

平成 22 年 6 月 16 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20710065

研究課題名 (和文) 粘土質土壌・鉱産物の利用による炭素系新規多孔性吸着材料の研究

研究課題名 (英文) Research on development of new porous carbon adsorbent materials using argillaceous soils and minerals as templates

研究代表者

安彦 泰進 (ABIKO HIRONOBU)

独立行政法人労働安全衛生総合研究所・環境計測管理研究グループ・主任研究員

研究者番号：80342497

研究成果の概要 (和文) : 多孔性炭素材料は軽量性・安定性・安全性において他の材料より優れ、吸着能力も大きいことから今後も環境管理技術における価値が見込まれる。多孔性物質の吸着能力を大きく左右するのはナノスケールサイズの細孔発達であり、これを制御することができれば、吸着の対象となる各種化学物質に適した吸着材料を開発することにつながり、環境中への有害物質の拡散をより効果的かつ効率的に抑制することが可能となることが期待される。本研究は上記の目的のために、テンプレート法により天然粘土質土壌・鉱産物を基にした多孔性炭素材料の合成を行い、より高い比表面積の試料を得るための合成条件に関する知見を得た。ここでは、特に炭素原料へのテンプレートの浸漬時間が合成試料の比表面積並びに試料収率に大きな影響を持つことを明らかとした。これらの結果は、試料の合成並びにそのプロセスの改善に今後役立つものと期待できる。また、得られた多孔性炭素試料のうち有効な性能が見込まれるものは、主要な有機ガスの一つであるシクロヘキサンの吸着容量において従来の椰子殻活性炭と比べて優位である一方、水蒸気の吸着が起りにくいことが分かった。これは本研究で得られた多孔性炭素試料からは、保管中の吸湿の影響を心配しなくとも良く、さらに有機ガス吸着能力のより高い吸着材料が実現できる可能性を示している。また、多孔性炭素材料のガス吸着能の把握に関連して、まず日本国内で現在流通している椰子殻活性炭製品を対象として、Wheeler-Jonas 式の拡張による温度・湿度までを考慮に入れた有機溶剤ガス破過時間の推算モデルを用いたシミュレーションを行い、これらの演算、特に各種定数の決定に関する知見を得た。さらに、産業衛生向け活性炭製品の例として、日本国内で近年流通する呼吸保護具用吸収缶製品 11 種類に使用されるものの比表面積とそれらの室温付近での吸湿等温線の測定を行った。これより、それらの室温付近での吸湿の程度とその挙動を明らかとした。本研究で合成した多孔性炭素試料への上記推算モデルの適用への検討は、なお進行中である。

研究成果の概要 (英文) : Porous carbon materials are more excellent in lightweight properties, stability and safety as compared with other porous materials. They have also good adsorption ability and capacity for various harmful chemical substances, and their effective application in environmental control technique is expected in the future. Development of nanoscale pore of the materials has a marked effect on their adsorption ability and capacity, in fact, control of the development realizes effective adsorbent materials which have best quality for various chemical substances as adsorbates. The adsorbent materials are expected to inhibit diffusion of environmental harmful substances in an effective and efficient manner. In this research, we have prepared several porous carbon materials by template method using several kinds of natural argillaceous soils and minerals as templates. As a result, we got knowledge for preparation of template carbon materials which have high specific surface areas by the method and the templates. Particularly, we have found that soaking period of templates in base liquid of carbon is a significant component on specific surface areas and yield constants of the carbon

