

R1002

軟 X 線 XAFS 測定によるリグニン構造の解析

Local structure analysis of silicon in lignin by XAFS

吉村 晃一^a, 扇 剛士^b, 石橋 良晃^b, 中西 康次^c, 太田 俊明^c
Koichi Yoshimura^a, Takeshi Ougi^b, Yoshiaki Ishibashi^b, Koji Nakanishi^c, Toshiaki Ohta^c

^a旭有機材工業株式会社, ^bハリマ化成株式会社, ^c立命館大学 SR センター

^aASAHI ORGANIC CHEMICALS INDUSTRY CO.,LTD., ^bHARIMA CHEMICALS, INC.,

^cThe SR Center, Ritsumeikan University

パルプ黒液から回収したリグニン中に含まれる Si の結合状態を XAFS 解析により、確認した。測定の結果、麦わらよりソーダ法にて製造したパルプから回収したリグニン中では、Si 周りの局所構造は、SiO₂であることが同定された。一方、サルファイトパルプ黒液を原料とするリグニンスルホン酸塩においては、蛍光収量法と全電子収量法で、スペクトル形状は大きく変化しており、試料のバルクと表面で異なった Si の化学状態が存在することが確認された。

The chemical structure of lignin purified from black liquor has been studied. This work reports on Si K-XANES in the lignin. In Soda lignin, local structure of silicon is observed as SiO₂. In Lignosulphonates, spectrum at the surface is different from spectrum of the bulk.

Keywords: lignin, bio-mass, black liquor, Si K-XANES, SiO₂

背景と研究目的: 化石資源枯渇が懸念される中、持続可能なバイオマス原料の有効活用が求められている。リグニンは植物細胞を構成する主要成分であるとともに、その存在量はセルロースに次いで多い。一方、リグニンの構造については複雑な構造を有するフェノール化合物といわれているが、その構造は未解明な部分が多い。また、産業利用の面ではリグニンはパルプ製造時に生じる黒液に含まれるが、黒液は主としてエネルギー源として利用されており、化学原料としては十分には活用されていない。

本研究では、麦わらパルプ黒液より回収したリグニンが Si を 10 %程度含む点に着目した。リグニンに含まれる Si の結合状態の解析を通じて、リグニン構造における有機 Si 複合体の存在の可能性を探るとともに、リグニンの有効活用に向けた知見を得ることを目的とする。

麦などのイネ科植物は Si 集積植物として知られており、植物体内における Si の化学形態については、吸収されたケイ酸が重合して、固体の非晶質含水シリカとなり、構造体として働くことが報告されているが、その詳細は明らかではない[1, 2, 3]。

本研究では、上記草本系リグニンの Si の結合状態を明らかにするために、XAFS 測定により、局所

構造解析をおこなった。

実験: Si K吸収端XANES(Si K-XANES)測定は立命館大学BL-10で行われた。分光結晶にはInSb(111)を用い、入射X線のエネルギーは石英のホワイトラインを1846.8 eVとして校正された[4]。試料電流による全電子収量法(TEY)とシリコンドリフト検出器による部分蛍光収量(PFY)の同時測定を行うことで、表面近傍とバルクそれぞれの情報を得た。

Si K-XAFS用試料として下記を準備した。

[麦わらリグニン]

- ・リグニン原料品：麦わらパルプ黒液の乾燥品
- ・高純度リグニン：「リグニン原料品」の精製品 (ハリマ化成開発品)

[リグニンスルホン酸塩 (日本製紙ケミカル製)]

- ・サンエクスP252 (P252)
：サルファイトパルプ製造時に副生されるリグニンスルホン酸ナトリウム塩
- ・バニレックスHW(HW)
：リグニンスルホン酸の一部を脱スルホン化したもの。ナトリウム塩
- ・パールレックスNP(NP)
：高純度高分子量リグニンスルホン酸。ナトリウム塩。

