イットリウム錯体含有ピッチから得られた メソポア活性炭素繊維の吸着特性と酸処理の影響

佐々木雅彦, 玉井久司*, 吉田 猛*, 安田 源*

(平成9年8月7日受理, 平成9年10月18日採択)

Dye Adsorption on Mesoporous Activated Carbon Fiber Obtained from Pitch Containing Yttrium Complex and the Acid Treatment Effects

Masahiko Sasaki, Hisashi Tamai*, Takeshi Yoshida*, Hajime Yasuda*

The adsorption isotherms of various acid, direct, and basic dyes on mesoporous activated carbon fibers (Y-ACF) obtained from pitch containing $Y(acac)_3$ were measured and the influence of their acid treatment was examined. The Y-ACF highly adsorbed dyes with large molecular size, whereas microporous activated carbon fiber scarcely adsorbed these dyes. Electron probe X-ray microanalysis indicated that yttrium oxide in Y-ACF, which was produced from the yttrium complex, was thoroughly eluted by acid treatment of Y-ACF. The adsorption amounts of acid and direct dyes with large molecular size on Y-ACF decreased by acid treatment. On the other hand, the adsorbed amount of basic dye increased by acid treatment. The adsorption characteristics was associated with the electrostatic properties of the activated carbon fibers.

KEYWORDS : Activated carbon fiber, Mesopore, Dye adsorption, Acid treatment

1. 緒 言

活性炭の細孔は、そのサイズによりマイクロポア (<2.0nm), メソポア (2.0~50nm), マクロポア (>50nm) に分類されるが、現在製造され用いられている活性炭は、出発原料や賦活方法などの製造方法等に違いがあってもマイクロポアからなっているものが多い^{1), 2)}。一方、比表面積に関しては、多くの活性炭が1000~1500m²/gの比表面積を有するが、アルカリを用いた薬品賦活法により2500m²/g以上の大きな比表面積を有する活性炭が得られることが報告されている^{3)~5)}。活性炭の吸着特性は主として細孔の大きさ、形状、その分布および比表面積等に関係している^{6)~13)}。また、上述のマイクロポアが発達した活性炭の場合、比較的分子サイズの小さい吸着質に対しては高い吸着性を有するが、巨大分子に対する吸着性は低い^{14)~18)}。

すでに著者らは、 $Y(acac)_3$ を含有するピッチを水蒸気賦活することにより、高BET比表面積を有し、かつ高度にメソポアが発達した活性炭素繊維(メソポア活性炭素繊維)が得られることを報告した^{19)~21)}。また、これらのメソポア活性炭

素繊維が分子サイズの大きいビタミンB₁₂、フミン酸、シクロデキストリン等の巨大分子の吸着特性に優れていることも報告した²⁰⁾。

一方、活性炭の吸着性は上述の表面積および細孔サイズなどの物理的要因に加えて、細孔表面の組成および官能基の有無など化学的要因にも影響される^{22)~26)}。本研究では、 $Y(acac)_3$ 含有ピッチを出発原料として得られたメソポア活性炭素繊維を、硝酸で処理して金属のイットリウムを除去することを試みた。この酸処理が活性炭素繊維の細孔特性および吸着特性へ及ぼす影響について調べるために、酸性、直接、塩基性染料など種々の染料分子の吸着性を検討した。

2. 実 験

2.1 活性炭素繊維

メソポア活性炭素繊維は、著者らが開発した方法²⁰⁾にしたがって $Y(acac)_3$ を含有するピッチを紡糸後、水蒸気で飽和したN₂ガスで賦活することにより得た(Y-ACFと略)。金属を含有しないピッチ繊維から得られたマイクロポアが発達した活性炭素繊維は、市販の活性炭素繊維(アドール社製、A-20

比治山女子短期大学生活学科：〒732 広島市東区牛田新町4-1-1
Hijiyama Women's College : 4-1-1, Ushitashinmachi, Hiroshima 732, Japan

* 広島大学工学部：〒739 東広島市鏡山1-4-1

Faculty of Engineering, Hiroshima University : 1-4-1, Higashihiroshima, Hiroshima 739, Japan

と略)を用いた。

2.2 染料

染料は、酸性染料としてAcid Red 88 (Sigma), Acid Red 13 (東京化成), Acid Blue 90 (大和化工)を、直接染料としてDirect Red 2 (和光純薬), Direct Yellow 11 (大和化工), Direct Black 22 (住友染料テック)を、また塩基性染料としてBasic Blue 9 (Methylene Blue, 和光純薬)をそれぞれChavanの方法²⁷⁾にしたがって精製し、105℃で真空乾燥して用いた。これらの染料分子の立体構造およびサイズは分子モデリングソフトCACheにより、古典力学的方法により最適化して求めた。また、分子サイズは原子間距離として表わした。

