

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：82105

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24658162

研究課題名(和文)アミン銅処理した木材中に存在する“銅”のナノスケール解析

研究課題名(英文)Nano-scale analysis of copper in wood cell walls treated with amine-copper solution

研究代表者

松永 浩史(MATSUNAGA, HIROSHI)

独立行政法人森林総合研究所・木材改質研究領域・主任研究員

研究者番号：80391184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：木材細胞壁内における保存剤の分布と性状は、保存効力の善し悪しを決定づける重要な因子となるが、木材細胞壁における保存剤(特に銅)の挙動は詳細に解明されていない状況にある。本研究では、ナノスケール解析が可能な超高分解能電子顕微鏡技術を導入して、木材細胞壁内に取り込まれた“銅”の直接可視化を行うと共に、可視化する際に克服すべき技術課題の洗い出しを行った。その結果、分析電子顕微鏡の最新鋭の収差補正機能を駆使し、さらに木材細胞壁の観察・分析に適するような条件を編み出したことによって、銅の挙動をナノスケールで捉えることが可能となった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to examine the nanodistribution of copper in cell walls of tracheid treated with amine copper preservative. FIB (Focused Ion Beam) micro processing was used to make ultra-thin sections amine copper treated woods for electron microscopy. The sections were determined by state-of-the-art HR (High Resolution)-TEM (Transmission Electron Microscope) and HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark-Field - Scanning Transmission Electron Microscope) - EDX (Energy Dispersive X-ray detector). The results show that FIB sectioning in combination with HR-TEM and HAADF-STEM-EDX is a powerful tool for observing the nanodistribution of copper in wood cell walls.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：林学・林産工学・木質工学

キーワード：木材保存 固着性 溶脱 超高分解能電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

公共建築物の木造化が推進されるなか、耐久性付与技術のさらなる向上が求められている。一般に住宅用建築材や土木用木材などでは、腐朽などに対する耐久性を確保するため、銅系水溶性保存剤を含浸させる保存処理が行われている。

銅系水溶性保存剤のうち、イオン性のアミン銅薬液は、90年代以降、我が国を始め世界中の保存処理木材の多くに使用されている。このアミン銅は、木材中で酸性基と反応し、水に不溶性の「アミン銅 木材複合体」を形成して安定的に固着することで、長期の耐腐朽性能を発現すると理解されている。

しかし、一部のアミン銅が、屋外で雨水等に曝されると溶脱する現象が知られており、環境汚染や接合部の金属腐食、さらには処理材そのものの性能低下が懸念されている。そのため、適正な溶脱防止策を講じることが喫緊の課題であるが、そもそも木材細胞壁中におけるアミン銅の挙動が詳細に解明されていないため、具体的な溶脱防止策を提案出来ていない。

2. 研究の目的

木材細胞壁内における保存剤（特に銅）の分布と性状は、保存効力の善し悪しを決定づける重要な因子となる。

そこで本研究では、これまで不明点が多かった保存処理材中の薬剤固着や薬剤溶脱の挙動を詳細に解明するための分析技術の確立を試みた。

すなわち、主要な保存剤の一つであるアミン銅で処理された木材を対象に、ナノスケール解析が可能な超高分解能電子顕微鏡技術を導入して、木材細胞壁内に取り込まれた“銅”の直接可視化を行うと共に、可視化する際に克服すべき技術課題の洗い出しを行った。

3. 研究の方法

(1) アミン銅処理材の作製

サザンパインの辺材部から、(20(R) × 20(T) × 10(L)mm)の二方柱の試験片を切り出し、所定の濃度に調整したアミン銅水溶液を減圧・加圧注入した。

注入処理した試験片を直ちにパラフィルムに包み、暗所で1週間放置して養生した。養生後、パラフィルムを取り除いた試験片を気乾状態まで自然乾燥したあと、のみで4分割した。分割されたそれぞれの小試験片の放射断面をスライディングマイクロームでおよそ1.0mm削りながら面出しして、次項で述べる集束イオンビームを用いたマイクロ加工(FIB: Focused Ion Beam)に供した。

