

研究論文

CO₂賦活スギ樹皮活性炭の特性評価

進藤 隆世志,* 工藤 宏隆,* 北林 茂明,* 小沢 泉太郎*

Characteristics of Active Carbon

from Cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) Bark Activated in a CO₂ Stream

Takayoshi SHINDO† Hiroataka KUDO† Shigeaki KITABAYASHI† and Sentaro OZAWA†

Pyrolyzed Japanese cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark was activated in a stream of CO₂ at 1123-1173 K for 1 h. Adsorption of N₂ at 77 K and DRIFTS spectra were measured to investigate the porosity and surface properties of the activated materials. The resultant fibrous activated carbons showed the development of micro porosity which was characterized by large specific surface area greater than 1000 m²g⁻¹, small external surface area of ca. 10 m²g⁻¹, and total pore volume of 0.45-0.65 mlg⁻¹. Pore size of the activated carbon distributed sharply around 0.3-0.4 nm radius, indicating that micropores were selectively formed during activation reactions, while the amounts of meso- and macro-pores were negligibly small. Analysis of adsorption isotherms by α_s -plot method suggests that surface properties of the activated carbons from the cedar bark are different from those of ordinary carbon black. Peaks appeared in 900-1350 cm⁻¹ region in the DRIFTS difference spectra between the activated carbon and the carbon black showed that principal functional groups on the surface of the cedar bark activated carbon were ether groups such as ether bridges between aromatic rings and cyclic ethers containing COCO groups. It is indicated that the oxygenated functional groups produced on the surface of the activated carbons from the cedar bark may affect the surface characteristics of the activated ones.

Key Words : Japanese cedar bark, Activated carbon, Adsorption characteristics, DRIFTS, Surface functional groups

1. 緒言

活性炭は環境保全の基礎素材として大気、水質の汚染、汚濁物質の除去に広く利用されている¹⁾。活性炭に対する潜在的な需要は多く、今後更に利用が広がると考えられるので、従来からの良質原料の安定確保のみならず、代替原料の探索が重要であろう。経済的な観点から、原料として廃タイヤ、低品位炭、木材加工屑や樹皮などの探索が進められている^{2,6)}。これらのうち、樹皮炭化物についてはフェノール、ポリクロロフェノールおよびトリクロロエチレンの吸着に関する報告が見られる^{5,6)}。樹皮は木材加工の副産物として大量に排出されるが、重金属の吸着剤⁷⁾、合成樹脂のコンポジット材や燃料としてその一部が使われているにすぎない。スギ樹皮は針葉樹の中でも繊維質に富み、その形態を大きく失うことなく炭化される⁸⁾ので、その形状を保ちつつ賦活できれば、繊維状活性炭素材の開発につながる可能性があり興味深い。二酸化炭素は1123 K以上の高温で炭素と反応しCOを生成するが、このとき、炭素材を構成する炭素結晶体あるいは微細な孔隙部分を形成する炭素が反応に

より消耗して内部表面の発達した活性炭が得られる⁹⁾。二酸化炭素による賦活は、水蒸気あるいは酸素などの他の賦活ガスに比べて炭素との反応速度が相対的に遅いので、得られた活性炭の特性を調べるのに適していると考えられる。

本研究では、前報⁹⁾にて報告した窒素気流中で得たスギ樹皮予備炭化物を、二酸化炭素によって賦活し樹皮活性炭を調製した。窒素吸着量および拡散反射法によるIRスペクトルの測定を行い、スギ樹皮活性炭の物理化学的特性に及ぼす予備炭化温度と賦活温度の影響を調べた。

2. 実験

2.1 試料

秋田産スギ樹皮(65-75年生)を10x10x5mm程度の大きさに裁断し樹皮試料とした。

2.2 予備炭化

約4.5gの樹皮試料を20x13x102mmのアルミナ製試料皿に入れ、内径31mmのパイレックス製ガラス管、あるいは内径27mmの石英ガラス管を炉心管とする電気炉内に挿入した。樹皮の予備炭化は窒素気流中(500ml(S.T.P.)min⁻¹)、大気圧下で行った。予備炭化温度が573および673Kと比較的低温の場合には炭化時間を6-12hとした。また、試料を773-1273Kで熱処理する場合には、樹皮の急速な熱分解をさけるため、あらかじめ673Kで3h熱処理した後、所定の温度でさらに3h

平成15年5月28日受付

* 秋田大学工学資源学部環境物質工学科
〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

† Department of Materials-process Engineering and Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University; 1-1 Tegata gakuen-cho, Akita-shi 010-8502 Japan

熱処理し予備炭化試料を得た。室温から所定温度までの昇温速度は10-17.5 K min⁻¹であった。

2.3 賦活

2.2で調製した予備炭化試料をアルミナ製試料皿に入れ、内径27mm 石英製ガラス管内で窒素気流中(500 ml (S.T.P.) min⁻¹) 17.5 K min⁻¹の速度で1123-1173 Kの所定の温度に昇温し、その後CO₂気流(475 ml (S.T.P.) min⁻¹)に切り替え、同温度にて1h 賦活処理を行い賦活試料を得た。

2.4 窒素吸着測定

試料の窒素吸着等温線の測定は、日本ベル製全自動ガス吸着装置 BELSORP 18を用いて77 Kにて行った。吸着試料の前処理として473 K、0.2 Pa以下の圧力に達してから2hの加熱排気を行った。試料の比表面積は相対圧0.01から0.2の範囲の吸着等温線から BET 法を用いて算出した。外部表面積およびマイクロ孔容積の算出にはそれぞれ *t*-プロット法¹⁰⁾ および DR 法¹¹⁾を用いた。マイクロ孔およびメソ孔領域の細孔径分布の解析にはそれぞれ MP 法¹²⁾ および D-H 法¹³⁾を用い、円筒モデルを適用した。

