— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (7), p. 1351~1359)

© 1985 The Chemical Society of Japan

鉄酸化物を沈着した活性炭素繊維の一酸化窒素吸着活性

(1984 年 11 月 30 日 受 理)

金子 克 美*・尾関 寿 美 男・井 上 勝 也

各種の鉄塩溶液に大きい比表面積をもつ活性炭素繊維 (ACF) を浸漬し, NO 吸着活性の高い FeOOH などの生成条件で処理し, 鉄酸化物を沈着した ACF を得た。吸着等温線 (30°C), 1 ml NO を用いるパルス法 (30°C) および 300 ppm NO-N₂ からの流通法 (100°C) 測定から, 鉄酸化物沈着 ACF の NO 吸着活性を検討した。吸着等温線は Langmuir 型であり, 鉄酸化物沈着 ACF の Langmuir *b* 値には 0.1 g/g を越えるものがあり, もとの ACF および市販活性炭の数倍に達する。鉄酸化物沈着 ACF のパルス法ならびに流通法吸着量ともにもとの ACF のものより数倍大きくなる。とくに α -FeOOH および β -FeOOH 生成条件で処理した鉄酸化物沈着 ACF の NO 吸着活性がいちじるしく高い。窒素吸着から求まるマイクロポア構造が調べられ, NO 吸着活性との関連性が検討された。マイクロポア直径の小さい鉄酸化物沈着 ACF ほど Langmuir *b* が大きい傾向が得られている。また, 4~5 wt% の鉄を沈着した鉄酸化物沈着 ACF の Langmuir *b* 値が大きい。

1 緒 言

各方面からの努力にもかかわらず, 都市部の窒素酸化物濃度は 10 年以上もの間は一定である¹⁾²⁾。大気中の窒素酸化物は健康に有害であるだけでなく, 光化学スモッグを誘引するので環境中からの除去が要望されている³⁾⁴⁾。窒素酸化物は排ガス中では NO として含まれることが多い。排ガス中の NO は高温での分解法, 触媒による還元法および溶液への吸収法とによって 100 ppm のオーダーに低減され, 大気中に排出される⁵⁾⁶⁾。固体への吸着法は 100 ppm 程度の NO を濃縮・固定できるので, 上の方法との併用によって排ガス中の NO 除去が進展するとみられる。またよい材料があれば, 吸着法は簡便なために自動車などの移動発生源からの NO を除去するのに適している。とくに都市部での窒素酸化物の約半分は自動車から排出されているので, 簡便な吸着除去法の実現は環境保全に寄与すると考えられる。

一般的吸着剤として知られる活性炭⁷⁾, シリカゲル⁸⁾⁹⁾およびゼオライト^{9)~11)}の窒素酸化物吸着剤としての可能性が検討されて

いる。これら吸着剤は NO₂ に対して有効であるが, NO を吸着する能力は低い。このため, NO の吸着速度および吸着容量ともに大きい, 新しい吸着物質の探索が急務である。Otto と Shelef¹²⁾ならびに Dumesic ら¹³⁾によれば, Fe₃O₄ は NO をよく化学吸着する。Hall ら¹⁴⁾は Fe 置換ゼオライトが NO に対して活性であることを報告している。著者らは FeOOH 類とその熱処理生成物が, 活性炭およびゼオライトよりも面積あたりで高い NO 吸着能をもっていることを示した。FeOOH は SO₂ あるいは CO₂ が共存していても NO 吸着能が高く¹⁷⁾, 1 秒以内に吸着が完了する強い吸着サイトをもっている¹⁸⁾。また空気中に 1 ppm 含まれる NO を選択的に吸着することもできる¹⁹⁾。FeOOH は上記のように NO 吸着剤としての優れた特性をもっている。これは FeOOH 結晶表面の構造, とくに規則的に配列した結合性に富む酸素イオンに由来すると考えられている。さらに活性炭の 20 倍の NO 化学吸着性をもっている合成ジャロサイトも著者らにより報告された²⁰⁾。

FeOOH およびジャロサイト類の比表面積は 150 m²/g 以下で

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) 官公庁公害専門資料, 19, 69(1984).
- 3) 今田長英, 公害と対策, 19, 814(1983).
- 4) D. Grosjean, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 13(1983).
- 5) 安藤淳平, “窒素酸化物防止技術”, 化学工業 (1977) p. 5.
- 6) 河村良男, 環境研究, No. 13, 40(1981).
- 7) 浦野紘平, 谷川 昇, 増田俊男, 小林義隆, 日化, 1978, 303.
- 8) E. D. Ermenc, *Chem. Eng. Prog.*, 1956, 488.
- 9) 成瀬義弘, 畑 俊彦, 岸 高寿, 日化, 1979, 413.
- 10) W. Joithe, A. T. Bell, S. Lynn, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 11, 434(1972).
- 11) J.-M. Goupil, J. F. Hemidy, D. Cornet, *Zeolites*, 2, 47(1982).

