

強熱残分0%と仮定したりんご剪定枝およびスギ活性炭の 細孔物性比較

Comparison with pore properties of activated carbon from apple pruned branches and sugi assuming ignition residue 0%

中村 遼*・廣瀬 孝*, **

Ryo NAKAMURA*・Takashi HIROSE* **

要 旨

強熱残分を0%と仮定して換算したりんご剪定枝およびスギ活性炭の細孔物性を比較した。その結果、換算後の細孔物性は同程度の収率において比表面積、マイクロ孔容積はりんご剪定枝の方が高く、メソ孔容積はスギの方が高い値を示した。一方細孔分布を比較すると、マイクロ孔分布はいずれもピークの高さに大きな違いはなかったのに対して、微分メソ孔分布はスギの方がピーク位置は高かった。

キーワード：りんご剪定枝、スギ、活性炭、強熱残分、細孔物性

緒言

廣瀬らは、賦活時間の異なるりんご剪定枝活性炭を作製、賦活時間と細孔物性の関係を比較検討した¹⁾。その結果、賦活時間が長くなるに従い、賦活化収率、直径およびかさ密度は小さくなり、強熱残分は大きくなる傾向を示した。また、比表面積、マイクロ孔容積、メソ孔容積は大きくなる傾向を示した。さらに、賦活化収率の異なるスギ活性炭を作製、賦活化収率と細孔物性の比較も行った²⁾。その結果、りんご剪定枝活性炭と同様の傾向を示した。

一方、上記活性炭の用途は電気二重キャパシタを想定している。細孔物性のキャパシタ性能への影響を調査するために、これらの活性炭の収率等を同じにして比較する必要があるが、りんご剪定枝活性炭の強熱残分は13～16%¹⁾、スギ活性炭では2～5%程度含まれており²⁾、強熱残分の違いにより比較しづらい。

そこで本研究では、強熱残分を0%と仮定して換算したりんご剪定枝およびスギ活性炭の細孔物性を比較した。

実験方法

2.1 強熱残分の評価

試料として、目標賦活化収率12.5%、14.0%、14.5%、15.5%、17.0%のりんご剪定枝活性炭5種類および8.0%、10.0%、12.0%、14.0%、16.0%のスギ活性炭5種類の計10種類を用いた。

強熱残分： Y_{Ash} (%) は、酸洗浄後のペレット状りんご剪定枝活性炭1gを磁性皿に入れ、JIS K 1474³⁾に準じて135℃、2時間加熱後の質量： W_m (g) および加熱炉（ADVANTEC社製、FUL230FA）で815℃、2時間加熱後の質量： W_a (g) から以下の(1)式より算出した。なお、3試料の平均より算出した。

$$Y_{Ash} = W_a / W_m \times 100 \quad (1)$$

2.2 細孔物性の評価

比表面積、細孔容積および分布は、比表面積/細孔分布測定装置（日本ベル社製、BELSORP-max）を用いて250℃、5時間脱気後に-196℃での窒素吸脱着等温線を測定し、BET法により比表面積、MP法によりマイクロ孔容積およびマイクロ孔分布、BJH法によ

* 弘前大学農学生命科学研究科農学生命科学専攻

* Department of Agriculture, Graduate School of Agriculture, Hirosaki University

** 弘前大学教育学部技術教育講座

** Department of Technology Education, Faculty of Education, Hirosaki University

りメソ孔容積および微分メソ孔分布を算出した。

2.3 賦活化収率および細孔物性の換算

換算後の賦活化収率： Y_{Ca}' (%) は換算前の収率： Y_{Ca} (%), および活性炭の強熱残分： Y_{Ash} (%) から、以下の (2) 式より算出した。

$$Y_{Ca}' = Y_{Ca} \times ((100 - Y_{Ash}) / 100) \quad (2)$$

換算後の細孔物性： P' は換算前の物性値： P , および活性炭の強熱残分： Y_{Ash} (%) から、以下の (3) 式より算出した。

$$P' = P \times (1 + (Y_{Ash} / 100)) \quad (3)$$

結果および考察

表1に各活性炭の収率と強熱残分を示した^{1), 2)}。賦活後の収率はりんご剪定枝, スギのいずれも目標に近い値となった。強熱残分はりんご剪定枝活性炭とスギ活性炭では値が大きく異なることが分かった。また、強熱残分を0%として換算した収率は、りんご剪定枝活性炭が2~3%程度, 0.4~0.5%程度減少した。

