

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20510072

研究課題名（和文） 炭素の表面化学と水質汚染物質の吸着・分解メカニズムの解明

研究課題名（英文） Influence of surface chemistry on adsorption and decomposition of aqueous pollutants.

研究代表者

町田 基 (MACHIDA MOTOI)

千葉大学・総合安全衛生管理機構（環境安全部）・教授

研究者番号：30344964

研究成果の概要（和文）：活性炭はフェノールなど水中の微量汚染物質の吸着除去に広範に使われているが、その表面状態と吸着能力の関係については良く判っていない。本研究では炭素表面の化学状態をさまざまに変化させ有機汚染物質や重金属イオンなどの吸着除去性能を実験的に評価した。その結果、グラファイト表面の一部に酸素や窒素などのヘテロ原子を導入することにより重金属イオン吸着にも有利となり、吸着の起こり難い酸性溶液でも重金属イオンの吸着除去ができることが確かめられた。

研究成果の概要（英文）：Though activated carbons (ACs) have been widely employed to remove pollutants in aqueous phase in industrial scale, the relationship between surface chemistry of AC and adsorption ability onto AC is not well understood. In the present study, influence of surface nature on the adsorptive removal of organic and inorganic pollutants in water was examined and introducing oxygen and nitrogen atoms at the edge of grapheme sheets resulted in an effective surface for the heavy metal removal from contaminated water even in the acidic solutions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
総計	1,800,000	540,000	2340,000

研究分野：物理化学，環境材料

科研費の分科・細目：環境学，環境技術・環境材料

キーワード：環境修復技術，炭素材料，水質汚染物質，吸着除去，分解除去，表面化学，表面窒素，活性炭素繊維

## 1. 研究開始当初の背景

(1)水質汚染物質の吸着による除去は世界的に使われている方法である。吸着剤の一つとして活性炭は盛んに使われており、現在世界で生産されている活性炭の8割程度が水処理に使われている。また、粒状、繊維状などの形状で使用すると再生も容易であり、環境修復分野では適した材料の一つであり、今後

益々適用範囲が広がって行くと思われる。

(2)活性炭による水質浄化は、広範囲に適用されてきたが、活性炭の構造と表面状態と汚染物質の吸着除去性能の関係については、長年のノウハウに頼る部分が殆どで、科学的な吸着メカニズムについては十分に解明されていない。

## 2. 研究の目的

(1) 活性炭 (1g 当りの表面積が 500~1500 m<sup>2</sup> といった大きな表面積を有する多孔性の炭素材料) の性能を向上させるためには、活性炭の物性と吸着メカニズムを解明していくことは不可欠と考えられるため、特に影響を及ぼすと考えられる炭素表面の化学状態と水溶液中での吸着の関係について、そのメカニズムを明らかにする。

(2) メカニズム解明と共に、市販の活性炭の表面修飾や構造制御をすることにより、また牛糞堆肥など天然の原料や樹脂などの合成繊維を活性炭原料として使用することにより、重金属イオン等の水質汚染物質の吸着に適した活性炭の物性を見出す。

(3) さらに活性炭表面を処理することにより有害性の高い、有機塩素化合物の常温常圧での脱塩化水素反応も見出されているので、その反応メカニズムについても明らかにしていく。

## 3. 研究の方法

(1) 石炭、石油、木材など、さまざまな原料から製造され、既に市場で一般的に使われている活性炭を使用して、炭素表面に酸素、硫黄、窒素あるいはマグネシウムといった炭素原子からみると異質な原子 (ヘテロ原子) を導入することにより、活性炭の吸着性能がどのように変化するかを実験的に調べる。また、木材、高分子材料 (樹脂)、あるいは千葉県で大量に排出される牛糞堆肥といったさまざまな原料から、活性炭の製造を試み、吸着剤としての機能を検証する。