2.5 IR スペクトル

試料の IR スペクトルは Perkin-Elmer 製 FT-IR SPECTRUM 2000を用い、拡散反射法(DRIFTS)により観測した。粉末状にした試料を378 Kにて6h 乾燥したのち、KBr 粉末で30 wt%に希釈し、298 Kの空气中で測定した。積算回数は512回、分解能は2 cm⁻¹とした。

3. 結果と考察

3.1 賦活試料の収率

Table 1 および Fig. 1 に試料の収率(処理後の試料質量を処

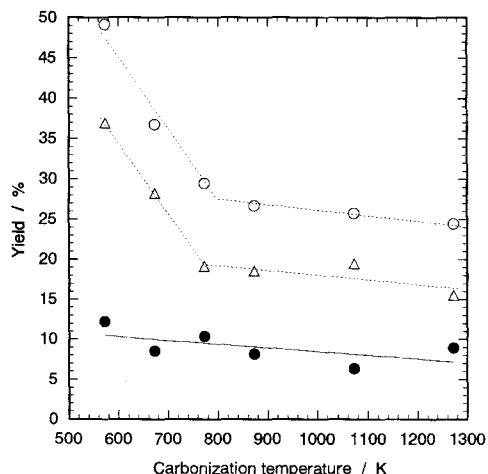


Figure 1 Effect of carbonization temperature on yield of carbonized and activated carbon from cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark

●: Activated sample,
○: Carbonized sample,
△: Difference between carbonized samples and activated ones.

Table 1 Yield of activated carbon from cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark

Sample	Temp./K	Time/h	Gas	Yield ^{a)} /%
A	573	6	N ₂	12.2
	1173	1	CO ₂	
B	673	6	N ₂	8.5
	1173	1	CO ₂	
C	673	3	N ₂	10.3
	773	3	N ₂	
	1173	1	CO ₂	
D	673	3	N ₂	8.1
	873	3	N ₂	
	1173	1	CO ₂	
E	673	3	N ₂	6.3
	1073	3	N ₂	
	1173	1	CO ₂	
F	673	3	N ₂	8.9
	1273	3	N ₂	
	1173	1	CO ₂	
G	673	12	N ₂	14.9
	1123	1	CO ₂	
H	673	12	N ₂	14.7
	1153	1	CO ₂	
I	673	12	N ₂	10.9
	1173	1	CO ₂	

a) weight of cedar basis

理前の樹皮質量で除した値から算出)を示す。前報⁸⁾で述べたように、予備炭化試料の収率(Fig. 1の○印のデータプロット)は24-50%(樹皮質量基準)と炭化温度に強く依存しているが、予備炭化温度約800 Kを境に見かけ上二つの領域に分けられる。すなわち、573-773 Kの予備炭化物の収率は50-29%と炭化温度に伴い大きく変化する⁸⁾。この付近の低温域における著しい質量減少は、主に樹皮を構成するヘミセルロース、セルロースおよびリグニンの熱分解に由来し、C-OあるいはC-C結合の開裂によりH₂O、CO₂、COなどの気体成分、酢酸、メタノールを主成分とするいわゆる木酢液および木タールなどの揮発分が生成するためである¹⁴⁻¹⁷⁾。一方、873-1127 Kの予備炭化物の収率は27-25%であり⁸⁾、高温域での比較的穏やかな質量減少は低温域での熱分解に続く脱メタン、脱水素など残留炭素質の芳香族化に伴う二次的な熱分解によると報告されている^{18,19)}。したがって、573-1273 Kで熱処理された樹皮試料は、熱分解の程度によって、酸素含有量や芳香族炭素割合など炭化状態が異なると考えられる⁸⁾。

予備炭化試料を同一条件(CO₂気流中1173 Kで1h)で処理し得られた賦活試料の収率(Fig. 1の●印のデータプロット)は6-12%(樹皮質量基準)であり、予備炭化過程の質量減少に加えて賦活処理に伴い16-37%の質量損失(Fig. 1の△印のデータプロット)が認められる。予備炭化温度が低く、予備炭化収率が大きいほど賦活試料の収率は大きい傾向にあったが、

実験を行った全温度範囲で変化は単調であった。

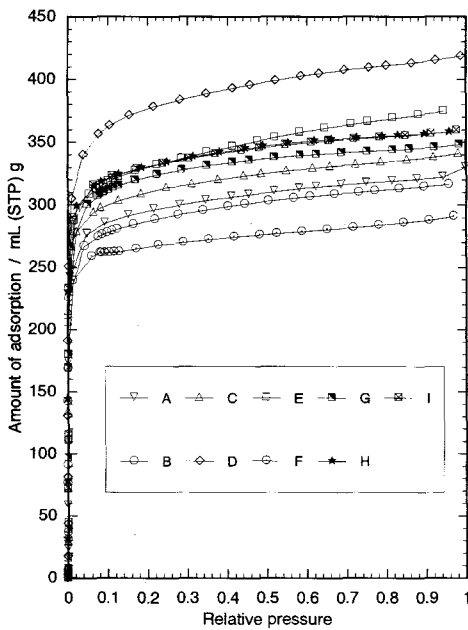


Figure 2 Adsorption isotherm of N₂ at 77K for activated carbon from cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark
 ▽: A, ○: B, △: C, ◇: D, □: E, ⊙: F, ▣: G, ★: H, ⊠: I

