— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (12), p. 2315~2322)

© 1985 The Chemical Society of Japan

一酸化窒素吸着剤としての鉄酸化物沈着炭素類

——活性炭素繊維の種類による特徴——

(1985 年 5 月 27 日 受理)

金子 克美*・尾関寿美男・井上 勝也

各種の活性炭素繊維 (ACF) を α -FeO(OH) (α -処理) および β -FeO(OH) (β -処理) 生成条件下で処理し、鉄酸化物を沈着させた。また硝酸で酸化してから α -処理をした ACF (α -(ox)-処理 ACF) も調製した。これら鉄酸化物沈着 ACF の NO 吸着特性を、30°C での吸着等温線とパルス吸着、さらに 100°C での 300 ppm NO-N₂ からの流通法吸着測定から調べた。処理によりいちじるしい NO 吸着活性の増大が認められ、活性増大の程度は処理法と ACF の種類に依存した。 α -(ox)-処理試料の飽和吸着量は未処理のものの数倍となり、PAN 系およびフェノール系 ACF では 150 mg/g に達するものがある。 β -処理は高速吸着性を表すパルス法吸着量をいちじるしく増大させた。 α -(ox)-処理と β -処理は希薄な NO 吸着能 (流通法吸着能) を向上させ、とくに α -(ox)-処理をすると破過時間が長くなった。これらの NO 吸着活性の向上は、面積あたりの NO 吸着量が増大したことを示す。ACF 上で微細な FeO(OH) 様物質が生成・沈着し、鉄酸化物の活性な表面酸素と NO とが結合し、マイクロポア中に濃縮・固定されると推定した。

1 緒 言

都市における大気中の窒素酸化物濃度は、種々の対策が実施されていまだ低下しないばかりでなく漸増の傾向さえ見え、窒素酸化物除去の努力がますます重要である¹⁾。固定発生源からの窒素酸化物の除去は、触媒による還元法、溶液への吸収法ならびに高温での分解法によって行なわれている²⁾³⁾。しかし、これらの方法は 100 ppm 以下の窒素酸化物の除去には適していない。希薄な窒素酸化物の除去には固体への吸着が最適である。ところが、一般的吸着剤である活性炭⁴⁾、シリカゲル⁵⁾⁶⁾ およびゼオライト^{7)~9)} は NO₂ には有効であるが、NO を吸着する能力は十分でない。このため、NO に対する吸着能の高い物質の開発が望まれている。

Fe₃O₄⁹⁾¹⁰⁾、FeO(OH)¹¹⁾ およびジャロサイト¹²⁾などの鉄酸化物

は、面積あたりで上述の吸着剤の 10 倍以上の NO 化学吸着能を有する。これら鉄酸化物の中で、FeO(OH) は活性な表面酸素と特殊な表面構造をもつために、大きい NO 化学吸着容量のみならず、1 秒以内で終了する高速化学吸着能をもっている¹³⁾。フェルト状あるいはハニカム状として使用できる活性炭素繊維は均一なマイクロポアをもつ多孔体で、有機溶剤の吸着回収に用いられている¹⁴⁾¹⁵⁾。またアルミナあるいはシリカと複合させると、極性有機分子の吸着に特徴を示すことが知られている¹⁶⁾。著者らは鉄酸化物をセルロース系活性炭素繊維上で高分散に生成させた“鉄酸化物沈着活性炭素繊維”が活性炭の数倍の NO 吸着能をもつこと、とくに α -FeO(OH) および β -FeO(OH) が生成する反応条件を用いた処理が、NO 吸着活性増大に注目すべき効果があることをさきに報告した¹⁷⁾。

活性炭素繊維にはセルロース系のみならず、PAN (ポリアクリロニトリル) 系およびフェノール系の 3 種類があるが、ほかにもサブマイクロポアをもつ活性炭素繊維など各種の特性のものの調製が試みられ、それらの吸着性能が調べられている^{18)~24)}。また持田ら²⁵⁾は表面に窒素をもつ PAN 系の活性炭素繊維は、NO の

千葉大学理学部化学教室, 260 千葉市弥生町

- 1) 木村敦彦, 公害と対策, 19, 310(1983).
- 2) “窒素酸化物防止技術”, 化学工業社 (1977).
- 3) 河村良男, 環境研究, No. 13, 40(1981).
- 4) 浦野紘平, 谷川 昇, 増田俊男, 小林義隆, 日化, 1978, 303.
- 5) E. D. Ermenc, *Chem. Eng. Prog.*, 1956, 488.
- 6) 成瀬義弘, 畑 俊彦, 岸 高寿, 日化, 1979, 413.
- 7) W. Joithe, A. T. Bell, S. Lynn, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 11, 434(1972).
- 8) J.-M. Goupil, J. F. Hemidy, D. Cornet, *Zeolites*, 2, 47(1982).
- 9) K. Otto, M. Shelef, *J. Catal.*, 18, 184(1970).
- 10) J. E. Kubsh, C. R. F. Lund, Y. Chen, J. A. Dumesic, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 17, 115(1981).

