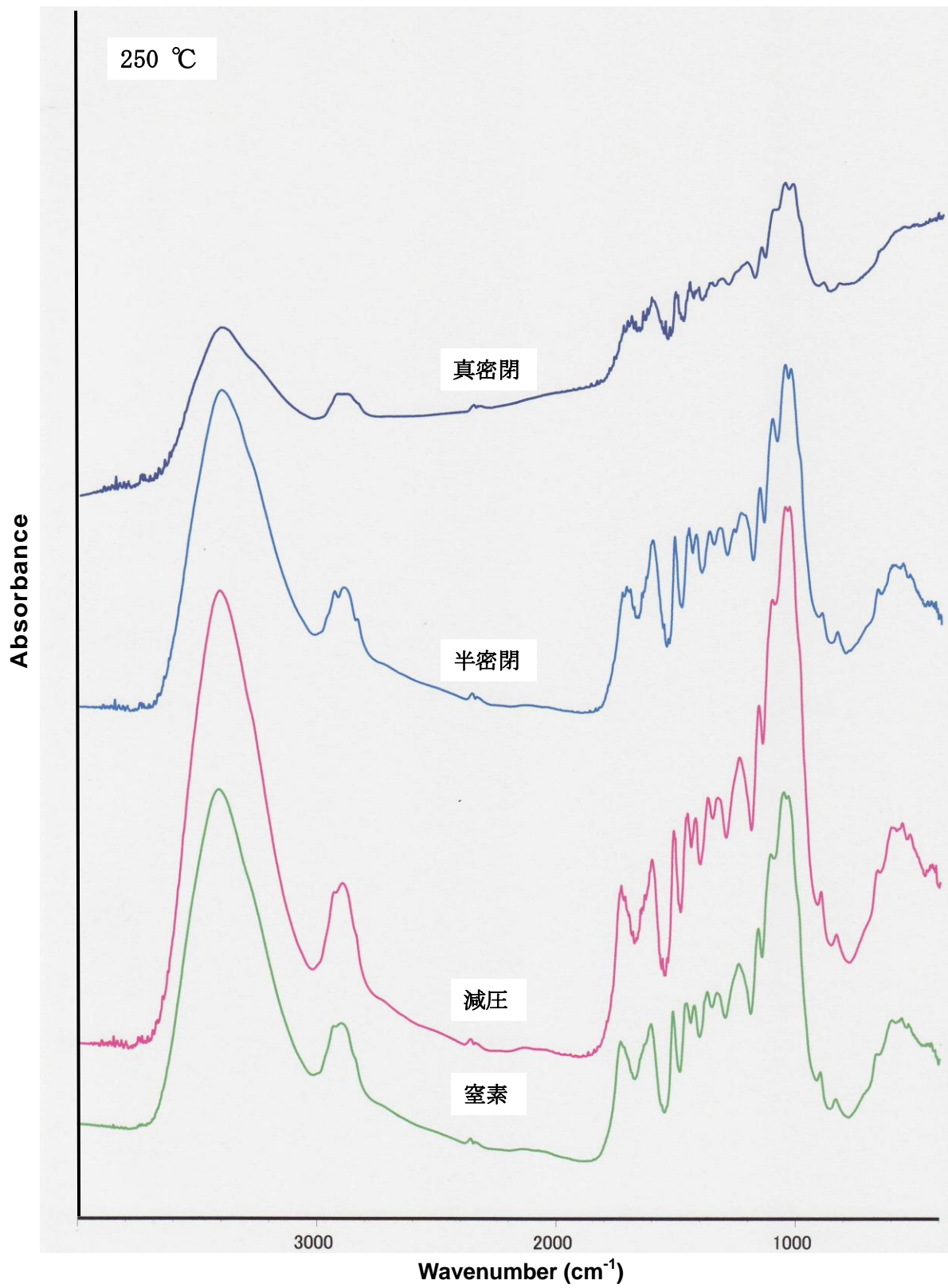


図 3-13 b 250°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

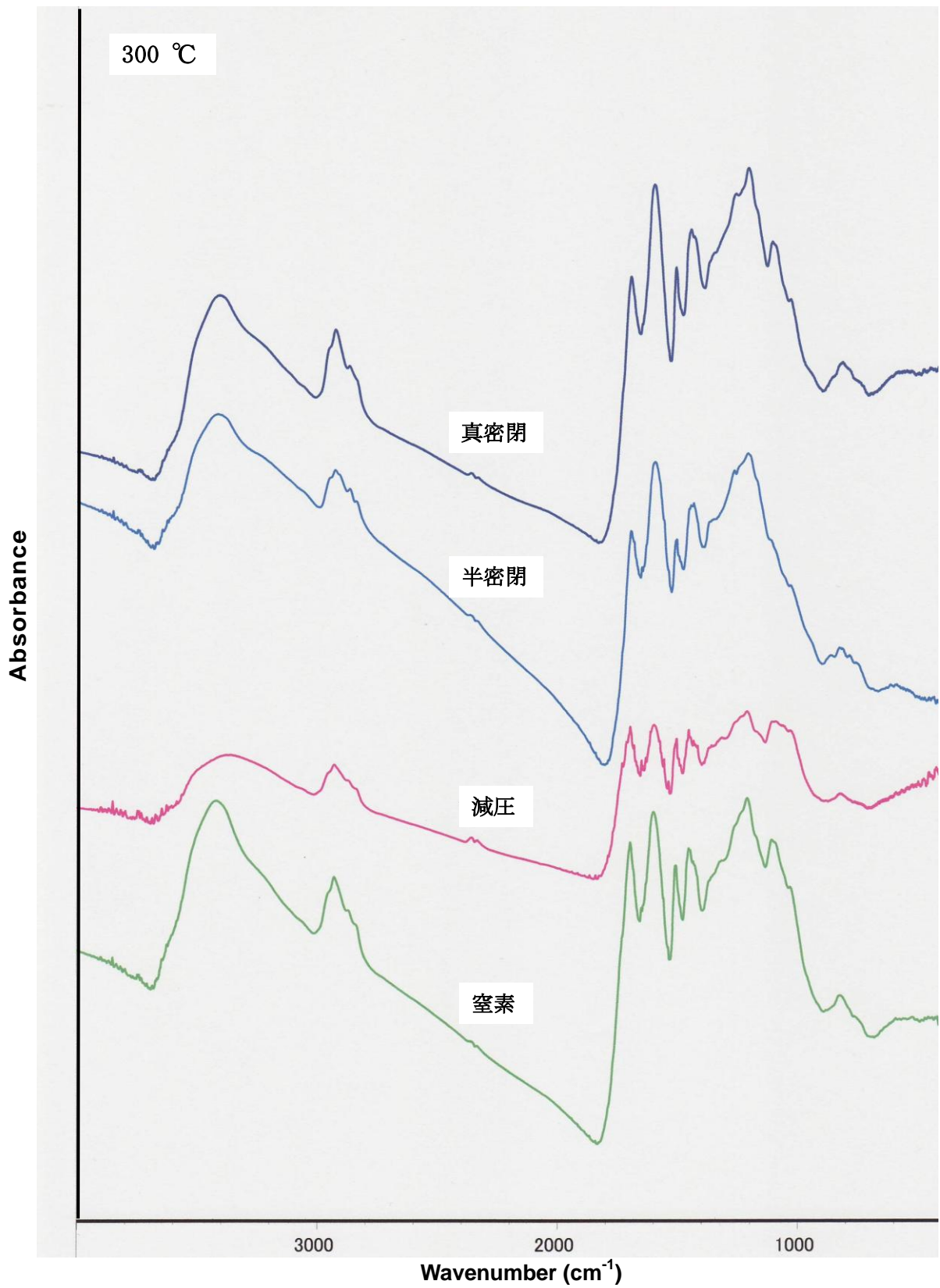


図 3-13 c 300°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

