

研究論文

スギ樹皮の熱分解物と活性炭の細孔特性

進 藤 隆世志,* 平 川 義 典,* 工 藤 宏 隆,* 北 林 茂 明,* 小 沢 泉 太 郎*

Characteristics of Pyrolyzed and Activated Carbonaceous Materials from Japanese Cedar Bark

Takayoshi SHINDO,† Yoshinori HIRAKAWA,† Hiroataka KUDO† Shigeaki KITABAYASHI† and Sentaro OZAWA†

Abstracts

Abstract Japanese cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) bark was pyrolyzed in a stream of N₂ at 473-673 K for 3-12 h under atmospheric pressure. The resultant carbonaceous residues were activated in a stream of CO₂ at 1173 K for 1 h. Adsorption of N₂ at 77 K was measured to investigate the pore structure and the surface properties of the pyrolyzed and activated materials from the cedar bark. Both specific surface areas and total pore volumes of the materials pyrolyzed at temperatures below 573 K were small, indicating that pore structures were not developed under mild conditions. However, those of the samples heated at 673 K increased with increasing time of the treatment, during which micro porosity was mainly developed. Activation of the pyrolyzed cedar bark led to drastic increase in specific surface area and pore volume. The increase was due to the selective formation of the micro pores which distributed mainly less than 0.35 nm in radius. Analytical results of adsorption data using *t*-plot and α_s -plot and IR spectra methods suggest that the surface properties of both pyrolyzed and activated cedar bark are different from those of typical carbon black. It is indicated that organic moiety and oxygenated functional groups originated from cedar bark may affect the surface characteristics of pyrolyzed and activated cedar bark.

Key Words : Japanese cedar bark, Adsorption characteristics, Pyrolyzed cedar bark, Activated carbon, N₂ adsorption

1. 緒言

活性炭に代表される炭素質吸着剤は工業用吸着剤として食品、製薬など広範囲の化学工業において、精製、捕集・回収および分別などの操作に利用されている¹⁾。また、環境保全の社会的基礎素材として、大気汚染物質および水質汚濁物質の防除に利用される割合が増えつつある²⁾。水質汚染物質の除去に関連して、フェノールあるいはトリクロロエチレン (TCE) やポリクロロフェノール (PCP) などの有機塩素化合物を微量含む上水の浄化は最終的に合成樹脂や活性炭によって効果的に行われている。また、下水の高度処理に関しては、上水に比べ処理量が多いため、より経済的な活性炭の調製と活性炭再生技術の確立が特に重要である。

経済的な炭素質吸着剤の原料を探索するため、穀物の藁、自動車用のタイヤ、低品位炭、木材の加工屑および樹皮を用いる研究が最近行われている^{2,6)}。このうち、樹皮の熱分解により調製した炭素質に関して、水溶液中の TCE、PCP およびフェノールの吸着特性が報告されている⁴⁾。すなわち、マツ樹皮炭については、樹皮炭上へのフェノールおよび PCP の吸着は市販の活性炭より弱く、吸着容量は市販の活性炭の 1/1000-1/4 程度と小さかった。これに対して、日本産スギ樹皮の熱分解物

TCE の吸着に対して特異性を示すと報告された⁵⁾。スギ樹皮炭は通常の活性炭より比表面積が小さいにも関わらず、室温付近で低濃度の TCE に対して高い吸着能を示した。不活性雰囲気中で熱分解しただけのスギ樹皮炭が示した高い吸着能がどのように発現されたのかを解明することができれば、スギ樹皮炭が新規の環境保全基礎素材の開発につながるとも考えられるので興味深い。

従来から、樹皮は木材加工の副産物として大量に排出されている。スギは国産の素材 (丸太) 需要量の45%以上を占め、最も大量に利用されている樹種である。その量は年間7203 x 10⁹ m³ に上る。樹皮は木材の10~15%に相当するので、スギ樹皮は少なくとも720 x 10³ m³ 生産されており、輸入のスギを加えるとその量は更に増えることになる。

