

令和 元年 10 月 1 日現在

機関番号：32629

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2018

課題番号：15K14776

研究課題名(和文)木質炭化物表面の不均一な官能基分布及び定量の新規分析手法開発

研究課題名(英文)Development of new analytical methods for uneven distribution and determination of functional groups on wood charcoal

研究代表者

山ギシ 崇之(Yamagishi, Takayuki)

成蹊大学・理工学部・助教

研究者番号：60723830

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):誘導体化により木炭に存在する水酸基分布のミクロスケールでの可視化に成功した。本来中間層であった領域はリグニンが多いと考えられており、この領域で水酸基が豊富に存在する事から、中間層で観察される水酸基はフェノール性水酸基が主要ではないかと予想された。微量な試料でも厳密な手法によって官能基は定量されたが、定量される官能基量よりも、赤外分光分析によって明らかとなった自由水酸基の量が金属イオンの吸着に強く関わるのではないかと示唆された。残存する官能基量は激減しても、フリーな水酸基が存在する事が高い金属イオン吸着性能に寄与していると推測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、従来よりも低温で調製した木質炭化物はエネルギーコストが低いが有用な材料として積極的に利用されていない。窒素吸着量により算出される表面積では評価できない木質炭化物の高い金属イオン吸着性能の本質を理解するには、金属イオン吸着サイトとして働く官能基の分布や量を調べる手法を開発する必要がある。本研究により誘導体化によって官能基分布や部位毎での官能基量の差異を可視化する手法が提案された。さらに、単純な官能基量ではなく、吸着サイトとして或いは吸着に関わる事のできる官能基について詳細に検討する事が、高い金属イオン吸着性能を評価する上で重要であることを実証した。

研究成果の概要(英文):Hydroxyl groups distribution on wood charcoal with the derivatization can be observed in micro-scale. Since lignin was considered to be accumulated in the uncarbonized compound middle lamella, hydroxyl groups seen abundantly in carbonized compound middle lamella seems to be phenolic ones. Each amount of functional groups on wood charcoal can be determined using small amount of the sample. It was suggested that high adsorption of metal ion on wood charcoal in aqueous system is associated not with the amount of functional groups of wood charcoal, but with that of free-hydroxyl groups assumed by FT-IR analysis. It was assumed that free hydroxyl groups in residual functional groups drastically reduced through carbonization contribute to high performance of metal ion adsorption on wood charcoal.

研究分野：木質化学

キーワード：木質炭化物 SEM-EDX トリフルオロアセチル化 TOF-SIMS IR-PA セシウム 吸着 リグノスルホン酸

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまで、実用的な放射性元素吸着剤の開発を目指し、木質炭化物のセシウムイオン ( $\text{Cs}^+$ ) 吸着性能についての検討を行ってきた。これまでの、市販木炭を吸着媒として行った検討によると、 $\text{N}_2$  吸着量からは  $\text{Cs}^+$  吸着量を評価する事は難しい一方、表面の静電気が水溶液中での  $\text{Cs}^+$  吸着が重要である事が示唆された<sup>1,3</sup>。しかしイオン交換による吸着機構が支配的であるならば、微細な木粉を調製する事で、同様の性能を発現できるはずである。即ち木粉では達成できない高い金属イオン吸着性能は、木質炭化物中の何によってもたらされるのか追及されていないと言える。

また化石燃料由来の活性炭と比べ従来よりも低温で調製した木質炭化物は、収率も大きくエネルギーコストも小さい。このような木質炭化物が有用であるならば従来以上に積極的な利用が望まれるが、実際には利用が進んでいない。木質炭化物は特に調製温度が低い場合は、元の木材の組織や細胞壁の構成成分の影響を強く残した化学的性状を有すると期待される。一方で、均一な吸着サイトを有すると考えられる従来の活性炭で開発された評価法を木質炭化物に適用しても、木質炭化物中の不均一な性状を理解する事は極めて難しい。こうした事から、活性炭で用いられる一連の評価法は、木質炭化物の特性を引き出す上では時に理解の妨げとなる。そのため、活性炭の代替製品を目指した木質炭化物製品の開発や利用が遅々として進められないのが現状である。

木質炭化物中の官能基分布の木材組織や細胞壁毎での差異を知る事は、バルク分析では難しい、元の木材組織や細胞壁各層毎の吸着性能の違いを解明するために必要である。しかし、木質炭化物中の官能基を可視化する手法はこれまで提案される事がなかった。そのため木質炭化物や関連試料中の官能基を積極的に利用して優れた吸着性能を引き出す研究も十分に進展していないと言える。

