

異なる賦活化収率のスギ活性炭の物性について（1）

Properties of Activated Carbon from Sugi with different Activation Yield（1）

芝田 遼¹⁾・廣瀬 孝^{1), 2)}

Ryo SHIBATA, Takashi HIROSE

要 旨

電気二重層キャパシタへの応用を想定し、異なる賦活化収率のスギ活性炭の強熱残分や細孔物性等を既往の研究に追加して調べ、収率と種々の物性との関係を比較した。その結果、賦活化収率の小さい方がペレット直径およびかさ密度は小さくなる傾向を示し、強熱残分、比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積は大きくなる傾向を示した。ミクロ孔分布、メソ孔分布は賦活化収率の違いにより曲線の形状が変化することが確認された。

キーワード：スギ、活性炭、強熱残分、賦活化収率、細孔物性

緒言

廣瀬らは、市販のキャパシタ用活性炭（クラレケミカル社製、YP-50F）の強熱残分である0.4%を目標に、酸洗浄によって強熱残分を0.7%に低減させたりんご剪定枝活性炭の細孔物性およびキャパシタ性能を評価した¹⁾。その結果、市販品と同等の性能を有する活性炭を作製することができた。また、キャパシタに適した細孔分布を見出すことができた。しかし、強熱残分が13.1%～16.1%と高く、複数回の酸洗浄が必要であり、実用化する際、コストの増加につながるため、酸洗浄を少ない回数で行うことが課題として残った。

この課題を解決できる可能性を有した原料としてヒノキやスギ等の強熱残分の低い木材が挙げられる²⁾。しかし、ヒノキの天然分布の北限は福島県いわき市であり³⁾、当該地域において活性炭の製造を行う際、原料調達の容易さを考慮するとスギの方が望ましいと考えられる。

既往の研究において筆者らは、目標賦活化収率を8%、10%、12%、14%、16%の5段階に設定したスギ活性炭の物性評価を行った⁴⁾。その結果、各活性炭と種々の物性に高い相関関係を有することが分かった。

本研究では、既往の研究にて物性評価を行った5種類に3種類の異なる賦活化収率活性炭を追加で測定し、強熱残分や細孔物性等を調べ、収率と種々の物性との関係について比較検討した。

実験方法

2.1 ペレットの作製

原料としてスギチップ（津軽バイオチップ社製）を用いた。ペレット化はペレタイザー（アースエンジニアリング社製、EF-BS-150）を用い、原料供給100kg/h、回転数60rpm、穴径6mmのスクリーンを装着して行った。

2.2 活性炭の作製

2.1で作製したペレットを用いて活性炭を作製した。本研究では既往の研究⁴⁾において物性評価を行った5種類に加え、目標賦活化収率13%、15%、17%の活性炭3種類の計8種類の物性評価を行った。

2.2 基本物性および細孔構造の評価

活性炭の直径はデジタルノギス（ミットヨ社製、Degimatic Caliper）を用いて、任意に選んだ3粒の

1) 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
2) 弘前大学教育学部技術教育講座
Department of Technology Education, Faculty of Education, Hirosaki University

中央付近を測定，3粒の結果を平均した。かさ密度は JIS Z 7302 に準じて行った⁵⁾。また，活性炭の強熱残分は JIS K 1474 に準じて行った⁶⁾。

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 法によりミクロ孔容積およびミクロ孔分布，BJH 法によりメソ孔容積および微分メソ孔分布を算出した。

結果および考察

3.1 各試料の基本物性

本研究では活性炭の目標賦活化収率を 8%，10%，12%，13%，14%，15%，16%，17% の 8 条件に設定した。結果として，賦活化収率は 8.3%，10.8%，12.1%，13.5%，13.8%，14.1%，16.6%，17.3% となった。

図 1 に賦活化収率と直径の関係を示した。直径は収率の小さい方が小さくなる傾向を示した。また，決定係数 R^2 は 0.931 と高い相関関係を有していることが分かった。既往の研究⁴⁾の決定係数 R^2 は 0.917 であったことから，既往の研究より高い相関関係を有していることが分かった。

