酸性官能基を導入した多孔質炭素のアンモニア吸着特性

丸山勝久*, 高木英行*, 児玉昌也*, 羽鳥浩章*, 山田能生*, 朝倉良平**, 泉田博志***, 森田光博****

(平成15年4月3日受理, 平成15年6月9日採択)

Ammonia Adsorption on Porous Carbons with Acidic Functional Groups

Katsuhisa Maruyama*, Hideyuki Takagi*, Masaya Kodama*, Hiroaki Hatori**, Yoshio Yamada*,
Ryohei Asakura**, Hiroshi Izumida*** and Mitsuhiro Morita****

Activated carbon and bamboo charcoal were modified by the liquid phase oxidation using $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and the ammonia adsorption properties were investigated. The amount of acidic functional groups on activated carbon increased with treatment time in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution. The introduction of acidic functional groups caused an increase of the amount of chemisorbed ammonia as well as the improvement of physisorption properties at low relative pressures. The bamboo charcoal showed higher potential of ammonia physisorption than the activated carbon, though the ammonia adsorption ability was unchanged by liquid phase oxidation because acidic functional groups were hardly introduced on the surface.

KEYWORDS : Activated carbon, Bamboo charcoal, Acidic functional group, Ammonia adsorption

1. 緒言

活性炭は、吸着材として消臭や水質浄化、工業的な精製・分離・回収プロセスなどさまざまな分野で利用されている。表面が基本的に無極性であることが炭素系吸着材の1つの特徴であるが、反面、アンモニアや硫化水素など極性分子の吸着においては相互作用力が小さいことが欠点となる場合もあり、実用的には酸塩基性化合物の添着などの表面修飾によって吸着性能の改善が図られている^{1), 2)}。アンモニアはさまざまな悪臭の原因物質の1つであることから、消臭用吸着材の性能評価の対象物質の1つとなっている。また、触媒分野において、アンモニアの昇温脱離 (TPD) スペクトルの解析は吸着材表面の酸性部位の解析法として広く用いられているほか、金属担持活性炭のミクロ孔内でのアンモニア合成なども検討されている^{3), 4)}。活性炭へのアンモニア吸着に関しては、すでにさまざまな報告がなされている⁵⁾⁻¹¹⁾。Tamonらは、酸性官能基を導入した活性炭について、ヘリウム中の分圧が6kPaまでのアンモニア吸着等温線を測定し、酸性官能基導入がアンモニア

吸着特性を向上させること、423Kで再生処理をしても脱離しない不可逆成分があり、1回目の吸着に比べ2回目以降の吸着量が大きく低下することを報告している⁵⁾。また、Domingo-Garciaらは、脱離しにくい不可逆成分が表面官能基だけでなくミクロ孔にも起因して起こるため、表面官能基量のTPD測定において誤った結果を与える場合があることを報告している⁹⁾。アンモニア吸着に関しては、塩基性の分子に対しての酸性官能基という直接的な関係が注目されがちで、本来活性炭の吸着特性を決定するもう一方の重要要素である細孔という物理的構造が無視される傾向があるが、Domingo-Garciaらの報告はミクロ孔がアンモニア吸着の重要な因子であることを示唆している。酸性官能基を導入した活性炭へのアンモニア吸着についてのこれまでの報告は、触媒表面の酸性基解析法として、あるいはアンモニア吸収材として、実用的な見地からのものがほとんどである。そのため、実用に近い条件として希薄濃度のアンモニア混合ガスを吸着させる手法が採用され、また報告例ごとに濃度条件などもさまざまである。しかしながら、吸着材のどのような物理的あるいは化学的構造を制御す

❖ Corresponding Author, E-mail: h.hatori@aist.go.jp

* 産業技術総合研究所：〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology：16-1 Onogawa, Tsukuba 305-8569, Japan

** 福岡県工業技術センター・インテリア研究所：〒831-0031 福岡県大川市上巻405-3

** Interior Design Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center：405-3 Agemaki, Okawa, Fukuoka 831-0031, Japan