- 11) 服部高明, 金子克美, 石川達雄, 井上勝也, 日化, 1979, 423.
- 12) K. Inouye, I. Nagumo, K. Kaneko, T. Ishikawa, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, 131, 200(1982).
- 13) K. Kaneko, K. Inouye, *Polyhedron*, 3, 223(1984).
- 14) 松尾達樹, 石崎信男, 福田卓司, 繊維と工業, 33, 204(1977).
- 15) 松本賢一, 渡辺久磨雄, 飯島 宏, 環境研究, No. 35, 43(1981).
- 16) 駒形秀樹, 石崎信男, 川崎孝夫, 特開 昭 58-27639(1983).
- 17) 金子克美, 尾関寿美男, 井上勝也, 日化, 1984, 1351.

NH₃ による還元触媒能が高いことを見いだした。丸子和野崎²⁰⁾によれば、CuO-Fe₂O₃-活性炭触媒はきわめて高い NO-NH₃ 反応性をもっている。したがって、細孔直径の分布に広がりのある活性炭にも鉄酸化物沈着処理による NO 吸着能の増加が見込まれる。このため本報では、原料の異なる種々の活性炭素繊維ならびに粒状活性炭に、代表的な鉄酸化物沈着処理を行ない、NO 吸着活性の向上を調べた結果を報告する。

2 実 験

2.1 活性炭素繊維および活性炭

活性炭素繊維(以後 ACF と略記する)には、セルロース系(C₁, C₂), PAN 系(A₁, A₂) およびフェノール系(P₁, P₂, K)の代表的なものを用いた。ここで ACF-C₁ は既報¹⁷⁾で報告済の試料であるが、本論文にも比較のためあげてある。フェノール系 ACF は 2 社の製品を用いたので、P と K によって区別している。これら ACF の細孔直径は、A₁: 17 Å, A₂: 41 Å, C₁: 15 Å, C₂: 17 Å, K: 14 Å, P₁: 15 Å 以下および P₂: 16 Å である。一部試料ではあらかじめ ACF を 6 mol·dm⁻³ HNO₃ 中で 100°C, 1 時間酸化後、水洗および乾燥してから鉄酸化物沈着処理を施した。以後このように酸化処理した ACF を ACF(ox) と表わすことにする。たとえば、ACF-A₁(ox) は、上記のように酸化処理した活性炭素繊維 A₁ のことである。活性炭(AC)としてはやし殻活性炭(AC-Nut), 石炭系活性炭(AC-Coal) および 5 Å の細孔をもつ分子ふるい活性炭(AC-Mol)を用いた。また本文中では、活性炭素繊維と活性炭両者を総称して炭素と呼ぶことにする。

2.2 鉄酸化物沈着試料の調製

鉄酸化物沈着処理前に炭素を 110°C, 10⁻⁵ Torr で 15 時間真空脱気処理してから、空気に触れることなく所定の鉄塩溶液に室温で 30 分間浸漬する。その後つぎの条件で鉄酸化物を炭素試料上に沈着した¹⁷⁾。

α 処理: α -FeO(OH) 生成条件での処理であり、炭素を 0.6 mol·dm⁻³ 硫酸鉄(Ⅲ)溶液に浸漬後、1 mol·dm⁻³ NaOH で pH 13 にし、30°C において 2 日間熟成する。

β 処理: β -FeO(OH) 生成条件にならない、炭素を 0.2 mol·dm⁻³ 塩化鉄(Ⅲ)溶液に浸漬後、重量比で塩化鉄(Ⅲ)(結晶として)の 2 倍量の尿素を添加し、1°C/min で 100°C まで昇温してから、100°C に 4 時間保持する。

α -(ox) 処理: 硝酸酸化処理した ACF(ox) を 0.6 mol·dm⁻³ 硫

酸鉄(Ⅲ)溶液に浸漬後、1 mol·dm⁻³ NaOH で pH 13 にして 30°C において 6 時間熟成する。

以上の処理をしてから、炭素重量あたり 2 l の蒸留水で分別・洗浄し、沈着していない鉄化合物を除去する。その後空气中 110°C で 3 時間以上乾燥する。沈着処理法は上述のようであるが、炭素上で目的とする FeO(OH) が生成・沈着しているかまだ十分な確認ができていないため、鉄酸化物沈着試料を処理名で α 処理 ACF のように呼ぶこととする。