materials. The knowledge is expected to be useful in further improvement of preparation of the materials and their synthetic process. The synthesized template carbon material, which has good capacity, is excellent at adsorption capacity of cyclohexane vapor as compared with a traditional coconut shell activated carbon. In contrast to this, the material shows less moisture adsorption as compared with the activated carbon. The result indicates capability of realization of adsorbent materials which have high adsorption capacity of organic vapors and carefree of reduction of the capacity by moisture adsorption during storage. Regarding understanding of gas adsorption of the template carbon materials, the Wheeler-Jonas equation is effective for comprehension of gaseous adsorption in activated carbon bed. The equation is also used in the Wood's breakthrough time estimation model in combination with the Dubinin-Radushkevich equation, which is an approximation formula of adsorption isotherm. In this research, at first, we applied the measurement data of breakthrough time of a coconut shell activated carbon product on the Japanese market for organic vapors to the estimation model. We have also investigated the empirical functions for determination of several coefficients in the estimation model. In addition, in order to understand hygroscopic property of recent activated carbon products for industrial and occupational hygiene in detail, we measured water adsorption and desorption isotherms of the activated carbon specimens, which are contents of 11 kinds of recent gas filters of Japanese respirators, around room temperature (at 283, 293 and 298 K) and their specific surface areas. Investigation of application of the above mentioned breakthrough time estimation model to the template carbon materials synthesized in this research is still in progress.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	1,800,000	540,000	2,340,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学，環境技術・環境材料

キーワード：環境負荷低減技術・環境管理技術・吸着材料・多孔性物質・炭素材料・ナノ材料・粘土質土壌

1. 研究開始当初の背景

大気中並びに水質中の有害な化学物質を除くための吸着材料技術は、環境管理とその改善に大きな役割を果たすものである。この吸着材料技術に関して、椰子殻を主原料とする活性炭はコストや製造・利用における経験的蓄積において秀でており、現在利用が広く進んでいる。

活性炭をはじめとする多孔性物質の吸着能力を大きく左右するのはナノスケールサイズの細孔発達であり、吸着の対象となる化学物質によって適した細孔の大きさや発達分布は異なる。しかし、天然木質原料の炭化による活性炭ではこの細孔発達の細かな制御が困難であり、多くの製品の持つ細孔発達状態に大きな違いは見ら

れない(図1)。そのため、これらの吸着能力の劇的な改良にも難しさが存在している。

多孔性炭素材料そのものは軽量性・安定性・安全性において他の材料と比較して優れており、吸着能力も大きいことから今後も環境管理技術における価値が見込まれる。ここで、その細孔分布・発達を制御することができれば、吸着の対象となる各種化学物質に適した吸着材料を開発することにつながり、環境中への有害物質の拡散をより効果的かつ効率的に抑制することが可能となることが期待される。

2. 研究の目的

本研究に先立ち、図2に示される方法により各種粘土質土壌・鉱産物をテンプレートと

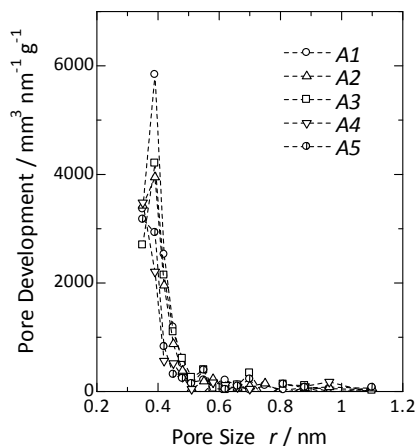


図1 市販のガス吸着用各種活性炭の細孔分布

することで活性炭とは異なる細孔発達状態を持った多孔性炭素を得た(参考文献1, 2.)。これらの各炭素材料では粘土質土壌・鉱産物が元々幾らか持っている細孔発達状態が増幅された形で反映される。それらは椰子殻活性炭等とは異なる、それぞれ特徴のあるものとなっている(図3)。また、比較的高い比表面積値(～1000m²/g)を持ったものを得ることが可能である。吸着材料として見た場合、吸着量に寄与するマイクロ孔(細孔半径1nm以下)、吸着速度に寄与するメソ孔(細孔半径1～25nm)の双方で活性炭よりも広範なサイズの発達を促す効果があることが分かっている。

本研究はこれまでの内容を踏まえ、上記の方法による多孔性炭素材料を進展させ、有効な吸着材料へ具体化するために以下の2つの項目を中心に追及を行うことを当初の目的とした。

○より高い比表面積の試料を得るための合成条件の検討

一般に高い比表面積を持つものが吸着材料には有利である。ここで、本研究の合成方法ではテンプレートとする粘土質土壌や炭素原料の種類による違いの他に、テンプレートへの炭素原料の充填状態(回数や圧力)によっても比表面積に違いが生じることが分かっている。炭素原料によって炭化処理温度の違いも影響するため、これらの詳しい検討を行う。