*** (株)ピラミッド：〒830-0063 福岡県久留米市荒木町荒木1178

*** Pyramid corporation：1178 Araki, Araki-machi, Kurume, Fukuoka 830-0063, Japan

**** 九州大学大学院農学研究院：〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1

**** Graduate School of Agriculture, Kyushu University：6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

ることで吸着特性が向上するか、またそれがどのような分圧条件において有効かといった基本的な情報を得るためには、平衡条件においてアンモニアの吸着測定を行い、官能基への吸着挙動と細孔への吸着挙動の両方を明確にする必要がある。そこで、本研究では、アンモニア吸着で想定される表面酸性官能基への化学吸着成分と細孔への物理吸着成分を定量的に評価し、活性炭へのアンモニア吸着特性を決定づける因子を明らかにすることを目的に検討を行った。

一方、木炭はハウスシックガスの除去などを目的に一般家庭の室内に置かれるなど、身近な環境浄化材料として近年注目されている。木炭は天然素材をイメージさせる商品であることから、その特性次第で、使う人に安心感を与える優れた機能性材料となるものと期待される。さらに、地球温暖化問題を背景としたバイオマスの利用拡大、あるいは建設リサイクル法の施行による建築廃材処理といった社会情勢から、木質系素材の有効利用は社会的要請でもあり、木質系原料からの機能性炭素材料に関しては近年さまざまな報告がなされている^{[12]–[14]}。アンモニアは尿臭の原因物質であるが、この尿臭の除去は快適な生活環境を得る上で病院や高齢者介護の現場では特に重要であり、すでに木炭の尿臭除去機能に着目した製品の販売が実際に行われている^[15]。木炭の吸着特性は原料によって異なることが知られ、種々の化学物質の吸着が詳細に検討されている^{[12]、[16]、[17]}が、アンモニア吸着に関して言えば、実用的な観点からの検討がほとんどであり、炭素表面の酸性官能基との関係のみに着目して吸着活性が議論されている点は、先に述べた活性炭の場合と同様である。しかしながら、本研究において、表面酸性官能基以外の要因が木炭のアンモニア吸着特性に大きな影響を与えていることを示す結果が得られたので合わせて報告する。

2. 実験

2.1 試料

試料として、市販の粒状活性炭 (AC ; シラサギ, 武田薬品工業) ならびに竹炭 (BC ; Bamboo Charcoal, 福岡県立花町産) を用いた。表面酸性官能基の導入は液相酸化法^{[18]、[19]}、すなわち試料2gを383Kで2時間乾燥後、過硫酸アンモニウム (和光純薬特級) の1.00mol/L水溶液100mL中に浸し、室温で所定の時間攪拌することによって行った。液相酸化後の試料は蒸留水で洗浄し、383Kで一晩減圧乾燥した。液相酸化した試料は、ox-AC-48 (48時間液相酸化処理した活性炭) のように、原試料名にox-ならびに処理時間を付加して表した。

2.2 測定

77Kでの窒素吸着はBELSORP28SA (日本ベル社製) を用いて測定した。なお測定に先立ち、試料は真空中383Kにて前処理を行った。試料の全表面酸性官能基 (AFG ; Acidic Functional Groups) 量の測定は、Boehmの方法^[20]によって行った。吸着測定用のアンモニアガス (昭和電工製) は純度99.999%

のものをを用いた。アンモニア吸着等温線の測定は、298KにてBELSORP18 (日本ベル社製) を用いて行った。この際、試料を383K、 10^{-1} Pa以下にて真空排気後、吸着等温線測定を行い一次吸着等温線を得た後、298K、 10^{-1} Pa以下にて1時間排気後に二次吸着等温線を測定した。一次吸着等温線は試料の全吸着活性サイトに対する吸着等温線であり、二次吸着等温線は298Kで吸脱着する弱い吸着ポテンシャルをもつ活性サイト (物理吸着サイト) への吸着等温線である。さらに、一次等温線と二次等温線との差から、298Kでは脱離しない高い吸着ポテンシャル (あるいは強い結合エネルギー) をもつ活性サイト (化学吸着サイト) への差分吸着等温線を算出した。