沈着している鉄量は以下のように決定した。鉄酸化物沈着炭素を 50°C の濃塩酸中に 2 時間以上浸漬して鉄酸化物を溶出させる。その後蒸留水で 20 倍に希釈してから、0.01 mol·dm⁻³ K₂Cr₂O₇ 溶液を用いる酸化還元滴定によって鉄量を求める。

2.3 NO 吸着

2.3.1 静的 NO 吸着特性: 既報¹⁷⁾と同様に、110°C, 10⁻⁵ Torr で 15 時間試料を排気処理してから、30.0 ± 0.01°C において重量法によって NO 吸着等温線を得た。NO 初圧が 20~30 Torr の場合は 5 時間後、それ以上の NO 圧では 2 時間後の吸着量を平衡値とした。NO 圧 600 Torr まで吸着測定を行なってから、圧力を下げつつ脱着等温線を求め、最後に 30°C, 10⁻⁵ Torr で 24 時間排気して脱着を行ない、なお残留している不可逆吸着量を得た。

2.3.2 動的 NO 吸着特性: 動的 NO 吸着特性として、みかけ接触時間(空間速度の逆数で試料のみかけ体積とキャリアー流速から求まる) 3 秒以内に吸着する高速吸着能を決定するパルス法と希薄な 300 ppm NO からの累積的吸着量を求める流通法とを、既報と同じ装置を用いて検討した。

パルス法 NO 吸着: NO 吸着等温線測定と同一前処理をしてから、ヘリウムキャリアー(30 ml/min)中に打ち込まれた 1 ml NO が 30°C の試料層を通過するさいに吸着される NO の量をガスクロマトグラフィーを用いて決定した。

流通法 NO 吸着: 100°C で 1 時間、窒素気流中(20 ml/min)で試料を前処理してから、300 ppm NO-N₂ 混合ガスを 100°C の試料層に流す。このとき流出ガス中の NO 濃度の 1 時間にわたる時間変化を、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法から求め、1 時間内の全 NO 吸着量を流通法吸着量とした。

以上の NO 吸着測定には、高千穂化学製の NO(純度 99%)をドライアイス-エタノールトラップと液体窒素トラップによって一度蒸留精製したものを用いた。

2.4 その他の測定

用いた ACF および活性炭の炭素および窒素量を Perkin-Elmer 240 によって求めた。各試料の比表面積を窒素吸着測定から得た。すなわち、試料を 110°C, 10⁻⁵ Torr で 15 時間真空処理してから、-196°C において重量法によって窒素吸着等温線を決めた。この等温線に BET プロットを適用して比表面積を求めた。既報¹⁷⁾で ACF-C₁ について、BET プロットと t-プロットとから求めた比表面積とがほぼ一致することを確認したので、本報では BET プロットのみから比表面積を決定した。

3 結果と考察

3.1 NO 吸着容量

3.1.1 鉄酸化物沈着処理した活性炭素繊維系: 図 1 にフェノール系 ACF-K に、 α , β ならびに α -(ox) 処理を施したときの

- 18) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, “炭素繊維”, 近代編集社(1983) p. 168.
- 19) L. B. Adams, E. A. Boucher, D. H. Everett, *Carbon*, **8**, 76(1970).
- 20) G. N. Arons, R. N. Macnair, R. L. Erickson, *Text. Res. J.*, **43**, 539(1973).
- 21) J. Korsh, A. Soffer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **76**, 2457(1980).
- 22) G. G. Jayson, T. A. Lawless, *J. Colloid. Interface Sci.*, **86**, 397(1982).
- 23) S. S. Barton, J. E. Koresh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **79**, 1147(1983).
- 24) S. J. Hichcock, B. McEnaney, S. J. Watling, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **33 A**, 157(1983).
- 25) Y. Komatsubara, S. Ida, H. Fujitsu, I. Mochida, *Fuel*, **63**, 1738(1984).
- 26) 丸子能明, 野崎文男, 日化, 1980, 1673.

Fig. 1 Adsorption isotherms of NO on iron-treated ACF-K (phenol resin-based ACF) at 30°C

●, ○: None, ■, □: α-Treatment, ▲, △: β-Treatment, ◆, ◇: α-(ox)-Treatment (Solid and open symbols mean adsorption and desorption branches, respectively)

Fig. 2 Adsorption isotherms of NO on iron-treated ACF-A₂ (PAN-based ACF) at 30°C

●, ○: None, ■, □: α-Treatment, ▲, △: β-Treatment, ◆, ◇: α-(ox)-Treatment (Solid and open symbols mean adsorption and desorption branches, respectively)