### 2. 研究の目的

本研究では、木質炭化物中の官能基を可視化する手法を開発し、さらに各種官能基を定量する手法を開発する事を目的とした。例えば木質炭化物は木材試料と同様アセチル化が十分に進行するため<sup>4</sup>、例えばトリフルオロアセチル化により水酸基に導入されたフッ素の分布を可視化する事で、水酸基の分布を検討できるのではないかと考えられる。よって、比較的实现しやすいと予想される水酸基の可視化に取り組んだ。さらに木質炭化物或いは関連試料の官能基に着目した吸着性能を追求する事も行った。一連の研究を通して、木質試料はマイクロスケールではどのように炭化が起きているのかを解明し、また従来法では明らかにできなかった木質炭化物が有するユニークな吸着特性やメカニズムについても追及する事とした。

### 3. 研究の方法

炭化は管状炉を用いて、 $\text{N}_2$  気流下で厳密に温度を調整して行った。炭化の最高温度はそれぞれ 300、500、700 として木質炭化物試料を調製した。これらの試料を用いて、吸着サイトとして働くと思定される木質炭化物中の官能基と、 $\text{Cs}^+$  の吸着挙動の違いや関係について検討した。マイクロスケールでの官能基分布等を理解するため、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光装置 (SEM-EDX) を用いた検討を行った<sup>4</sup>。木質炭化物の最適なトリフルオロアセチル化の条件を検討した後、これまで開発してきた SEM-EDX 分析による木質炭化物中の元素マッピング手法を適用し、フッ素の可視化を試みた。

また、官能基に着目する事で関連試料の吸着性能を引き出す研究として、リグノスルホン酸中のスルホ基に着目し、スルホ基に吸着すると期待されるストロンチウムイオン ( $\text{Sr}^{2+}$ ) の吸着性能がどの程度であるのかを検討した。

木質炭化物中の強い吸着性能を発現させるより複雑な化学構造を検出するために、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) を用い、得られたデータを多変量解析する事で検討した。さらに、実際の吸着挙動について検討する事で、木質炭化物が有する官能基はどのように金属イオン吸着性能を高めているのかを明らかにしようとした。一連の金属イオン吸着性能の評価は、用いた水溶液中に残存する金属イオンを誘導結合プラズマ質量分析計 (IPC-Mass) により定量する事で行った。

### 4. 研究成果

酸性官能基は 300 処理試料で著量残存していた事から、これらの官能基が木質炭化物の吸着性能に関わっていると予想される。そこで、 $\text{Cs}^+$  水溶液に含浸させた各木質炭化物試料の包埋切片を作成し、SEM-EDX 分析に供する事で、どのように官能基を示唆する酸素の分布と  $\text{Cs}^+$  の分布が対応しているかを検討した。その結果、吸着した  $\text{Cs}^+$  と、木質炭化物中の酸素の分布がマイクロスケールで一致している事を確認した。このとき 300 で炭化した試料では、元の木材では中間層であった領域で  $\text{Cs}^+$  が高濃度で吸着している様子が観察された。これは炭化により溶液と接触可能なフェノール性水酸基量が増大したからではないかと推定される。一方で、リグニンが最も多いと考えられているセルコーナーであった領域で、検出される酸素が多い一方で  $\text{Cs}^+$  が高濃度に吸着する様子は可視化されなかった。これは、セルコーナーではリグニンが多いために他の部位と比べ炭化が促進せず、溶液と接触可能な官能基があまり増大しなかったのではないかと解釈した。

官能基分布の可視化については、トリフルオロアセチル化による水酸基の誘導体化と、トリフルオロアセチル化が最も進行する条件をまず見出した。現時点では、脱水酢酸エチル中減圧下攪拌後に誘導体化試薬を添加し、ピリジン触媒下 60 1 時間の反応で、木粉及び木質炭化物が最も誘導体化される事を確認した。その後誘導体化した試料を用いて木質炭化物中の水酸基の分布について検討した。その結果、図 1 のようにミクロスケールでの水酸基分布の可視化に成功した。また 300 で調製した木質炭化物中のライン分析から推定される水酸基分布からは、元々中間層が多い部位で水酸基が豊富である事を確かめた。これらの結果から、Cs<sup>+</sup>などの金属イオンを吸着する性能は、中間層のフェノール性水酸基が担っているのではないかと推測された。

