

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14448

研究課題名(和文)磁性体内包活性炭の作製

研究課題名(英文)Synthesis of Magnetite Incorporated Magnetic Activated Carbon

研究代表者

市野 良一 (Ichino, Ryoichi)

名古屋大学・未来社会創造機構・教授

研究者番号：70223104

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：Fe₃O₄磁性体を内包した磁性活性炭(MAC)を作製した。炭化温度、磁性体複合率、賦活温度、賦活時間等をパラメータとしてMACの特性を評価した。

XRD測定結果より、MACは賦活段階でFe₃O₄がFeに還元された。MAC特性に及ぼす炭化条件の影響は少なかったが、賦活温度、KOHの含浸量による影響は大きかった。Fe複合率14.8mass%以上のMACの濁度は2分以内に目標の15mg/Lを下回り、高磁気分離能を有した。一方、Fe鉄複合率が増加するとMB吸着能が低下したが、MAC中の活性炭のみの質量に換算した場合、活性炭1g当たりの飽和吸着量にFe複合率の影響はなかった。

研究成果の概要(英文)：The adsorption capacity of micro contaminants by the adsorbent increases as the specific surface area increases, but the solid-liquid separation ability decreases due to the refinement of the adsorbent. Therefore, activated carbon containing a magnetic material was produced by compositing magnetite and activated carbon. From the XRD results, Fe₃O₄ in MAC was reduced to Fe at the activation stage. Although the influence of the carbonizing condition on the MAC property such as the specific surface area, the specific pore volume, and the methylene blue (MB) adsorption ability was small, the influence by the activation temperature and the impregnation amount of KOH was great.

The turbidity of MAC with Fe composite rate of 14.8 mass% or more was lower than the target 15 mg/L within 2 min. On the other hand, as the iron composite ratio increased, the MB adsorption ability decreased. This may be due to the decrease in activated carbon due to the increase in magnetite weight in composites.

研究分野：環境工学

キーワード：活性炭 磁性 磁気分離 エポキシ樹脂 賦活処理

1. 研究開始当初の背景

固形の吸着材料は水処理や食品、精練などの様々な分野で使用されている。そのため、新しい機能や特性を有する新材料や高性能化のための研究が盛んに進められている。固体の吸着材料は主に表面で吸着反応が行われるために、比表面積が大きくなりやすい微細な材料の開発が進められている。しかしながら、微細な粒子は水中での沈降速度は低く、固液分離が大きな課題となる。そのため、何らかの物質を表面に担持するか吸着材を造粒する方法がとられるが、デッドスペースの発生に加えてバインダーなどの劣化による吸着材の剥離・崩壊などの問題がある。そこで、申請者は粒径と固液分離のジレンマを解決する材料として、吸着材に磁性体を含有させることで磁気分離による固液分離機能を強化した複合吸着材料(以下、磁性吸着材)の研究を進めてきた。また、作製した磁性吸着材は、ゼオライト^[引用文献]ならびにシュベルトマナイト^[引用文献]であるが、両者ともに永久磁石であるネオジウム磁石を用いることで効率的な固液分離が可能であった。また両者ともに磁性体を内包した材料の開発に成功している。

本申請では、吸着材の中でも、活性炭は吸着能が高く、その疎水性、細孔径分布が広いといった物性から、様々な有機化合物を吸着するのに適している。また、固液分離能を向上させるため、磁性体を複合した活性炭に着目した。

2. 研究の目的

活性炭表面の磁性体による吸着に有効な比表面積の減少や細孔の閉塞の抑制、広範囲の pH での使用を可能にする磁性体内包型活性炭に着目した。そこで本研究では様々な有機化合物に対しての高吸着能、高分離能を有する磁性体内包型活性炭の作製を目的とした。

