

粉末活性炭の微粒度化に伴う NOM 吸着容量増加 メカニズムの解明：粉末活性炭粒子断面の直接観察

北海道大学 学生会員 ○安藤 直哉
 北海道大学 正会員 松井 佳彦
 北海道大学 正会員 松下 拓
 北海道大学 正会員 大野 浩一
 北海道大学 非会員 吉田 智明

1. はじめに 粉末活性炭(PAC)を微粒化することにより、天然有機物質(NOM)の吸着速度のみならず吸着容量までも増加することが知られている。しかし、吸着容量増加の理由については明確な説明がなされてこなかった。最近この理由として、NOMは活性炭粒子表面付近に主に吸着し、活性炭粒子内部にあまり吸着しないことが提唱され、微粒炭の NOM 吸着容量増加を定量的に表す Shell adsorption model が提案されている^[1]。本研究では、NOM モデル物質としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS)を用い、活性炭粒子内部の吸着量分布を直接観察することにより、吸着容量増加のメカニズムとして、PSS が主に活性炭粒子表面に吸着していることを実証することを目的とした。

2. 実験方法 超純水に NOM モデル物質とし硫黄(S)元素を含む PSS (polymer standards service 製, PSS-1000, 分子量：1100 Da)を 103 mg/L、及び塩化カルシウムをカルシウムイオン濃度 4.9 mg/L となるように添加し、アルカリ度を 20 mg/L、pH 7.0±0.1 に調整した後、孔径 0.2 μm のメンブレンフィルタで濾したものを試料水とした。試料水に PAC (フタムラ化学製, 太閤 W, 50%粒径：11.8 μm)を 20 mg/L となるように添加した後、3 週間振とうした。振とう後、遠心分離(1000 rpm, 10 分)により PAC を回収した。回収した PAC は 24 時間 40℃で乾燥させ、デシケータに保管した(PSS を吸着させた PAC)。また、Blank PAC は PSS のみを添加せず、同様の手順により作製した。PAC 粒子の加工には集束イオンビーム加工装置(FIB, 日立製, FB-2100, 加速電圧 40 kV)、PAC 粒子断面の観察には電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL 製, JSM-7400F)、S 元素の分析には FE-SEM 付属のエネルギー分散形 X 線分光器(EDXS, JEOL 製, JED-2300)を用いた。元素分析条件はワーキングディスタンス 8 mm, 加速電圧 10 kV, 倍率 10000 倍, スキャン回数 25 回とした。

3. 結果と考察 [PAC 粒子断面の直接観察用サンプルの作製] 乾燥させた PAC をシリコン(Si)ウェーハ上に少量とり、蒸着装置を用いて PAC 表面に 20 nm の Pt コーティングを施した。その後、Si ウェーハを FIB に設置し、PAC 粒子を任意に 1 つ選択し(図 1a)、アシストタングステン(W)デポジション(20 分間)を行った。次いで、Si ウェーハとその上にある PAC 粒子に対し、ガリウム(Ga)イオンビーム及びマイクロプローブを用いてマイクロサンプリングを行った(図 1b)。採取したサンプルを、新たに用意した Si ウェーハ上に W デポジションによって設置し(図 1 c)、Ga イオンビームにより約半分に PAC 粒子を切断した(図 1d)。切断した PAC 粒子を Si ウェーハとともに断面観察用 L 字型 SEM 用試料台にカーボン両面テープを用い固定し、PAC 粒子断面に 2 nm の Pt コーティングを施した。その後、試料台を FE-SEM に設置し PAC 粒子断面の観察及び元素分析を行った。

[PAC 粒子断面の直接観察の結果] PSS を吸着させた PAC 粒子の断面画像及び S 元素分析結果を図 2 に示す。X 線カウントは、同図上段 FE-SEM 画像に示す鎖線上の線分析により得られたカウント(0.047 μm 間隔)を 0.376 μm 間隔で積算した結果である(同図下

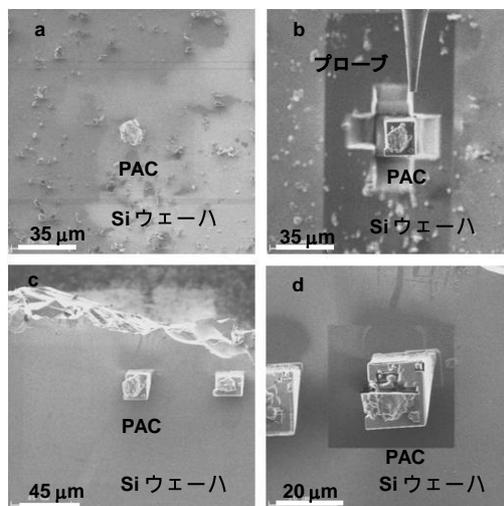


図 1. PAC 粒子のマイクロサンプリング工程

キーワード FIB, SEM, EDXS, PSS, 微粒炭

連絡先 〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目 工学部 A 棟 3-59 環境リスク工学研究室 TEL 011-706-7230