2.3 方法

活性炭素繊維のBET比表面積、全細孔容積等の細孔特性はAutosorb-6 (Quantachrome)を使用し、N₂ガス吸着法により求めた。平均細孔径、メソポア細孔容積およびメソポア比表面積はBJH法²⁸⁾により算出した。酸処理は活性炭素繊維約4gを1N硝酸水溶液5l中に浸せき、2時間攪拌する操作を3回繰り返した。処理後の活性炭素繊維は洗浄水のpHが中性を示すまで十分水洗した。活性炭素繊維中のイットリウムの状態および量は電子線プローブX線マイクロアナリシス(EPMA)により調べた。染料の吸着量は、三角フラスコに染料水溶液50mlと活性炭素繊維20mgを入れて、25℃の恒温水槽中でしんとう攪拌し、吸着前後の染料濃度の変化から求めた。活性炭素繊維のζ電位は、乳鉢により微粉砕後水に分散させ、顕微鏡電気泳動法により求めた。なお、分散液のpHはHClとNaOHで調整し、系全体のイオン強度をNaClで一定に保った。細孔を有する場合、電気泳動法による表面電位の算出には問題点を有しているが、ここでは表面電位の目安として、電気泳動移動度かSmoluchowski式によりζ電位を算出した。

3. 結果と考察

3.1 活性炭素繊維

Y(acac)₃を含有するピッチを賦活することにより得られたメソポアが発達した活性炭素繊維および純ピッチから得られたミクロポアが発達した活性炭素繊維の酸処理前(それぞ

れY-ACFおよびA-20)、および酸処理後(Y-ACF-AおよびA-20-Aと略)のN₂ガス吸着等温線をFig.1に示した。Y-ACFの場合、高相対蒸気圧側でヒステリシスを示した。これらの吸着等温線から求めたBET比表面積、細孔径などの細孔特性値をTable1に示した。Y-ACFおよびA-20のいずれの活性炭素繊維においても、酸処理によりBET比表面積、全細孔容積が少し増加し、また平均細孔径も増加する傾向を示した。

メソポア活性炭素繊維の繊維長および繊維軸方向のイットリウムに関するEPMA写真をFig.2に示した。この写真から活性炭素繊維中にイットリウム化合物の微粒子Y₂O₃が均一に分散していることがわかる。賦活を通じてY錯体はY₂O₃に酸化され、これらの微粒子が活性炭素繊維中に分散しているものと考えられる(既報においてX線粉末回折から賦活によりY₂O₃が生成することを報告した²⁰⁾)。一方、酸処理したメソポア活性炭素繊維(Y-ACF-A)のEPMA観察では、未処理活性炭素中に観察されたイットリウムは完全に消失し、微粒子Y₂O₃の存在は認められなかった。また、Y-ACF活性炭素繊維から1N硝酸処理液中に溶出するY量と活性炭素繊維の浸漬時間の関係を求めたところ(Fig.3)、未処理Y-ACFのY(EPMAによる含有量2.02wt%)は浸漬時間2時間ではほぼ全量溶出した。これらの結果から、賦活により生成した活性炭素繊維中のY₂O₃は硝酸処理によりほぼ完全に除去されること

Fig.1 Adsorption-desorption isotherms of N₂ for the activated carbon fibers. open circles : adsorption, closed circles : desorption.

Table1 Pore characteristics of activated carbon fibers

	activation (°C·min)	BET surface area (m ² /g)	total pore volume (ml/g)	mesopore surface area (m ² /g)	mesopore volume (ml/g)	pore size (nm)
Y-ACF	875-35	1554	1.689	1248	1.513	4.36
Y-ACF-A*	—	1659	1.823	1189	1.499	4.40
A-20	875-70	1990	1.100	92	0.100	2.14
A-20-A*	—	2176	1.216	45	0.188	2.24

* treated with 1N HNO₃

が明らかになった。また、 $Y(acac)_3$ 含有ピッチから得られた活性炭素繊維中の Y_2O_3 微粒子は、活性炭素の炭素質中に埋没して存在しているのではなく、活性炭素繊維の細孔表面上かあるいは一部を細孔表面に露出して存在しているものと考えられる。