3. 結果と考察

3.1 酸性官能基導入による細孔構造の変化

各試料の77Kでの窒素吸着等温線より求めた細孔構造パラメータをTable 1に示す。ミクロ孔容量 V_{micro} ならびに外部比表面積 A_{ext} は、無孔性炭素を標準にした α_s 解析^{[21]、[22]}により決定した。さらに細孔をスリット型と仮定して、Wickeの方法^[23]によって平均細孔径 w_{ave} を求めた。BCに関しては、測定において吸着平衡到達が極めて遅く、窒素吸着等温線のヒステリシスが、相対圧0.3以下でも一致しない現象が見られたことから、ウルトラミクロ孔の発達が示唆された。このような場合、77Kにおける窒素吸着による正確な細孔構造評価は困難であることから、ACとの比較のため未処理BCの結果のみを示し、液相酸化処理による変化は298Kにおける二酸化炭素吸着等温線をDubinin-Radushkevich式^{[24]、[25]}にて解析し求めたミクロ孔容積にて評価した。

Fig.1にACの液相酸化処理時間と全表面酸性官能基量との関係を示す。ACの酸性官能基量は、液相酸化処理時間の長さによって増加し、24時間以内の処理で急激に増大した後、6日間までの長時間処理でさらに増加していく傾向が見られた。本液相酸化法は、室温で溶液に浸しておくという極めて簡便

Fig.1 Change in the amount of acidic functional groups on AC with treatment time in aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution.

Table 1 Porosity parameters determined from nitrogen adsorption isotherms (77K) and the total amount of acidic functional groups (AFG).

Sample	A_{BET} m^2g^{-1}	V_{micro}^* cm^3g^{-1}	A_{ext} m^2g^{-1}	w_{ave} nm	AFG meq g^{-1}
AC	1484	0.564	70	0.75	0.2
ox-AC-3	1292	0.483	82	0.75	2.7
ox-AC-48	1187	0.441	87	0.75	4.8
ox-AC-144	748	0.290	67	0.76	6.3
BC	227	0.089 (0.239)	13	0.78	0
ox-BC-48	—	— (0.239)	—	—	0.3
ox-BC-168	—	— (0.262)	—	—	0.4

A_{BET} : BET surface area, V_{micro} : Micropore volume (*micropore volume determined from CO_2 adsorption isotherms at 298K using DR equation in parenthesis), A_{ext} : external surface area, w_{ave} : average micropore width.

Table 2 The amount chemisorbed and BET parameters on ammonia physisorption at 298K.

Sample	$V_{0.1}\text{-Chem}$ mmol g^{-1}	$A_{\text{BET-Phys}}$ m^2g^{-1}	v_m cm^3g^{-1}	C
AC	0.3	1877	499	4
ox-AC-3	2.1	884	235	29
ox-AC-48	3.8	841	224	39
ox-AC-144	5.3	722	192	50
BT	0.3	396	105	53
ox-BT-48	0.5	397	105	76
ox-BT-168	0.5	410	109	67

$V_{0.1}\text{-Chem}$: amount chemisorbed at $p/p_0=0.1$ calculated from the difference between 1st run and 2nd run isotherms,

$A_{\text{BET-Phys}}$: BET surface area determined from 2nd run isotherm, v_m , C: parameters from BET plot of 2nd run isotherm.

Fig.2 Adsorption isotherm (298K) of ammonia on (a) AC and (b) ox-AC-48; ■ 1st run after vacuum at 383K, ▲ 2nd run after vacuum at 298K, ● difference between 1st run and 2nd run.