しかしながら、木質炭化物の Cs<sup>+</sup>の吸着性能を検討した研究成果では、図 2 に示した吸着等温線から読み取れるように、その性能は 500 > 300 > 700 の調製温度の順となった。これらの結果から、従来よりも低温で調製すると確かに官能基が豊富な状態の木質炭化物となるが、豊富な官能基がただ存在するだけでは必ずしも木質炭化物の吸着性能が向上するわけではない事が示唆された。

次に、木質炭化物の吸着性能の鍵となる化学的性状は何かを検討するため、光音響赤外分光法(IR-PA)を各木質炭化物試料に適用したところ、自由水酸基に関するバンドが 500 処理試料で顕著であった事が判明した。この事から、官能基は炭化により失われる反面、自由水酸基により金属イオンを取り込む性能が高まった事が示唆された。

以上の結果から、木質炭化物はフェノール性水酸基などの自由水酸基がまず水溶液中で積極的に金属イオンを引き付け、その後炭化により増大した吸着サイトに入りこんでいく様な機構が予想される。その一方でこれらの結果は、炭化中に強い吸着作用を持つ官能基構造が増大している事を示唆しているとも考えられた。これらの仮説を検証するため、特に後者については、より複雑な化学構造まで含めた官能基構造の探索が必要であると考えられた。

続いて本研究では、炭化中の木質試料の化学的変質を詳細に検討するため、TOF-SIMSを用いて検討した。その結果、炭化に伴い特徴的な高質量ピークが激減する傾向が見られ、また炭化により増大する質量ピークも見いだせなかった。そこで主成分分析を用いて炭化に関連する重要ピークの存在について解析したところ、500 で調製した木質炭化物からは、微量ながら特徴的な高質量ピークがある主成分で高く寄与するものを見出す事に成功した。これらの特徴的なピーク強度は極めて微弱である事から、金属イオンを強く吸着するような化学構造の量をより一層増大させるような試料調製の検討が必要であると考えられた。今後、特徴的であると確認された一連の高質量ピーク群がどのような化学構造に関連するのかを特定したい。

官能基に着目した吸着特性を利用した研究開発を推進させるため、酸性亜硫酸パルプ製造中の廃液から回収されるリグノスルホン酸の金属イオン吸着性能について検討した。その結果、Cs<sup>+</sup>についての吸着性能に特筆する点が無かった一方で、Sr<sup>2+</sup>は所定の濃度で 99%程度リグノスルホン酸に吸着される事が判明した。また、塩基性水溶液中での実験では、リグノスルホン酸がストロンチウムイオンを吸着した後沈殿するため、Sr<sup>2+</sup>の回収が容易であると考えられた。これら一連の検討からも、金属イオンを強く吸着しうる化学構造を木質炭化物中から探索する必要があると考えられる。

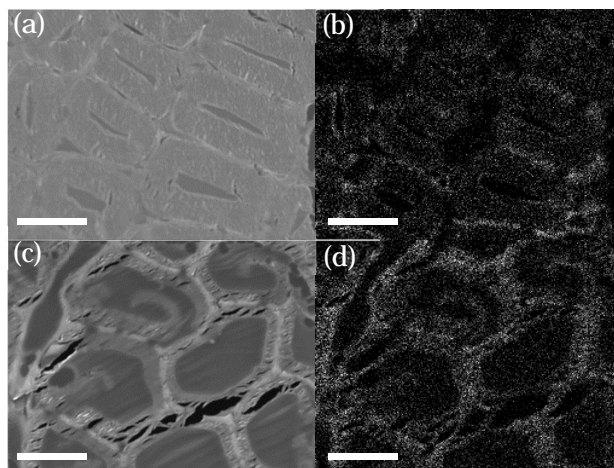


図 1、木材、誘導体化した木質炭化物準超薄切片の SEM 像 (a c) と元素マッピング (b d) 試料はスギ、誘導体化はトリフルオロアセチル化 (a):元の試料の SEM 像. (b): (a)のフッ素 (F) マッピング (c):炭化物の SEM 像 (d):(c)の F マッピング。スケールバー: 20 μm.