3.2 活性炭素繊維のζ電位

各活性炭素繊維のζ電位とpHの関係をFig.4に示した。イットリウム賦活活性炭Y-ACFおよびこれを酸処理した活性

炭Y-ACF-Aは等電点を有し、酸性側では正の電位をまたアルカリ性側では負の電位を示した。またA-20活性炭素繊維では明白な等電点を示さなかった。Y-ACFの場合には、生成した Y_2O_3 が水と接して $Y(OH)_3$ を生じるため正の電位を示すものと考えられる。このような等電点の存在は、Dai²⁹⁾の報告にも見られる。またA-20の場合、電位は酸処理によりほとんど変化しないのに対し、Y-ACFの場合、酸処理により等電点が酸性側に大きく移行し、中性付近では活性炭素繊維表面のζ電位が正から負に逆転した。これらの結果からY-ACFの場合、酸処理により Y_2O_3 微粒子が溶解除去されて、新しく炭素表面が露出するとともに、酸化等により酸性の解離基が生成することが考えられる。

3.3 染料の吸着速度

酸性染料Acid Red 88 および直接染料Direct Black 22の未処理A-20およびY-ACFへの吸着量に及ぼす時間の影響をFig.5,6に示した。いずれの染料も時間とともに吸着量は増加し、2時間ではほぼ平衡に達した。小さい分子のAcid Red 88は吸着平衡時間が短い、巨大分子のDirect Black 22のそれは少し長くなる傾向が認められた。その分子サイズが巨大であるにもかかわらず比較的短時間で平衡に達した。したがって、

Fig.2 EPMA image of Y-ACF with regard to yttrium species : (a) horizontal, (b) vertical.

Fig.3 Elution of yttrium compound from Y-ACF (Y content 20.2 mg/g) in 1 N HNO_3 .

Fig.5 Adsorption rate of Acid Red 88 on the activated carbon fibers (dye concentration : 5.21×10^{-4} mol/l).

Fig.4 ζ-Potential of activated carbon fibers.

Fig.6 Adsorption rate of Direct Black 22 on the activated carbon fibers (dye concentration : 4.46×10^{-5} mol/l).

Fig.7 Molecular structures of acid dyes.

細孔内への染料分子の浸透拡散は短時間で起こるものと考えられる。酸処理活性炭素繊維においても同様な吸着速度を示した。また、他の染料の場合にも、2時間の吸着時間でほぼ平衡に達した。これらの結果より、吸着時間を3時間として中性水溶液中における吸着等温線を求めた。

3.4 酸性染料の吸着性

酸性染料Acid Red 88, Acid Red 13およびAcid Blue 90 (Fig.7にそれぞれの立体構造およびサイズを示す)の未処理および酸処理活性炭素繊維へ吸着等温線をFig.8に示した。Acid Red 88の場合、分子サイズも小さく、その上、親水性の酸性基(-SO₃Na)を一つしか有しないことなどからいずれの活性炭素繊維に対しても高い吸着量を示した。また、その吸着量はY-ACFよりも比表面積の大きいA-20に対して多かった。また、酸処理による吸着量の低下もAcid Red 13に比べてわずかであった。同一の化学構造を有し、親水性のSO₃Naを二つ有するAcid Red 13の場合、Acid Red 88よりも吸着量は未処理A-20を除き約1/2量位低くなり、また、酸処理による減少も顕著であった。Y-ACFの場合、酸処理により活性炭素繊維の負の電位が増加することから、活性炭素繊維表面とアニオン性の染料分子との間の静電的反発力が増加するため吸着量が減少するものと考えられる。一方、より巨大分子であるAcid Blue 90の場合、ミクロポアからなるA-20にはあまり吸着しないのに対し、メソポアが発達したY-ACFには高い吸着量を示した。A-20の場合、Acid Blue 90の分子サイズが大きいためミクロポア内への浸透拡散が制限され、吸着に関与する有効表面積が低くなるものと考えられる。また、酸処理Y-ACFへの吸着量は未処理繊維に比較して吸着量が急激に減少した。これは、電位とpHの関係から、酸処理によりY₂O₃が除去されるとともに炭素表面が酸化され酸性基が生成するために細孔表面と染料分子間の静電的反発力が増加することが考えられる。この結果細孔内に染料分子

Fig.8 Adsorption isotherms of acid dyes on the activated carbon fibers.

