

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05714

研究課題名（和文）逆モーゼ効果を利用した鉄担持木炭による有害常磁性金属イオン吸着除去法の開発

研究課題名（英文）Process for adsorbing and removing harmful paramagnetic metal ions using iron-loaded charcoal based on reverse Moses effect

研究代表者

山内 繁 (Yamauchi, Shigeru)

秋田県立大学・木材高度加工研究所・教授

研究者番号：30279509

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：鉄を担持させることにより、金属イオンに対する吸着能を通常の木炭より有意に高くすることが可能であることを実験的に証明することができた。また、金属イオンの吸着実験から、吸着のメカニズムは炭化温度によって大きく変化し、800℃で炭化した鉄担持木炭では表面電位が、水溶液中金属イオン吸着の支配因子であることを提案できた。

さらに、鉄、コバルト及びニッケルを担持させた木炭を種々の炭化温度で合成し、ラマン分光法とXRD法を用いて分析した。その結果、特にG'バンドシフトから、鉄族金属担持木炭における低温でのグラファイト様構造とその生成機構に関し、有用な情報を提示することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

木炭を機能的金属イオン吸着剤として実用化することに関し、次のステップへ移行するために必要な基礎データを収集することができた。特に、金属イオンの価数（電荷）による選択的吸着が可能であることを示すことに成功した。特に、スギを原料として機能性金属イオン吸着剤創生の可能性を示したことで、スギ間伐材の新たな活用法に道筋を付けたと考えている。

また、鉄担持木炭中でのグラファイト様構造とその生成メカニズムに関するラマン分光及びXRDデータを蓄積することができた。このことは、新規で実用性のある低温での結晶化炭素（グラファイト）製造法へつなげるものと確信している。

研究成果の概要（英文）： We experimentally revealed that an adsorption ability of charcoal for cesium and transition metal ions can be promoted by adding iron to material wood. It is suggested that the factor governing the adsorption ability for metal ions in aqueous solution is significantly dependent on the carbonization temperature. We expected that the surface potential of charcoal substantially determines the adsorption ability of iron-loaded charcoal synthesized at 800℃.

Iron-group metal (IGM)-loaded charcoal samples were synthesized at various temperatures and characterized using Raman techniques and XRD method. Thus, we presented the information on the molecular structures of carbon in the IGM-loaded charcoal and the formation mechanism of the structures at relatively low temperature.

研究分野：木質炭化物

キーワード：逆モーゼ効果 金属担持木炭 遷移金属イオン 吸着 グラファイト様構造 ラマン分光法 メスバウアー分光法 炭素素材

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災にともなう東電福島第一原発事故で、改めて迅速な放射性汚染物質の除去が課題となった。除染法として注目されたのが、吸着剤を用いた放射性物質の除去である。中心的な問題となった放射性セシウムの吸着剤として、研究対象となったのは主としてゼオライトなどの無機系物質であり、短期間に数多くの研究が発表され、実用化も進んだ。一方、申請者らは木質炭化物の吸着能に着目し、震災直後からセシウム吸着の研究を続け、木質炭化物のセシウム吸着能及び吸着メカニズムに関して重要な知見を得、論文として発表してきていた。一連の研究では、木質炭化物は、セシウムイオンをはじめ多くの金属イオンに対し、かなりの吸着能を有することを明らかにし、吸着メカニズムにも言及して、基礎科学として大きな成果を示すことができた。一方で、ゼオライト等の無機物質系吸着剤に比べると、木質炭化物の吸着力は限定的で、木炭だけで高性能金属イオン吸着剤を創成するのは難しいことも予想された。

