ハロゲン化合物や有機酸塩を含浸させた木質原料の炭素化で得られる多孔性炭素材料の細孔特性

Porosity of carbonaceous materials prepared by the carbonization of saw-dust impregnated with an aqueous solution of halide or organic acid salt

岩崎 訓*, 長谷川貴洋, 福原知子, 丸山 純

Satoshi Iwasaki*, Takahiro Hasegawa, Tomoko Fukuhara and Jun Maruyama

Saw-dust of Japanese cypress, which was often used as a raw material of activated carbon, impregnated with an aqueous solution of halide or organic acid salt was carbonized and the porosities of the carbonized samples were measured. When saw-dust impregnated with potassium or sodium iodide or bromide was carbonized at 800 °C, chemical activation occurred and the carbonized sample had a larger specific surface area than one prepared by normal carbonization without using inorganic compounds. However, no chemical activation was found in the case of magnesium halides and other metal chlorides. In experiments using acetates, potassium caused stronger chemical activation than sodium or magnesium. It was also found that chemical activation did not occur in carbonization at 600 °C and that the chemical activation occurred at a higher carbonization temperature than the melting point of the inorganic compound used. It is therefore believed that the reactivity of the inorganic compound, such as its corrosion of the carbonaceous solid, is intensified by using a higher carbonization temperature than its melting point in order to promote the chemical activation.

KEYWORDS: Carbonization, Carbonized sample, Chemical activation, Impregnation, Specific surface area

1. 緒 言

活性炭に代表される多孔性炭素材料は浄水処理、排水・排ガス処理などに吸着剤として広く利用されている。活性炭は元来、目的や用途に応じてさまざまな物性をもつ製品が作り分けられており、吸着剤として求められる仕様や性能は基本的にそれを利用する事業者が設定することが多い。浄水処理分野では水質基準をクリアすることが最低限必要であり、水道施設では厳格な基準¹⁾の下、活性炭に対する要求仕様もそれに合わせて厳しくなる。

水処理のように活性炭を液相中で使用する場合、活性炭中の無機分の溶出が問題視されることがある。活性炭試験方法では灰分（強熱残分）やZn, Pb, Cdなどの重金属分が関連する分析項目として挙げられる²⁾。活性炭の品質管理上はこれらの無機分は不純物であり、その含有量が少ないほど高品質とされるため、原料段階から無機分含有量が少ないものが選ばれるほか、活性炭表面のpH調整の目的もあって酸や水での洗浄後に出荷されるのが一般的である。

活性炭の製造にはナノサイズの微細孔を形成する賦活工程を

含み、技術的にはガス賦活と薬品賦活に大別される。このうち薬品賦活は、原料や賦活前の炭素化物に無機物質を含ませて熱処理し、その脱水縮合作用や浸食作用で微細孔を形成する方式である³⁾⁻¹²⁾。賦活後、十分な洗浄により無機物質は除去される。塩化亜鉛、リン酸、水酸化カリウムなどが使われるが、製造装置の耐薬品化、入念な洗浄工程の増設、洗浄廃液の処理などが不可欠で経済性の課題が大きい。このため、ガス賦活法が主流となっており、さまざまな無機薬品を活性炭製造工程に積極的に投入することはあまりない。

近年、金属元素やヨウ素などの無機物質の導入により、特徴的な炭素材料の製造や新規製造技術の開発が報告されている¹³⁾⁻²⁰⁾。これは、無機薬品の導入に伴うコスト面のマイナスが明らかであるがゆえにあまり検討されてこなかった領域であり、新規炭素材料の開発につながる可能性がある。本研究では、現行の薬品賦活では利用されていないハロゲン化金属を活性物質として導入してその賦活作用について調べ、新しい多孔性炭素材料の製造技術開発へとつながる可能性を検討した。

* Corresponding Author, E-mail: iwasaki@omtri.or.jp

大阪市立工業研究所：〒536-8553 大阪市城東区森之宮1-6-50

Osaka Municipal Technical Research Institute: 1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2014.8

(平成24年12月28日受理、平成25年10月25日採択)