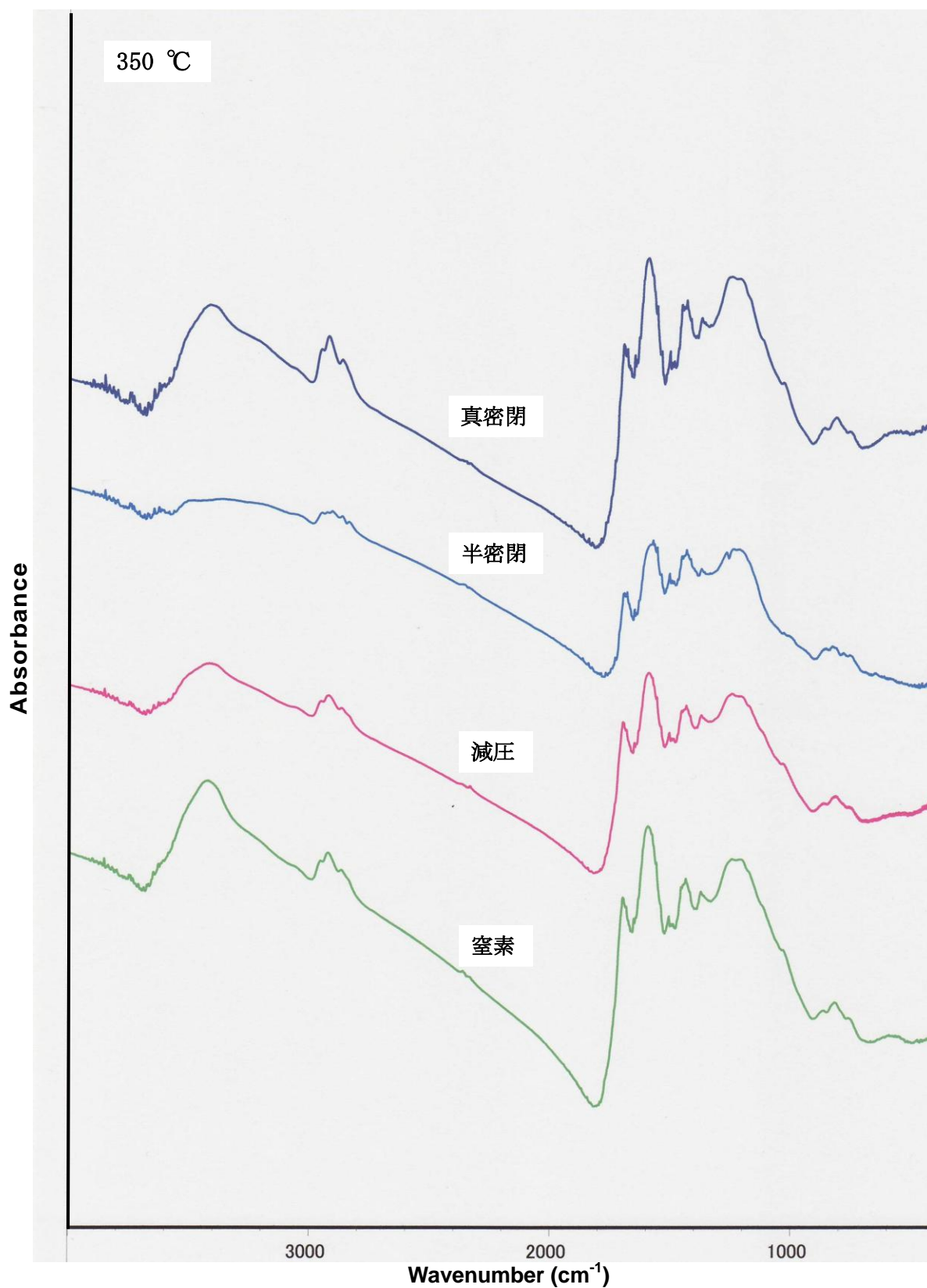


図 3-13 d 350°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

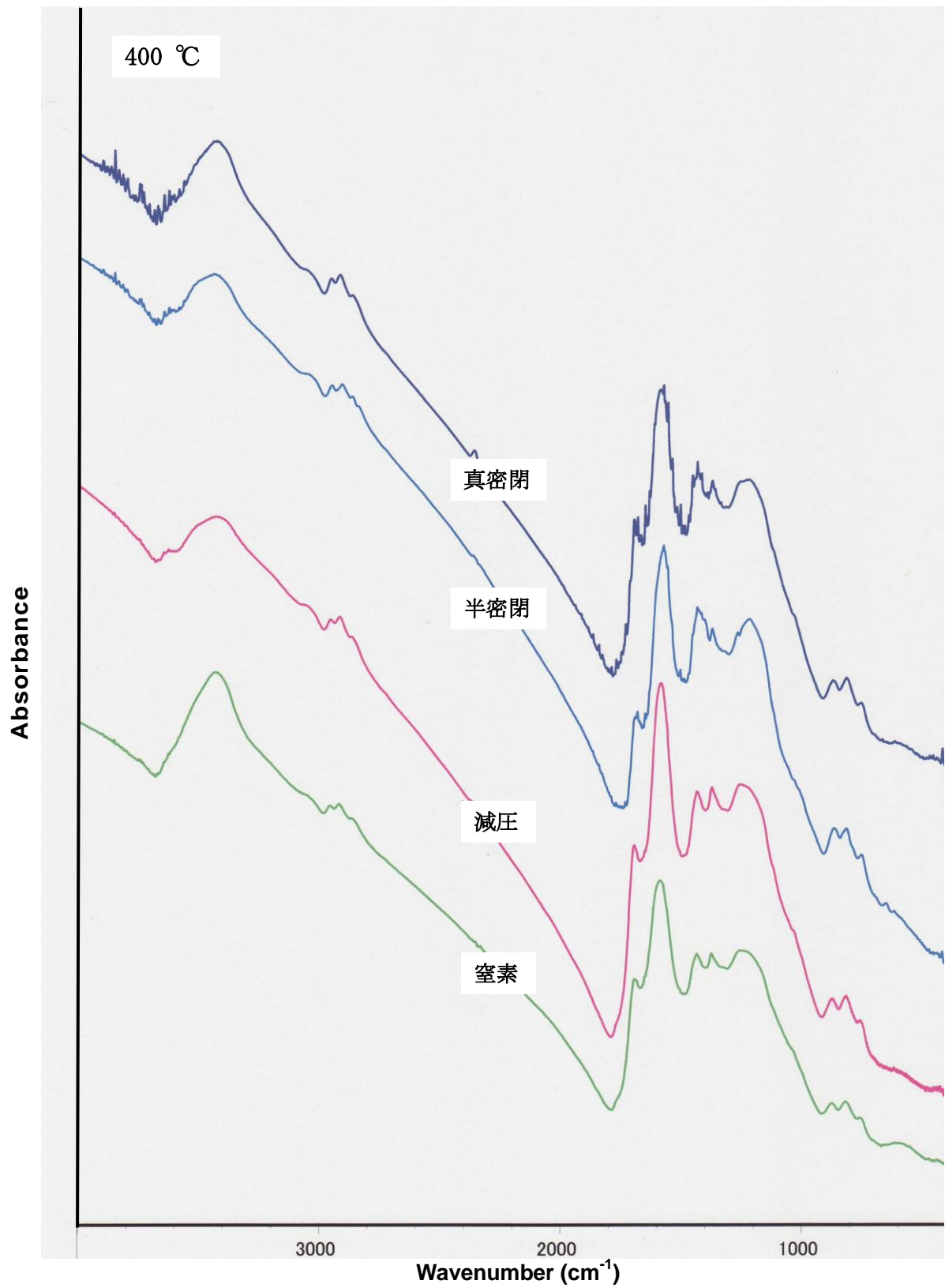


図 3-13 e 400°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