が拡散しても、静電的反発力のため吸着量が減少するものと考えられる。

3.5 直接染料の吸着性

直接染料Direct Red 2, Direct Black 22およびDirect Yellow 11 (Fig.9にそれぞれの立体構造およびサイズを示す)の吸着等温線をそれぞれFig.10に示した。これら3種の染料の場合、未処理および酸処理のA-20にはあまり吸着しないのに対し、未処理Y-ACFには高い吸着量を示した。いずれの染料においてもその分子サイズが大きいことから、ミクロポアを主体とした活性炭素繊維A-20が高BET比表面積を有する

Fig.9 Molecular structures of direct dyes.

にもかかわらず細孔内へ染料分子の拡散ができないために吸着量が小さいものと考えられる。一方、メソポア活性炭素繊維Y-ACFの場合、直接染料がメソポアにも吸着し、正の電位を有している活性炭表面とアニオン性の染料分子との間に

Fig.10 Adsorption isotherms of direct dyes on the activated carbon fibers.

Fig.11 Molecular structure of basic dye.

Fig.12 Adsorption isotherms of Basic Blue 9 on the activated carbon fibers.

Table 2 Occupied areas of dye molecules on activated carbon fibers.

Dye	Y-ACF		Y-ACF-A		A-20		A-20-A		Cross section (Å ² /dye)
	saturated adsorption (mol/g)	occupied area (Å ² /dye)	saturated adsorption (mol/g)	occupied area (Å ² /dye)	saturated adsorption (mol/g)	occupied area (Å ² /dye)	saturated adsorption (mol/g)	occupied area (Å ² /dye)	
Acid Red 88	1.13×10^{-3}	203	1.13×10^{-3}	228	1.50×10^{-3}	220	1.29×10^{-3}	256	90
Acid Blue 90	1.27×10^{-4}	1800	3.27×10^{-5}	7890	1.64×10^{-5}	20100	9.55×10^{-6}	34600	385
Direct Red 2	2.51×10^{-4}	913	6.82×10^{-5}	3780	3.82×10^{-5}	8650	1.64×10^{-5}	20200	272
Direct Yellow 11	3.16×10^{-5}	7250	2.18×10^{-6}	118000	4.36×10^{-6}	75800	1.09×10^{-6}	303000	819
Basic Blue 9	1.44×10^{-3}	159	1.72×10^{-3}	150	1.61×10^{-3}	205	1.26×10^{-3}	262	82

静電的引力が作用するため吸着量が多くなるものと考えられる。また、酸処理した活性炭表面は負の電位を有するためアニオン性の染料分子との間に静電的反発力が働き、この結果細孔内に染料分子が拡散しても吸着量が未処理活性炭素繊維に比較して少くなるものと考えられる。

3.6 塩基性染料の吸着性

塩基性染料Basic Blue 9 (Fig.11に立体構造およびサイズを示す)の吸着等温線をFig.12に示す。分子サイズの比較的小さい塩基性染料の場合、A-20およびY-ACFいずれの活性炭素繊維に対しても、酸性および直接染料と比較して高い吸着量を示した。これは染料の分子サイズが非常に小さいうえにカチオン性の染料と負に帯電している活性炭素繊維表面との間に静電的引力が働き、大きな吸着量を示すものと考えられる。未処理Y-ACFの場合には、正の活性炭表面とカチオン性の染料との間に静電的反発力が働くが、逆に酸処理Y-ACFの場合には、細孔表面の電位が負に変わり静電的引力が働くため吸着量が多くなるものと考えられる。

3.7 染料分子の占有面積

染料の飽和吸着量とBET比表面積から求めた各染料の、それぞれの活性炭素繊維表面の分子占有面積および染料分子の立体構造の長軸方向と短軸方向の長さから求めた染料の断面積をTable2に示した。吸着等温線から予測されるように巨大分子サイズの酸性染料および直接染料の分子占有面積は、染料断面積に比較して非常に大きな値を示し、染料分子はかなり疎な状態で吸着しているとも考えられる。大きな染料分子の場合、ミクロポアの表面が吸着に対して有効な表面とならないことを示唆している。一方、塩基性染料の場合、分子占有面積と断面積が同程度の値を示すことから、染料分子は活性炭細孔表面にフラットな状態で密に吸着しているものと考えられる。塩基性染料は分子容積が小さいためミクロポアの細孔に容易に浸透拡散できることと、活性炭素繊維の表面と塩基性染料との間に静電的引力が働くため密な吸着状態となるものと考えられる。