高比表面積を有するという事は、すなわち高吸着能を有するという事である。熱硬化性樹脂をアルカリ薬品賦活法で作製した高比表面積を有する活性炭が報告されている。また、熱硬化性樹脂の中でもエポキシ樹脂は室温硬化が可能なることから、磁性体を複合した前駆体を容易に作製できるのではないかと考えた。そこで、エポキシ樹脂に磁性体を添加し、硬化剤を用いることで室温硬化させることで前駆体を作製した。その硬化物を焼成することで、磁性体を内包した炭化物の作製を試みた。

3. 研究の方法

(1) 活性炭 (AC) の作製方法

エポマウント主剤 (ビスフェノール A 系エポキシ樹脂 78%、ブチルグリシジルエーテル 11%) とエポマウント硬化剤 (ジエチレントリアミン 99.9%) を質量比 9:1 で混合し、合計重量を 30g とした後に攪拌した。その後、

大気雰囲気下、室温で 24 時間静置し、前駆体となる樹脂を得た。その樹脂をミニブレンダーで粉碎後、アルミナるつばに充填し、セパラブルフラスコに導入した。そのセパラブルフラスコを電気のるつば炉に設置し、Ar 雰囲気下、昇温速度 300 /h、500 で昇温し、40 分間焼成して炭化処理を行った。電気のるつば炉内で Ar 雰囲気下において冷却後、得られた炭化物を粒径 45 ~ 75 μm に粉碎した後、賦活剤の 51.6 mass% 水酸化カリウム水溶液に質量比 1:5 で含浸した。その含浸試料をアルミナるつばに充填し、セパラブルフラスコに設置した。そのセパラブルフラスコを電気のるつば炉にて、120、24 時間真空乾燥した。その後、試料を取り出し、ガス置換電気炉で Ar 雰囲気下、昇温速度 150 /h で 700 まで昇温し、60 分間焼成して賦活処理をした。その後、Ar 雰囲気下で室温まで冷却して、試料を取り出した。その試料を 3 M 塩酸と蒸留水で洗浄し、乾燥して AC を得た。

(2) 磁性活性炭 (MAC) の作製方法

活性炭 (AC) の作製方法とほぼ同様であるが、エポマウント主剤にエポマウント硬化剤を添加した後、マグネタイト (Fe₃O₄) を 0.85g 添加し混合し、樹脂を得た。その後は同様に、炭化、賦活化し、その試料を 3 M 塩酸と蒸留水で洗浄し、生成物を蒸留水中でネオジウム磁石 (20 mm × 10 mm、表面磁束密度 0.45T) を用いて磁気を有する試料を回収した後、乾燥して MAC を得た。

(3) キャラクターリゼーション

粉末 X 線回折装置 (株式会社リガク RINT2500TTR, Ultima) により、定性分析を、BH analyzer (電子磁気工業、直流磁化特性測定装置、BH-5501) を用いて磁化曲線を作成し、磁気特性と磁性体含有率を評価した。また、吸脱着測定装置 (日本ベル (株) 製、BELSORP-mini) を用いて、飽和蒸気圧を実測し、液体窒素温度 (-77.0) での AC、MAC の窒素吸脱着等温線を測定した。得られた吸脱着等温線のデータを MP 法で解析してそれぞれの比表面積、細孔容積を求めた。また、吸脱着等温線のデータを CI 法で解析してそれぞれのメソ孔の比表面積、細孔容積を求めた。

作製した試料の吸着特性は、被吸着物質にメチレンブルー (MB) を用いて、紫外可視光度計 (島津製作所、UV-2450) を用いて、評価した。

MAC の磁気分離能力評価のため、ネオジウム磁石を用いた磁気分離実験を行った。各試料 (粒径、45 μm ~ 75 μm) 0.2 g/L の懸濁液を作製し、10 mL を濁度測定用ガラスキューベット (19 mm × 50 mm) に入れ、静置した。所定時間でポータブル濁度計 (HANNA instruments, HI 93703) により懸濁液の下部 2 cm の濁度を測定した。各試料について所定の浮遊物質濃度 (SS) 濃度の溶液の濁度を測定し、得られた濁度と SS 濃度の関係の検量線から SS 濃度の経時変化を算出した。環境省の環境基準におい

