

細孔構造を制御した多孔質炭素材料による 高分子化合物の除去に関する基礎研究

Basic Studies for Removal of Polymer Compounds
by Porous Carbon Materials with Controlled Pore Structure

助成年度	令和4年度研究助成
助成番号	MZR2022003
研究期間	2022/04/01 ~ 2023/03/31
代表研究者	吉田 誠一郎 (Seiichiro Yoshida) (地独)北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 工業試験場 材料技術部
共同研究者	松嶋 景一郎 (Keiichiro Matsushima) (地独)北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 工業試験場 材料技術部
キーワード	液相吸着, 高分子, メラノイジン, カーボンゲル

1. 研究の背景と目的

メラノイジン、フミン質、糖類、タンパク質といった天然の高分子化合物は、食品製造プロセスや排水処理における重要なターゲットであり、その効率的な除去法の確立は重要である。しかしながら、ターゲットとなる高分子化合物は分子量が数百から数十万と比較的大きく、また、その分子量の範囲も排出源によって大きく異なるため、その効率的な除去が困難であった。一般に、吸着は吸着材として働く多孔質材料の細孔に、吸着質が取り込まれる物理現象である。よって、吸着質と細孔、それぞれのサイズが重要となる。しかしながら、高分子化合物がどのような細孔に吸着するかは、十分に明らかになっておらず、これを解明することが高分子化合物の効率的な吸着技術を確立する上で重要であると考えた。

そこで、本研究では、細孔構造の制御が可能なカ

ーボンゲル (CG)¹⁻³⁾ をモデル吸着材に、合成が比較的容易で幅広い分子量を有するメラノイジンをモデル高分子化合物に用いて、高分子化合物の分子量と吸着材の細孔構造の関係を明らかにすることを目指す。CG は、高分子化合物の吸着サイトとして働くと予想される、メソ細孔 (2~50nm) の制御が可能な多孔質炭素材料の一種であり、高分子化合物モデル吸着材に適していると考えた。本研究では、CG とメラノイジンをモデルとした実験により、高分子化合物の効率的な分離手法を確立するための基礎的な知見を得ることを目的とする。

2. 研究の内容・方法

2. 1. カーボンゲル (CG) の合成

既報⁴⁻⁶⁾ に基づいて、モデル吸着材である CG を調製した。レゾルシノール、ホルムアルデヒド、炭酸ナトリウム、水を所定のモル比で混合し、得られ

た溶液を 30 °C で 2 日間、60 °C で 3 日間エージングした。得られたゲルを tert-ブチルアルコールで 4 日間洗浄した後、凍結乾燥してレゾルシノール・ホルムアルデヒド樹脂 (RF) の乾燥粉末を得た。RF を窒素流通下、1000 °C で 4h 炭素化処理を行い、CG を得た。なお、RF を合成する際のモノマー/触媒比 (R/C) を 50 から 1000 まで変え、異なる細孔径分布を有する CG を調製した。-196°Cにおける窒素の吸脱着測定の結果をグランドカノニカルモンテカルロ (GCMC) 法により解析することで、CG の細孔特性を評価した。

2. 2. メラノイジンの調製

モデルとなるメラノイジンは、既報⁷⁾に従って調製した。グルコース 1 mol/L、グリシン 1 mol/L、炭酸水素ナトリウム 0.1 mol/L を含む水溶液を 120 °C のオートクレーブで 3h 加熱した。得られた液を分画分子量 5,000 の平膜で処理し低分子画分を除いた。分画後の固形分を凍結乾燥し、得られた粉末を高分子量メラノイジンとした。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)により求められたメラノイジンの分子量は 37,000、比較とした市販メラノイジンの分子量は 7,000 であった。