○詳細な吸着能力の測定

椰子殻活性炭は広範な化学物質を吸着するが、特に有機(溶剤)ガスを対象とした場合、その吸着能力は各ガスに対して一様ではない。本研究での合成方法による多孔性炭素では、活性炭よりも広い細孔サイズを持つ試料が得られることから、ベンゼン等の比較的分子サイズの大きいものを中心にその吸着の効果を把握する。

3. 研究の方法

本研究での試料の合成方法においては、2. 研究目的の図2に示される過程のうち、テンプレートとなる物質中への炭素原料の導入が効果的な合成への鍵となる重要なポイントであると予想される。これは試料の収量・収率に対する効果と共に、試料の多孔性自体にも影響を持つと見られる。

この炭素原料の導入は、粘土質土壌が炭素原料となる物質をどれだけ保持できるかに違いがあるように、それぞれの炭素原料に対する親和性が異なる。単純に考えれば、保水性の高いものでは水溶性の原料(糖類など)が有効に作用し、逆に低いものでは有機溶媒

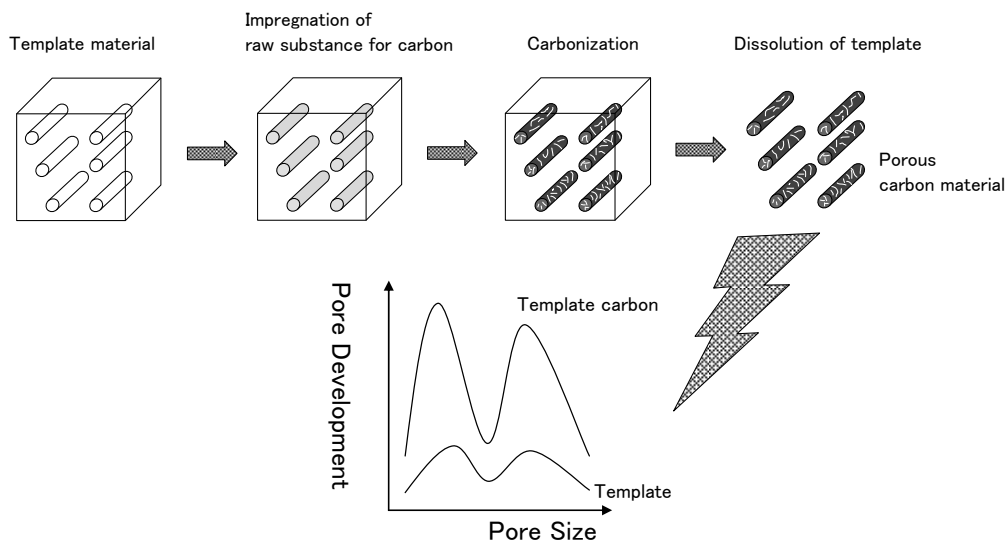


図2 テンプレートを利用した多孔性炭素材料の合成

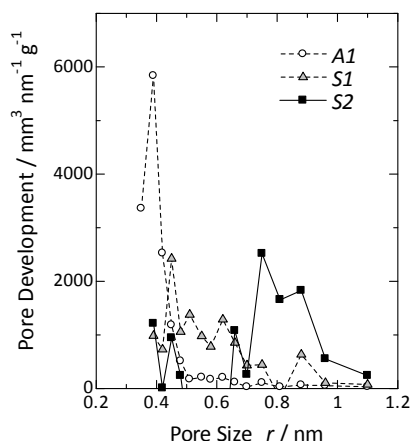


図3 活性炭 A1 と本方法試料の細孔分布

などの疎水性原料に有効性があると予想される。まずテンプレートとなる物質のこれらの吸収能力を見ることは有効なアプローチと考えられる。その他、真空ポンプを利用した減圧下での原料導入などの装置上の工夫を考慮する。

本研究では、試料の測定及び分析にあたり、主に下記のものを使用した。

電界放射型走査電子顕微鏡 (SEM)
S-4700

(株式会社日立ハイテクノロジーズ)

粉末 X 線回折 (XRD) 装置

RINT2200 (株式会社リガク)