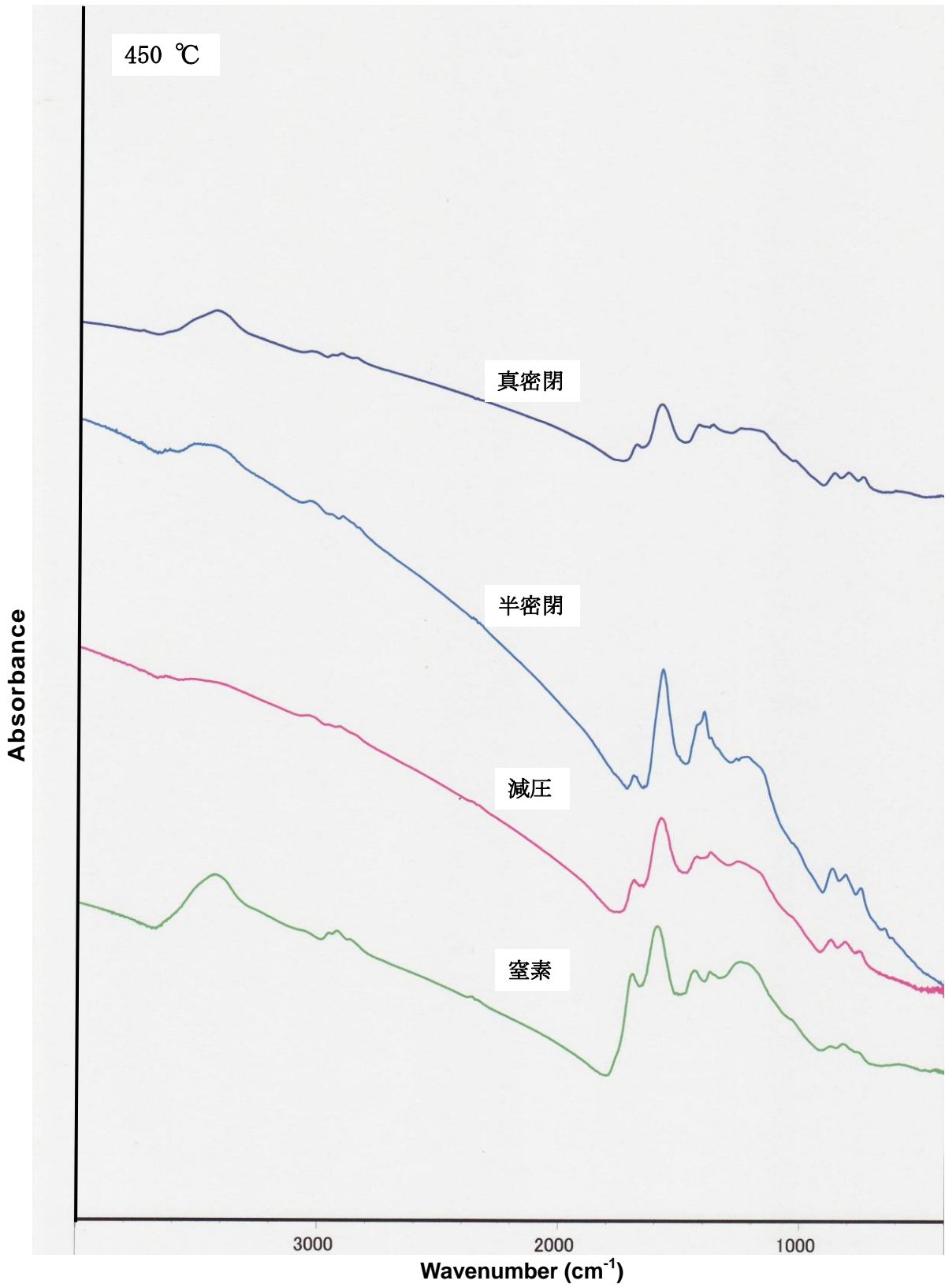


図 3-13 f 450°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

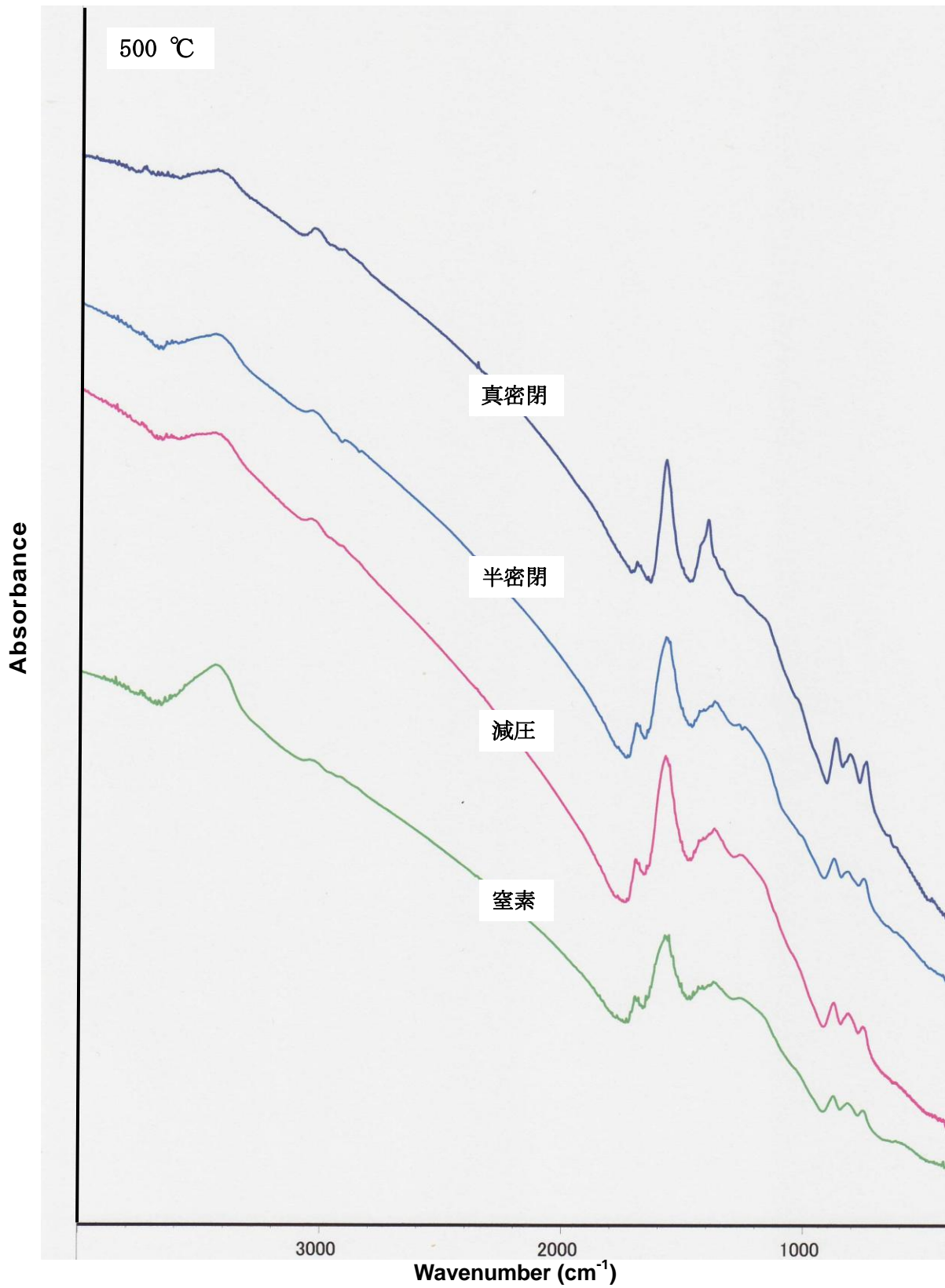


図 3-13 g 500°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