吸着剤としての開発とは別に、木質バイオマス炭化物の研究分野では、金属を担持させた木炭の研究が盛んになっており、3d-ブロック遷移金属、とりわけ鉄が注目されている。鉄担持木炭には、メソ孔が多く同時に磁性を有するという特徴があるが、申請者らは申請時には、磁性を誘引する鉄化学種の割合が炭化条件によってどのように変化するかを把握していた。したがって、この磁性(強磁性)を利用して木炭中铁化学種を磁化すれば、有害な常磁性金属イオン、例えばクロムイオンなどを選択的に除去できる高機能吸着剤を創り出す可能性があった。つまり、単独では無機物質系吸着剤に劣る木質炭化物の金属イオン吸着能を、強磁性鉄化学種の磁力と組み合わせることで、ゼオライトなどに匹敵する吸着能を持たせ、画期的な炭化物系吸着剤を創成しよう考えたのである。

金属塩、特に鉄塩を共存させた木質バイオマスの炭化に関する研究は、国際的にも盛んになっているが、着眼点はほぼ炭素に限定されており、鉄担持木炭を磁性体として利用しようとする研究は、申請時にはまだなかった。したがって、申請課題はこの点に関し完全に優先性を持っていたため、鉄担持木質炭化物が金属イオンに対して通常の木炭より高い吸着能を持つことを示せば、新規で実用的な金属イオン吸着剤の創出が期待された。また、炭化過程における鉄の化学的变化と炭素結晶化のメカニズムを解明することにより、基礎科学研究としての価値も高まると考えた。

2. 研究の目的

本研究では鉄担持木炭を用いて、通常の木炭よりセシウムイオンや遷移金属イオンに対し、優れた吸着能を示す吸着剤を創出することを第一段階の目的とした。さらにそれを発展させ、常磁性金属イオン、特に有害物質と見なされている Cr^{3+} や Mn^{2+} などを、選択的に捕捉する木炭を創り出すことが、吸着剤開発に関する最終目的である。具体的には、鉄担持木炭に含まれる強磁性鉄化学種に着磁して、磁石化させた鉄担持木炭ベースに、選択性に優れた金属イオン吸着剤を創出することである。他方、このような吸着剤が実用化されれば、林地残材に代表される低質木材に、かなり高い付加価値を付与することが可能となり、森林資源の高度利用に寄与することが期待される。予備的な実験からは、750 以上で炭化した場合、鉄担持木炭の磁性は樹種にはほとんど依存しないと推定されたため、スギ間伐材有効利用が十分に期待できる。このスギ間伐材有効利用が第2の目的である。

さらに、本研究で吸着剤として着目している鉄担持木炭では、700 付近から炭素の結晶化が起こるため、材料分野では炭素材料として注目されている。したがって、炭化条件にともなう鉄の化学状態及び炭素構造の変化を調べ、廉価な鉄担持木炭の製造につなげることが第3の目的であり、これは炭素結晶化機構の解明につながるため、基礎科学的な面でも炭素材料の研究に貢献することが期待された。

3. 研究の方法

まず、強磁性鉄化学種の生成比が高くなる炭化条件をさがすため、炭化条件と木質炭化物

中鉄化学種の間係を調べることから研究を開始した。鉄塩の初濃度、炭化温度と保持時間、昇温速度及び冷却速度、木質バイオマスの種類(樹種)など変えて、多種類の鉄担持木炭試料を合成した。各木炭試料をメスbauer分光法とXRD法を用いて、含まれる鉄化学種を同定し、その比率を確定した。一方、鉄担持木炭に含まれる結晶化炭素については、ラマンスペクトル中のGバンドを指標として、その生成を確認した。これにより、鉄化学種と炭素結晶化に関し高い再現性を有する炭化法を確立することができた。

次に合成した鉄担持木炭の中からいくつかを選択し、それを吸着媒としてセシウムイオン及び3d-ブロック遷移金属イオンの水溶液中における吸着実験を行なった。3d-ブロック遷移金属イオンに関しては、木炭中鉄化学種を磁化(着磁)したことによる効果を評価するため、電磁石による着磁後の鉄担持木炭を吸着媒とした実験も行なった。

