

# 異なる回数で酸洗浄したりんご剪定枝活性炭の物性

## Properties of activated carbon from apple pruned branches after washed with hydrochloric acid different times

廣瀬 孝\*, 芝田 遼\*, 東 真央\*

Takashi HIROSE\*, Ryou SHIBATA\*, Mao AZUMA\*

石川 璃久\*, 柴田 涼\*, 山岸 将也\*

Riku ISHIKAWA\*, Ryou SHIBATA\*, Syouya YAMAGISHI\*

### 概 要

本稿では、チップ化したりんご剪定枝をペレット化後、水蒸気賦活にて収率14.5%の活性炭を作製、活性炭中の不純物等を除去するため、1～4回の範囲で酸洗浄し、洗浄回数0回を含め、それぞれの強熱残分や細孔物性を比較した。その結果、酸洗浄回数が多くなるに従って、強熱残分は減少した。また、比表面積およびマイクロ孔容積、メソ孔容積は大きくなり、特に0回目と1回目の値が大きく異なった。

**キーワード：**りんご剪定枝、活性炭、酸洗浄、強熱残分、比表面積

### 緒言

著者らは既往の研究において、作製条件の異なる活性炭を1回酸洗浄し、その細孔物性を評価した。その結果、比表面積、マイクロ孔容積、メソ孔容積は、賦活処理時間が長くなるに従って大きくなり、決定係数 $R^2$ は0.95以上と高いことが分かった。また、これらの活性炭の細孔物性は、時間が長くなるに従って徐々に変化する分布を示すことが分かった<sup>1)</sup>。一方、本研究の活性炭は最終用途として電気二重層キャパシタ用を想定している。上記の活性炭の強熱残分は5～8%程度であったが、キャパシタ用とするためには、強熱残分を更に減少させる必要があると推察される。

本稿では、りんご剪定枝よりペレットを作製、それより既往の研究では条件未設定だった収率14.5%のペレット状活性炭を水蒸気賦活にて得、異なる回数にて活性炭を酸洗浄し、その強熱残分や細孔物性を評価した。

### 実験方法

#### 2.1 活性炭の酸洗浄、粉碎

素材として、りんご剪定枝を原料とし、水蒸気賦活にて目標収率を14.5%に設定して作製したペレット状活性炭を用いた。また、酸洗浄は、2%塩酸（関東化学社製）260mL中に活性炭65gを投入し、時々攪拌しながら2時間浸漬を1回とし、洗浄は1回、2回、3回、4回行った。その後、水道水にて酸を洗い流し、115℃・3時間で乾燥して行った。粉碎は、55gの活性炭をディスク型ミル（川崎重工業社製）に投入し、2分間振動して行った。

#### 2.2 強熱残分および細孔構造の評価

活性炭の強熱残分はJIS K 1474に準じて行なった<sup>2)</sup>。また、比表面積、細孔容積は、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： $S_N$  (m<sup>2</sup>/g)、MP法によりマイクロ孔容積： $V_{IN}$  (cm<sup>3</sup>/g)、BJH法によりメソ孔容積： $V_{IN}$  (cm<sup>3</sup>/g)を算出した。

\* 弘前大学教育学部技術教育講座

Department of Technology Education, Faculty of Education, Hirosaki University

## 結果および考察

図1に異なる回数で酸洗浄したりんご剪定枝活性炭の強熱残分を示した。強熱残分は、洗浄回数0回目が11.9%、1回目が2.8%と洗浄1回で0回と比較して、大きく減少することが分かった。また洗浄回数4回目が0.9%となった。これより、1回で大きく減少後、洗浄回数が多くなるに従って徐々に減少し、更に4回目で強熱残分は1%以下となることが分かった。三井らの研究において、強熱残分2.4%の活性炭とそれを硝酸にて洗浄したものでは、容量に大きな変化は認められなかったと報告している<sup>3)</sup>。2回目が1.8%であり、上記で電気二重層キャパシタに用いられた活性炭が2.4%であった事より、2回以上でキャパシタ用とすることが可能と推察された。