木材加工あるいはパルプ用木材チップ製造の副産物として大量に排出されるスギ樹皮の利用形態は、これまで、加工時の燃焼廃棄か、あるいは林地残材としてそのままの廃棄であった。その後、樹皮を炭化したのち、豆炭や練炭などの固形燃料の原料に混合するなどエネルギー源として活用されたが、燃料の消費構造の変化のため、その消費は大きく後退し、現在では単なる燃料源としてではなく、重金属⁷⁾、TCE⁵⁾ の吸着剤など多様な機能を備えた高機能素材としての利用が強く望まれている。

柔軟な繊維質に富むスギ樹皮を原料とする炭素質素材が代替・新規の環境保全吸着剤として利用できれば、未利用資源の高度活用につながるもので有意義と考えられるが、そのためには、樹皮から得られる炭素質物質および活性炭の物理的な特性を検討し、その基本的な情報を得ることが重要であろう。

平成14年8月19日受付

* 秋田大学工学資源学部 環境物質工学科

〒010-0852 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

本研究では、Kurimoto ら⁵⁾の指摘により新規な吸着剤として注目されるスギ樹皮の熱分解物を調製し、窒素をプローブとして吸着を行い、吸着特性に及ぼす熱分解温度、時間の影響を調べた。また、IR 法によりスギ樹皮熱分解物の表面官能基の検討を行った。さらに、CO₂を用いて熱分解物を活性化し、CO₂賦活物の吸着特性を調べた。

2. 実験

2.1 試料

秋田産スギ樹皮(65~75年生)を10 x 10 x 5 mm 程度の大きさに裁断し樹皮試料とした。

2.2 熱分解

3.3~4.5 g の樹皮試料を20 x 13 x 102 mm のアルミナ製試料皿に入れ、内径31 mm パイレックス製ガラス管内に静置した。樹皮の熱分解は窒素気流中(500 ml(S.T.P.)min⁻¹), 大気圧下で行った。室温から473~673 K の所定温度に昇温し(昇温速度2~7 Kmin⁻¹), その温度にて3~12時間保ち、熱分解試料を得た。

2.3 賦活

2.2 で調製した熱分解試料をアルミナ製試料皿に入れ、内径27 mm 石英製ガラス管に静置した後、窒素気流中(500 ml(S.T.P.)min⁻¹) 17.5 Kmin⁻¹ の速度で1173 K に昇温し、その後CO₂気流中(475 ml(S.T.P.)min⁻¹), 同温度にて1 h 処理を行い賦活試料を得た。

2.4 分析

窒素吸着: 熱分解試料および賦活試料の窒素吸着は、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。

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、透化法あるいは拡散反射法により測定した。

3. 結果と考察

3.1 熱分解試料の収率

図1に熱分解試料の収率を示す。熱分解に伴う質量減少は500から550 K 付近において著しく、550から670 K の範囲においては緩やかである。質量減少の主な原因は樹皮からの水分と熱分解物の放出である。収率の温度変化の様子から、スギ樹皮においては少なくとも500 K 付近までに水分の放出が終わり、より高温において熱分解の寄与が現れる。すなわち、500から550 K 付近はヘミセルロースの熱分解およびセルロースの部分的な熱分解⁹⁾が、また、550から670 K の温度域はセルロースの熱分解およびリグニンの部分的な熱分解^{8,9)}が収率低下の原因と考えられる。また、3 h と12 h の熱処理物の収率を比較すると、670 K 付近の温度では3 h 程度の処理によりスギ樹皮の主要な熱分解はほぼ進行するが、470および570 K 付近の低い温度においては徐々に進むことが示される。セルロースを熱分解すると773 K 以上の温度で炭素の回折像が現れ、1173 K 以上で黒鉛構造が現れること⁹⁾から考えると、本研究の熱処理試料は炭化が完全に進行したのではなく炭素化の途中にあると見なすことができる。なお、本研究と同温度、同時間の条件でスギ樹皮を熱分解した Kurimoto らの結果⁵⁾に比べ本研究の値は6~9%ほど小さい。これらの違いは Kurimoto らは密閉され