NO 吸着等温線を示す。吸着等温線は全般的にみると Langmuir 型といえる形である。α-(ox) および β 処理した ACF-K は、未処理のものにくらべて低圧部の立ち上がりがいちじるしく、高 NO 圧側での吸着量も 2~3 倍大きくなっている。またどの試料もいちじるしいヒステリシスを示し、吸着した NO は脱離しづらいことがわかる。PAN 系の ACF-A₂ に鉄酸化物沈着処理した場合の NO 吸着等温線を図 2 に示す。ACF-A₂ は未処理でも NO 吸着能が高く、ACF-K で認められたような鉄酸化物沈着によるいちじるしい NO 吸着量の増大はみられない。α 処理では逆に吸着量が低下しているが、α-(ox) および β 処理は ACF-A₂ にも有効であり、平衡 NO 圧 600 Torr での NO 吸着量は 140 mg/g に達する。ACF-A₂ 系でも顕著なヒステリシスがあり、NO は強く吸着されている。上の二つの例からもわかるように、NO 吸着容量を増加させる最良の処理法は α-(ox) 処理である。図 3 に α-(ox) 処理した各種 ACF の NO 吸着等温線を示す。図中の破線は既報のセルロース系 ACF(C₁) の結果である。これによるとフェノール系の ACF-K が最大の NO 吸着容量をもっているが、四者の間にはそれほど大きな差がなく、α-(ox) 処理は ACF の種類によらず NO 吸着活性を高める作用をもっていることがわかる。表 1 には、吸着等温線に Langmuir プロットを適用して求めた飽和吸着量 b と不可逆吸着量とをあげてある。ここで不可逆吸着量は Langmuir b 値に対する、30°C、 10^{-5} Torr にて 24 時間の脱気後にも残留する量との割合で、% にて表示してある。この表によると Langmuir b 値は、α, β, α-(ox) 処理の順で大きくなり、α-(ox) 処理ではもとの ACF の値の 3 倍に達するものがある。ただし、ACF-A₂ および P₁ については、α 処理によって b 値が減少している。また炭素繊維の種類によっても差がみら

Fig. 3 Adsorption isotherms of NO on "α-(ox)" treated ACF at 30°C

◆: A₂, ○: C₁, ▲: K, ■: P₂

れ、PAN 系およびフェノール系の一部に高活性のものがある。一方、吸着した NO は相当強く吸着しており、真空排気後も 50% 以上脱着しない試料が多い。とくに α-(ox) 処理試料は吸着容量が大きいうえに、不可逆吸着量も 70~90% と大きい。α-

Table 1 Amount of NO adsorbed on iron-treated ACF at 30°C

ACF	Treatment ^{a)}	Static method			Pulse method (mg/g)
		Langmuir <i>b</i>		Ratio of irreversible adsorption (%)	
		(mg/g)	(mg/m ²)		
A ₁	None	64	0.055	80	0.9
	α	130	0.13	40	1.5
	β	120	0.12	40	3.2
A ₂	None	112	0.13	50	0.5
	α	89	0.11	80	0.3
	β	132	0.15	40	1.1
	α -(ox)	146	0.36	80	1.1
C ₁	None	35	0.025	60	0.9
	α	80	0.054	40	1.8
	β	105	0.065	60	2.9
	α -(ox)	125	0.21	90	1.7
C ₂	None	27	0.020	50	0
	α	44	0.064	60	0.9
	β	70	0.057	30	2.6
K	None	66	0.044	75	1.1
	α	80	0.054	90	0.3
	β	108	0.082	45	4.0
	α -(ox)	147	0.17	70	2.3
P ₁	None	60	0.057	65	1.2
	α	48	0.051	20	0.6
	β	90	0.14	55	2.8
P ₂	None	41	0.029	30	0.1
	α	54	0.036	40	0.2
	β	72	0.049	60	3.7
	α -(ox)	127	0.11	60	2.4

a) α : Hydrolysis of $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution at pH 13 and 30°C for 2 d, β : Hydrolysis of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ FeCl}_3$ solution at 100°C for 4 h, and α -(ox): hydrolysis of $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution at pH 13 and 30°C for 6 h on ACF oxidized with $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$.

