

木質熱処理物の金属錯体形成 (第1報) — アルカリ金属イオンの存在および処理温度, pHが錯体形成に及ぼす影響 —

本間 千晶, 畑 俊充*¹

Immobilization of metallic ions on heat-treated wood from aqueous solution -Influences of alkali metal ions, temperature and pH-

Sensho HONMA, Toshimitsu HATA*¹

Keywords: 木材, 熱処理物, 吸着材, セシウム, アルカリ金属

1. はじめに

再生可能エネルギーの利用, 化石資源由来材料から植物資源由来材料への転換に向け, 木質バイオマスの機能化技術の開発が急務となっている。これまで, 木質バイオマス由来の環境浄化資材開発^{1,2)}の一環として, 木質熱処理物とセシウム(Cs), ストロニウム(Sr)との錯体形成, 錯体中の元素分布等について報告し³⁾, 木質熱処理物が有するCsおよびSrの吸着挙動等に関する基礎的な性質を明らかにしてきた。

これらの性質を有した環境資材の想定される使用状況として, 海水中など複数のイオン存在下が考えられることから, CsやSrと類似の性質を有するアルカリ金属やアルカリ土類金属が, 木質熱処理物とCs, Srとの錯体形成に影響を及ぼす可能性がある。また, 得られた錯体試料は帯電しやすい性質を持ち, 電子顕微鏡等による分析において支障が生じるなど, 資材開発に係る評価や分析の妨げとなっている。

そこで本研究では, 錯体形成に及ぼすアルカリ金属等の共存イオンおよび温度, pHの影響および走査型電子顕微鏡(SEM)観察時に, 木質熱処理物・金属錯体を導電性付与剤に浸せきさせて, 帯電を抑制するための検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 木質熱処理物の調製

原料としてトドマツ材 (*Abies sachalinensis*, 北海道産) 木粉(16~32 mesh)を用いた。磁性容器に試料5gを入れ, これを空気雰囲気下, 300°Cで熱処理し, 木質熱処理物を得た。熱処理装置として, 循環式オープンを用いた。

2.2 金属錯体の調製

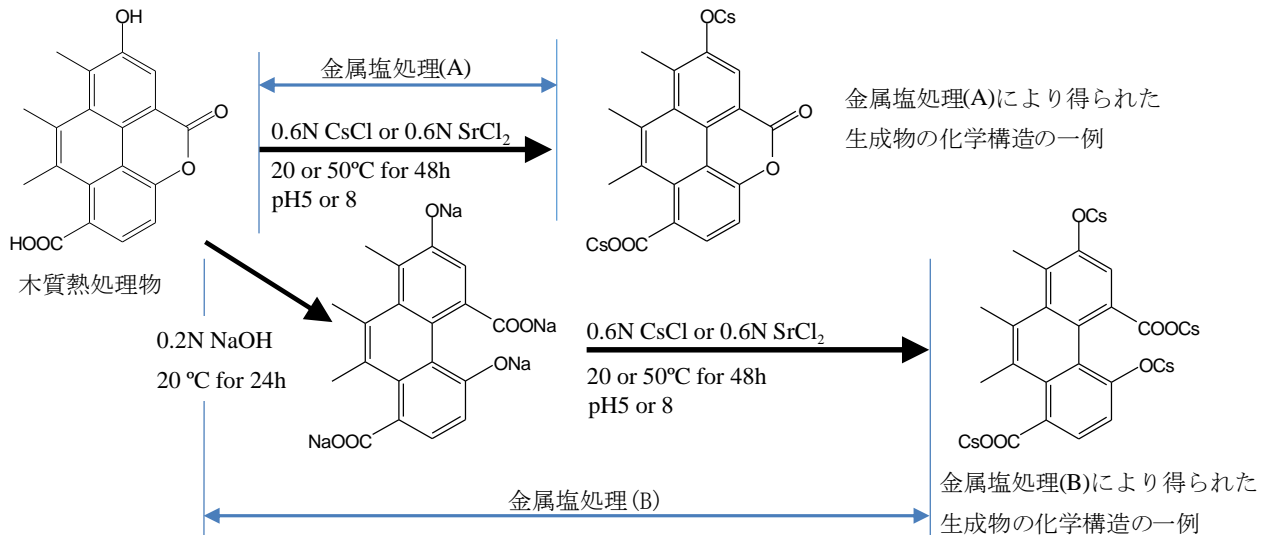
塩化セシウム(CsCl), 塩化ストロニウム($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 塩化ナトリウム(NaCl)を用い, 次の方法で金属錯体を調製した (第1図)。