- 12) K. Otto, M. Shelef, *J. Catal.*, 18, 184(1970).
- 13) J. E. Kubsh, C. R. F. Lund, Y. Chen, J. A. Dumesic, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 17, 115(1981).
- 14) K. Segawa, Y. Chen, J. E. Kubsh, W. N. Delgass, J. A. Dumesic, W. K. Hall, *J. Catal.*, 76, 112(1982).
- 15) 服部高明, 金子克美, 石川達雄, 井上勝也, 日化, 1979, 423.
- 16) 井上勝也, “環境保全と浄化の化学”, 三枝武夫, 住友 宏, 高橋 浩, 吉川貞雄編, 東京大学出版会 (1981) 第 1 章.
- 17) T. Ishikawa, K. Inouye, *Prog. Colloid Polymer. Sci.*, 68, 152(1983).
- 18) K. Kaneko, K. Inouye, *Polyhedron*, 3, 223(1984).
- 19) 金子克美, 井上勝也, 日化, 1980, 1653.
- 20) K. Inouye, I. Nagumo, K. Kaneko, T. Ishikawa, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, 131, 200(1982).

Table 1 Conditions of iron oxide deposition and the amount of iron deposits

Sample	Solution of iron salts	pH	Additive reagents	Temp. (°C)	Time	Amount of Fe deposits (wt %)
α -0-ACF	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	13	NaOH	30	0 ^{a)}	—
α -3 h-ACF	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	13	NaOH	30	3 h	11
α -6 h-ACF	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	13	NaOH	30	6 h	8.6
α -2 d-ACF	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	13	NaOH	30	2 d	3.5
α -10 d-ACF	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	13	NaOH	30	10 d	4.5
α -6 h-ACF(ox-HNO ₃) ^{b)}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	13	NaOH	30	6 h	4.8
α -2 d-ACF(ox-HNO ₃)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	13	NaOH	30	2 d	4.1
α -2 d-ACF(ox-400°)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	13	NaOH	30	2 d	3.0
β -U(0)-ACF	FeCl_3	2	—	100	4 h	—
β -U(1)-ACF	FeCl_3	2	Urea (1) ^{c)}	100	4 h	2.8
β -U(2)-ACF	FeCl_3	2	Urea (2)	100	4 h	5.2
β -U(3)-ACF	FeCl_3	2	Urea (3)	100	4 h	3.2
β -U(2)-ACF(ox-HNO ₃)	FeCl_3	2	Urea (2)	100	4 h	—
β -U(2)-ACF(ox-400°)	FeCl_3	2	Urea (2)	100	4 h	—
γ -ACF	FeCl_2	6	Air	25	1 h	8.6
J-ACF	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2	—	30	10 d	5.2
KJ-ACF	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2	K_2SO_4	100	3 h	0.2
m-ACF	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeSO_4	14	NaOH	25	0	6.0
f-ACF ^{d)}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	7.5	NH_3aq	25	0	3.4
Fe-ACF	FeCl_3	4	NaOH	110	—	9.6
U-ACF	—	8	Urea	100	4 h	—
A-ACF	—	13	NaOH	30	2 d	—

a) The treating time "0" means the immersion of the sample within 5 min.

b) ACF(ox-HNO₃) and ACF(ox-400°) are the ACF oxidized in 6 mol·dm⁻³ HNO₃ at 100°C and that in air at 400°C for 1 h, respectively.

c) The figure in parentheses means the ratio of urea to $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in weight.

d) This sample is obtained by dehydration with liquid nitrogen after the reaction of deposition.

