担持活性炭の細孔物性に関する研究

廣 瀬 孝,* 岡 山 透*

Pore properties of reagent-loading activated carbon

Takashi HIROSE[†] and Tooru OKAYAMA[†]

In this work, a mixture of potassium hydroxide, phosphoric acid and 2-imidazolidinone was used as catalyst for the removal of acetic acid, ammonia and acetaldehyde via loading the reagent on activated carbon. The influence of reagent-loading on the surface area and pore properties of activated carbon was investigated with the expectation to apply them as air purifier or filters. The results show that both the surface area and pore properties vary obviously when the reagent-loading is high. With a reagent-loading of 20%, the specific surface area and micro-pore volume of the activated carbon change with the pretreatment temperature for removing acetaldehyde despite an opposite situation for removing ammonia. Moreover, the external surface area and meso-pore volume hardly change with the different preparation temperatures. The peaks corresponding to micro-pore and meso-pore volumes are smaller with a higher reagent-loading. However, the size decrease of specified micro-pore is not evidenced.

Keywords : reagent-loading, activated carbon, filter, specific surface area, pore volume

1. 緒言

既報において長沢らは、空気清浄機に対する意識調査を行った結果、「きれいになるのを実感したい」との要望が挙げられたことを報告¹⁾している。また北川らは、空気清浄機の浄化方式として吸着脱臭式が多いことを報告²⁾している。更に筆者らは、市販の空気清浄機50機種がどのような悪臭をターゲットとしているのか調査した結果、タバコ臭が最も多いことを報告³⁾している。これらを満足させるためには、「きれいになるのを実感」できるよう、例えば脱臭速度が高い等の機能を有し、吸着脱臭式によるタバコ臭をターゲットとした空気清浄機の開発が必要と想定される。

タバコ臭の主な吸着質は、酢酸・アンモニア・アセトアルデヒドの3種類⁴⁾である。既報において、酢酸用に水酸化カリウム⁵⁾、アンモニア用にリン酸⁶⁾、アセトアルデヒド用にアミンとリン酸⁷⁾が担持薬剤として用いられている。また既報において筆者らは、上記の研究を参考に水酸化カリウムの担持率と比表面積や細孔容積の関係について調べ、報告⁸⁾している。一方、OYAらは、リン酸を担持した木炭と活性炭のアンモニア脱臭試験を行った結果、木炭の方が優れていた理由として、担持薬剤によって閉塞されない大細孔を有する特徴的な多孔性構造のためと報告⁹⁾している。更に八柳は、薬剤を担持した活性炭を電子顕微鏡にて観察した結果、表面が完全に覆われ、細孔も塞がれていたことを報告¹⁰⁾している。

既報において筆者らは、水酸化カリウムの担持活性炭等の細孔物性を250℃～300℃で数時間前処理、測定したことを報告^{8), 11)}

している。これは水酸化カリウムの融点が360.4℃¹²⁾で、前処理によって分解等が生じにくいため、測定することができたと考えられた。しかし、リン酸の沸点は180℃¹³⁾、アミン類の1つである尿素の融点は135℃¹⁴⁾であり、これらを既報^{8), 11)}と同条件の温度で前処理した場合、薬剤に分解等が生じ、担持活性炭としての物性を測定できない可能性がある。それ故、比表面積や細孔容積等を実測し、具体的な数値によって担持活性炭の細孔物性を報告した例はほとんどないのが現状である。

本稿では、既報⁸⁾で用いた水酸化カリウム、リン酸、エチレン尿素を薬剤として選択し、それらを担持した活性炭の物性を評価するために、種々の温度によって前処理した担持率の異なる活性炭の比表面積やミクロ孔容積等を調べ、「きれいになるのを実感」できるよう、脱臭の速度が高い等の機能を有した空気清浄機開発の基礎的な知見を得ることを目的とした。

2. 実験

2.1 担持活性炭の調製：

吸着媒としてヤシガラ活性炭（クラレケミカル社製、クラレコールGLC10/30）を電動ふるい（伊藤製作所社製）で分級した粒径範囲0.5～1mmのものを用いた。担持薬剤は酢酸用として水酸化カリウム（関東化学社製、試薬特級）、アンモニア用としてリン酸（関東化学社製、試薬特級）、アセトアルデヒド用としてエチレン尿素（関東化学社製、試薬鹿1級）とリン酸（関東化学社製、試薬特級）を用い、まず表1のような比率にてそれぞれの担持薬剤の水溶液を調製した。次に活性炭30gをポットミキサー（AS ONE社製）に投入、60rpmにて回転しながら、表1に示した担持率5%、10%、15%、20%となるよう水溶液を噴霧した。その後、同速度で5分回転し、ステンレス製のバットに広げ、105℃、24時間乾燥したものを担持活性炭とし、アンモニア用を担持率の小さな順にA1、A2、A3、A4とした。