(2) 水質汚染物質としては、活性炭吸着が期待できる芳香族有機化合物やタンニン酸のような分子量が 1000 以上の高い有機化合物をモデル物質として選定した。また、重金属イオン (陽イオン) としては、銅、亜鉛、鉛、カドミウムに絞って集中的に検討した。陰イオンでは、地下水汚染で問題となっている硝酸イオンやリン酸イオンなどについて、pH などの液性や液温を変化させることにより活性炭への吸着特性を調べた。

## 4. 研究成果

(1) 活性炭の調製：さまざまな木質原料と賦活方法を組み合わせて活性炭の製造を試した。活性炭原料として広く使われてきた椰子殻炭化物から水酸化カリウム処理による活性炭の調製を試みた結果、比表面積が 3000 m<sup>2</sup>/g 以上の活性炭を製造することが可能であることが確かめられた。また、ウバメガシ (備

長炭の原木) を塩化亜鉛処理により活性炭を調製した結果、比表面積が 1500 m<sup>2</sup>/g 以上、メソ孔容積が 1 cm<sup>3</sup>/g 以上 (通常の市販活性炭; 0.1~0.3 cm<sup>3</sup>/g) の活性炭の調製に成功した。これらの活性炭を使って有機汚染物質の吸着を調べた結果、ニトロベンゼンのような単環芳香族 (小分子) では、その吸着量は比表面積に比例したが、タンニン酸のような分子量の大きい嵩高い物質では、比表面積との相関はみられず、メソ孔容積に比例することが確かめられた。また、小分子のニトロベンゼンで吸着速度を測定した結果、吸着速度は汚染物質分子の活性炭内部での拡散に支配されるものの、当初の予測に反してメソ孔などの細孔径が大きくなって速度に影響を及ぼさないことが判った。さらに物性の影響を調べた結果、吸着速度に影響するのは、マクロ的に見た活性炭の粒子径そのものであることが確かめられた。以上の結果から、フェノールなどの一般的な小分子の水質汚染物質の除去に限れば、吸着容量と吸着速度の両方を向上させるためには、活性炭の表面積を大きくして、かつ粒子径をできる限り小さくすることが必要であることが確かめられた。

(2) 有機汚染物質の吸着：活性炭には多かれ少なかれその表面にカルボキシル基などの酸性酸素官能基が存在するが、活性炭を不活性ガス中で高温処理すると酸性官能基が CO や CO<sub>2</sub> として取り除かれ、有機物汚染物質の吸着容量が上がるばかりでなく、クロロフェノールのような有機塩素化合物が常温常圧下で分解し水溶液中に塩化水素が放出され、溶液が酸性化する (図 1)。

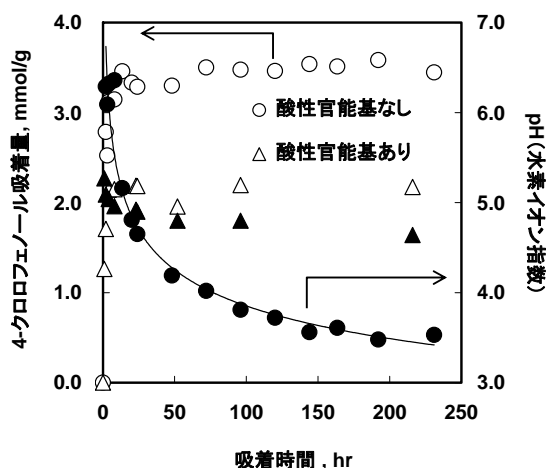


図 1 常温常圧での水溶液中の 4-クロロフェノールの活性炭上での脱塩化水素反応 (酸性官能基の有無による違い)  
出典：表面科学 30 (2009) pp. 111-116.