あるために、単位質量あたりの NO 吸着量は活性炭と同程度にとどまっている。NO に活性な鉄酸化物を、その表面特性を残しつつ高表面積化できれば、多量の NO を高速で吸着する物質が得られるであろう。このひとつの方法が高表面積をもつ多孔体への鉄酸化物の沈着である。ここで多孔体の細孔近傍で反応が起こり、反応条件に応じて期待される物質が微粒子状に生成して、細孔に固定されることを沈着と考えている。添加した物質がその物質のまま表面に付着する添着、あるいはイオン、原子もしくは無定形物として表面に分散・固定している担持状態と沈着状態とは異なると予想している。 FeOOH およびその関連物質は、生成条件のコントロールによってきわめて微細な結晶または無定形物質として得られる。このためカーボンなどの細孔表面に、高分散状に微細粒子として沈着する可能性がある。活性炭素繊維は均一なマイクロポアをもつことで知られ、細孔内に入れる有機分子に対する吸着能力が粒状活性炭よりもいちじるしく優れている。さらに活性炭素繊維はフェルト状あるいはハニカム状として使用できるために、従来の粒状活性炭にはない実用性を備えている²¹⁾²²⁾。また活性炭素繊維は活性炭よりも NO₂ 吸着能が高いとの報告もある²³⁾。本研究では活性炭素繊維に、 α -、 β -および γ - FeOOH

合成反応を中心とした処理を加えて鉄酸化物の沈着を試み、それら鉄酸化物を沈着した活性炭素繊維の NO 吸着活性を調べた。さらに NO 吸着活性に関連する因子の検討をした。

2 実 験

2.1 鉄酸化物沈着法

活性炭素繊維にはレーヨン系の市販品を用いた。活性炭素繊維 (ACF と略記する) を 110°C、10⁻⁵ Torr (1 Torr=133 Pa) で 15 時間真空脱気してから、空気に触れることなく所定の鉄塩溶液に室温で 30 分間浸漬し、表 1 の条件によって鉄酸化物を沈着した。さらに 400°C で 1 時間空気酸化した ACF (ACF(ox-400°) と略記する) と 6 mol·dm⁻³ 硝酸中で 100°C、1 時間酸化した ACF (ACF (ox-HNO₃) と略記する) に、上と同様の手順で鉄酸化物を沈着した。なお、通常の触媒として用いられる手法にしたがって鉄担持試料 (Fe-ACF と呼ぶ) も比較のため調製した。表 1 に本実験で検討した沈着条件あるいは処理条件と試料名を示す。ここで試料名は沈着を期待している鉄酸化物名の頭文字ならびに反応中に添加する試薬の頭文字あるいは反応条件に関係している。たとえば、" α -x-ACF" の " α " は α - FeOOH の生成条件を選んでいることを、" x " は α - FeOOH 結晶成長のための熟成時間を表わしている。" β -U(y)-ACF" の " β " は β - FeOOH の生成条件を用いていることを、" U " は尿素を添加することを、" y " は塩化鉄(III)に対する尿素の重量比を表わしている。上記の条件で沈着後、2 l/g の蒸留水で沈着していない鉄酸化物

21) 松尾達樹, 石崎信男, 福田卓司, 繊維と工業, 33, 204 (1977).

22) 松本賢一, 渡辺久磨雄, 飯島 宏, 環境研究, No. 35, 43 (1981).

23) V. S. Chupalov, E. I. Migunova, V. P. Panov, Zh. Prikl. Khim., 56, 295(1983).

Fig. 1 Pulse adsorption apparatus

1: NO cylinder, 2: Hg manometer, 3: Trap for NO₂, 4: Adsorption cell in a thermostat, 5: Sample, 6: Six-way cock, 7: to vacuum, 8: Needle valve, 9: He cylinder, 10: Columns, 11: TCC, 12: Flow meter, 13: Recorder, 14: Current stabilizer

Fig. 2 Flow adsorption apparatus

1: Silica gel, 2: Flow meter, 3: NO, 4: Tedler bag of 30 l, 5: Needle valve, 6: Oil thermostat, 7: Sample, 8: Sampling, 9: Pump

を ACF から洗浄除去し, 100°C で乾燥した。γ-ACF のみ活性の高い 1 l/g 洗浄試料の結果を報告する。

2.2 NO 吸着および N₂ 吸着

2.2.1: NO 吸着等温線: 110°C, 10⁻⁵ Torr で 15 時間試料を前処理したのち, 30.0 ± 0.1°C において, 石英スプリング (感度 0.2 mm/mg) を用いる重量法で NO 吸着量を求めた。600 Torr までの NO を導入し, 2 時間後 (一番始めに 20~30 Torr NO を導入したときのみ 5 時間後) の NO 吸着量を求め, 吸着等温線を得た。600 Torr NO 吸着後, NO 平衡圧を下げつつ脱着等温線を求め, 最後に 30°C, 10⁻⁵ Torr で 24 時間脱気してもなお

Fig. 3 X-ray diffraction patterns

1: β-U (2)-ACF, 2: α-2 d-ACF (ox-HNO₃), 3: α-2 d-ACF, 4: γ-ACF, 5: m-ACF,
a: α-FeOOH, b: β-FeOOH, c: γ-FeOOH, d: α-Fe₂O₃, e: Fe₃O₄