(ox) 処理をすると、酸化された炭素表面にきわめて微細な FeO(OH) がよくなじむため、高分散 FeO(OH) が生じ、活性な FeO(OH) の表面酸素と NO とが結合し、NO₂ 様になりマイクロポーア中に強く捉えられているためと考えている。

3.1.2 鉄酸化物沈着処理した活性炭：やし殻活性炭 (AC-Nut) に α および β 処理すると NO 吸着等温線がどのように変わるかを図 4 に示す。活性炭の場合にも処理によって NO 吸着量が増加する。処理なし試料では低圧部に NO 吸着の立上りが少なく、Freundlich 型にも近い。沈着処理すると低圧部での NO 吸着量の増加がいちじるしく、Langmuir 型の特徴をもつようになり、鉄酸化物沈着によって表面が親 NO 化されたことがうかがえる。ACF 系と同様に活性炭系でもヒステリシスが顕著である。図 5 は 5 Å の細孔をもつ分子ふるい活性炭 (AC-Mol) の NO 吸着等温線である。これは鉄酸化物沈着処理をしなくても、他の活性炭より NO 吸着量が多い。幅広い細孔直径の分布をもつ他の活性炭よりも、5 Å 付近の細孔しかもたないために²⁷⁾²⁸⁾、

27) K. Kawazoe, T. Kawai, Y. Eguchi, K. Itoga, J. Chem. Eng. Jpn., 7, 158(1974).

Fig. 4 Adsorption isotherms of NO on iron-treated AC-Nut (coconut shell AC) at 30°C

●, ○: None, ■, □: α -Treatment, ▲, △: β -Treatment
Solid symbols: Adsorption, Open symbols: Desorption

Fig. 5 Adsorption isotherms of NO on iron-treated AC-MOI (molecular sieving carbon) at 30°C

●, ○: None, ■, □: α -Treatment, ▲, △: β -Treatment
Solid symbols: Adsorption, Open symbols: Desorption

NO は長軸が 4 Å の大きさなので細孔によく合致し吸着しやすいと思われる。この分子ふるい活性炭に β 処理を施すと一層 NO を吸着するようになるが、 α 処理では減少している。

石炭系活性炭の場合を含めて、表 2 に沈着処理活性炭の Langmuir *b* 値と不可逆吸着量とを示す。活性炭の場合にも鉄酸化物沈着によって *b* 値が大きくなる傾向をもつ。 α 処理よりは β 処理のほうが有効で、もとのものの 2 倍ほどになる。不可逆吸着量は 50% 以下で、ACF より NO が弱く吸着しているものとみられる。

3.2 NO 高速吸着性

NO パルスの試料層への接触時間が 3 秒以下なので、パルス法吸着量の大小は NO の高速吸着性を表わすと考えられる。その結果は ACF 系については表 1 に、活性炭系については表 2 にあ

28) 江口良友, 糸賀 清, 表面, 10, 521(1972).

Table 2 Amount of NO adsorbed on iron-treated activated carbons at 30°C

Activated carbons	Treat- ment	Static method			Pulse method (mg/g)
		Langmuir <i>b</i>		Ratio of irreversible adsorption (%)	
		(mg/g)	(mg/m ²)		
Coal	{ None	31	0.028	40	0.9
	{ α	52	0.042	40	0.4
	{ β	82	0.22	10	1.4
Mol	{ None	57	0.11	30	0.3
	{ α	44	0.077	50	0.2
	{ β	78	0.29	50	1.2
Nut	{ None	48	0.056	50	0.5
	{ α	63	0.078	50	0.7
	{ β	79	0.18	20	1.4

げである。これによると β 処理は高速吸着性を増大させ、未処理のもの3倍、多いもので40倍におよぶ。吸着容量をもっとも向上させる α -(ox)処理も、 β 処理ほどではないが高速吸着性を高める作用がある。ACF系と活性炭系とを比較すると、ACF系のパルス法NO吸着量は活性炭系の2倍以上となっているので、ACFは鉄酸化物沈着処理によって、吸着容量だけでなく高速吸着性にも優れた能力をもつようになることがわかる。

図6にはパルス法吸着量の大きい β 処理したフェノール系ACF-Kと未処理のACF-Kに、連続して10回打込んだNOパルスに対する吸着量の変化を示す。 β 処理したACF-Kは初回にやや低い吸着量を示すものの、あとは一定の吸着量をもつ。高速吸着を起こす強いNO吸着サイトは、10回分のNOパルス量(40 mg/g)では飽和しないことがわかる。処理していないACF-Kのパルス法吸着量は β 処理のもの1/4であるが、持続的吸着能力はもっている。このようにACF系は高速吸着性とその持続性に特徴がある。

Fig. 6 Change in the amount of NO adsorbed on ACF-K (Phenol resin-based ACF) at 30°C with successive injection of 1 ml NO pulses

○: None, ●: β -Treatment

Fig. 7 Breakthrough curves for NO adsorption on iron-treated ACF-A₂ (PAN based-ACF) from a 300 ppm NO-N₂ gas at 100°C