3.2 賦活試料の吸着特性

3.2.1 予備炭化温度の影響

Fig. 2 に窒素の吸着等温線を示す。いずれも低相対圧領域での急峻な立ち上がりとそれ以降の小さな傾きの直線部分が認められ、高相対圧領域での立ち上がりの見られない等温線であり、試料はマイクロ孔の極めて発達した多孔体と推定される。Fig. 3 (a) に賦活試料の比表面積と細孔容積に及ぼす予備炭化温度の影響を示す。いずれの試料も1173 K で1 h, CO₂ 気流中で賦活処理したものであるが、BET 比表面積は1050 m²g⁻¹ を超え、一方、*t*-プロット法から求められた外部表面積は10 m²g⁻¹ 程度と小さい。全細孔容積は0.45-0.65 mL g⁻¹ であり、その83-95% をマイクロ孔容積が占めている。これらの値は Fig. 3 (b) に示す予備炭化試料の比表面積 (~500 m²g⁻¹)⁸⁾、細孔容積 (0.2 mL g⁻¹)⁸⁾ と比べていずれも大きく、CO₂ を用いた賦活によってマイクロ孔が高度に発達した試料が得られたことを示している。詳しく見ると、吸着量は予備炭化条件によって異なっている。すなわち、予備炭化時間が同じ場合、673-873 K の範囲では予備炭化温度の上昇とともに吸着量は増えるが、873-1273 K の範囲では予備炭化温度とともに吸着量は減少する。また、予備炭化温度が同じ (673 K) 場合、処理時間の長い予備炭化試料から得られた活性炭 (I) の吸着量は短時間予備炭化試料から得られたもの (B) より大きい。賦活条件が同一でも予備炭化温度により比表面積、細孔容積に極大が認められること、673 K の長時間予備炭化物を賦活した試料の比表面積、細孔容積が短時間予備炭化試料からのものより大きいことは、予備炭化条件の重要性を示している。そして、吸着量の多い活性炭を調製するためには、樹皮の熱分解が比較的速く進行する873 K 付近で短時間予備炭化するか、あるいは熱分解が比較的緩やかに進む673 K 付近で時間をかけて予備炭化した後に賦活すること

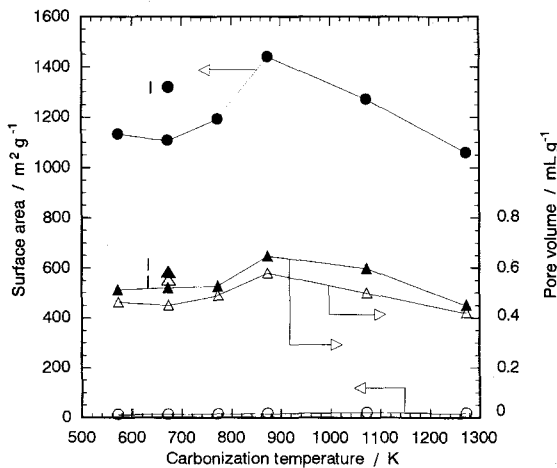


Figure 3 (a) Effect of carbonization temperature on surface area and pore volume of activated carbon from cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark
 ●: Specific surface area by BET method,
 ○: external surface area by *t*-plot method,
 ▲: total pore volume calculated from amount of adsorption extrapolated to P/P₀ = 1,
 △: micropore volume by DR plot method.

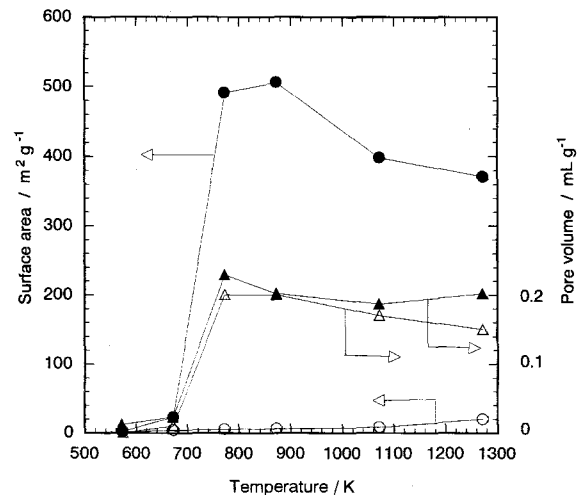


Figure 3 (b) Effect of carbonization temperature on surface area and pore volume of carbonized samples from cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark⁸⁾
 Keys are same as for Fig. 3 (a).

が有効であることがわかる。1073-1273 K の予備炭化温度の範囲において、高温予備炭化試料から得られた活性炭ほど窒素吸着量が少ない理由は、このような高温予備炭化に伴う炭素質の構造変化に起因すると考えられる。すなわち、1073 K 以上の高温の予備炭化は、脱メチル、脱水素を伴う芳香族炭素の増加と芳香環ユニットの拡大、また、それらに伴う炭素質の熱収縮と細孔の閉塞を促進することが知られている^{20,21}。これに対して、673, 873 K の予備炭化は、高温処理によって構造的に安定化した炭素質に特徴的な変化を起こしにくく、樹皮の主要成分であるセルロースやリグニンは H₂O, CO₂, CO や揮発分を放出しつつ徐々に炭素化すると考えられる。すなわち、CO₂ による賦活条件は同じであっても、得られた活性炭の細孔構造の発達、予備炭化の履歴に影響されるので、予備炭化条件の設定は重要である。