この脱塩化水素メカニズムをさまざまな条件で実験的に検討した結果、水中に溶解した酸素が活性炭表面上で還元され、ヒドロキシラジカルが発生し、そのヒドロキシラジカルの働きによりベンゼン環と塩素原子間の結合が切断され塩化水素として水中に放出される経路で進行することがおおそ確かめられた。また、ヒドロキシラジカルが生成した後も、活性炭表面が存在する方が脱塩化水素反応が効率的に進行することも確かめられた。ヒドロキシラジカルの発生は炭素表面の窒素によって促進されることも推測された。

(3) 重金属などイオン性汚染物質の吸着：元来、活性炭表面は疎水性であるため、疎水性の有機化合物は吸着しやすい。逆に、重金属イオンなどの親水性イオンは吸着し難い。このため炭素表面に酸性酸素官能基を導入すると炭素表面が親水性となり重金属イオンが吸着しやすくなるが、今度は疎水性の有機物の吸着を損なってしまう。過去に我々は炭素に含まれる灰分の内、酸化マグネシウムが重金属イオンの吸着に有効であると推定した。そこで先ず、活性炭表面にマグネシウムイオンを吸着させ、加熱焼成することにより炭素表面と酸素架橋した酸化マグネシウムと活性炭のコンポジットをつくった。その結果、重金属イオンのなかでも除去し難いカドミウムの吸着がマグネシウムイオンとのイオン交換で進行して、吸着容量が増加することが確かめられた。さらに通常の活性炭では温度の上昇と共に吸着量が減少していくが、マグネシウム導入活性炭では吸着温度が常温から 40℃まで上昇しても吸着量の低下は起こらなかった。マグネシウム修飾による有機物吸着量の減少も観測されなかった。

有機物の吸着容量を低下させずに重金属イオン（陽イオン）の吸着量を向上させる目的で、活性炭表面に孤立電子対をもつ窒素原子を導入した。炭素表面にニトロ基を導入してから還元してアミノ基を生成、あるいは活性炭を高温の 700℃でアンモニアガス処理（図2の OG-7AG）、一旦、酸化処理した活性炭をアンモニア処理（Ox-7AG）などさまざまな処理を試みた結果、図2に示すように、ヘリウム気流中 1000℃で酸性官能基を除去した活性炭（OG）と比較して、Ox-7AGでは銅イオンの吸着量が増加することが確かめられた。特に Ox-7AG は酸性領域（低平衡 pH 領域）でも一定の吸着量を維持した。表面にはいろいろな形態で窒素原子が導入されたと考えられるが、XPS（X線光電子分光分析）によって表面窒素種分析と吸着量との相関を調べた結果、炭素表面のニトリル型、ピリジン型、およびアミン型の窒素種が吸着に有効に作用していることが推定された。

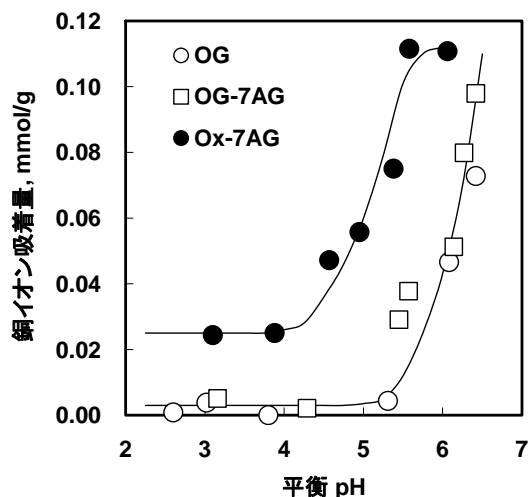


図2 酸化処理後のアンモニアガス処理活性炭（●）の銅イオン吸着特性  
出典：炭素 242 (2010) pp. 45-50.

窒素導入の効果が確認されたので、さらに窒素含有率の高い炭素を製造する目的で、ポリアクリロニトリル（PAN）樹脂からの活性炭（炭素繊維）の調製を試みた。綿状白色のPAN繊維を空気中で3日間低温不溶化処理した後、二酸化炭素気流中で 900℃にて表面積を 500 m<sup>2</sup>/g 程度に拡大させた活性炭素繊維（PAN-ACF）を調製した。表面積が 1000 m<sup>2</sup>/g 以上の市販活性炭素繊維を対照としてカドミウムイオンの吸着を調べた結果、図3に示すように窒素含有率の高いPAN-ACFでは、表面積の値が小さいにも拘らず、低濃度域から良好な吸着結果を示した。