○: None, □: α -Treatment, △: β -Treatment, ◇: α -(ox)-Treatment

3.3 希薄 NO 吸着性

300 ppm NO-N₂ からの、PAN 系 ACF(A₂) の流通法 NO 吸着特性を図7に示す。図7の縦軸は試料層を通過後のNO濃度である。もとの試料は混合ガスの流通時間10分のとき、NO濃度が最低となっているので、そこでもっとも多くのNOを吸着するが、30分経つとNOを吸着しなくなる。これに対して β 処理A₂は10~20分にかけてNOをもっとも多く吸着し、それ以後も吸着量は1/3に減少するが、NOを吸着する能力は保持される。 α -(ox)処理A₂は、30分までは β 処理試料より吸着量が少ないが、その吸着能力は60分後もおとろえない。このように

Fig. 8 Breakthrough curves for NO adsorption on " α -(ox)" treated ACF from a 300 ppm NO-N₂ gas at 100°C

○: A₂, ◇: C₁, □: K, △: P₂, Broken line: AC-Nut

Table 3 Amount of NO adsorbed from a 300 ppm NO-N₂ mixed gas at 100°C during 1 h

		Treatment			
		None (mg/g)	α (mg/g)	β (mg/g)	α -ox (mg/g)
ACF	A ₁	0.3	0.2	1.0	1.3
	C ₁	0.4	0.7	1.7	0.3
	K	—	—	0.5	0.8
	P ₂	—	—	0.7	0.4
AC	Coal	0.3	—	—	—
	Mol	0.4	—	—	—
	Nut	0.15	—	—	—

α -(ox) 処理をすると破過時間がいちじるしく大きくなる。効果の顕著な α -(ox) 処理をした各種の ACF の破過曲線を図 8 に示す。図中に参照のためやし殻活性炭の結果を破線で示す。 α -(ox) 処理を施した ACF はどれも吸着能力の持続性に優れており、30°C で求めた Langmuir b が大きいことによく対応する。なかでも ACF-A₂ が吸着量および持続性ともに一番優れており、吸着量で比較するとやし殻活性炭の 10 倍以上である。

表 3 には 30°C での飽和吸着量ならびに高速吸着性に優れた ACF 試料について、1 時間までの気相中 NO 濃度の減少から求めた積算吸着量を、流通法吸着量としてまとめた。参照のために未処理の活性炭の結果も表に付記した。表 3 によれば、 β および α -(ox) 処理した試料は未処理のものにくらべて数倍の吸着量をもつようになる。ただし、図 8 でみられるような破過時間が 1 時間以上の α -(ox) 処理試料では、破過が起こるまで吸着量を測定しつづければ、さらに大きな流通法吸着量を与えるはずである。

3.4 NO 吸着活性との関連因子

試料の比表面積を表 4 に示す。鉄酸化物沈着処理をすると、一部を除けば一割程度比表面積が減少する。これは一部の鉄酸化物がマイクロポアをつぶしているためと考えられる。 α -(ox) 処理をすると比表面積の減少がいちじるしいのは、炭素が硝酸により酸化されマイクロポアが減少したためである。表 4 と表 1 および 2 に示した結果を比較すると、沈着処理により比表面積が減少するにもかかわらず、単位重量あたりの NO 吸着量が大幅に増えている。このような鉄酸化物沈着処理の効果をみるために、表 1 および表 2 中に、面積あたりの NO 吸着量を併記した。これに

Table 4 Specific surface area of iron-treated ACF and activated carbons

		Treatment with iron salt solutions			
Carbons		None (m ² /g)	α (m ² /g)	β (m ² /g)	α -(ox) (m ² /g)
ACF	A ₁	1170	980	1035	—
	A ₂	870	810	880	400
	C ₁	1400	1490	1650	605
	C ₂	1350	690	1220	—
	K	1500	1500	1320	860
	P ₁	1300	940	650	—
	P ₂	1430	1480	1475	1140
AC	Coal	1100	1235	375	—
	Mol	500	575	275	—
	Nut	860	805	425	—

Table 5 Amount of iron deposited

	Treatment		
	α (wt%)	β (wt%)	α -(ox) (wt%)
ACF			
A ₁	5	6	—
A ₂	4	4	2
C ₁	4	5	5
C ₂	27	13	—
K	11	2	5
P ₁	7	5	—
P ₂	3	3	4
AC			
Coal	1	3	—
Mol	0.4	2	—
Nut	8	2	—

よると未処理の ACF および活性炭は、0.02~0.06 mg/m² の Langmuir b 値をもつ。ただし PAN 系 ACF-A₂ と分子ふるい活性炭 AC-Mol はともに 0.1 mg/m² の b 値を示し、もともと他の炭素より活性が高い。鉄酸化物沈着処理をすると、面積あたりの b 値が炭素試料および処理の種類によって変わり、もとの値の 3~10 倍になる。このことは鉄酸化物沈着処理によって炭素の表面状態が変化して吸着能が向上していることを示している。0.1~0.3 mg/m² の高い NO 吸着活性は、NO 吸着活性の高い FeO·(OH) 結晶の値に近いことから、沈着鉄酸化物は炭素上できわめて微細な FeO(OH) 結晶類似の状態をとっていると推察される。FeO(OH) 上での NO 吸着状態を参照すると¹¹⁾、沈着 FeO(OH) の活性炭素と NO とが反応して、NO₂ 様になり表面移動によってマイクロポア内に濃縮されて、大きな NO 吸着能力を示していると考えている。

