

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550049

研究課題名(和文) 安定同位体顕微鏡による吸着分布イメージングと超微粉炭吸着機構の解明

研究課題名(英文) Isotope Microscopy Visualization of Adsorption Profile Verifies the Mechanism of Higher Adsorption Capacity on Super-fine Powdered Activated Carbon

研究代表者

松井 佳彦 (Matsui, Yoshihiko)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00173790

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)：粉末活性炭を微粒度化すると平衡吸着容量が増加することがジェオスミンなどいくつかの物質で見られるが、これは活性炭粒子内の吸着量の偏在を仮定したShell Adsorption Model (SAM)で説明されてきた。本研究では、同位体顕微鏡と重水素標識した吸着質を用い、活性炭粒子内の吸着分布を直接観察した。その結果、吸着容量が増加する場合は、吸着量指標の重水素/水素比が活性炭内部よりも外表面付近で高いことが分かった。吸着等温線をSAMで解析して予測した活性炭内部の吸着量分布は、重水素/水素比から求めた分布と概ね一致した。活性炭粒子内の吸着量の偏在を直接観察し、吸着容量増加のメカニズムを検証した。

研究成果の概要(英文)：Decreasing the particle size of powdered activated carbon may enhance its equilibrium adsorption capacity for some compounds, such as geosmin, 2-methylisoborneol, and polystyrene sulfonates. Shell adsorption model (SAM), in which adsorbates preferentially adsorb near the exterior surface of the adsorbent particle, may explain this enhancement. This study used isotope microscopy and deuterium-labeled adsorbates to directly visualize the solid-phase concentration profiles of these compounds in carbon particles. The deuterium/hydrogen ratio, which was used as an index of the solid-phase concentration of the adsorbates, was higher in the shell region than in the inner region of carbon particles. Solid-phase concentrations obtained from the deuterium/hydrogen ratio roughly agreed with those predicted by SAM analyses of isotherm data. The direct visualization of the localization of compounds in carbon particles explained the mechanism of the equilibrium adsorption capacity enhancement.

研究分野：工学

キーワード：用排水システム

1. 研究開始当初の背景

微粉碎ナノテクノロジーにより従来の常識を打ち破る超微細な活性炭粒子の作成が可能になり、超微粒度化により吸着速度のみならず、いくつかの物質のみについては吸着容量も増加することが分かってきた。吸着容量の増加は、吸着質が吸着材粒子の外表面付近に偏在して吸着していると仮定した Shell Adsorption Model (SAM) で説明されてきたが、実証はされていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は吸着剤を超微粒度化することによって発現する吸着容量の増加のメカニズムを、安定同位元素電子顕微鏡イメージング技術を用いて解明することにある。そのために、安定同位体でラベル化したジェオスミン、2-メチルイソボルネオール (2-MIB) などを調整し、活性炭粒子内部におけるそれらの吸着量分布を、同位体顕微鏡システムを用いて同位元素の3次元分布イメージングとして「ありのまま」に可視化し、定量した。

3. 研究の方法

下記の から の流れに沿って研究を行った。

2-MIB とジェオスミン、ポリエチレンスルホン酸について水素を重水素で置換することで、安定同位体でラベル化した吸着質の溶液を作成した。

吸着材として椰子殻系と木質系粉末活性炭を準備し、さらにこれらを粒径 1 μm まで微粉碎した。

の吸着質とラベルしてない通常の吸着を用いて吸着平衡実験を行い、両者の吸着性に違いがないことを確認した。さらに、微粒度化により吸着容量が増加することも確認した。

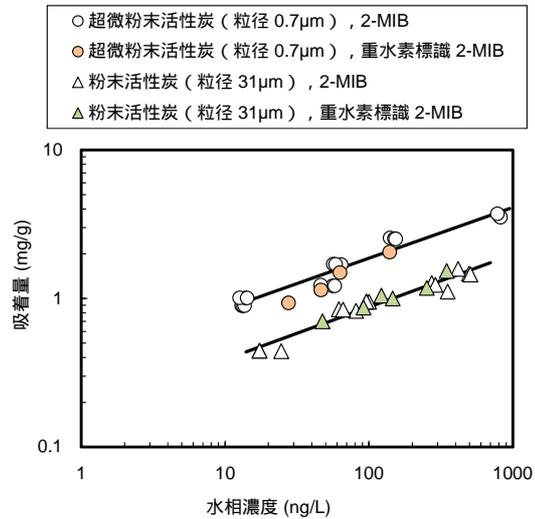


図1 吸着等温線

安定同位体でラベル化した吸着質が吸着した粉末活性炭を調整した。

同位体顕微鏡システムにて得られた活性炭粒子を設置し、Cs⁺イオンビームの照射によって得られる2次イオンから重水素と水素を検出した。このとき、イオンビームの照射により、図2に模式的に示すように活性炭粒子が削れて行くため、計測の途中では粒子の内部が露出する。この時の粒子横断面の重水素と水素の強度分布を求め、両者の比をとることで吸着分布を求めた。