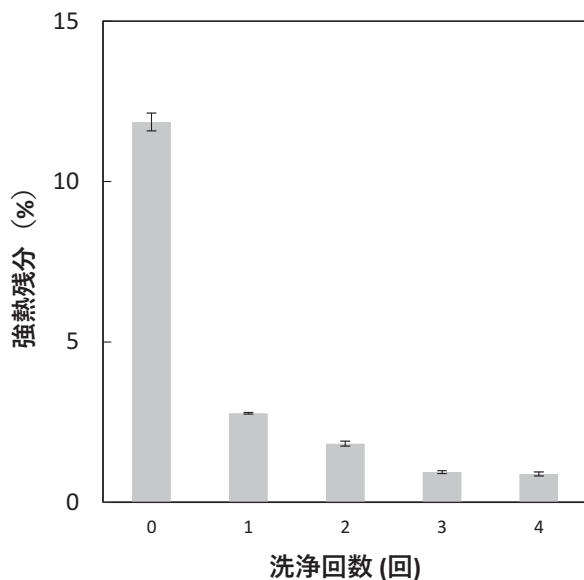


図1 異なる回数で酸洗浄した活性炭の強熱残分

図2に異なる回数で酸洗浄したりんご剪定枝活性炭の窒素吸脱着等温線を示した。IUPACの分類<sup>4)</sup>より、洗浄回数0回目の窒素吸脱着等温線は、I型の吸脱着等温線を示した。これはミクロ孔を多数有していることを意味しており、ミクロ孔を主な構成細孔とする活性炭であることが分かった。また、ヒステリシスを示

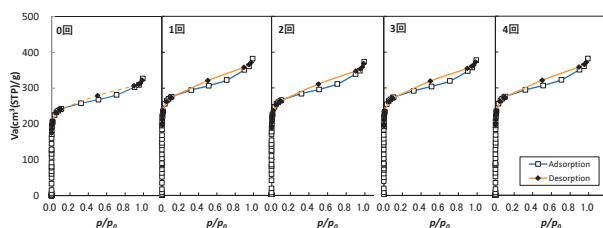


図2 異なる回数で酸洗浄した活性炭の窒素吸脱着等温線

したが、これはメソ孔が存在する<sup>4)</sup>ことを意味しており、メソ孔を有している活性炭であることが分かった。更に1回目から4回目まではほぼ同等の曲線を示したことより、洗浄によって大きな変化等は生じないことが示唆された。

図3～図5に異なる回数で酸洗浄したりんご剪定枝活性炭の比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積を示した。全ての値で1回洗浄することによって0回目と比較して大きくなることが分かった。既報において、りんご剪定枝に含まれる微量元素化合物中の元素は90%以上をCaが占め、次いでP、Kの順であった<sup>5)</sup>が、これらの比表面積等は活性炭と比較して、小さいと考えられる。これより、酸洗浄後の活性炭は比表面積やメソ孔容積等に寄与しない強熱残分が減少したため、値が高くなったと考えられた。