段). PSS を吸着させた PAC 粒子の表面付近の X 線カウントは, 内部より高い傾向であることがわかった. さらに, PSS を吸着させた PAC 粒子 9 サンプル (PSS 吸着群)及び Blank PAC 粒子 7 サンプル(Blank 群)の端部(PAC 粒子表面から 0.024~0.4 μm の範囲の X 線カウントを積算), 及び内部(PAC 粒子表面から 2.024~2.4 μm の範囲を積算)の X 線カウントを図 3 に示す. PSS 吸着群の全ての PAC 粒子は, 同一 PAC 粒子の端部の X 線カウントは内部の X 線カウントよりも高いことが分かった. 一方で, Blank 群の活性炭粒子には, PSS 吸着群に確認できたような明白な傾向はなかった. 図 6 にそれぞれの群中の PAC 粒子の端部と内部との平均 X 線カウントを示す. 同図より, PSS 群の端部の平均 X 線カウントは 23.4 カウントと内部の 10.2 カウントよりも高いことがわかった. 一方で, Blank 群は端部と内部との平均 X 線カウントには僅かな差異しかなく, PSS 吸着群が 13.2 カウントなのに対し, 1.2 カウントであった. しかし, 図 3 から PSS 群の活性炭粒子 c の端部 X 線カウントは PSS 群の活性炭粒子 a の内部 X 線カウントよりも少ないなど, X 線カウントの結果にばらつきがあることがわかった. そこで, 端部と内部との平均 X 線カウントに差異が存在するかを, 有意差検定を用い確認した. その結果, PSS 群には有意差が認められた(有意確率 $P=0.2\%$)が, Blank 群には有意差は認められなかった($P=69.5\%$). すなわち, PSS を吸着させた PAC 粒子は, 端部と内部との S 元素濃度に有意差があり, Blank PAC 粒子には S 元素濃度の差に有意差がないことがわかった. よって, S 元素濃度が高いことは PSS を多く吸着していると考えられ, PSS は活性炭粒子表面付近に主に吸着し, 内部にあまり吸着しないことが確認できた. このため活性炭を微粉化すると, 粒子外部の比表面積が増加し, 活性炭を有効に吸着に使用できるため, 吸着容量が増加すると考えられる. PSS と同じように微粉化により吸着容量の増加が確認されている NOM についても, 同様のメカニズムと考える.

4. おわりに FIB 及び FE-SEM/EDXS を使用することより PAC 粒子の加工及び断面の直接観察を行った. その結果, NOM モデル物質である PSS は活性炭粒子表面付近に主に吸着し, 内部にあまり吸着していないことがわかった. NOM や PSS は活性炭粒子表面付近に主に吸着することから, 活性炭の微粉化に伴う比表面積の増加により, 吸着容量が増加すると考えられる.

参考文献

- 1) 吉田ら, 粉末活性炭の微粒度化による NOM 吸着容量増加メカニズムとモデル化. 第61回全国水道研究発表会.

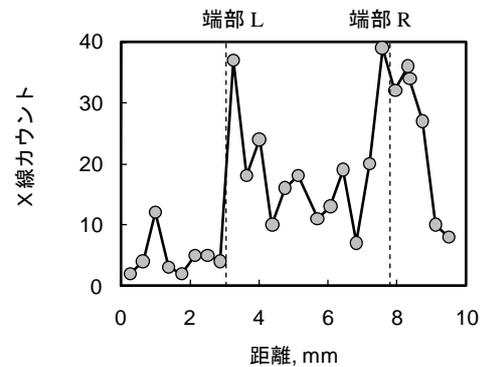
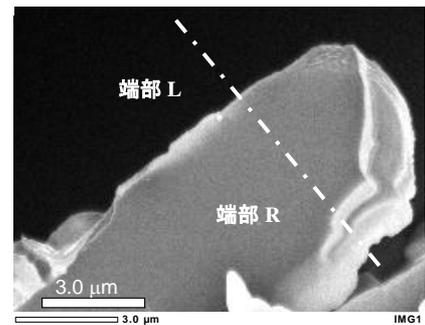


図 2. PAC 粒子の断面画像及び S 元素の X 線カウント

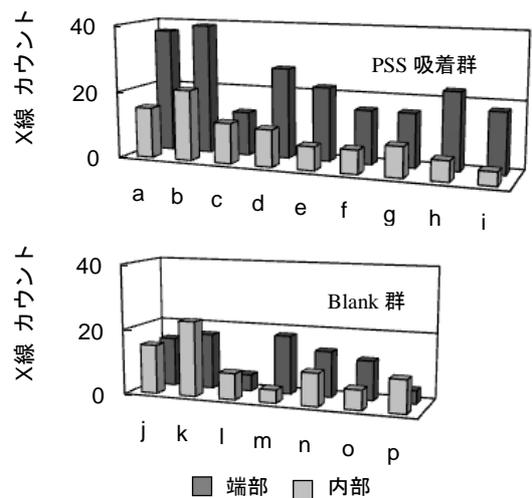


図 3. 活性炭粒子の端部及び内部の X 線カウント

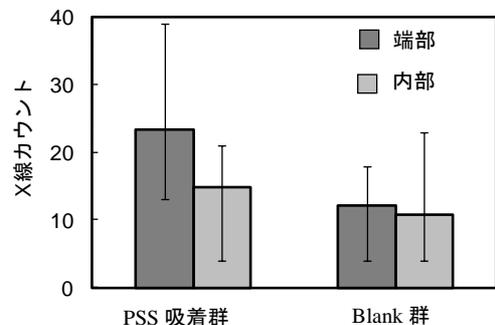


図 4. 表面部及び内部の X 線カウントの平均(PSS 吸着群 9 サンプル, Blank 群 7 サンプル)