蛍光 X 線分光分析 (XRF) 装置

RIX2000 (株式会社リガク)

元素分析装置 (炭素・水素・窒素)

2400 II

(株式会社パーキンエルマージャパン)

自動ガス吸着測定装置 (試料の比表面積値・細孔発達分布の測定に利用した。)

BELSORP36

BELSORP-max-12-N-VP

(日本ベル株式会社)

4. 研究成果

本研究は、2. 研究の目的でも記したように構成する主要な項目を大きく分けて ①試料の合成並びに ②試料の吸着能力の把握の2つに分けることができる。以降はそれぞれの結果についてまとめ、記載を行う。

(1) 試料の合成

本研究での多孔性炭素材料の合成方法では、3. 研究の方法で記したようにテンプレートとなる各種粘土質土壌・鉱産物中への炭素原料の有効な導入・充填を実現することが、試料の収率・比表面積双方の観

点より効果的な合成への重要なポイントと考えられる。ここで、現在までに合成を終えたサンプルについて、各テンプレートと炭素原料 (有機溶媒、糖類等) の種類の組み合わせと、各テンプレート中への炭素原料の充填条件 (回数及び圧力等) がサンプルの収量・収率・比表面積にもたらす効果について整理を行い、それらの傾向を把握することができた。

テンプレートには幾つかの種類天然粘土質土壌・鉱産物を使用して検討を進めたが、その中で最も有効な結果を示したものは赤玉土並びに鹿沼土であった。これらは一般にも馴染みのある園芸用土壌であり、広く市販されるもので、コスト面だけでなく資源性においても有効と期待できることから興味深い。以降はこれらを用いた結果を中心に記載する。図中の表記においては簡略のために赤玉土を T1、鹿沼土を T2 として記載した。本研究で使用した各テンプレート試料は株式会社セイワ・プロの製品である。炭素原料には、有機溶媒系原料としてフルフリルアルコール (2-フランメタノール)、水溶性の原料としてグルコース及びスクロースを室温でのほぼ飽和水溶液の状態として使用した。試料合成の手順であるが、それぞれおおよそ次のとおりである。

- ①テンプレートを炭素原料液中に浸漬する。
- ②テンプレートを炭素原料液中から濾過により分離する。
- ③炭素原料液を含んだテンプレートをルツボに移し、マッフル炉 (電気炉) 内で加熱し、乾燥する。
- ④不活性ガス (二酸化炭素または窒素ガス) を炉内に流通させたうえで焼成を行い、炭素原料を炭素化 (炭化) する。この際の焼成温度は主に 973K または 1173K とした。
- ⑤炭素を含んだテンプレートを粉砕し、酸 (フッ化水素酸水溶液) またはアルカリ (水酸化ナトリウム水溶液) それぞれの溶液中での処理により、テンプレートを溶解させる。
- ⑥テンプレートから取り出した炭素試料を濾過により分離し、超純水で繰り返し洗浄する。
- ⑦炭素試料を乾燥器内でよく乾燥させ、最終的な試料とする。

以上のうち、各テンプレート中への炭素原料の充填条件であるが、回数と圧力については上記原料での合成においては有意な影響は結果として認められなかった。ただし、上記のうち①での浸漬の日数、つまり浸漬時間は試料の比表面積並びにテンプレートの単位重量当たりの試料収率に明らかな影響を持つことが分かった。図4はそれらの結果の