次に、賦活試料の細孔径分布を Fig. 4 (a) に示す。マイクロ孔領域は t-プロット法に基づく MP 法¹²⁾ を、メソ孔以上の領域は D-H 法¹³⁾ を用いて、円筒モデルを適用して計算した。吸着等温線やマイクロ孔容積からも予想されたように、マイクロ孔の発達は顕著である。細孔分布は半径 0.3-0.4 nm においてシャープに立ち上がり、0.8 nm 付近までの領域にわずかに認められ

る。また、予備炭化温度が低い試料においては分布の中心がやや大きな値にシフトする傾向にある。

DR プロットは Polanyi の吸着ポテンシャル理論に基づくもので、マイクロ孔容積、マイクロ孔構造についての知見を与える¹¹⁾。Fig. 5 に代表的なスギ樹皮賦活試料の DR プロットを示す。DR プロットの特徴を 3 つの部分に分けることができる。すなわち、(i) D-R 直線式からプロットが上方に偏寄する相対圧の高い部分、(ii) D-R 直線式上にプロットが存在する相対圧部分、および (iii) D-R 直線式より下方にプロットされる低相対圧部分である。相対圧の全ての範囲において D-R 直線式上にプロットがある場合は、マイクロ孔（吸着エネルギー）が均一であるか、あるいはマイクロ孔径（または吸着エネルギー）に分布があるときには正規分布で近似できることを意味する²²⁻²⁵⁾。これに対して、(i) は想定される正規分布よりも大きなマイクロ孔の割合が高い場合、あるいはメソ孔が存在する場合、これらの細孔へ吸着質が充填することに起因する²²⁻²⁵⁾。(iii) は正規分布よりも小さなマイクロ孔の割合が低い場合に出現すると考えら

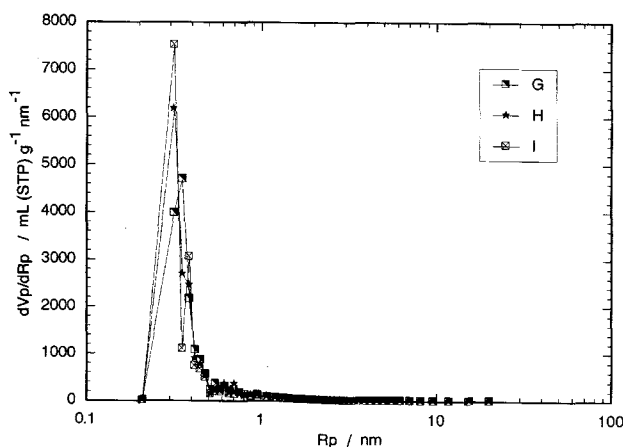
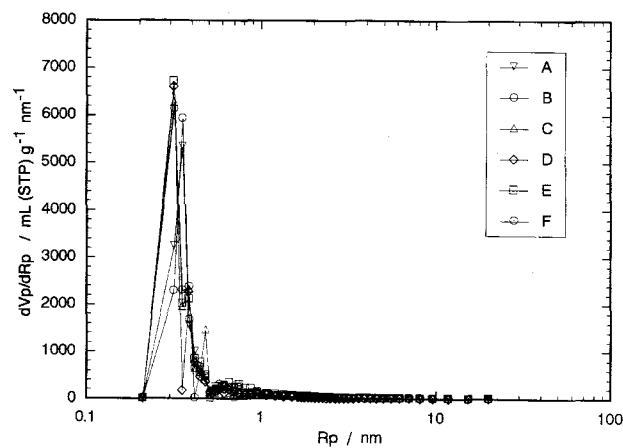


Figure 4 Pore size distribution of activated carbon from cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark
Keys are same as for Fig. 2.

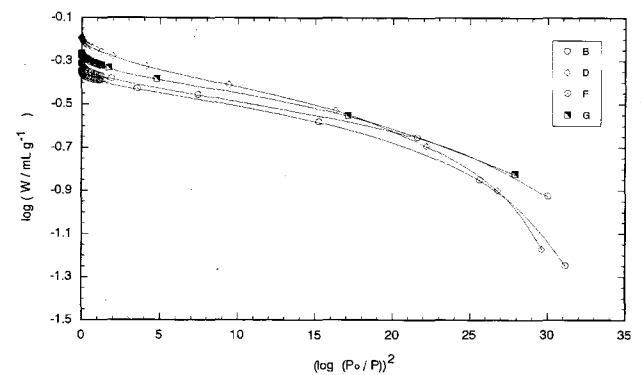


Figure 5 DR plot for activated carbon from cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark
Keys are same as for Fig. 2.

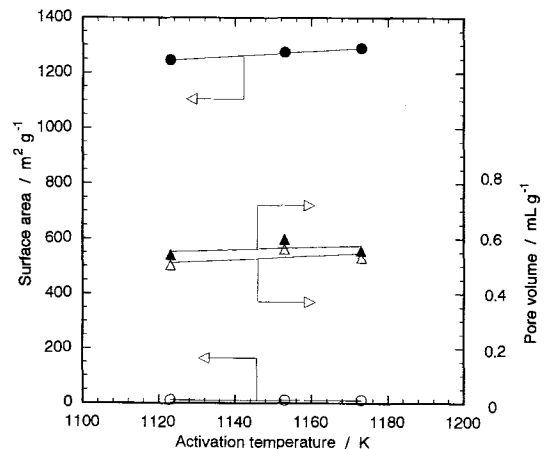


Figure 6 Effect of activation temperature on surface area and pore volume of activated carbon from cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark
Keys are same as for Fig. 3 (a).