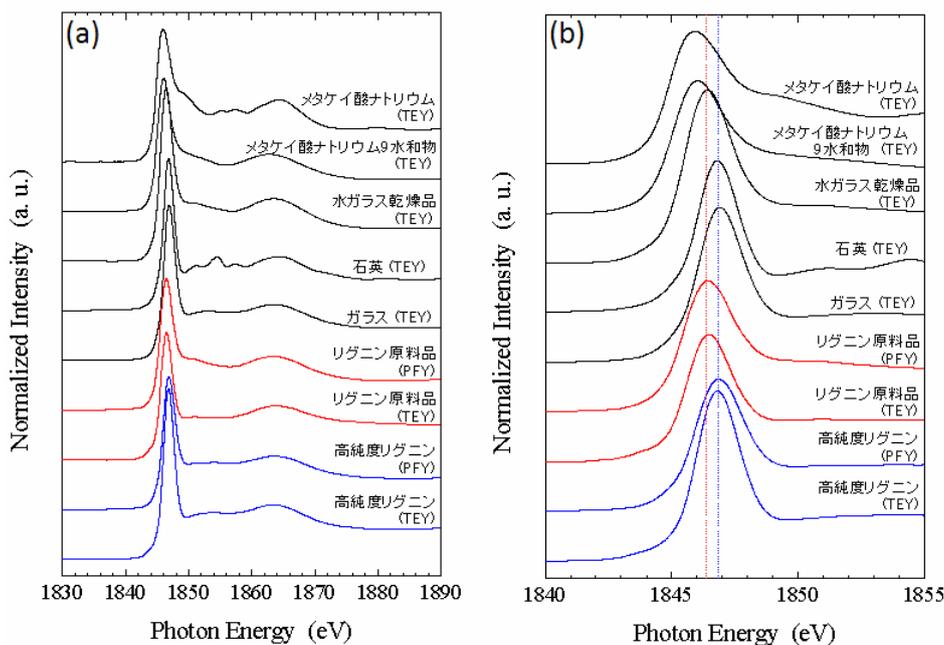


Figure 1. 観測された麦わらリグニンと比較試料の Si K-XANES スペクトル(a)とその収端近傍の拡大スペクトル(b).

結果、および、考察： Fig. 1に観測された麦わらリグニンと比較のため観測された数種の SiO_2 系試料の Si K-XANES スペクトルを示す。Fig. 1より、その吸収端位置やスペクトル形状から、リグニン原料品、ならびに、高純度リグニンともに Si 周りの局所構造は SiO_2 型であることが同定できる。

「リグニン原料品」に関して、PFY スペクトルはホワイトラインのピーク位置やホワイトラインの高エネルギー側のショルダー構造など、そのスペクトル形状が水ガラス乾燥品に非常に近かった。このショルダー構造は SiO_2 中の Na 量の増加とともに大きくなること G. S. Henderson によって調べられており [5]、これより「リグニン原料品」の Si の化学状態は水ガラス乾燥品に近い Na を含んだシリカゲルであることが考えられる。一方、TEY スペクトルはホワイトラインのピーク位置は水ガラス乾燥品と一致するものの、ホワイトラインの高エネルギー側のショルダー構造があまり見られず、ガラスに近いスペクトル形状であった。これは「リグニン原料品」の粉末の表面近傍は Na の含有量がバルクに比べて少なく、ガラスに近い状態になっているためであると考えられる。

「高純度リグニン」に関して、TEY スペクトルはホワイトラインのピーク位置やホワイトラインの高エネルギー側の微細構造などがガラスに非常に近かった。一方、PFY スペクトルはリグニン原料品に近い形状であった。これより、バルクではやや Na を含んだ SiO_2 であるものの、表面近傍ではかなり Na 量が少なく、ほとんどガラスのような状態になっていると考えられる。「リグニン原料品」が精