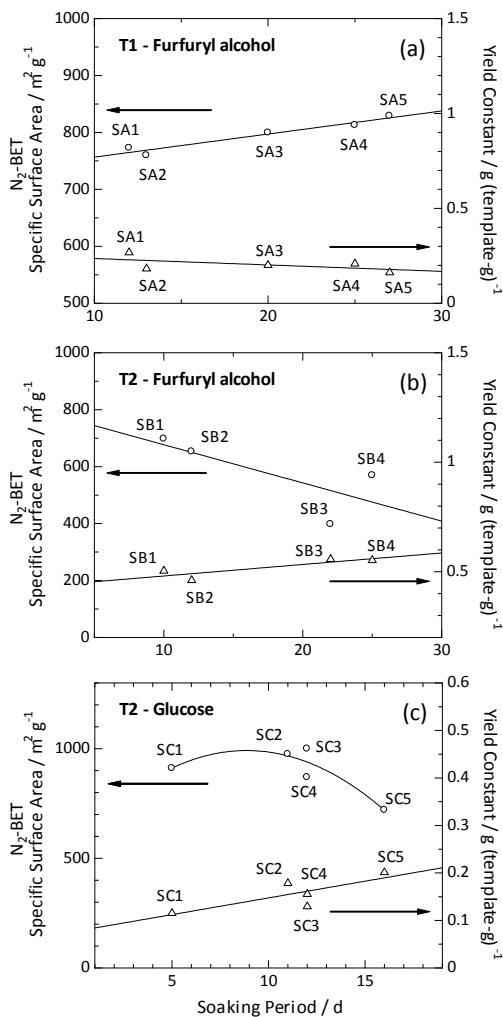


図4 テンプレートの炭素原料への浸漬時間と比表面積及び試料収率の関係

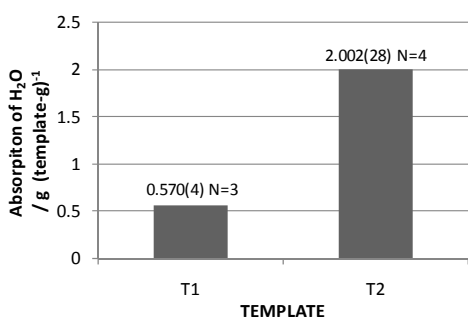


図5 テンプレート T1 及び T2 の単位重量当たりの吸水量

うちの 3 つのケースを示したものである。多孔性炭素材料における比表面積と収率は、通常相反する傾向を持つことが予想される。これは、比表面積が大きいということは炭素試料中の細孔の発達が多くなっていることであり、その結果として炭素重

量は損なわれると考えられるためである。図の結果を見ると、(a)はそれによく見合った結果となっている。(b)(c)についてはやや明瞭さを欠いてはいるが、全体的にはおおよそ上記の傾向が見て取れる。ここで、同一の炭素原料を用いた(a)(b)では、浸漬時間が炭素試料の比表面積及び試料収率に及ぼす影響がそれぞれ逆の傾向になっていることに注目ができる。

図5は T1 と T2 における吸水性の違いを見たものである。この結果、それぞれは粘土質土壌ではあるものの、単位重量あたりとして T2 は T1 の約 4 倍の吸水量を示し、高い吸水性、つまり高い親水性を示している。図4で見られたフルフリルアルコールによる試料合成結果の各テンプレートでの違いは、この性質に大きく影響されたものと言えよう。

以上の結果より、試料の合成の過程については、特に粘土質土壌は種類によって各炭素原料との親和性に違いが見られ、この点が炭素試料の合成に大きな影響を持っていることを指摘できる。試料収率と比表面積は、現実の材料合成の場においては目的とする材料の性能を考慮したうえでの相互のバランスにより最適な値が決定されるものと考えられるが、その決定に基づく合成の要素として、浸漬時間が定量的にも大きな効果を持つことを本研究の結果は示している。これらの結果は、試料の合成並びにそのプロセスの改善に役立つものと期待できる。また、以上の知見を元に実験をさらに進めた結果、赤玉土をテンプレートとして炭素原料に沖縄県産黒糖を使用することにより、新たに有効な比表面積を持った試料が得られている。これは試料の合成にあたり、コスト面での一層の改善につながるものと見込まれる。

本項部分の研究結果はテンプレートと炭素原料との多くの組み合わせによるものから成っており、特に各炭素試料の細孔発達分布状態の解析を中心に、その整理と考察は本報告書提出現在もなお継続中となっている。これらについてはさらに今後まとまり次第、原著論文・学会発表等での研究成果の公表をすみやかに進める予定である。

[参考文献]

- Hironobu Abiko, Yasushi Shinohara, Adsorption of Organic Solvents' Vapors by Porous Carbon Materials Synthesized by Template Method, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 30(3), 2005, 607-613.
- Hironobu Abiko, Yasushi Shinohara, Adsorption of Aromatic Vapors by Porous Template Carbon Material Synthesized from Polyfurfuryl Alcohol,