て工業用水では SS 濃度の基準値が 15 mg/L であることから、本研究では SS 濃度の目標を 15 mg/L 以下とした。

4. 研究成果

(1) 活性炭 (AC)

炭化条件が AC の特性に及ぼす影響、さらに各炭化条件の賦活条件が AC の特性に及ぼす影響を調査した。

結晶構造

炭素には易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素の二種類ある。一般的に、難黒鉛化性炭素由来の AC は高比表面積を有する。難黒鉛化性炭素は結晶子配列が乱雑なため、積層体と積層体の間にある空隙や積層体がねじ曲がってできた空隙があり、多くの微細孔を有する。多くの AC が難黒鉛化性炭素から作製されるのは、この多くの微細孔を賦活によって、発達させることができるためではないかと考えられる^[引用文献]。炭化温度が 400、500、600、700 で作製した各 AC の XRD 測定結果を図 1 に示す。黒鉛構造の (002) (10) 面に由来する各面の弱いブロードなピークがそれぞれ確認できた。熱硬化性樹脂を炭化すると、黒鉛構造ではなく、乱層構造を有する難黒鉛化性炭素になる。これは、前駆体である樹脂が架橋により三次元的構造を有しているため、炭化により三次元的な乱層構造になるためである。乱層構造を有した AC は積層間だけでなく、結晶子の隙間も吸着サイトになり得るため、比表面積や細孔特性、吸着能に優れている。各炭化温度で作製した AC は乱層構造を有していたため、ブロードなピークが現れたと考えられる。このため、炭化温度が 400~700 では黒鉛化はほとんど進行しなかったと考えられる。

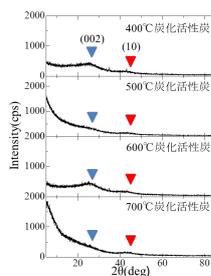


図 1 X 線回折に及ぼす炭化温度の影響

比表面積と細孔特性

炭化温度が 400、500、600、700 で作製した各 AC の比表面積と比細孔容積を図 2 に示す。図 2、3 より、比表面積、比細孔容積共に 400 から 500 で最大値を示した。比表面積、比細孔容積の 500 以上での減少は、より高温での炭化による高密度化が考えられる。フェノール樹脂は炭化に伴い密度が上昇すると考えられており、脂肪族鎖状構造を持っている炭素芳香環の周辺に付着している炭素や結晶子同士の架橋構造にあついている炭素などの未組織炭素などが 500

では多く残存しており、より高温ではこれらが熱分解することで焼き締まると考えられている^[引用文献]。

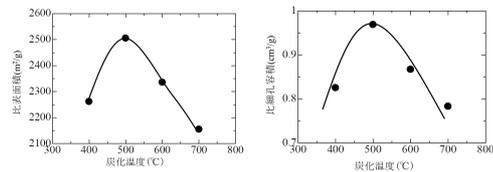


図 2 比表面積、比細孔容積に及ぼす影響

また、400 で得られた炭化物を粉砕したところ、乳鉢にタールが多く付着した。賦活中に KOH の脱水反応が起こり、アルカリ金属酸化物 (K_2O) がタール上に析出する。アルカリ金属酸化物下においては脱水素活性、分解活性が上昇する。そのためタールがガスだけでなく炭化物になるため、タールが存在しない場合と比較して、比表面積、比細孔容積が低下するのではないかと考えられる。