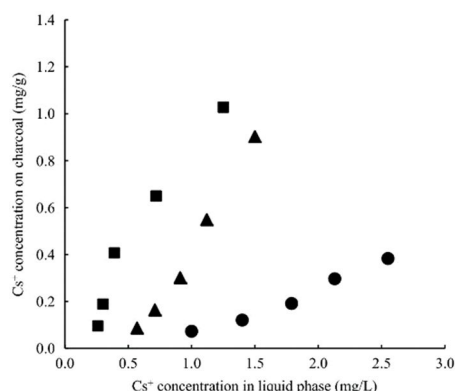


図 2、セシウム水溶液中のコナラ炭化物の吸着等温線  
 : 300 処理  
 : 500 処理  
 : 700 処理 全て窒素下で炭化した試料を使用。

引用文献 1. 山内繁他, (2013) 木質炭化学会誌, 10, 35-42. 2. S. Yamauchi, et al., (2014) *J. Wood Sci.*, 60, 473-479. 3. S. Yamauchi, et al., (2015) *J. Wood Sci.*, 61, 185-191. T. Yamagishi, et al., *International Symposium on Wood Science and Technology*. Tokyo, March, 2015.

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 4 件)

- Takayuki Yamagishi, Kaoru Nishikiori, Yasuji Kurimoto, Shigeru Yamauchi. Cesium-adsorption mechanisms of woody charcoal discussed on the basis of its functional groups and nanostructure. Journal of Wood Science, Vol 65, 2019, 26.1-9
- Shigeru Yamauchi, Takayuki Yamagishi, Kazuko Kirikoshi, Mitsuyoshi Yatagai. Factors governing cesium adsorption of charcoals in aqueous solution. Journal of Wood Science. 63, 2017, 183-191.
- Takayuki Yamagishi, Yasuji Kurimoto, Shigeru Yamauchi. A method for visualizing cesium ions adsorbed on wood charcoal using SEM-EDX. Wood Science and Technology. Vol 51, 2017, 413-429.
- Shigeru Yamauchi, Takayuki Yamagishi, Kazuko Kirikoshi, Mitsuyoshi Yatagai. Cesium adsorption from aqueous solutions onto Japanese oak charcoal III: effects of water-extraction treatment Journal of Wood Science. Vol62, 2016, 562-566

### 〔学会発表〕(計 7 件)

- 山ギシ崇之、山ギシ(錦織)香、栗本康司、山内 繁 木質炭化物中官能基とセシウムイオン吸着能 第 16 回木質炭化学会、2018
- 山ギシ崇之、山ギシ(錦織)香、山内繁 炭化温度と木質炭化物のセシウム吸着能 第 68 回日本木材学会、2018
- Takayuki Yamagishi1, Satoka Aoyagi TOF-SIMS analysis of Japanese cedar charcoals carbonized at different temperatures. The 8th International Symposium on Surface Science, 2017
- 山ギシ崇之、柳谷浩二、栗本康司、山内 繁 トリフルオロアセチル化したスギ及びその炭化物中の水酸基のミクロスケールでの可視化 第 67 回日本木材学会大会、2017
- 山内 繁、山ギシ崇之、桐越和子、谷田貝光克 市販木炭の水溶液系におけるセシウムイオン吸着特性 - 吸着能支配因子に関する考察 - 第 14 回 木質炭化学会研究発表会、2016
- 山内 繁、山ギシ崇之、桐越和子、谷田貝光克 水溶液系におけるセシウムイオンの木炭への吸着現象 (IV) - 吸着媒洗浄による溶液内 pH 変化の効果 - 第 66 回日本木材学会大会、2016
- 山ギシ崇之、桐越和子、山内 繁、谷田貝光克 水溶液系におけるセシウムイオンの木炭への吸着現象 (V) - 市販木炭のセシウム吸着能 - 第 66 回日本木材学会大会、2016

### 〔図書〕(計 0 件)

### 〔産業財産権〕

#### 出願状況 (計 1 件)

名称：ストロンチウム捕捉剤及びストロンチウム除去方法  
発明者：山岸崇之，横山茂輝，相見光  
権利者：公立大学法人秋田県立大学，日本製紙(株)  
種類：特許  
番号：特願 2017-008833  
出願年：2017 年 1 月 20 日  
国内外の別：国内

#### 取得状況 (計 1 件)

名称：ストロンチウム捕捉剤及びストロンチウム除去方法  
発明者：山岸崇之，横山茂輝，相見光  
権利者：公立大学法人秋田県立大学，日本製紙(株)  
種類：特許  
番号：特開 2018-114483  
取得年：2018 年 7 月 26 日  
国内外の別：国内

### 〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。