図 2 に賦活化収率とかさ密度の関係を示した。かさ密度も直径と同様に収率の小さい方が小さくなる傾向を示した。また，決定係数 R^2 は 0.863 であった。既往の研究⁴⁾の決定係数 R^2 は 0.838 であったことから，決

定係数は減少したものの，変わらず高い相関関係を有していることが分かった。

図 3 に賦活化収率と強熱残分の関係を示した。強熱残分は収率の小さい方が大きくなる傾向にあり，決定係数 R^2 は 0.898 だった。既往の研究⁴⁾の決定係数 R^2 は 0.908 であったことから，強熱残分に関しても決定係数は減少したものの，変わらず高い相関関係を有していることが分かった。

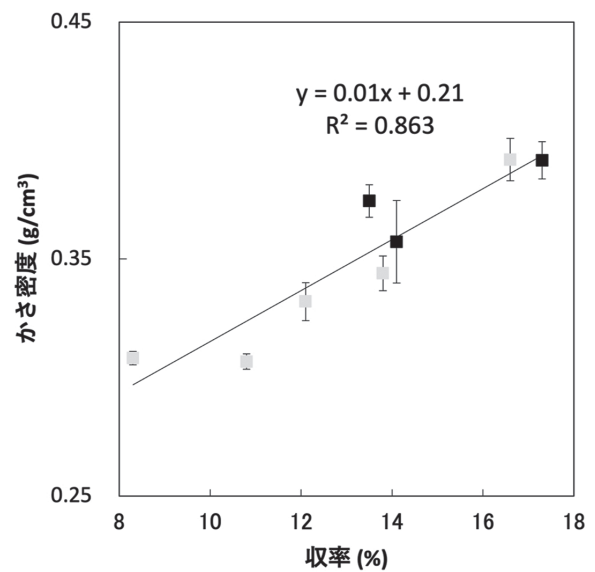


図2 賦活化収率とかさ密度との関係
(グレー：既往の研究，黒：本研究)

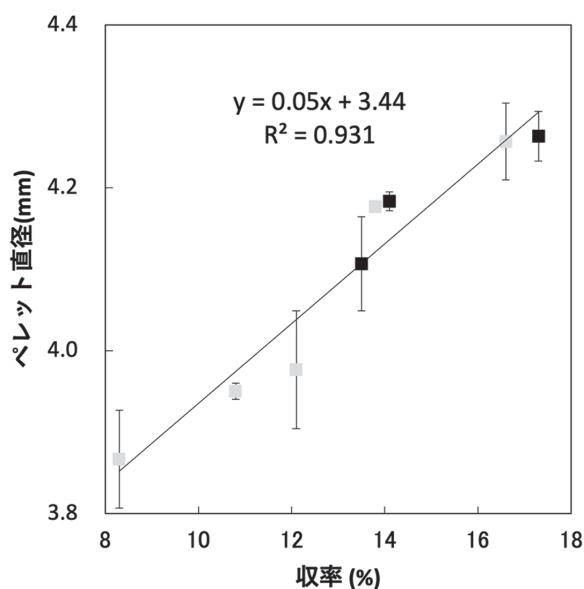


図1 賦活化収率と直径との関係
(グレー：既往の研究，黒：本研究)

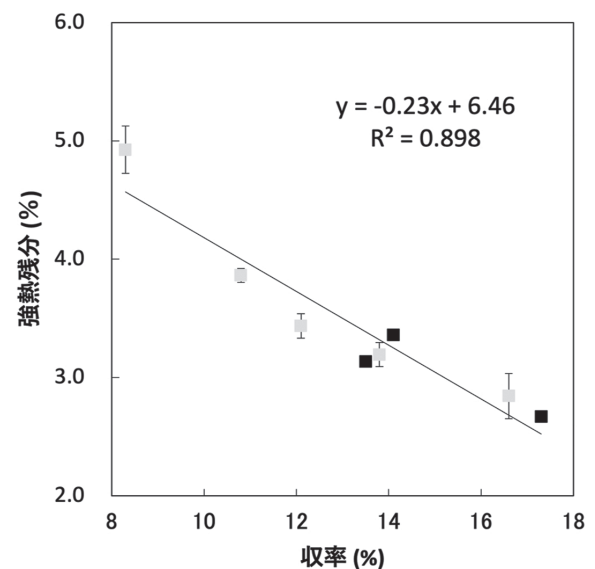


図3 賦活化収率と強熱残分との関係
(グレー：既往の研究，黒：本研究)