表2に各活性炭の細孔物性を示した^{1), 2)}。賦活化収率が大きくなるのに伴い、比表面積, ミクロ孔容積, メソ孔容積は小さくなる傾向を示した。

表1 各活性炭の基本物性^{1), 2)}

活性炭名	目標収率 (%)	賦活化収率 (%)	強熱残分 (%)	換算収率 (%)
りんご剪定枝	12.5	12.2	15.2	10.3
	14.0	13.6	14.2	11.7
	14.5	14.5	11.9	12.8
	15.5	15.7	13.4	13.6
	17.0	16.8	12.3	14.7
スギ	8.0	8.3	4.9	7.9
	10.0	10.8	3.9	10.4
	14.0	13.8	3.2	13.4
	16.0	16.6	2.8	16.1

表2 各活性炭の細孔物性^{1), 2)}

活性炭名	換算収率 (%)	比表面積 (m ² /g)	ミクロ孔容積 (cm ³ /g)	メソ孔容積 (cm ³ /g)
りんご剪定枝	10.3	1098.6	0.460	0.193
	11.7	1050.1	0.438	0.194
	12.8	957.3	0.406	0.138
	13.6	922.1	0.393	0.150
	14.7	865.9	0.369	0.143
スギ	7.9	1316.8	0.554	0.346
	10.4	1114.0	0.489	0.232
	11.7	979.3	0.439	0.186
	13.4	900.9	0.408	0.152
	16.1	748.9	0.336	0.092

図1~3に換算後の収率と比表面積, ミクロ孔容積, メソ孔容積の関係を示した。換算前と同様, 賦活化収率が大きくなるのに伴い, 比表面積, ミクロ孔容積, メソ孔容積は小さくなる傾向を示した。また, りんご剪定枝活性炭の換算後メソ孔容積のみ決定係数が低い値を示したのに対し, 換算後比表面積, 換算後ミクロ孔容積はいずれも決定係数が0.9以上を示した。

表2, 図1~3より換算前後で細孔物性を比較すると, 換算前は同程度の収率においてスギ活性炭の方が高い値を示していたが, 換算後の比表面積, ミクロ孔容積はりんご剪定枝の方が高い値を示した。これはりんご剪定枝活性炭の強熱残分の値がスギ活性炭より大きく, それが減少したためと考えられる。一方, メソ孔容積はスギ活性炭の方が高い値を示すことが確認された。