た窒素雰囲気中でスギ樹皮を熱分解したのに対し、本研究は窒素気流中での熱分解であり、気相に放出された熱分解物が除去されやすいために現れたと考えられる。

3.2 熱分解試料の吸着特性

表1に熱分解試料E~Hの比表面積、外部表面積、細孔容積およびマイクロ孔容積を示す。図2に試料E, Fのt-プロットを示す。試料E, Fのように比表面積の小さな試料の吸着量を測定する場合には、吸着装置の死空間(dead space)に占めるヘリウム量と吸着ガス(N₂)量の違いが吸着量の測定値に影響する。すなわち、吸着温度におけるN₂ガスの不完全気体性に対する補正を行わなければ、吸着量が過大評価され、特に、高相対圧領域において顕著となることが知られている¹⁰⁾。図2のt-プロットはこの点に配慮し、dead spaceに占めるN₂ガス量の補正を行った後の吸着量を用いている。表1に示すように試料EおよびFの比表面積、細孔容積は小さく、これらの試料の細孔構造は未発達である。このように細孔を殆どもたない場合にはt-プロットが原点を通る直線上に載る¹¹⁾はずであるが、いずれの場合においても通常では見られないS字型のプロットを示した。すなわち、原点を通る直線の傾きから得られる全比表面積は0.2~0.7 m²g⁻¹であり、tの大きな部分の直線プロットから得られるいわゆる外部比表面積(0.8~1.4 m²g⁻¹)より小さいなど、不合理な解析結果であった。本研究においてt-プロットはカーボンブラックおよびde Boerの標準t-曲線を用いて解析したものであるが、573 Kの熱分解試料の表面がカーボンブラックに代表されるような典型的な炭素とは異なる性質を有する可能性も考えられ興味深い。3.1で述べたように、573 Kは樹皮の主要な構成成分のひとつであるヘミセルロースが熱分解する温度にあたる。しかし、他の主要成分であるセルロースやリグニンはこの温度では部分的にしか熱分解を受けないと予想される。この点に関しては、3.3において熱分解試料のIR分析を行い検討する。

より高い温度で熱分解された試料の細孔構造の発達は長時間

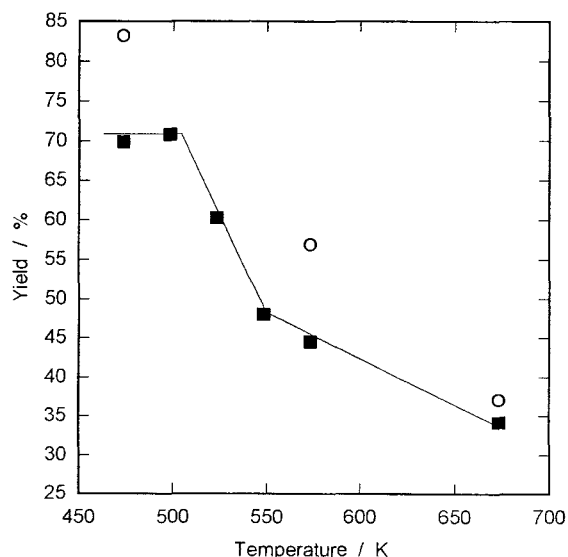


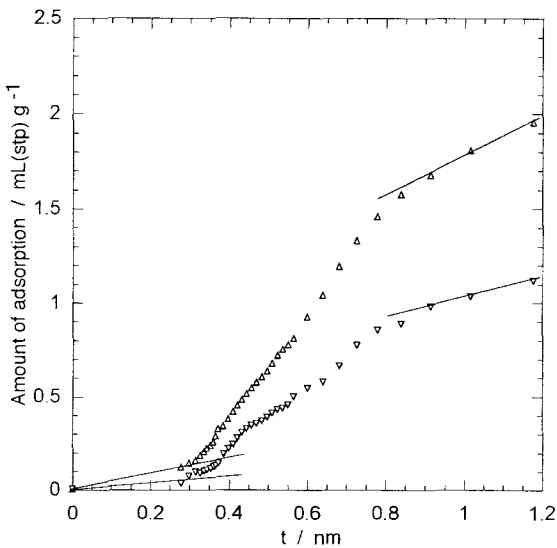
Figure 1 Effect of temperature on yield of pyrolyzed cedar bark