れ、吸着質の細孔内拡散に高い活性化エネルギーを必要とする場合や、結果的には分子ふるい効果の発現を伴う場合などに相当する^{22,25}。本研究のスギ樹皮賦活試料は予備炭化温度によらずいずれも前述の (i), (iii) の特徴をもつ DR プロットを示しており、これらの特徴はそれぞれ、前述の0.3-0.4 nm 付近のシャープな分布および0.8 nm 付近までのブロードなマイクロ孔分布と符合している。また、本研究のスギ樹皮賦活試料は市販の活性炭素繊維^{26,27} に比べ、相対圧が高い領域における上方へのずれが大きい。これは、スギ樹皮賦活試料にわずかに存在するメソ孔を反映していると考えられる。繊維状活性炭はマイクロ孔が直接外表面に露出すると推定されているのに対し、スギ樹皮試料に存在するマイクロ孔はわずかに存在するメソ孔を介して外表面につながっていると考えられる。

3. 2. 2 賦活温度の影響

Fig. 6 に比表面積、細孔容積に及ぼす賦活温度の影響を示す。673 K で12 h 予備炭化した試料を賦活したもの (試料 G, H, I) であるが、いずれも、1200-1300 m²g⁻¹ の比表面積、0.5 ml g⁻¹ 程度のマイクロ孔容積を有しており、マイクロ孔構造の発達した活性炭と見なすことができる。この範囲では、賦活温度の上昇に伴い、比表面積、細孔容積はわずかに増大する傾向が認められる。Fig. 4 (b) に示す細孔径分布から明らかなように、メソ孔領域の分布はわずかであり、賦活温度の影響は認められない。一方、マイクロ孔は半径0.3-0.4 nm に中心をもち、この温度範囲では低温の賦活によりやや大きいマイクロ孔が生じたことがわかる。

炭化物の賦活は大きく分けて二段階で進行すると考えられている^{28,29}。すなわち、第一段は炭化物のうち、完全に炭化されていない部分あるいはグラファイトに至る前のいわゆる未組織化炭素部分が主に分解し、それに伴いマイクロ孔が形成され内部表面が急速に増加する段階である。第二段階は微細なグラファイト結晶あるいはマイクロ孔を構成する孔隙部分の炭素が CO₂ とのガス化反応によって消費され、内部表面が新たに形成される過程である。第一段階の分解過程は賦活温度までの昇温中にも進行すると考えられるので、賦活温度の影響を直接的には反映しにくいであろう。一方、第二段階は CO₂ による炭素のガス化が支配的な過程であり、通常1123 K 以上で進行すると報告されているので^{28,29}、賦活温度の影響がより顕在化しやすいと考えられる。炭素質のガス化の程度によってマイクロ孔径の分布は変化する²⁹ が、賦活試料の収率が同程度である1123 K と1153 K の場合を比べると、高温の賦活は0.3 nm に中心をもつ小さなマイクロ孔の形成を促進したことがわかる。

3. 3 賦活試料の表面性質

3. 3. 1 α_s プロット

t -プロット法から得られる比表面積は BET 比表面積より 190 ± 50 m²g⁻¹ ほど大きかった。同様の表面積のちがいは賦活温度1123-1173 K の試料にも認められた。この原因として、1) ミクロポアフィリングにより低相対圧領域の吸着が促進される、2) マスター t -曲線に用いた標準試料と被検試料との表面性質が異なる、という2つの場合があげられる。 α_s プロットは Gregg と Sing³⁰ によって提案され、本来は多孔体のマイクロ孔容積、比表面積および外部表面積を決定する方法である。Kaneko ら³¹ および Sing ら³² は低 α_s 領域に解析を拡張し、

種々の活性炭のマイクロ細孔特性に関する詳細な情報を与えた。Fig. 7 に Kaneko ら³¹ の標準 α_s 曲線に基づく α_s プロットを示す。低 α_s 領域において上方への顕著なずれが認められ、ミクロポアフィリングによる吸着促進を示している。活性炭のモデルとしてグラファイトの平行平板を選び窒素分子の吸着をシミュレーションした計算によれば、スリット間隔が1 nm 以下のマイクロ孔においてミクロポアフィリングによる吸着促進がおこること、0.8 nm 以下のサブマイクロ孔の場合には α_s が0.05 以下の低 α_s 領域においてプロットが急激に立ち上がることから著しい吸着促進が生じると報告されている³¹。これを本研究の細孔径分布の結果に照らしてみると、本研究の樹皮賦活試料における低 α_s 領域 ($\alpha_s < 0.05$) の α_s プロットの著しい立ち上がりは、半径0.3-0.4 nm のマイクロ孔への吸着促進を反映していると考えられる。グラファイトのスリットへの窒素吸着シミュレーション³¹、活性炭素繊維³³ および高温熱処理スギ樹皮炭化