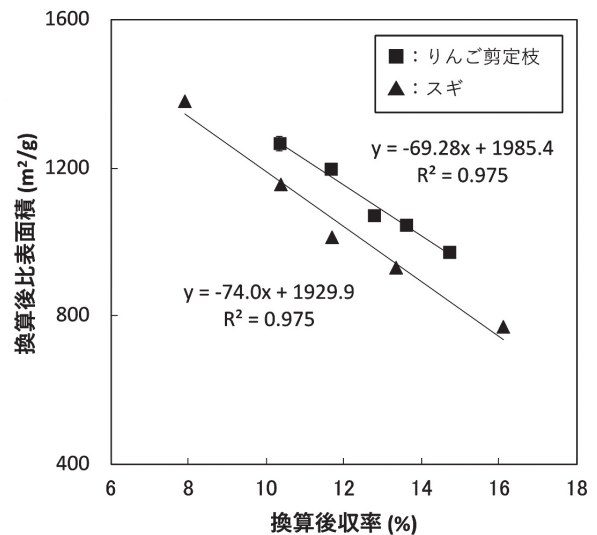


図1 換算後の収率と比表面積

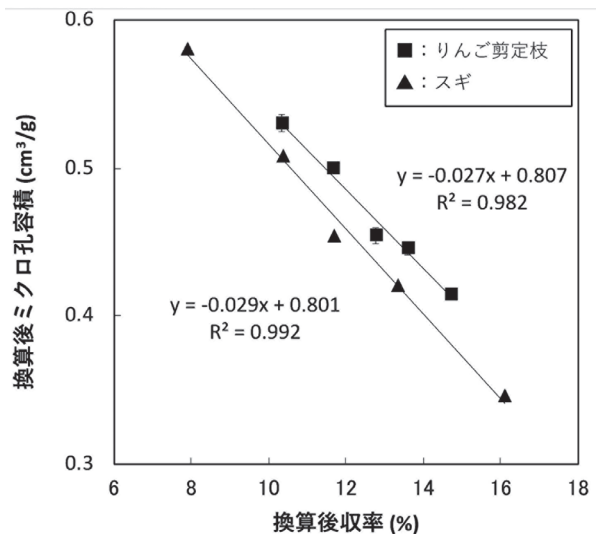


図2 換算後の収率とミクロ孔容積

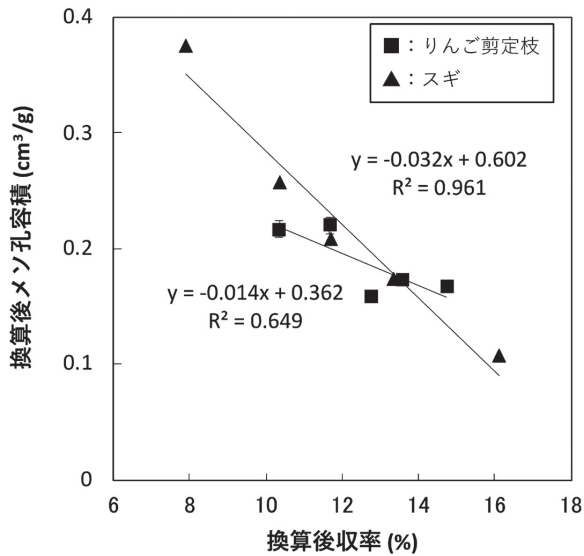


図3 換算後の収率とメソ孔容積

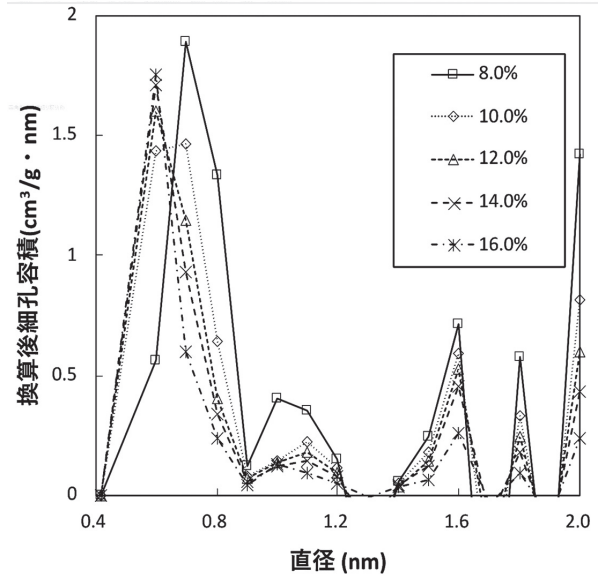


図5 スギ活性炭の換算後マイクロ孔分布

図4にりんご剪定枝活性炭の換算後マイクロ孔分布、図5にスギ活性炭の換算後マイクロ孔分布を示した。りんご剪定枝活性炭の目標賦活化収率12.5%、14.0%、スギ活性炭の8.0%、10.0%は0.7nm 付近にピークがあり、それ以外の活性炭は0.6nm 付近にピークがあった。同程度の収率の活性炭を比較すると、換算後マイクロ孔分布はりんご剪定枝活性炭とスギ活性炭のいずれもピークの高さに大きな違いはなかった。

最も高かった。また、スギ活性炭は4.3nm 付近の値が高くなる傾向を示したのに対し、りんご剪定枝活性炭は逆に低くなる傾向を示した。一方同程度の収率の活性炭を比較すると、微分メソ孔分布は、スギ活性炭の方が高い値を示すことが確認された。

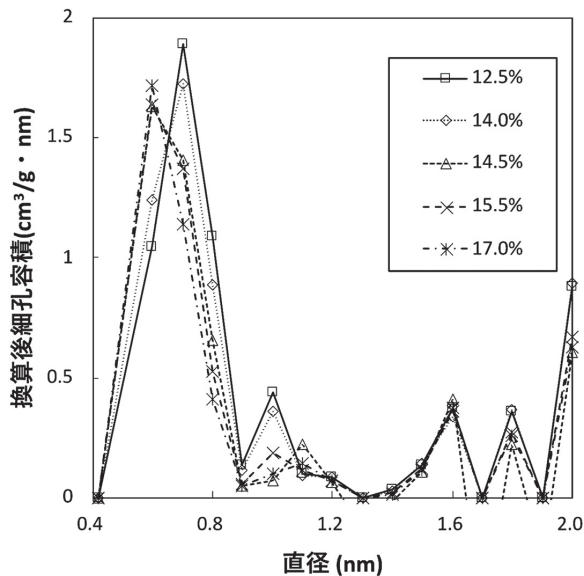


図4 りんご剪定枝活性炭の換算後マイクロ孔分布

マイクロ孔分布、微分メソ孔分布は換算前後で比較し¹⁾²⁾、りんご剪定枝およびスギ活性炭のいずれもピーク位置が高くなることが分かった。特にりんご剪定枝は換算前と比較し、曲線のピーク位置が大きく変化することが分かった。これは比表面積等と同様、りんご剪定枝活性炭は強熱残分が多いため、スギ活性炭よりも曲線の高さの変化が大きくなったと考えられる。