3.2 活性炭の細孔物性

図4にスギ活性炭の窒素吸脱着等温線を示した。本研究にて作製した活性炭の窒素急脱着等温線は、IUPACの分類⁷⁾により、全てI型の吸脱着等温線を示した。このことより、本研究にて作製した活性炭はミクロ孔を多数有しており、ミクロ孔を主な構成細孔する活性炭であることが分かった。また、各活性炭はヒステリシスを示したことから、メソ孔を有する活性炭であることが分かった。

図5賦活化収率と比表面積との関係を示した。比表面積は収率の小さい方が大きくなる傾向にあり、決定

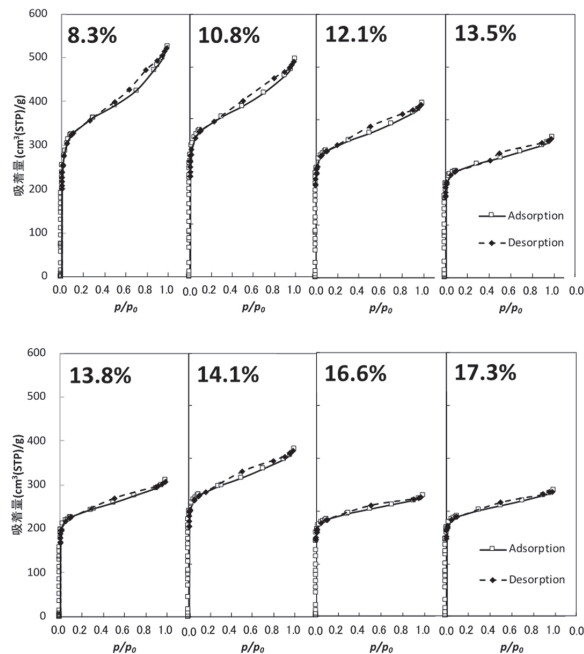


図4 スギ活性炭の吸脱着等温線

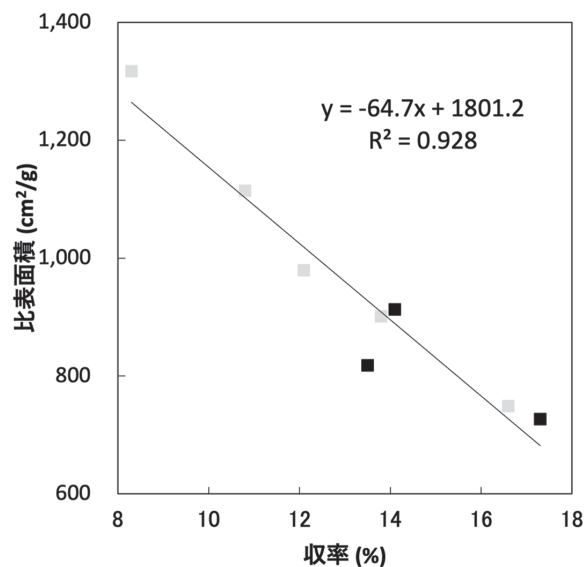


図5 賦活化収率と比表面積との関係
(グレー：既往の研究，黒：本研究)

係数 R^2 は0.928と高い相関を有していることが分かった。既往の研究⁴⁾の決定係数 R^2 は0.978であり、決定係数は小さくなったが、これは13.5%の値が低かったためと推察される。

図6に賦活化収率とミクロ孔容積との関係を示した。ミクロ孔容積も比表面積と同様に、収率の小さい方が大きくなる傾向にあることが分かった。また、決定係数 R^2 は0.942であった。既往の研究⁴⁾の決定係数 R^2 は0.993であり、決定係数は小さくなったが、比表面積と同様に13.5%の値が低かったためと推察される。