(2) 試料の吸着能力の把握

多孔性炭素材料の持つ吸着能力の把握に関連して、ガス吸着での吸着材料の性能は多くの場合、破過（はか）状態という概念で評価がなされる。これは、吸着材料層へ導入されるガスの入口濃度に対する出口濃度（図 6）の時間的変化（図 7）を見るものである。吸着材料層の破過状態を定量的に議論するものとして、国外では欧米を中心に、式(1)に示される Wheeler-Jonas 式がよく知られている（参考文献 3.）。これは主に、呼吸保護具（防毒マスク）に用いられる吸収缶（活性炭カートリッジ）の寿命の評価に関する研究に多く用いられている。

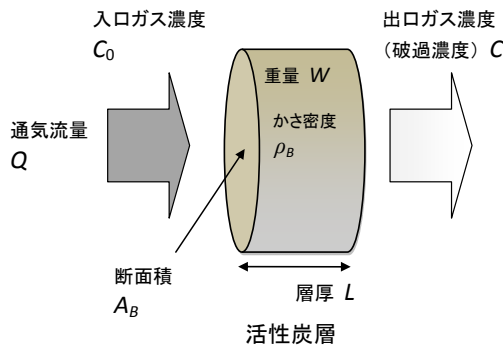


図 6 活性炭層へのガスの流通の概念図

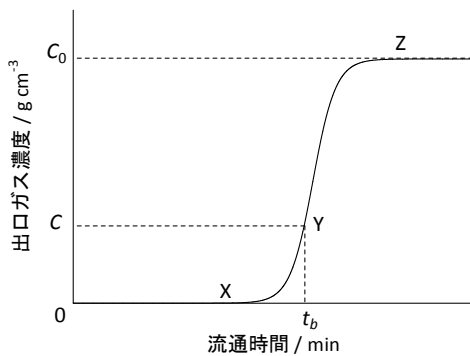


図 7 活性炭層の破過時間 t_b と破過濃度 C の関係

$$t_b = \frac{W_e W}{C_0 Q} - \frac{\rho_B W_e}{k_0 C_0} \ln \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \quad (1)$$

t_b = 破過時間 [min]

- W_e = 活性炭の単位重量でのガス吸着容量 [g/g]
- W = 活性炭層の重量 [g]
- C_0 = 導入ガス濃度 [g/cm³]
- Q = 通気流量 [cm³/min]
- ρ_B = 活性炭層のかさ密度 [g/cm³]
- k_0 = 反応速度定数 [min⁻¹]
- C = 破過濃度 [g/cm³]

しかし、日本国内での同式を用いた議論はこれまでにほとんど見られていない。同式では測定条件から定められる定数も多い中で、反応速度定数など、各材料に対しての経験的な決定がなされる要素も存在している。

本研究では、この式による評価を新規合成試料に適用する前に、既存の椰子殻活性炭での実測結果を対象として、Wheeler-Jonas 式の拡張による温度・湿度までを考慮に入れた有機溶剤ガス吸着容量の推算モデル（参考文献 3.）を用いたシミュレーションを行い、これらの演算、特に各種定数の決定に関する知見を得た。このモデルは本研究によって得られた多孔性炭素材料にも適用が可能と見られる。研究期間内では実行に移すに至らなかったが、今後は実験によるこれらの新規材料の破過状態の測定と共に、上記モデルによるシミュレーションを進めることを検討している。

また、ここで使用した椰子殻活性炭について、その比表面積は 1980 年代前後に報告された活性炭のもの水準よりも大きく、さらにその吸湿もまた、より大きなものであった。この椰子殻活性炭を用いた上記のシミュレーションに関する知見は新規のものであり、この研究結果の公表を行うことを目的として化学系の国内学会での研究発表を行った（[学会発表] 参照。）。また、それと同時に Wheeler-Jonas 式と同式に基づくシミュレーションの普及を目的として、その内容を以下の和文技術解説 5 件にまとめ、それぞれ安全衛生関連の研究論文誌への投稿を行った。本報告書提出の時点でこれらは刊行に向けて改訂、または査読中となっている。

