

信州大学審査学位論文

活性炭における細孔発達と分子吸着の構造論

2021年3月

吉川 靖矩



# 目次

1 緒言	
1.1 世界の大気、水問題	…1
1.2 活性炭による大気浄化、浄水	…3
1.3 日本での活性炭を用いた水道水の浄水における課題	…3
1.4 活性炭の細孔構造	…4
1.5 活性炭の細孔構造制御	…5
1.6 細孔構造の解析方法	…6
1.6.1 吸着	…6
1.6.1.1 物理吸着	…6
1.6.1.2 吸着等温線	…8
1.6.1.3 比表面積	…10
1.6.1.4 細孔径分布	…12
1.6.2 X線回折法	…13
1.6.3 ラマン分光法	…14
1.7 本研究の目的	…15
2 水蒸気賦活による活性炭の細孔発達メカニズムの再検討	
2.1 緒言	…16
2.2 実験	…17
2.2.1 繊維状活性炭	…17
2.2.2 水蒸気再賦活法	…18
2.2.3 繊維状活性炭の形態変化観察	…18
2.2.4 繊維状活性炭の細孔構造解析	…18
2.3 結果と考察	…19

2.3.1	繊維状活性炭の形態変化	…19
2.3.2	細孔構造の変化	…24
2.3.3	結晶子構造の変化	…28
2.3.4	水蒸気賦活による細孔発達メカニズム	…34
2.4	結論	…42
3	前吸着法による活性炭細孔へのクロロホルム吸着メカニズムの解明	
3.1	緒言	…44
3.2	実験	…46
3.2.1	繊維状活性炭	…46
3.2.2	前吸着法	…46
3.2.3	クロロホルム前吸着による N <sub>2</sub> 吸着等温線変化	…49
3.2.4	電子動径分布関数解析	…49
3.3	結果と考察	…51
3.3.1	クロロホルムの優先吸着サイト	…51
3.3.2	細孔径に依存したクロロホルム吸着	…59
3.3.3	ミクロ孔内でのクロロホルムクラスター生成	…62
3.3.4	活性炭細孔へのクロロホルム吸着メカニズム	…69
3.4	結論	…71
4	総括	…72
5	参考文献	…74
6	謝辞	…81

# 1. 緒言

## 1.1 世界の大気、水汚染問題

世界では近代化に伴い自動車や工場、家庭などから排出される汚染物質によって、大気や海や川の水、地下水などが汚染されて続けている。

大気汚染については、2016年時点での世界人口の91%が住む地域の大気の質は世界保健機関（World Health Organization、WHO）がガイドラインで定めるレベルに達しておらず、420万人が大気汚染を原因として死期が早まったと報告されている<sup>1</sup>。大気を汚染する物質として、particle matter（PM）や生物学的汚染物質、農薬、揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds、VOC）<sup>2,3</sup>が挙げられる。PMは、自動車や工場などでの燃焼に伴い排出される硫黄酸化物（SO<sub>x</sub>）や窒化酸化物（NO<sub>x</sub>）が大気中で粒子化したものである。PMはサイズによって分類され、特に2.5 μm以下の粒子を表すPM2.5は、粒子の大きさが非常に小さいため吸い込むことで肺の奥深くに入り込み、呼吸器系や循環器系の疾患へのリスクを上昇させることから、近年その危険性が注目を浴びている。生物学的汚染物質はダニの死骸や糞、花粉、カビなどを含み、呼吸器系疾患やアレルギー反応を引き起こす恐れがある。農薬である殺虫剤や消毒剤は、地面近くに噴霧することで散布されるため、容易に大気中に拡散し、呼吸により体内に取り込まれる。VOCは、塗料や溶剤、建材などに含まれ、室温で容易に気化する。そのため、シックハウス症候群の原因物質として知られるとともに、VOCの一種であるホルムアルデヒド<sup>4</sup>やエチルベンゼン<sup>5</sup>は国際ガン研究機関（International Agency for Research on Cancer、IARC）において、発がん性物質に分類されており、その危険性に注意を払わなければならない。Fig. 1-1に、経済協力開発機構（Organization for Economic Cooperation and Development、OECD）加盟国の大気汚染物質（SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、VOC）総排出量の1990年からの推移を示す<sup>6</sup>。1990年以降、徐々に総排出量は減少しているものの、未だ高い水準にあることがわかる。そのため、大気汚染に対する取り組みとして、排出量の減少

や排出された汚染物質除去が試みられている。

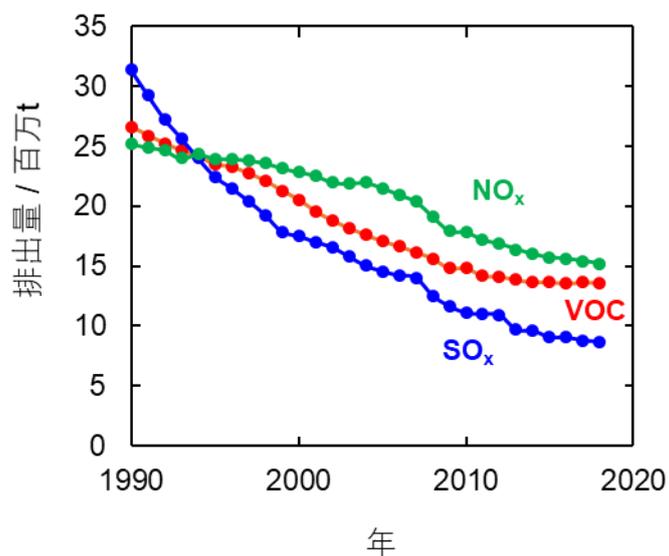


Fig. 1-1 OECD加盟国の大気汚染物質総排出量推移

水質汚染に関しては、2016年から2030年の15年間での達成を目指す国際目標であるSDGs（Sustainable Development Goals）の中で、「6. 安全な水とトイレを世界中に」と掲げられるなど、その解決策は非常に大きな注目を浴びている。水質を汚染する物質としては工業排水や農薬に含まれるとともに、水道水消毒の副生成物として生じるVOCや、鉱業排水に含まれる重金属イオンなどが挙げられる。先進国では活性炭処理や膜処理などの浄水技術を利用して、人々が安全に利用できる水に変換されている一方で、発展途上国では浄水技術、設備が不足しており、22億人が安全な飲料水の供給を受けられていないことが報告されている<sup>7</sup>。また先進国においては、塩素を用いた水道水消毒の副生成物による人の健康への影響が懸念されている。これは、副生成物には発がん性が指摘されるクロロホルム<sup>8</sup>などのVOCが含まれているためである。

## 1.2 活性炭による大気浄化、浄水

活性炭はナノメートルサイズの細孔を有しており、細孔内に原子または分子を取り込み保持する吸着現象を用いて大気および水中から汚染物質を除去することができる。吸着現象については 1.6 節で詳しく述べる。活性炭はその高い吸着性能、安全性、低コスト、再利用可能といった特徴から、大気浄化や浄水に広く用いられている。大気浄化においては  $\text{NO}_x$  や  $\text{SO}_x$ 、VOC の除去が主な用途として挙げられる<sup>9,10</sup>。浄水においては、VOC や農薬、カビ臭の除去が主な用途として挙げられる<sup>11-13</sup>。活性炭によるこれらの汚染物質の除去性能は活性炭の細孔構造に大きく影響されるため、効率的な汚染物質除去には活性炭の細孔構造デザインが重要である。

## 1.3 日本での活性炭を用いた水道水の浄水における課題

日本の水道水に含まれる有害物質の濃度は、水道法により 51 の項目について基準濃度が定められている。これらの項目には、クロロホルムなどの VOC や鉛などの重金属、塩素酸、大腸菌などが含まれる。このうち、VOC は活性炭細孔による吸着現象を用いて取り除かれるが、クロロホルムはその中でも分子サイズが小さく濃度が希薄 ( $0.06 \text{ mg L}^{-1}$  以下) なため吸着除去が困難であり、活性炭のクロロホルム除去能が活性炭による水道水の浄水性能を制限している。キッチンなどの限られた空間での効率的な浄水を可能にするためには、より少ない量での浄水が可能となる活性炭の開発が求められており、そのためには活性炭のクロロホルム除去能を向上させる必要がある。活性炭によるクロロホルム除去能を向上させるためには、活性炭細孔へのクロロホルム吸着メカニズムを明らかにし、クロロホルム吸着に適した細孔構造の解明および細孔構造制御が重要となる。

## 1.4 活性炭の細孔構造

活性炭は非常に複雑で不規則な細孔構造をもつ。これまでに Drill-hole モデル、Branched-tree モデルや Potato-chip モデルなど細孔や細孔壁の構造を描写するために様々なモデルが提唱されてきた<sup>14</sup>。活性炭の細孔構造は、Fig. 1-2 (a) に示すようなナノメートルサイズのグラフェンシート（以降、グラフェン様シート）の積層体により構成される結晶子モデルが金子ら<sup>15,16</sup>、類家ら<sup>17</sup>によって提唱されている。結晶子は活性炭内で不規則に配向していることから、活性炭構造は巨視的には不規則性を示す一方で、微視的にはグラフェン様シートの積層に起因する規則性を示すことが、X線回折（X-ray diffraction、XRD）測定や透過型電子顕微鏡（Transmission electron microscopy、TEM）観察により明らかにされている。2つ以上の結晶子間の隙間が細孔と呼ばれ、Fig. 1-2 (b) に示すように平行に置かれた結晶子間の細孔はその形状から特にスリット型細孔と呼ばれる。このように活性炭細孔構造モデルは確立されているが、構造評価方法はほとんどが間接的に構造情報を得る手法であるため、細孔構造の詳細な把握は現在でも困難である。

活性炭の細孔構造は、比表面積や細孔容積、細孔径といったパラメータを用いて記述される。比表面積は1gの活性炭に含まれる細孔の表面積の総和を意味し、一般的な活性炭の比表面積は数100～3000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>の値をとる。細孔容積は1gの活性炭に含まれる細孔の容積の総和である。細孔径は結晶子表面間の距離を意味し、細孔径2 nm以下の細孔をマイクロ孔、細孔径2～50 nmの細孔をメソ孔、細孔径50 nm以上の細孔をマクロ孔と呼ぶ。また、マイクロ孔はさらに2つに分類され、細孔径0.7 nm以下の細孔をウルトラマイクロ孔、細孔径0.7～2 nmの細孔をスーパーマイクロ孔と呼ぶ<sup>18</sup>。上述した通り活性炭細孔構造は不規則であるため、細孔径は一定にはならず分布を持つ。

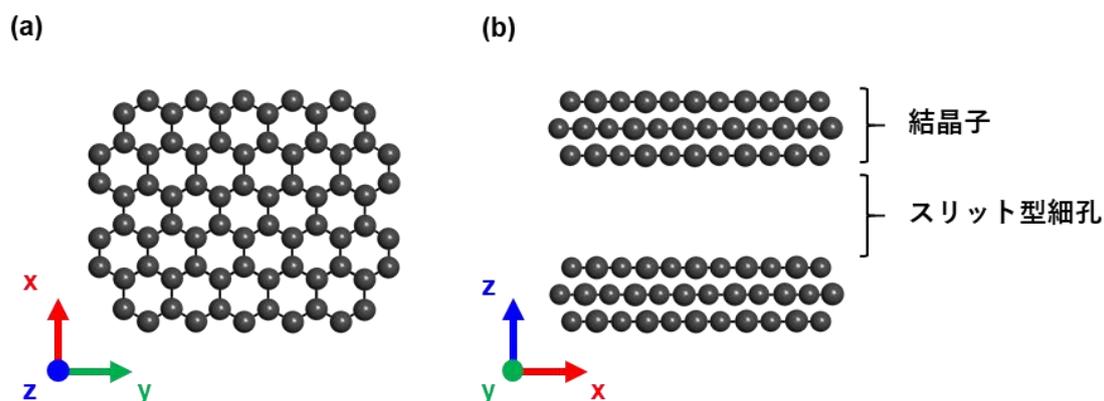
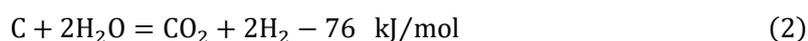
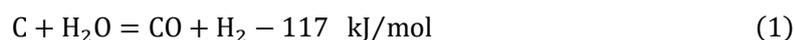


Fig. 1-2 (a) 炭素原子による六員環構造から成るグラフェン様シート、および  
 (b) グラフェン様シートの積層により構成される結晶子と、結晶子間の隙間から成る  
 理想的なスリット型細孔

## 1.5 活性炭の細孔構造制御

活性炭は、その用途に応じて様々な細孔構造のものが製造されてきた。活性炭の製造には主に賦活反応が用いられ、賦活の種類や賦活度合によって細孔構造が制御される。賦活の種類は、ガス賦活（物理賦活）と薬品賦活（化学賦活）に大別され、それぞれの賦活により得られる細孔構造の違いから、用途に応じて賦活方法が選定される。

ガス賦活法では、ヤシ殻やポリマーなどの有機性原料を炭素化させた炭化物を、高温で賦活ガスと反応させる。賦活ガスとしては主に水蒸気や  $\text{CO}_2$  が用いられ、炭化物中の炭素を酸化させガス化させることで、その痕に細孔が生成される。固体状の炭素と水蒸気の反応は以下の反応式で表され<sup>14</sup>、 $750^\circ\text{C}$ 以上で賦活が進行する。



固体状の炭素と  $\text{CO}_2$  の反応は以下の反応式で表され<sup>14</sup>、 $800^\circ\text{C}$ 以上で賦活が進行する。



水蒸気または  $\text{CO}_2$  を用いた賦活により得られる細孔構造の違いについては、2.1 節で詳しく

述べる。

薬品賦活では、塩化亜鉛やリン酸、水酸化カリウムなどの賦活剤を有機性原料に含浸させ、不活性ガス雰囲気において 450~800°Cで加熱することにより、賦活剤と原料を反応させる。薬品賦活は、ガス賦活に比べて比表面積が大きく収率が高い一方で、平均細孔径が大きくなる傾向がある。そのため、薬品賦活で製造される活性炭は比較的大きな分子サイズをもつ染料などを吸着させる脱色の分野で多く使用される。本研究では、後述するようにクロロホルムなどの数原子から成る比較的小さな分子サイズをもつ分子、およびそれらを吸着するミクロ孔構造に着目しているために、薬品賦活について詳しくは述べない。

## 1.6 細孔構造の解析方法

### 1.6.1 吸着

#### 1.6.1.1 物理吸着

吸着は、固相、液相および気相間の界面に分子が濃縮され、その密度がバルクの密度より大きくなる現象である。吸着は物理吸着と化学吸着に分けられ、物理吸着では吸着質は分散力により吸着剤表面に引き寄せられる。一方で化学吸着では吸着質と吸着剤表面間で化学反応を伴って、化学結合を形成することにより強く吸着する。活性炭によるクロロホルム吸着は、物理吸着によるものである。

物理吸着における物質間の相互作用は、物質間の分散力と斥力の関係から Lennard-Jones(12-6)型ポテンシャルで表され、その時の相互作用ポテンシャル  $U_{ij}$  は以下のように表される。

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

ここで、 $r$  は原子中心間距離、 $\sigma_{ij}$  は  $U_{ij}=0$  となる時の原子中心間距離、 $\varepsilon_{ij}$  はポテンシャル深さを表す。1.4 節で述べたように、活性炭の細孔壁はグラフェン様シートの積層から成る

結晶子で構成され、スリット型の細孔を持つ。グラフェンの積層から成るグラファイト細孔壁と吸着質間の相互作用ポテンシャルは Steele 10-4-3 ポテンシャルと呼ばれる以下の式で表される。

$$\varphi_{sf}(z) = 2\pi\rho_s\varepsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(0.61\Delta + z)^3} \right] \quad (5)$$

ここで、式 (5) では細孔壁がグラフェンの無限の積層から成ると仮定しており、 $\rho_s$  はグラファイトにおける炭素原子密度、 $\Delta$  はグラフェン層間距離を表す。 $z$  は細孔壁表面のグラフェンと吸着質の中心間距離を表す。スリット型細孔では、吸着分子は 2 つの細孔壁に挟まれ、その両方から相互作用を受ける。そのため、向かい合う細孔壁表面のグラフェン中心間距離を  $H$  とした時、スリット型細孔内の吸着質と細孔壁の全相互作用ポテンシャル  $\Phi_{sf}(z, H)$  は式 (5) を用いて以下のように表される。

$$\Phi_{sf}(z, H) = \varphi_{sf}(z) + \varphi_{sf}(H - z) \quad (6)$$

スリット型細孔では、Fig. 1-3 のように 2 つの細孔壁それぞれとの相互作用ポテンシャルが重なることにより、細孔壁表面が 1 つの場合に比べてポテンシャルが深くなる。この変化は 2 つの細孔壁が近づくほど顕著になり、細孔壁間の距離が吸着質原子または分子 1 つのサイズに相当するときポテンシャルは最も深くなり、吸着質を強く吸着する。現実の活性炭の細孔壁は、グラファイトではなく 2~3 層の欠陥の多いグラフェン様シートの積層体と考えられる。ただし、吸着に関わる相互作用の本質は上述のものと大きくは変わらない。この深いポテンシャルが、後述するクロロホルムの優先吸着サイトの存在と関係している。細孔壁間の距離が吸着分子 1 分子サイズより小さくなると、サイズ効果による反発力が働き、ポテンシャル深さは浅くなってゆく。

また、吸着現象は上述の分散力だけでなく、吸着質の電気双極子相互作用や電気四重極子相互作用による影響も受ける。活性炭表面には極性をもつ表面官能基が存在するため、双極子モーメントや四重極子モーメントを持つ吸着質の活性炭への吸着では、表面官能基と吸着質の静電的相互作用も無視できない。また、より小さな相互作用ではあるが、吸着質が無

極性分子の場合でも表面官能基に接近することで双極子モーメントが誘起され、表面官能基との相互作用を生じる。

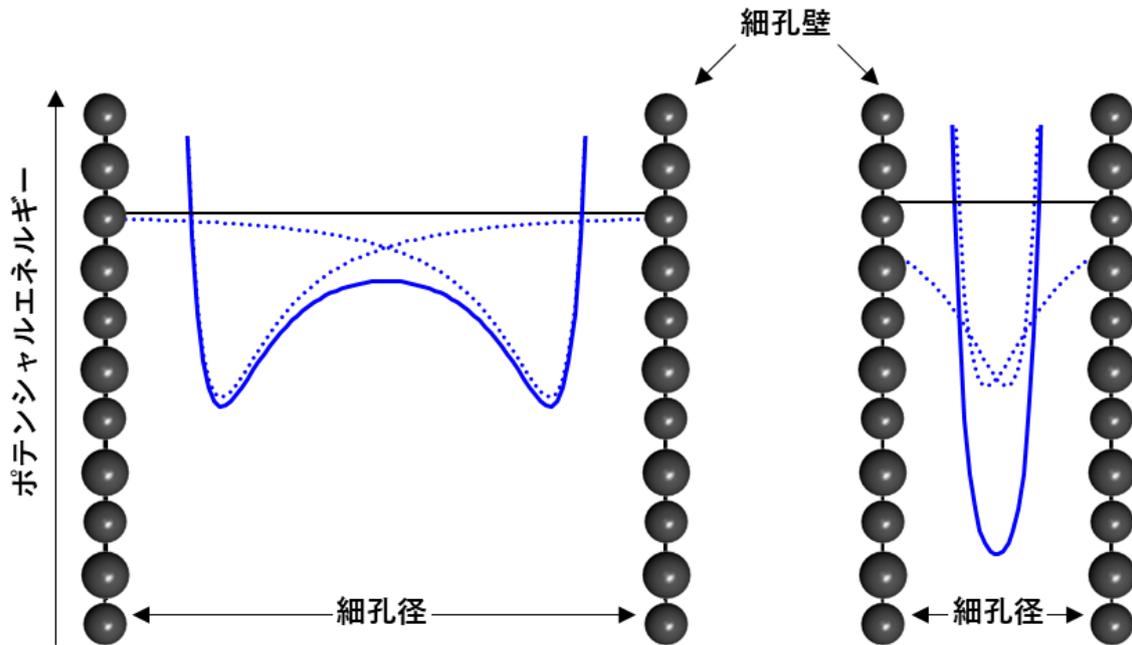


Fig.1-3 ポテンシャルエネルギー曲線の重なりによるポテンシャルエネルギーの深化

#### 1.6.1.2 吸着等温線

物理吸着の吸着等温線の形状は International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) により Fig. 1-4 に示すように 8 種類に分類されている<sup>18</sup>。吸着等温線の形状は吸着剤と吸着質との相互作用、吸着状態、吸着剤の表面状態や細孔のサイズ、形状を反映している。実験で得られた吸着等温線から、上述の情報を得ることが重要である。実際の吸着等温線は、IUPAC で分類されている典型的なタイプでないことが多い。

I 型の吸着等温線は、活性炭やゼオライトのようにミクロ孔を多く持ち、外表面積が小さい吸着剤において得られる。1.6.1.1 項で述べたように狭い細孔では吸着質と吸着剤が強い相互作用を示し極低相対圧で吸着が完了するため、吸着等温線において極低相対圧での吸着量の急峻な増加を示す。また、I 型の吸着等温線は I (a)型と I (b)型に分けられる。77 K

での  $N_2$  吸着等温線の場合、I (a)型の吸着等温線は細孔径 1 nm 以下の狭いマイクロ孔をもつ吸着剤において得られ、I (b)型の吸着等温線は広いマイクロ孔（細孔径 1~2 nm）や狭いメソ孔（細孔径 2.5 nm 以下）を含んだブロードな細孔径分布を持つ吸着材において得られる。