2. 実験方法

2.1 活性炭の原料および含浸用無機物質

ヤシ殻、木質、石炭など、活性炭の主要な原料の中から、国内で大量に調達可能である点や無機物質との均等な混合・含浸を行う点から木質を原料に用いた。また、無機物質が原料内部まで進入するように水溶液の状態为原料と混合することにして、含浸をより確実にするため、粒子サイズが数mm程度と小さいおがくず（樹種：ヒノキ、奈良県吉野地方産の原木から生じる製材くず；以下「ヒノキくず」と表記）を用いた。

ヒノキくずに含浸させる無機物質にはNa, K, Mgそれぞれのヨウ化物、臭化物、塩化物など、金属元素のハロゲン化合物を11種類用いた。また、金属元素の作用を明確にするために有機酸塩（酢酸塩）も3種類用いた。それぞれの物性値^{21)~23)}をTable 1に示す。

2.2 炭素化およびその前後の処理

ヒノキくず20 gに対して所定濃度（主に100 g/L）の無機物質水溶液100 mLの割合で混合して12時間以上静置し、無機物質をヒノキくず粒子内部に含浸させた。ヒノキくずを蓋付アルミナるつば（口内径φ68 mm×高さ59 mm; 容積150 mL）に移し、さらに大型の蓋付アルミナるつば（口内径φ103 mm×高さ100 mm; 容積500 mL）に納めて二重るつばの状態にした。このとき、炭素化中のヒノキくずと共存する無機物質の量が明確になるように、水溶液も全量をアルミナるつばに移した。

水溶液を液体も含めて丸ごと炭素化に供する方法は一般的ではないため、無機物質含浸ヒノキくずを乾燥したのち炭素化する、より一般的な方法と比較した。同じ炭素化温度・炭素化時間であれば炭素化中の共存無機物質質量に対応して炭素化物の比表面積が一義的に決まり、炭素化開始時のヒノキくずが水溶液を含む状態であるか、無機物質を含浸後に乾燥した状態であるかには影響されなかった。すなわち液体も含めて丸ごと炭素化しても、ヒノキくず炭素化物に特異な比表面積値や細孔径分布

を生じないことを確認した。

ヒノキくずおよび水溶液を入れた二重るつばを電気炉内に入れ、600 °Cまたは800 °Cで所定時間（主に2時間）保持して炭素化した。昇温速度は5 °C/minとした。保持時間（すなわち炭素化時間）の経過後、放冷して炭素化物を得た。

炭素化温度の決定に際し、ヒノキくずとの反応性の観点からは無機物質が炭素化中に熔融塩の状態であるか否かは重要であると考えられる。今回用いたハロゲン化合物の融点は大半が600~800 °Cの範囲にあり、したがって融点を挟むように600 °Cおよび800 °Cでの炭素化を重点的に調べ、必要に応じて融点近くでの炭素化も検討することにした。

得られた炭素化物2~3 gに約50 mLの蒸留水（MgまたはFe化合物含浸時は1 mol/L-塩酸）を加えて1時間程度攪拌したのち、炭素化物をろ別した。ろ紙上でさらに2~3 Lの蒸留水で炭素化物を洗浄し、115 °Cで乾燥した。

2.3 通常のヒノキくず炭素化物

無機物質水溶液を用いず、すなわち無機物質や水を添加していない乾燥状態のヒノキくずを二重るつばに入れて炭素化し、通常のヒノキくず炭素化物を製造した。通常の炭素化方式では、500~1000 °Cの範囲で所定時間（主に2時間）の保持とした。また、通常の方式によって得られた炭素化物に対して、炭素化後に洗浄を試行したところ、洗浄前後の乾燥質量の変化が1%未満で、洗浄による物質の溶出がほとんどないことが確認できたことから、炭素化後の洗浄を省略して基本試料とした。

2.4 炭素化物の細孔特性の解析

無機薬品による賦活作用の程度を炭素化物の比表面積などの細孔特性で判断した。多孔性材料の細孔特性評価では窒素吸着等温線の解析が一般的であるが、比表面積の値が主にミクロ孔やメソ孔によるものであり、これらの細孔は炭素化物の賦活によって大きく増減する。そこで、ミクロ孔およびメソ孔を形成して比表面積の増大に寄与する効果を賦活作用と定義して、本研究の検討対象とした。