■ 12 h ○ 3 h

Table 1 Yield and characteristics of heat treated cedar (*Cryptomeria Japonica* D.Don) bark

Sample	Temp./K	Time/h	Gas	Yield ^{a)} /%	S _{BET} ^{b)} /m ² g ⁻¹	S _{EXT} ^{c)} /m ² g ⁻¹	V _p ^{d)} /ml g ⁻¹	V _{micro} ^{e)} /ml g ⁻¹
E	573	3	N ₂	57.0	2	(1)	0.012	0
F	573	12	N ₂	44.6	2	(1)	0.013	0
G	673	3	N ₂	37.2	22	3	0.022	0.01
H	673	12	N ₂	34.3	180	6	0.119	0.08
I	673	12	N ₂					
	1173	1	CO ₂	10.9	1289	10	0.556	0.53

a) weight of cedar bark basis, b) specific surface area by BET method, c) external surface area by *t*-plot method, d) total pore volume obtained from amount adsorbed extrapolated to $p/p_0=1$, e) micropore volume by D-R plot method

Figure 2 *t*-plots for sample E and sample F

▽ Sample E ▲ Sample F

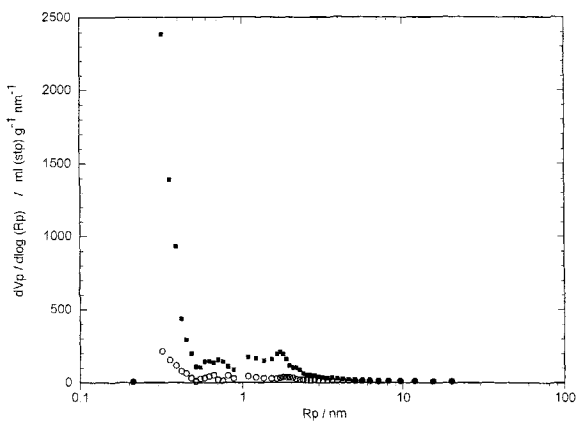


Figure 3 Pore size distribution of sample H and sample I

■ Sample I ○ Sample H

の熱分解物である試料 H に認められた。すなわち、熱分解時間 3 h の試料 G の比表面積は $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、細孔容積、マイクロ孔容積ともに大きくないが、12 h 熱分解した試料 H の比表面積は $180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と増大し、細孔容積、マイクロ孔容積ともに明らかに増大した。試料 G の *t*-プロットの大部分は概ね原点を通る直線上に位置したことから、この段階では細孔構造は未発達と推定される。これに対し、試料 H の *t*-プロットからマイクロ細孔とそれ以外の細孔の表面積の割合は 97:3 と解析され、マイクロ孔の形成を示す。図 3 に試料 H の細孔径分布を示す。マイクロ孔領域の解析には MP 法を、メソ孔およびマクロ孔領域には D-H 法²⁾を用いている。試料 H のマイクロ細孔分布を調べたところ、12 h の熱処理によって半径 0.34 nm 付近に中心をもつ半径 0.9 nm 付近までの幅広い分布のマイクロ孔が形成されたこと、メソ孔およびマクロ孔領域の細孔も形成されたが、マイクロ孔に比べてわずかであることが認められた。なお、後述のように、*t*-プロット法では半径 0.35 nm 以下の細孔について正しい解析ができない。この点を考慮すると、試料 H のマイクロ孔は半径 0.35 nm 以下の比較的小きな細孔からなると考えられる。これらの結果を樹皮構成成分の熱分解温度との関連で考察すると、673 K における長時間の熱処理によるセルロースとリグニンの熱分解と炭化は試料の比表面積の増大とマイクロ細孔の形成を誘発したといえる。