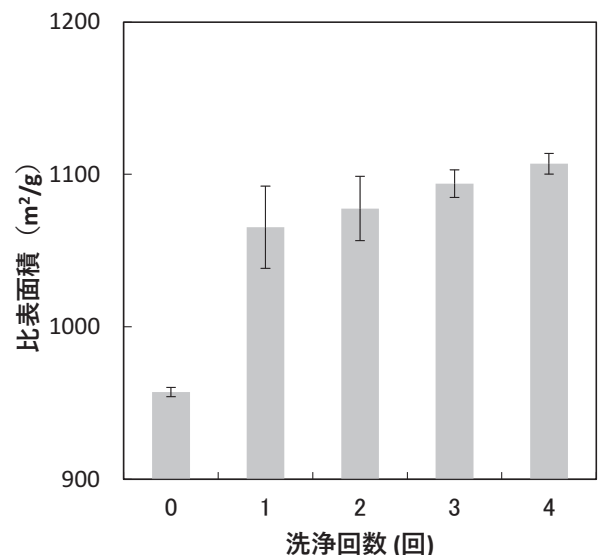


図3 異なる回数で酸洗浄した活性炭の比表面積

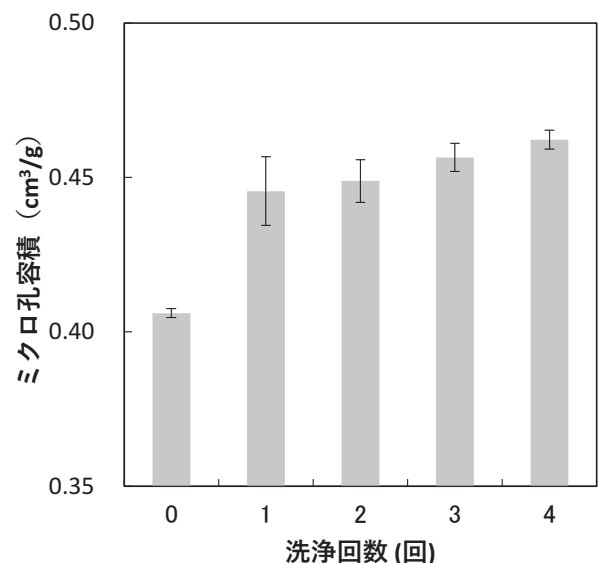


図4 異なる回数で酸洗浄した活性炭のミクロ孔容積

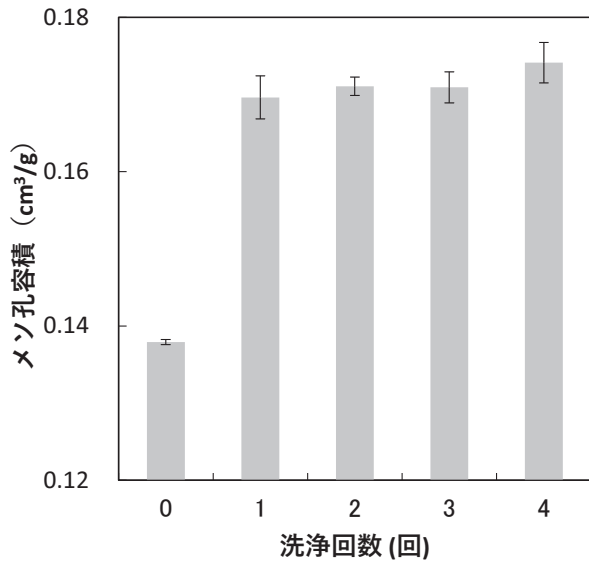


図5 異なる回数で酸洗浄した活性炭のメソ孔容積

図6～図8に異なる回数で酸洗浄したりんご剪定枝活性炭のミクロ孔分布、メソ孔分布を示した。図6より洗浄回数0回目とその他の洗浄回数を比較すると、曲線の全体的な形状に違いはないが、酸洗浄することによって曲線の高さは高くなった。また図7より洗浄回数が増えることによって若干ではあるが、曲線は高くなることが分かった。図1より、洗浄回数が1回以降も若干ではあるが、細孔物性に寄与しない強熱残分は小さくなっており、それが曲線に反映されたと考えられた。一方、メソ孔分布もミクロ孔分布と同様に洗浄回数0回目とその他の洗浄回数を比較すると、曲線の全体的な形状に違いはないが、酸洗浄することによって曲線の高さは高くなった。