2. 3. CG に対するメラノイジンの吸着実験

CG に対するメラノイジンの吸着実験は以下のように実施した。50~1,000mg/L のメラノイジン水溶液 (pH7、クエン酸緩衝溶液) に対して、0.25wt%の CG を加え、25 °C の恒温槽で吸着平衡に到達するまで振とうした (100 rpm)。吸着が終了した水溶液から、0.45 μm のメンブレンフィルターで CG を除き、波長 420nm における、ろ液の吸光度を測定した。吸光度から、ろ液中のメラノイジン濃度を求め、CG に対する吸着量 q を式 (1) で計算した。

$$q = (C_0 - C) \frac{V}{m} \quad (1)$$

ここで、 C_0 および C は、初期および平衡時の吸着質の濃度、 V は吸着質溶液の液量、 m は添加した

CG の重量である。

CG の添加量あるいはメラノイジンの濃度を変えて吸着実験を行い、吸着量と濃度の関係を吸着等温線としてプロットした。吸着等温線は Langmuir 式 (2) により解析した。

$$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (2)$$

ここで、 q_m は最大吸着量、 K_L は吸着材と吸着質の親和性を表す定数である。

3. 研究の成果

図 1 に、R/C50 から 1000 の CG の細孔表面積を細孔径に対してプロットしたものを示す。R/C50 の CG は、ほぼ 2nm 以下のマイクロ細孔しか有していないが、R/C200 は最大で約 7nm、1000 は最大で約 50nm までのメソ細孔を有している。

図 2 に、R/C50 から 1000 の CG に対する、分子量 37,000 のメラノイジンの液相吸着等温線を示した。最大吸着量を比較すると、大きなメソ細孔を有する R/C1000 の CG に対する吸着量が最も大きく、ほぼマイクロ細孔しか有さない R/C50 の CG に対する吸着量はほとんど起こらないことがわかる。このことから、分子量 37,000 メラノイジンの吸着はメソ細孔が支配的であることがわかった。

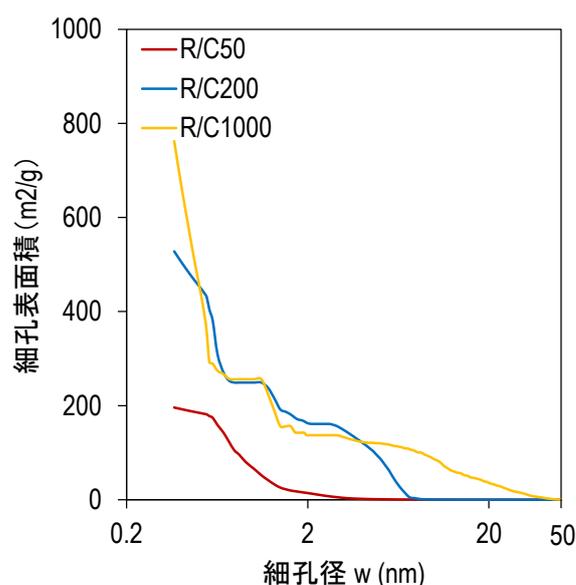


図 1. CG の細孔表面積

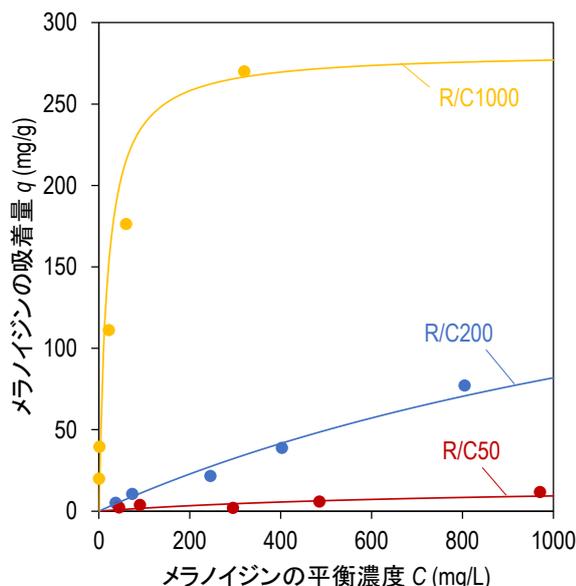


図2. CG に対する分子量 37,000 のメラノイジンの吸着等温線 (25°C)