な方法によって大量の酸性官能基を導入できることから、低廉性を特徴の1つとする活性炭の特性改善法として実用的な方法と言えよう。Table 1に示すように、ACのBET比表面積 A_{BET} ならびにミクロ孔容量 V_{micro} は、表面官能基導入量が増加するにつれて減少した。しかしながら、ミクロ孔の平均細孔径 w_{ave} には大きな変化は見られないことから、酸性官能基の導入はミクロ孔の入り口付近で起こり、それが細孔への窒素分子の侵入を妨げる結果、細孔容量が低下するものと考えられる。

一方、BCに関しては、7日間の処理によっても酸性官能基量の増加量はわずかであり、また細孔構造もほとんど変化していないと考えられる (Table 1)。BCはACに比べて外部表面積が小さいことから、官能基導入が可能な部位が少ないことが一因と推察される。

3.2 酸性官能基導入による活性炭のアンモニア吸着特性の変化

Fig.2に、ACの液相酸化処理前後のアンモニア吸着等温線

(298K)を示す。未処理の活性炭AC (Fig.2a) に関しては、まず一次吸着等温線 (1st run) と二次吸着等温線 (2nd run) の差はほとんどない。これは1st runで吸着したアンモニアのほとんどが、2nd runの測定前処理である298Kでの排気で脱離することを示している。また、その等温線は、吸着量がほぼ圧力に比例して増加するHenry的な吸着挙動を示している。Helminenらは、市販の活性炭数種に関して、100kPaまでのアンモニア吸着等温線がHenryあるいはLangmuir近似で表されることを報告しているが、その等温線はACのそれ (Fig.2a) とよく類似している¹⁰⁾。一方、48時間液相酸化処理した試料ox-AC-48の等温線 (Fig.2b) は、未処理ACのそれとは大きく異なり、酸性官能基導入がアンモニア吸着挙動に大きく影響することを示している。まず第1に、1st runと2nd runで等温線に大きな違いが表れ、その差分を算出して描いた等温線 (Diff.) は相対圧0.01以下ではほぼ吸着量が飽和するLangmuir型となった。この差分等温線は、298Kでの排気処理で脱離しない強く吸着したア

ンモニアの吸着等温線である。Table 2に示したDiff.の相対圧0.1 (100kPa) での吸着量 $V_{0.1}$ -Chemは、カルボキシル基やフェノール性水酸基といった酸性の官能基に対して1対1でアンモニアが化学吸着すると仮定すると、いずれの試料でも全表面酸性官能基量AFG (Table 1) にほぼ対応している。詳細に見ると $V_{0.1}$ -ChemがAFGを下回る傾向が見られ、これはアルカリ水溶液を用いるBoehm法ではラクトン型の官能基が加水分解して酸性官能基としてカウントされるが、アンモニア吸着ではそれがカウントされないことが原因と推察される。今回のアンモニア吸着の結果で官能基導入量が増加するにつれてAFGと $V_{0.1}$ -Chemのずれが大きくなる傾向が見られるが、過硫酸アンモニウムを用いた酸性官能基導入では官能基量が増加するとラクトン型官能基量の割合が増えることがすでに報告⁽⁸⁾されており、上記の仮説を支持する結果となっている。このように化学吸着量と官能基量との間にはほぼ1:1の等量関係が示されたことから、アンモニアと酸性官能基が気相反応でア

ンモニウム塩を形成していると考えるのが妥当であろう。

二次等温線 (2nd run) は、化学吸着サイトが埋まった表面状態での、物理吸着成分の吸着挙動を示しているが、これもox-ACと未処理のACとは大きく異なった。Fig.3に、可逆的な物理吸着成分の等温線である2nd runのBETプロットを示す。いずれのプロットも相対圧0.05以上で良好な直線を与え、BET式 (1) に基づき、Table 2に示したようなパラメータが得られた。