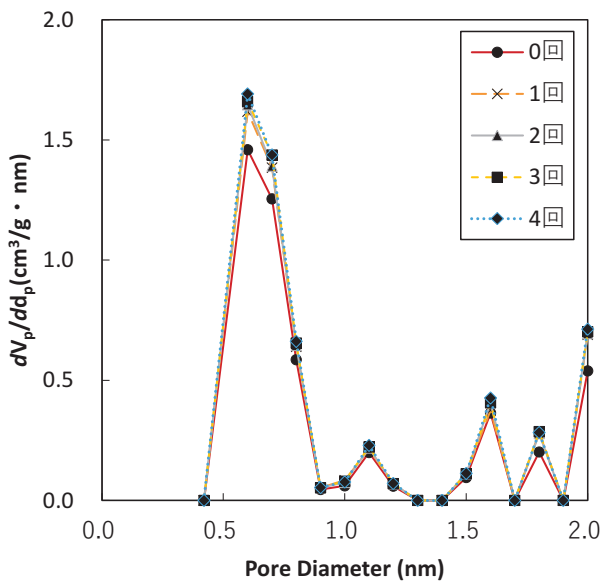


図6 異なる回数で酸洗浄した活性炭のミクロ孔分布

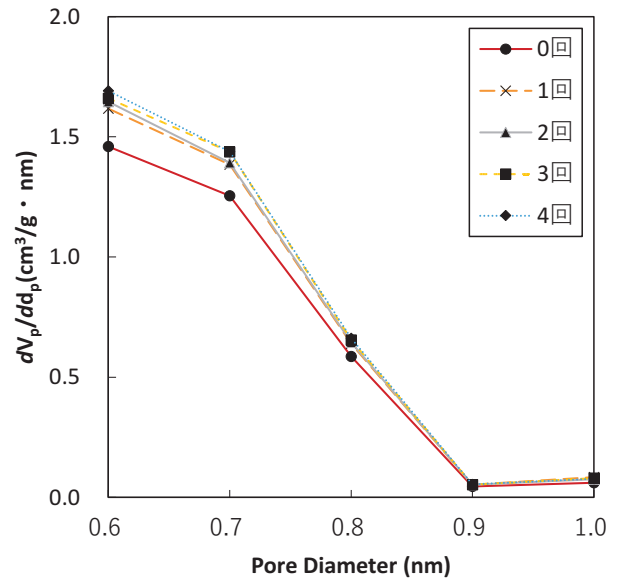


図7 異なる回数で酸洗浄した活性炭のミクロ孔分布 (0.6～1.0nm)

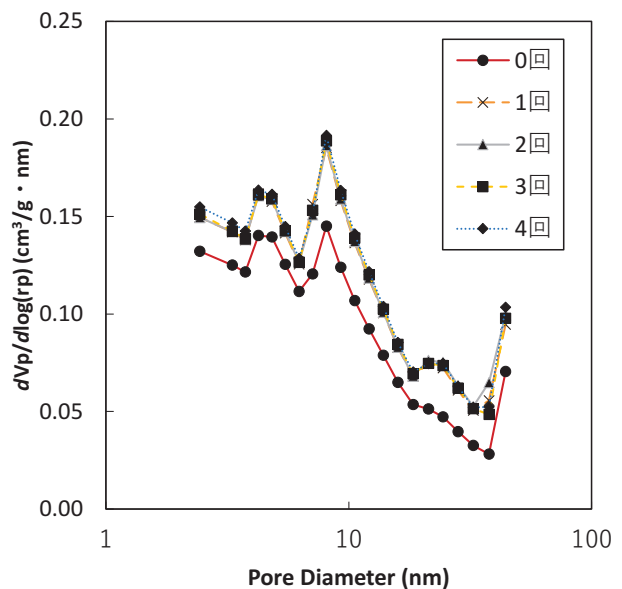


図8 異なる回数で酸洗浄した活性炭のメソ孔分布

### おわりに

本稿では、りんご剪定枝よりペレットを作製、収率14.5%のペレット状活性炭を水蒸気賦活にて得、異なる回数にて活性炭を酸洗浄し、その強熱残分や細孔物性を評価した結果、以下の知見を得た。

- (1) 強熱残分は、1回洗浄することによって大きく減少した。また洗浄回数4回目では0.9%となり、洗浄回数が多くなるに従って、徐々に減少することが分かった。
- (2) 洗浄回数と比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容

積は、全ての値で1回洗浄することによって0回目と比較して大きくなることが分かった。これは比表面積やメソ孔容積等に寄与しない強熱残分が減少したためと考えられた。

#### 引用文献

- 1) 廣瀬 孝：酸洗浄後のりんご剪定枝活性炭の物性に関する研究，弘前大学教育学部紀要，第125号，pp.149-152 (2021)
- 2) JISK1474：活性炭試験方法．日本工業規格，2014
- 3) 三井宣志：活性炭電極を用いた希薄水溶液からの電解質の除去特性．炭素 194, 243-247 (2000)
- 4) 吉田弘之：多孔質吸着材ハンドブック，初版，フジ・テクノシステム，pp.9-10 (2005)
- 5) 廣瀬 孝，菊地 徹，櫛引正剛：酸洗浄したりんご剪定枝由来活性炭の物性．木材学会誌 58 (2) , 63-68 (2012) .

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)) の助成を受けたものである。

(2022. 1. 18 受理)