平成29年5月10日受付；平成29年7月24日受理

* 地方独立行政法人 青森県産業技術センター 工業総合研究所
〒030-0142 青森県青森市大字野木字山口221-10

[†] Aomori Prefectural Industrial Technology Research Center, Industrial Research Institute, 221-10, Yamaguchi, Nogi, Aomori 030-0142, Japan

Table 1 Each condition of reagent-loading activated carbon.

Target gas	Reagent	Rate of weight of each reagent	Rate of weight of reagent to water	Rate of reagent-loading (wt%)			
Acetic acid	Potassium hydroxide	—	1:2	5	10	15	20
Ammonia	Phosphoric acid	—	1:1	5	10	15	20
Acetaldehyde	2-imidazolidinone Phosphoric acid	3 1	1:1.7	5	10	15	20

Table 2 Preparation temperature of each activated carbon.

Target gas	Temperature(°C)			
Acetic acid	—	—	—	250
Ammonia	105	140	160	250
Acetaldehyde	105	120	140	250

2.2 細孔物性の評価：

各活性炭の比表面積，細孔容積および分布は，比表面積／細孔分布測定装置（ミクロトラックベル社製，BELSORP-mini II）を用いて表2のような温度にて，減圧しながら5時間前処理し， -196°C での窒素吸脱着等温線を測定，BET法により比表面積： S (m^2/g)，MP法によりミクロ孔容積： V_{micro} (cm^3/g)，BJH法によりメソ孔容積： V_{meso} (cm^3/g)，t-プロット法により外表面積： ES (m^2/g)を算出した。無担持， $250^{\circ}\text{C} \cdot 5$ 時間前処理した活性炭をBlankとした。またMP法によりミクロ孔分布およびBJH法によりメソ孔容積分布を算出した。更に前処理温度の異なる担持率20%活性炭の比表面積，ミクロ孔容積，メソ孔容積，外表面積 $n=3$ の平均値に関して有意差検定 ($P<0.05$)を行った。

計算値：C.V.はBlankの細孔物性： V （比表面積，ミクロ孔容積，メソ孔容積，外部表面積）および担持率： R から以下の(1)式より算出した。

$$C.V. = V \times (100 - R) / 100 \quad (1)$$

また既報において筆者らは，水酸化カリウムの担持活性炭の細孔物性を報告⁸⁾している。これは前処理によって分解等が生じにくく，測定が可能であったためと考えられたことより，本稿では，水酸化カリウムを担持した酢酸用活性炭の細孔物性を評価の基準とし，比較検討した。

3. 結果および考察

3.1 担持率と細孔物性との関係：

図1，図2に異なる温度で前処理した活性炭の担持率と比表面積，ミクロ孔容積との関係を示した。酢酸用において，比表面積およびミクロ孔容積は，担持率が高くなるに従って計算値との差が大きくなり，担持率20%で計算値と比較して，比表面積 $250\text{m}^2/\text{g}$ 程度，ミクロ孔容積 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 程度小さいことが分かった。一方，アンモニア用において，前処理温度が異なっても，それぞれの担持率で比表面積やミクロ孔容積に大きな差は確認されなかった。また担持率が高くなるに従って計算値との差が大きくなり，その差は酢酸用と同程度であることが分かった。アセトアルデヒド用において，前処理温度 140°C 以上では計算値に近い比表面積やミクロ孔容積を示したが， 120°C 以下では計算値との差が大きく，その差は酢酸用，アンモニア用と

Figure 1 Relationship between rate of reagent-loading and specific surface area.

Note: C.V. is abbreviation of calculation value.

Figure 2 Relationship between rate of reagent-loading and micro pore volume.

Note: C.V. is abbreviation of calculation value.

Figure 3 Relationship between rate of reagent-loading and meso pore volume.

Note: C.V. is abbreviation of calculation value.

同程度であることが分かった。

図3，図4に異なる温度で前処理した活性炭の担持率とメソ

Figure 4 Relationship between rate of reagent-loading and external surface area.

Note: C.V. is abbreviation of calculation value.