$$v = \frac{v_m C p}{(p_0 - p)[1 + (C - 1)(p / p_0)]} \quad \text{..... (1)}$$

ここで v は圧力 p における吸着量、 v_m は単分子層吸着量、 C は吸着熱を反映した定数である⁽²⁶⁾。窒素吸着により求められるBET比表面積とアンモニアによるそれとを比較すると、化学吸着が起こった後の物理吸着可能な表面積は明らかに低下することがわかるが、その一方で定数 C の変化が示すように、アンモニア分子と炭素表面との間の吸着ポテンシャルが酸性官能基を導入した試料では明らかに向上する。その結果として、Fig.2に見られるように、0.1以下の相対圧においては、物理吸着成分 (2nd run) についても、酸性官能基導入によって吸着が促進された。吸着ポテンシャルの向上の理由としては、無極性であった炭素表面に極性部位ができることで、極性分子であるアンモニアとの間に双極子相互作用などの作用力が生じたことによると考えられる。

3.3 竹炭のアンモニア吸着特性

竹炭BCに関しては、酸性官能基がほとんど導入されず、細孔構造の変化も小さい (Table 1) ことに対応して、アンモニア吸着挙動 (Fig.4, Fig.5) は液相酸化処理前後でほとんど変化しなかった。その一方で、未処理BCと未処理ACとを比較すると、物理吸着成分の等温線 (Fig.2a, Fig.4a) ならびにそのBET解析の結果 (Table 2) において、その違いは顕著である。特筆すべきは、窒素吸着により求められるミクロ細孔容量の大き

Fig.3 BET plots of ammonia physisorption (2nd run) on AC and ox-AC-48.

Fig.4 Adsorption isotherm (298K) of ammonia on (a) BC and (b) ox-BC-48; ■ 1st run after vacuum at 383K, ▲ 2nd run after vacuum at 298K, ● difference between 1st run and 2nd run.

Fig.5 BET plots of ammonia physisorption (2nd run) on BC and ox-BC-48.

な違いに比して、吸着等温線の比較 (Fig.2a, Fig.4a) から明らかのように、BCのアンモニア吸着量は相対圧0.1でACとほぼ同等、相対圧0.05以下ではBCの吸着量のほうが優れている。ACとBCの酸性官能基量はほぼ同程度であることから、その物理吸着挙動の違いは、酸性官能基以外の要因によることは明らかである。BCにおいて、アンモニア吸着によって求められるBET比表面積は、窒素吸着により求められるそれよりも明らかに大きく、BCにウルトラミクロ孔が存在することを示唆していることから、窒素吸着で評価できないウルトラミクロ孔の高い物理吸着ポテンシャルが、低相対圧領域のアンモニアの物理吸着を支配していると推察される。この推察を支持する結果として、ポリイミドから得られる分子篩炭素^{27), 28)} (細孔径0.4~0.5nm) に対して同様の解析を行ったところ、竹炭BCと同等のC値を与えることが明らかになっている。このようなウルトラミクロ孔への極性分子の吸着挙動に関しては、別途報告の予定である。

悪臭の除去など実用面で考えた場合、低濃度でのアンモニアの吸着除去能力が問われるが、竹炭BCのアンモニアに対する物理吸着能力は今回用いた活性炭よりも低相対圧で高いという特徴があり、アンモニア吸着材として適していると言える。

4. 結論

活性炭ACのアンモニア吸着特性は、表面酸性官能基の導入によって大きく変化した。悪臭の除去など実用面で考えた場合、低濃度アンモニアの吸収除去能力が問われるが、活性炭への酸性官能基導入は、化学吸着量の増加ならびに物理吸着能力の改善という2つの効果があることが明らかとなった。一方、竹炭に関しては、酸性官能基導入が困難であったが、アンモニアの物理吸着能力に関しては、今回用いた活性炭よりも低相対圧で吸着能力が高いことが明らかになった。