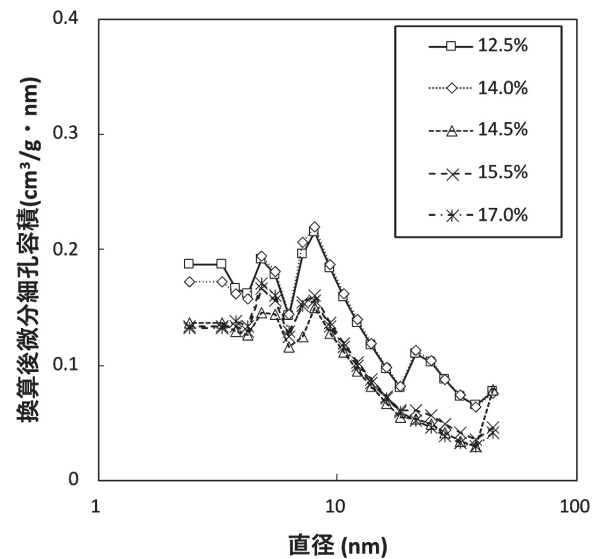


図6 りんご剪定枝活性炭の換算後メソ孔分布

図6にりんご剪定枝活性炭の換算後微分メソ孔分布、図7にスギ活性炭の換算後微分メソ孔分布を示した。それぞれのピーク位置に着目すると、りんご剪定枝活性炭は8.1nm 付近のピーク位置が最も高かったのに対し、スギ活性炭は4.3nm 付近のピーク位置が

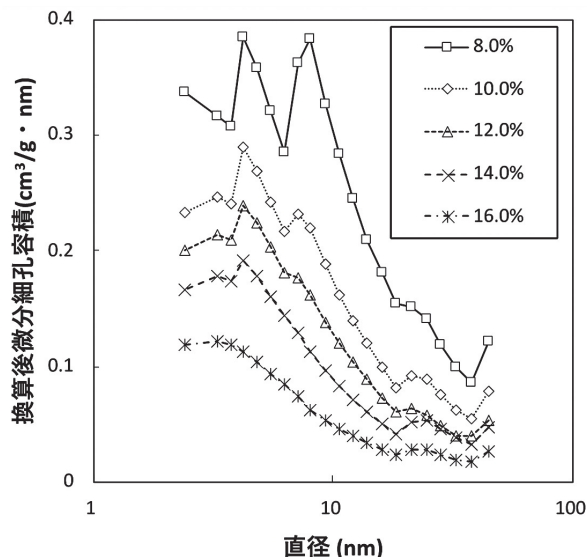


図7 スギ活性炭の換算後メソ孔分布

結言

本研究では、強熱残分を0%と仮定し換算したりんご剪定枝およびスギ活性炭の細孔物性を比較検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 強熱残分を0%で換算することで換算前と比較し、賦活化収率は小さく、細孔物性は大きくなる方向にグラフがシフトすることが分かった。
- (2) 細孔分布は強熱残分を0%で換算することで換算前と比較し、曲線の形状に変化はなかったがピークの高さが高くなった。
- (3) 強熱残分0%換算後の物性を比較すると、同程

度の収率において比表面積、マイクロ孔容積はりんご剪定枝活性炭の方が高く、メソ孔容積はスギ活性炭の方が高い値を示すことが確認された。

- (4) 強熱残分0%換算後の細孔分布を比較すると、マイクロ孔分布はりんご剪定枝活性炭およびスギ活性炭のいずれもピークの高さに大きな違いはなかったのに対し、微分メソ孔分布はスギ活性炭の方がピーク位置は高くなることが確認された。

引用文献

- 1) 廣瀬孝, 菅原哲, 園木和典, 松崎正敏, 張樹槐: りんご剪定枝活性炭の物性に与える賦活時間の影響, 日本産業技術教育学会誌, 第64巻, 第1号, pp. 75-82, 2022
- 2) 廣瀬孝, 芝田遼, 遠田幸生: スギ活性炭物性に与える賦活化収率の影響, 日本産業技術教育学東北支部研究論文集, 第14巻, pp. 1-8, 2022
- 3) JISK1474: 活性炭試験方法, 日本工業規格, 2014

謝辞: 本研究の一部は、科学研究費助成事業 基盤研究C (高耐久性電気二重層キャパシタに有用な活性炭の製造条件の決定 (21K05701)) および2022年度一般財団法人東光虻川ものづくり財団研究助成を受けた。ここに謝意を表す。

(2024. 1. 11 受理)