3.3 熱分解試料の IR スペクトル

図 4 に熱分解物の IR スペクトルをスギ樹皮と比較して示した。図から明らかなように、573 K の熱分解物は未処理樹皮の IR スペクトルに類似していた。すなわち、 $3680\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ の $\nu \text{ OH}$ (非会合)、 $3580\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ の $\nu \text{ OH}$ (分子内および分子間水素結合)、 $2964\text{-}2853 \text{ cm}^{-1}$ の $\nu \text{ CH}_x$ 、 1620 cm^{-1} の $\nu \text{ C=C}$ 、 1516 cm^{-1} の $\nu \text{ C=C}$ (置換ベンゼン)、 1450 、 1378 cm^{-1} の $\delta \text{ CH}_x$ 、 $1280\text{-}1030 \text{ cm}^{-1}$ 付近の $\nu \text{ C-O}$ (アルコール類、エステル類)、 $\nu \text{ C-O-C}$ (エーテル類) の吸収が樹皮および 573 K の熱分解物のスペクトルに認められた。573 K の熱処理試料の $\nu \text{ OH}$ (分子内および分子間水素結合)、 $\nu \text{ C-O}$ (アルコール類) および $\nu \text{ C-O-C}$ (エーテル類) の吸光度は未処理樹皮に比べ低下していた。673 K の熱分解物については吸収強度がさらに低下しているので、573 K に比べ相対的に熱分解が進行したとみなすことができるが、樹皮を構成する有機物由来の官能基がいずれの熱処理試料に残存していることは明かである。これらのことから、これらの温度の熱分解試料は炭素というよりは部分的には有機物としての表面性質を有していると推察される。また、このことが 573 K の熱分解試料の *t*-プロットが独特の S

字型になった原因と考えられる。

3.4 CO₂ 賦活試料の吸着特性

CO₂ 気流中で1173 K, 1 h にわたり試料 H を賦活した。表 1 に示すように、試料 I の BET 比表面積は熱分解物に比べて飛躍的に増大した。相対圧 p/p_0 を 1 へ補外した吸着量から求めた試料 I の全細孔容積 (0.56 mlg⁻¹) と D-R プロットから得られた細孔容積 (0.53 mlg⁻¹) とを比べると、大部分はマイクロ孔であることがわかる。また、 t -プロットから得られる外部表面積は 10 m²g⁻¹ であり、大部分はマイクロ孔表面から成っている。図 3 の細孔径分布は、CO₂ によって賦活した試料 I の細孔が半径 0.35 nm 以下の比較的小さなマイクロ孔からなることを示唆し