さらに、鉄担持木炭中結晶化炭素の分子構造及び生成機構を検討するために、コバルトとニッケルを担持させた木炭についても、ラマンスペクトル及びXRDパターンの測定を行い、結晶化炭化温度と炭素の分子構造について検討した。

4. 研究成果

研究成果については、以下の3項に分けて記述する。

- (1) 鉄担持木炭によるセシウムイオン吸着
- (2) 鉄担持木炭による3d-ブロック金属イオンの吸着
- (3) 鉄族元素担持木炭における結晶化炭素の構造

(1) 鉄担持木炭によるセシウムイオン吸着

鉄担持木炭を吸着媒とし、塩化セシウム水溶液(Cs^{+} : 2.5×10^{-4} mol/L)について行なったセシウムイオン吸着実験の等温吸着線を作成した。いずれの木炭試料も昇温速度は10 /分、炭化温度で60分間保持した後、急冷(~50 /分)した。なお、すべての炭化操作は、窒素気流中で行なった。

吸着実験で得られた等温吸着線を検討した結果をまとめるとa~dのようになる。

- a. 800 で炭化した鉄担持木炭を除き、おなじ炭化条件ならコナラを原料とした木炭の方が、スギ木炭より高いセシウム吸着能を示した。すべての木炭試料の中で、600 で炭化した鉄を担持しない木炭の吸着能が最も高かった。
- b. 鉄を担持するか否かに関わらず、コナラ木炭では炭化温度が600 から800 に上昇するとセシウム吸着能は低下した。
- c. 鉄の担持は、コナラ木炭のセシウム吸着能に関し、600 炭化では負の効果を与えるが、800 炭化では有意の変化を及ぼさなかった。
- d. 800 炭化の鉄担持スギ木炭は、600 炭化のスギ木炭及び鉄を担持しない800 炭化のスギ木炭より有意に高いセシウム吸着能を示した。

上記の実験から、600 炭化のコナラ木炭には及ばないが、800 炭化では、鉄の担持がスギ木炭のセシウム吸着能をかなり上昇させることがわかった。これにより、鉄を担持することが、セシウム吸着剤としてのスギ炭化物実用化につながると示唆できた。

(2) 鉄担持木炭による3d-ブロック金属イオン(Cr^{3+} (3), Ni^{2+} (2), Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (0))の吸着

3d-ブロック遷移金属イオン水溶液(M^{n+} : 2.5×10^{-5} mol/L 及び 5×10^{-3} mol/L)について、鉄担持木炭を吸着媒に用いて行なった吸着実験の結果を、Freundlichプロットを用いて検討した。金属イオンの右側に付した括弧内の数字は不対電子の個数を示す。いずれの木炭試料も昇温速度は10 /分、炭化温度で60分間保持した後、急冷(~50 /分)した。なお、すべての炭化操作は、窒素気流中で行なった。

吸着実験で得られた Freundlich プロットから引き出された結果の要点は、(i)~(iii)のようになる。

- (i) 鉄は、800 炭化では粒径数十 nm 程度の Fe^0 化学種(α -Fe, γ -Fe, Fe_3C)として、600 炭化では粒径数 nm 以下の Fe^{3+} 化学種(恐らく Fe_2O_3)として木炭中に分散している。

- (ii) 800 炭化木炭では鉄担持により、すべての低濃度金属溶液で有意に金属イオンの吸着量が増大した。600 木炭についても低濃度金属溶液では金属イオン吸着量が増大する傾向が見られた。
- (iii) 一方、高濃度金属溶液では、 Cr^{3+} と Ni^{2+} について 800 炭化木炭で鉄担持による吸着量増加が有意に認められた。ただし、磁化（着磁）による効果は認められなかった。また Cu^{2+} と Zn^{2+} では、800 炭化木炭の金属吸着量が 600 炭化木炭より大きい傾向が認められた。