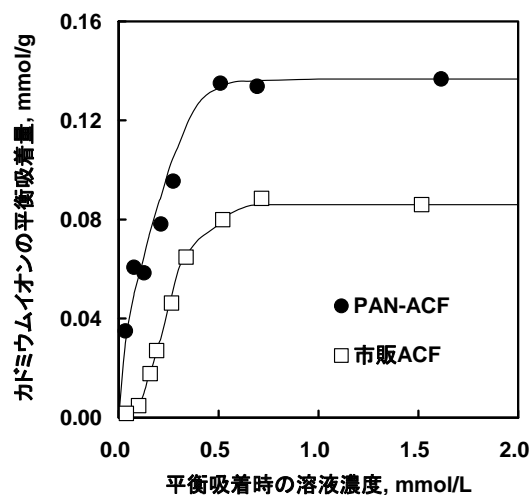


図3 ポリアクリロニトリル（PAN）から製造した活性炭素繊維によるカドミウムイオンの吸着除去特性（吸着等温線）  
出典：環境化学 20 (2010) pp. 379-384.

また、天然の原料として窒素含有率の高い

牛糞堆肥（千葉県内で大量に発生する）を用いて活性炭を調製した結果、鉛イオンや銅イオンの吸着量が増加した。以上の結果から炭素表面に窒素原子を導入することにより、活性炭本来の有機物吸着性能を損なうことなく重金属イオンの吸着量を増やすことが可能であることが示された。

(4) 硝酸イオンやリン酸イオンの吸着：現在硝酸・亜硝酸イオン（陰イオン）による地下水汚染が進行しているが、活性炭による硝酸イオンの検討はあまりなされていない。本研究で表面酸素官能基の有無による影響を調べた結果、硝酸イオンの吸着には、酸素官能基ができるだけ少ない活性炭で、酸性領域で吸着操作をすることが有効であることが確かめられた。具体的には炭素表面の塩基性サイトが硝酸イオン吸着に有効に作用しているとみられ、その塩基サイトも2種類あることが推測された。一方、枯渇しつつあるリン酸イオンの吸着回収では、硝酸イオンと同様に塩基性サイトが有効であるが、吸着しやすいのは中性から弱塩基性の液性が最適であることが示された。これはリン酸のイオン種がpH（水素イオン指数）と活性炭表面のプロトン密度の両方が変化することから説明できる。

#### 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15件）

- ① Noriyuki YAMASHITA, Motoi MACHIDA, Carbonization of bamboo and consecutive low temperature air activation, Wood Science and Technology, 査読有, 2011（印刷中）
- ② 小野勇次, 天野佳正, 相川正美, 町田基, 活性炭の粒径によって変化する有機化合物の吸着律速段階, 化学工学論文集, 査読有, Vol. 180, No. 1-3, 2011, pp. 552-560
- ③ 古宿麻美, Muhammad Abbas Ahmad Zaini, 相川正美, 天野佳正, 町田基, ポリアクリルニトリル（PAN）から調整した活性炭素繊維によるCd（II）の吸着, 環境化学, 査読有, Vol. 20, No. 4, 2010, pp. 155-159
- ④ 上田剛士, 天野佳正, 相川正美, 町田基, 活性炭の表面状態が水中の硝酸イオンの吸着に与える影響, 環境化学, 査読有, Vol. 20, No. 2, 2010, pp. 155-159
- ⑤ 岩永秀, 森山功之, 坂谷隆輔, 相川正美, 天野佳正, 町田基, 活性炭による水溶液中のクロロフェノールの脱塩素化, 炭素,