4. 結 論

現在市販されているミクロポアが発達した活性炭素繊維と比較して、メソポアが高度に発達したY(acac)₃含有ピッチから得られた活性炭素繊維は、分子サイズの大きい染料の吸着に対して、非常に高い吸着性を示した。メソポア活性炭素繊維を酸処理すると、活性炭賦活時に生成したY₂O₃はほぼ完全に溶出し、活性炭の等電点は大きく酸性側に移動し、中性付近では表面の電位が正から負に変わることが明らかになった。このためメソポア活性炭素繊維の染料吸着量は、酸性および直接染料の場合、酸処理により吸着量が減少するのに対し、逆に塩基性染料のそれは増加した。これらのことから大きな染料分子の吸着に対しては、分子サイズに合う細孔径とその比表面積さらにその表面電位が大きく関与していることが示唆された。

謝 辞

EPMA観察においてご協力を頂きました、大阪ガス(株)基盤研究所水取重司氏に謝意を表します。

本研究は、一部文部省科学研究費(重点領域研究“カーボンアロイ”課題番号09243228,1997.)の援助

によるものであり、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 吸着技術ハンドブック (清水博 監修) (1993) エス・テイ・エヌpp.118-175.
- 2) F.R.-Reinoso and M.M.Sabio, *Carbon*, **30** (1992) 1111-1118.
- 3) H.Marsch and D.Crawford, *Carbon*, **20** (1982) 419-426.
- 4) A.N.Wennerberg and T.M.O'Grady, US Patent, 4082694.
- 5) 音羽利郎, 科学と工業, **64** (1990) 331-335.
- 6) C.H.Rochester and A.Strachan, *J.Colloid Interface Sci.*, **177** (1996) 339-342.
- 7) 笠岡成光, 阪田祐作, 田中栄治, 内藤龍之介, 日化, **1987**, 990-100.
- 8) 笠岡成光, 田中栄治, 阪田祐作, 内藤龍之介, 日化, **1987**, 2267-2273.
- 9) 笠岡成光, 田中栄治, 阪田祐作, 内藤龍之介, 日化, **1987**, 2260-2266.
- 10) 田中栄治, 内藤龍之介, 阪田祐作, 笠岡成光, 日化, **1988**, 1549-1555.

- 11) A.Matsumoto, J.-X.Zhao and K.Tsutsumi, *Langmuir*, **13** (1997) 496-501.
- 12) N.E.Krupa and F.S.Cannon, *J.Am. Water Works Assoc.*, **88** (1996) 94-108.
- 13) K.Ogino, Y.Kaneko, T.Minoura, W.Agui and M.Abe, *J.Colloid Interface Sci.*, **121** (1988) 161-169.
- 14) C.Brasquet, J.Roussy, E.Subrenat and P.Le Cloirec, *Environ.Technol.*, **17** (1996) 1245-1252.
- 15) P.Le Cloirec, C.Brasquet and E.Subrenat, *Energy Fuels*, **11** (1997) 331-336.
- 16) W.J.Weber Jr., T.C.Voice and A.Jodellah, *J.Am. Water Works Assoc.*, **75** (1983) 612-619.
- 17) J.Starek, A.Zukal and J.Rathousky, *Carbon*, **32** (1994) 207-211.
- 18) 山口達明, 佐藤嘉久, 小林左東司, 日化, **1993**, 285-289.
- 19) H.Tamai, T.Kakii, Y.Hirota, T.Kumamoto and H.Yasuda, *Chem.Mater.*, **8** (1996) 456-462.
- 20) 玉井久司, 小島重行, 池内真貴子, 水取重司, 金田隆義, 安田源, 炭素, **1996**, 243-248.
- 21) H.Tamai, M.Ikeuchi, S.Kojima and H.Yasuda, *Ad. Mater.*, **9** (1997) 55-58.
- 22) H.G.Prabu and A.Kaspar, *Text.Dyer Printer*, **27** (1994) 19-21.
- 23) S.H.Lin, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, **58** (1993) 159-163.
- 24) R.Yu Li Yeh and A.Thomas, *J.Chem.Tech. Biotechnol.*, **63** (1995) 55-59.
- 25) G.Newcombe, *J.Colloid Interface Sci.*, **164** (1994) 452-462.
- 26) G.Morris and G.Newcombe, *J.Colloid Interface Sci.*, **159** (1993) 413-420.
- 27) R.B.Chavan, *Textile Research J.*, **46** (1976) 435-437.
- 28) E. P. Barrett, L. S. Joyner and P.P.Halenda, *J.A.C.S.*, **73** (1951) 373-377.
- 29) M.Dai, *J.Colloid Interface Sci.*, **164** (1994) 223-228.