この結果を、より定量的に解析するために、図1から一定以上の大きさの細孔の積算表面積を計算し、これをメラノイジンの最大吸着量に対してプロットした(図3)。分子量 7,000 の市販メラノイジンは 5.5 nm 以上の細孔、分子量 37,000 では 6.5 nm 以上の細孔の積算表面積と、メラノイジンの最大吸着量に、原点を通る比例関係が成立することがわかった。つまり、分子量 7,000、37,000 のメラノイジンは、それぞれ 5.5nm、6.5nm 以上の細孔に吸着している可能性が高いことがわかった。この比例関係は、CG に対する低分子色素(メチレンブルー(MB)や Acid Red 13(AR))の吸着で得た知見⁸⁾と合致する。

そこで、低分子色素からメラノイジンまでの一連のデータを一つの図にまとめて示した(図4)。なお、吸着量の単位を mmol/g に統一するために、メラノイジンのモル吸着量を、SECにより求めた分子量から計算した。分子量が小さな色素(MB:320、AR:502)に加え、分子量が大きく構造が複雑で、分子量分布を有するような高分子色素でも、最大吸着量と、分子サイズに応じた積算表面積との間に比例関係が成立することが判明した。

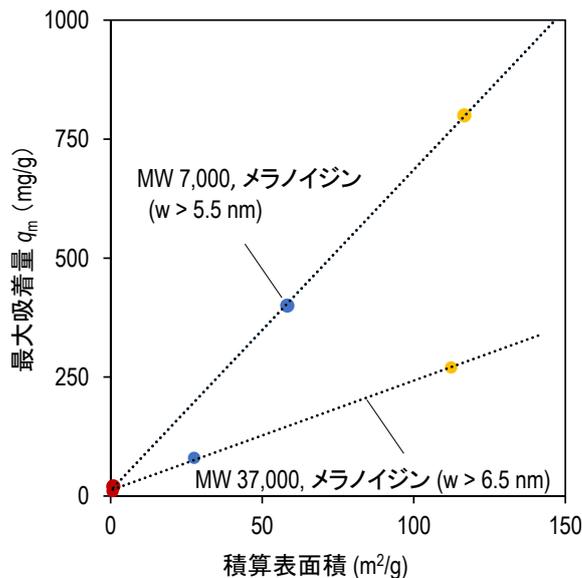


図3. メラノイジンの最大吸着量と CG の積算表面積の関係

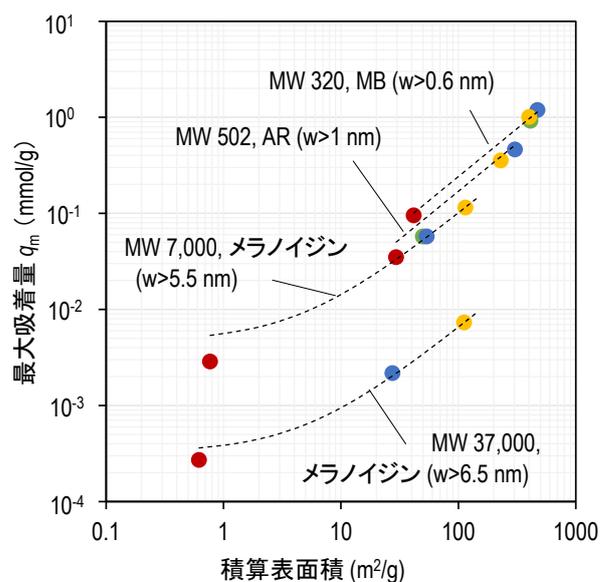


図4. 各色素の最大吸着量と CG の積算表面積の関係

さらに、今回得られた結果を、一般的な市販活性炭に対する吸着結果と比較した。活性炭の 6.5 nm 以上の細孔の積算表面積と分子量 37,000 メラノイジンの最大吸着量は、CG を用いて得られた直線に良く一致した(図5)。このことから、CG とメラノイジン間で成立していた、積算表面積と最大吸着量の関係が、活性炭など他の吸着材にも一般化でき、その吸着挙動をある程度予測できる可能性が見い