製される過程で多くの Na イオンが流出したことがスペクトル形状から推察できる。

Fig. 2 にリグニンスルホン酸塩と比較試料の Si K-XANES スペクトルを示す。比較試料の $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ は D. G. J. Sutherland らのデータを引用した [6]。すべてのリグニンスルホン酸塩試料に共通して、PFY と TEY でスペクトル形状は大きく変化した。これは試料のバルクと表面で明らかに異なる Si の化学状態が存在することを示している。「P252」、「HW」、「NP」の TEY スペクトルに関して、ピーク強度は異なるものの、いずれのホワイトラインも 1844 eV 程度に現れており、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$ と同じ位置であった。一方、PFY スペクトルはプリエッジ部分が歪んだ、理想的でないスペクトルが得られたが、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$ と SiO_2 のホワイトラインからのピークが見られ、主にはこの 2 種の状態の足し合わせで構成されていると考えられる。これら以外に「P252」と「HW」には 1849 eV 付近になだらかなショルダー構造が見られた。この位置にホワイトラインが見られるのは酸素 6 配位の SiO_2 : ステイショバイトであるが、高圧・高温下でないと生成されないため、この可能性は低く、スペクトルの歪みが原因ではないかと推察している。

TEY と PFY の結果を合わせて考えると、表面から数マイクロメートルオーダーで、Si 原子は $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$ 的な局所構造であると考えられる。この界面上の Si-C 結合や Si-O-C 結合形成への、リ

グニン構造の寄与については、現在のところ明確ではない。

参考文献

- [1] 松永俊朗: 植物体内でのケイ素の化学形態, 日本土壤肥科学雑誌, **75**, 387-391 (2004).
- [2] Exley, C. : Silicon in life: a bioinorganic solution to bioorganic essentiality. *J. Inorg. Biochem.* **69**, 139-144 (1998).
- [3] Perry, C. C. and Keeling-Tucker, T. : Biosilicification : the role of the organic matrix in structure control. *J. Biol. Inorg. Chem.* **5**, 537-550 (2000).
- [4] K Nakanishi, T Ohta : Verification of the FEFF simulations to K-edge XANES spectra of the third row elements, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 104214 (2009).
- [5] G S. Henderson : A Si K-edge EXAFS/XANES study of sodium silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **183**, 43-50 (1995).
- [6] D. G. J. Sutherland *et al.* : Si L- and K-edge x-ray-absorption near-edge spectroscopy of gas-phase $\text{Si}(\text{CH}_3)_x(\text{OCH}_3)_{4-x}$: Models for solid-state analogs, *Phys. Rev. B* **48**, 14989 (1993).

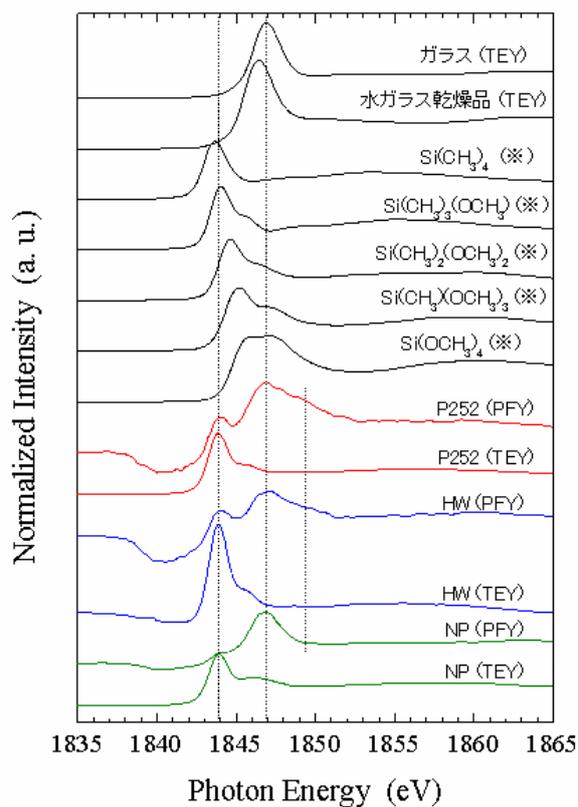


Figure 2. 観測されたリグニンスルホン酸塩と比較試料の Si K 吸収端 XANES スペクトル。
(*)印の比較試料は文献[6]より引用された。