

酸素量の異なる活性炭への水, エタノール およびベンゼンの吸着

山 辺 潔, 高 橋 浩

東京大学生産技術研究所 〒106 東京都港区六本木 7-22-1

(1981年1月17日受理)

Absorption of water, ethanol and benzene on activated carbons

Kiyoshi Yamabe and Hiroshi Takahashi

The Institute of Industrial Science, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106

(Received January 17, 1981)

The Pittsburgh activated carbons (Calgon Co.) were outgassed at 1,000°C for 2 hours and then reduced with H_2 at 1,000°C or oxidized with O_2 at 100 and 300°C to prepare three activated carbons with different surface oxygen content. The prepared activated carbons have almost the same specific surface areas, pore volumes and pore size distributions.

On these activated carbons, adsorption isotherms of water, ethanol and benzene were obtained. The effect of oxygen present on the surface of the activated carbons upon the adsorbability of these molecules was discussed. The amount of both water and ethanol adsorbed increased with increasing surface oxygen content of the activated carbon. On the other hand, that of benzene was unchanged.

It is thought that the increases of the adsorbability of water and ethanol with increasing surface oxygen content are due to the interactions between the surface oxygen sites and the polar groups of these molecules. The reason for the constant adsorbability of benzene on these carbons may be that the adsorption of the benzene molecule takes place, it is thought mainly on hexagonal planes of the activated carbon crystallites, and that benzene is a non-polar molecule and so may not interact with surface oxygen sites.

1. 緒 言

活性炭は、一般に、吸着剤として広く利用されている。特に、水の高濃度処理には欠かすことはできない工業材料である。活性炭の特性が、細孔構造に大きく依存する^{1,2)}ことは周知の事実であるが、細孔構造がほぼ同一視できる活性炭においては、活性炭の特性は表面化学構造によって支配されると言っても過言ではない。しかしながら、活性炭の表面化学構造に関する研究は、まだ少ない^{3,4)}。

活性炭表面は、理想的には疎水性を示す。しかしながら、その表面が理想的な状態で存在することはまれ

で、通常、表面の活性炭素原子が他の化学種と結合して、表面化合物を形成している。表面化合物を形成する化学種は多々ある⁵⁾が、その中で特に酸素は、活性炭の製造過程で表面の活性炭素原子といち早く結合し、表面酸素化合物を生成する⁵⁾。一度結合した酸素は安定で、加熱処理により分解し、表面化合物の形態により CO_2 , CO および H_2O として脱離する⁶⁾が、900~1,200°C 程度の高濃度処理を行なわないと完全には除去されない⁷⁾⁻⁹⁾。

このようにして形成される表面酸素化合物は、通例、極性サイトとして存在し¹⁰⁾、吸着、ぬれなどの界面現象⁵⁾や、表面改質の反応サイト¹¹⁾として重要な役割を果

たす。また、これらの化合物サイトは、炭素表面としてではなく、含酸素表面としてふるまうことは言うまでもない。

表面酸素化合物を形成する活性炭素原子は、通常の炭素では、炭素結晶子のエッジ面に多く存在する¹²⁾。したがって、活性炭のような結晶子の発達小さく、かつ、層面の乱れや欠陥を多く有するいわゆる微晶質炭素においては、活性炭素原子の割合はかなり大きくなることが予想される。したがって、活性炭の表面酸素化合物は、かなり多量に形成されることが示唆され、これに伴い表面特性はかなり変化することが予想される。すなわち、活性炭表面を特性化するものは、基本的には表面酸素量とその結合形態であると言っても過言ではない。

本研究では、市販の活性炭を、水素ガスあるいは酸素ガスを用いて還元あるいは酸化処理し、表面酸素量の異なる活性炭試料を調製し、これらに水、エタノールおよびベンゼンを気相で吸着させ、活性炭の表面酸素の吸着特性への影響について検討した。

2. 実験

2.1 試料

Calgon 社製 Pittsburgh 活性炭を原試料として用い、これを 1,000°C で 2 時間排気処理したのち、以下に述べるような方法により還元あるいは酸化処理した。還元処理試料は、1,000°C で圧力 400 torr の水素ガスを導入し、1 時間反応させ、そのまま自然放冷して調製した。(試料 A) 酸化処理試料は、100 および 300°C で圧力 160 torr の酸素ガスにより 1 時間酸化処理した。(試料 B および C) 得られた各処理試料は、室温で大気中に取り出し測定に供した。