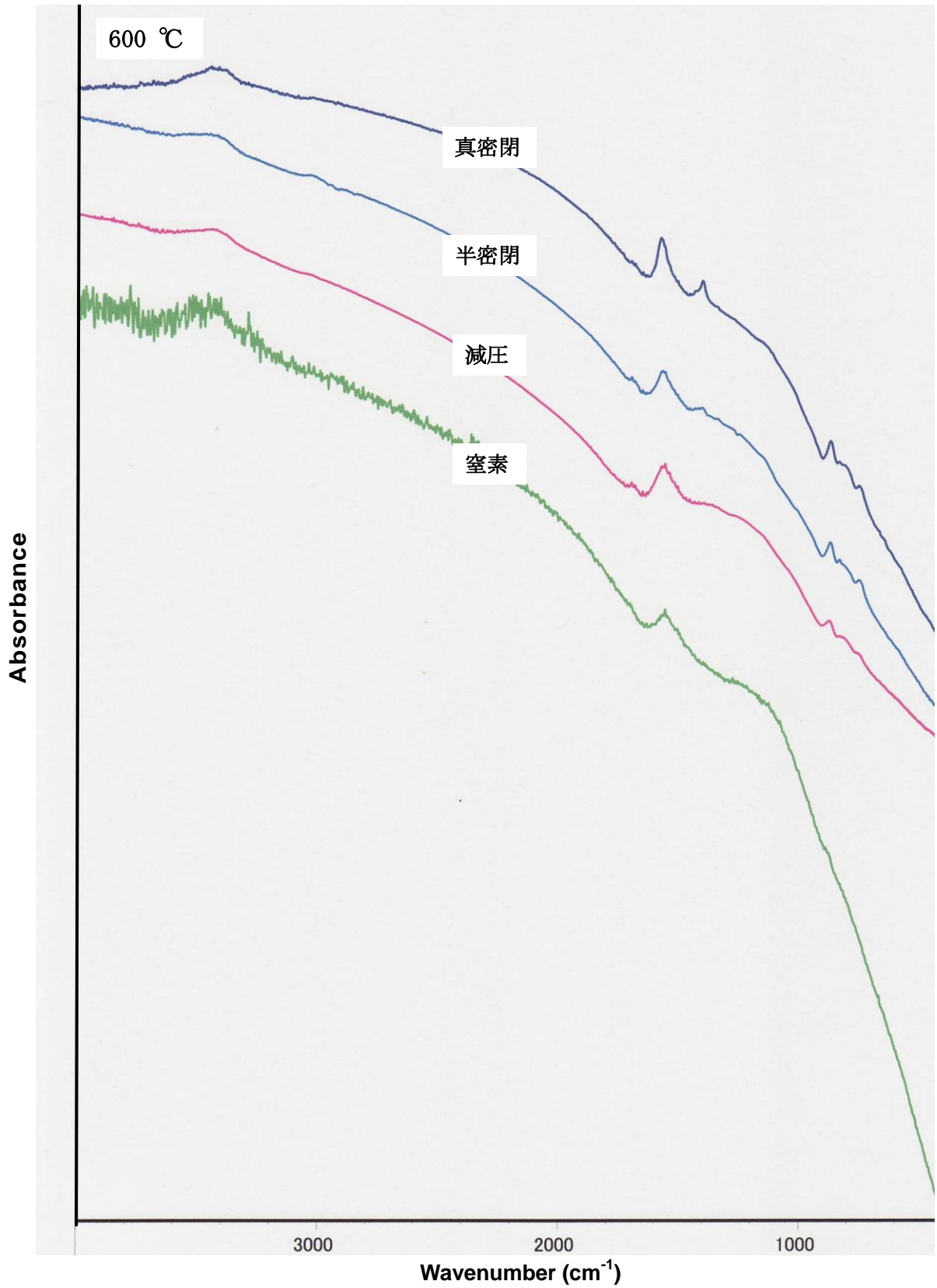


図 3-13 h 600°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

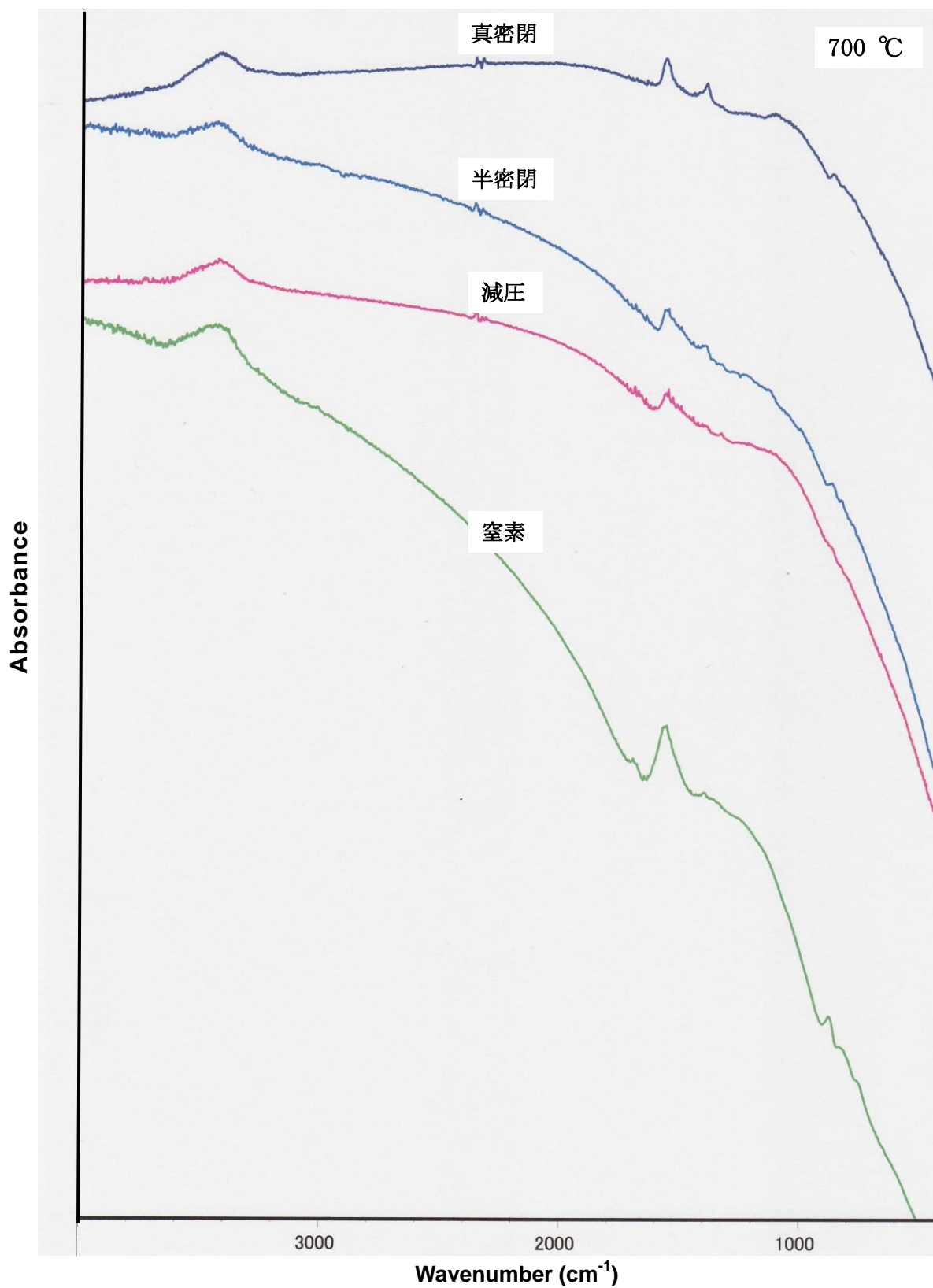


図 3-13 i 700°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