したがって、(i) ~ (iii)の結果から金属イオンの吸着にはイオンのスピン数(対電子の数)よりも、価数(電荷数)の影響が大きいことを示していることが分かった。つまり、木炭の表面電位が金属イオン吸着能の支配因子の1つであることが、支持されたことになる。鉄担持木炭の表面電位に影響を及ぼす因子は、水溶液の pH、木炭中炭素及び鉄の化学状態等であるため、吸着剤として用いるためには、これらの条件設定が重要になると考えられる。また、遷移金属イオンのスピン数によって選択的吸着を行なうためには、金属鉄($\alpha\text{-Fe}$)より強力な磁力を付与可能な物質を木炭中に分散させる必要があることも明らかになった。

(3) 鉄族元素担持木炭における結晶化炭素の構造

ラマン分光及び XRD 法を用いて、650 から 850 で合成した鉄族元素担持木炭を分析し、炭素の結晶化が始まる温度に金属元素が及ぼす影響の違いなどを検討した。さらに、結晶化炭素の層構造に関する考察も行った。

鉄族元素担持木炭の合成: 各金属 (M: Fe, Co, Ni) の硝酸塩水溶液を含浸させたスギ辺材木粉 (1 ~ 2 mm) を原料として木炭を合成した。金属イオン (M^{3+} または M^{2+}) が全乾スギ木粉重量に対し、モル比で 0.54 mmol/g になるように、 9.0×10^{-2} mol/L の各金属硝酸塩水溶液を加え、減圧含浸により木粉中に浸透させた。減圧乾燥、風乾を経て、さらに 50 で真空乾燥した木粉をステンレス製容器に入れ、縦型電気炉を用いて窒素気流中で炭化を行った。昇温速度は 10 /分、炭化温度での保持時間は 60 分に設定した。炭化後、すぐにステンレス容器を電気炉から取り出し、常温の空気を送風して急冷 (~ 50) した。

ラマン測定: ラマンスペクトルは、Renishaw 社製顕微ラマン分光装置 (inVia Raman Microscope) によって測定した。励起光源には固体半導体レーザー (励起波長: 532 nm、表面出力: 0.75 ~ 1.5 mW、試料表面レーザースポット: ~ 2 μm) を用い、波数分解能、露光時間は各々 ~ 3 cm^{-1} 、50 秒に設定した。各木炭試料は、メノウ乳鉢で軽く粉砕し、測定に供した。試料ごとに、任意に選んだ異なる 30 以上のポイントについて測定を行なった。

XRD 測定: 木炭試料の XRD 測定は、十分に粉砕した木炭粉をガラス製試料ホルダーに充填し、島津製作所製 X 線回折装置 (Shimadzu XRD-7000) を用いて、走査速度 2°/分 で $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ の範囲について行なった。X 線管球には Cu-K α を使用し、40 kV, 30 mA の条件で X 線を発生させた。

炭化温度による各鉄族元素担持木炭の G'バンド波数及び XRD パターンなどの変化をまとめた結果を表 1 に示した。表 1 の結果から、鉄族元素担持木炭でグラファイト様構造が形成されはじめる炭化温度は、Fe-担持木炭 < Co-担持木炭 < Ni-担持木炭の順に高くなることが示された。また、グラファイト様構造の層数は Fe-担持木炭 < Co-担持木炭 < Ni-担持木炭の順に制御しやすくなることが予想された。このことは、低コスト (低温) で結晶化炭素を得るには鉄が最適の触媒であり、層数など分子構造を制御した機能的炭素素材製造の触媒にはニッケルが有用であることを示唆するものである。

表 1 鉄族元素担持木炭のラマンスペクトル及び XRD データのまとめ

鉄族元素担持木炭		Fe-担持木炭					Co-担持木炭					Ni-担持木炭				
炭化温度 ()		650	700	750	800	850	650	700	750	800	850	650	700	750	800	850
ラマン	低波数 G'バンド (~2675 cm ⁻¹ 以下)	○	○	○	×	×	×	○	○	×	×	×	×	○	○	×
	G'バンド (2700-2690 cm ⁻¹)	×	○	○	○	○	×	×	×	○	○	×	×	×	○	○
XRD	高波数グラファイト (002)面	×	○	○	○	○	×	×	×	○	○	×	×	×	○	○
	Metallic Fe, Co, or Ni	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	金属炭化物	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	×	×	×	×	○