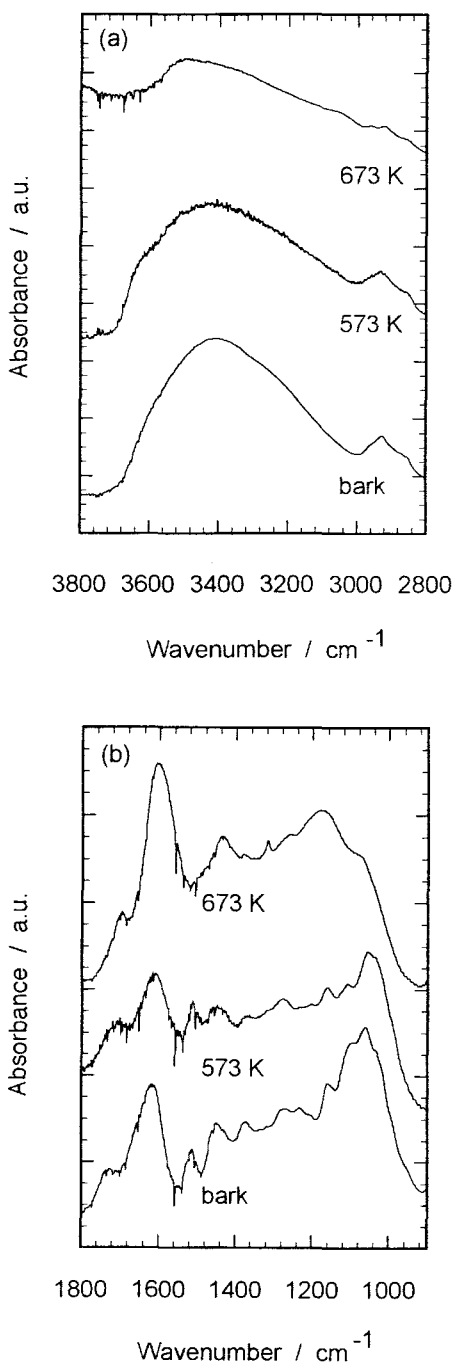


Figure 4 IR spectra of pyrolyzed cedar bark

ている。

3.5 熱分解試料と賦活試料の表面性質

試料 H および I の t -プロットを図 5 に示す。いずれの場合においても t -プロットは原点を通る直線の近くに位置している。 t -プロットから得られる試料 H, I の比表面積はそれぞれ 184, 1463 m²g⁻¹ であり、 S_{BET} 値より大きい。このような現象の原因として次の二つが考えられている。すなわち、(i) ミクロポアフィリングによって低 t 領域において吸着が促進される、(ii) マスター t 曲線に用いた物質の表面性質と試料のそれとが異なる、である。また、 t 値は窒素吸着層の平均厚さであり、1 層 (0.35 nm) 以下の領域の解析は出来ないで、ミクロポアフィリングによる多分子層吸着からのずれが低相対圧でおこるマイクロ孔の解析に t -プロットは厳密には適当ではないかもしれない。 α_s -プロットは t 値のかわりに相対圧 0.4 における吸着量に対する任意の相対圧における吸着量の比を用いるので、低相対圧に対応した小さい α_s 領域の解析が可能であるといわれている¹³⁾。試料 H および I の α_s -プロットを図 6 に示す。低 α_s 領域において上方への著しいずれが認められ、ミクロポアフィリングによる吸着促進が生じたことがわかる。低 α_s 領域のずれが解消され α_s -プロットが原点を通る直線に一致する場合、その直線の傾きから全比表面積を求めることが出来る¹⁴⁾。試料 H および I の α_s -プロットは、低 α_s 領域のずれが解消された α_s -プロットの領域においても原点を通る直線に一致していない。このことは、試料 H および I 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異なることを示唆している。

図 4 に示したように、673 K の熱分解物の IR スペクトルは ν_{C-C} の吸収 (1600 cm⁻¹) が増大し炭化の進行を示しているが、 ν_{OH} (分子内および分子間水素結合)、 ν_{CHx} , δ_{CHx} , ν_{C-O} (アルコール類、エステル類)、 ν_{C-O-C} (エーテル類) の吸収も弱いながら認められる。573 K の熱分解物に比べ、673 K の熱分解物の IR スペクトルは官能基の存在に起因する各結合の吸収が弱く、その濃度が低下している。これらのことは、673 K の試料の熱分解が相対的に進行している