謝 辞

本研究は、平成14年度経済産業省受託研究費中小企業支援型研究開発の支援により行われた。

文 献

- 1) 藤元 薫, 鈴木基之, 真田雄三編, 新版活性炭—基礎と応用—, 講談社 (1992).
- 2) C. Shin, K. Kim and B. Choi, *J. Chem. Eng., Jpn* **34** (2001) 401-406.
- 3) C. H. Turner, J. Pikunic and K. E. Gubbins, *Molecular Physics* **99** (2001) 1991-2001.
- 4) Z. Kowalczyk, S. Jodzis, W. Rarog, J. Zielinski, J. Pielaszek and A. Presz, *Applied Catalysis A* **184** (1999) 95-102.
- 5) H. Tamon and M. Okazaki, *Carbon* **34** (1996) 741-761.
- 6) C. L. Mangun, K. R. Benak, M. A. Daley and J. Economy, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3476-3483.
- 7) C. L. Mangun, R. D. Braatz, J. Economy and A. J. Hall, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 3499-3504.
- 8) M. Domingo-Garcia, A. J. Groszek, F. J. Lopez-Garzon and M. Perez-Mendoza, *Applied Catalysis A* **233** (2002) 141-150.
- 9) M. Domingo-Garcia, A. J. Groszek and M. Perez-Mendoza, *J. Colloid Interface Sci.* **248** (2002) 116-122.
- 10) J. Helminen, J. Helenius and E. Paatero, *J. Chem. Eng. Data* **46** (2001) 391-399.
- 11) F. Xie, J. Phillips, I. F. Silva, M. C. Palma and J. A. Menendez, *Carbon* **38** (2000) 691-700.
- 12) I. Abe, S. Iwasaki, Y. Iwata, H. Kominami and Y. Kera, *TANSO* **1998** [No.185] 277-284 [in Japanese].
- 13) K. Shibano, S. Yoshizawa, S. Goto and Y. Ogawa, *TANSO* **2002** [No.204] 166-170 [in Japanese].
- 14) R. Asakura, M. Morita, K. Maruyama, H. Hatori and Y. Yamada, *J. Mat. Sci.*, submitted.
- 15) 泉田博志, 公開特許 2000-70658.
- 16) M. Hitomi, Y. Kera, H. Tatsumoto, N. Ikuta, I. Kawafune and I. Abe, *TANSO* **1993** [No.156] 22-28 [in Japanese].
- 17) M. Hitomi, Y. Kera, H. Tatsumoto, I. Abe, I. Kawafune and N. Ikuta, *TANSO* **1993** [No.160] 247-254 [in Japanese].
- 18) C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin and A. Mueden, *Carbon* **35** (1997) 1619-1626.
- 19) K. Kushiro, H. Oda and C. Yokokawa, *TANSO* **1991** [No.148] 151-155 [in Japanese].
- 20) H. P. Boehm, *Angew. Chem.* **78** (1966) 627-652.
- 21) D. Atkinson, A. I. McLeod and K. S. W. Sing, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 791-794.
- 22) K. Kaneko, C. Ishii and T. Rybolt, Characterization of Porous Solids III (J. Rouquerol, F. Rodrigues-Reinoso, K. S. W. Sing and K. K. Unger, eds.) (1994) pp.583-592 Elsevier, Amsterdam.
- 23) B. G. Linsen and A. van den Heuvel "Pore structure", E. A. Flood ed. "The Solid-Gas Interface" Chapter 35, pp.1025-1053.
- 24) M. M. Dubinin, *Chem. Rev.* **60** (1960) 235-241.
- 25) 結城伸治, 北川 浩, 「分子ふるい炭素の製造とその性能に関する研究」, 公害資源研究所報告第23号 (1982).
- 26) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 吸着の科学 (1991) pp.31-97, 丸善.
- 27) H. Hatori, Y. Yamada, M. Shiraishi, H. Nakata and S. Yoshitomi, *Carbon* **30** (1992) 305-306.
- 28) H. Hatori, Y. Yamada, M. Shiraishi, H. Nakata, S. Yoshitomi, M. Yoshihara and T. Kimura, *TANSO* **1995** [No.167] 94-100 [in Japanese].