○ : 検出可、 × : 検出不可

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 T. Yamagishi, Y. Sakai, T. Takayama and S. Yamauchi	4. 巻 57
2. 論文標題 Characterization of iron-loaded charcoal using infrared-photoacoustic spectroscopy: Factors governing graphitization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Wood Sci. and Tech.	6. 最初と最後の頁 229-252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00226-022-01436-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Yamagishi, S. Shibutani and S. Yamauchi	4. 巻 69
2. 論文標題 An investigation into carbon structures in iron-loaded charcoal based on the Raman shift and line-shape of the G'-band	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Wood Sci.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1186/s10086-023-02081-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Yamagishi, S. Yamauchi, H. Suzuki, T. Takayama, Y. Sakai	4. 巻 68
2. 論文標題 Moessbauer and Raman Characterization of Iron-Loaded Woody Charcoal: Effects of Fe ³⁺ -Dispersion in Wood on Reduction of Fe ³⁺ and Graphitization in Carbonization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Wood Sci.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1186/s10086-022-02014-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Yamagishi, S. Shibutani, H. Suzuki, S. Yamauchi	4. 巻 58
2. 論文標題 Cesium adsorption ability of charcoal made from Japanese cedar wood: Effect of Fe ³⁺ -addition to starting material	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Wood Sci. and Tech.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00226-024-01530-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Yamagishi, S. Shibutani, H. Suzuki, S. Yamauchi	4. 巻 58
2. 論文標題 Raman characterization of layer of graphene-like structures in 3d-transition metal-loaded charcoal by comparing with X-ray diffraction data	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Wood Sci. and Tech	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山ギン崇之、澁谷 栄、鈴木 瑛、山内繁
2. 発表標題 鉄担持木炭による水溶液中でのd-ブロック金属イオンの吸着II
3. 学会等名 第74回日本木材学会大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 山内 繁、澁谷 栄、鈴木 瑛、山ギン崇之
2. 発表標題 木質炭化物生成過程でのグラファイト様構造生成への3d遷移金属の寄与
3. 学会等名 第21回木質炭化学会研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山ギン崇之、澁谷 栄、山内繁
2. 発表標題 鉄担持木炭による水溶液中でのd-ブロック金属イオンの吸着
3. 学会等名 第73回日本木材学会大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山ギシ崇之、澁谷 栄、鈴木 暎、山内 繁
2. 発表標題 光音響赤外分光法で視た鉄含浸木粉の熱分解：熱分解と炭素結晶化の相関
3. 学会等名 第19回木質炭化学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山ギシ;崇之、高山 努、酒井陽一、澁谷 栄、山内 繁
2. 発表標題 鉄化合物の特性を活かした鉄担持木炭実用化の可能性
3. 学会等名 第38回日本木材加工技術協会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山ギシ崇之、澁谷 栄、鈴木 暎、山内繁
2. 発表標題 磁化鉄担持木炭による常磁性金属イオンの吸着 : 水溶液中でのCr3+吸着
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山ギシ崇之、澁谷 栄、山内繁
2. 発表標題 鉄含浸木粉炭化における木材熱分解、鉄酸化還元及び炭素結晶化の関係
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	渋谷 栄 (Shibutani Sakae) (50404851)	秋田県立大学・木材高度加工研究所・准教授 (21401)	
研究 分担者	栗本 康司 (Kurimoto Yasuji) (60279510)	秋田県立大学・木材高度加工研究所・教授 (21401)	
研究 分担者	山ギシ 崇之 (Yamagishi Takayuki) (60723830)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・技術職員 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------