査読有, Vol. 242, 2010, pp. 51-54

- ⑥ 岡山玲子, 天野佳正, 町田基, 活性炭表面上の窒素が銅（II）イオンの吸着に及ぼす影響, 炭素, 査読有, Vol. 242, 2010, pp. 45-50
- ⑦ 坂崎太我, 吉村一洋, 町田基, ヤシ殻チャーからのKOH-水蒸気二段階賦活炭の製造とその吸着特性, 木材学会誌, 査読有 Vol. 56, No. 4, 2010, pp. 251-257
- ⑧ Muhammad Abbas Ahmad Zaini, 天野佳正, 町田基, Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber, Journal of Hazardous Materials, 査読有, vol. 180, No. 1-3, 2010, pp. 552-560
- ⑨ Motoi MACHIDA, Y. MATSUMOTO, H. YANAGISAWA, Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution, Applied Surface Science, 査読有, Vol. 256, No. 6, 2010, pp. 1619-1623
- ⑩ 森山功之, 町田基, 室温下水溶液中における活性炭表面状態によるクロロフェノールの脱塩素化, 環境化学, 査読有, Vol. 19, No. 3, 2009, pp. 343-350
- ⑪ Muhammad Abbas Ahmad Zaini, Reiko OKAYAMA, Motoi MACHIDA, Adsorption of aqueous metal ions on cattle-manure-compost based activated carbons, Journal of Hazardous Materials, 査読有, Vol. 170, No. 2-3, 2009, pp. 1119-1124
- ⑫ 山下範之, 町田基, 相川正美, 低温空気酸化による多孔質竹炭の調製, 木材学会誌, 査読有, Vol. 55, No. 5, 2009, pp. 299-304
- ⑬ 吉原和矢, 町田基, 立本英機, Influence of Cd<sup>2+</sup> and Cd(OH)<sup>+</sup> Species on Adsorption to Activated Carbons in Aqueous Solutions, 環境化学, 査読有, Vol. 19, No. 2, 2009, pp. 187-195
- ⑭ 森山功之, 町田基, 立本英機, 活性炭表面で起こる水溶液中での4-クロロフェノールの脱塩素反応, 表面化学, 査読有, Vol. 30, No. 2, 2009, pp. 111-116
- ⑮ 岡山玲子, Mhamad Zaini Muhammad Abbas, 町田基, 立本英機, アンモニア処理活性炭による銅（II）イオンの吸着, 査読有, Vol. 18, No. 4, 2008, pp. 533-539

〔学会発表〕（計24件）

- ① 吉田博明, 相川正美, 天野佳正, 町田基, 活性炭の表面酸性官能基の有無による有機汚染物質の吸着機構への影響, 第45回日本水環境学会年会, 2011. 3. 20, 北