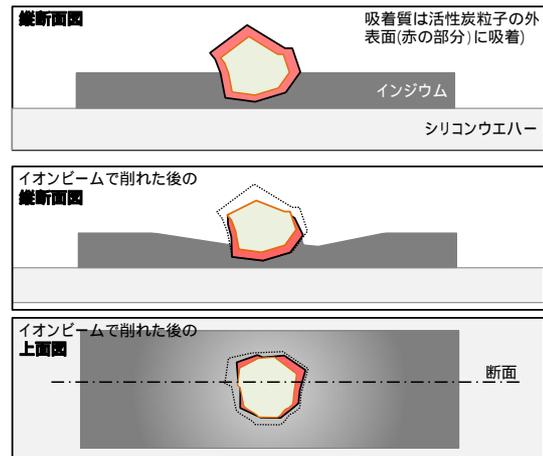


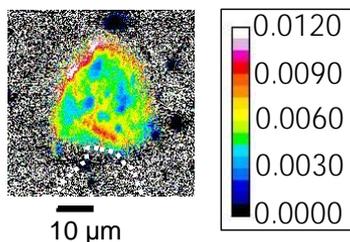
図2 同位体顕微鏡で計測中の粒子の変化の模式図

吸着平衡実験を行い、吸着等温線を SAM でモデルシミュレーションし、活性炭内部吸着量分布を推定し、の結果を比較し、妥当性を検証した。

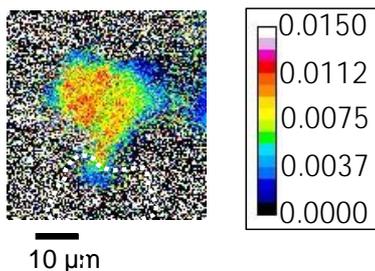
4. 研究成果

重水素(D)でラベルした 2-MIB とジェオスミン, ポリエチレンスルホン酸を吸着質として, それらが吸着した活性炭粒子を, 同位体顕微鏡システムを用いて観察した. 粒子の前処理を簡素化し, 計測時間を短縮することで, 揮発の影響を最小化することで重水素 / 水素 (D/H) の同位体比を指標にしたクリアーな吸着量分布図が得ることに成功した.

ジェオスミンは活性炭粒子外表面に主に吸着している画像が得られ, MIB は活性炭内部まで吸着する場合と活性炭粒子外表面に主に吸着する場合の 2 パターンが観察された (図 3). さらに, 同位体ラベルした他の物質 (ポリスチレンスルホン酸) についても, 吸着実験と同位体顕微鏡システムを用いた観察を試み, 吸着が活性炭粒子外表面で生じていることを示すクリアーな吸着量分布マップが得られた.



ジェオスミンの活性炭A内の分布



2-MIBの活性炭B内の分布

図3 重水素 / 水素比(D/H)をマーカーにした同位体顕微鏡写真

ジェオスミンと 2-MIB の平衡吸着実験を行い, 得られた吸着等温線より, 吸着容量の活性炭粒径依存性を SAM によって解析した. 解析によって得られた予測吸着量分布 (図 4) と同位体顕微鏡システムによって観察された吸着量分布はほぼ一致し, SAM の妥当性を確認した. このことから, 超微粒度化することによって発現する吸着容量の増加は, ジェオスミンなどが粉末活性炭の外表面に主に吸着し, 活性炭粒子内部が吸着に利用され

てないためであることが分かった.

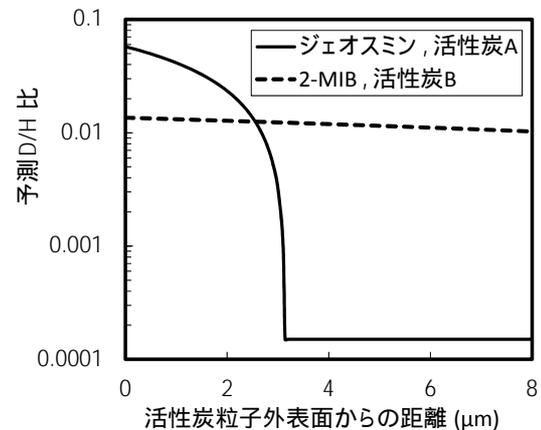


図4 Shell Adsorption Model による予測吸着量分布

また, 自然由来有機物質 (NOM, natural organic matter) と 2-MIB が同時に吸着した場合, NOM が先に吸着した場合, 2-MIB が先に吸着した場合における活性炭における 2-MIB の吸着量分布を観察した. NOM と 2-MIB が同時に吸着した場合は, 2-MIB が先に吸着した場合と同様に活性炭内部まで 2-MIB が吸着している様子が観察された.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Matsui, Y., Sakamoto, A., Nakao, S., Taniguchi, T., Matsushita, T., Shirasaki, N., Sakamoto, N. and Yurimoto, H., Isotope microscopy visualization of the adsorption profile of 2-methylisoborneol and geosmin in powdered activated carbon, Environmental Science & Technology, 48(18), 10897-10903, 2014 (査読有).

[学会発表] (計 2 件)

1. 坂本明日香, 松井佳彦, 中尾聡一, 谷口琢磨, 松下拓, 白崎伸隆, 2-メチルイソボルネオールとジェオスミンは活性炭のどこに吸着するのか: 同位体顕微鏡を用いた直接観察, 第 49 回日本水環境学会年会, 金沢大学, 金沢, 2015/3/16-18.

2. Matsui, Y., Nakao, S., Taniguchi, T., Sakamoto, A., Shirasaki, N. and Matsushita, T., Enhanced

removal of 2-MIB and geosmin by super-fine PAC: Evidence of shell adsorption, The Tenth IWA (International Water Association) Symposium on Off-Flavours in the Aquatic Environment, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, 27 October–1 November, 2013.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

松井 佳彦 (MATSUI YOSHIHIKO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：00173790

(2)研究分担者

松下 拓 (MATSUSHITA TAKU)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：30283401

(3)連携研究者

なし