- ① 安彦泰進、活性炭層のガス吸着における破過時間・破過濃度と Wheeler-Jonas 式、労働安全衛生研究、査読有、改訂後査読中。
- ② 安彦泰進、Wheeler-Jonas 式による呼吸保護具吸収缶のガス吸着のモデル化と破過曲線の計算、労働安全衛生研究、査読有、改訂後査読中。
- ③ 安彦泰進、Wheeler-Jonas 式の拡張による活性炭層の破過時間の推算、労働安全衛生研究、査読有、改訂後査読中。

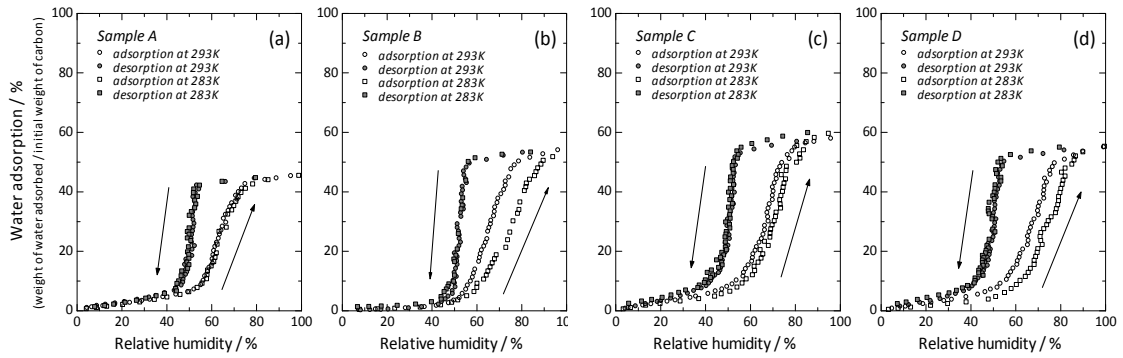


図8 近年の国内活性炭製品での吸湿等温線の測定例

- ④ 安彦泰進、Wheeler-Jonas 式の拡張による活性炭層の破過時間推算モデルでの各種定数の決定、労働安全衛生研究、査読有、改訂後査読中。
- ⑤ 安彦泰進、Wheeler-Jonas 式モデルによる吸湿活性炭層の破過時間推算の実際、労働安全衛生研究、査読有、査読中。

加えて、上記の知見に関する英文原著論文1件が刊行済、1件が刊行予定である(5. 主な発表論文等 参照。)。知見の詳細については、これらの文献を参照されたい。

さらに、この研究結果から発展して、近年日本国内で流通する産業衛生向け活性炭製品の室温付近での吸湿の程度とその挙動の把握を目的とし、呼吸保護具用吸収缶製品11種類に使用されるものを例に、比表面積とそれらの室温付近での吸湿等温線の測定を行った。これらはいずれも椰子殻活性炭である。その結果、各活性炭試料の比表面積の大きさはおよそ1200~1600m²/g程度であり、これらはやはり1980年代前後に報告されたものの水準よりも大きく、さらに吸湿もより大きいことがわかった。吸湿等温線の測定結果では、相対湿度が約60%となる時点から急激に吸湿が進行し、逆に乾燥させた場合の脱湿はおよそ50%から進行するという履歴現象が全般に見られた(図8)。これは、一度吸湿の進んだ活性炭製品はかなり強く加熱または減圧の操作を加えないと、乾燥が進まないことを示すものである。以上の結果は活性炭製品の管理・使用上において有用と思われるため、産業衛生学関連の研究論文誌に和文短報を投稿、掲載予定となっている(5. 主な発表論文等 参照。)。また、この結果全体に関して英文誌への原著論文の投稿の準備を進めている。以上も本研究による一貫した成果として、併せて記載する。

これより以降は、これまでに合成を終えた多孔性炭素試料の具体的なガス吸着能について記載する。これらの試料のうち有効な性能が見込まれるものと、有機ガス吸着用の既存の代表的な椰子殻活性炭製品との吸着能力を吸着等温線の測定により比較した結果、主要な有機ガスの一つであるシクロヘキサンの吸着容量において優位である一方、水蒸気の吸着はより高い湿度の下でなければ起こりにくいものが見られた(図9, 10)。