日本ベル社製BELSORP 28SAを用いて液体窒素温度（77 K）での炭素化物への窒素ガス吸着等温線を測定し、これを解析して炭素化物の細孔特性を得た。本研究で得られた窒素ガス吸着等温線は、低相対圧部で吸着量が急増し、低圧部から高圧部への吸着量の増加は緩やかでI型に近い形状のII型であった。以上のことを踏まえ、比表面積は相対圧約0.01~0.1の範囲においてBET法で解析し、細孔径分布についてはCranston-Inkley法で解析して得た²⁴⁾。

2.5 炭素化物中の灰分等無機分含有量

洗浄済みの無機物質含浸炭素化物に対し、活性炭試験方法JIS K 1474に従って灰分を測定した。通常炭素化によるヒノキくず炭素化物の場合は、未洗浄の基本試料を用いて測定した。

また、115 °Cで乾燥した無機物質含浸炭素化物（洗浄済み）または通常炭素化物（未洗浄の基本試料）0.5 gを蒸留水100 mL中で10分間煮沸して無機分などの可溶成分を抽出した。放冷後、蒸留水を加えて100 mLに戻し、炭素化物をろ別して

Table 1 Properties of the inorganic compounds introduced into Japanese cypress saw-dust by impregnation.

Chemical formula	Solubility [g/100 g-water]	Melting point [°C]	Boiling point [°C]
KI	148.1 (at 25 °C)	680	1330
NaI	183.8 (at 25 °C)	651	1300
MgI ₂	Very soluble	650	—
KBr	67.8 (at 25 °C)	730	1435
NaBr	94.6 (at 25 °C)	747	1390
MgBr ₂	Very soluble	711	—
KCl	35.9 (at 25 °C)	770	1510
NaCl	35.9 (at 25 °C)	801	1413
MgCl ₂	54.6 (at 20 °C)	714	1410
LiCl	84.7 (at 25 °C)	605	1325 ~ 1360
FeCl ₃	91.9 (at 20 °C)	306	Sublimated (>300 °C)
CH ₃ COOK	217 (at 0 °C)	292	—
CH ₃ COONa	123.5 (at 20 °C)	320	—
(CH ₃ COO) ₂ Mg	Very soluble	323	—

試料溶液とした。原子吸光光度計（島津製作所製 AA-6800 型）を用いてアセチレン-空気原子吸光法（フレイム）で試料溶液中の無機元素濃度を測定し、ブランクである蒸留水との差に相当する無機分がすべて炭素化物から抽出されたものとして炭素化物中の含有量に換算した。本研究では K を対象に測定した。

3. 結果および考察

3.1 炭素化物への窒素吸着等温線

本研究で得られた主要な炭素化物について、窒素吸着等温線を Fig. 1 に示す。800 °C で通常の炭素化方法によるヒノキくず炭素化物 (Sample A) およびヒノキくずを 100 g/L の KI 水溶液に含浸し、800 °C で 2 時間炭素化して 2.2 節の方法で得た KI 含浸ヒノキくず炭素化物（洗浄品, Sample B）ともに吸着等温線はほぼ I 型であった。また, Sample B を得る過程における洗浄前の KI 含浸炭素化物での吸着等温線についても Sample C として併記した。

これらの吸着等温線を解析して得られる比表面積の値は, Sample A, B, C についてそれぞれ 677 m²/g, 867 m²/g, 19 m²/g であった。未洗浄の KI 含浸炭素化物 (Sample C) の窒素ガス吸着量が極端に少なく、比表面積もかなり小さい。Sample C を洗浄、乾燥して得られる炭素化物 (Sample B) の質量は 26.9% に低

Fig. 1 Nitrogen gas isotherms at 77 K on the carbonized samples at 800 °C for 2 h from Japanese cypress saw-dust.

下し、相当量の残留 KI が除去されたと考えられる。比表面積値は炭素質部分のミクロ孔やメソ孔によるものと考えられるが, Sample C の炭素質部分の比表面積を概算すると約 71 m²/g に過ぎない。

以上のことから未洗浄の炭素化物では KI による細孔閉塞の影響がかなり大きいと推察され、本法の炭素化物の洗浄操作は炭素化物の細孔特性を調べるうえで重要であることがわかった。