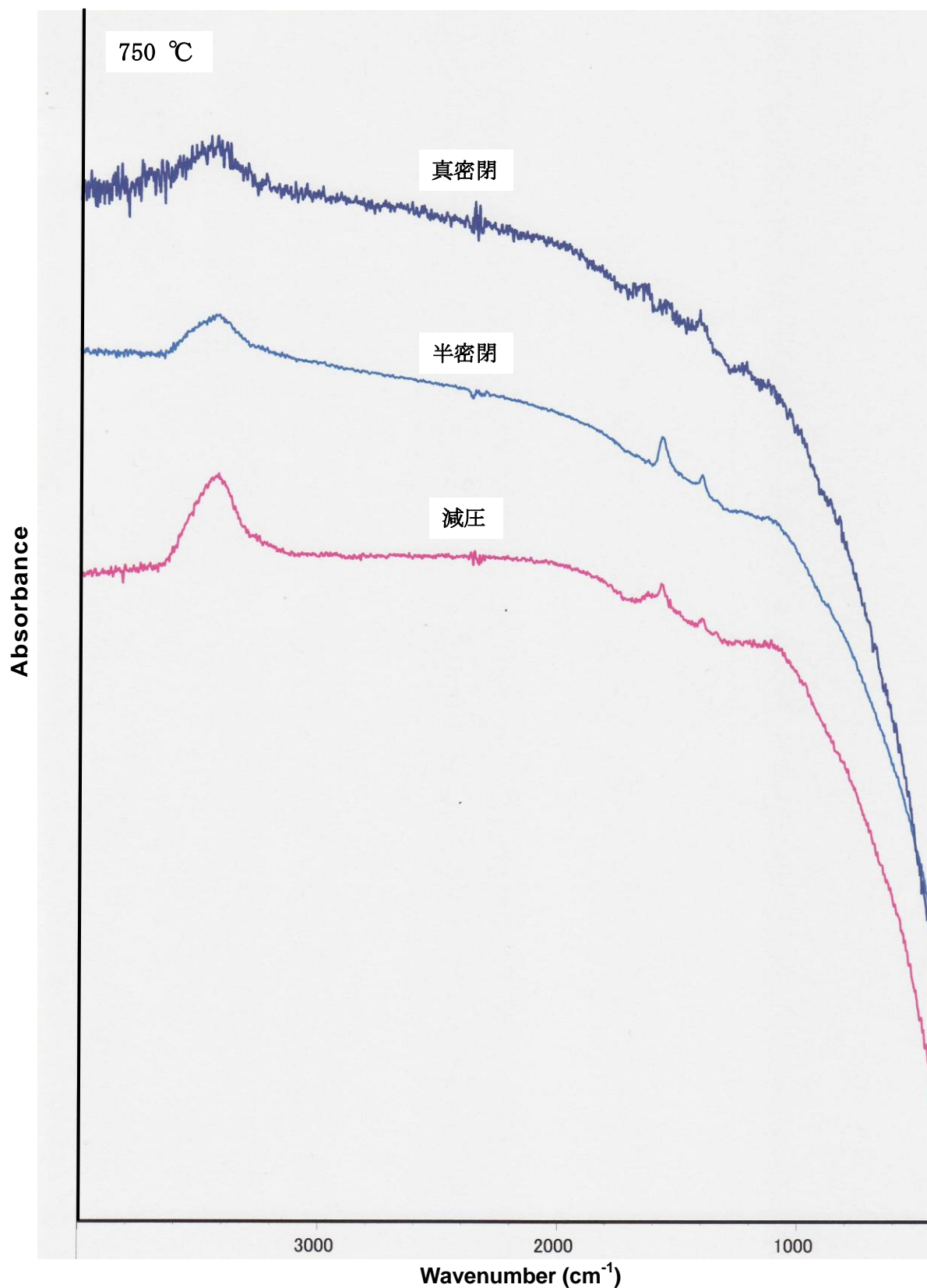


図 3-13 j 750°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

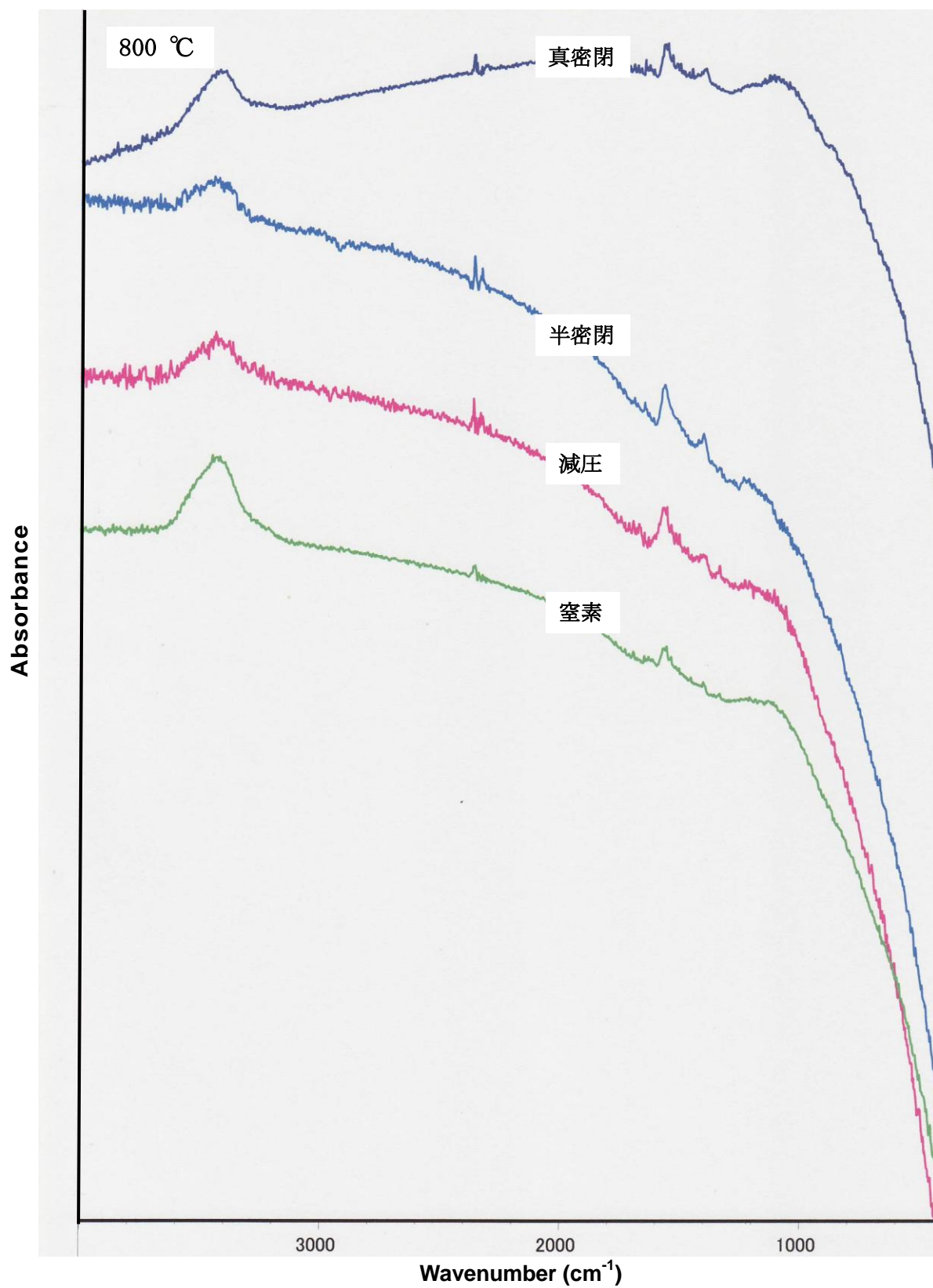


図 3-13 k 800°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