II型の吸着等温線は非多孔性やマクロ孔性の吸着材においてみられる。このタイプの吸着は吸着材表面での吸着質の多層吸着が起こることにより進行し、Fig. 1-4 中の B で示された吸着量の増加は単分子層吸着に対応する。相対圧が 1 に近くなるにつれ、吸着質の凝縮により吸着量が増加する。

III型の吸着等温線は吸着剤と吸着質の相互作用が弱い非多孔性やマクロ孔性の吸着材において得られ、II型のような単分子層吸着に起因する吸着量の増加を示さない。

IV型の吸着等温線はメソ孔性の吸着剤において得られる。II型と同様に低相対圧では単層吸着に相当する吸着量の増加がみられるが、メソ孔内での毛管凝縮効果により、飽和蒸気圧よりも低い圧力で吸着質の凝縮が生じる。また、IV型の吸着等温線はIV(a)型とIV(b)型に分けられる。77 Kでの  $N_2$  吸着等温線の場合、IV(a)型の吸着等温線は細孔径 4 nm 以上の広いメソ孔をもつ吸着剤において得られ、ヒステリシスが観察される。IV(b)型の吸着等温線は狭いメソ孔をもつ吸着材において得られる。

V型の吸着等温線は、吸着剤と吸着質の相互作用が弱い多孔性の吸着剤において得られ、低相対圧ではIII型と同様の挙動を示す一方で、高相対圧では吸着質の細孔内充填による吸着量の増加とヒステリシスが観察される。

VI型の吸着等温線は、非常に均一な非多孔性の吸着剤において得られる。吸着等温線にはいくつかのステップが観察され、これは層ごとの吸着を示す。

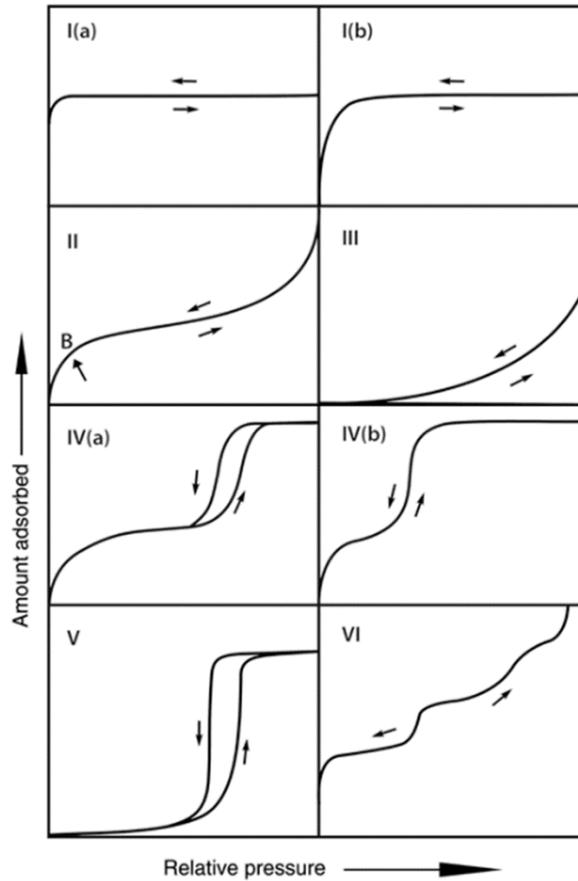


Fig. 1-4 IUPAC による吸着等温線の分類<sup>18</sup>

### 1.6.1.3 比表面積

77 K での  $N_2$  吸着等温線から炭素系吸着剤の比表面積を求める方法として、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法および  $\alpha_S$  プロットを用いた Subtracting Pore Effect (SPE) 法がある。

BET 法は 1.6.1.2 項で述べた II 型の吸着等温線を示すような均一な固体表面への多分子層吸着理論を基にした方法であり、吸着等温式は圧力  $P$ 、飽和蒸気圧  $P_0$ 、吸着量  $V$  を用いて以下のように表される。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (7)$$

ここで、 $V_m$  は固体表面での単分子層吸着量、 $C$  は吸着熱を反映した定数である。 $P/V(P_0 - P)$  を  $P/P_0$  に対してプロットした時、直線になれば BET 式が成り立つことを意味する。その時

の直線の傾きと切片から  $V_m$  および  $C$  が求まる。一般的に BET 法が成り立つ範囲は  $P/P_0 = 0.05 \sim 0.35$  といわれるが、実際には吸着熱を反映した  $C$  が負の値を取らないように適用範囲を選択する必要がある。また、BET 法は多分子層吸着理論に基づくため、分子 1~2 個の大きさに相当するマイクロ孔への吸着では、正しく評価できない。求めた  $V_m$  から、以下の式を用いて比表面積  $S_{BET}$  を計算することができる。

$$S_{BET} = \frac{V_m N_a a_m}{M} \quad (8)$$

ここで、 $N_a$  はアボガドロ定数、 $a_m$  は吸着質分子の分子断面積、 $M$  は吸着質の分子量である。

$\alpha_S$  プロットを用いた SPE 法は II 型の吸着等温線を示す標準試料の吸着量を基準として、未知試料の吸着量の直線性からのずれを解析する方法である<sup>15</sup>。標準試料の  $P/P_0 = 0.4$  での吸着量  $V_{0.4}$  に対する吸着量  $V$  の割合を  $\alpha_S$  とおいて解析される。多孔性吸着材の場合、非多孔性吸着材に比べて吸着量が多くなるため、多孔性吸着剤の吸着量を  $\alpha_S$  に対してプロットした時、Fig. 1-5 に示したように原点と  $\alpha_S = 0.5$  の点を通る直線から上方へのずれが観察され、f-スイングと c-スイングに分類される。f-スイングは  $\alpha_S < 0.5$  で観察され、マイクロ孔の強い細孔場により平坦表面よりも低い圧力で単分子層吸着が起こることにより生ずる。一方で c-スイングは  $\alpha_S > 0.5$  で観察され、単分子層吸着された吸着質の層により吸着が促進されることにより生ずる。比表面積  $S_\alpha$  は、未知試料の  $\alpha_S$  プロットにおいて、原点と  $\alpha_S = 0.5$  の点を通る直線の傾き  $S_{sample}$  を用いて、以下の式で表される。

$$S_\alpha = \frac{S_{sample}}{S_{standard}} S_{standard} \quad (9)$$

ここで、 $S_{standard}$  は標準試料の  $\alpha_S$  プロットの傾き、 $S_{standard}$  は BET 法などを用いて求めた標準試料の比表面積である。

マイクロ孔性吸着剤の比表面積を求めるには BET 法ではなく SPE 法を適用することが適切である。これは BET 法を用いた場合、上述のように細孔のサイズによって比表面積を過大評価もしくは過小評価してしまうためである。試料がウルトラマイクロ孔を多く持つ場合、吸

着質が細孔内部に十分に吸着できないことと、スリット細孔の両壁面に十分な単分子層吸着を形成できないことから、比表面積を過小評価してしまう。また、試料がスーパーマイクロ孔を多く持つ場合、吸着剤表面と吸着質の相互作用ポテンシャルが大きいため吸着が低圧で完了し、比表面積を過大評価してしまう。これらの理由から、本論文では SPE 法を用いて計算した比表面積を用いて議論する。

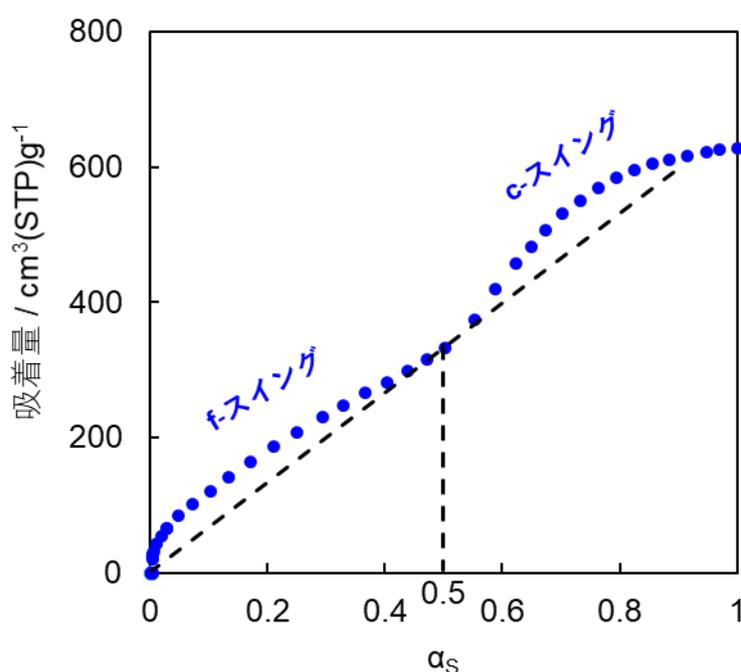


Fig. 1-5  $\alpha_s$  プロットにおける f-スイングと c-スイング

#### 1.6.1.4 細孔径分布

マイクロ孔性の吸着剤の細孔径分布を求める方法には Micropore analysis (MP) 法や Dubinin-Stoeckli (DS) 法があるが、近年のコンピュータシミュレーションの発展により、Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 法や密度汎関数 (Density Functional Theory、DFT) 法を用いた細孔径分布計算が一般的となってきた。これらの方法では細孔径ごとの吸着等温線から構成されるカーネルをコンピュータシミュレーションにより作成し、以下の式を

満たすような細孔径分布 $f(w)$ を求める。

$$\int N(w, P/P_0) f(w) dw = N(P/P_0) \quad (10)$$

ここで、 $w$  は細孔径、 $N(w, P/P_0)$  はカーネル、 $N(P/P_0)$  は実験で得られた吸着等温線を表す。77 K での  $N_2$  吸着等温線から細孔径分布を求めるためには、一般的に DFT 法が用いられる。これは、GCMC 法で計算できる細孔径の上限が 10 nm 程度である一方で、77 K での  $N_2$  吸着測定では、細孔径 10 nm 以上のメソ、マクロ孔への吸着も起こるためである。DFT 法は大きく分けて Non-local density functional theory (NLDFFT) 法と Quenched solid density functional theory (QSDFT) 法の 2 つが用いられるが、これらの違いは細孔壁表面にラフネスを導入しているか否かである。NLDFFT 法では細孔壁表面の均一な炭素原子密度を仮定しているため、カーネルを構成する吸着等温線において多層吸着に起因するステップを確認できる。このステップの存在により、細孔径分布における細孔径 1.0 nm 付近に計算方法由来の分布が 0 となる領域が存在する。一方で、QSDFT 法では炭素材料のラフネスをもった細孔壁表面を再現するため、細孔壁表面に密度勾配を導入している<sup>19</sup>。密度勾配を導入したことによりカーネルを構成する吸着等温線においてステップの出現が抑制され、NLDFFT 法を用いた場合のような計算方法由来の分布が 0 となる領域は存在しない。活性炭のように細孔壁表面に欠陥や歪みが存在する試料においては、細孔壁表面に密度勾配を導入した QSDFT 法を使用するのが適切であると考えられる。

## 1.6.2 X 線回折法

X 線回折 (X-ray diffraction、XRD) 法は、X 線が結晶格子で回折を示す現象を用いた構造解析方法である。1.4 節で述べたように、活性炭はグラフェン様シートの積層から成る結晶子を主として構成される。そのため、活性炭の XRD パターンにおいては主にグラフェン様シートの積層および面内の規則性に由来した(002)、(10)、(11)回折ピークが観測される。結晶子中のグラフェン様シートの積層間隔  $d_{002}$  は、以下に示す Bragg 式から求められる。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (11)$$

ここで、 $\lambda$  は X 線波長、 $\theta$  は(002)回折ピーク角度である。また、結晶子の厚さ  $L_c$  および結晶子面内サイズ  $L_{a,X}$  は以下に示す Sherrer 式から求められる<sup>20</sup>。

$$L_i = \frac{K_i \lambda}{\beta_i \cos \theta} \quad (12)$$

ここで、 $K_i$  は形状因子、 $\beta_i$  は回折ピークの半値幅を表す。 $L_c$  は(002)回折ピークから求まり、形状因子は 0.89 である。また、 $L_{a,X}$  は(10)回折ピークから求まり、形状因子は 1.84 である。

### 1.6.3 ラマン分光法

分子に振動数  $\nu_0$  のレーザー光を入射した場合、光の大部分は入射光と同じ振動数  $\nu = \nu_0$  で散乱（レイリー散乱）され、一部は  $\nu = \nu_0 \pm \nu_i$  散乱光（ラマン散乱）となる。分子中で原子がその平衡位置の周りで  $\nu_i$  の振動数で微小振動している場合にラマン散乱は生じる<sup>21</sup>。1.4 節で述べたように、活性炭を構成する結晶子はグラフェン様シートの積層から成る。グラフェンのラマンスペクトルには G バンド、D バンドと呼ばれる 2 つのピークが現れる。G バンドは炭素原子の六員環構造の面内振動に起因するピークであり、 $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れる。D バンドは炭素原子の六員環構造の乱れに起因し、 $1350 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れる。活性炭を構成するグラフェン様シートはナノサイズであり欠陥や歪みをもつことから、グラフェンに比べて G バンド、D バンドがブロードになり、重なりを持ったラマンスペクトルが観測される。結晶子の面内サイズ  $L_{a,R}$  は、G バンド強度  $I_G$  に対する D バンド強度  $I_D$  の割合  $I_D/I_G$  を用いて、以下に示す Tuinstra-Koenig 式から求められる<sup>22</sup>。

$$L_{a,R} = \frac{C}{I_D/I_G} \quad (13)$$

ここで  $C$  はレーザー光波長に依存した因子であり、本研究で用いるレーザー光波長  $532 \text{ nm}$  では  $C = 5.0 \text{ nm}$  となる。

## 1.7 本研究の目的

1.4 節で述べたように活性炭は不規則な構造をもつことから、細孔構造を正確に評価することは困難である。そのため、活性炭の賦活における細孔発達メカニズムや、吸着過程における吸着メカニズムは未だに十分には理解されていない。また、クロロホルム水溶液からの活性炭によるクロロホルム液相吸着はクロロホルム-クロロホルム間、クロロホルム-活性炭間の相互作用だけでなく、クロロホルム-水間、水-水間および水-活性炭間の相互作用も含み非常に複雑な現象である。一方で、活性炭によるクロロホルム気相吸着はクロロホルム-クロロホルム間、クロロホルム-活性炭間の相互作用のみを考慮すればよく理解が比較的容易である。活性炭表面は疎水性で水分子に比べてクロロホルム分子との親和性が高く活性炭細孔にはクロロホルムが優先的に吸着されると考えられるため、活性炭へのクロロホルム気相吸着メカニズムを解明することが、クロロホルム液相吸着への理解を助けると考えられる。本研究では、ガス吸着法や XRD 法、ラマン分光法を組み合わせることで細孔構造を詳細に調べることで、賦活による活性炭細孔発達メカニズムおよびクロロホルム吸着メカニズムを明らかにすることを目的とした。

第 2 章では、ピッチ系繊維状活性炭 (Activated carbon fiber、ACF) を異なる賦活温度で水蒸気再賦活し、水蒸気再賦活による細孔構造の変化から、水蒸気賦活による活性炭の細孔発達メカニズムについて検討した。

第 3 章では、クロロホルムの吸着量を変化させたピッチ系 ACF の細孔構造およびクロロホルムの吸着状態を評価することで、活性炭細孔内へのクロロホルム吸着メカニズムについて検討した。

## 2. 水蒸気賦活による活性炭の細孔発達メカニズムの再検討

### 2.1 緒言

活性炭は、水の浄化<sup>23,24</sup>、環境制御<sup>25,26</sup>、ガス分離<sup>27,28</sup>、電極材料<sup>29-32</sup>、および触媒担体<sup>33-35</sup>に広く使用されている。これは、比表面積が大きく<sup>36,37</sup>、化学的耐性<sup>38</sup>、電気伝導率が高い<sup>39</sup>ためである。このように、活性炭は様々な分野において高度な技術をサポートしてきた代表的な材料の1つであるが、現在の活性炭は、持続可能な社会をサポートするための高度な技術の需要に十分には対応していない。これは、1.4節で述べたように活性炭細孔構造の不規則性により、細孔構造評価および制御が困難なためである。持続可能な技術の需要に対応するためには、活性炭細孔構造を制御する方法の確立は必要不可欠である。

活性炭を得るためには、自然由来の原料や合成樹脂などが前駆体として用いられる。活性炭作製における最も重大な問題は、賦活による活性炭の細孔発達メカニズムが十分に理解されていないことである。物理賦活である水蒸気賦活とCO<sub>2</sub>賦活は、活性炭を作製するための最も一般的な方法である<sup>14,40</sup>。Rodríguez-Reinosoらはリグノセルロース系炭素<sup>41,42</sup>およびビスコースレーヨン繊維炭<sup>43</sup>の水蒸気およびCO<sub>2</sub>賦活効果を体系的に調査した。彼らは、CO<sub>2</sub>賦活が狭いマイクロ孔の開口とそれに続くマイクロ孔の拡大を引き起こすのに対し、水蒸気賦活は賦活プロセスの初期段階から、マイクロ孔を拡大したと報告した。また、水蒸気賦活は主に炭化物表面で起こり、CO<sub>2</sub>賦活は炭化物内部の優先的なガス化を引き起こすと報告した。そのため、水蒸気賦活はブロードな細孔径分布を伴って比表面積とマイクロ孔を増加させるために使用されてきた。一方で、CO<sub>2</sub>賦活は、狭いマイクロ孔のみを生成することで比表面積を増やすことができる<sup>44</sup>。したがって、目的に応じて水蒸気またはCO<sub>2</sub>による賦活が選択される。また、賦活プロセスにおける炭素と賦活ガスの反応ステップは理論的に研究されてきたが、実験的研究をまだ十分にサポートすることはできていない<sup>45,46</sup>。特定の用途に適した活性炭をデザインするには、水蒸気またはCO<sub>2</sub>を用いた賦活によるマイクロ孔およ

びメソ孔発達の構造的理解が必要である。水蒸気賦活は活性炭の製造において最も一般的な方法であるため、研究の第一段階として本研究では水蒸気賦活に着目した。

水蒸気賦活による活性炭の細孔構造変化に関する知見は、活性炭細孔構造を制御するのに有用であるが、自然由来で複雑な構造を持つ前駆体への水蒸気賦活メカニズムを明らかにすることは困難である。そこで本研究では、水蒸気賦活メカニズムを明らかにするためのモデル材料としてピッチ系 ACF を用いた。ピッチ系 ACF は他の一般的に用いられている活性炭と比較して、細孔径が均一なマイクロ孔とわずかなメソ孔を有しており、水蒸気賦活による細孔構造の変化を明らかにするのに適していると考えられる<sup>47,48</sup>。ACF の細孔と細孔壁構造の変化がガス吸着に及ぼす影響は、 $N_2$  と Ar の高分解能吸着<sup>49</sup>、in-situ X 線散乱<sup>50</sup>、および in-situ 小角 X 線散乱<sup>51</sup>などによって調査されてきた。また、松本らは中性子散乱を用いた評価によりピッチ系 ACF を構成する結晶子が繊維軸に沿って配向していることを明らかにした<sup>52</sup>。水蒸気によるピッチ系 ACF の再賦活がマイクロ孔性およびメソ孔性と細孔壁構造に及ぼす影響は、活性炭細孔の水蒸気賦活メカニズムの構造的な理解を与える。

本研究では、ピッチ系 ACF に対し異なる温度で水蒸気再賦活を実施し、分子プローブ法や分光法を用いて詳細に構造評価を行うことで、水蒸気再賦活によるピッチ系 ACF の細孔や細孔壁の構造的変化を明らかにすることを目的とした。

## 2.2 実験

### 2.2.1 繊維状活性炭

実験には、株式会社アドール製のピッチ系 ACF を用いた。ピッチ系 ACF は石炭ピッチを原料として水蒸気賦活により得られ、スリット型細孔を有している。以降、ピッチ系 ACF を ACF と表記する。水蒸気再賦活の前処理として 393 K、1 Pa で 2 時間真空引きを行うことで、ACF 細孔内に吸着されている水分やその他の揮発性不純物を取り除いた。

### 2.2.2 水蒸気再賦活法

水蒸気再賦活は、300 mg の ACF を用いて水平型の管状炉にて行った。ACF を純 Ar 雰囲気下 (99.999%、400 mL min<sup>-1</sup>) で 298 K からターゲット温度 (973、1023、1073、1123、1173 K) まで加熱した後、Ar と水蒸気の混合ガス下で 5 時間水蒸気再賦活した。水蒸気は、323 K の超純水中でバブリングすることにより Ar ガスと混合され、混合ガス中の水蒸気の割合は 12 vol.% であった。以降、水蒸気再賦活した ACF は賦活温度 T (K) を用いて ACF-T と表す (例: ACF-973)。

### 2.2.3 繊維状活性炭の形態変化観察

ACF および水蒸気再賦活 ACF の形態変化を、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM) (SU8000、Hitachi High-Tech) を用いて観察した。得られた SEM 像において、各試料 100 本ずつ繊維径を測り、繊維径のばらつきおよび平均繊維径を求めた。

### 2.2.4 繊維状活性炭の細孔構造解析

試料の多孔性は 77 K での N<sub>2</sub> 吸着測定 (Autosorb-iQ2、Anton Paar) によって評価した。全細孔容積は N<sub>2</sub> 吸着等温線における  $P/P_0 = 0.95$  での N<sub>2</sub> 吸着量から、比表面積およびマイクロ孔容積は SPE 法を用いて求めた<sup>15,49</sup>。細孔径分布はスリット型モデル細孔への 77 K での N<sub>2</sub> 吸着を仮定した QSDFT 法を用いて求めた<sup>19</sup>。