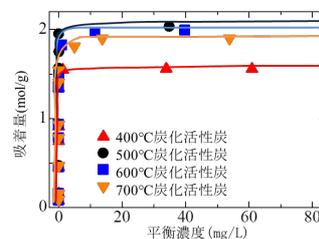


図 3 吸着等温線に及ぼす影響

吸着特性

炭化温度が 400、500、600、700 で作製した各 AC の吸着等温線を図 3 に示す。図 2 と図 3 より、各炭化温度で作製した AC の MB 吸着能は比表面積に依存していないことがわかる。AC における MB の吸着には孔径 1.0nm 以上の細孔の比表面積が大きく影響しており、孔径が 1.0nm より小さい孔径の細孔の比表面積と MB 吸着能 (単層吸着) には良好な相関が得られないと報告がある。MB の分子の大きさは $1.70 \times 0.76 \times 0.33 \text{ nm}^3$ と見積もられている。MB の最も小さい面が $0.76 \times 0.33 \text{ nm}^2$ であることから、MB は 0.8nm 以下の孔径の細孔に吸着することはできない。このため、MB 吸着能は比表面積に依存していなかったと考えられる。また、MB が細孔壁面への吸着の際に孔径 0.9nm ほどの細孔に導入されにくい可能性は十分にある。そこで、図 4 に各炭化温度で作製した AC の孔径 1.0nm 以上の積算比表面積を示す。図 4 より、500 で炭化した AC が孔径 1.0nm までの積算比表面積が最も高いため、MB 吸着能が優れていると考えられる。図 3 より、MB 吸着能は 400 から 500 にかけて大きく増加することが分かる。500 以上では、温度が上昇するにつれて MB 吸着能がわずかに減少した。温度上昇に伴う高密度化により、孔径 1.0nm 以上の細孔の積算比表面積が減少したためと考えられる。400 炭化 AC は $2200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$

以上の高比表面積、高比細孔容積を有しており、また図4より、孔径1.0nm以上の細孔の積算比表面積も700で炭化したACよりも高い値であったにもかかわらず、低MB吸着能を示した。これは、400では炭化物中にタールが残存することを確認しており、その残存タールが原因であると考えられる。賦活時に、タールはガスと炭化物に変化する。このタール由来の炭化物が表面を覆うことで、500以上で作製した炭化物を賦活したときは異なる性状を持つ細孔壁ができたことによりMB吸着能が低下したのではないかと考えられる。

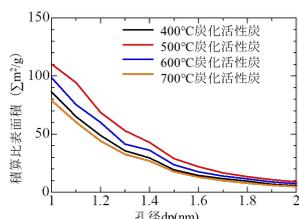


図4 積算比表面積に及ぼす影響

ラングミュアの吸着等温式に、吸着等温線から得られた値を代入し、ラングミュアプロットを作成したところ良好な直線性がえられ、Langmuirの単分子層吸着理論より、炭化条件を変更して作製した各ACにMBは単層吸着をしていることが分かった。

賦活条件の影響

賦活温度、炭化物とKOHの含浸率、賦活時間、賦活時の昇温速度を変化させて作製した各ACのXRD測定結果から、これまでの結果と同様に黒鉛構造の(002) (10)面に由来する各面の弱いブロードなピークがそれぞれ確認され、各賦活条件で乱層構造が形成されており、黒鉛化が進行していないことが確認できた。

賦活温度が600、700、800、900で作製した各ACの比表面積と比細孔容積を図5に示す。

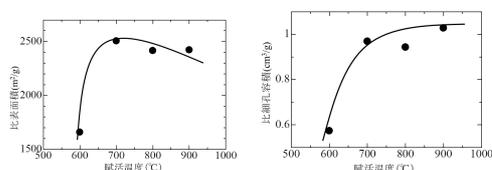


図5 比表面積、比細孔容積に及ぼす影響

比表面積は700で最大値を示した。アルカリ賦活は反応が600以上で大きく進行すると報告されている。本研究でも600以上で細孔の発達が大きく進行することが確認できる。比細孔容積は賦活温度が上昇すると、増加傾向にあることが確認できる。これは賦活反応が進行し、細孔が大きくなっているためであると考えられる。また、メソ孔の比表面積とメソ孔の比細孔容積を求めたところ、

温度が上昇するとメソ孔の比表面積とメソ孔の比細孔容積が共に増大しており、賦活温度の上昇は細孔の発達を大きく進行させる効果があるといえる。

賦活温度が600、700、800、900で賦活した各ACのMB吸着等温線を図6に示す。温度の上昇とともに、MB吸着能は増加した。また、賦活温度が900のACのMB吸着能は高い値となった。図5と図6よりMB吸着能は比表面積に依存しないことが分かる。