残留する不可逆吸着量を求めた。

2.2.2 バルス法 NO 吸着: NO 吸着等温線を測定すると同一条件で前処理してから, 試料を 30°C にたもち, 1 ml の NO パルスをヘリウムをキャリアーとして流す (流速 30 ml/min)。図 1 にバルス法吸着装置のダイアグラムを示す。試料層通過後の NO 量変化をガスクロマトグラフィー (カラム MS 5 A) によって決めて吸着量を得た。なお吸着量測定にあたり, U 字管型試料セルのバイパス通過のガスクロマトグラフィーピークを基準とした。

2.2.3 流通法 NO 吸着: 図 2 に示す装置によって流通法 NO 吸着量を求めた。100°C において 20 ml/min の N₂ 気流下で 1 時間試料を前処理してから, 100°C で 300 ppm NO-N₂ 混合ガスを試料層に上と同じ流速で流す。吸着層通過後の流出ガスを 10 分ごとに注射筒に採取し, 亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法で NO 濃度の時間変化を求めた。1 時間にわたる全 NO 吸着量を流通法吸着量とした。

以上の 3 方法による NO 吸着測定に用いた NO は高千穂化学製 NO (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である。

2.2.4 窒素吸着等温線: 試料をあらかじめ 110°C, 10⁻⁵ Torr で 15 時間真空処理してから, -196°C において 0~760 Torr の圧力範囲で窒素吸着等温線を重量法によって求めた。同時に脱着等温線を得た。窒素ガスは市販品 (99.9%) をドライアイス・エタノールトラップを通してから用いた。

2.3 鉄沈着量と X 線回折

ACF に沈着している鉄酸化物を濃塩酸 (50°C, 2 時間以上) 中に溶出させ, 蒸留水を用いて 20 倍に希釈後, 0.01 mol·dm⁻³ K₂Cr₂O₇ による酸化還元滴定から, 沈着している鉄量を決定した。一部の試料について蛍光 X 線分析による値と比較して, ±6% 以内で一致することを確めた。

理学電機ガイガーフレックス 2001 型 (FeK_α, 30 kV, 10 mA) を用いて X 線回折を測定した。また日本電子製 JEM 50 B によ

Table 2 Parameters on micropore structure

Samples	S_{BET} m^2/g	S_t m^2/g	d_m $\text{\AA}$	d_t $\text{\AA}$	V_{mp} ml/g
α -0-ACF	1560	1660	15	8.0	0.61
α -3 h-ACF	1440	1470	15	8.6	0.62
α -6 h-ACF	1410	1470	17	8.4	0.62
α -2 d-ACF	1490	1490	16	8.0	0.62
α -10 d-ACF	1340	1430	15	8.4	0.59
α -6 h-ACF(ox-HNO ₃)	605	700	13	7.4	0.25
α -2 d-ACF(ox-HNO ₃)	570	620	15	7.4	0.22
α -2 d-ACF(ox-400°)	1120	1170	16	8.6	0.53
β -U(0)-ACF	1530	1730	15	7.8	0.70
β -U(2)-ACF	1650	1770	17	8.0	0.78
β -U(3)-ACF	1300	1350	18	8.6	0.52
β -U(2)-ACF(ox-HNO ₃)	680	1000	<10	4.6	0.24
β -U(2)-ACF(ox-400°)	1210	1320	13	7.4	0.48
γ -ACF	1450	1370	22	11	0.74
J-ACF	1300	1340	18	8.2	0.55
KJ-ACF	1270	1340	13, 17	8.4	0.55
m-ACF	1680	1730	17	7.8	0.71
f-ACF	1370	1460	15	8.4	0.58
Fe-ACF	1100	1110	19	8.4	0.47
U-ACF	1570	1610		8.2	0.66
ACF	1400	1460	15	8.4	0.61
ACF(ox-HNO ₃)	560	575	13, 17	9.6	0.27
ACF(ox-400°)	640	625	16, 28	11	0.35
Activated carbons (coconut shell)	860	1050	<10	5.4	0.31
Activated carbons (coal)	1100	1080	15	8.6	0.40

S_{BET} : Specific surface area from the BET plot, d_m : Pore diameter from the pore size distribution, S_t , d_t , and V_{mp} : Specific surface area, pore diameter, and micropore volume determined from the t -plot, respectively.