結晶子の層間距離 ( $d_{002}$ )、結晶子厚さ ( $L_c$ )、結晶子面内サイズ ( $L_{a,x}$ ) は、シンクロトロン光を用いた XRD 法 (あいちシンクロトロン光センター BL5S2、 $\lambda = 0.0800$  nm) により評価した<sup>20</sup>。XRD パターンにおける小角 X 線散乱の影響は、散乱強度と散乱因子 ( $s$ ) の両対数プロットを用いて補正した<sup>53</sup>。ここで、散乱因子は  $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$  として定義され、 $\theta$  と  $\lambda$  はそれぞれ X 線の回折角と波長を表す。結晶子面内サイズ ( $L_{a,r}$ ) はラマン分光法 (NRS-4100、JASCO、 $\lambda = 532$  nm) を用いて Tuinstra-Koenig 式から決定した<sup>22</sup>。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 繊維状活性炭の形態変化

ACF および水蒸気再賦活 ACF の SEM 像を Fig. 2-1 に、繊維径分布を Fig. 2-2 に示す。賦活温度が上昇するにつれて繊維径が細くなり、繊維径分布のピーク位置が小径側にシフトしていることがわかる。平均繊維径を Table 2-1 に、水蒸気再賦活に伴う平均繊維径変化を Fig. 2-3 に示しており、賦活温度が上昇するにつれて平均繊維径は減少した。

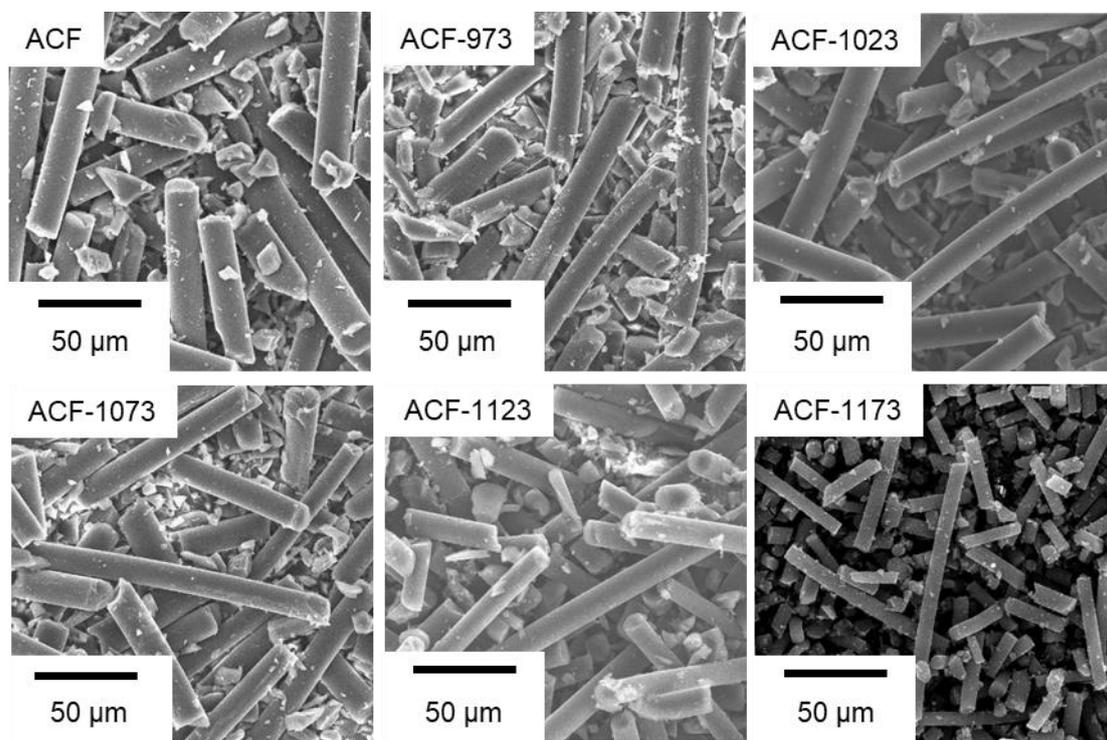


Fig. 2-1 ACF および水蒸気再賦活 ACF の SEM 像

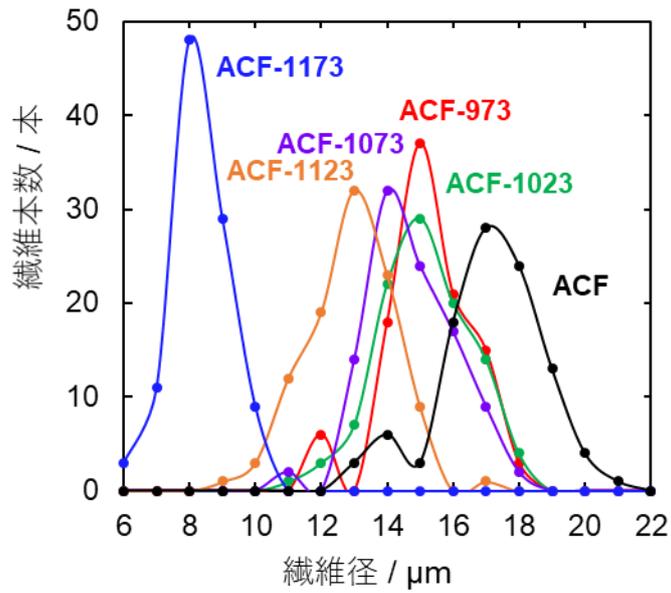


Fig. 2-2 ACF および水蒸気再賦活 ACF の繊維径分布

Table 2-1 ACF および水蒸気再賦活 ACF の平均繊維径

	平均繊維径 /μm
ACF	16.7 ± 0.5
ACF-973	14.9 ± 0.4
ACF-1023	14.7 ± 0.5
ACF-1073	14.3 ± 0.5
ACF-1123	12.4 ± 0.5
ACF-1173	7.8 ± 0.4

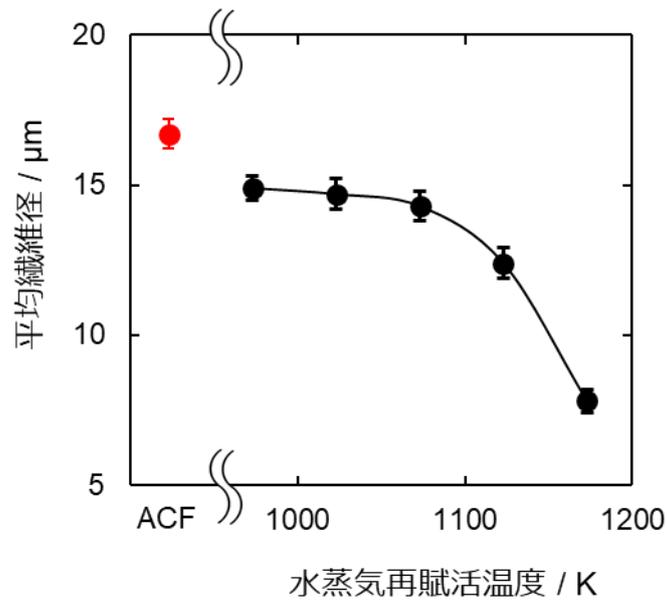


Fig. 2-3 水蒸気再賦活に伴う ACF の平均繊維径変化

また、水蒸気再賦活に伴う繊維体積減少率 ( $\Delta V/V$ ) と重量変化率 (Burn-off) を比較することで、繊維内の細孔発達について評価した。ここで、 $\Delta V$ 、 $V$  はそれぞれ水蒸気再賦活による体積減少量および水蒸気再賦活前の繊維体積を表す。体積減少量は、繊維方向の長さは賦活前後で一定と仮定し、繊維径の変化による繊維断面積変化から求めた。これは、繊維径が  $10 \mu\text{m}$  程度なのに対し、繊維方向の長さが  $\text{cm}$  オーダーと十分長く、水蒸気再賦活後も繊維構造を維持していたためである。 $\Delta V/V$  および重量減少率 (Burn-off) を Table 2-2 に示す。Fig. 2-4 (a) は、 $\Delta V/V$  と Burn-off の比較プロットを示しており、図中の点線は  $\Delta V/V$  と Burn-off が等しいことを示す。また、Fig. 2-4 (b) は、水蒸気再賦活に伴う繊維径減少および細孔構造変化の概略図を示す。繊維表面がガス化されることで繊維径が減少する一方で繊維内部の構造は変わらない場合、Fig. 2-4 (a) において実験データ点が点線上に乗る。繊維径が減少するとともに細孔が繊維内部で生成される場合、Burn-off の方が高くなり実験データ点は点線下方にずれる。繊維径が減少するとともに繊維の収縮が起こった場合、 $\Delta V$

$V$ の方が高くなり実験データ点は点線上方にずれる。973 K で水蒸気再賦活した場合、実験データ点は点線上方にずれていることから、973 K では水蒸気再賦活の進行が不十分であり、熱処理効果による繊維の収縮が起きていることを示唆する。1023 K で水蒸気再賦活した場合、実験データ点は点線上に乗っていることから、繊維表面がガス化され繊維内部で細孔発達は起こっていないことが示唆される。1073 K 以上で水蒸気再賦活した場合には、実験データ点は点線下方にずれていることから、繊維内部で細孔の発達が起こっていると考えられる。

Table 2-2 ACF および水蒸気再賦活 ACF の体積減少率 ( $\Delta V/V$ )

および重量減少率 (Burn-off) の変化

	$\Delta V/V$	Burn-off
	/vol. %	/wt. %
ACF		
ACF-973	20 ± 3	11 ± 2
ACF-1023	23 ± 3	22 ± 2
ACF-1073	27 ± 3	42 ± 3
ACF-1123	45 ± 2	71 ± 4
ACF-1173	78 ± 1	96 ± 3

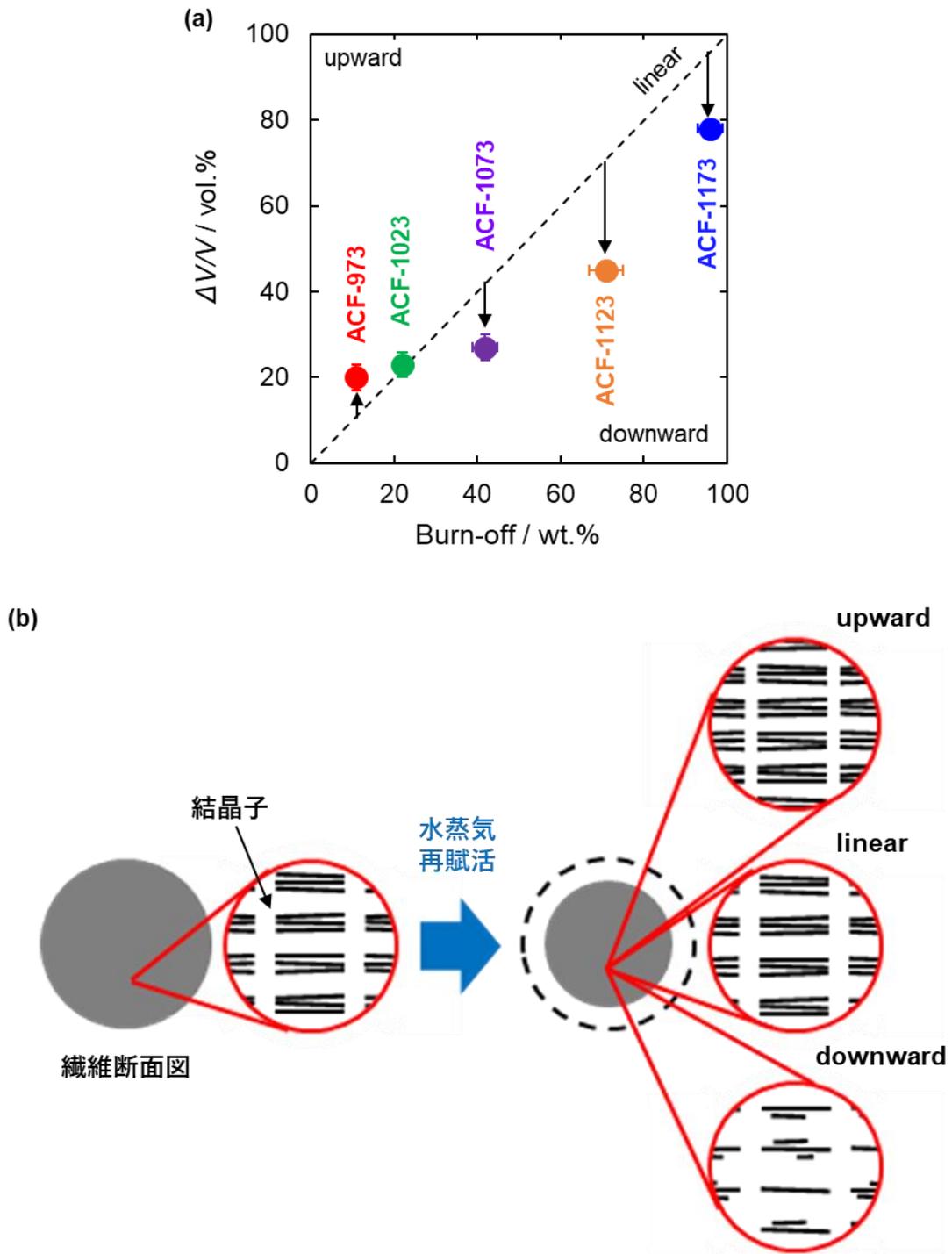


Fig. 2-4 (a) 体積減少割合 ( $\Delta V/V$ ) と重量減少率 (Burn-off) の比較プロットと  
 (b) 水蒸気再賦活に伴う繊維径減少および細孔構造変化の概略図

### 2.3.2 細孔構造の変化

ACF および水蒸気再賦活 ACF の 77 K での  $N_2$  吸着等温線を Fig. 2-5 に示す。ACF -1173 を除いた試料の吸着等温線は IUPAC によって定められた I(b)型を示した。I(b)型の吸着等温線は、マイクロ孔と比較的狭いメソ孔の存在を示唆する。973 K での水蒸気再賦活では  $N_2$  吸着量が減少したことから、973 K では水蒸気再賦活の進行が不十分であると考えられる。再賦活温度 1023 K から 1123 K では再賦活温度の上昇につれて相対圧 0.3 以下での  $N_2$  吸着量が増加しており、マイクロ孔が発達したことを示す<sup>54</sup>。ACF -1173 の吸着等温線は相対圧 0.4 以上でわずかなヒステリシスを示し、IUPAC によって定められた II 型を示した。II 型の吸着等温線は、比較的大きなマイクロ孔とメソ孔、マクロ孔の存在を示唆する。全細孔容積 ( $V_{total}$ )、マイクロ孔容積 ( $V_{micro}$ )、比表面積 ( $S_a$ )、外表面積 ( $S_{ext}$ )、平均細孔径 ( $w$ ) を Table 2-3 に示す。 $w$  は Wicke 法 ( $w=2 V_{total}/S_a$ ) を用いて求めた<sup>55,56</sup>。再賦活温度 1023 K 以上では細孔容積、比表面積ともに上昇した。特に 1173 K での水蒸気再賦活では、細孔容積、比表面積がそれぞれ元の ACF の 5 倍、2 倍に近い値をとった。ACF -1173 の高い比表面積 ( $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) は、理想的なグラフェンの比表面積 ( $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) に等しく<sup>57</sup>、細孔壁が 1~2 層に積層したグラフェン様シートから成ることを示唆する。また、 $S_{ext}$  が  $380 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  まで上昇しており、マクロ孔が発達したことがわかる。一方で、973 K での再賦活では、 $S_{ext}$  を除く全てのパラメータが低下したことから、細孔が収縮したと考えられる。

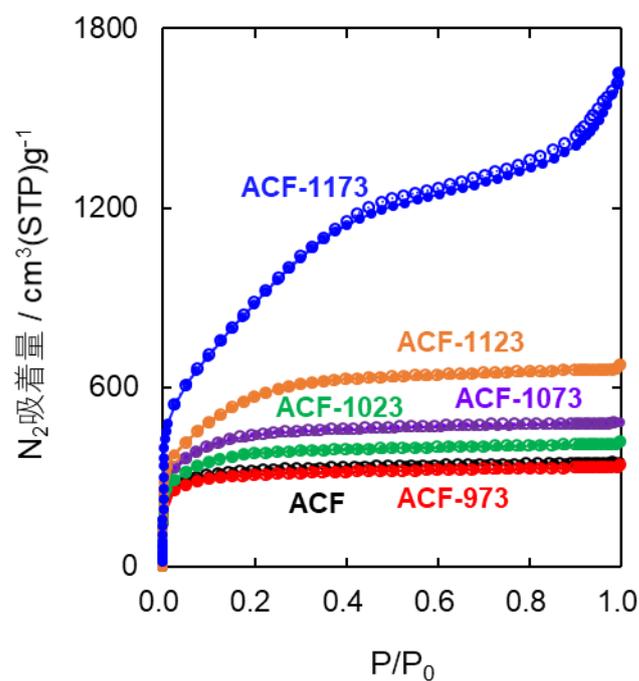


Fig.2-5 ACF および水蒸気再賦活 ACF の 77 K での N<sub>2</sub> 吸着等温線

Table 2-3 77 K での N<sub>2</sub> 吸着等温線から求められた細孔構造パラメータ

	$V_{\text{total}}$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{micro}}$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{\alpha}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{\text{ext}}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$w$ /nm
ACF	0.54	0.54	1320	1	0.82
ACF-973	0.51	0.51	1280	3	0.80
ACF-1023	0.63	0.63	1430	4	0.88
ACF-1073	0.74	0.74	1620	4	0.91
ACF-1123	1.02	1.01	1820	4	1.12
ACF-1173	2.37	1.69	2630	380	2.11

ACF および水蒸気再賦活 ACF の細孔径分布を Fig. 2-6 に示す。ACF と ACF-973 の細孔径分布は、細孔径 0.8、1.2 nm に 2 つのピーク、1.5 nm にショルダーを持ち、互いに似た分布を示す。ACF-1023 と ACF -1073 の細孔径分布は 0.8、1.2、1.5 nm に 3 つのピークを持ち、水蒸気再賦活温度の上昇により各ピークの微分細孔容積 ( $dV(d)$ ) が上昇した。ACF -1123 の細孔径分布は 0.9、1.5 nm に 2 つのブロードなピークを持ち、ACF -1173 の細孔径分布は 1.0、2.0 nm に 2 つのブロードなピークを持つ。ここで、ACF の細孔径分布は繊維径方向にも分布を持ちうる。これは、2.3.1 項でも述べたように賦活反応が繊維表面で優先的に起こるためである。Hu らは、poly(furfuryl alcohol) (PFA) を前駆体として 1173 K で Burn-off が 45% となるまで CO<sub>2</sub> 賦活された粒状活性炭の細孔構造は粒径方向に分布をもち、粒子表面に近いほど細孔が発達したと報告した<sup>58</sup>。一方で、1078 K で Burn-off が 45% となるまで CO<sub>2</sub> 賦活された粒状活性炭の細孔構造は粒径方向に分布をもたないことも報告している。つまり、賦活温度が高いほど表面でのガス化反応が支配的になることを示しており、本研究において水蒸気再賦活された ACF の細孔構造も、賦活温度が高いほど繊維径方向に広い分布をもつと考えられる。

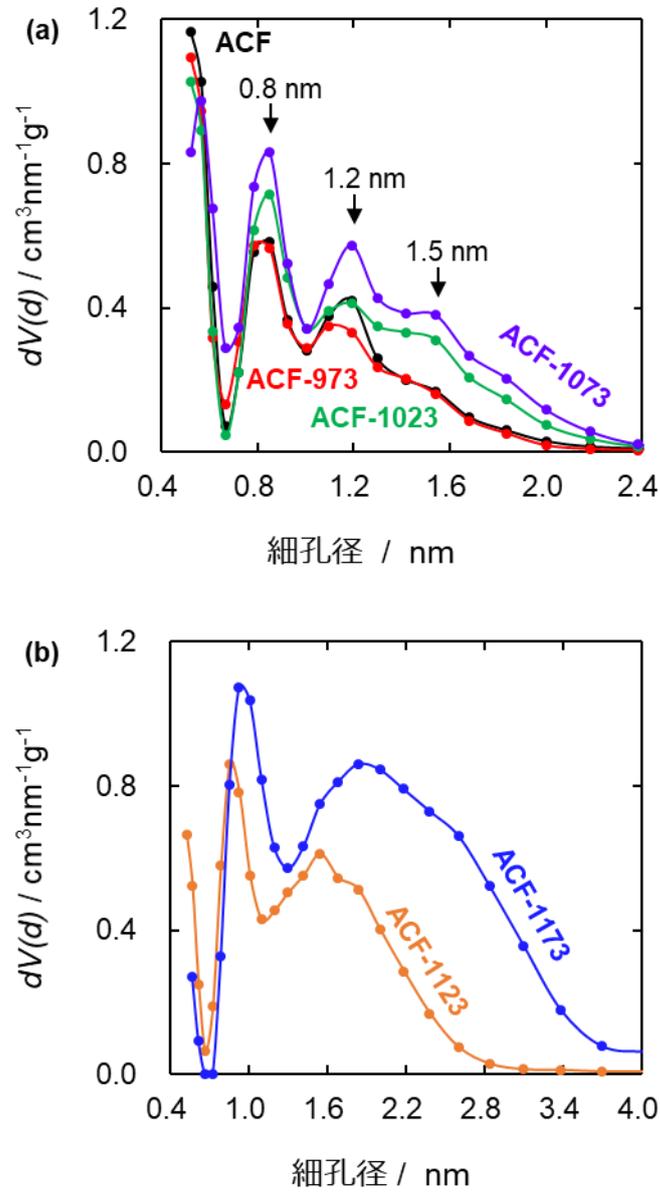


Fig.2-6 (a)ACF、ACF-973、ACF-1023、ACF-1073 および(b)ACF-1123、ACF1173  
の細孔径分布

### 2.3.3 結晶子構造の変化

ACF および水蒸気再賦活 ACF の XRD パターンを Fig. 2-7 に、小角 X 線散乱を補正した XRD パターンを Fig. 2-8 に示す。(002)回折ピークと(10)回折ピークの強度は、水蒸気再賦活温度の上昇とともに低下した。また、1173 K での再賦活では(10)回折ピークが残っている一方で(002)回折ピークが消失しており、細孔壁が1層のグラフェン様シートで構成されることを示唆する。これは 2.3.2 節で述べたように ACF -1173 の比表面積が理想的なグラフェンの比表面積と等しい値を取ったことに整合する。 $d_{002}$ 、 $L_c$ 、 $L_{a,x}$  および積層枚数を Table 2-4 に示す。ここで、積層枚数は  $L_c$  を  $d_{002}$  で割ることで求めた。水蒸気再賦活温度が上昇するにつれて  $d_{002}$  が増加し、 $L_c$  と積層枚数が減少する一方で、 $L_{a,x}$  はほとんど変化しなかった。これは、Fig. 2-9 に示したように水蒸気再賦活によりグラフェン様シートが面内方向にガス化したことを示唆する。