- 北海道大学
- ② 三杉禎徳, 相川正美, 天野佳正, 町田基, リン酸イオンの吸着に及ぼす活性炭の表面状態, 溶液pH, 共存陰イオンの影響, 第45回日本水環境学会年会, 2011. 3. 20, 北海道大学
- ③ 上田剛士, 天野佳正, 町田基, 活性炭の表面化学と細孔構造が硝酸イオン吸着に及ぼす影響, 第37回炭素材料学会年会, 2010. 12. 2, 姫路市民会館
- ④ 古宿麻美, 天野佳正, 町田基, 活性炭素繊維による酸性溶液中でのCd(II)と有機物の同時吸着, 第37回炭素材料学会年会, 2010. 12. 2, 姫路市民会館
- ⑤ 小野勇次, 天野佳正, 町田基, 酸性官能基を導入した活性炭を用いた燃料油中の吸着脱硫, 第37回炭素材料学会年会, 2010. 12. 2, 姫路市民会館
- ⑥ 大石昇平, 天野佳正, 相川正美, 町田基, ZnCl<sub>2</sub> 賦活によるさまざまな原料からのメソ孔活性炭の調整, 第37回炭素材料学会年会, 2010. 12. 2, 姫路市民会館
- ⑦ Taiga SAKAZAKI, Yoshimasa AMANO, Motoi MACHIDA, Preparation of activated carbon from coconut shell char, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS 2010), 2010. 9. 21, 幕張メッセ国際会議場
- ⑧ Masaru IWANAGA, Yoshimasa AMANO, Motoi MACHIDA, Dehalogenation of Chlorophenol on activated carbon in aqueous solution, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS 2010), 2010. 9. 21, 幕張メッセ国際会議場
- ⑨ [招待講演] 町田基, 多孔性炭素の表面化学と吸着特性-活性炭への有機物と重金属イオンの吸着-, 第20回吸着シンポジウム(吸着夏の学校)日本吸着学会主催, 2010. 8. 22, 黒姫ライジングサンホテル
- ⑩ Miki SAKUMA, Yoshimasa AMANO, Motoi MACHIDA, Properties of bamboo charcoals and their humidity control ability, WET2010:Water and Environment Technology Conference International Forum for Scientists and Engineers, 2010. 6. 26, 横浜国立大学
- ⑪ Takayuki WATANABE, Yoshimasa AMANO, Motoi MACHIDA, Brief screening of adequate activated carbon for adsorption of 2-Methylisoborneol (2-MIB) with the aid of statistics analysis, 10<sup>th</sup> International Conference on Fundamentals of Adsorption(FOA10), 2010. 09. 21, 兵庫淡路夢舞台国際会議場
- ⑫ 古宿麻美, Muhammad Abbas Ahmad Zaini, 相川正美, 天野佳正, 町田基, ポリアクリルニトリル(PAN)繊維から調整した活性炭による重金属イオンの吸着, 第44回日本水環境学会年会, 2010. 03. 16, 福岡大学七隈キャンパス
- ⑬ 上田剛士, 相川正美, 天野佳正, 町田基, 活性炭の表面状態によって変化する硝酸イオンの吸着特性, 第44回日本水環境学会年会, 2010. 03. 16, 福岡大学七隈キャンパス
- ⑭ 小野勇次, 相川正美, 天野佳正, 町田基, 活性炭の粒径によって変化する有機化合物の吸着律速段階, 第12回化学工学会学生発表会東京大会, 2010. 03. 6, 芝浦工業大学豊洲キャンパス
- ⑮ 湯田恵 相川正美, 天野佳正, 町田基, 活性炭の表面酸性官能基が有機汚染物質の吸着・脱着に及ぼす影響, 第12回化学工学会学生発表会東京大会, 2010. 03. 6, 芝浦工業大学豊洲キャンパス
- ⑯ 佐久間美紀, 山下範之, 天野佳正, 町田基, 木質系炭化物における吸放湿特性, 第36回炭素材料学会年会, 2009. 12. 2, 仙台市戦災復興記念館
- ⑰ 岩永秀, 森山功之, 町田基, 相川正美, 活性炭による水溶液中のクロロフェノールの脱塩素化, 日本化学会第89回春季年会, 2009. 3. 29, 日本大学理工学部船橋キャンパス
- ⑱ 柳澤弘樹, 町田基, 相川正美, マグネシウム修飾活性炭による水中の重金属イオンの吸着除去, 日本化学会第89回春季年会, 2009. 3. 29, 日本大学理工学部船橋キャンパス
- ⑲ 上田剛士, 町田基, 相川正美, 活性炭による水中の硝酸イオンの吸着特性, 日本化学会第89回春季年会, 2009. 3. 29, 日本大学理工学部船橋キャンパス
- ⑳ 坂崎太我, 町田基, 相川正美, ヤシ殻チャーからのKOH賦活炭の製造とその吸着特性, 日本化学会第89回春季年会, 2009. 3. 28, 日本大学理工学部船橋キャンパス

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等：  
[http://curt.ll.chiba-u.jp/index\\_search/japanese/profiles2/0549.html](http://curt.ll.chiba-u.jp/index_search/japanese/profiles2/0549.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

町田 基 (MACHIDA MOTOI)

千葉大学・総合安全衛生管理機構（環境安全部）[兼] 大学院工学研究科・教授

研究者番号：30344964

### (2) 連携研究者

天野佳正 (AMANO YOSHIMASA)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40517976

以上