表 5 には沈着鉄量を示す。沈着処理によって生ずる表面状態は沈着鉄量に依存しているとみられるので、Langmuir b 値と沈着鉄量との関係をみたものが図 9 である。この図の縦軸は面積あたりの Langmuir b 値であり、横軸は沈着鉄量の wt% を比表面積で除したものである。この図は単位面積あたりに沈着している鉄がどれだけ NO 吸着活性に寄与しているかを表わしている。この図にみるように、沈着鉄量と Langmuir b 値とは単純な関係がみられない。既報¹⁷⁾で鉄酸化物沈着セルロース系 ACF では山型の相関性が見られたので、これと類似の関係があるものとして図 9 中に破線で示した。鉄沈着量が多いとマイクロポアがつぶされ、沈着量が少ない場合は FeO(OH) 類似の活性微細物質が十分に存在しないことを示すものと推察する。

炭素類は種類により表面化学構造が異なり、鉄酸化物沈着状態にも大きな影響を与えていると予想される。持田らの PAN 系 ACF と NO との反応性の研究²⁹⁾によれば、含有窒素が NO との反応性に関係している。表 6 に元素分析から求めた各炭素中の窒素含有量と炭素量との重量比を示す。PAN 系 ACF が 3~8% と多く、一方、フェノール系 ACF のようにまったく窒素を含まないものもある。また硝酸酸化した ACF では窒素が増えていることから、一部がニトロ化していると思われる。図 10 には鉄沈着処理をしていないもとの ACF の Langmuir b 値と N/C との関

29) I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara, S. Ida, *Fuel*, 印刷中。

Table 6 Ratio of nitrogen content to carbon content in each activated carbon sample

ACF	A ₁	A ₂	A ₂ (ox)	C ₁	C ₁ (ox)	C ₂	K	K(ox)	P ₁	P ₂	P ₂ (ox)
N/C, wt%	3	6~7	8	2	3~4	0.5	0	1	0.05	0	3
AC	Coal			Mol			Nut				
N/C, wt%	0.2			0.4			0.3

Fig. 9 Relationship between Langmuir b and the amount of iron deposited on a unit surface area Fig. 10 Correlation of Langmuir b with ratio of nitrogen to carbon (N/C) for original ACF (○) and "α-(ox)" treated ACF (●)

係を示す。これによると N/C が 0.5% より多い ACF では、窒素が多いほど NO 吸着量が大きくなっており、鉄酸化物が沈着していない ACF では、表面窒素が NO の吸着サイトとして作用している可能性がある。さきに述べた ACF-A₂ が未処理でも NO 吸着能が高いのは窒素含有量が高いことに関係がある。し

かしながら、鉄酸化物を沈着した炭素類は、未処理のものより NO 吸着量が大きく、窒素が主たる活性因子とは考えられない。硝酸酸化した ACF 中の窒素量と α-(ox) 処理した Langmuir b 値との関係を図 10 中に破線で描いた。これを見ると、α-(ox) 処理した ACF では、明らかに窒素含有量が NO 吸着性を支配する主因ではないといえる。ACF 上をおおう活性な FeO(OH) の微細粒子の効果が現われているためである。

NO は炭素のマイクロポア内に吸着するので、マイクロポアの大きさと形状という物理的因子も、NO 吸着活性に関係していると考えられる。既報¹⁷⁾でも指摘したように、窒素吸着等温線からマイクロポア構造の詳細な変化を追跡するのは困難であり、もとの ACF の細孔直径の大小にかかわらず鉄酸化物を沈着すると NO 吸着能が増加するので、さきに述べてきたように化学的要因のほうが重要である。つまり、マイクロポアの構造によらず、NO を化学吸着する能力の高い FeO(OH) の微細結晶が、マイクロポアの入口付近の壁に生成・沈着していると、以前に報告した FeO(OH) 結晶の NO 吸着モデル¹¹⁾にしたがって、

のように表面酸素と NO とが反応して凝縮性の NO₂ に類似の状態になりつつ、マイクロポア内部に表面移動して、ポア内に NO が蓄積・固定されるものと考えられる。