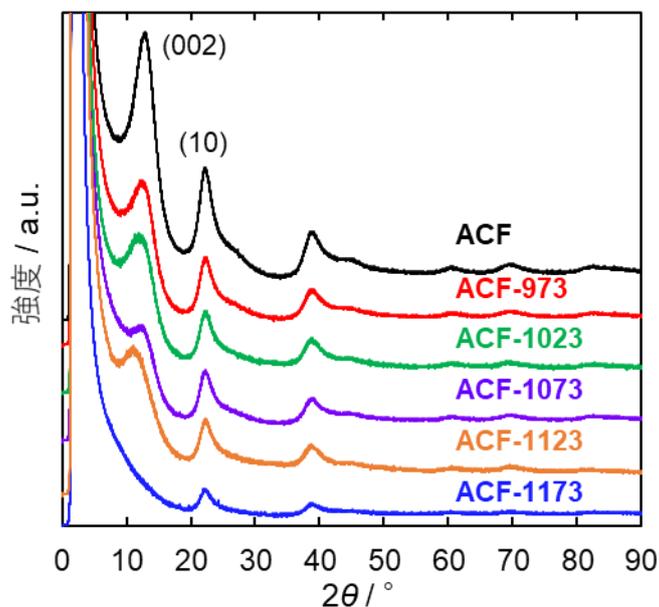


Fig. 2-7 ACF および水蒸気再賦活 ACF の XRD パターン

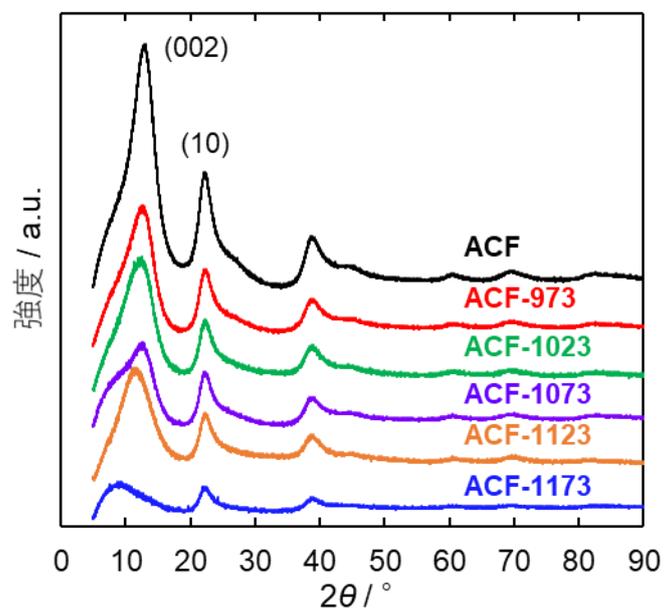


Fig. 2-8 ACF および水蒸気再賦活 ACF の小角 X 線散乱補正後の XRD パターン

Table 2-4 XRD パターンから求めた細孔構造パラメータ

	$d_{002}$	$L_c$	積層枚数	$L_{a,x}$
	/nm	/nm	/枚	/nm
ACF	0.356	1.2	3.4	4.1
ACF-973	0.363	1.1	2.9	4.1
ACF-1023	0.372	1.1	2.9	4.2
ACF-1073	0.367	1.0	2.8	4.2
ACF-1123	0.391	0.9	2.2	4.3
ACF-1173	No peak	No peak	No peak	4.2

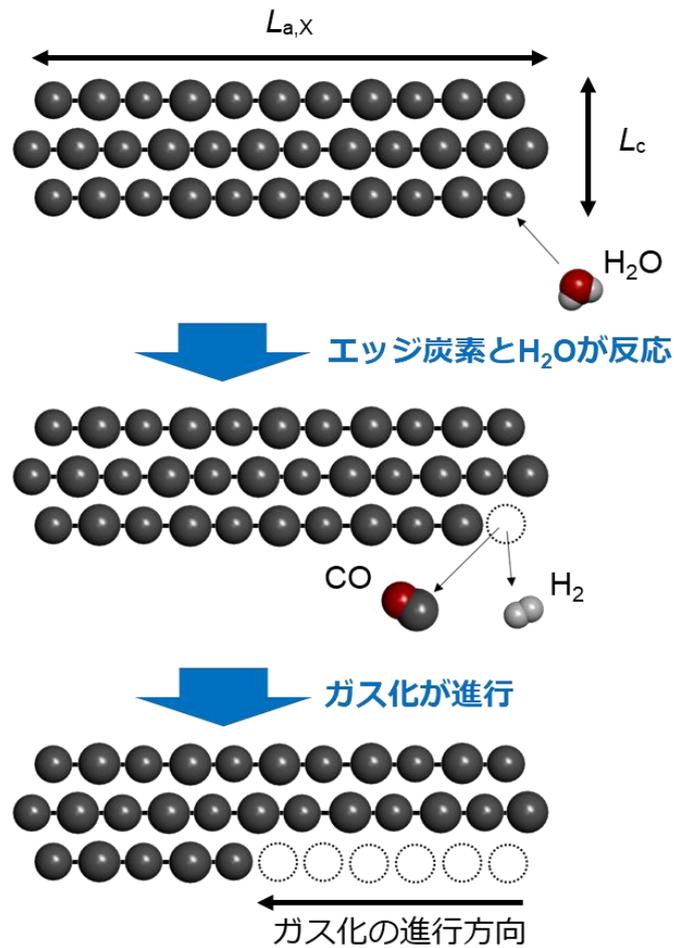


Fig. 2-9 水蒸気再賦活に伴う結晶子構造変化のイメージ図

ACF および水蒸気再賦活 ACF のラマンスペクトルを Fig. 2-10 に、D バンドと G バンドの強度比 ( $I_D/I_G$ ) と結晶子面内サイズ ( $L_{a,R}$ ) を Table 2-5 に示す。ACF は結晶性が低いため、結晶化度に大きく依存するラマンスペクトルは顕著な変化を示さなかったが、観測されたラマンスペクトルの詳細な分析により、 $I_D/I_G$ 、 $L_{a,R}$  が得られた。 $L_{a,R}$  は水蒸気再賦活温度が上昇するにつれて減少したことから、水蒸気再賦活温度が上昇するにつれてグラフェン様シートの結晶性が低下したことを示唆する。Table 2-6 には、ACF および水蒸気再賦活 ACF のラマンスペクトルにおける G バンドのピーク位置を示す。水蒸気再賦活温度が上昇するにつれて G バンドのピーク位置は  $1600\text{ cm}^{-1}$  から  $1592\text{ cm}^{-1}$  まで変化した。G バンドのピーク

ク位置はグラフェン様シート面内の結晶状態に敏感であり、これはグラフェン構造内の表面酸素官能基の存在によって影響を受ける。単一のグラフェン層からなる高結晶性単層カーボンナノチューブのGバンドのピーク位置は  $1591\text{ cm}^{-1}$  であるため<sup>59</sup>、水蒸気再賦活温度の上昇に伴うGバンド位置のシフトはグラフェン様シートの結晶性変化に起因する。水蒸気再賦活温度の上昇に伴ってGバンドのピーク位置が  $1591\text{ cm}^{-1}$  に近づくことは、水蒸気再賦活によりグラフェン様シートの表面酸素官能基が除去されたことを示す。

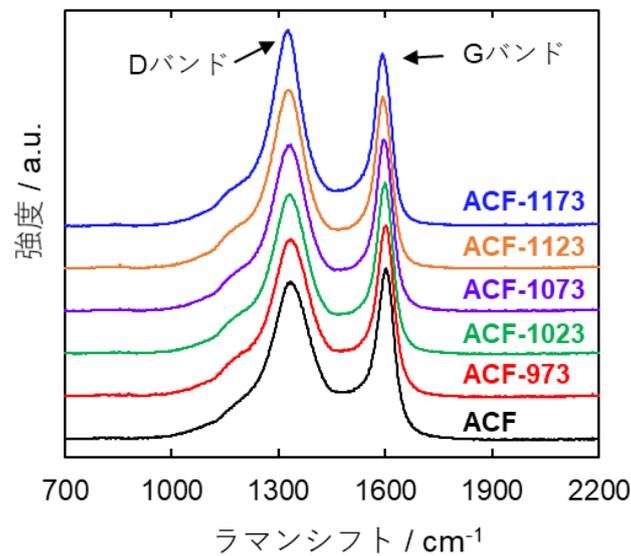


Fig. 2-10 ACF および水蒸気再賦活 ACF のラマンスペクトル

Table 2-5 ラマンスペクトルから求めた細孔構造パラメータ

	$I_D/I_G$	$L_{a,R}$ /nm
ACF	1.8	2.8
ACF-973	1.9	2.8
ACF-1023	1.9	2.6
ACF-1073	1.9	2.6
ACF-1123	2.1	2.4
ACF-1173	2.2	2.3

Table 2-6 ラマンスペクトルにおける G バンドのピーク位置

	Gバンド ピーク位置 /cm <sup>-1</sup>
ACF	1602
ACF-973	1600
ACF-1023	1599
ACF-1073	1596
ACF-1123	1593
ACF-1173	1592

XRD パターンから求めた結晶子面内サイズ  $L_{a,X}$  とラマンスペクトルから求めた結晶子面内サイズ  $L_{a,R}$  の水蒸気再賦活に伴う変化を Fig. 2-11 に示す。 $L_{a,X}$  は水蒸気再賦活に伴い変化しないのに対し、 $L_{a,R}$  は  $L_{a,X}$  に比べて小さな値を示すとともに、水蒸気再賦活温度が上昇するにつれ減少した。 $L_{a,R}$  はグラフェン様シート面内の格子振動と関連しており、面内の結晶性に大きく影響される。Fig. 2-12 に示すように、グラフェン様シート面内に面内欠陥が存在する場合、 $L_{a,R}$  は  $L_{a,X}$  に比べて小さな値を取ると考えられる。つまり、水蒸気再賦活温度の上昇に伴い  $L_{a,X}$  は変化しない一方で  $L_{a,R}$  が減少したことは、結晶子面内サイズは変わらず、面内欠陥が導入されたことにより、面内の振動が乱されていることを示唆する。

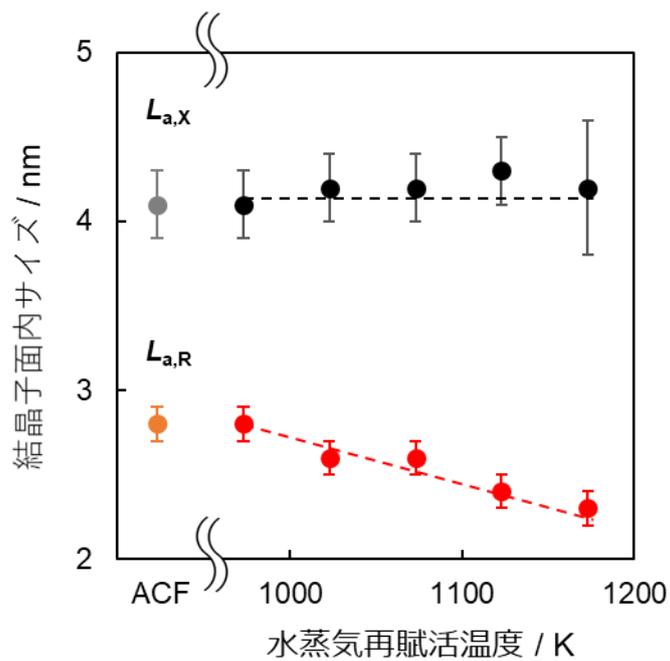


Fig. 2-11 水蒸気再賦活に伴う結晶子面内サイズ変化

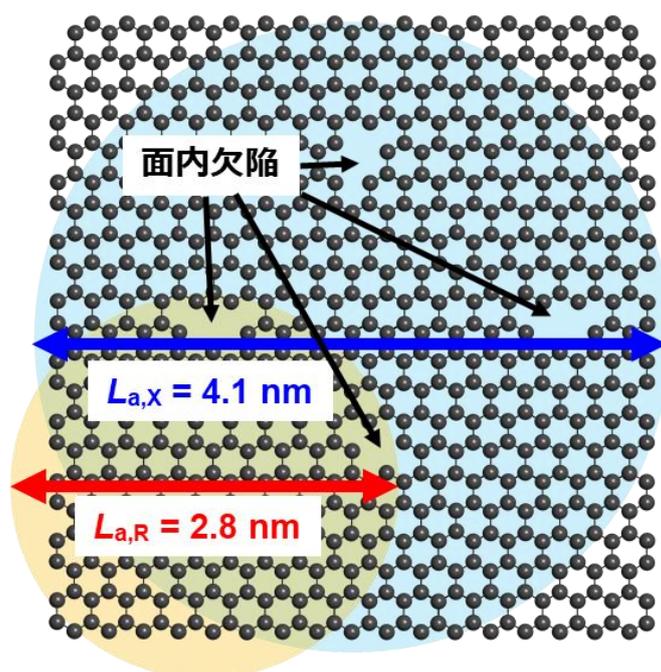


Fig. 2-12 XRD パターンとラマンスペクトルから求められる結晶子面内サイズ差  
のイメージ図

#### 2.3.4 水蒸気賦活による細孔発達メカニズム

2.3.3 項で述べたように、XRD 測定の結果は、グラフェン様シートの積層からなる結晶子モデルにおいて水蒸気再賦活に伴い結晶子の積層枚数が減少することを示した。グラフェンの積層から成るグラファイトの層間距離は 0.335 nm であることから、結晶子の積層枚数の減少により細孔が発達する場合、細孔径分布におけるピークは 0.3~0.4 nm 毎に現れるはずである。

2.3.2 項で述べたように、ACF-1023、および ACF-1073 の細孔径分布は、細孔径 0.8、1.2、1.5 nm に 3 つのピークをもつ。これらのピーク位置の細孔径差は 0.4 nm および 0.3 nm であり、グラファイト層間距離に対応する。一方で、ACF-1123 の細孔径分布は 0.9 および 1.5 nm に 2 つの広いピークを、ACF-1173 の細孔径分布は 1.0 および 2.0 nm に 2 つの広いピークを示し、ピーク位置の差はグラファイト層間距離に対応しなかった。水蒸気再賦活に伴う細孔容積変化の細孔径依存性を確認するため、Fig. 2-13 に示すように細孔径分布において細孔径

を<0.666、 0.666–1.007、 1.007–1.299、 1.299–1.682、 1.682–2.000、 >2.000 nm の6つの領域に分け、各領域での細孔容積を求めた。<0.666、 0.666–1.007 nm の細孔径範囲は、細孔径分布の谷部の細孔径から決定した。1.007–1.299、 1.299–1.682 nm の細孔径範囲は細孔径範囲の中央がそれぞれピーク位置である 1.2、1.5 nm となるように決定した。1.682–2.000、 >2.000 nm は上記の細孔径領域を除いたマイクロ孔領域とメソ孔領域にあたる。本章ではそれぞれの細孔径領域の細孔を 0.5、0.8、1.2、1.5、1.8 nm 細孔および広いマイクロ孔、メソ孔と呼ぶ。Fig. 2-14 に水蒸気再賦活温度に伴う細孔容積変化の細孔径依存性を示す。Fig. 2-14 (a) に示すように、水蒸気再賦活温度が上昇するにつれ最も小さい 0.5 nm 細孔の容積が減少する一方で、0.8、1.2、1.5 nm 細孔の容積は増大することがわかる。0.5 nm 細孔のガス化が顕著であり、これは in-pore high-pressure effect<sup>60,61</sup> によるものであると考えられる。0.8、1.2 nm 細孔のガス化による細孔容積の減少は、0.5 nm 細孔のガス化による細孔容積の増加によって補償されていると考えられる。また、Fig. 2-14 (b) に示すように、広いマイクロ孔とメソ孔の細孔容積は、水蒸気再賦活温度が上昇するにつれ増大した。

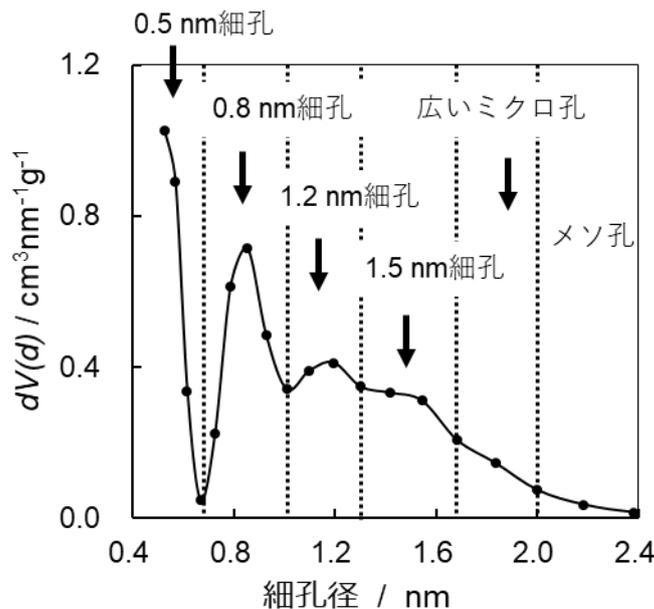


Fig. 2-13 ACF-1023 の細孔径分布と細孔径分割範囲

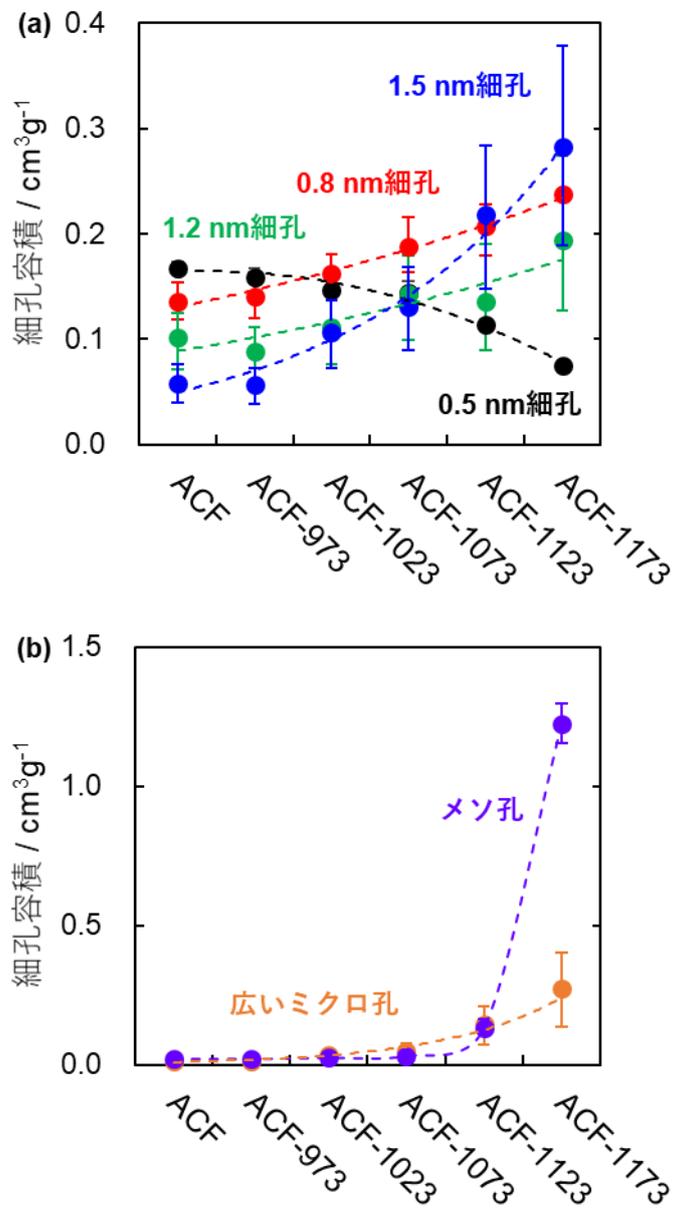


Fig. 2-14 (a) 0.5、0.8、1.2、1.5 nm 細孔および (b) 広いミクロ孔とメソ孔の水蒸気再賦活に伴う細孔容積変化

ここで、上記のような細孔容積算出方法における課題は細孔径のばらつきを考慮していないことである。実際の細孔径は Fig.2-15 に示すように2つの結晶子間距離および結晶子の成す角度によりばらつきをもつと考えられる。結晶子間距離および結晶子の成す角度のばらつきが正規分布に従うと仮定すると、各細孔径でのピークはガウス関数で表すことができる。そこで、ACF、ACF-973、ACF-1023、および ACF-1073 の細孔径分布における細孔径 0.8、1.2、1.5 nm でのピークと細孔径 0.8 nm 以下の細孔および細孔径 1.5 nm 以上の細孔の容積を示すピークの計5つのピークを仮定し、5つのガウス関数で細孔径分布のデコンボリューション解析を行うことでデコンボリューションピークの面積から細孔容積を求め、水蒸気再賦活に伴う細孔容積変化の細孔径依存性を確認した。