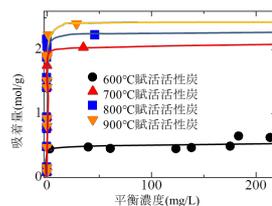


図6 吸着等温線に賦活温度が及ぼす影響

(2) 磁性活性炭 (MAC)

構造分析

MAC においての添加したマグネタイトの状態や、ACでは確認された黒鉛の(002) (10)面由来のピークを確認するため、炭化温度が500、600、700で作製した各MACのXRD測定結果を図7に示す。この図より、各MACに黒鉛の(002) (10)面由来のピークは確認されなかった。このことから、磁性体の添加により、積層構造が破壊されたのではないかと考えられる。また、500で炭化して作製したMACには鉄のピークが確認された。500で焼成した炭化物にはマグネタイトのピークも確認された。これは、賦活時にマグネタイトは炭化物のCや一酸化炭素ガスによって還元されて鉄になったと考えられる。700で炭化して作製したMACには鉄だけでなくマグヘマイト(γ - Fe_2O_3)のピークと、 $2\theta = 26^\circ$ 付近にもピークが確認された。これは、洗浄・乾燥の過程で鉄の一部がマグヘマイトに酸化してしまったためと考えられる。

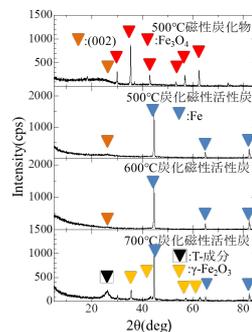


図7 X線回折に及ぼす影響

比表面積と細孔特性

炭化温度が500、600、700で作製した各MACの比表面積と比細孔容積を図8に示す。温度の上昇に伴い、比表面積と比細孔容積はともに減少した。500から600にかけての減少は、MACの高密度化によるものだと

考えられる。700 では、比表面積と比細孔容積は大きく減少した。この減少は 700 で炭化して作製した AC の場合と比較しても顕著である。図 7 より、700 で作製した MAC には T-成分があることが確認できる。これにより、非常に強固な乱層構造炭素の T-成分が存在したため、賦活反応が進行しにくく、細孔が発達しにくい状況にあったのではないかと考えられる。

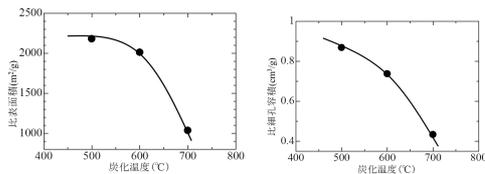


図 8 比表面積、比細孔容積に及ぼす影響

炭化温度を変化させて作製した MAC のメソ孔の比表面積とメソ孔の比細孔容積をそれぞれ図 9 に示す。700 炭化 MAC は他の MAC と比較して、メソ孔の比表面積、メソ孔の比細孔容積共に非常に大きな値を示した。図 8 より、700 炭化 MAC は、最も多くの T 成分を有していると考えられる。T 成分は触媒粒子の周囲に生じる。細孔の発達が行進していくと、内包されている鉄により生じた T 成分が現れ賦活反応を阻害し、マイクロ孔 (2nm<d:直径) が発達せずに孔径が拡大したため、メソ孔 (2nm<d<50nm) が増加したのではないかと考えられる。