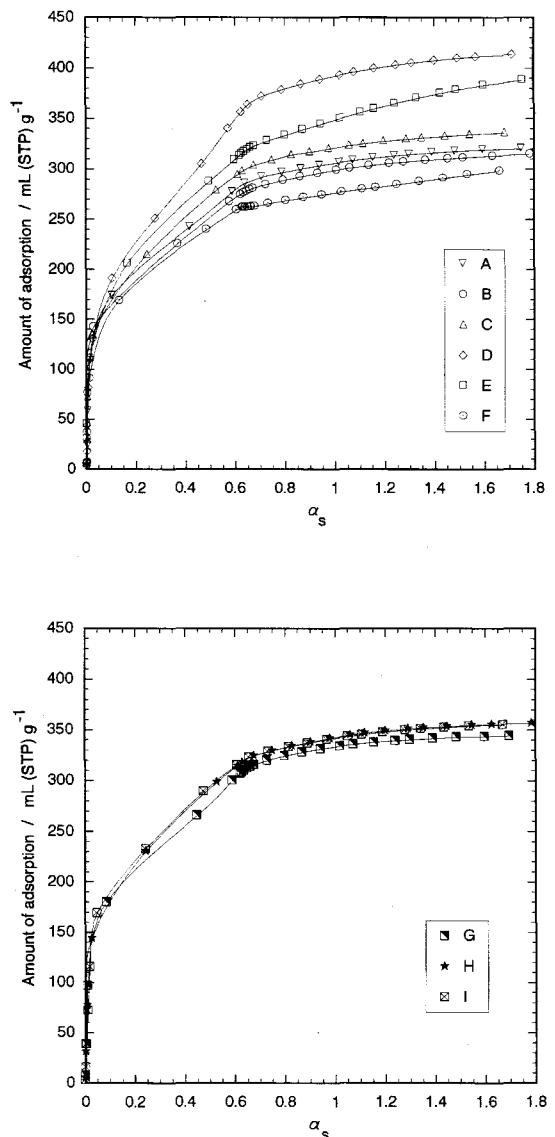


Figure 7 α_s plot for activated carbon from cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark

物⁶⁾への窒素吸着については、 α_s が0.5から0.6付近になると、低 α_s 領域での上方へのずれが解消され、 α_s プロットは原点を通る直線に一致すると報告されている^{8,31,33)}。これに対して、Fig. 7に示した1123-1173 Kの温度で賦活したスギ樹皮賦活試料の場合には、低 α_s 領域のずれが消えた領域 ($0.1 < \alpha_s < 0.6$)においても原点を通る直線には一致していない。このことは、本研究の賦活試料と標準データに用いたカーボンブラックとの表面性質が明らかに異なることを意味している。CO₂によって賦活したスギ樹皮試料の表面には、通常のカーボンブラックとは異なる種類の含酸素官能基が存在する場合や官能基の表面密度が異なる場合などが考えられる。この点を詳細に調べるため、樹皮賦活試料の表面官能基を拡散反射法を用いたFT-IRスペクトル(DRIFTS)により検討した。

3.3.2 FT-IR スペクトル (DRIFTS)

Fig. 8に示すDRIFTSは、試料の値から標準炭素質として選んだカーボンブラックの値を引いた差スペクトルであり、炭素・酸素の官能基の吸収が現れる1900-900 cm⁻¹の領域を示したものである。吸光度が小さく全体的にノイズの多いスペクトルであり、1850-1350 cm⁻¹付近には気相H₂Oの吸収が重なっているため、C=Oの関連する官能基については議論しない。一方、1350-900 cm⁻¹の領域にわずかに認められる吸収はC-Oの伸縮振動に帰属される³¹⁻⁴⁰⁾。波形分離を行ったところ、Fig. 9(a)に示すように、この領域のスペクトルは芳香環間のエーテル結合 ϕ -O- ϕ (1250, 1016 cm⁻¹)^{34,36,39)}、環状エーテル結合 (=C)-O-(C=C, C-C=C)-O-(C=)-(1136, 1082 cm⁻¹)^{31,37)} およびケタール類またはO-H変角モードに結合したC-O (1180 cm⁻¹)に帰属される5種のピークで構成されていた。これらのIR吸収は酸素存在下で加熱されたカーボンブラックあるいは酸素あるいはCO₂存在下で加熱処理された活性炭においても観測されている³¹⁻⁴⁰⁾。植物由来の原料から得られた市販のおがくず活性炭 (Fig. 9 (b)), ヤシ殻活性炭についても同

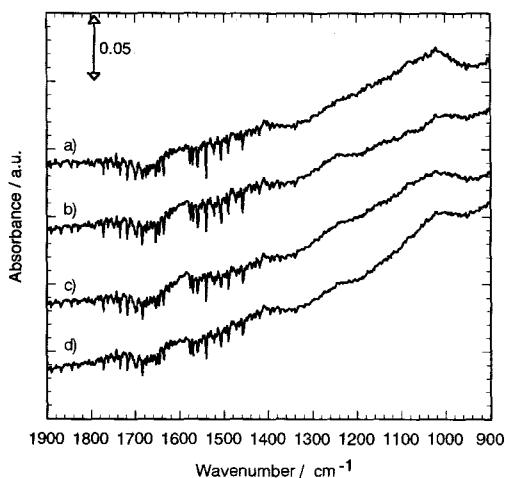


Figure 8 DRIFTS spectra of activated carbons from a) cedar bark; b) sawdust; c) bituminous coal; and d) coconut shell. Reference spectrum is that for carbon black.