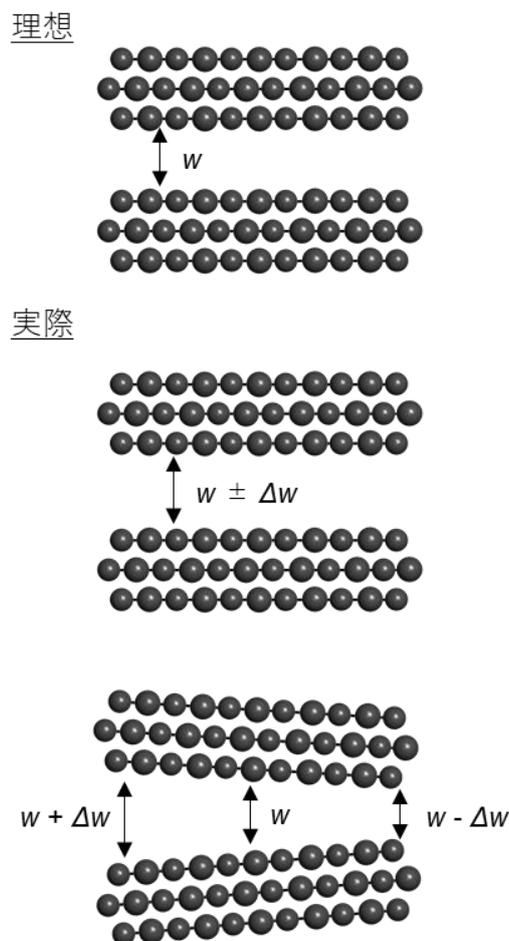


Fig. 2-15 2つの結晶子からなるスリット型細孔における細孔径のばらつきのイメージ図

デコンボリューション解析を行った細孔径分布を Fig. 2-16 に示しており、デコンボリューション解析結果と細孔径分布がよく一致していることがわかる。Fig. 2-16 (a) に示した ACF の細孔径分布のデコンボリューション解析結果は、細孔径分布が細孔径 0.5、0.8、1.2、1.5、1.8 nm のマイクロ孔で構成されることを示しており、本章ではそれぞれ 0.5、0.8、1.2、1.5、1.8 nm 細孔と呼ぶ。ピーク間の細孔径差は 0.3~0.4 nm であり、これは上で述べたような結晶子の積層枚数減少による細孔発達を支持する。ここで、1.8 nm 細孔はブロードなピークから見積もられたため議論から除外する。Fig. 2-17 (a) は各試料におけるデコンボリューションされた細孔径分布のピーク位置を示しており、水蒸気賦活によるピーク位置の変化は無視できるほど小さいことがわかる。Fig. 2-17 (b) はデコンボリューションピークの面積から求めた細孔容積の水蒸気再賦活温度に伴う変化を示す。水蒸気再賦活温度が上昇するにつれ、最も小さい 0.5 nm 細孔の容積が減少する一方で、1.2 nm 細孔の容積は一定で 0.8、1.5 nm 細孔の容積は増加したことがわかる。

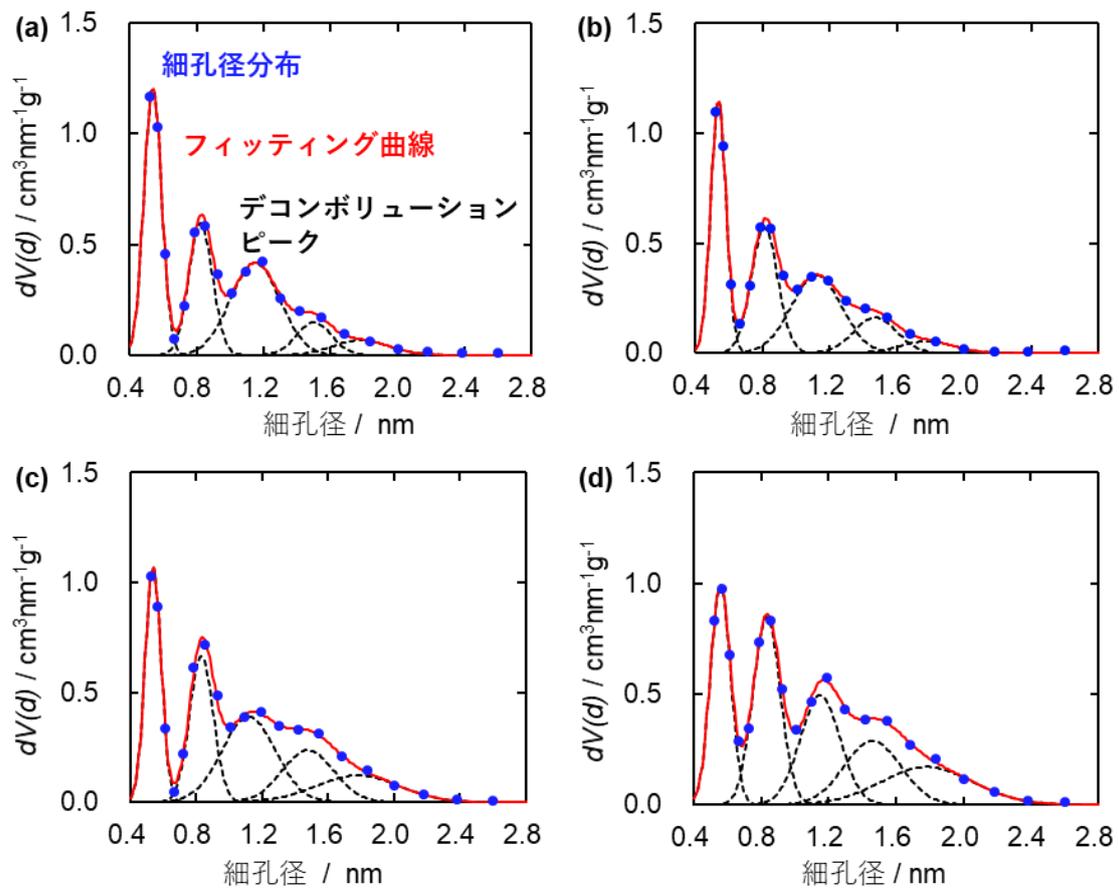


Fig. 2-16 (a) ACF、(b) ACF-973、(c) ACF-1023、(d) ACF-1073 の細孔径分布 (●)、  
 デコンボリューションピーク (黒点線) および5つのデコンボリューションピークの  
 和から成るフィッティング曲線 (赤実線)

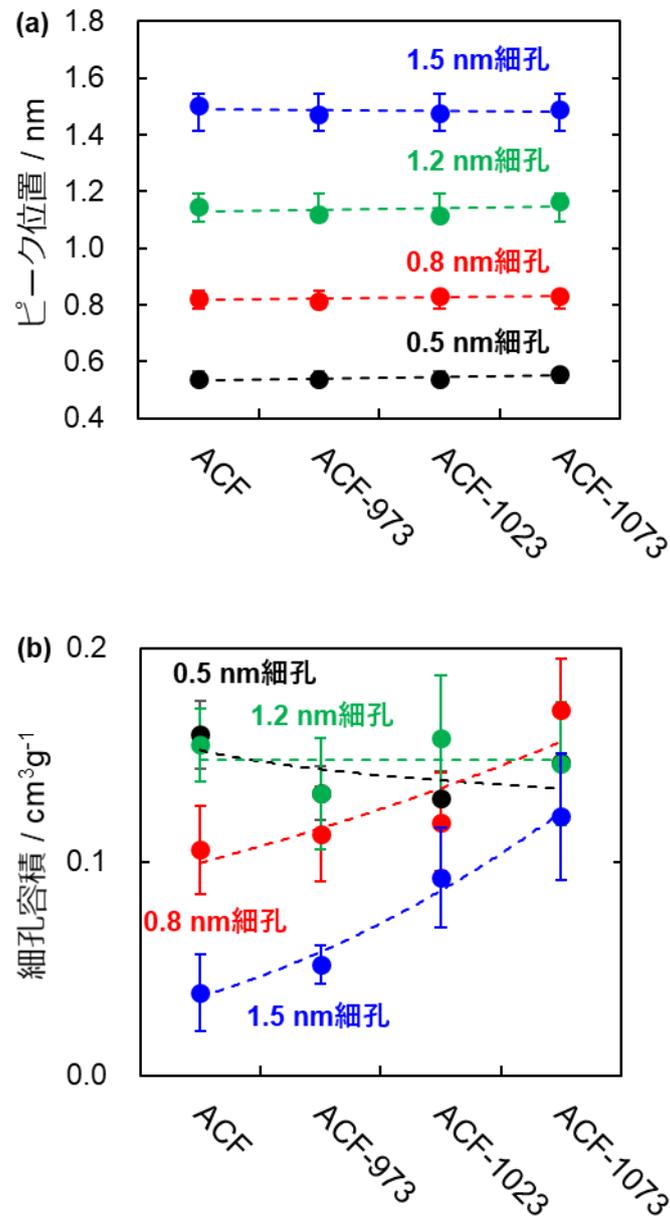


Fig. 2-17 デコンボリューションピークの (a) ピーク位置  
 および (b) ピーク面積 (細孔容積) の水蒸気再賦活に伴う変化

Fig. 2-18 に ACF、ACF-973、ACF-1023、および ACF-1073 において細孔径分布を 6 つの領域に分けて求めた細孔容積変化とデコンボリューション解析により求めた細孔容積変化の比較を示す。2 つの手法を用いて求めた細孔容積変化は同じ傾向を示しており、これらの解析手法は決定的な解析方法ではないが、活性炭の細孔構造変化を明らかにするための補助的な手法として有用であるといえる。

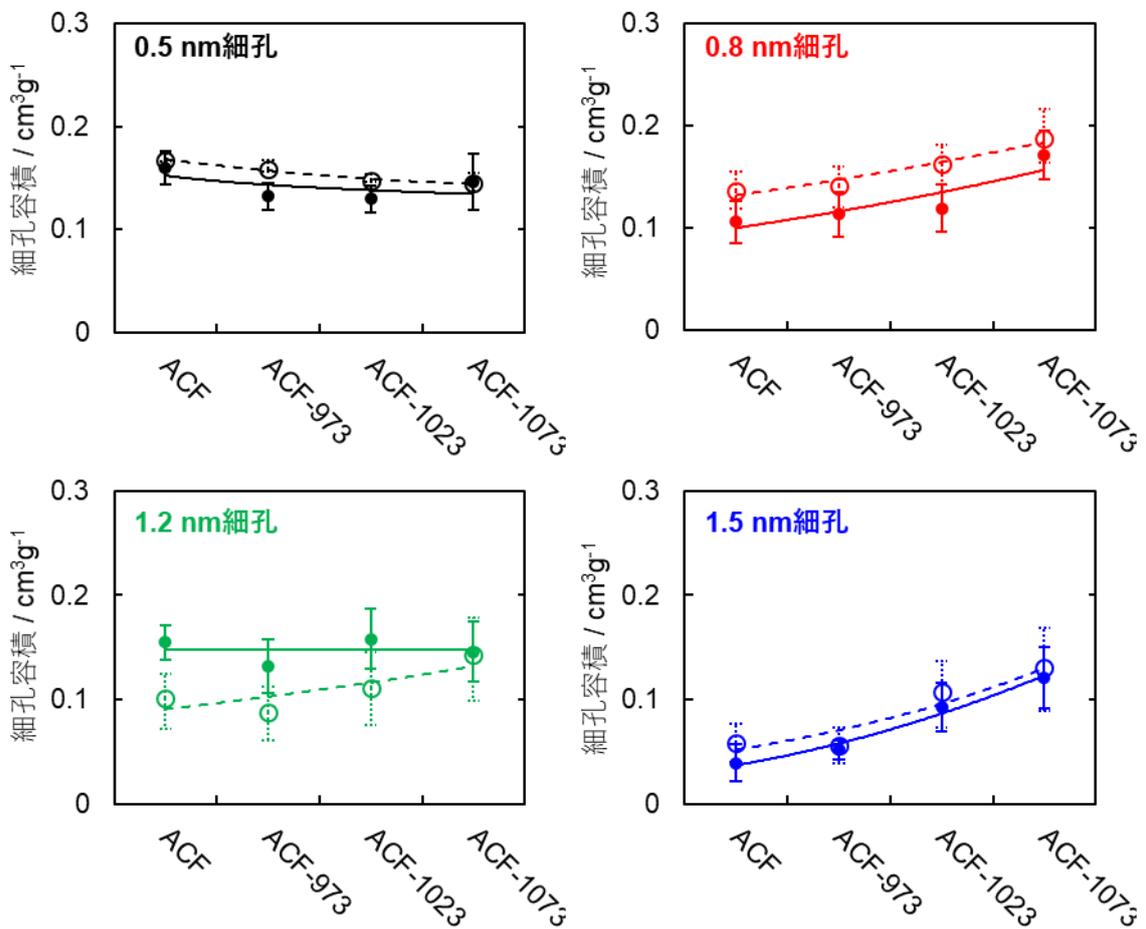


Fig. 2-18 0.5、0.8、1.2、1.5 nm 細孔に対して、細孔径を 6 つの領域に分割する方法で求めた細孔容積 (○) とデコンボリューション解析により求めた細孔容積 (●) の比較

グラフェン様シートが1層ずつガス化するという水蒸気再賦活メカニズムは、水蒸気賦活に伴う結晶子の積層枚数減少を1層単位で制御できることを示唆する。これは、マイクロ孔が均一な細孔径をもつように細孔発達させることができることを意味し、そのような活性炭を得るための水蒸気賦活プロセスの発展が必要である。しかし、水蒸気賦活による細孔発達は前駆体に強く依存する。広く用いられているヤシ殻活性炭の原料であるヤシ殻などの自然由来の原料は、今回用いたピッチ系原料に比べて、KやCaなどのミネラルを多く含む。原料に含まれるミネラルは賦活時に触媒作用を示しガス化反応を促進させることから、原料内でのミネラルの分布により細孔発達にバラツキがでるため、細孔構造がより不均一になる。今回の細孔発達メカニズムを広く適用するには、様々な原料から作製された活性炭に水蒸気再賦活を用いたアプローチを適用する必要がある。

## 2.4 結論

ピッチ系繊維状活性炭（ACF）の水蒸気再賦活に伴う細孔および細孔壁構造の変化を、SEM観察、 $N_2$ 吸着測定、XRD測定、ラマン分光法を用いて調べた。賦活サイトの決定のための新たな解析手法として水蒸気賦活に伴う体積減少率と重量減少率の比較プロットを作成した。この解析法により、水蒸気賦活は繊維表面で優先的に起こる一方で、再賦活温度1073 K以上では繊維内側にマイクロ孔が生成されることが明らかとなった。XRD測定の解析結果は、結晶子は面内サイズを変えずに積層枚数が減少したことを示しており、結晶子を構成するグラフェン様シートが1層ずつガス化されることを示した。細孔径分布から求めた細孔容積変化の細孔径依存性もこの細孔発達メカニズムを支持した。理論計算では結晶子のエッジ部からの均一なガス化が予測されたが<sup>45,46</sup>、水蒸気再賦活によるグラフェン様シートのエッジ部のガス化および面内欠陥の導入により、賦活によるガス化は結晶子表面のグラフェン様シートの面内方向に向かって進行することが示された。グラフェン様シートを1層ずつ選択的にガス化することにより、均一な細孔径と大きな細孔容積を持った

マイクロ孔性の活性炭作製が可能性となる。したがって水蒸気再賦活は、均一な細孔径分布および大きな細孔容積を有するマイクロ孔性活性炭の作製に有望である。

### 3. 前吸着法による活性炭細孔へのクロロホルム吸着メカニズムの 解明

#### 3.1 緒言

クロロホルムは有機溶媒<sup>62</sup>や合成原料<sup>63</sup>、医薬品<sup>64</sup>に広く使用されている。自然界では、次亜塩素酸による土壌中の酸（フミン酸など）の塩素化によって合成される。クロロホルムは、塩素処理の副産物として化学および製薬業界から、また海水や土壌などの自然環境から排出される<sup>65,66</sup>。海水および土壌中のクロロホルム濃度は数十  $\mu\text{g L}^{-1}$  に達し、クロロホルムの平均全球大気濃度は  $90 \times 10^{-6} \mu\text{g L}^{-1}$  に達する<sup>65</sup>。室内空気には、外気の5~12倍のクロロホルムが含まれる<sup>67</sup>。先進国では、水道水の消毒の副産物としても生成され、水道水中のクロロホルム濃度は数十  $\mu\text{g L}^{-1}$  に達する。国際がん研究機関（IARC）が述べているように、クロロホルムは潜在的にヒトに対して発がん性が示すため、人の健康にとって深刻な問題であり<sup>8</sup>、空気と水からの希薄なクロロホルム除去は、重大な環境問題である<sup>68,69</sup>。

これまで、ろ過膜<sup>70</sup>、バイメタルナノ粒子<sup>71</sup>、および様々な種類の多孔質カーボン（活性炭<sup>72,73</sup>やカーボンナノチューブ<sup>74,75</sup>など）が、空気と水からの希薄なクロロホルムを除去するために用いられてきた。特に活性炭は、その優れた吸着特性、再生能力、および低コストであることから一般的に使用されてきた<sup>76</sup>。活性炭のクロロホルム吸着特性については多くの研究者が報告しているが、カーボンスリット型細孔へのクロロホルム吸着に対する構造論的な研究はほとんどない<sup>77-79</sup>。飯山らは平均細孔径 1.1nm の石炭ピッチ由来 ACF の in-situ XRD 測定により、電子動径分布関数（Electron Radial Distribution Function、ERDF）解析を用いてマイクロ孔内のクロロホルム分子集合体の分子間構造を調査した<sup>80</sup>。ACF は非常に均一なマイクロ孔を持っており、クロロホルム吸着に対する細孔径の影響を調べるのに適している。ERDF 解析では、吸着されたクロロホルムの分子間構造が、電子密度分布によって示される。これにより、クロロホルム分子の吸着状態に関する情報を得ることができる。

飯山らは、平均細孔径 1.1 nm の細孔に吸着されたクロロホルム分子が、低い充填率 ( $\phi$ ) でもクラスターのような集合体を形成することを報告した。クロロホルム吸着メカニズムを明確に理解することは、希薄なクロロホルムを除去するためのより優れた活性炭細孔構造のデザインに役立つが、クロロホルムの優先的吸着サイトを解明するために不可欠な ACF の細孔へのクロロホルム吸着プロセスへの理解は、構造的観点からは未だになされていない。そのため、吸着プロセスの理解への手がかりを得るためには、別の角度からアプローチする必要がある。吸着サイトの特性を利用した評価方法として、n-ノナン前吸着法はマイクロ孔性を決定するために使用されてきた<sup>81</sup>。Rodríguez-Reinoso らは n-ノナンの前吸着後の 77 K での N<sub>2</sub> 吸着および 273 K での CO<sub>2</sub> 吸着測定により、活性炭のマイクロ孔構造を決定した<sup>82</sup>。前吸着法は、細孔構造とターゲット分子の吸着サイトを決定するのに有効である<sup>83</sup>。本章では、異なるクロロホルム充填率での前吸着法を適用することで、活性炭細孔へのクロロホルム吸着過程における吸着サイトの変化を調べた。クロロホルムを前吸着させた活性炭への N<sub>2</sub> 吸着量は、細孔内のクロロホルム吸着サイトの位置に依存する。たとえば、クロロホルムが細孔入口近くに強く吸着され N<sub>2</sub> 吸着をブロックすると、N<sub>2</sub> 吸着量が著しく減少する。一方で、前吸着された分子が、細孔内の狭い凸壁サイトおよび表面官能基などの優先吸着サイトの周りに吸着される場合、内部細孔の一部がブロックされる。ここで、ACF は他の活性炭に比べ官能基量が比較的に少ないため、内部の細孔壁の表面官能基の位置を直接決定することはできなかった。そのため、本章では優先吸着サイトとして凸壁サイトを用いて議論する。

クロロホルムを使用する前吸着法では、再現性のある N<sub>2</sub> 吸着測定データを取得するために、クロロホルム分子が微細孔内に強く結合している必要がある。したがって、クロロホルム分子 (球近似では分子サイズ 0.58 nm<sup>84</sup>) を強く吸着できる細孔径 1 nm 未満のマイクロ孔を持つ活性炭を使用する必要がある。クロロホルム分子は水溶液中では、双極子-双極子相互作用により水和される。しかし、クロロホルムは容易に脱水和され、狭いマイクロ孔に強く吸

着されると考えられる。これは、水和した無機イオンでさえ、吸着時に部分的に脱水和されるためである<sup>85</sup>。そのため、狭いマイクロ孔内での気体クロロホルム構造を理解することは、マイクロ孔内でのクロロホルムの液相吸着を理解するのにも役立つ。本章では、異なる充填率でクロロホルムを前吸着させた ACF の細孔特性と、活性炭に吸着されたクロロホルムの ERDF の変化から、クロロホルム吸着メカニズムを明らかにすることを目的とした。

## 3.2 実験

### 3.2.1 繊維状活性炭

実験には、株式会社アドール製のピッチ系繊維状活性炭 (ACF) を用いた。ACF は石炭ピッチを原料として水蒸気賦活により得られ、スリット型細孔を有している。クロロホルム吸着の前処理として 393 K、1 Pa で 2 時間真空引きを行うことで、ACF 細孔内に吸着されている水分やその他の揮発性不純物を取り除いた。