繊維組織をもつ ACF のほうが活性炭よりも、鉄酸化物沈着処理による NO 吸着能向上効果が顕著なことから、繊維の組織構造が鉄酸化物の沈着時に重要な働きをしていると予想できる。ACF の種類による差異をみるために、Langmuir b 値とパルス吸着量とから定性的な表を作成した(表 7)。表 7 は未処理 ACF の Langmuir b 値とパルス吸着量の平均値との比較から、吸着容量と高速吸着性という二つの特性を表わしたものである。表中の吸着容量の (○, ●) 印は、試料の Langmuir b 値が未処理 ACF の b 値の平均値よりも大きいことを表している (●印は 2 倍以上)。同様に高速性の (○, ●) 印も試料のパルス吸着量が未処理 ACF のそれよりも大きいことを表わしている (●印は 3 倍以上)。この表によれば、PAN 系 ACF は容量が高いことに特徴があり、他の ACF より優れている。しかし PAN 系 ACF は高速性が必ずしも十分ではない。セルロース系は沈着処理により容量と高速性の両面がいちじるしく改善されるのが特徴であり、とくに C₁ は優れている。フェノール系の K は沈着処理により容量と高速性を兼ね備えた優れた特性をもっている。

Table 7 Adsorption characteristics for NO of iron-treated ACF

		Capacity ^{a)}				Swiftmess ^{b)}			
		None	α	β	α -ox	None	α	β	α -ox
PAN	A ₁	○	●	●	—	○	○	●	—
	A ₂	●	○	●	●	×	×	○	○
Cellulose	C ₁	×	○	○	●	○	○	●	○
	C ₂	×	×	○	○	×	○	●	—
Phenol	K	○	○	○	●	○	×	●	●
	P ₁	○	×	○	—	○	×	●	—
	P ₂	×	×	○	●	×	×	●	●

a) The adsorption capacity for NO is obtained from Langmuir b values in Table 1. The marks in this table mean the ratio of Langmuir b for each sample to 58 mg/g (an average of b -values for all nontreated ACF). Ratio < 1 : ×, 1 ≤ ratio < 2 : ○, and ratio ≥ 2 : ●.

b) Swiftmess is determined from the data on pulse NO adsorption (Table 1). The marks represent the ratio of the amount of pulse adsorption for each sample to 0.67 mg/g (an average of amounts of pulse adsorption for all nontreated ACF). Ratio < 1 : ×, 1 ≤ ratio < 3 : ○, and ratio ≥ 3 : ●.

フェノール系の P₂ も β ならびに α -(ox) 処理を施すと吸着性能がいちじるしく向上する。以上のように ACF の種類によって、吸着活性と鉄酸化物沈着による効果とが特徴的に異なっている。この原因については今後各種の ACF の組織構造をも調べつつ検討してゆく必要がある。

本研究費の一部は文部省科学研究費補助金（環境科学特別研究

R 36-1）によっていることを記して感謝の意を表わす。実験に用いた活性炭素繊維および分子ふるい活性炭を寄付された、クラレ化学株式会社、武田薬品工業株式会社、東邦ベスロン株式会社、東洋紡績株式会社および日本カインール株式会社に謝意を表する。

Iron-Treated Activated Carbon Fibers as NO Adsorbents —Effect of the Nature of Activated Carbon Fibers—

Katsumi KANEKO*, Sumio OZEKI and Katsuya INOUE

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University;
Yayoi-cho, Chiba-shi 260 Japan

Activated carbon fibers (ACF) from different origins were treated with iron(III) salt solutions under the same conditions as α -FeO(OH) (α -treatment) and β -FeO(OH) (β -treatment) were prepared. The ACF pre-oxidized with 6 mol·dm⁻³ HNO₃ was also treated with an iron(III) sulfate solution at pH=13.0 and 30°C (α -(ox)-treatment). The NO adsorption characteristics of these iron-treated ACF's were examined by an adsorption isotherm (at 30°C), by a pulse method with 1 ml NO (at 30°C), and by a flow adsorption method with a 300 ppm NO-N₂ mixed gas (at 100°C). The treatment of the ACF in iron(III) salt solutions improved its adsorption activity for NO and the degree of improvement depended on the origin of ACF and treating methods. The amount of saturated adsorption (Langmuir b) of the " α -(ox)" treated ACF was several times larger than that of the original ACF. The Langmuir b values for " α -(ox)" treated PAN (polyacrylonitrile) and phenol-resin based ACF reached 150 mg/g. The amount of pulse adsorption of the α -treated ACF were larger than the original ACF by a factor of 7. Both β - and α -(ox)-treatments increased the amount of flow adsorption. The breakthrough time was also increased by the α -(ox)-treatment. It is assumed that the increase in the adsorption activity for NO is caused by deposition of fine FeO(OH)-like materials having active surface oxygens which can combine with NO molecules.