(2) ナノスケール解析用電子顕微鏡分析試料の作製

超高分解能電子顕微鏡でナノスケール解

析を行うには、分析試料作製時に生じるアーティファクトがなるべく起きないように10nm厚程度にまで極薄膜化する必要がある。

これまでの木材分野における電子顕微鏡解析では、試料を樹脂包埋しウルトラマイクロームを用いて薄切していたため、最薄100nm程度の切片厚が限界だった。また包埋処理に伴う有機溶媒操作によってアミン銅が移動・溶解されることも指摘されており、これらの技術的問題がナノスケール解析の研究進展を阻む要因となっていた。

そこで本研究では、結晶材料や電子デバイス等の分野で実績が積み重ねられてきた、ガリウム集束イオンビームによる極薄膜化技法(FIB)を用いた。

すなわち、集束イオンビーム加工観察装置の鏡筒内で、集束イオンビーム(FIB)を用い、アミン銅処理材の早材仮道管の細胞壁から極めて薄い(～10nm)横断面の超薄切片を作製した。最初に薄切化の対象部位(仮道管)にプラチナ(Pt)、カーボン(C)、およびタンゲステン(W)を堆積させて強度保護膜を形成させ、そのうち40keVのガリウム集束イオンビームで約20 × 60 × 70 μmサイズの微小立方体を削り出した。

立方体はマイクロマニピュレーターによって摘出し、電顕用支持台に固定した。支持台を含むサンプルは、さらにガリウム集束イオンビームで壁厚(横断面)が～50nmになるまで薄切した。最後に、加速電圧300～800eVでアルゴンイオンミリングを用いて仕上げ加工をおこない、最薄10nmの超薄切片を作製し、各種超高分解能電子顕微鏡を用いた観察・分析に供した。

(3) 解析装置と分析条件

加速電圧200kVの下、高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)および球面収差補正付き走査透過電子顕微鏡(Cs-corrected HAADF-STEM)等を用いてナノスケール解析を実施した。観察モードは、組成コントラストの情報も併せて取得することを念頭に、高角度散乱暗視野像(HAADF: High-Angle Annular Dark-Field)を中心に行った。

また必要に応じて、高感度SDD型X線検出器(EDX)を用いて元素組成分析も併せて行った。

4. 研究成果

アミン銅処理された木材細胞壁(早材仮道管)を対象に、走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)を用いてナノスケールで可視化したところ、細胞間層を中心に球状のナノ粒子(径5～20nm)がおびただしく存在していることが分かった(図1)。EDSによる元素組成分析の結果からこれらナノ粒子の主成分は銅と確認された。

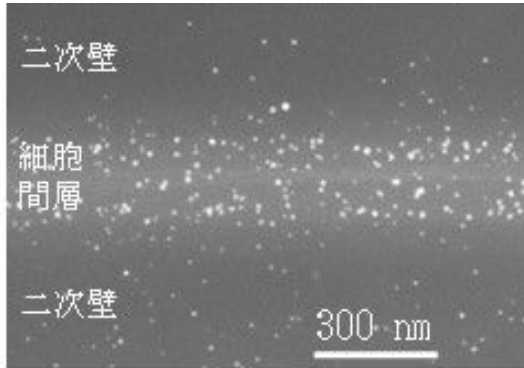


図1 走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) を用いて早材仮道管の木口面をナノスケールで可視化解析した結果の一例。高角度散乱暗視野像 (HAADF 像)。HAADF 像では、原子番号の 2 乗に比例したコントラスト (Z コントラスト) を得ることが出来るため、マトリックスの木材を構成する元素 (C,H,O) よりも遥かに原子番号の高い元素がナノ粒子として存在していることがわかる。

次に、高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) を用いて、これらナノ粒子の性状を解析したところ、ナノ粒子内に格子像が確認され、結晶性を有することが判明した。そこで、これら格子像を FFT (高速フーリエ変換) 処理し、化学構造の同定を試みた結果、金属銅 (0 価) であることが分かった (図 2)。以上のことから、一部のアミン銅 (2 価) は木材細胞壁内で還元され、0 価の金属銅ナノ粒子が生成する可能性が示唆された。