様にこの領域のDRIFTSスペクトルを観測し比較したところ、本研究の樹皮活性炭はこれらよりも吸光度が大きく、このタイプの含酸素官能基が多く形成されていた。特に、1136, 1082および1180 cm⁻¹の吸収が増大していたので、スギ樹皮活性炭には比較的接近した状態のエーテル基が存在すると推定され、これらが特異な吸着サイトを形成する可能性が示唆される。Kurimotoらは873-1173 Kで処理したスギ樹皮炭は市販の活性炭より比表面積が小さいにもかかわらず、トリクロロエチレンに対して高い吸着性を示すことを見いだした⁶⁾。市販の活性炭に比べてスギ樹皮活性炭に多く存在するようなエーテル基とスギ樹皮炭のトリクロロエチレン吸着能との関連は、現時点では明かではないが、スギ樹皮炭表面の特異性に関連すると思われるので、その表面性質の詳細な検討が望まれる。

4. 結言

スギ樹皮を予備炭化後、CO₂気流中で1123-1173 K, 1h 賦活調製し、窒素吸着とDRIFTSスペクトルの測定を行ったところ、次の特徴が明らかになった。スギ樹皮賦活試料は比表面積1000 m²g⁻¹以上、外部表面積約10 m²g⁻¹、細孔容積0.45-0.65 ml g⁻¹であり、半径0.3-0.4 nmのマイクロ孔が発達し、わずかに

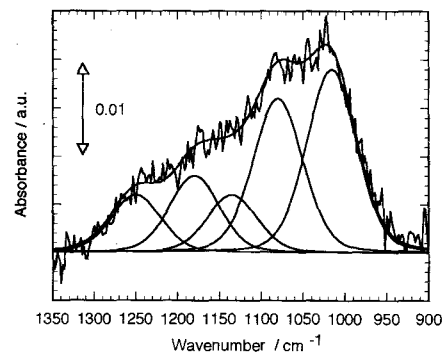


Figure 9 (a) Deconvolution of DRIFTS spectrum for activated carbon from cedar bark. Reference spectrum is that for carbon black.

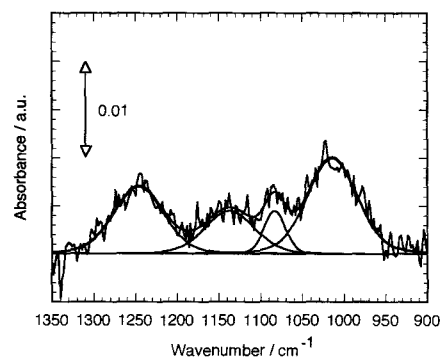


Figure 9 (b) Deconvolution of DRIFTS spectrum for commercial activated carbon from sawdust. Reference spectrum is that for carbon black.

メソ孔が存在する多孔体であった。賦活試料のマイクロ細孔性に及ぼす予備炭化条件の影響を検討したところ、予備炭化に伴うスギ樹皮炭素質の熱収縮や細孔閉塞が著しく進まない予備処理条件（673 Kでの長時間炭化あるいは873 Kでの短時間炭化）の選択がCO₂賦活によるマイクロ孔構造の発達に重要であると考察された。1123-1173 Kの範囲では、賦活温度が高いほど比表面積がやや大きくなる傾向を示した。 α_s プロットおよびDRIFTSスペクトルの解析から、スギ樹皮のCO₂賦活試料表面には芳香族環間のエーテル結合および環状エーテル結合が存在し、通常のカーボンブラックとは異なる表面性質を有することが示唆された。CO₂賦活に伴うこのような表面構造の変化は、窒素ガスの吸着特性の変化に関連すると考えられる。