3.2 炭素化物の比表面積

含浸用無機物質水溶液濃度を 100 g/L, 炭素化時間を 2 時間としたときの無機物質含浸ヒノキくず炭素化物および通常の炭素化方法によるヒノキくず炭素化物について、炭素化温度と比表面積の関係を Fig. 2 に示す。KI, NaI, KBr それぞれを含浸させて 800 °C で炭素化すると通常のヒノキくず炭素化物に比べて明らかに比表面積が大きくなり (870~900 m²/g), これらの無機物質による化学的賦活作用が確認された。NaBr でも賦活作用を示したが、そのときの比表面積 (768 m²/g) は増大幅が小さく、賦活作用の強さは「KI ≒ NaI ≒ KBr > NaBr」であると推測される。一方で, Mg 塩および塩化物の含浸時や、各無機物質に対して 600 °C での炭素化では有意な比表面積の増大は認められず、比表面積が低下したもののもあった。その原因は明確ではないが、ミクロ孔やメソ孔の増加が起こっておらず、これらの細孔の形成を伴わないとすれば炭素化物に対して無機物質自体のもつ脱水縮合や浸食などの化学的賦活作用が弱かったり、このような作用の発現には 600 °C では温度が低すぎたりすることが考えられる。

以上の結果は金属元素の種類によって賦活作用に差を生じることを示唆している。そこで、有機酸塩の水溶液を含浸した状態での炭素化を試みた。本研究で用いた K, Na, Mg の酢酸塩の場合、300 °C 前後で溶解して数百 °C 程度の低温で分解するため、炭素化温度を 800 °C とすれば金属元素の賦活作用を反映した結果が得られると期待される。酢酸塩含浸炭素化物の比表面積を測定したところ、通常の炭素化物 (677 m²/g) よりも大きな値を示したのは酢酸 K 含浸時 (791 m²/g) のみであり、酢酸

Fig. 2 Specific surface area of the carbonized samples of Japanese cypress saw-dust with inorganic compound impregnation, by application of 100 g/L of the aqueous solution for impregnation and 2 h of carbonization time. (a) with iodide impregnation, (b) with bromide impregnation, (c) with chloride impregnation.

Na 含浸時 ($557 \text{ m}^2/\text{g}$) および酢酸 Mg 含浸時 ($595 \text{ m}^2/\text{g}$) は逆に比表面積が小さくなった。以上のことから K の賦活への寄与が顕著に大きいと考えられる。そのメカニズムとして KOH 賦活でも提案されている K のインターカレーションや触媒作用による炭素化物のガス化^{12),25)}が起こる可能性が高い。Fig. 2 のような無機物質を含浸した場合も、炭素化温度が高くなると無機物質は溶融状態になり、一部はヒノキくずの炭素化で発生する熱分解ガスとの反応で金属酸化物などに变化して、特に K については KOH 賦活の場合と同様の反応を呈すると考えられる。各無機物質の化学的賦活作用 (脱水縮合、浸食など) は、その熱的性質や炭素化条件に基づいて検討するべきであるが、KI を例に賦活メカニズムを 3.4 節で後述する。

3.3 無機物質の状態と化学的賦活作用の関係

前節の結果からは、一部の無機物質での化学的賦活作用が温度に依存することは明らかであり、 600°C と 800°C の間で作用が現れるようになって考えられる。KI および KBr の融点はこの温度範囲にあり、固体状態と溶融状態とでは賦活作用につながる反応性が異なると予見される。そこで、融点近傍の炭素化温度で無機物質含浸炭素化物を得て、比表面積を調べた (含浸

用無機物質水溶液濃度: 100 g/L , 炭素化時間: 2 時間)。Fig. 3 に結果を示す。

KI (融点: 681°C , 炭素化: 700°C), KBr (融点: 734°C , 炭素化: 750°C) いずれの場合も、融点近傍ではあまり大きな賦活作用は認められなかった。無機物質が溶融状態になることで反応性が高まって賦活作用を示すようになることは間違いないと見られるが、賦活作用を確実に発現させるには融点よりもある程度高い炭素化温度を設定する必要があると考えられる。

