

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 王 晗  
論文題目 Material Evaluation of Cellulosic Materials by  
Terahertz Time-domain Spectroscopy  
(テラヘルツ時間領域分光法による  
セルロース系材料の材質評価)

### 論文審査担当者

主査	名 古屋 大学 准教授	稲垣 哲也
委員	名 古屋 大学 教授	土川 覚
委員	名 古屋 大学 教授	福島 和彦
委員	名 古屋 大学 教授	山本 浩之
委員	名 古屋 大学 准教授	吉田 正人

## 論文審査の結果の要旨

## 別紙 1 - 2

地球温暖化や気候異常などの地球環境問題の解決にはあらゆる側面での脱炭素化が必要である。この目標を達成するためには、木材、竹、わらなどのセルロース材料といった環境にやさしい材料を積極的に使用することが重要である。セルロース系材料は、分解性、リサイクル性があり、製造工程でのエネルギー消費量が少ないという特徴があるが、天然のセルロース系材料である木材や竹は、個々の特性に大きな違いがあるため、製造の均一性を確保することが困難である。したがって、材料を簡単、迅速、非破壊的に評価できる新しい方法を開発する必要がある。その特性の中でも最も重要なのは、格子構造、結晶化度といったセルロースの結晶性である。というのも結晶性は機械的・物理的パラメータに大きく影響を及ぼすためである。試料の結晶性の評価にはこれまで、X線回折法、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)、近赤外 (NIR)、 $^{13}\text{C}$  NMR などが用いられてきた。テラヘルツ波は、マイクロ波放射と赤外線放射の間の電磁スペクトルの遠赤外線部分にあり、周波数範囲は 0.3 ~ 3 THz (波長 0.1 ~ 1mm) である。有効な THz 光源と高感度の検出器の開発は遅れていたため、この帯域は「THz ギャップ」とも呼ばれていたが、1980 年代の一連の新技术と新材料の開発、特に超短パルスレーザーの開発により、広帯域安定パルス THz 光源の生成と変調、およびテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) の利用が可能となった。THz 電磁波には、①多くの非導電性乾燥材料は THz 周波数で透明で、サブミリメートルの空間を持つ多くの材料の透過測定が可能であること、THz 波が分子間効果に非常に敏感であること(結晶格子内のフォノンもこの領域に直接応答する) ③テラヘルツ波は非電離性であり、人体に安全であるという利点がある。

そのため王晗は THz-TDS によるセルロース系材料の材質評価システムの構築を目指し、一連の研究を行った。

第 1 章ではセルロース系材料の重要性と、これまでの結晶性評価手法の概略および THz 時間領域分光法の特徴および研究の概要が説明されている。

第 2 章では THz 時間領域分光器の構成や原理、また時間領域スペクトルから試料の複素屈折率をどのように計算するかの説明がなされている。

第 3 章では THz-TDs によって木材の含水率・密度を同時に推定できることを示している。ここでは THz 領域の複素誘電率を有効媒質理論によって解析することで、4 樹種の空気・木材細胞壁・結合水の体積比率を導き出すことに成功し、ここから含水率・密度を高精度で推定している。また、結合水の複素誘電率が含水率によって変化することを見出し、これをモデルに組み込むことで上記予測精度が大幅に向上することも確認している。この結果を国際雑誌 *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* で発表している。

第 4 章では THz-TDs によるスギ材密度、MOE、MFA、結晶化度予測を試みている。この研究ではスギ試料のラディアルストリップを Silviscan 測定し、エンドマッチングした試料の THz-TDs スペクトルを測定することで、THz 誘電率から上記性質の予測を行った。その結果、密度・MOE は THz-TDs から高い精度で予測可能であるものの MFA、結晶化度

については十分な予測が難しいことを報告している。また、この解析には 0.2-0.4THz の情報を用いているが、より高周波数 (3THz 付近) の複素屈折率を用いることで結晶性情報の推定も可能となることを示唆している。

第 5 章では THz-TDs によってセルロース結晶多型( $I_{\alpha}$ および  $I_{\beta}$ )の評価が可能であることを報告している。ここでは異なる  $I_{\alpha}$ - $I_{\beta}$ 比率を有する 6 種類の試料を THz-TDs および X 線回折法によって測定することで、 $I_{\alpha}$ および  $I_{\beta}$ に由来する吸収がそれぞれ 2.38THz および 2.11THz に存在することを確認している。またこれらの吸収から試料の  $I_{\alpha}$ - $I_{\beta}$ 比率を高い正確度で測定できることを示している。この結果を国際雑誌 *Cellulose* で発表している。

第 6 章では THz-TDs によってセルロース系試料中の結晶量を推定できることを報告している。ここでは、木材、結晶セルロースにボールミル処理を施すことで結晶性を変化させた試料を THz-TDs および X 線回折法によって測定している。また、結晶セルロースとリグニンを異なる体積割合で混合した試料 (疑似木材) を準備し同様の測定を行った。これらの試料の (X 線回折法によって算出した) 結晶化度と、3THz における吸収の面積強度を比較することで、THz-TDs では X 線回折法よりもより正確に試料中の結晶量を測定できることを明らかにした。X 線回折法による結晶化度はこれまで「結晶量のスタンダード」であると考えられてきたが、この章では THz-TDs がこれに勝る手法であることを示唆するものである。この結果を国際雑誌 *Cellulose* で発表した。またこの論文は雑誌の表紙を飾った。

第 7 章では THz-TDs によってマーセル化によるセルロース結晶多型の (セルロース  $I_{\beta}$  からセルロース II への変化) 変化を追跡できることを報告している。ここでは異なる濃度の水酸化ナトリウムで処理したセルロース試料を準備し、これらを THz-TDs および X 線回折法によって測定した。その結果  $I_{\beta}$ に由来する吸収は 2.11THz および 3.04THz に存在する一方で、セルロース II に由来する吸収は 1.32THz、1.76THz、2.77THz に存在することを確認している。またセルロース II にボールミル処理を施すことで、セルロース II の結晶量変化を追跡できることも確認している。この結果を国際雑誌 *Cellulose* で発表している。

第 8 章では結果を総括している。

以上のように本論文では、周波数範囲 0.1-0.5THz の複素屈折率を用いることで木質系試料の密度・含水率などが評価できることを示し、また 1.5-3.0THz 付近にはセルロース結晶由来の吸収が存在することを確認し、さらにこれらの吸収を用いることで、結晶多型および結晶量の評価が可能であることを示している。特に結晶性に関する研究成果は THz-TDs が X 線回折法に代替しうる強力な評価手法であることを示唆している。本審査委員会は、上記一連の結果が木質科学および応用分光学における重要な業績であることを認め、さらに本論文の内容が博士 (農学) の学位論文として十分に価値あるものとして認め、合格と判定した。