### 3.2.2 前吸着法

Fig. 3-1 にクロロホルム前吸着装置の概略図を示す。真空乾燥した ACF に対し、クロロホルムを 293 K、飽和蒸気圧 (21.2 kPa) で前吸着させた。ACF へのクロロホルムの前吸着量は、1 Pa での脱気温度と脱気時間を変更することで制御した。Fig. 3-2 に ACF の 293 K でのクロロホルム蒸気吸着等温線を示す。ACF の細孔壁およびクロロホルム分子は疎水性であることから、吸着等温線は IUPAC の定める I 型を示し吸着時と脱着時で吸着構造に変化がないため、吸着メカニズムの解明のために脱着により前吸着クロロホルム量を制御することは適切である。本章では、クロロホルム前吸着量を、液体密度 ( $1.49 \text{ g cm}^{-3}$ ) を用いて液体換算した体積から求めた充填率 ( $\phi$ ) で表す。これはマイクロ孔に吸着された分子の密度がバルク液体密度にほぼ等しいことはよく知られているためである (Gurvich 則<sup>86</sup>)。充填率は、バルク液体密度を用いて決定される吸着分子体積と全細孔容積の比率で表される。ただ

し、吸着密度は吸着量によって変わりうる。本研究では、 $\phi$  を 0.1、0.3、および 0.8 とした 3 つのクロロホルム前吸着 ACF を調整した。本章では、クロロホルム前吸着 ACF を ACF- $\phi$  と呼ぶ (例: ACF-0.8)。また、クロロホルムを前吸着させていない ACF を ACF-none と示す。ACF-0.1 および ACF-0.3 は、ACF に飽和吸着させたクロロホルムを、それぞれ 323 K で 2 時間、298 K で 1 時間脱着することによって調製した。その後、大気への暴露を防ぐために、293 K で 101 kPa まで He を充填した。ACF-0.8 は、293 K での前吸着によって調製し、脱着は行わず He を 293 K で 101 kPa まで充填した。 $\phi$  は前吸着クロロホルム体積 ( $V_{\text{chloro}}$ ) を ACF-none の全細孔容積 ( $V_{\text{total}} = 0.54 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) で割ることによって決定した。前吸着クロロホルム重量は、 $\text{N}_2$  雰囲気下 ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ )、 $2 \text{ K min}^{-1}$  の加熱速度で、298 K~1273 K の温度範囲での熱重量 (Thermo Gravimetry、TG) 測定によって決定した。3.3.1 項で後述するよ  
うに、クロロホルム前吸着 ACF の DTG 曲線には、500 K 以下の温度域にクロロホルムの脱離に由来するピークがあるため、前吸着クロロホルムの重量は 500K まで加熱したときの重量減少量から決定した。ここで、加熱による ACF-none の重量減少の影響を補正するため、500K まで加熱したときの ACF-none の重量減少量を差し引いた。

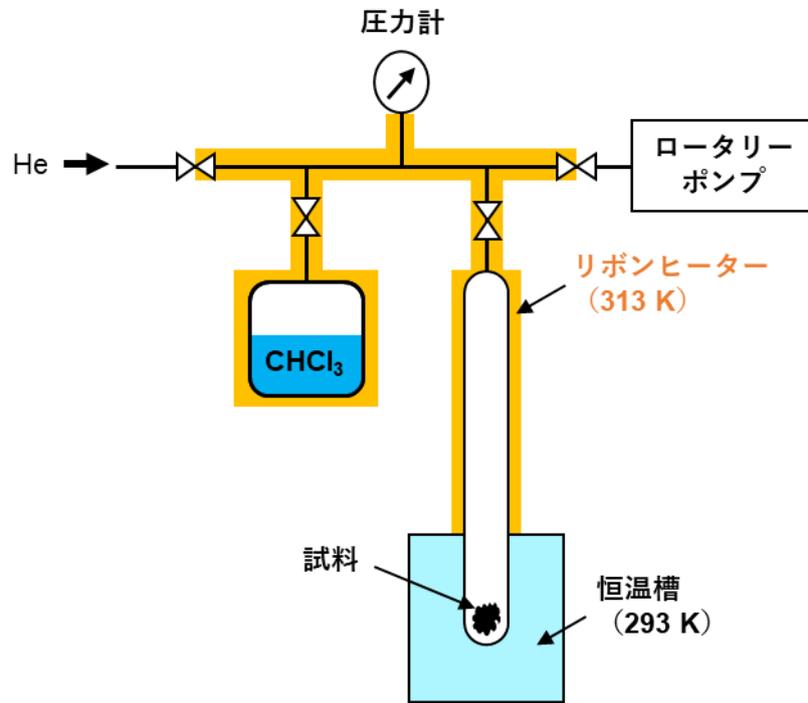


Fig. 3-1 クロロホルム前吸着装置の概略図

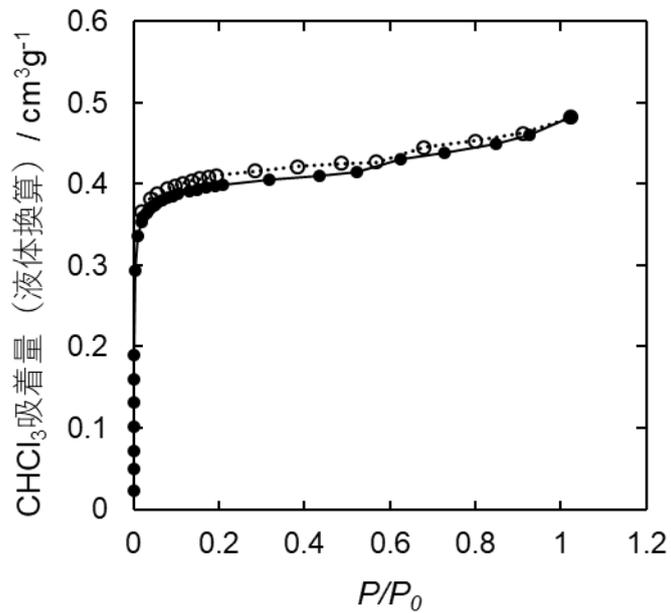


Fig. 3-2 ACF の 293 K でのクロロホルム蒸気吸着等温線

### 3.2.3 クロロホルム前吸着による N<sub>2</sub> 吸着等温線変化

クロロホルムを前吸着させた場合とさせなかった場合での ACF の多孔性は、77 K での N<sub>2</sub> 吸着測定 (Autosorb-iQ2、Anton Paar) により評価した。比表面積とマイクロ孔容積は、標準材料として粒状オリブ石からの非多孔質カーボンブラックを用いた、 $\alpha_s$  プロットを用いた SPE 法によって決定した<sup>49</sup>。細孔径分布はスリット型モデル細孔への 77 K での N<sub>2</sub> 吸着を仮定した QSDFT 法を用いて求めた<sup>19</sup>。

### 3.2.4 電子動径分布関数 (Electron Radial Distribution Function、ERDF) 解析

ACF-none およびクロロホルム前吸着 ACF の XRD パターンを、シンクロトロン粉末 XRD (あいちシンクロトロン光センター BL5S2、 $\lambda = 0.0800$  nm) によって測定した。ACF に前吸着させたクロロホルムからの XRD パターンは、クロロホルム前吸着 ACF の XRD パターンから ACF-none の XRD パターンを差し引くことによって抽出した。ここで、適切な XRD パターンの差し引きを行うため、XRD パターンにおける回折強度を、入射 X 線強度および試料密度により補正した。ERDF 解析は、マイクロ孔に吸着されたクロロホルム集合体に適用される<sup>87</sup>。ERDF ( $4\pi r^2(\rho(r)-\rho_0)$ ) は、抽出した XRD パターンのフーリエ変換によって得た。ここで、 $\rho(r)$  と  $\rho_0$  はそれぞれ距離  $r$  での密度と平均密度である。Fig. 3-3 にバルク液体クロロホルムの ERDF 計算過程を示す。Fig. 3-3 (a) に示すように XRD パターンは原子散乱因子をバックグラウンドとして、分子内および分子間相互作用に起因する波をもつ。Fig. 3-3 (b) に示すように XRD パターンから原子散乱因子を差し引き、Fig. 3-3 (c) に示すように散乱因子 ( $s$ ) をかけた後にフーリエ変換を行い、さらに平均密度を引くことで Fig. 3-3 (d) に示すような ERDF が得られる。

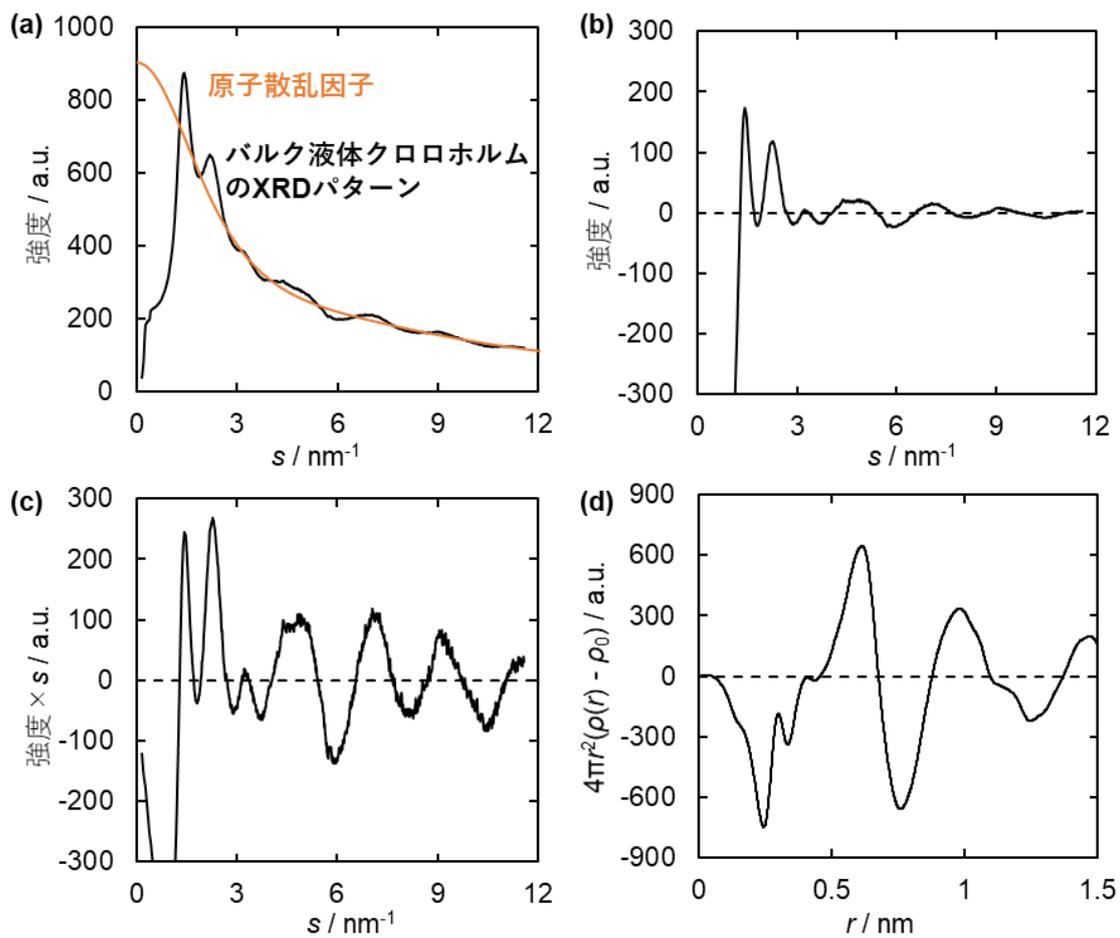


Fig.3-3 バルク液体クロロホルムの ERDF 計算過程。(a) バルク液体クロロホルムの XRD パターンとクロロホルムの原子散乱因子、(b) XRD パターンと原子散乱因子の差分、(c) (b) で示した差分と散乱因子 ( $s$ ) の積、(d) バルク液体クロロホルムの ERDF

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 クロロホルムの優先吸着サイト

ACFおよびクロロホルム前吸着 ACF の DTG 曲線と TG 曲線を Fig. 3-4 に示す。クロロホルム前吸着 ACF の DTG 曲線には、500K 以下でクロロホルムの脱離に由来する DTG ピークが存在した。そのため、前吸着クロロホルム重量は、500K での重量減少量から決定した。

$V_{\text{chloro}}$  と対応する  $\varphi$  の値を Table 3-1 に示す。

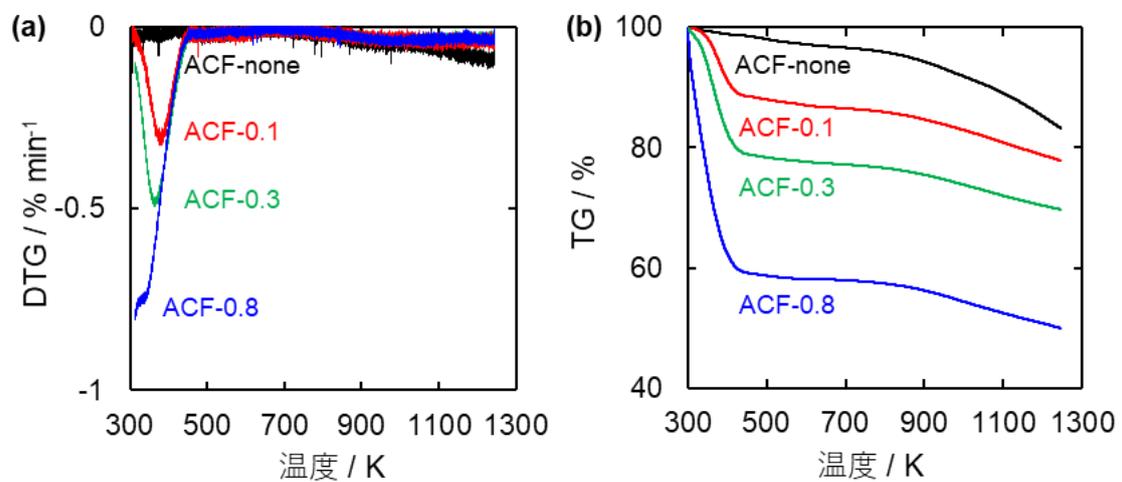


Fig. 3-4 異なる充填率でクロロホルムを吸着させた ACF の(a) DTG 曲線および(b) TG 曲線

Table 3-1 TG 測定から求めたクロロホルム吸着量と充填率

	$V_{\text{chloro}}$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$\varphi$
ACF-none	none	none
ACF-0.1	0.07	0.13
ACF-0.3	0.17	0.31
ACF-0.8	0.44	0.81

$P/P_0$  を線形および対数表示した  $N_2$  吸着等温線を Fig. 3-5 に示す。吸着等温線の形状は IUPAC タイプ I(b)型であり、ACF-0.8 の初期  $N_2$  吸着量は他の試料と比較して小さいものの、マイクロ孔と狭いメソ孔の存在を示す<sup>54</sup>。全細孔容積 ( $V_{total}$ )、マイクロ孔容積 ( $V_{micro}$ )、比表面積 ( $S_a$ )、および平均細孔径 ( $w$ ) を Table 3-2 に示す。 $w$  は Wicke 法 ( $w=2 V_{total}/S_a$ ) によって決定した<sup>55,56</sup>。 $V_{total}$ 、 $V_{micro}$  および  $S_a$  は、 $\phi$  の上昇とともに減少したが、 $w$  は  $\phi$  の上昇とともに増大した。 $w$  の増大は、比較的小さな細孔にクロロホルム分子が吸着したことを示唆する。Fig. 3-6 に示す全細孔容積の減少量 ( $\Delta V_{total}$ ) と  $V_{chloro}$  の比較プロットは、前吸着されたクロロホルムの吸着サイトに関する重要な情報を与える。 $\Delta V_{total}$  は、ACF-none の  $V_{total}$  から各試料の  $V_{total}$  を引くことにより決定した。ここで、細孔内のクロロホルム吸着サイトについて説明するために Fig. 3-7 に示したような単純化した細孔モデルを用いる。クロロホルムが細孔の奥から順に吸着され  $N_2$  吸着に影響を与えない場合、 $\Delta V_{total}=V_{chloro}$  となり Fig. 3-6 においてデータ点は対角線上に乗る。しかし、Fig. 3-6 に示す ACF-0.1、ACF-0.3、ACF-0.8 のデータ点は対角線よりも上方にずれた。上方へのずれは  $\Delta V_{total} > V_{chloro}$  となっていることを示し、Fig. 3-7 に示すように前吸着されたクロロホルムによって細孔がブロックされたことを意味する。次に、 $\phi$  の上昇に伴うブロックされた細孔容積の変化を確認するため、ブロックされた細孔容積 ( $\Delta(\Delta V)=\Delta V_{total}-V_{chloro}$ ) と  $V_{chloro}$  の関係を調べた (Fig. 3-8)。Fig. 3-8 において、 $\phi=0$  から 0.3 まで  $\Delta(\Delta V)$  は  $V_{chloro}$  が増加するにつれ増加しており、これはクロロホルム吸着量が増えるにつれ、ブロックされる細孔容積が増加することを示す。つまり、Fig. 3-9 に示すように  $\phi$  が 0 から 0.3 に上昇する過程では、クロロホルムが吸着することで細孔をブロックするサイト (ブロッキングサイト) の数を増やすようにクロロホルム吸着が進行することを示唆する。一方で、 $\phi=0.8$  のときの  $\Delta(\Delta V)$  は、 $\phi=0.3$  のときに比べて減少した。これは、Fig. 3-9 に示すように  $\phi$  が 0.3 から 0.8 に上昇する過程では、 $\phi=0.3$  まではブロックされていた細孔にもクロロホルムが吸着したことを意味する。

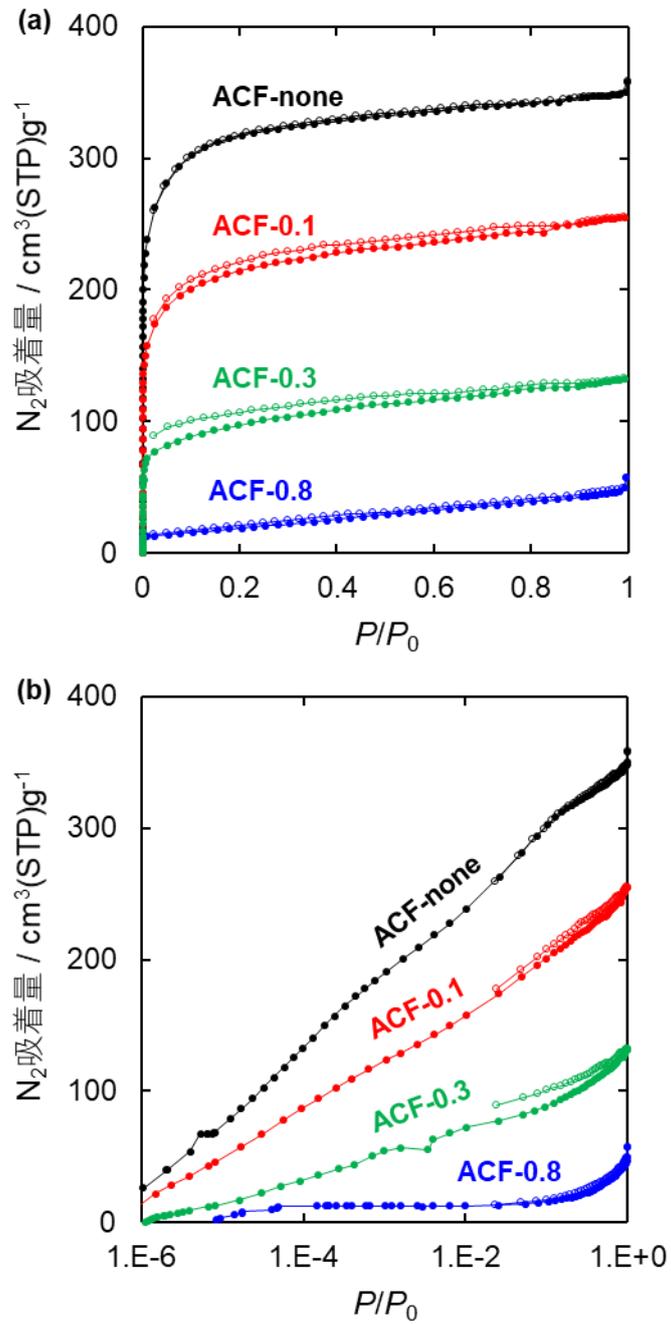


Fig. 3-5 異なる充填率でクロロホルムを吸着させた ACF の、 $P/P_0$  を(a)線形および  
(b)対数表示した  $N_2$  吸着等温線

Table 3-2 77 K での N<sub>2</sub> 吸着等温線から求めた細孔構造パラメータ

	$S_{\alpha}$	$V_{\text{total}}$	$V_{\text{micro}}$	$w$
	/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	/nm
ACF-none	1290	0.54	0.53	0.8
ACF-0.1	860	0.39	0.39	0.9
ACF-0.3	390	0.20	0.19	1.0
ACF-0.8	70	0.07	0.06	2.0