3.4 無機物質含浸炭素化物の細孔径分布

800°C , 2 時間保持で炭素化して得られた各炭素化物の細孔径分布を Fig. 4 に示す。KI, NaI, KBr, NaBr をそれぞれ含浸 (含浸用水溶液濃度: 100 g/L) した効果で、通常炭素化物よりも比表面積が増大して賦活が起こったと判断できる炭素化物では、細孔径分布が通常炭素化物とは明らかに異なっていた。化学的賦活の影響を受けると、いずれの場合も細孔半径 1 nm 付近の細孔が増加しており、これに伴って比表面積が増大していることがわかった。ただし、ヨウ化物含浸炭素化の場合は細孔半径 $1 \sim 2 \text{ nm}$ で比較的急に通常炭素化物との差異が広がる細孔径分布となっているのに対し、臭化物含浸炭素化では細孔半径 $3 \sim 4 \text{ nm}$ 付近のメソ孔から緩やかに増加しており、ヨウ化物の方がより孔径の小さい細孔を形成しやすいと考えられる。

ただし、比較的賦活が進んでいると思われる KI の場合でも、既存の薬品賦活で利用される KOH などと比べると比表面積の増大幅が小さく、KI の賦活作用はそれほど大きくない。KOH 賦活の場合、KOH の脱水反応で発生する水分子が関与して水素ガスを生成しながら固体炭素のガス化に進むメカニズム¹⁰⁾⁻¹²⁾が提案されているが、KI を賦活剤にすると、このような脱水反応による水分子の発生を伴わず、KI は炭素化過程で発生する熱分解ガスなどとの反応で金属酸化物に変化すると考えられる。炭素化温度に到達する前に水溶液を構成する水は蒸発で失われており、ヒノキくず組織の脱水縮合で水分子が発生する可能性を考慮しても、水分子の発生量は KOH 賦活に比べると相当少ないと見られる。したがって、水分子が関与する固相のガス化反応が KOH 賦活ほど活発に起こらず、KI の賦活作用は

Fig. 3 Specific surface area of the carbonized samples near melting point from Japanese cypress saw-dust with KI or KBr impregnation, by application of 100 g/L of the aqueous solution for impregnation and 2 h of carbonization time.

Fig. 4 Pore size distribution of the carbonized samples of Japanese cypress saw-dust with inorganic compound impregnation, by application of 100 g/L of the aqueous solution for impregnation and carbonization at 800°C for 2 h. (a) with iodide impregnation, (b) with bromide impregnation, (c) with chloride impregnation.

KOHよりも小さくなったと考えられる。

3.5 炭素化時間や含浸水溶液濃度の影響

明確な賦活効果が認められたKI含浸炭素化について、炭素化温度を800℃で固定し、炭素化時間や含浸水溶液濃度をいくつか変えた条件での炭素化を試みた。炭素化時間については1時間および4時間、水溶液濃度については0, 10, 50 g/Lを適用した。ただし、水溶液濃度=0 g/Lでは、KI水溶液の代わりに蒸留水を用いた。得られた炭素化物の比表面積の解析結果をFig. 5およびFig. 6に示す。

同じ炭素化時間で比較するとKI含浸炭素化物のほうが常に大きな比表面積を示した。また、水溶液濃度がゼロの場合は通常の炭素化に比べても比表面積は同程度であり、炭素化開始時に液体の水を含むことによる水蒸気賦活の影響は認められない。このことから本研究で示す賦活効果がKIによるものとして評価可能であると確認できるが、KIの明確な賦活効果発現にはKI水溶液濃度をある程度高くして共存無機物質量を多くする必要があることがわかった。KI水溶液濃度が十分に高ければ、炭素化物の比表面積増大はKI含浸のほうが短時間で効率的に起こり、KI水溶液濃度を50~100 g/Lかつ炭素化時間を2~4時間とすれば賦活効果が大きいと考えられる。

一方で炭素化時間を長くしたときと水溶液濃度を高くしたときのいずれの場合も比表面積の増大は頭打ち傾向となっている。これよりも長時間または高濃度KI水溶液を適用してさらに過度の賦活が起こる条件で炭素化すると、細孔径の拡大や細孔の合一などで比表面積が低下に転じる可能性が高く、比表面

Fig. 5 Effect of carbonization time on specific surface area of the carbonized samples at 800℃ from Japanese cypress saw-dust, by application of 100 g/L of the aqueous solution for KI impregnation.