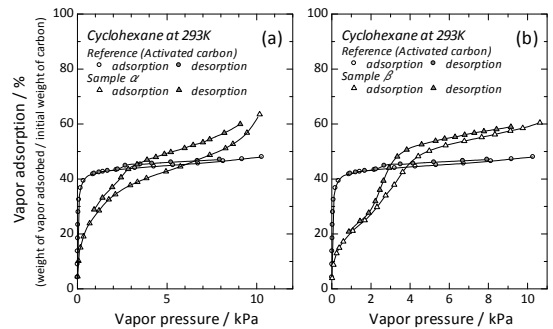


図9 新規合成試料の有機ガス吸着等温線 (293K)
(Sample α : T1-沖縄県産黒糖、Sample β : T2-Glucose、有機ガス : シクロヘキサン)

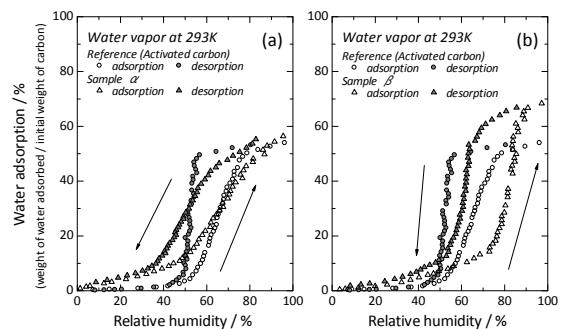


図10 新規合成試料の吸湿等温線 (293K)

従来の活性炭では保管中の吸湿によって有機ガス吸着性能が損なわれることが問題とされてきたが、本研究で得られた多孔性炭素試料からは、保管中の吸湿の影響を心配しな

くとも良く、さらに有機ガス吸着能力のより高い吸着材料が実現できる可能性があり、注目できる結果である。

また、吸着等温線の測定結果からは、これらの試料は従来の椰子殻活性炭と比較して、特に高濃度の有機ガスへの対処に有効であると考えられる(図9)。これは環境中の有害物質の除去のために有効な利用が期待できる性質と考えられる

加えて、これらの試料の詳しい化学成分と細孔発達状態の解析を進めることで、今後の材料開発に向けてさらに有益な知見が得られるものと期待できる。以上の研究成果についても詳細の検討結果がまとまり次第、原著論文等での公表を進める予定である。

[参考文献]

3. Gerry O. Wood,
Estimating Service Lives of Organic Vapor Cartridges II: A Single Vapor at All Humidities, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 1(7), 2004, 472-492.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Hironobu Abiko, Mitsuya Furuse, Tsuguo Takano,
Quantitative Evaluation of the Effect of Moisture Contents of Coconut Shell Activated Carbon used for Respirators on Adsorption Capacity for Organic Vapors, Industrial Health, 査読有, 48(1), 2010, 52-60.
- ② Hironobu Abiko, Mitsuya Furuse, Tsuguo Takano,
Reduction of Adsorption Capacity of Coconut Shell Activated Carbon for Organic Vapors Due to Moisture Contents, Industrial Health, 査読有, 48(4), 2010, 印刷中.
- ③ 安彦泰進,
呼吸保護具用活性炭製品の吸湿とその脱着のヒステリシス、産業衛生学雑誌、査読有、52巻5号、2010、印刷中。

[学会発表] (計3件)

- ① 安彦泰進、古瀬三也、高野継夫、
椰子殻活性炭の吸湿重量比変化に対する有機溶剤ガス吸着能の依存性、日本化学会第89春季年会、2009、講演予稿集DVD-ROM 2L2-32.

- ② 安彦泰進、
活性炭層の吸湿による有機ガス破過時間減少の推算、第10回エコカーボン研究会、2009、資料集 p.26-27.

- ③ 安彦泰進、古瀬三也、高野継夫、
Wheeler-Jonas 式モデルによる吸湿椰子殻活性炭層の破過時間の推算、日本化学会第90春季年会、2010、講演予稿集DVD-ROM 2G7-30.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安彦 泰進 (ABIKO HIRONOBU)

独立行政法人労働安全衛生総合研究所・環境計測管理研究グループ・主任研究員
研究者番号: 80342497