Fig. 4 Adsorption isotherms for nitrogen at -196°C on iron-treated activated carbon fibers
 $\bigcirc, \bullet$: ACF, $\square, \blacksquare$: α -6 h-ACF, $\triangle, \blacktriangle$: β -U(2)-ACF, $\diamond, \blacklozenge$: α -6 h-ACF(ox-HNO₃), $\blacktriangledown$: Activated carbons (coconut shell)
Solid symbols : Adsorption, Open symbols : Desorption

って電子回折を測定した。

3 結 果

3.1 鉄沈着量とX線回折

鉄沈着量を表1の1番右側の欄に示す。これによると、鉄沈着量は約3~10 wt%の範囲にある。この程度鉄が酸化物として沈着しているにもかかわらず、図3にみるようにほとんどの

Fig. 5 Pore size distributions obtained from the desorption branch of the nitrogen adsorption isotherms
..... : ACF, — : α -6 h-ACF, - · - · : β -U(2)-ACF, --- : α -6 h-ACF(ox-HNO₃)

X線回折図はアモルファスパターンである。 β -U(2)-ACFのX線回折図にのみ明瞭な α -Fe₂O₃ピークと弱い β -FeOOHピークが認められる。32から34°の幅広い回折はカーボンの

Table 3 Amount of NO adsorption

Samples	Static method (30°C)			Dynamic method	
	Langmuir <i>b</i>		Ratio of irreversible adsorption, %	Pulse ad. (30°C) mg/g	Flow ad. (100°C) mg/g
	mg/g	mg/m ²			
α -0-ACF	60	0.04	70	1	0.6
α -3 h-ACF	60	0.04	50	2.5	0.5
α -6 h-ACF	90	0.06	75	3	0.4
α -2 d-ACF	80	0.05	40	2	0.7
α -10 d-ACF	45	0.035	50	1	0.8
α -6 h-ACF(ox-HNO ₃)	125	0.21	90	2	—
α -2 d-ACF(ox-HNO ₃)	120	0.21	80	2	1
α -2 d-ACF(ox-400°)	90	0.08	60	1	0.8
β -U(0)-ACF	47	0.03	55	0.4	—
β -U(1)-ACF	70	—	60	3.5	1.8
β -U(2)-ACF	105	0.065	60	3	1.7
β -U(3)-ACF	110	0.08	40	2.3	1.8
β -U(2)-ACF(ox-HNO ₃)	55	0.06	35	3.5	—
β -U(2)-ACF(ox-400°)	75	0.08	30	3	—
γ -ACF	50	0.035	80	1.5	0.7
J-ACF	37	0.03	80	1	—
KJ-ACF	32	0.02	60	0.4	—
m-ACF	55	0.03	40	2	—
f-ACF	40	0.03	40	3	—
Fe-ACF	28	0.03	60	0.4	0.3
ACF	35	0.03	80	0.9	0.4
ACF(ox-HNO ₃)	45	0.08	10	0.7	—
ACF(ox-400°)	37	0.06	20	0.3	—
A-ACF	37	—	50	0.3	—
U-ACF	68	0.04	80	2.5	—
Activated carbons (Coconut shell)	30	0.03	65	0.5	0.15
Activated carbons (Coal)	25	0.02	50	0.9	0.3
Silica gel	6	0.01	50	0.3	0.1
Molecular sieve 13 X	3	0.02	80	0.2	0.1
α -, β -, and γ -FeOOH	10	0.07	70~95	0.3	0.2
	~15	~0.2		~0.6	~0.3

(002) ピークである。このピークから求めた面間隔は3.3から3.5 Å の範囲であり、結晶子径は約 10 Å である。 α -2 d-ACF は電子回折によってもアモルファスパターンを示した。

3.2 窒素比表面積と細孔径分布

窒素吸着等温線は相対圧 0.1 以下に急峻な立上がりがあり、それ以上の相対圧になると吸着量はほぼ一定となるので、典型的な BDDTI 型²⁴⁾といえる。鉄酸化物を沈着させても吸着等温線のタイプは変わらない。代表例を図 4 に示した。一部の鉄酸化物沈着 ACF では吸着と脱着等温線が相対圧 0.3 以下で一致せず、ヒステリシスを示す。表 2 にはこれらの吸着等温線の BET プロットから求めた比表面積 S_{BET} を示す。また Cranston-Inkley の方法を修正した計算法²⁵⁾²⁶⁾によって、脱着等温線から求めた細孔直径の分布を図 5 に与えた。細孔直径の分布はきわめて鋭く、平均細孔直径 d_m は 15 から 25 Å にある (表 2 参照)。硝酸酸化した ACF は二つの山をもつ分布であるが、鉄酸化物を沈着した α -ACF(ox-HNO₃) ではピークが一つとなる。

24) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Second Ed., Academic Press (1982) p. 4.