続いて、単原子観察が可能な分解能を有する球面収差補正付き走査透過電子顕微鏡 (Cs-corrected HAADF-STEM) を用いてナノスケールで可視化解析をおこなったところ、前述の銅ナノ粒子の近傍に、目的物質であるアミン銅由来の銅原子に加え、薄膜化の過程で導入された強度保護膜由来のタングステン原子も含まれていることが併せて判明した。そのため、薄膜試料保護のために導入した金属原子 (タングステン) の影響 (汚染) を原子レベルで防ぎ、清浄な薄膜を作製する技術確立が課題として残された。

以上の結果をまとめると、細胞壁内における銅の化学構造をナノスケールで直接可視化して性状 (単原子 or クラスター等) を明らかにするには、以下の 3 つの克服すべき技術課題が存在することを見出した。すなわち、

細胞壁を解析プローブである電子線や X 線が十分に透過し得る 10nm 厚程度まで薄膜化する技術、薄膜化の過程で起こる試料のダメージや汚染を原子レベルで防ぐ技術、原子分解能を有しつつ木材組織にダメージを与えにくい観察・分析技術、の 3 つである。このうち、の薄膜化技術については、アミン銅処理した仮道管細胞壁を、FIB (集束さ

せたイオンビームを試料に当てて削り取る技法) 等を用いることにより、無包埋のまま 10nm 厚の極薄膜化することを可能とした。またの観察技術については、の項で成功した薄膜切片を用い、分析電子顕微鏡の最新鋭の収差補正機能を駆使し、さらに木材細胞壁の観察・分析に適するような条件を編み出したことによって、銅の挙動をナノスケールで捉えることも可能とした。一方、の原子レベルで清浄な薄膜分析試料を作製する技術については、課題として残されている。

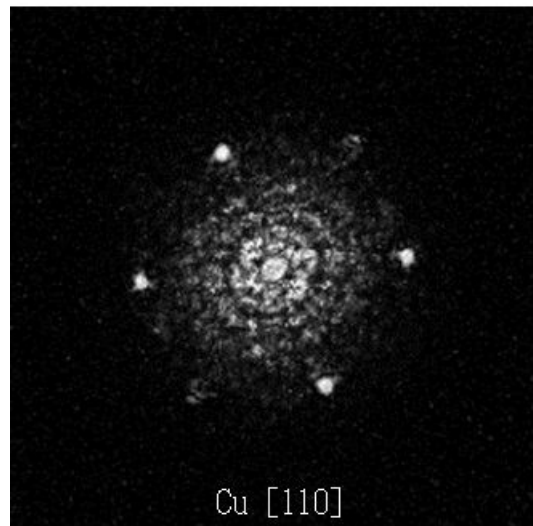
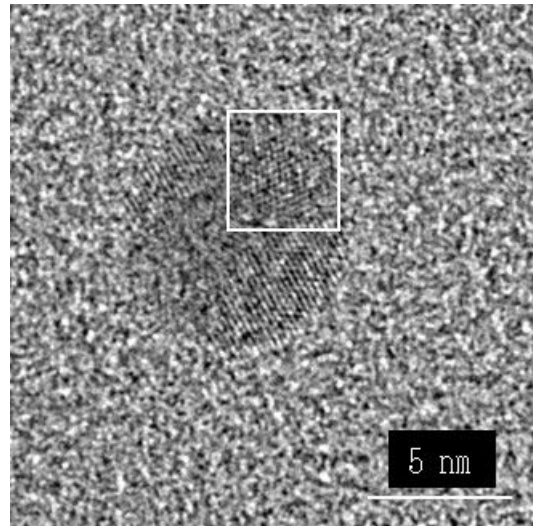


図2 高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM: High-Resolution Transmission Electron Microscope) を用いた格子像解析結果の一例。下図は白四角を FFT 変換したもの。

5. 主な発表論文等
なし

6. 研究組織
(1) 研究代表者
松永 浩史 (MATSUNAGA HIROSHI)

独立行政法人森林総合研究所・木材改質研究
領域・主任研究員
研究者番号：80391184

(2)研究分担者

波多 聡 (HATA SATOSHI)
九州大学・総合理工学研究科・准教授
研究者番号：60264107