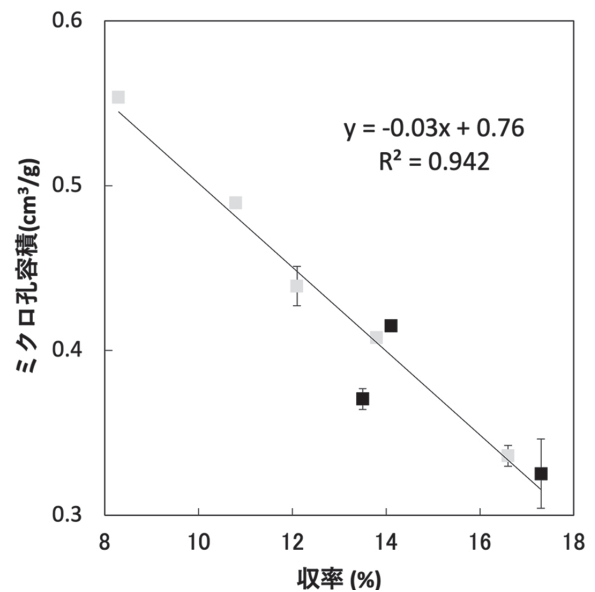


図6 賦活化収率とミクロ孔容積との関係
(グレー：既往の研究，黒：本研究)

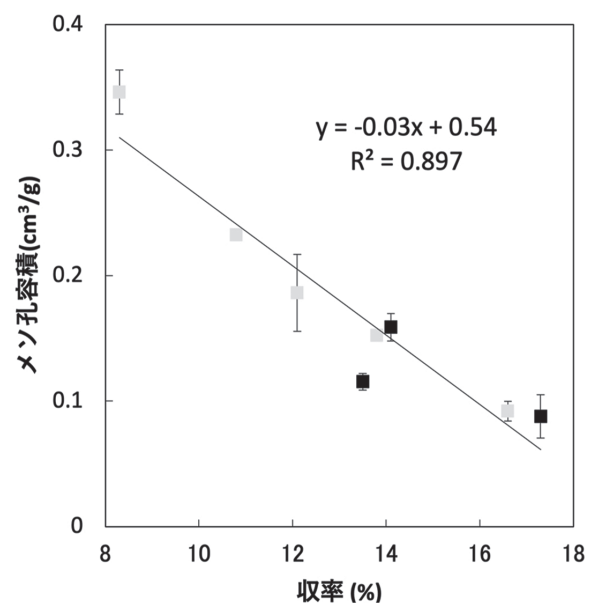


図7 賦活化収率とメソ孔容積との関係
(グレー：既往の研究，黒：本研究)

図7に賦活化収率とメソ孔容積との関係を示した。ミクロ孔容積も比表面積、メソ孔容積と同様に、収率の小さい方が大きくなる傾向にあることが分かった。また、決定係数 R^2 は0.897であった。既往の研究⁴⁾の決定係数 R^2 は0.993であり、決定係数は小さくなったが、比表面積、ミクロ孔容積と同様に13.5%の値が低かったためと推察される。

図8にスギ活性炭のミクロ孔分布 (0.4~1.0nm)を示した。0.6nmにおいて、17.3%から8.3%の間で賦活化収率の小さい方がそのピークは小さかった。その後、ピークは0.6nmから0.7nmにシフトし、10.8%で0.6nmと0.7nmがほぼ同等、8.3%でそのピークが大きくなることが分かった。

図9にスギ活性炭の微分メソ孔容積を示した。8.3%が最も値が高く、4.3nm付近と8.1nm付近において高い値を示すことが分かった。これらの結果から、賦活化収率の違いによってピーク位置や高さ等曲線の形状が変化することが分かった。

賦活化収率8.3%と10.8%のスギ活性炭はりんご剪定枝活性炭の各細孔物性よりも高い値を示した。また、これらの強熱残分はりんご剪定枝活性炭の1/3以下であるため、酸洗浄の回数を少なくすることが期待される。これより、10.8%より賦活化収率の小さいスギ活性炭の細孔物性はりんご剪定枝活性炭より高く、また強熱残分は小さいため、少ない酸洗浄回数でキャパシタ用活性炭化することが可能と推察された。