金属塩処理(A): 木質熱処理物を0.6N CsCl, 0.6N NaCl混合溶液, または0.6N $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.6N NaCl混合溶液に48時間浸せき後, ろ別, 水洗, 乾燥した。対照としてNaClを含まない0.6N CsCl溶液, 0.6N $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用い, 20°Cもしくは50°Cにて48時間浸せき後, ろ別, 水洗, 乾燥した。

金属塩処理(B): アルカリ処理に伴う化学構造変化と, その金属錯体生成への影響を確認するため, 前処理として, 木質熱処理物を0.2N NaOH水溶液に24時間浸せきし, ろ別, 水洗, 乾燥を行い, Na錯体を調製した。その後, 金属塩処理(A)を行った。

pHの影響の検討: リン酸緩衝液 (KH_2PO_4 および K_2HPO_4) を用いて, pHをおよそ8となるように0.6N CsCl水溶液を調製し, 金属塩処理(A)および(B)を行った。対照として, KH_2PO_4 および K_2HPO_4 を用いず金属塩処理(A)および(B)を行った。

調製した金属錯体の一部は乾燥後SEM観察に供



第1図 木質熱処理物の金属塩処理方法

試し、一部は湿式分解した後、金属含有量の定量に供試した。

2.3 機器分析

木質熱処理物およびその金属錯体の特性を以下の機器を用いて分析した。

試料中の金属含有量を原子吸光法により定量した。原子吸光光度計として、日立製作所（株）Z-2310を使用した。

木質熱処理物の微細構造の観察およびCsおよびSrの分布の解析を、SEM-EDX（日本電子（株）製走査型電子顕微鏡JSM-5310（EDAXエネルギー分散X線分析装置付））を使用し行った。SEM観察時の帯電抑制を、金蒸着処理、エタノールで希釈した導電性付与剤への浸せき処理により試みた。導電性付与剤として、1-Buthyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane) sulfonylamide (BMI TFSI)を使用した⁴⁾。導電性付与剤のエタノール溶液中に、木質熱処理物を浸せき、風乾し、SEM観察用試料とした。SEM観察時の加速電圧は15kVとした。

3. 試験結果

木質熱処理物に対し、金属塩処理(A)および(B)（第1図）を行い、金属錯体を調製、木質熱処理物、金属錯体中のCs、Sr含有量を原子吸光法により定量し、それぞれ対照と比較した。

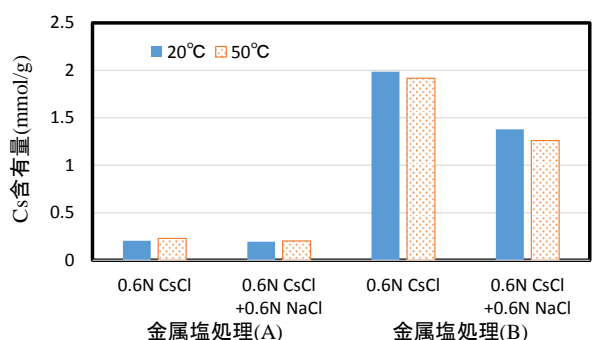
錯体形成に及ぼす温度条件の影響として、金属塩

処理時の温度を20°C、50°Cとした場合のCs、Sr吸着能を比較した。その結果以下の内容が明らかとなった。

処理温度に基づく明確な相違は、金属塩処理(A)、(B)とも観察されなかった。NaCl添加によっても同様であった（第2、3図）。

弱アルカリ条件(pH 8)およびカリウム、リン酸イオンの存在が、Cs錯体形成に及ぼす影響を検討した。その結果、金属塩処理(A)では、対照と比べ、Cs吸着量が大きく増大した（第4図）。3.5%NaClを加えた条件下でも同様であった。一方、金属塩処理(B)では、1～2割程度吸着量が低下した。