だされた。

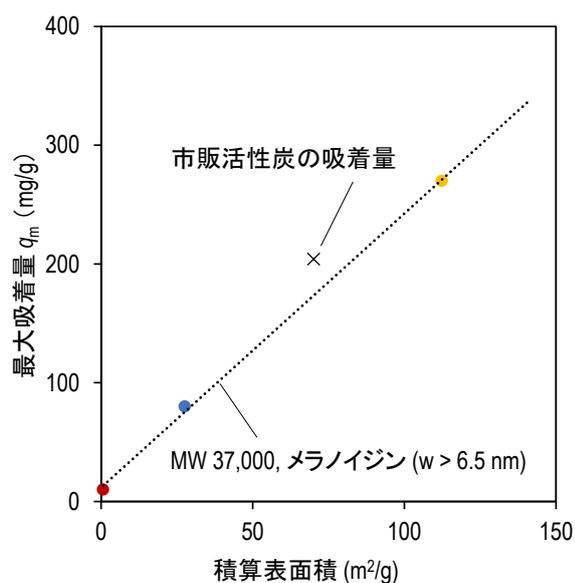


図5. 分子量 37,000 のメラノイジンの最大吸着量と多孔質炭素材料の積算表面積の関係

4. 結び

液相における、CG に対するメラノイジンの吸着挙動を、メラノイジンの分子量と CG の細孔特性に着目して解析した。その結果、メラノイジンの分子量に応じて、異なる大きさの細孔が吸着に寄与しており、その細孔の表面積と最大吸着量に比例関係が成立することを見出した。また、これまでの知見と比較することで、この比例関係が低分子から高分子の色素でも成立することも実証した。さらに、これらの結果を基に、市販活性炭に対するメラノイジンの吸着挙動をある程度予測できることも見出した。

5. 今後の研究方向性・課題

CG をモデル吸着材に用いることで、低分子色素に加えて高分子色素の吸着においても、吸着に寄与する細孔が、色素の分子量によって決まることを実証した。一方で、液相吸着は無数のパラメータが複雑に絡み合った物理現象である。今回得られた細孔の積算表面積と最大吸着量の比例関係は、色素分子と多孔質炭素材料の組み合わせでしか実証できず、他の吸着材や吸着質に一般化できるかは未

知である。今後は、色素や吸着材の種類を変えて、上述の議論がどこまで成立するかを検討し、液相吸着のメカニズムのより詳細な解明に繋げたい。

6. 参考文献

- 1) R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 24(9), 3221-3227 (1989).
- 2) R.W. Pekala, Mater. Res. Soc. Proc. 171 285 (1989).
- 3) R.W. Pekala, US Patent 4873218, (1989).
- 4) H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, and T. Suzuki, Carbon 38(7), 1099-1105 (2000).
- 5) H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, and T. Suzuki, Drying Technol. 19(2), 313-324 (2001).
- 6) T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, and H. Tamon, J. Non-Cryst. Solids 288(1), 46-55 (2001).
- 7) 岡田憲幸, 太田輝夫, 海老根英雄, 日本農芸化学会誌 56(2), 93-100 (1982).
- 8) 吉田誠一郎, 科学研究費助成事業研究成果報告書 (2020).

7. 論文・発表

- 1) 吉田誠一郎, 松嶋景一郎, 近藤永樹, 小川雄太, カーボンゲルを吸着材に用いたメラノイジンの吸着挙動の解明, 分離技術会年会 2022, オンライン, 口頭 (2022).
- 2) 吉田誠一郎, 松嶋景一郎, 多孔質炭素材料を用いた液相における脱色メカニズムに関する研究, Adsorption News ホットトピックス, 13-17 (2022).
- 3) 吉田誠一郎, 松嶋景一郎, 近藤永樹, 小川雄太, 液相吸着技術による色素の脱色機構に関する研究, 技術移転フォーラム 2022 工業試験場成果発表会 (2023).