孔容積，外部表面積との関係を示した。メソ孔容積および外部表面積は，前処理温度や担持率の違いによって計算値と大きな差はなく，また酢酸用と同程度であることが分かった。これらの結果より，比表面積およびマイクロ孔容積は前処理温度によって計算値との間に差を有するが，メソ孔容積および外部表面積に大きな差はないことが分かった。

3.2 担持率20%の細孔物性：

3.1の異なる温度で前処理した活性炭の細孔物性に関して詳しく検討した。具体的には，アンモニア用およびアセトアルデヒド用の担持率20%活性炭において，異なる前処理温度と比表面積，マイクロ孔容積，メソ孔容積，外部表面積を求め，その値に対して有意差検定を行った。

図5に異なる前処理温度における比表面積を示した。アンモニア用では異なる温度でそれぞれの値に対して有意な差は確認されなかった。また計算値よりも低く，酢酸用と同程度

Figure 5 Specific surface area of each preparation temperature. Note: C.V. is abbreviation of calculation value.

The bars stand for standard deviations.

*Significant difference ($P < 0.05$) compared with each preparation temperature.

の値を示した。それに対してアセトアルデヒド用では105°Cと250°C，120°Cと250°Cとの間に有意な差が確認された。また105°Cと120°Cは計算値よりも低く，酢酸と同程度であるのに対して，140°Cと250°Cは計算値とほぼ同等の値を示した。

図6に異なる前処理温度におけるマイクロ孔容積を示した。アンモニア用では比表面積と同様，異なる温度でそれぞれの値に対して有意な差は確認されなかった。また計算値よりも低く，酢酸用と同程度の値を示した。一方，アセトアルデヒド用では105°Cと120°C，105°Cと250°C，120°Cと250°Cとの間に有意な差が確認された。また比表面積と同様に140°Cと250°Cは計算値とほぼ同等の値を示した。

図7，図8に異なる前処理温度におけるメソ孔容積および外部表面積を示した。これらは異なる温度においてそれぞれの値

Figure 6 Micro pore volume area of each preparation temperature.

Note: C.V. is abbreviation of calculation value.

The bars stand for standard deviations.

*Significant difference ($P < 0.05$) compared with each preparation temperature.

Figure 7 Meso pore volume of each preparation temperature. Note: C.V. is abbreviation of calculation value.

The bars stand for standard deviations.

*Significant difference ($P < 0.05$) compared with each preparation temperature.

Figure 8 External surface area of each preparation temperature. Note: C.V. is abbreviation of calculation value.

The bars stand for standard deviations.

*Significant difference ($P < 0.05$) compared with each preparation temperature.

に有意な差は確認されなかった。また計算値や酢酸用とはほぼ同等の値を示した。アセトアルデヒド用に関して比表面積は105℃および120℃との間に有意な差はなかったが、ミクロ孔容積において105℃と120℃の間に有意差があった。

これらの結果より、計算値よりも低く、また比表面積やミクロ孔容積は酢酸用と同等となる前処理温度は105℃であることが分かった。これより、本稿においては細孔物性を求める前処理温度を105℃に設定し、細孔分布を求めることとした。

3.3 担持率と細孔分布：

酢酸用、アンモニア用、アセトアルデヒド用活性炭の分布はほぼ同様の結果となったため、一例としてアンモニア用活性炭にて議論することとした。図9に各担持率のミクロ孔分布を示した。担持率が高くなるに従って分布のピークは小さくなるが、

Figure 9 Differential micro pore volume plot of loaded phosphoric acid activated carbon by N_2 adsorption isotherms at -196°C .

Figure 10 Log differential meso pore volume distribution plot of loaded potassium hydroxide activated carbon by N_2 desorption isotherms at -196°C .

特定の細孔が小さくなる等は確認されなかった。図10に各担持率のメソ孔容積分布を示した。ミクロ孔と同じく特定の細孔の位置が小さくなる等は確認されなかった。

リン酸の脱水温度は150℃¹³⁾、アミン類の1つである尿素の融点は135℃¹⁴⁾である。また八柳は、薬剤を担持した活性炭を電子顕微鏡にて観察した結果、表面が完全に覆われ、細孔も塞がれていたことを報告¹⁰⁾している。アンモニア用において、前処理温度105℃および140℃ではリン酸、160℃および250℃では脱水後の縮合リン酸¹³⁾等にて細孔内に存在していると推察される。図9に示した通り、ミクロ孔の減少だけではなく、ミクロ孔等の細孔自体が塞がれ、測定時における窒素吸着ができない箇所が生じた等の理由によって、図5および図6の結果となったと考えられた。