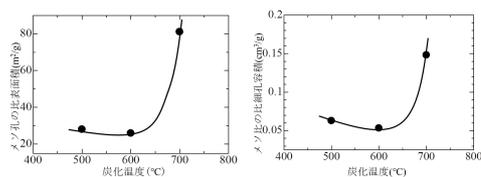


図 9 メソ孔の比表面積、比細孔容積に及ぼす影響

吸着特性

炭化温度が 500、600、700 で作製した各 MAC の吸着等温線を図 10 に示す。500、600 では MB 吸着能に大きな違いは確認されなかった。AC の場合と同様に図 11 に各炭化時間で作製した MAC の孔径 1.0nm 以上の積算比表面積を示す。500、600 では MB 吸着能がほぼ同程度なのは、孔径 1.0nm 以上の細孔の積算比表面積が同程度であったためであると考えられる。一方、孔径 1.0nm 以上の細孔の積算比表面積が最も大きかったのにもかかわらず 700 で炭化した MAC は MB 吸着能が著しく低いことが確認された。これについては次のように考察できる。AC の場合、炭化条件では表面官能基はほぼ同一に存在していると考えていたが、図 7 より、700 炭化 MAC の場合には乱層構造の T-成分の効果を確認できる。この T-成分は 3000 度の高温でも構造を変えないため、KOH に対しても反応

性に乏しいのではないかと予想される。700 で炭化した磁性炭化物は T-成分が存在したため、賦活時に KOH によるカルボキシル基などの表面官能基が付与しづらく、細孔壁面が有効な吸着サイトにならなかった可能性がある。

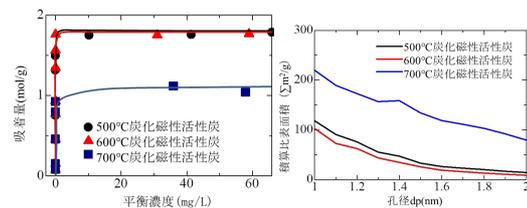


図 10 吸着等温線、積算比表面積に及ぼす影響

磁気分離特性

図 11 に、各吸着材を含む懸濁液のネオジム磁石上での SS 濃度の経時変化を示す。吸着材には各複合率の MAC と AC を用いた。AC は 1 時間経過後も 15 mg/L 下回らなかった。また、AC の SS 濃度は 24 時間後も 15mg/L を下回らなかった。鉄複合率 4.0mass% の MAC は静置直後に速やかに SS 濃度が減少し始め、30 分間経過後に SS 濃度は 0.15mg/L を下回った。2 分経過後から SS 濃度の減少が緩やかになっている。このことから、2 分以降での SS 濃度の減少は磁力よりも、重力沈降による寄与が大きいと考えられる。鉄複合率 11.5mass% の MAC も静置直後に速やかに SS 濃度が減少し始め、3 分経過後に SS 濃度は 0.15mg/L を下回った。鉄複合率 4.0mass% の MAC と比較して、SS 濃度が 0.15mg/L を下回る時間が早くなったことにより、鉄複合率の増加による磁気分離能向上が確認できた。一方、鉄複合率 14.8mass% 以上の MAC はいずれも、2 分間経過後に SS 濃度は 0.15mg/L を下回った。

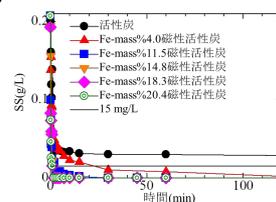


図 11 各吸着材の SS の経時変化

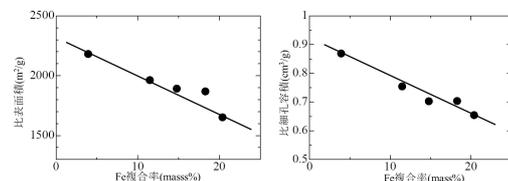


図 12 比表面積、比細孔容積に及ぼす影響

比表面積と細孔特性

鉄複合率による比表面積、細孔特性の変化を調査した。鉄複合率が 4.0、11.5、14.8、18.3、20.4% の各 MAC の比表面積と比細孔容積を図 12 に示す。鉄複合率が増加すると比表面積と比細孔容積は減少傾向にあった。こ

れは、磁性体複合率の増加により、賦活による細孔の発達を多くの磁性体が妨げたためではないかと考えられる。また、一粒子の重量増加による減少も考えられる。メソ孔の比表面積、メソ孔の比細孔容積は共に複合率が14.8%まで減少し、それ以上では増加傾向にあった。