25) D. Dollimore, G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, 14, 109 (1964).

26) 大門正機, 近藤連一, 日化, 1972, 238

Fig. 6 Change in the amount of NO adsorbed on α -2 d-ACF at 30°C with admission of 600 Torr NO

3.3 静的 NO 吸着特性

α -2 d-ACF に 600 Torr の NO を導入すると、NO 吸着量が図 6 のように時間変化する。最初の 1 時間までは急激に NO 吸着量が増加するが、5 時間後には変化量が小さくなる。10 日経つと吸着はほぼ平衡に達する。本報告中の吸着等温線は、NO 導入後 2 時間 (最初の NO 導入時のみ 5 時間) の NO 吸着量を採用している。平衡値に約 80% 近づいたものといえる。NO 吸着等温線は図 7 に見るように、BDDTI 型 (ここでは Langmuir 型と呼ぶ) である。図には吸着量の多い、 α -6 h-ACF (ox-HN

Fig. 7 Adsorption isotherms for NO on iron-treated activated carbon fibers at 30°C

●: ACF, ■: α -2 d-ACF, ▲, △: β -U(2)-ACF, ◆, ◇: α -6 h-ACF (ox-HNO₃), ▼: Activated carbons (coconut shell)
Solid symbols: Adsorption, Open symbols: Desorption

Fig. 8 Relationship between adsorption activity and ageing time for NO adsorption on α -ACF

O₃), β -U(2)-ACF, α -2 d-ACF と比較のために ACF, ならびにやし殻活性炭の結果を示してある。図中一部の試料については脱着等温線も記した。図7中の鉄酸化物を沈着した ACF はいずれも、もとの ACF および活性炭よりもいちじるしく大きな NO 吸着容量をもつ。Langmuir プロットから求めた飽和吸着量 b を表3にあげる。表3の下欄にはもとの ACF, 参照のための処理をした Fe-ACF, ACF(ox-HNO₃) などと活性炭, シリカゲル, モレキュラーシーブなどの比較物質の NO 吸着能を示した。ここで b 値は単位質量あたりと単位面積あたりの値を示した。ACF の b 値はやし殻活性炭と大差ない。図7に示した鉄酸化物を沈着した ACF の b 値は、単位質量あたりで活性炭の3~4倍、シリカゲルおよびモレキュラーシーブよりは20~40倍大きい。面積あたりでみると α -ACF (ox-HNO₃) 以外は、高活性な FeOOH の値におよばない。 α -ACF (ox-HNO₃) は単位質量あたりの吸着量も最大で、面積あたりでも FeOOH および酸化鉄の NO 吸着活性に匹敵する 0.2 mg/m² の値をもつ。表3には飽和吸着量のうち 30°C で 24 時間真空脱気して

Fig. 9 Changes in (A) NO pulse through β -U(2)-ACF and (B) the amount of pulse adsorption with successive injection of 1 ml NO

○: β -U(2)-ACF, □: α -2 d-ACF, Broken line: ACF

もなお残留する割合も示した。もとの ACF の不可逆吸着の割合は 80% と高い。 α -ACF 系での不可逆吸着の割合は 40~90% であるが、 β -ACF 系では 30~60% とやや低い。たんに ACF を酸化しただけの ACF (ox-HNO₃) と ACF (ox-400°) の不可逆吸着の割合は 10~20% と大変低い。沈着条件の一つである熟成時間 x を変えた α - x -ACF 系では、熟成時間と吸着能とに相関がみられる。図8に飽和吸着量 b およびパルス法吸着量と熟成時間との関係を示す。これによれば熟成6時間と2 d が高い b 値を示す。3.4 に書かれるパルス法吸着量の変化も b の変化に対応しているが、熟成6時間の値がきわだって大きい。