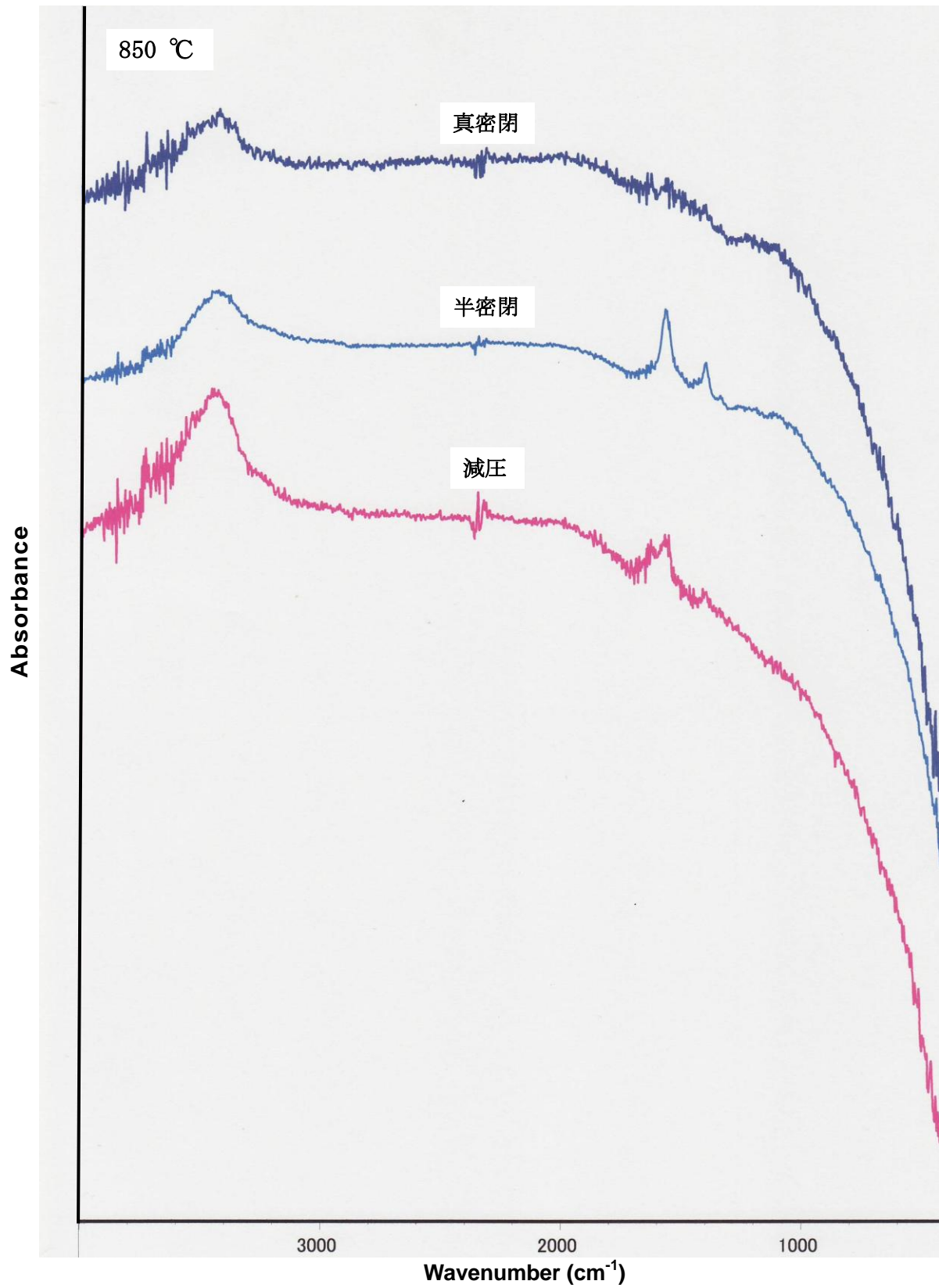


図 3-131 850°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

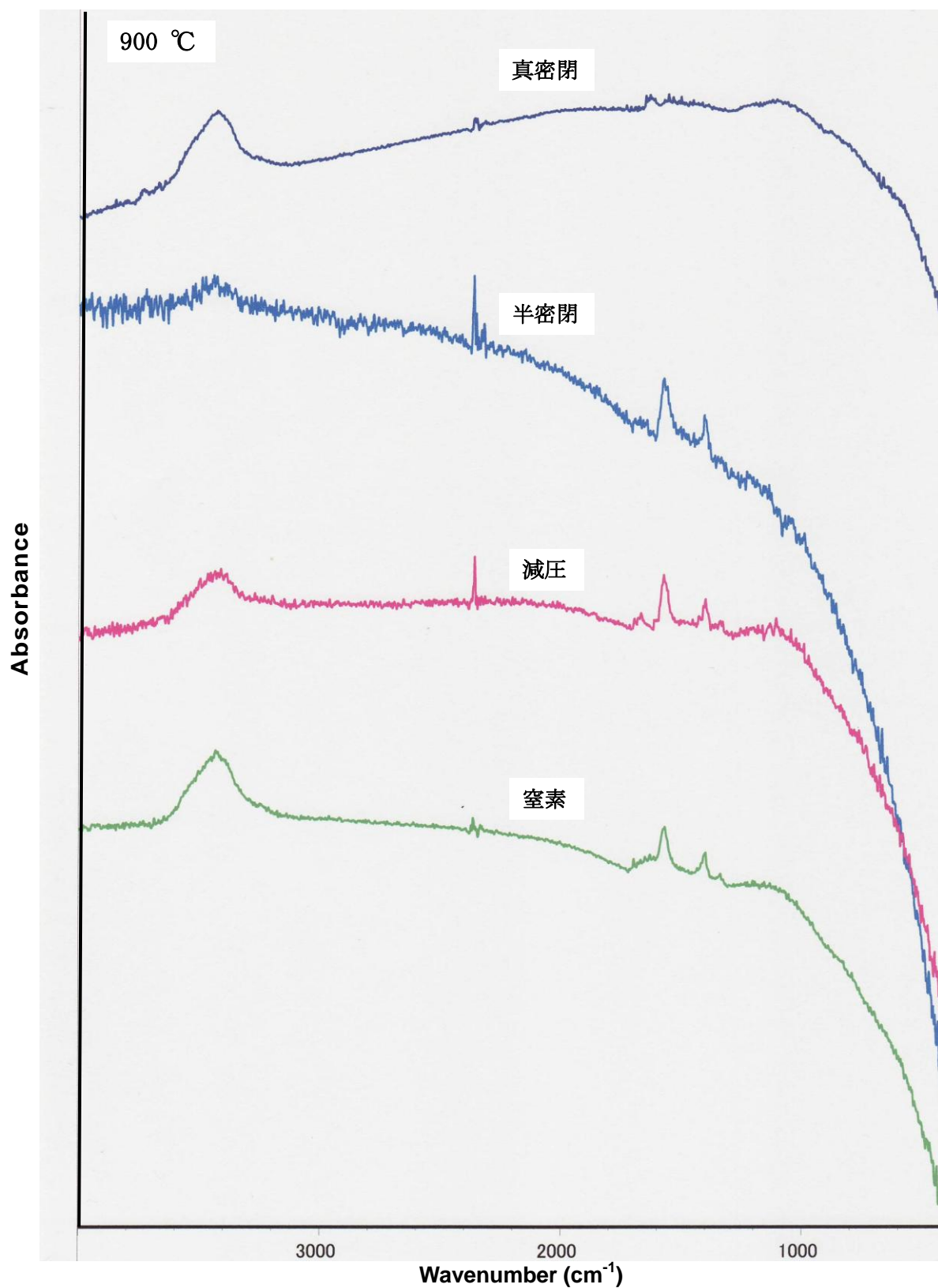


図 3-13 m 900°C炭化試料の FT-IR スペクトル(吸光度)