吸着特性

4.0、11.5、14.8、18.3、20.4mass%の各MACの吸着等温線は、鉄複合率が増加するとMB吸着能は全体的に減少傾向にあることが確認できた、そこで、Fe複合率がMACのAC1g当たりの飽和吸着量に及ぼす影響を図13に示す。MACのAC1g当たりの飽和吸着量はACの飽和吸着量と比較してわずかに減少した。また、MACのAC1g当たりの飽和吸着量はFe複合率によって大きく変化しなかった。これにより、Fe複合率の変化はAC自体の飽和吸着能に影響を及ぼさないと考えられる。

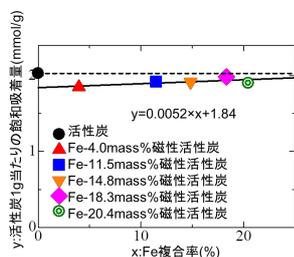


図13 Fe複合率が磁性活性炭の活性炭1g当たりの飽和吸着量に及ぼす影響

(3) 結論

XRD測定結果より、賦活段階でマグネタイトが鉄に還元された。また、一部のMACは表面の鉄が洗浄-乾燥段階で酸化されてしまったことによるマグヘタイトのピークが確認された。これにより、一部の磁性体を担持していることが判明した。

XRD測定結果よりT-成分が確認された700炭化MACを除き、他の炭化条件で作製したMACは比表面積、比細孔容積、MB吸着能において大きな違いはなかった。

Fe複合率14.8mass%以上のMACのSSはいずれも、2分間以内に目標の15mg/Lを下回った。これにより、Fe複合率14.8mass%以上のMACは高磁気分離能を有していることが確認された。

鉄複合率が増加すると、MB吸着能が低下したが、MAC中のAC1g当たりの飽和吸着量はFe複合率によって大きく変化しなかった。

<引用文献>

Y. Kamimoto etc., Removal of water pollutant using magnetic zeolite, ISETS13, 2013, Japan

山内和成ら、磁性シュベルトマナイトによるリンの除去・回収、第24回廃棄物資源循環学会研究発表会、2013、北海道大学

P.H.Brunner and P.V.Roberts, Carbon 18,

217(1980)

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計1件)

S. Nijpanich, R. Morihashi, T. Hagio, Y. Kamimoto, R. Ichino, Synthesis of Magnetic Activated Carbon Based on a Magnetite/ Butyl Glycidyl Ether- Diluted Bisphenol A/ Diethylenetriamine Epoxy Resin System, Nanoscience and Nanotechnology Letters, 10, (2018 in printing) 査読あり、

doi:10.1166/nnl.2018.2643

(学会発表)(計4件)

S. Nijpanich, R. Morihashi, T. Hagio, Y. Kamimoto, R. Ichino, Synthesis of Magnetite Incorporated Epoxy Resin-Derived Magnetic Activated Carbon, the 4th International Symposium on Hybrid Materials and Processing (HyMaP 2017), 2017

S. Nijpanich, R. Morihashi, T. Hagio, Y. Kamimoto, R. Ichino, Investigation on adsorption performance of magnetic activated carbon synthesized from magnetite-embedded epoxy resin, The 14th International symposium on persistent toxic substances 2017 (ISPTS 2017), 2017

Y. Kamimoto, R. Moriwaki, T. Hagio, R. Ichino, Synthesized Magnetic Activated Carbon from Thermoset Resin, International Conference on Frontiers in Materials Processing, Applications, Research & Technology, (FiMPART'17), 2017

森橋諒, 市野良一, 神本祐樹, Fe₃O₄を添加したエポキシ樹脂を用いた活性炭の作製、第28回資源・素材関係学協会合同秋季大会、2016

6. 研究組織

(1)研究代表者

市野良一 (ICHINO Ryoichi)

名古屋大学・未来社会創造機構・教授

研究者番号: 70223104