3.4 動的 NO 吸着特性

3.4.1 パルス法: 試料層を経ないバイパス通過後の 1 ml NO パルスと β -U(2)-ACF 層通過後の NO パルスの打ち込み数による変化を図9に示す。バイパス通過の NO パルスにくらべ、 β -U(2)-ACF 層を通過すると NO が吸着されてパルスがいちじるしく小さくなり、パルス打ち込みにしたがってパルスが3回目まで小さくなる。図9 Bには β -U(2)-ACF と α -2 d-ACF のパルス法吸着量がパルス打ち込みにつれてどう変わるかを示した。もとの ACF のパルス法吸着量は図中の破線で表わされている。 β -U(2)-ACF および α -2 d-ACF とももとの ACF のパルス法吸着量よりも大きい。 β -U(2)-ACF ではパルス打ち込みにつれて吸着量が増し、3回目以後一定となる。 α -2 d-ACF では打ち込み5回を通じてほぼ一定のパルス法吸着量を示した。表3には他の試料のパルス法吸着量も示した。表3によれば、大部分の鉄酸化物沈着 ACF は、Fe-ACF, 活性炭およびシリカゲルなどより大きなパルス法吸着量をもっている。Langmuir b の大きい試料はパルス法吸着量も大きい傾向がある。しかし、f-ACF および m-ACF では b 値に特徴はないが、パルス法吸着

Fig. 10 Changes in the amount of NO adsorbed on the iron-treated ACF from a 300 ppm NO-N₂ gas at 100°C

○: ACF, □: α-6 h-ACF, △: β-U(2)-ACF, ▽: Activated carbons (coconut shell)

量は大きい。α-ACF(ox-HNO₃)系は質量あたりのパルス法吸着量が2 mg/gであり、β-U-ACF系よりは小さい。しかし面積あたりで見ると最大である。

3.4.2 流通法：窒素で希釈された300 ppm NOが試料層を通過してからの、NO濃度減少から求めた吸着量の時間変化を図10に示す。β-U(2)-ACFはα-2 d-ACF、ACFおよび活性炭にくらべていちじるしく大きい流通法吸着量をもっている。1時間後の積算した吸着量を表3にあげた。β-U-ACF系がもとのACFの4.5倍ときわ立っているが、α-ACF系にも2倍の吸着能をもつものがある。

Fig. 12 t -Plots for nitrogen adsorption isotherms

○: ACF, □: α-6 h-ACF, △: β-U(2)-ACF, ◇: α-6 h-ACF(ox-HNO₃), ▽: Activated carbons (coconut shell)

4 考 察

4.1 NO吸着活性との関連因子

4.1.1 細孔構造とNO吸着活性：平均細孔直径 d_m および細孔径分布の半値幅とLangmuir b との相関性を図11に示す。この図によれば、Langmuir b と d_m とは明白な関係がみられない。しかし、Langmuir b と細孔径分布の幅の間には相関性がみられる。つまり、もとのACFよりも細孔径分布が鋭くなると、NO吸着量が大きくなる傾向がある。ところが、マイクロポア領域の細孔に対して、細孔径分布の解析は適さないといわれている^{27)~29)}。そこで図12に示すような t -プロットをとり、

Fig. 11 Relationship between Langmuir b and pore diameter (d_m) or half-value width (W) of the pore size distributions

Broken lines mean the values for the original ACF

27) R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45(1968).

28) G. D. Parfitt, K. S. W. Sing, D. Urwin, *ibid.*, **53**, 187 (1975).

29) J. C. P. Broekhoff, B. G. Linsen, "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", (Ed. by B. G. Linsen), Academic Press, Chap. 1 (1970).

Fig. 13 Correlation of Langmuir b and the amount of pulse adsorption with the pore diameter (d_t) determined from the t -plot

マイクロポアの構造を探ろうと試みた。 t -プロットの横軸は標準的な細孔のない固体への窒素吸着等温線から得られる吸着層の厚さ t である²⁹⁾³⁰⁾。図にみるように、原点を通る直線が矢印のところまで下に折れ曲り、それ以後の吸着量はわずかに増加するにすぎない。直線の勾配から求まる比表面積 S_t は S_{BET} とほぼ一致した (表2参照)。矢印で示した直線の折れ点のところでマイクロポア内への窒素吸着が完了するので下に折れ曲る。折れ曲り点に対応する窒素吸着層の厚さの2倍が、マイクロポアの最大直径 d_t にあたると考えられる。また t が大きい領域の直線と縦軸との交点から細孔容積 V_{mp} が求められる。表2には d_t と V_{mp} もあげられている。図13にはマイクロポア直径 d_t と NO 吸着活性との関係を示す。これによると、 d_t の小さい鉄酸化物沈着 ACF はほど大きな Langmuir b をもっているように見える。一方、高いパルス吸着性を示すものは 8.5Å 以下のマイクロポア直径をもつものにかざられている。 t -プロットから求めたマイクロポア直径 d_t は細孔径分布解析から得たものの約半分である。いずれを ACF のマイクロポアの大きさとすべきかを断定はできないが、図11よりも図13のほうが相関性ははっきりしているので、 d_t をマイクロポア直径と考えるほうが適切であろう。マイクロポア容積 V_{mp} と Langmuir b との関係を見ると、明確な関連性がみられない。傾向としては V_{mp} が大きいと b も大きいように見える。しかし、 V_{mp} が小さくても Langmuir b の大きい試料もあるので、NO 吸着活性はマイクロポアの容積あるいは大きさという物理的因子のみで決まるものではない。