2.2 比表面積、細孔容積および細孔分布の測定

液体窒素温度における窒素ガスの吸着-脱着等温線を求め、BET 法により比表面積を、Cranston-Inkley 法により細孔直径 10~300 Å 間の細孔容積および細孔分布を求めた。

2.3 加熱排気処理による各試料の重量減少率の測定

各試料を 120°C、 10^{-5} torr で 18 時間前処理したのち、4°C/min の昇温速度で 1,000°C まで加熱排気処理し、前処理時の重量を基準に、加熱排気処理による各試料の重量減少率を求めた。

2.4 水、エタノールおよびベンゼンの吸着等温線

各試料を 120°C、 10^{-5} torr で 18 時間前処理後、水については 25°C、またエタノールおよびベンゼンについては 0°C で、重量法により吸着-脱着等温線を求めた。ただし、ベンゼンについては脱着等温線は求めていない。

3. 結果と考察

3.1 比表面積、細孔容積および細孔分布

Table 1 に各試料の比表面積および細孔容積を、また Fig. 1 に細孔分布を示す。試料 A の細孔容積が多少大きいほかは、各試料とも、三者に顕著な差は見られず、細孔構造はあまり変化していない。

Table 1 Specific surface areas and pore volumes of the samples.

Samples	Specific surface area* m ² /g	Pore volume** ml/g
A	1,006	0.318
B	981	0.267
C	992	0.273

* : N₂, BET method.

** : Cranston-Inkley method, from 10 to 300 Å pore diameter.

Sample A : Reduced with 400 torr of H₂ at 1,000°C for 1 hour.

Sample B : Oxidized with 160 torr of O₂ at 100°C for 1 hour.

Sample C : Oxidized with 160 torr of O₂ at 300°C for 1 hour.

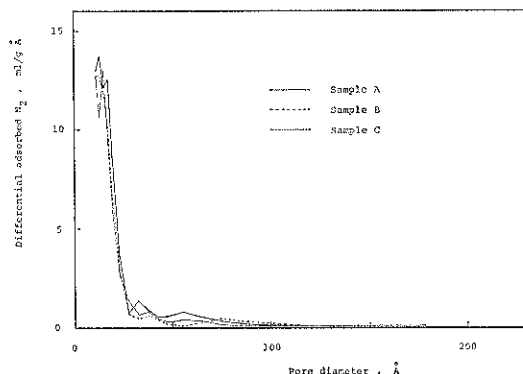


Fig. 1 Pore size distributions of activated carbons.

3.2 加熱排気処理による重量減少率

Table 2 に各試料を 4°C/min の昇温速度で、1,000°C まで加熱排気処理したときの重量減少率を示す。重量減少率は、試料 A が最小である。

ここで用いた試料は、全て前もって 1,000°C で 2 時間排気処理してあることから、原試料中に残存する未炭化有機物質の分解ガス化に起因する重量減少は微量で、その値のほとんどは、表面酸素化合物の脱離に起因するものと考えられる。前報¹³⁾でも明らかに、重量減少率は、活性炭表面の酸素量と密接に関連があり、重量減少率が大きいほど活性炭の表面酸素量は多い。すなわ

Table 2 Weight decreases of the samples up to 1,000°C at a heating rate of 4°C/min. in vacuum. Based on the weight at 120°C in vacuum.

Samples	Weight decreases wt %
A	0.52
B	0.99
C	1.37

ち、本実験に供した各試料の表面酸素量は、試料Aが最小で、試料Cが最大である。

3.3 吸着等温線

3.3.1 水の吸着等温線

Fig. 2 および **Fig. 3** に各試料の25°Cにおける水の吸着-脱着等温線を示す。吸着量は、A, B, Cの順に増加している。

McDermot と Arnell¹⁴⁾ は、石炭系の charcoal を原料にして、これを1,000°Cで水素ガスを用いて還元処理して酸素を除去した試料と原料試料について水の吸着測定を行ない、その結果、酸素を除去した試料が原料試料に比較して水を吸着しにくいことを見出した。本実験結果においても、彼らの指摘と同様に、水素還元処理試料である試料Aの水の吸着量が最小である。そして、加熱重量減少率の増加、すなわち、試料の表面酸素量の増加に

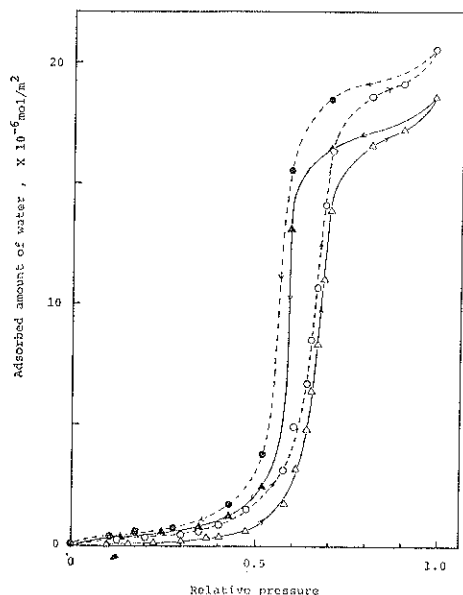


Fig. 2 Adsorption isotherms of water on activated carbons at 25°C. Black symbols indicate desorption.
△: Sample A, ○: Sample C.