金属塩処理(A)、(B)の相違は、アルカリ処理による木質熱処理物中のラクトン環の開裂と、それに伴う酸性官能基量の増大、金属錯体形成に及ぼす影響



第2図 金属塩処理温度がCs錯体形成に及ぼす影響

謝 辞

本研究は、平成26年度京大生生存圏研究所木質材料実験棟全国共同利用研究により実施した。本原稿は同事業の研究報告会（第277回生生存圏シンポジウム、平成27年3月）発表要旨を林産試験場報執筆要領に沿って修正したものである。

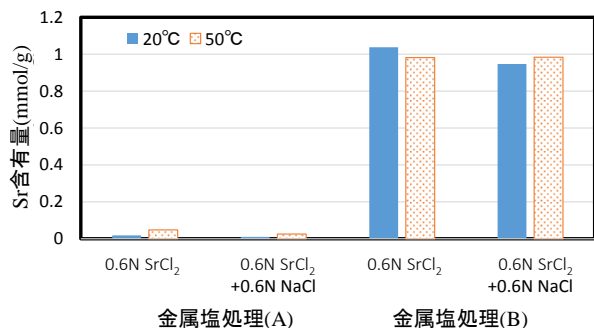
参考文献

- 1) 本間千晶, 梅原勝雄, 佐野弥栄子, 長谷川祐, 藤本英人: 空気雰囲気中で得られた木質炭化物中酸性官能基及びその金属錯体の性質, 第11回日本MRS学術シンポジウム セッション1「植物系材料の最近の進歩」特別予稿集, 10-13(1999).
- 2) 本間千晶, 佐野弥栄子, 梅原勝雄, 窪田 実, 駒沢克己: 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, Vol. 46, 348-354(2000)
- 3) 本間千晶, 畑 俊充: 木質熱処理物の化学構造および金属イオン処理による錯体の形成, 第10回木質炭化学会研究発表会講演要旨集, 19-20(2012)
- 4) 桑畑進: イオン液体を用いた電子顕微鏡観察法の開発, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 56, 83-87(2013)

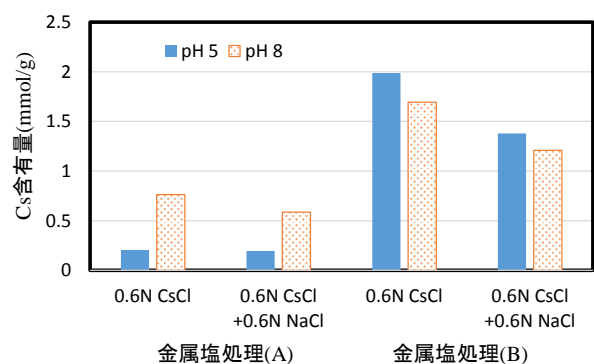
—利用部 バイオマスグループ—

—*1: 京大生生存圏研究所—

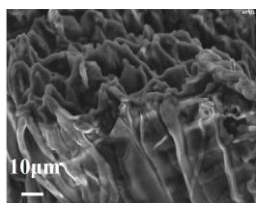
(原稿受理: 17.10.27)



第3図 金属塩処理温度がSr錯体形成に及ぼす影響



第4図 金属塩処理時のpHがCs錯体形成に及ぼす影響



第5図 導電性付与剤を塗布した木質熱処理物金属錯体のSEM像の一例

を調べたものである。すべての条件で、金属塩処理(A)と比べ(B)の方が多量のCsもしくはSrを含有していたことから、アルカリ処理は木質熱処理物の酸性官能基量の増大、金属錯体形成に効果的であったことが示された。

木質熱処理物のSEM観察時の帯電抑制を試みた結果、導電性付与剤を用いたCs, Sr錯体試料では、帯電に基づくSEM観察時の像の歪み、ノイズが軽減された(第5図)。すなわち、浸せき処理を行っていない対照および金蒸着処理試料と比べ、既往の報告例⁴⁾に示されたように、電子の滞留が低減したと考えられた。