4.1.2 鉄沈着量と NO 吸着活性: NO 吸着活性は鉄沈着量あるいは沈着している鉄酸化物およびその状態という化学的因子

Fig. 14 Correlation of Langmuir b and the amount of pulse adsorption with the amount of iron deposited

Fig. 15 Adsorption isotherms for nitrogen on α -6 h-ACF(ox-HNO₃) and α -6 h-ACF(ox-HNO₃) after pre-adsorption of NO

●, ○: α -6 h-ACF (ox-HNO₃), ■, □: α -6 h-ACF (ox-HNO₃) adsorbing NO at 30°C under 600 Torr of NO prior to N₂ adsorption
Solid symbols: Adsorption, Open symbols: Desorption

にも依存していると考えられる。図14は鉄沈着量と NO 吸着活性との相関性を示したものである。Langmuir b は 4~5 wt% の鉄沈着量のところで最大を示すので (図14A), 沈着した鉄酸化物の分散状態には最適の状態があるものと思われる。しかし、高速化学吸着性を表わすパルス吸着能と鉄沈着量との間には相関性がみられない。このことから速度過程に支配されるパルス吸着量は、たんに沈着した鉄量に依存するのではなく、沈着生成した物質ならびその状態に関係しているとみられる。沈着物質とその状態の重要性は、鉄担持試料の Fe-ACF が低活性である

30) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Second Ed., Academic Press, Chap. 2 (1982).

のに, NO 吸着能の高い α -FeOOH もしくは β -FeOOH の沈着を目指した α -ACF, α -ACF (ox-HNO₃) および β -U-ACF 系がとくに高活性を示すことからうかがわれる。しかしながら, 沈着を目指した物質が生成しているかどうかならびにその状態を明らかにするのは困難であり, 今後の検討を必要とする。

4.2 NO 吸着状態

ACF の表面は大部分がマイクロポアによるものなので, NO がマイクロポア内に吸着していることは容易に想像される。図 15 は最高の飽和吸着量をもつ α -6 h-ACF (ox-HNO₃) の窒素吸着等温線が, 600 Torr で NO を吸着させるとどう変わるかを示している。あらかじめ NO を吸着させた試料の窒素吸着量は, NO 吸着部分に匹敵する量だけ減少する (飽和窒素吸着量: 204 mg/g, あらかじめ NO を吸着している試料の飽和窒素吸着量:

51 mg/g, あらかじめ吸着している NO 量: 156 mg/g)。このことから NO がマイクロポア内に吸着していることは間違いないと考えられる。また液体の容積に換算した窒素吸着量の差で NO 吸着量を割ると, マイクロポア内の NO 吸着層の密度が求められる。このようにして得られる密度は 0.8 g/cm³ であり, 固体 NO の密度 1.0 g/cm³³¹⁾ に近い。NO はマイクロポア内で相当規則的につまった構造をとっていると思われる。

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 R36-1) によっていることを記して感謝の意を表す。実験に使用した活性炭素繊維を寄付された東洋紡績株式会社に謝意を表す。

- 31) 長 哲郎, 佐藤 伸, 幸田清一郎, 吉田忠雄, 高橋 甫, 富永博夫, “NO_x の化学”, 共立出版 (1978) p. 48.

The Adsorption of Nitrogen Monoxide on Iron-treated 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) were treated with iron salt solutions at suitable temperatures and pH's to precipitate different kinds of iron oxide in order to increase the adsorption activity for NO. The iron-treated ACF samples were examined by the static NO adsorption at 30°C, pulse adsorption of 1 ml NO at 30°C, and flow adsorption from a 300 ppm NO-N₂ mixed gas at 100°C. The adsorption isotherms for NO on each iron-treated ACF were of the Langmuir type. The Langmuir *b* constants were over 0.1 g/g, which were several times larger than the original ACF and commercial activated carbons. The treatment also increased the amounts of both pulse and flow adsorption. In particular, the treatment in similar conditions as that in a formation of α -FeOOH or β -FeOOH showed the highest NO adsorption activity. The micropore structure of the iron-treated ACF was discussed from nitrogen adsorption. The considerable increase of NO adsorption has been inferred with reference to the micropore change and the amount of iron deposited on the ACF.