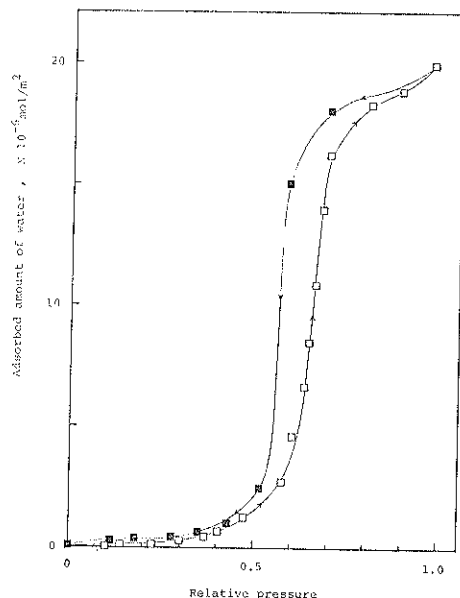


Fig. 3 Adsorption isotherm of water on activated carbon at 25°C. Black symbols indicate desorption.

□: Sample B.

伴って吸着量は増加した。これは、水分子が活性炭表面の酸素化合物サイトと相互作用を示すためである。

活性炭は、本質的に疎水性表面を有することから水中の有機物質の除去に汎用されている。活性炭表面が、本質的に疎水性であることの説明として、水の特異的吸着をあげることができる¹⁵⁾。Fig. 2 および 3 に示すように、この特異的吸着は、酸化処理によって活性炭の表面酸素量が増加しても、顕著な変化は示さない。しかしながら、Coughlin ら¹⁶⁾が述べたように、フェノールおよびニトロベンゼンの水溶液系での吸着量は、炭素表面の酸素化合物の増加に伴って減少する。また、荻野らは、表面改質して得られた数種の活性炭について、水溶液系での脂肪酸の吸着¹⁷⁾やアルコールの吸着¹⁸⁾を行ない、その結果、表面酸素化合物量の増加に伴って吸着量が減少したと報告している。このように、活性炭の表面特性を検討する上で、表面酸素化合物の存在は無視できない。

3.3.2 エタノールの吸着等温線

Fig. 4 および **Fig. 5** に各試料の0°Cにおけるエタノールの吸着-脱着等温線を示す。水の吸着同様、エタノールの吸着においても、試料の酸素量の増加とともに吸着量は増加し、顕著なヒステリシスを示すようになる。また、等温線の形は、水のそれと著しく異なり、低相対圧下ですでに大きな吸着量を示す。

荻野ら¹⁸⁾は、活性炭による水中に溶存した直鎖飽和アルコールの吸着を行ない、水に対する溶解度の高い低級

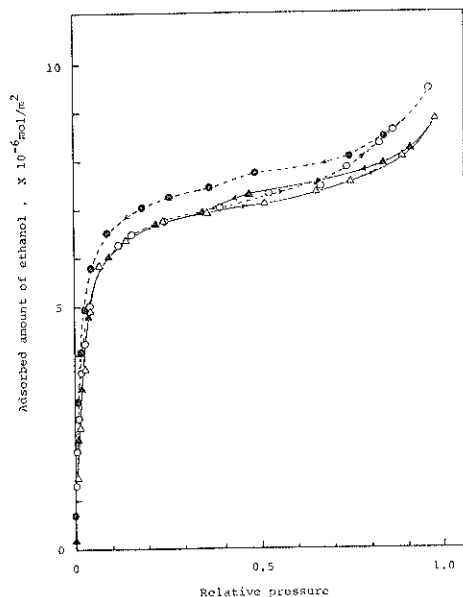


Fig. 4 Adsorption isotherms of ethanol on activated carbons at 0°C. Black symbols indicate desorption.