文献(アルファベット順)

安部郁夫, 岩崎 訓, 岩田良美, 古南 博, 計良善也 : 木炭の製造方法と吸着特性の関係, *炭素*, **185**, 277-284 (1998)

安部郁夫, 岩崎 訓, 丸山 純, 大江 猛, 福原知子 : 竹炭の水蒸気吸着特性, *科学と工業*, **75**, 331-334 (2001)

浅田隆志 : 木炭及び竹炭の製炭条件と吸着性能, *木質炭化学会誌*, **6**, 3-8 (2009)

Chen H, Yang H, Ju F, Wang J, Zhang S : The influence of pressure and temperature on coal pyrolysis/gasification, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **2**, 203-212 (2007)

藤原 敬, 嶋 一徹, 千葉喬三 : 竹炭の基本的特性と調湿能, *木材学会誌*, **49**, 333-341 (2003)

人見充則, 計良善也, 立下英機, 幾田信生, 川舟功朗, 安部郁夫 : 多孔性炭素材料の吸着性能評価法(第2報)木炭類の細孔構造と吸着特性, *炭素*, **156**, 22-28 (1993a)

人見充則, 計良善也, 立下英機, 安部郁夫, 川舟功朗, 幾田信生 : 多孔性炭素材料の吸着性能評価法(第3報)スギおよびヒノキからの木炭の製造と物性, *炭素*, **160**, 247-254 (1993b)

本間千晶, 佐野弥栄子, 窪田 実, 梅原勝雄, 駒澤克己 : 窒素及び空気雰囲気下で製造したトドマツ材炭化物の化学構造とアンモニア吸着能, *木材学会誌*, **46**, 348-354 (2000)

Inoue S, Hanaoka T, Minowa T : Hot compressed water treatment for production of charcoal from wood, *Journal of chemical engineering of Japan*, **35**, 1020-1023 (2002)

鹿野厚子 : スギ木炭の空隙構造に及ぼす炭化時の温度、酸素濃度、温度保持時間の影響, *岩手林技セ研報*, **12**, 1-5 (2004a)

鹿野厚子 : 炭化材料の種類、炭化温度、形状が炭化物の調湿性能に及ぼす影響, *岩手林技セ研報*, **12**, 8-11 (2004b)

北村寿宏, 松本寿生, 片山裕之 : スギ材からの吸着用木炭の製造に及ぼす製炭条件の影響, 木材学会誌, **45**, 171-177 (1999)

栗本康司, 鹿野厚子, 沢辺 攻 : 異なった温度と雰囲気下で熱処理したスギ材の細孔特性, 木材学会誌, **50**, 106-115(2004)

久代一二, 小田廣和, 横川親雄 : 液相における吸着速度に及ぼす活性炭表面官能基の影響, 炭素, **148**, 151-155 (1991)

松永一彦, 新村孝善, 西和枝, 神野好孝, 國生徹郎 : モウソウチクの炭化生成物と竹酢液の物性について, 鹿児島県工業技術センター研究報告, **13**, 23-30 (1999)

Oren MJ, Nassar MM, MacKay GDM : Infrared study of inert carbonization of spruce wood lignin under helium atmosphere, *Canadian Journal of Research Spectroscopy*, **29**, 10-12 (1984)

Owen NL, Thomas DW : Infrared studies of hard and soft woods, *Applied Spectroscopy*, **43**, 451-455 (1989)

田中 孝, 斎藤幸恵, 信田 聡, 有馬孝禮 : 高温加熱処理した木炭の構造変化と酸化性雰囲気下における熱分解挙動, 木質炭化学会誌, **3**, 37-44 (2006)

山下範之, 町田 基, 相川正美, 立本英機 : 低温空気酸化による多孔質竹炭の調製, 木材学会誌, **55**, 299-304 (2009)

吉田 明, 鎗木 裕, 菱山幸宥 : 低温処理炭素の FT-IR, 炭素, **126**, 104-107 (1986)

第4章 結論

木質由来の炭化物は、石油由来炭化物と異なる特有の性質を持ち、吸着等の用途で利活用されている。一般に炭化物の吸着特性は、温度・雰囲気ガス種・圧力など、熱処理時の条件に影響される。しかし、熱処理に伴う成分・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。そこで緩やかに熱分解が進む 200 °C から、炭化に至る 900 °C までの熱処理を、異なる雰囲気（ガス種・圧力）条件下で実施し、生成物の吸着特性と構造変化について検討した。試料として、特に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を用いた。竹の熱変成と炭化形成に伴う化学構造・微細構造の変化が、吸着特性の発現機構にどのように関連づけられるかを調べることで、未利用植物バイオマス資源の加熱加工による利用のための知見を得ることを目的とした。

【低温熱処理竹材の水分吸着機構と構造の変化】

200°C という比較的低温で熱処理した場合、熱処理時間に依存して竹材の水分吸着挙動がどのように変化するか計測し、吸着機構と微細構造の変化について考察した。

熱処理に先立ち、原料の竹のヘミセルロース量と水分吸着量との関連を検討したところ、節間位置により水分吸着特性は異なること、ヘミセルロース量と吸着量とはほぼ正比例することがわかった。しかし Hailwood-Horrobin 理論を用いた解析から、吸着量はヘミセルロース量のみには依存するが、各節間の水和のし易さ・吸着水の存在の仕方は、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。

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。吸着量は処理時間 5 時間付近まで減少し、以降は処理時間に伴い増加した。5 時間までの減少は、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が主体の、化学的機構によると考えられた。一方 5 時間以降の増加は、熱処理に伴い生成した空隙に、吸着水が毛細管凝縮するという、物理的機構により説明された。Kelvin 式による議論から、毛細管は処理時間 5 時間以前に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。

以上の静的解析に加え、水分吸着過程の動的解析を次の要領で実施した。相対湿度 97 % (23 °C) の一定雰囲気下に熱処理試料を設置し、時間経過に伴う含水率変化をロジスティック関数で近似し、処理時間とパラメータの関係を調べた。熱処理時間が長くなるほど最大吸着速度 $ab/4$ をとるまでに要する時間 $\ln(c)/a$ は小さくなった。これは、処理時間の増大とともに、水分子が吸着点に速やかにアクセスできるようになったためであり、熱処理により、細孔の数の増加だけでなく、径の大きな細孔の生成が水分子の拡散を容易にしたことを示唆した。これは、上記の静的解析による推論を支持する結果であった。

【炭化竹材の水分吸着機構と構造の変化】

200~900 °Cでの加熱処理では、竹材が次第に木質材としての特性を失い、炭化材としての性質を帯びる。この過程での水分吸着特性と微細構造・化学構造の変化について検討した。異なる雰囲気（ガス種・圧力）条件が、生成物の吸着特性と微細構造にどのような違いをもたらすかに注目し、水分吸脱着を主体とした計測を行った。

加熱処理時の雰囲気制御について、次の 4 条件を設定した：①真密閉条件；耐圧容器を空気存在下で密栓したまま処理した。耐圧容器内の当初気体に加えて熱分解により気体が発生し、昇温による両者の圧力上昇を伴う。②半密閉条件；耐圧容器に僅かなリークを与え、容器内がほぼ大気圧に保たれるようにして処理した。③減圧条件；発生した熱分解ガスが速やかに除去されるよう、耐圧容器を真空ポンプで減圧しながら処理した。④窒素気流条件；耐圧容器内に一定量の乾燥窒素ガスを流すことにより、大気圧を保ちつつ熱分解物を除去しながら処理した。