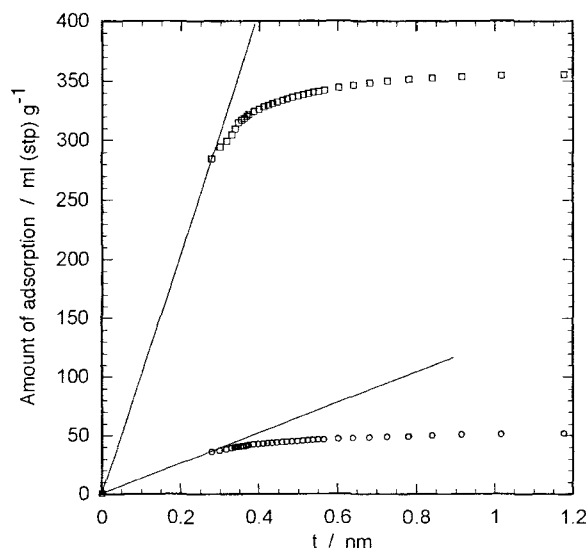


Figure 5 t -plots of sample H and sample I

□ Sample I ○ Sample H

ことを意味しているが、炭化は十分に進行しておらず、673 Kで12 h熱分解した試料 Hには樹皮成分に起因する官能基が残存し、その影響が熱分解物の表面性質に反映されたと考えられる。Kurimotoらは573~1173 Kで処理したスギ樹皮の熱分解物は活性炭より比表面積が小さいにも関わらず、TCEに対して高い吸着能を示すことを報告した⁹⁾。スギ樹皮熱分解物の高吸着性はその表面の特異性に関連するとも考えられ、表面性質のより詳細な検討が望まれる。

試料 HをCO₂によって1173 Kで賦活した試料 Iについて、拡散反射法により測定したFT-IRスペクトルを図7に示す。吸光度が小さく、全体的にノイズの多いスペクトルであったが、波形分離を行ったところ、1634 cm⁻¹のν_{C=C}に加えて、1538 cm⁻¹のν_{C=C} (置換ベンゼン) 1450-1373 cm⁻¹のδ_{CH₂}, 1292-1030 cm⁻¹付近のν_{C-O}, ν_{C-O-C}に相当する吸収がわずかに認められた。この

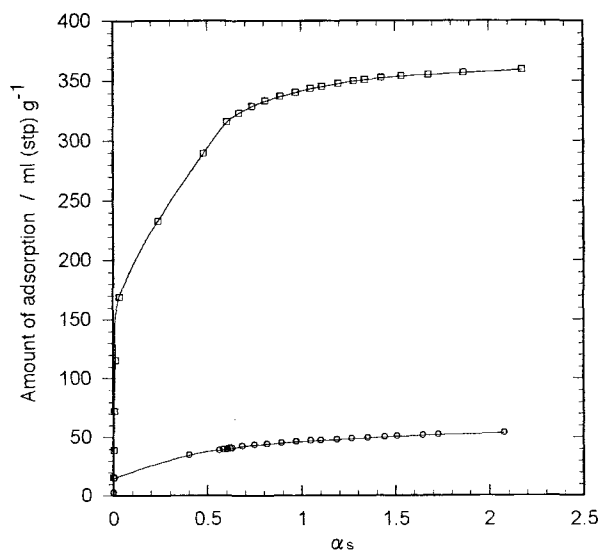


Figure 6 α_s -plots of sample H and sample I

□ Sample I ○ Sample H

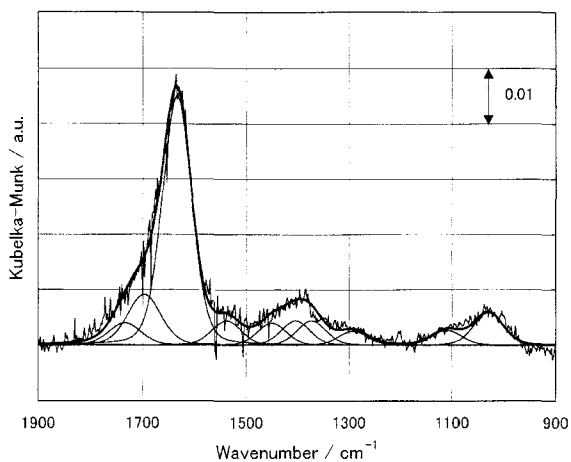


Figure 7 Diffuse reflectance FT-IR spectra of carbonaceous material from cedar bark activated at 1173 K in a stream of CO₂ for 1h