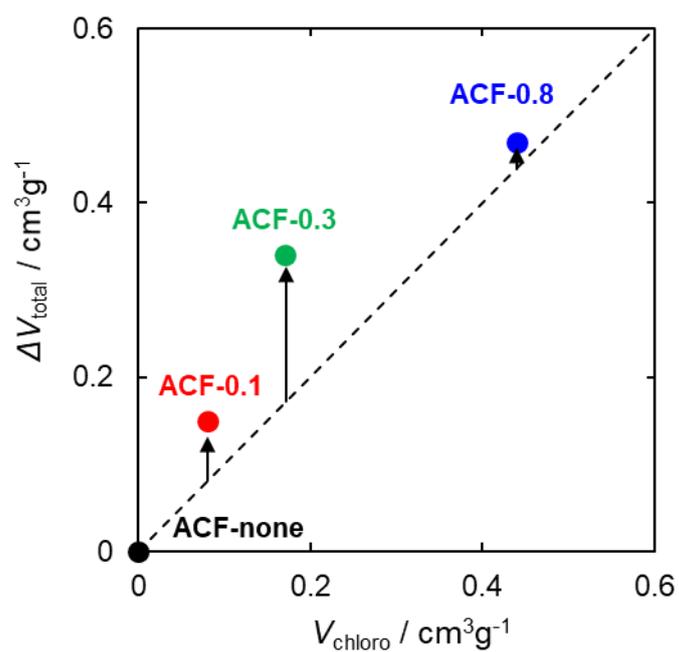


Fig. 3-6 全細孔容積減少量 ( $\Delta V_{\text{total}}$ ) とクロロホルム吸着量 ( $V_{\text{chloro}}$ ) の比較プロット

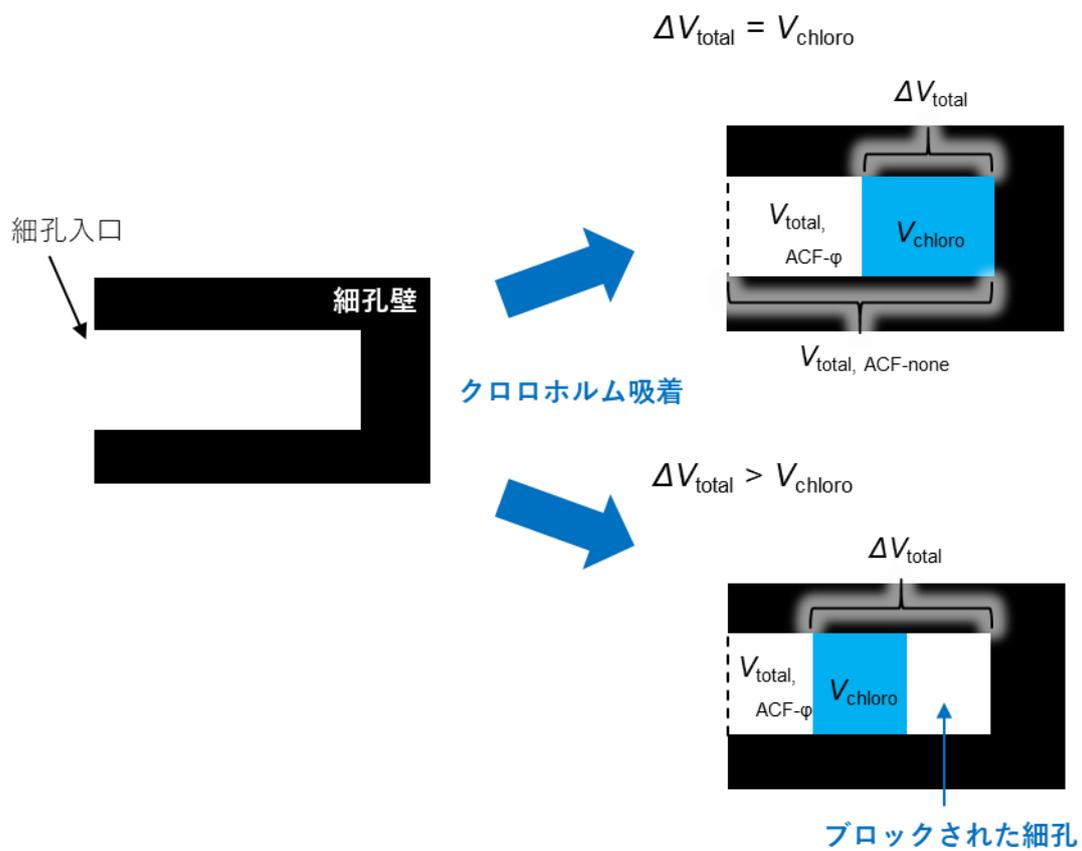


Fig. 3-7 簡易化した活性炭細孔モデルと、全細孔容積減少量 ( $\Delta V_{\text{total}}$ ) と  
 クロロホルム吸着量 ( $V_{\text{chloro}}$ ) の関係から見た細孔ブロッキング効果の概略図

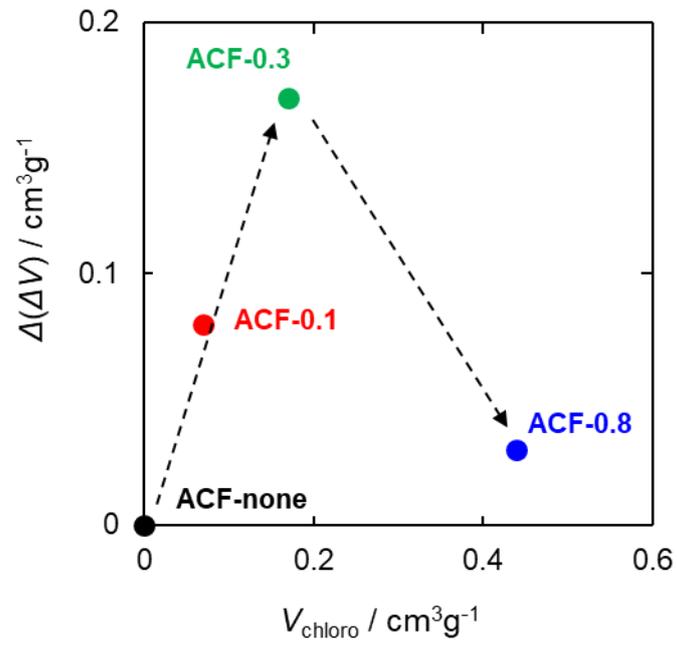


Fig. 3-8 ブロックされた細孔容積 ( $\Delta(\Delta V) = \Delta V_{\text{total}} - V_{\text{chloro}}$ ) と  
クロロホルム吸着量 ( $V_{\text{chloro}}$ ) の相関

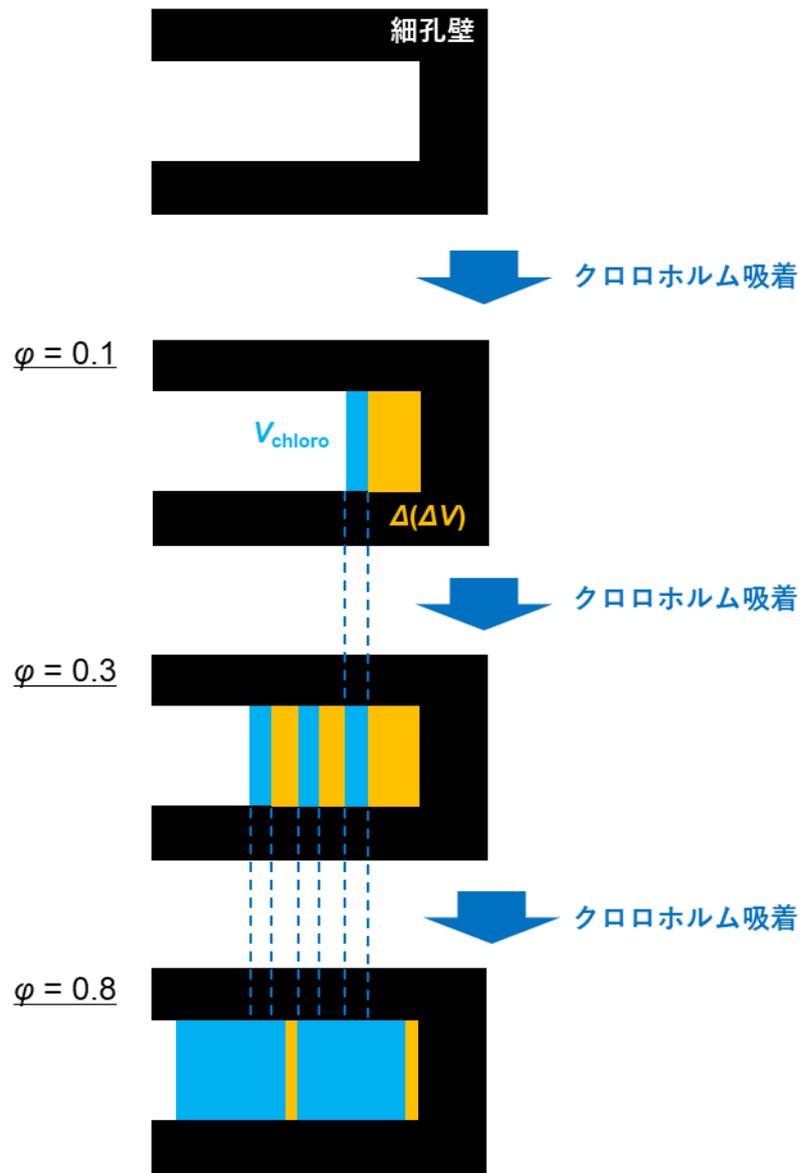


Fig. 3-9 ブロックされた細孔容積 ( $\Delta(\Delta V) = \Delta V_{\text{total}} - V_{\text{chloro}}$ ) とクロロホルム吸着量 ( $V_{\text{chloro}}$ )

の関係から見たクロロホルム吸着進行の概略図

上記の結果は、細孔入口に対する細孔内のブロッキングサイトの平均位置に関する重要な情報を与える。細孔内のブロッキングサイトの、細孔入口からの平均深さを明確に決定することはできなかった。しかし、三次元のスリット型細孔の細孔径および結晶子幅が一定であるという仮定の下で、マイクロ孔容積の変化は、ブロッキングサイトの細孔入口からの平均深さに関する情報を提供する。細孔入口近くに吸着されたクロロホルム分子が  $N_2$  吸着を完全にブロックする場合、測定されるマイクロ孔容積はゼロになるはずである。したがって、ACF-0.1、ACF-0.3、および ACF-0.8 の細孔容積と ACF-none の細孔容積との比率は、入口から最も近い細孔内のブロッキングサイトの平均位置を表す。それぞれの充填率での細孔容積の比率は ACF-0.1 で 74%、ACF-0.3 で 36%、ACF-0.8 で 11%であった。ACF-0.1 のクロロホルム分子は細孔内の非常に深い部位に吸着されているが、ACF-0.8 のクロロホルム分子は細孔入口に近い部位まで吸着されていることを示す。この情報は、クロロホルム分子の最も強い吸着サイトが細孔入口に対して深い位置に分布していることを示す。

ここで、活性炭細孔のブロッキングサイトに着目する。活性炭細孔への分子吸着は、数層のグラフェン様シートの積層から成るスリット型モデルを用いて理解できる。単純なスリット型細孔モデルを用いても、カーボンマイクロ孔への分子の吸着について合理的に理解することができる<sup>88-91</sup>。Palmer ら<sup>92</sup> および de Tomas<sup>93</sup> らは、carbide-derived carbon (CDC)<sup>94,95</sup> の細孔構造を表すため、湾曲したグラフェンシートから成る 3 次元の長距離細孔モデルを与えた。CDC モデルは、グラフェン様シートの積層から成る細孔構造をもつ活性炭にも適用できると考えられる。このモデルは、密に積層した湾曲したグラフェンシートで構成されているため、細孔内に狭い凸壁サイトが存在することを示す。前吸着されたクロロホルム分子が狭い凸壁サイトの周りに優先的に吸着される場合、クロロホルム分子と狭い細孔サイトとの間の強い相互作用が細孔構造を变形させ、それによってブロッキング効果を高めることも考えられる。また、第 2 章で述べた繊維状活性炭の水蒸気再賦活による細孔発達メカニズムも凸壁サイトの存在を支持する。Fig. 3-10 に示すように、賦活後に残ったマイクロなグラ

フェン様シートや、面内欠陥をもつグラフェン様シートで細孔壁が構成される場合、細孔径が均一にはならず、周りよりも細孔が狭くなった凸壁サイトが存在しうる。

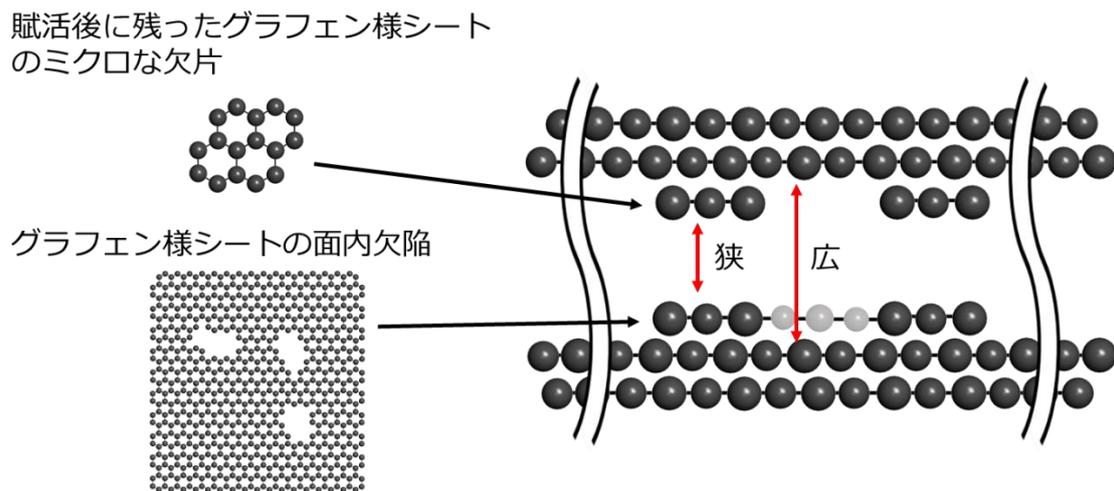


Fig. 3-10 グラフェン様シートの積層構造に由来する凸壁サイトモデル

### 3.3.2 細孔径に依存したクロロホルム吸着

ACF およびクロロホルム前吸着 ACF の細孔径分布を Fig. 3-11 に示す。 ACF-none および ACF-0.1 の細孔径分布には、細孔径 0.6、0.8、および 1.1nm に 3 つのピークが存在する。 ACF-0.3 の細孔径分布には、細孔径 0.8nm と 1.5nm に 2 つのブロードなピークが存在する。 ACF-0.8 の細孔径分布は、マイクロ孔範囲ではごくわずかな分布しかない。ここで、クロロホルム吸着による細孔容積変化の細孔径依存性を確認するため、細孔径分布から細孔径に応じた細孔容積を求めた。 ACF-none の細孔径分布には細孔径 0.6、0.8、および 1.1 nm 付近に 3 つの主要なピークがあり、メソ孔領域に伸びる長い裾が確認されたため、細孔径分布を 4 つの細孔径範囲 (<0.666、0.666–1.007、1.007–1.299、および 1.299–2.000 nm) に分割し、そ

それぞれの細孔径領域での細孔容積を求めた。以降、上記の細孔径範囲の細孔をそれぞれ 0.6、0.8、1.1 nm 細孔および広いマイクロ孔と呼ぶ。Fig. 3-12 に、細孔径分布におけるそれぞれのピークと裾の細孔容積の変化を示す。 $\phi$  が 0 から 0.1 のクロロホルム吸着初期では、0.6、0.8 nm 細孔の細孔容積は急激に減少したが、1.1 nm 細孔と広いマイクロ孔の細孔容積は変化しなかった。つまり、吸着初期におけるクロロホルム分子は細孔径 0.6 nm および 0.8 nm の小さな細孔に吸着されることがわかる。 $\phi$  が 0.1 から 0.3 の吸着中期では、0.6、0.8、1.1 nm 細孔の細孔容積は減少したが、広いマイクロ孔の細孔容積は変わらなかった。つまり、細孔径 1.1 nm の細孔へのクロロホルムの吸着は、小さな細孔への吸着と並行して進行する。 $\phi$  が 0.3 から 0.8 の吸着末期では、すべての細孔の細孔容積が減少し、細孔はクロロホルム分子によってほぼ満たされた。これらの結果は、クロロホルムの吸着は、吸着の初期段階では主に狭いマイクロ孔で起こり、広いマイクロ孔でのわずかな吸着を伴うことを示す。これは、1.6.1.1 項で述べたように狭いマイクロ孔が広いマイクロ孔よりも深い相互作用ポテンシャルを示すためである。ただし、この結果は広いマイクロ孔での吸着をブロックする狭い凸壁サイトの存在も示唆する。これは、クロロホルム吸着の初期段階でも広いマイクロ孔の細孔容積の減少がみられるためである。次節では、細孔径に依存したクロロホルムの吸着を、XRD 解析に関連付けて議論した。

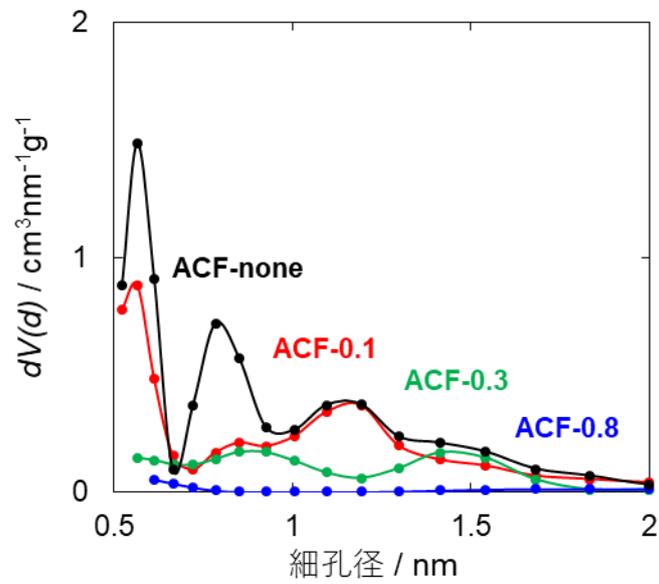


Fig. 3-11 ACFおよびクロロホルム前吸着ACFの細孔径分布

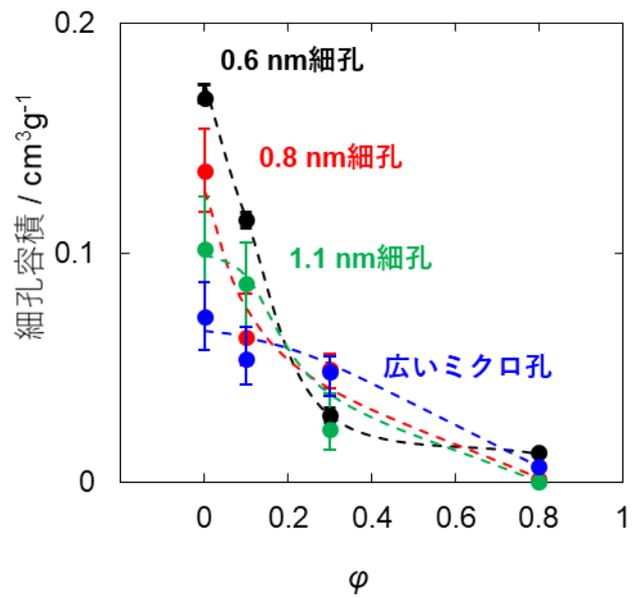


Fig. 3-12 細孔径分布における0.6、0.8、1.1 nm細孔径および広いミクロ孔の細孔径容積変化

### 3.3.3 ミクロ孔内でのクロロホルムクラスター形成

ACF およびクロロホルム前吸着 ACF の XRD パターンを Fig. 3-13 に示す。XRD パターンの強度は、吸着されたクロロホルムによる散乱により、 $\phi$  の上昇とともに上昇した。異なる  $\phi$  で ACF に吸着したクロロホルムとバルク液体クロロホルムの XRD パターンを Fig. 3-14 に示す。ここで、吸着されたクロロホルムの XRD パターンは、クロロホルム前吸着 ACF の XRD パターンから ACF-none の XRD パターンを差し引くことによって決定された。異なる  $\phi$  で ACF に吸着されたクロロホルムおよびバルク液体クロロホルムの標準化された XRD パターンを Fig. 3-15 に示す。ここで、XRD パターンは最も高いピーク強度で標準化した。標準化された XRD パターンは、吸着されたクロロホルムとバルク液体クロロホルムの明確な分子間構造の違いを示す。バルク液体クロロホルムの XRD パターンには、 $s=13.9$  および  $22.5 \text{ nm}^{-1}$  に明確なピークが存在し、本章ではそれぞれ 1st ピーク、2nd ピークと呼ぶ。Table 3-3 に、1st ピーク、2nd ピークのピーク位置、バルク液体クロロホルムの XRD パターンにおける 1st ピーク強度を 100 としたときの相対ピーク強度、2nd ピーク強度に対する 1st ピーク強度の比を示す。 $\phi=0.1$ 、 $0.3$  で ACF に前吸着されたクロロホルムの 1st、2nd ピーク位置はバルク液体クロロホルムのものとは異なり、ピーク強度比も異なった。また、 $\phi=0.1$  で ACF に前吸着されたクロロホルムの XRD パターンには明確な 2nd ピークを確認できなかった。XRD パターンは分子間構造により変化するため、XRD パターンにおける上記のような違いは ACF に前吸着されたクロロホルムの分子間構造がバルク液体クロロホルムの分子間構造とは異なることを示す。