積増大に適した炭素化条件についてはさらに検討が必要であろう。

3.6 炭素化物中の灰分含有量

活性炭試験方法JIS K 1474に従い、電気炉を用いて通常の炭素化物（未洗浄）およびKI含浸炭素化物（洗浄済み）に含まれる灰分を測定した結果をTable 2に示す。KI水溶液の含浸によって灰分の値が大きくなっていることがわかる。これは、炭素化物中のK含有量の増加によるもので、灰分値の増加が灰化物中におけるK₂O質量の増加を反映していると考えられる。

同じ炭素化物について、蒸留水中に煮沸抽出されたK濃度を基に算出した炭素化物中のK含有量もTable 2に併記した。やはり、KI含浸によってK含有量が大幅に増加していた。ただし、炭素化時に用いたKがすべて炭素化物中に残留すると、K含有量に換算して約35 wt%以上に相当することから、含浸炭素化の際に導入されたKはほとんどが洗浄により除去されていることがわかる。

K溶出量から求めた炭素化物中のK含有量の増加は、600℃炭素化では約0.65 wt%, 800℃炭素化では約0.38 wt%であった。一方、JIS法による灰分値の増大がすべて灰化物中のK₂O質量の増加によると仮定して炭素化物中のK含有量の増加を算出すると、600℃炭素化では約0.64 wt%, 800℃炭素化では約0.49 wt%となり、K溶出量から求めた値と大きく矛盾していない。

炭素化物の細孔は灰分以外の炭素質部分に形成され、灰分部分の比表面積はほとんど無視できることから、灰分の測定結果

Fig. 6 Effect of concentration of KI aqueous solution used for impregnation on specific surface area of the carbonized samples at 800℃ for 2 h from Japanese cypress saw-dust.

Table 2 Analysis of content of the inorganic compound in the carbonized samples obtained from Japanese cypress saw-dust with KI impregnation and specific surface area of the carbonaceous portion of those samples.

Carbonization method of carbonized sample	Carbonization temperature [°C]	Ash [wt%]	Content of K by boiling-extraction method [wt%]	Specific surface area of total carbonized sample [m²/g-sample]	Specific surface area of carbonaceous portion [m²/g-carbon]
Normal carbonization without impregnation	600	0.819	0.0569	501	505
	800	1.03	0.110	677	684
Carbonization with KI impregnation	600	1.59	0.702	551	559
	800	1.62	0.488	867	881

を用いて炭素化物の比表面積を炭素質部分単位質量あたりの値に換算してTable 2に併記した。通常炭素化物の場合、炭素化温度を600℃から800℃に上げることで灰分を除いた炭素質部分の比表面積が1.35倍(505 m²/g→684 m²/g)に増大したが、KI含浸炭素化の場合は1.58倍(559 m²/g→881 m²/g)になった。また、KI水溶液の導入により、600℃炭素化のときの炭素質部分の比表面積が1.11倍(505 m²/g→559 m²/g)にとどまるのに対し、800℃炭素化では1.29倍(684 m²/g→881 m²/g)となった。以上のことからKI含浸炭素化では明らかに炭素質部分への浸食などの賦活が起こり、800℃では600℃よりもその賦活作用が大きくなることが確認された。

4. まとめ

木質系活性炭の原料としても一般的なヒノキのおがくずに無機物質や酢酸塩の水溶液を含浸させた状態で炭素化し、炭素化物の細孔特性などを調べた。無機物質による脱水縮合や浸食などの化学的賦活作用について検討して、以下のような知見を得た。

- (1) KおよびNaのヨウ化物と臭化物を含浸させて800℃で炭素化すると、浸食による細孔形成などの化学的賦活作用を示した。一方でハロゲン化Mgや塩化物の含浸時には賦活作用が認められなかった。酢酸塩を用いた実験からはKの賦活作用が大きいと考えられる。また、ヨウ化物と臭化物の賦活作用では、得られる炭素化物の細孔径分布のメソ孔領域にそれぞれ特徴が現れると示唆されたが、無機物質のもつ賦活作用を金属元素やハロゲン種に対応して分類するにはさらに詳しい検討が必要であると考えられる。
- (2) 600℃での炭素化ではミクロ孔やメソ孔の形成が起こらないなど、無機物質による化学的賦活作用は炭素化温度の影響を受け、賦活作用の発現には無機物質の融点よりもある程度高い温度が必要であることが明らかになった。これは、無機物質が熔融塩の状態になることで炭素質固体の浸食などの反応性が高くなるためであると考えられる。
- (3) KI含浸ヒノキくずの800℃炭素化で、炭素化時間およびKI水溶液濃度を変えたところ、KI含浸によって比表面積が効率的に増大することがわかった。長時間炭素化および高濃度KI水溶液含浸の条件下で炭素化物の比表面積が増大傾向であったが、過度に長時間の炭素化や高濃度KI水溶液での含浸では逆に比表面積が低下する可能性が高く、比表面積増大に適した条件についてはさらに検討が必要であると考えられる。
- (4) 炭素化物中の灰分およびK含有量を分析して、通常炭素化物に比べてKI含浸炭素化物ではいずれの値もわずかに増