一方、アセトアルデヒド用において、前処理温度105℃および120℃ではアンモニア用と同様の挙動を示すのに対して、140℃以上ではエチレン尿素の分解等が生じ、塞がれていた細孔が一部開放する等によって、窒素吸着可能な箇所がそれより下の温度よりも増加したため、計算値に近い値となったと考えられた。また計算値とはほぼ同等の値であったメソ孔容積や外部表面積は、図10に示した通り、メソ孔の減少はあるものの、それが塞がれ、測定時における窒素吸着ができない箇所があまり生じなかったためと考えられた。

本稿によってアンモニア用、アセトアルデヒド用の担持活性炭の前処理温度や細孔物性に関する知見を得ることができた。今後、担持活性炭を用いた空気清浄機によるタバコ臭除去試験を行い、本稿によって得られた担持活性炭の比表面積や細孔分布等と除去性能との関係に関して検討し、「きれいになるのを実感」できるよう、脱臭速度が高い等の機能を有した空気清浄機の開発を進める予定である。

4. 結言：

本研究では、水酸化カリウム、リン酸、エチレン尿素を薬剤として選択し、それを担持した活性炭の物性を目的として、前処理温度の検討および担持率の異なる活性炭の比表面積、ミク

ロ孔容積，メソ孔容積等を調べた結果，以下のような知見を得た。

- 1) 比表面積およびマイクロ孔容積は，担持率が高くなるに従って計算値との差は大きくなることが分かった。一方，メソ孔容積および外部表面積は，計算値との間に大きな差は生じないことが分かった。
- 2) 担持率20%の比表面積およびマイクロ孔容積は，アンモニア用に関して前処理温度の違いで値に差は生じなかったが，アセトアルデヒド用は値に差が生じた。一方，メソ孔容積および外部表面積は，前処理温度の違いで差は生じなかった。
- 3) ミクロ孔およびメソ孔容積分布は，担持率が高くなるに従って分布のピークは小さくなるが，特定の細孔が小さくなる等は確認されなかった。

5. 謝辞

本研究は科研費（課題番号26450238）の助成を受けたものである。

6. 文献

- 1) 長沢伸也，黒坂俊介：空気清浄機の商品企画に関する実証的研究－商品企画 七つ道具の活用－，国際経営・システム科学研究35，pp.47-56（2004）
- 2) 北川 剛：ものづくり企業の光りもの＜強い商品＞シェアナンバーワンをめざして“フラッシュストリーマ光クリエール”の開発，クオリティマネジメント 59（9），pp.10-16（2008）
- 3) 廣瀬 孝，櫛引正剛：北東北三県工設試共同研究事業－ホタテ貝殻複合材料の開発－，青森県工業総合研究センター事業報告書2007，p28（2008）
- 4) 鈴木良延，櫛間智明：気体吸着とケミカルフィルタの現況，空気清浄31（3），pp.20-21（1993）
- 5) 櫛間智明，鈴木良延：添着活性炭による空気中の酸性ガスの除去に関する研究，清水建設研究報告45，pp.95-107（1987）
- 6) IMAMURA R他：リン酸担持活性炭素繊維によるアルカリ性ガスの脱臭，炭素材料学会年会，Vol.25th，pp.276-277（1998）
- 7) 林 敏昭，大谷吉生，汲田幹夫：アミン類添着活性炭のアセトアルデヒドの吸着能とその劣化，空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集24，pp.232-235（2006）
- 8) 廣瀬 孝，葛西 裕，遠田幸生，櫛引正剛：KOH担持活性炭を用いたフィルタの酢酸除去に関する研究，素材物性学雑誌，Vol.24，（No1/2），pp.25-30（2012）
- 9) OYA A, W G IU: Deodorization performance of charcoal particles loaded with orthophosphoric acid against ammonia and trimethylamine, Carbon, pp.1391-1399（2002）
- 10) 八柳 晃，櫛間智明，鈴木良延，原田博司：活性炭系ケミカルフィルタの性能向上に関する研究，空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集，pp.41-43（2001）
- 11) 廣瀬 孝，小野浩之，櫛引正剛：リンゴ剪定枝由来活性炭のメチレンブルー吸着に関する研究，素材物性学雑誌 Vol.27，（No1/2），pp.10-14（2015）
- 12) 長倉三郎他：“理化学辞典”，pp.683-684（1998）
- 13) ラサ工業株式会社：製品安全シート，<http://www.naitoh.co.jp/msds/msds-092020.html>（2017）
- 14) 長倉三郎他：“理化学辞典”，p1009（1998）