引用文献

- 1) 真田雄三, 鈴木基之, 藤本 薫, "新版 活性炭", 講談社サイエンティフィック, 1992, pp.133-272.
- 2) Lu, G.Q., "Preparation and Evaluation of Adsorbents from Waste Carbonaceous Materials for SO_x and NO_x Removal", *Environ. Prog.*, **15**, 12 (1996).
- 3) Lu, G.Q., Low, J.C.F., Liu, C.Y., Lua, A.C., "Surface area development of sewage sludge during pyrolysis", *Fuel*, **74**, 344 (1995).
- 4) Kurimoto, Y., Novicio, L.P., Doi, S., Aoyama, M., "Improved Adsorption Potential of SUGI (*Cryptomeria japonica* D. Don) Bark carbonized after Steam Treatment", *Mater. Sci. Res. Int.*, **6**, 63 (2000).
- 5) Edgehill, R.U., Lu, G.Q., "Adsorption Characteristics of Carbonized Bark for Phenol and Pentachlorophenol", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **71**, 27 (1998).
- 6) Kurimoto, Y., Doi, S., Aoyama, M., "Removal of trichloroethylene from aqueous solution by pyrolyzed Japanese cedar bark", *J. Wood Sci.*, **47**, 76 (2001).
- 7) Randall, J.M., Bermann, R.L., Garrett, V., Waiss, Jr. A.C., "Use of Bark to Remove Heavy Metal Ions From Waste Solutions", *Forest Prod. J.*, **24**, 80 (1974).
- 8) 進藤隆世志, 平川義典, 北林茂明, 小沢泉太郎, "窒素ガス吸着挙動から見たスギ樹皮熱分解物の特性", 素材物性学雑誌, **15**, 49 (2002); 進藤隆世志, 工藤宏隆, 平川義典, 北林茂明, 小沢泉太郎, "スギ樹皮の熱分解物と活性炭の細孔特性", 素材物性学雑誌, **15**, 43 (2002).
- 9) 真田雄三, 鈴木基之, 藤本 薫, "新版 活性炭", 講談社サイエンティフィック, 1992, pp.47-49.
- 10) Lippens, B.C., de Boer, J.H., "Studies on Pore Systems in Catalysis V. The t method", *J. Catal.*, **4**, 319 (1965).
- 11) Gregg, S.J., Sing, K.S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd. ed., Academic Press, (1982) p. 224.
- 12) de Boer, J.H., Linsen, B.G., van der Plass, Th., Zondervan, G.J., "Pore system in catalysts. VII. Description of the pore dimensions of carbon black by the t method", *J. Catal.*, **4**, 649 (1965).
- 13) Dollimore, D., Heal, G.R., "Pore-Size Distribution in Typical Adsorbent Systems", *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 508 (1970); Dollimore, D., Heal, G.R., "An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data", *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).
- 14) 松下洋一, 菅本和寛, 日高健一, 松井隆尚, "スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材およびその構成成分から調製した木酢液の分析", 日化, **2002**, 385.
- 15) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 徳田陽之助, 小玉義和, 中田一則, 小田 誠, 山内博利, "スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 材の炭化生成物の調製と分析", 日化, **2000**, 53.
- 16) Hatakeyama, T., Nakamura, K., Hatakeyama, H., "Studies on heat capacity of cellulose and lignin by differential scanning calorimetry", *Polymer*, **23**, 1801 (1982).
- 17) 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄編 "木材化学 上", 共立出版, 1987, pp.62-66.
- 18) Tang, M.M., Bacon, R., "Carbonization of Cellulose Fibers - I Low temperature Pyrolysis", *Carbon*, **2**, 211 (1964).
- 19) Byrne, C. E., Nagel, D. C., "Carbonization of Wood for Advanced Materials Applications", *Carbon*, **35**, 259 (1997).
- 20) 戸田雄三, 豊田貞治, 本田英昌, 畑見正男, 吉田雄次, "石炭の炭化初期段階に関する研究 (XX) 石炭および加熱炭の微細孔隙構造に関する研究", 燃料協会誌, **48**, 913 (1969).
- 21) Byrne, C. E., Nagel, D. C., "Carbonized Wood Monoliths-Characterization", *Carbon*, **35**, 267 (1997).
- 22) Marsh, H., "Adsorption methods to study microporosity in coal and carbons - a critique", *Carbon*, **25**, 49 (1987).
- 23) Rand, B., "On the Empirical Nature of the Dubinin-Radushkevich Equation of Adsorption", *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 337 (1976).
- 24) Huber, U., Stoeckli, F., Houriet, J.-P., "A generalization of the Dubinin-Radushkevich Equation for the Filling of Heterogeneous Micropore Systems in Strongly Activated Carbons", *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 195 (1978).
- 25) Dubinin, M.M., Stoeckli, H.F., "Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents", *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 34 (1980).
- 26) Kaneko, K., Fukuzawa, N., Kakei, K., Suzuki, T., Ozeki, S., "Enhancement of NO Dimerization by Micropore Fields of Activated Carbon Fibers", *Langmuir*, **5**, 960 (1989).
- 27) Kaneko, K., Kobayashi, A., Suzuki, T., Ozeki, S., Kakei, K., Kosugi, N., Kuroda, H., "The Dimer State of NO in Micropores of Cu(OH)₂-dispersed Activated Carbon Fibers", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 1795 (1988).
- 28) 柳井 弘, 林 忠信, 泉田 孝, "石油分解 (テキサコ) カーボンの二次賦活", 工化, **71**, 960 (1968).
- 29) Yanai, H., Takahashi, H., Ishiyama, K., "Pattern of pore development in the course of manufacturing

- activated carbons by gas activation", *J.Chem.Soc.Jpn.*, **6**, 443 (1973).
- 30) Gregg, S.J., Sing, K.S.W., "Adsorption, Surface and Porosity", 2nd. ed., Academic Press, New York, (1982) p.242.
- 31) Setoyama, N., Suzuki, T., Kaneko, K., "Simulation study on the relationship between a high resolution α_s -plot and the pore size distribution for activated carbon", *Carbon*, **36**, 1459 (1998); Kaneko, K., Ishii, C., Ruike, M., Kuwabara, H., "Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons", *Carbon*, **30**, 1075 (1992).
- 32) Kenny, M., Sing, K.S.W., Theocharis, C., "Fundamentals of Adsorption", ed. M. Suzuki, Kodansha, Tokyo, (1993) p.323.
- 33) 日本化学会編, "第4版 実験化学講座13 表面・界面", 丸善, 1993, p.124.
- 34) Meldrum, B.J., Rochester, C.H., "In Situ infrared study of the surface oxidation of activated carbon in oxygen and carbon dioxide", *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **86**, 861 (1990).
- 35) Meldrum, B.J., Rochester, C.H., "In Situ infrared study of the modification of the surface of activated carbon by ammonia, water and hydrogen", *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **86**, 1881 (1990).
- 36) Meldrum, B.J., Rochester, C.H., "In Situ infrared study of surface oxidation of activated carbon dispersed in potassium bromide", *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **86**, 2997 (1990).
- 37) Meldrum, B.J., Rochester, C.H., "Fourier-transform infrared study of surface species on carbon mixed with KBr and reacted with CO_2 , O_2 and CO ", *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **86**, 3647 (1990).
- 38) Fanning, P.E., Vannice, M.A., "A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation", *Carbon*, **31**, 721 (1993).
- 39) Dandekar, A., Baker, R.T., Vannice, M.A., "Characterization of activated carbon, graphite carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS", *Carbon*, **36**, 1821 (1998).
- 40) Gomez-Serrano, V., Piriz-Almeida, F., Duran-Valle, C.J., Pastor-Villegas, J., "Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy", *Carbon*, **37**, 1517 (1999).