△: Sample A, ○: Sample C

アルコールの吸着性が小さいことを明らかにした。そして、水中に溶存したアルコールの吸着は、活性炭の疎水性表面とアルコールの疎水基との相互作用によるものであると述べている。

本実験のエタノール吸着において、低相対圧下でも大きい吸着量を示す理由は、彼らの指摘と同様に、活性炭の疎水性表面とエタノールの疎水基が相互作用を示すためと考えられる。そして、活性炭の表面酸素量の増加に伴うエタノール吸着量の増分は、水吸着の場合と同様、活性炭表面の酸素化合物サイトとエタノールの極性基との相互作用によるものであろう。

3.3.3 ベンゼンの吸着等温線

Fig. 6 に各試料の 0°C におけるベンゼンの吸着等温線を示す。ベンゼンの吸着では、各試料とも吸着量はほぼ同等である。また、エタノールの等温線に比較して極低相対圧下での吸着量の立ち上がりが顕著である。

Giusti ら¹⁰⁾は、活性炭を用いて水中の有機物質の吸着を行ない、その結果、芳香環を有する物質の活性炭への吸着性は、その末端に極性基を有する物質では減少するが、総体として、他の有機物質に比較して著しく大きいことを見出した。この事実は、芳香環を有する物質が活性炭表面と特に親和性が強いことを示している。極低相対圧下での吸着量の立ち上がりは、活性炭表面とベンゼン分子との強い親和性に起因するものと考えられる。

活性炭を構成する炭素原子が、擬黒鉛構造を形成する

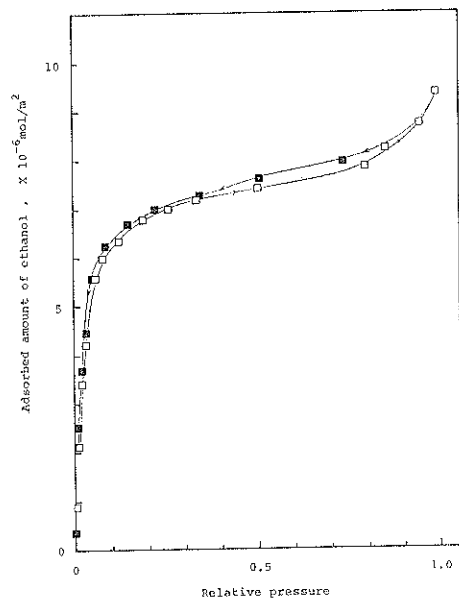


Fig. 5 Adsorption isotherm of ethanol on activated carbon at 0°C. Black symbols indicate desorption.

□: Sample B.

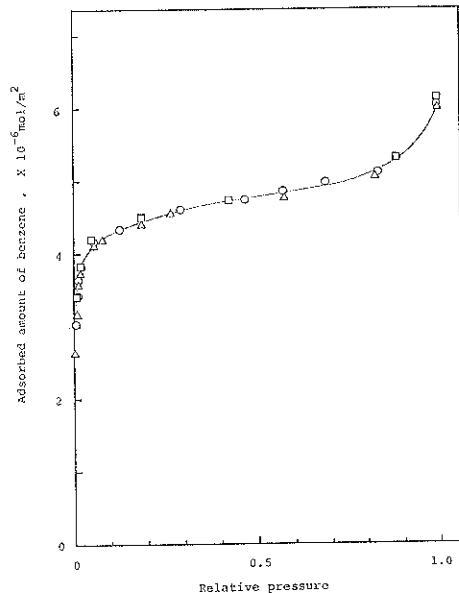


Fig. 6 Adsorption isotherms of benzene on activated carbons at 0°C.

△: Sample A, □: Sample B, ○: Sample C.

と仮定すれば、酸化処理によって生成した表面酸素化合物は、擬黒鉛構造結晶子のエッジ面に選択的に形成されると考えられる。ベンゼン吸着において、活性炭の表面

酸素化合物サイトの多少がベンゼン吸着量にほとんど影響を及ぼさないこと、また、活性炭を構成する結晶子の網平面がベンゼンの分子構造と類似していることなどを考慮すれば、ベンゼンの吸着サイトが、主に、活性炭を構成する擬黒鉛構造結晶子の網平面であることが示唆される。また、活性炭に対するベンゼン分子の強い吸着性は、活性炭結晶子網平面とベンゼン分子との π 電子同士の相互作用に起因するものと考えられる。

3.3.4 ベンゼンおよびエタノール吸着より求めた比表面積の比較

Table 3 にベンゼンおよびエタノールの吸着等温線より、ベンゼンおよびエタノールの占有面積を41および22Å²と仮定²⁰⁾して、BET法によって求めた比表面積を示す。参考のため、窒素ガス吸着によって求めた比表面積も併記した。

Table 3 BET surface areas of the samples calculated from N₂, benzene and ethanol adsorptions.