ことは、CO₂賦活したスギ樹皮炭に含酸素官能基が存在することを示している。また、1073-1273 Kの温度範囲において窒素気流中でスギ樹皮を熱処理して得られた炭化物の窒素吸着量を測定したところ、t-プロットは原点を通る直線上に位置していた。これをIRスペクトルの結果と併せて考えると、1073-1273 Kのスギ樹皮炭化物はカーボンブラック類似の表面性質を示すのに対して、本研究の1173 Kの賦活試料はこれらとは異なる性質の表面であることを示唆している。例えば、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、これについては表面官能基の更なる分析を含め今後の詳細な検討が望まれる。

4. 結論

スギ樹皮を窒素気流中で473~673 Kの範囲で3~12 h処理し熱分解試料を調製し、窒素をプローブとして吸着を行ったところ次の特徴が明らかになった。573 K程度の低温熱分解試料は比表面積、細孔容積ともに小さく、細孔構造は未発達であった。673 Kの熱分解試料の比表面積と細孔容積は処理時間につれて増大したが、これは主にマイクロ孔が形成されたことによる。また、t-プロット、 α_s -プロットの解析および試料のFT-IR分析の結果から、スギ樹皮の低温熱分解試料は典型的な炭素質とは異なり、樹皮由来の有機物(官能基)が残存し、これが表面性質に影響すると考察された。

673 Kの熱分解試料を1173 KのCO₂気流中で処理して得られた賦活試料の比表面積、細孔容積は熱分解試料に比べて著しく増大した。CO₂による賦活は半径0.35 nmより小さなマイクロ孔を選択的に形成した。また、t-プロット、 α_s -プロットおよびIRスペクトルの解析から、CO₂賦活試料は通常のカーボンブラックとは異なる性質の表面を有すると推定された。

引用文献

- 1) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫, “新版活性炭”, 講談社サイエンティフィック, 1992, pp.133-272; 炭素材料学会編, “活性炭-基礎と応用” 講談社サイエンティフィック, 1981, pp.159-320.
- 2) Lu, G.Q., “Preparation and Evaluation of Adsorbents from Waste Carbonaceous Materials for SO_x and NO_x Removal”, *Environmental Progress*, **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) Edgehill, R.U., Lu, G.Q., “Adsorption Characteristics of Carbonized Bark for Phenol and Pentachlorophenol”, *J.Chem.Technol. Biotechnol.*, **71**, 27 (1998).
- 5) Kurimoto, Y., Doi, S., Aoyama, M., “Removal of Trichloroethylene from Aqueous Solution by Pyrolyzed Japanese Cedar Bark”, *J.Wood Sci.*, **47**, 76 (2001).
- 6) Kurimoto, Y., Novicio, L.P., Doi, S., Aoyama, M., “Improved Adsorption Potential of SUGI (*Cryptomeria japonica* D. Don) Bark Carbonized after Steam-Treatment”, *Materials Sci. Res. Int.*, **6**, 63 (2000).
- 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) 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.
 - 9) Tang, M.M., Bacon, R., “Carbonization of Cellulose Fibers-I Low Temperature Pyrolysis”, *Carbon*, **2**, 211 (1964).
 - 10) Loebenstein, W.V., Deitz, V.R., *J. Chem. Phys.*, **15**, 687 (1947); ヤング, クロウエル著, 高石, 古山訳, “ガスの物理吸着”, 産業図書, 1967, pp.268-270.
 - 11) de Boer, J.H., Linsen, B.G., van der Plas, Th., Zondervan, G.J., “Pore System in Catalysts. VII. Description of the Pore Dimensions of Carbon Blacks by the t Method”, *J. Catal.*, **4**, 649 (1965).
 - 12) 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).
 - 13) Gregg, S.T., Sing, S.W., “Adsorption, Surface Area and Porosity”, 2nd ed., Academic Press (1982).
 - 14) 日本化学会編, “第4版 実験化学講座13 表面・界面”, 丸善, 1993, pp.121-124.