収率を比較すると、特に処理温度 200~450 °Cにおいて、雰囲気条件による顕著な差が見られた。この温度域では、熱分解気化物が排除されやすい雰囲気条件ほど収率が低かったが、この差は 450 °C以上で顕著でなくなった。450 °C以下では熱分解気化物が収率の増大に作用するが、450 °C以上ではそれらが低分子化されて処理後の冷却によっても固相に沈着しなくなり、収率に寄与しなくなるためと考えられた。各試料の有機元素分析から CHO 比率を求め、これに収率を乗ずることで、各元素別の収率を算出して比較した。それによれば、熱分解により発生したガスが

保持される条件（真密閉・半密閉）では、ガスが除去される条件（窒素気流・減圧条件）に比べ、全ての熱処理温度域で C 残存率が高いことがわかった。有機元素分析値をもとに作成した Van Krevelen 図からは、生成物の O 比率は窒素気流>減圧>半密閉>真密閉条件の順に高いことがわかった。

FT-IR スペクトル測定により、生成物の化学構造変化について検討した。炭化に関する多くの既往の文献の結果と一致して、スペクトルが大きく変化する温度域は 300、600 °C 付近の 2 点であり、これは 4 種の雰囲気条件に共通であった。しかしながらピーク高さやピーク分裂など、細部には雰囲気条件による違いが現れた。例えば 600 °C において、真密閉および半密閉条件では、窒素気流条件および減圧条件よりも C-H 基量が多いなどの違いである。総じて、(1)真密閉条件と半密閉条件で、(2)減圧条件と窒素気流条件で、それぞれ生成物の FT-IR スペクトルが似通った傾向を示した。以下に示す水分吸脱着においても同様であった。(1)に共通するのは、熱分解気化物が系内に保持される条件であること、(2)に共通するのは熱分解気化物が系外へ除去される条件であること、である。そこで以下 (1)を「ガス保持条件」、(2)を「ガス除去条件」と表記する。

水分吸着特性について比較検討した。絶乾した各試料を 97 % RH (20 °C) に静置し、含水率の経時的な変化を測定した。ロジスティック回帰により平衡含水率・吸着速度に対応するパラメータを求め、それぞれ比較した。両パラメータとも、ガス保持条件では 250~450 °C にかけて比較的急激に上昇した後、750 °C 付近まで緩やかに上昇を続けた。一方、750 °C 以上では、すべての試料で吸湿性が低下したが、これは、炭素化の進行に伴う表面の疎水化、あるいは比較的低温域で生成した細孔が、さらなる加熱で収縮することに起因した比表面積の低下などによると推測された。真密閉試料の減少の程度は特に著しかったが、高圧条件であるために特に後者の要因が強く働いた可能性がある。

水分脱着挙動について、20 °C で平衡含水率に達した試料を一定圧力条件で減圧し、この過程での経時的な含水率変化を測定した。水分吸着に寄与したサイトそのものの強度を表す量として、脱着試験開始時の含水率（平衡含水率）で標準化した「比含水率」を用いて比較検討した。雰囲気

気条件による比含水率値の違いは炭化温度 250 °C までは殆どないが、300~700 °C では、ガス除去条件の方がガス保持条件よりこの値は低かった。つまり、ガス保持条件で作製された試料は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。このことから、ガス保持条件で作製すると、多分子層吸着が優位に起こるような物理的な構造が発達するのに対して、ガス除去条件で作製すると、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、化学吸着において優位となる可能性が示唆された。とりわけ真密閉条件では 700~900 °C にかけての変化が連続的で、処理温度の上昇に伴い吸湿絶対量は減少する一方、個々の吸着サイトでの水分子との相互作用は次第に強まる結果を示した。これは、真密閉条件ではこの温度域で微細孔が収縮し、微細孔容積が減少して吸湿量が減る一方、細孔に捕縛された水分子が吸着媒とより密に作用するようになるため、吸着力が増大するものと考察された。

以上、竹材を異なる温度・時間・雰囲気条件で低温熱処理・炭化処理し、生成物の吸着特性と吸着機構の違いについて検討した。緩やかに熱分解が進む 200 °C では、処理時間の違いが水分吸着特性にどのような違いをもたらすかに着目し検討した。その結果、処理時間 5 時間までは水酸基の消失が要因となり吸着量が減少し、5 時間以上では細孔の数と径の増大により吸着速度が増大することがわかった。吸着剤としての利用の観点から見ると 5 時間以前の吸着量の減少は望ましくないことである。しかしながら家具等の材料として考えると、吸着量が減少することは膨潤によって生じる使用時の形状変化の制御に役立つ。したがって、低温熱処理に関わる検討は、吸着機構の変化だけでなく、熱処理による材料の形状の制御にも関わる有用な知見を与えた。

炭化に至る 900 °C までの処理においては、炭化時の雰囲気ガス種および圧力の影響に着目し、生成物の化学組成と水分吸着特性について検討した。その結果、C 収率は熱分解気化物が排除され難い雰囲気処理するほど、高くなった。水分吸着特性では、圧力より雰囲気ガス種の影響がむしろ強く現れた：総じてガス保持条件で作製すると、多分子層吸着が優位に起こるような物理的な構造が発達し易く、吸着する水分絶対量は多いが比較的脱着し易い。それに対して、ガス除去条件で作製すると、物理的な構造が発達しないかわりに吸着表面に官能基が多くなり、吸着す

る水分絶対量は少ないが、吸着水は各吸着サイトに強固に保持される傾向が示された。従来、燃焼を防ぐ目的から、減圧や窒素気流下での炭化を行うことが多かったが、実はこれらの条件では、収率の低い、表面構造が発達していない炭化物を得ることがわかった。

さらに、薬品添加など化学処理を加えず、時間・温度・発生ガスの保持/除去などの物理的な処理方法のみの組合せでも、同一の原料から種々の水分吸着物性を持つ生成物が得られる。本研究では、低温熱分解に及ぼす処理時間の影響、および炭化における雰囲気条件の影響を系統的に明らかにした。これらの熱処理物の水分吸脱着の量的・速度的な特徴をふまえて、使用環境と用途に応じた吸着材料として、竹資源の熱による加工設計が可能であると思われる。

謝辞

本研究の遂行および作成にあたり、終始ご懇篤なご指導を賜りました東京大学アジア生物資源環境研究センター 井上雅文准教授に心から感謝申し上げます。そして、修士課程において懇切丁寧なご指導、博士課程進学後にご激励を頂き、さらに本論文の副査ご指導賜りました京都大学大学院農学研究科 中野隆人教授に謝意を捧げます。さらに、本論文の副査を快くお引受けいただきました東京大学大学院農学生命科学研究科・生物材料科学専攻木質材料学研究室 安藤直人教授、東京大学大学院農学生命科学研究科・生物材料科学専攻生物材料物理学研究室 信田 聡准教授、東京大学大学院農学生命科学研究科・農学国際専攻国際植物材料科学研究室 斎藤幸恵准教授に心より感謝申し上げます。また、炭化処理のための実験装置の製作や炭化物の FT-IR 計測法に関してご助言下さいましたことについて斎藤准教授に、また具体的な耐圧容器製作と使用法に関して特に細やかな助言をいただきました、耐圧硝子工業株式会社 辻 勝章氏ならびに梶 大介氏に深く感謝の意を示します。そして、日ごろの研究活動を進める過程で多くのご協力と有益なご助言を賜りました、東京大学アジア生物資源環境研究センター環境材料設計学研究室ならびに大学院農学生命科学研究科・生物材料科学専攻木質材料学研究室の諸兄妹にお礼申し上げます。また、実験を進めるにあたり多くのご援助とご協力をいただきました東京大学大学院農学生命科学研究科・生物材料科学専攻生物材料物理学研究室の皆様にご感謝いたします。さらに、研究生活を進めるうえで常に陰ながら支えてくれた両親大前貴志夫・富美子両氏に敬意と謝意を捧げます。

今日までお導き下さいました井上雅文准教授、そして支えて下さいました皆様に心から御礼申し上げます。