Samples	Surface areas m ² /g		
	by N ₂	by benzene	by ethanol
A	1,006	976	920
B	981	991	954
C	992	990	1,029

Postulated that the cross-sectional areas of benzene and ethanol adsorbed on carbon are 41 and 22 Å², respectively.

ベンゼン吸着より求めた比表面積は、窒素ガス吸着より求めたそれと同様に、各試料ともほぼ同等の値を示している。一方、エタノール吸着より求めた値は、試料の加熱重量減少率の増加、すなわち表面酸素量の増加に伴って増加する傾向にある。

Kraus²¹⁾は、各種のカーボンブラックの水およびメタノールに対する浸漬熱を測定し、カーボンブラック試料中の酸素原子数の増加に伴って、水およびメタノールへの浸漬熱は共に増加することを明らかにした。これは、カーボンブラックの含酸素表面化合物と水あるいはメタノールが相互作用を示すためである。本実験に用いたエタノール分子は、メタノール分子に比較して極性は低いが、メタノール分子と同様に、表面酸素化合物サイトとエタノール分子の極性基とが相互作用を示すことが予想される。活性炭試料の表面酸素量の増加に伴ってエタノール吸着によって求めた比表面積の値が増加するのは、エタノール分子の極性基が活性炭の表面酸素化合物サイトと相互作用をもつためであろう。

ベンゼン吸着より求めた比表面積の値が、各試料ともほぼ同等の値を示すのは、すでに述べたように、ベンゼン分子の吸着サイトが、主に、活性炭結晶子の網平面であると予想されること、また、ベンゼン分子が窒素ガスと同様に無極性であることによると推察される。

本研究は、一部、科学研究費補助金による。付記して謝意を表する。

文 献

- 1) J. R. Dacey and D. G. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 740 (1954).
- 2) J. W. Hassler, in *Purification with ACTIVATED CARBON*, Chemical Publishing Co., Inc., New York (1974) p. 219.
- 3) V. L. Snoeyink and W. J. Weber, Jr., *Environ. Sci. Technol.*, **1**, 228 (1967).
- 4) R. W. Coughlin and F. S. Ezra, *Environ. Sci. Technol.*, **2**, 291 (1968).
- 5) B. R. Puri, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 6, (Edited by P. L. Walker, Jr.), Marcel Dekker, New York (1970) p. 191.
- 6) G. Tremblay, F. J. Vastola and P. L. Walker, Jr., *Carbon*, **16**, 35 (1978).
- 7) B. R. Puri and R. C. Bansal, *Carbon*, **1**, 451, 457 (1964).
- 8) R. Phillips, F. J. Vastola and P. L. Walker, Jr., *Carbon*, **8**, 197 (1970).
- 9) R. C. Bansal, F. J. Vastola and P. L. Walker, Jr., *Carbon*, **8**, 443 (1970).
- 10) H. P. Boehm, in *Advances in Catalysis*, Vol. 16, (Edited by D. D. Eley), Academic Press, New York (1966) p. 179.
- 11) 角田光雄, 小石真純, 「粉体の表面化学」日刊工業新聞社 (1975) p. 168.
- 12) G. R. Hennig, *Proc. Conf. Carbon*, 5th, Penn State, Vol. 1, Pergamon Press, New York (1961) p. 143.
- 13) 山辺潔, 高橋浩, *炭素*, **1980**, (No. 102) 106.
- 14) H. L. McDermot and J. C. Arnell, *J. Phys. Chem.*, **58**, 492 (1954).
- 15) 糸賀清, 「炭素材料入門」炭素材料学会 (1972) p. 163.
- 16) R. W. Coughlin, F. S. Ezra and R. N. Tan, *J. Colloid and Interface Sci.*, **28**, 386 (1968).
- 17) 萩野圭三, 栗飯原和彦, 大塚正和, 高橋浩, *油化学*, **28**, 611 (1979).
- 18) 萩野圭三, 大塚正和, 高橋浩, *油化学*, **29**, 118 (1980).
- 19) D. M. Giusti, R. A. Conway and C. T. Lawson, *J. W. P. C. F.*, **46**, 947 (1974).
- 20) A. L. McClellan and H. F. Harnsberger, *J. Colloid and Interface Sci.*, **23**, 577 (1967).
- 21) G. Kraus, *J. Phys. Chem.*, **59**, 343 (1955).