加しており、灰分値の増加が炭素化物中のK含有量の増加によるものであることを確認した。ただし、KI含浸時のK導入量に対して炭素化物中のK残留量は数%程度であり、洗浄操作によってほぼ除去されていた。また、灰分以外の炭素質部分の比表面積を求めて、KI含浸800℃炭素化で明らかに賦活作用を示すことが確認できた。

文 献

- 1) 厚生労働省, 水道施設の技術的基準を定める省令(平成12年2月23日厚生省令第15号, 最終改正: 平成23年1月28日厚生労働省令第11号)(2011).
- 2) 日本規格協会, 活性炭試験方法 JIS K 1474 (2007).
- 3) M. Kitagawa, *The Bulletin of Osaka Municipal Technical Research Institute* **29** (1961) [in Japanese].
- 4) J. Kwok and A. Miller, US Patent 3767592 (1973).
- 5) A. N. Wennerberg and J. T. Bukvich, US Patent 3817874 (1974).
- 6) A. N. Wennerberg and T. M. O'Grady, US Patent 4082694 (1978).
- 7) H. Marsh, D. Crawford, T. M. O'Grady and A. N. Wennerberg, *Carbon* **20** (1982) 419-426.
- 8) K. Hayashi, *The Bulletin of Osaka Municipal Technical Research Institute* **70** (1984) [in Japanese].
- 9) K. Hayashi, I. Abe, S. Nakano, M. Kitagawa and T. Hirashima, *TANSO* **1984** [No.119] 222-228 [in Japanese].
- 10) T. Otowa, *Kagaku to Kogyo* (Osaka) **64** (1990) 331-335 [in Japanese].
- 11) T. Otowa, *HYOMEN (SURFACE)* **34** (1996) 130-133.
- 12) 松浦一志, 音羽利郎, 活性炭の応用技術(立本英機, 安部郁夫監修)(2000) pp. 41-50, テクノシステム.
- 13) T. Suzuki, *Wood Industry* **57** (2002) 500-504 [in Japanese].
- 14) X.-S. Wang, N. Okazaki, T. Suzuki and M. Fukuoka, *Chem. Lett.* **32** (2003) 42-43.
- 15) X.-S. Wang, T. Suzuki and M. Fukuoka, *Materials Sci. Res. International* **10** (2004) 48-52.
- 16) C. Tomizawa, Y. Gotoh, F. Okino, Y. Hattori, Y. Ohkoshi and M. Nagura, *Fiber Prepr. Jpn* **63** (2008) 362 [in Japanese].
- 17) K. Nakamura, Y. Tanabe, Y. Nagakura, T. Nishizawa, K. Fukuyama, Y. Hatakeyama and E. Yasuda, *TANSO* **2008** [No.234] 215-219.
- 18) N. Miyajima, N. Ishikawa, H. Sakane, O. Tanaike, H. Hatori, T. Akatsu and E. Yasuda, *Thermochim. Acta* **498** (2010) 33-38.
- 19) U. K. Fatema, C. Tomizawa, M. Harada and Y. Gotoh, *Carbon* **49** (2011) 2158-2161.
- 20) N. Miyajima, O. Tanaike, T. Matsumura, S. Imai, H. Sakane and T. Iiyama, *Chem. Lett.* **41** (2012) 53-55.
- 21) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋編, 理化学辞典(第4版)(1987) 岩波書店.
- 22) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編, 化学大辞典(1989) 東京化学同人.
- 23) S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, P. E. Heckelman and J. F. Kinneary, Eds., *The Merck Index* (12th ed.) (1987) MERCK & CO., INC., NJ.
- 24) R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Adv. Catal.* **9** (1957) 143-154.
- 25) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫編, 新版活性炭(1992) pp. 67-69, 講談社サイエンティフィク.