結言

本研究では、8種類の異なる賦活化収率活性炭の強熱残分や細孔物性等を調べ、収率と種々の物性との関係について比較検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 賦活化収率の小さい方が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。
- (2) 賦活化収率の小さい方が比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積は大きくなる傾向を示した。
- (3) 賦活化収率の違いによってピーク位置や高さ等曲線の形状が変化することが確認された。
- (4) スギ活性炭の細孔物性はりんご剪定枝活性炭よりも高く、強熱残分は小さいため、少ない酸洗浄回数でキャパシタ用活性炭化することが可能と推察された。

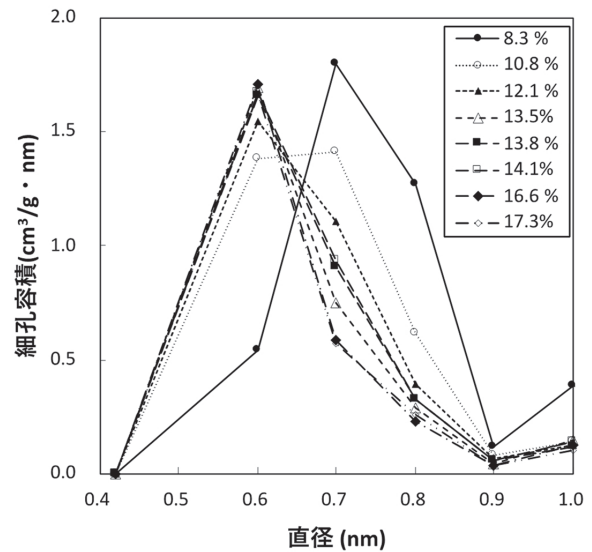


図8 スギ活性炭のミクロ孔分布

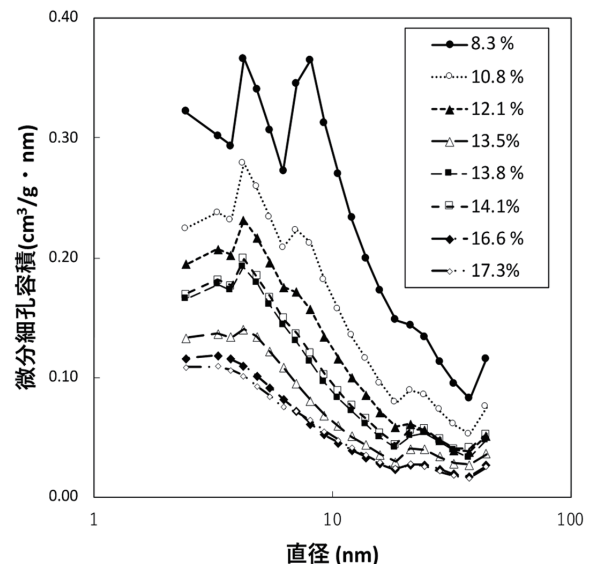


図9 スギ活性炭の微分メソ孔分布

引用文献

- 1) 廣瀬孝, 山口敦, 永原一志, 波間拓郎, 岩野直人, 岡山透: りんご剪定枝を原料とした活性炭を用いた電気二重層キャパシタに関する研究, 木材学会誌, 第65巻, 第3号, pp. 158-165 (2019)
- 2) 原口隆英他: 木材の化学, 文英堂出版, p. 4 (1985)
- 3) 松本麻子: ヒノキの生態と遺伝的変異, 森林遺伝育種, 第10巻, pp. 166-170 (2021)
- 4) 芝田遼, 廣瀬孝, 遠田幸生, 松崎正敏: 電気二重層キャパシタを想定したスギ活性炭に関する研究 - 異なる賦活化収率の活性炭の物性について -, 第40回日本産業技術教育学会東北支部大会, 福島, 2022, 12月
- 5) JISZ7302: 廃棄物固形化燃料, 日本工業規格 (1999)

- 6) JISK1474: 活性炭試験方法, 日本工業規格 (2014)
- 7) 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)
- 8) 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)

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。また, 2021年度一般財団法人東光虻川ものつくり財団研究助成を受けた。ここに謝意を表する。

(2023. 1. 12 受理)