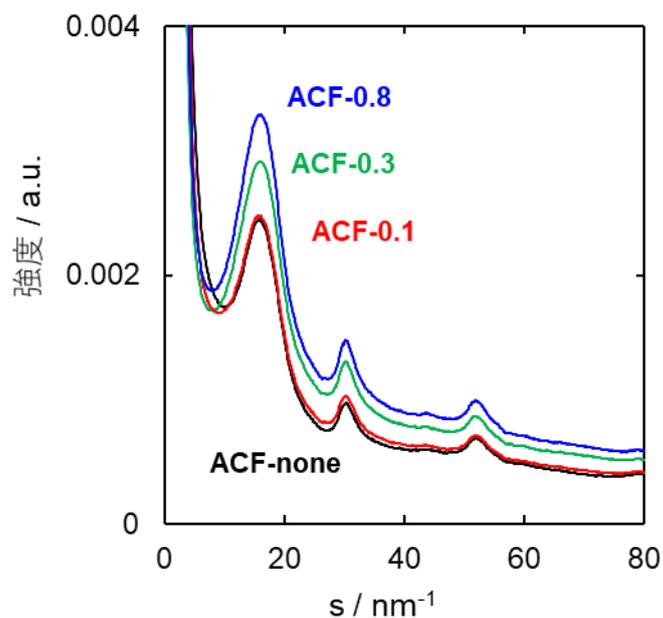


Fig. 3-13 ACF およびクロロホルム前吸着 ACF の XRD パターン

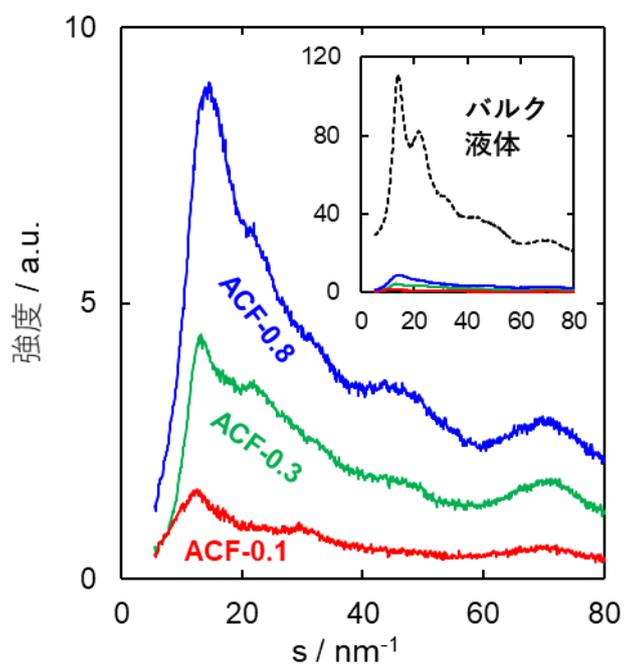


Fig. 3-14 異なる充填率で ACF に吸着されたクロロホルムおよび  
バルク液体クロロホルムの XRD パターン

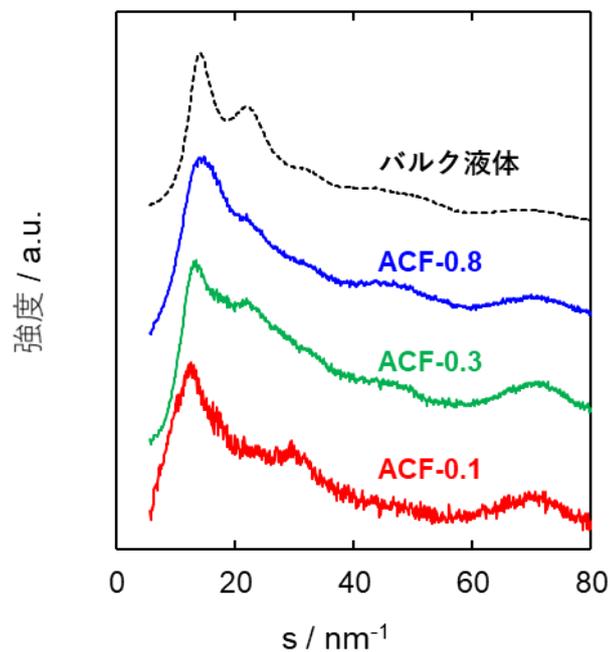


Fig. 3-15 異なる充填率で ACF に吸着されたクロロホルムおよびバルク液体クロロホルムの標準化された XRD パターン

Table 3-3 XRD パターンにおけるピークパラメータ

	ピーク位置 /nm <sup>-1</sup>		相対ピーク強度		2ndピーク強度に対する1stピーク強度の比
	1stピーク	2ndピーク	1stピーク	2ndピーク	
バルク液体	13.9	22.5	100	73.3	1.4
ACF-0.8	13.5	21.5	7.9	5.9	1.3
ACF-0.3	12.6	22.5	3.8	3.1	1.2
ACF-0.1	12.2	none	1.4	none	none

ACF に前吸着されたクロロホルムがバルク液体クロロホルムとは異なる分子間構造をもつことが示唆されたため、ERDF 解析を行うことで ACF に前吸着されたクロロホルムの分子間構造に関する情報を得た。異なる  $\phi$  で ACF に前吸着されたクロロホルムとバルク液体クロロホルムの ERDF を Fig. 3-16 に示す。バルク液体クロロホルムの ERDF は、 $r = 0.30$ 、 $0.41$ 、 $0.61$  nm にピークがあり、それぞれ、最隣接クロロホルム分子との H-Cl、Cl-Cl（最近接）および Cl-Cl（第 2 近接）距離に起因する<sup>96,97</sup>。 $\phi = 0.8$  で ACF に前吸着されたクロロホルムの ERDF はバルク液体の ERDF とは異なり、 $r = 0.6$  nm 付近のメインピークが短距離側にシフトし、吸着されたクロロホルム分子と細孔壁の炭素原子との間の距離である  $r = 0.47$  nm に明確なショルダーが観測された。マイクロ孔内ではクロロホルム分子の長距離秩序がないため、第 2 近接クロロホルム分子との距離を示す  $0.98$  nm でのピークは確認できなかった。 $\phi = 0.3$  で ACF に前吸着されたクロロホルムの ERDF は、 $\phi = 0.8$  での ERDF と同様の特徴を示した。 $r = 0.47$  nm での強度は、 $\phi$  の上昇とともに上昇した。 $\phi = 0.1$  で ACF に前吸着されたクロロホルムの ERDF は、 $\phi = 0.3$ 、 $0.8$  での ERDF およびバルク液体クロロホルムの ERDF とは大きく異なり、 $r = 0.7$  nm 付近に明確なショルダーが観測された。また、分子数に依存するピーク強度が  $\phi$  に依らないため、低  $\phi$  でもクロロホルム分子が集まっていることが示唆される。 $\phi = 0.1$ 、 $0.3$ 、 $0.8$  で ACF に前吸着されたクロロホルムの ERDF はバルク液体クロロホルムのものとは異なるため、マイクロ孔に吸着されたクロロホルムの分子間構造はバルク液体クロロホルムとは異なる。これは、細孔内の制限された空間では、クロロホルムはバルク液体のような構造を形成できないことを示しており、マイクロ孔に吸着されたクロロホルム分子は、細孔形状に適応するクラスター構造をもつ可能性がある。

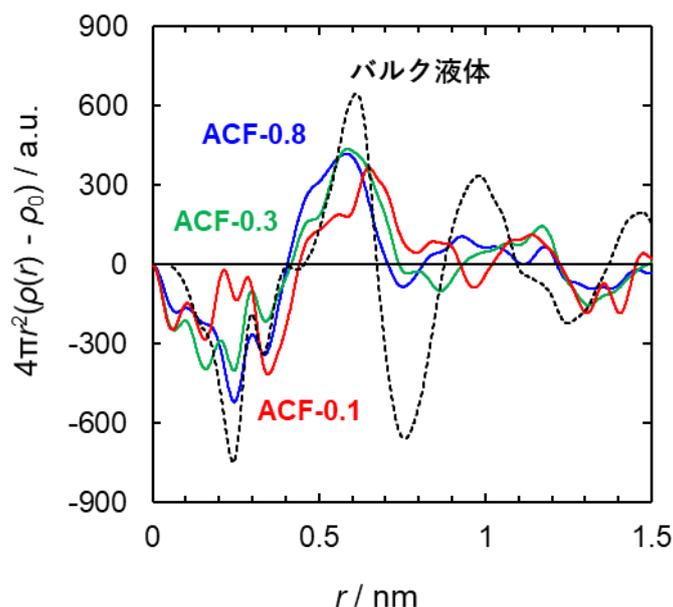


Fig. 3-16 異なる充填率で ACF に吸着されたクロロホルムおよび

バルク液体クロロホルムの ERDF

ミクロ孔内でのクロロホルムとバルク液体クロロホルムの ERDF の違いを明らかにするために、バルク液体クロロホルムと 2 分子および 5 分子からなるクロロホルムクラスターの ERDF を計算した。クロロホルム分子が双極子モーメントをもち、クラスター内の分子配向として、双極子モーメントが 1 列に並んだ head-to-tail 配向もしくは双極子モーメントが環状に並んだ ring 配向が考えられるため、それぞれの配向が得られる分子数として、2 および 5 分子を選択した。バルク液体クロロホルムの ERDF は、Kamath らによって提案されたポテンシャルモデル<sup>98</sup>を用いて、エバルト法を使用した Grand Canonical ensemble による Monte Carlo 法 (GCMC 法) を用いて 300 K の条件下で計算した。Grand Canonical ensemble では、系の化学ポテンシャル、容積、温度が固定され、分子数は変わりうる。ここでは、細孔内のクロロホルム密度が必ずしもバルク液体密度と同じにはならないため、系の化学ポテンシャルを決めた状態が適切であると考え Grand Canonical ensemble を適用した。クロロホルムクラスターの ERDF は、Canonical ensemble による Monte Carlo 法を用いて計算した。

Canonical ensemble では、系の分子数、容積、温度が固定され、化学ポテンシャルは変わらう。ここでは、クラスターを形成する分子数を固定するため、Canonical ensemble を適用し、双極子-双極子相互作用によって安定化されたクラスターを得るために 77 K の条件下で計算した。Fig. 3-17 に、2 分子および 5 分子からなるクロロホルムクラスターのスナップショットを示す。2 分子クラスターでは、分子のもつ双極子が head-to-tail 配向を形成する。5 分子クラスターでは、分子のもつ双極子は ring 配向を形成する。バルク液体クロロホルムおよびクロロホルムクラスターの ERDF を Fig. 3-18 に示す。2 分子クラスターおよびバルク液体クロロホルムの ERDF には、 $r=0.7$  nm 付近の電子密度分布は観測されなかった。一方で、5 分子クラスターの ERDF は、 $r=0.7$  nm 付近に電子密度分布をもつ。これは、5 分子クラスターでの 2 番目に近いクロロホルム分子との H-Cl、C-Cl、Cl-Cl 距離に起因する。したがって、 $\phi=0.1$  で ACF に前吸着されたクロロホルムの ERDF で  $r=0.7$  nm 付近に観察された電子密度分布は、クロロホルム分子が 5 個程度の分子からなるクラスターを形成していることを示唆する。さらに、 $r=0.3$  nm 付近の電子密度分布のショルダーは、双極子が head-to-tail 配向を形成しているクロロホルム分子の H-Cl 距離に起因する。 $r=0.3$ 、 $0.7$  nm 付近の強度は、構成分子の数が多いほど分子の配向が乱れ、バルク液体の配向に近くなるため減少する。 $\phi$  が高いほど  $r=0.3$ 、 $0.7$  nm 付近の強度が低下することは、クラスターが互いに融合し、ミクロ孔内でバルク液体状態に近づくことを示す。

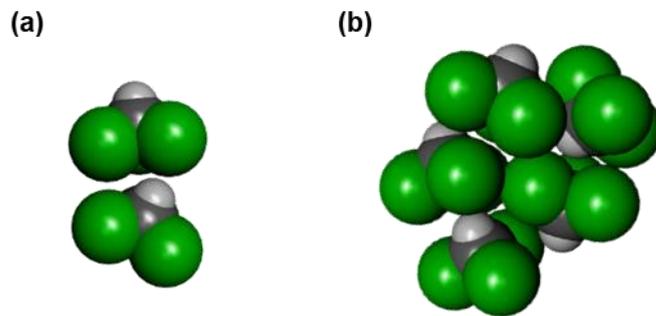


Fig. 3-17 Monte Carlo 法を用いたシミュレーションにより得られた(a) 2分子クラスター  
および(b) 5分子クラスターのスナップショット

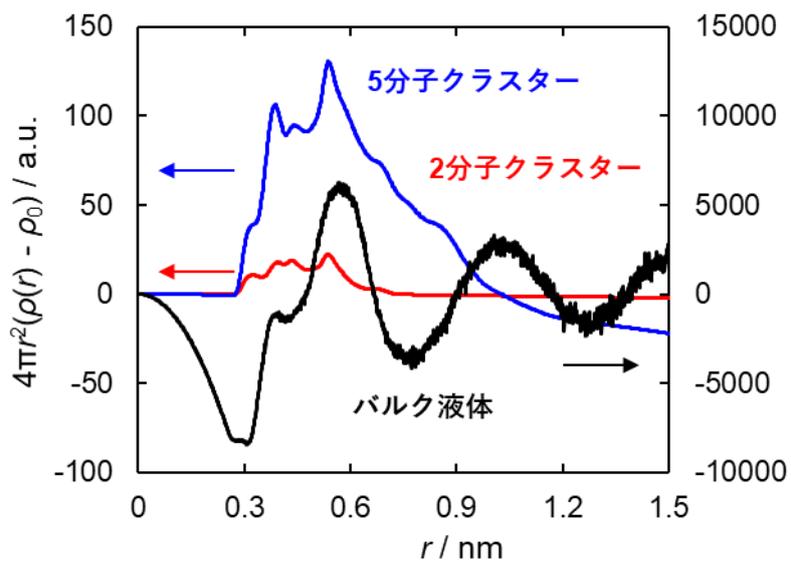


Fig. 3-18 Monte Carlo 法を用いたシミュレーションにより得られた 2分子クラスター、  
5分子クラスターおよびバルク液体クロロホルムの ERDF

### 3.3.4 活性炭細孔へのクロロホルム吸着メカニズム

3.3.1 項でのクロロホルム前吸着 ACF への  $N_2$  吸着測定は、細孔入口から深い位置にブロッキング効果を示す狭い凸壁サイトがあることを示した。また ERDF 解析結果は、 $\phi = 0.1$  まで、クロロホルム分子が狭い細孔形状に適応し、これらの狭い凸壁サイトで 5 個程度の分子からなる小さなクラスターを形成することを示した。これらの凸壁サイトは、クロロホルム分子の最も優先的な吸着サイトであり、微量のクロロホルムを除去するために最も有効である。Fig. 3-19 は、 $\phi$  の上昇に伴う狭い凸壁サイトを持つ細孔内でのクロロホルムクラスターの成長を模式的に示す。ここでは、細孔壁の歪みによる凸壁サイトを単純化した細孔モデルを使用する。狭い凸壁サイトに接続された広い細孔の一部は、吸着初期にクロロホルムクラスターによりブロックされる。 $\phi$  が 0.1 から 0.3 の吸着中期では、クラスターの数とサイズが増加することにより吸着が進行する。 $\phi$  が 0.3 から 0.8 の吸着末期では、豊富なクロロホルム分子からの圧力により、狭い凸壁サイトでのブロッキングが抑制され、マイクロ孔内に均一な吸着層が形成される。これらの層は、バルク液体クロロホルムと同様の構造を持つ。

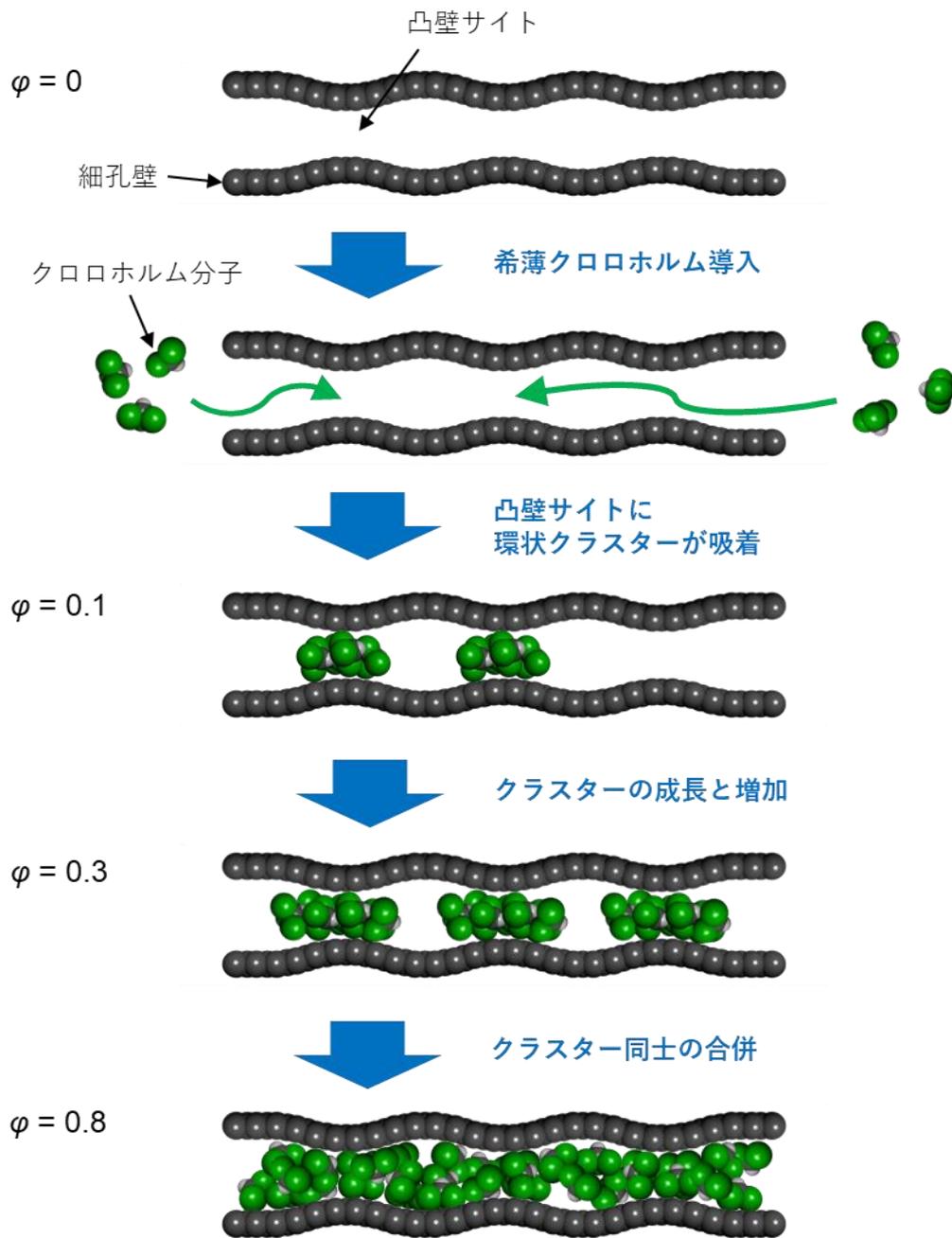


Fig. 3-19 凸壁サイトをもつ細孔へのクロロホルム吸着メカニズムの模式図

この吸着メカニズムは、希薄なクロロホルムを大気中から効率的に除去するのに非常に有効な活性炭細孔構造をデザインするための指針を与える。希薄なクロロホルム気相吸着に有用な活性炭細孔構造は、1.7節でも述べたように希薄なクロロホルム水溶液からのクロロホルム除去においても有用であると考えられる。凸壁サイトなどの構造が細孔内に存在することは、クロロホルムを強く吸着するために必要である。したがって、希薄なクロロホルムを効率的に除去するためには、このような構造を活性炭のマイクロ孔内で増やす必要がある。また、本研究では平衡論に基づき議論したが、浄水時は動力学的な要素も考慮する必要がある。細孔入口付近の凸壁サイトは細孔内部の凸壁サイトに比べて吸着速度が速くなると考えられるため、細孔入口からそれほど離れていない狭い凸壁サイトの大規模生産のための新しい活性化および修飾ルートを発明する必要がある。これは、細孔入口近くに生成した狭い凸壁サイトによる希薄なクロロホルム分子の急速な吸着を誘発することを目的とする。

### 3.4 結論

石炭ピッチ由来の繊維状活性炭 (ACF) のマイクロ孔におけるクロロホルムの吸着サイトとクロロホルム分子集合体の構造変化を、クロロホルム前吸着量を制御した ACF の  $N_2$  吸着測定と XRD パターンの電子動径分布関数 (ERDF) 解析を用いて調べた。異なる充填率でクロロホルムを前吸着させた ACF への  $N_2$  吸着測定は、凸壁サイトの存在や細孔入口に対するそれらの位置など、クロロホルムの吸着サイトに関する重要な情報を与えた。これらの狭い凸壁サイトは、細孔入口から深い位置に存在する。ERDF 解析は、5 分子程度のクロロホルム分子が環状クラスターを形成して細孔形状に適応する凸壁サイトの存在を支持した。クロロホルム分子は、クロロホルムの低い相対圧力下では狭い凸壁サイトにのみ吸着されるため、凸壁サイトは、希薄なクロロホルムを除去するための高性能活性炭吸着剤のデザインに不可欠である。

## 4. 総括

本研究では、活性炭細孔構造の複雑さに着目し、活性炭細孔構造を構造論的に評価することで、繊維状活性炭の水蒸気賦活における細孔発達メカニズム、およびクロロホルム吸着における吸着メカニズムについて検討した。以下に概要をまとめ、本論文の結論とする。

第 1 章では、世界の大気、水質汚染問題とその解決策としての活性炭の利用について説明した。また、活性炭は不規則な構造をもつため、細孔構造制御における細孔発達メカニズムや汚染物質吸着における吸着メカニズムの構造論的な理解が十分でないことを示し、本研究の意義について述べた。

第 2 章では、水蒸気再賦活による賦活度の異なる繊維状活性炭の活性炭細孔および細孔壁の構造評価を行い、活性炭の水蒸気再賦活過程における細孔構造の変化について調査した。これまで水蒸気賦活は繊維表面で進行すると考えられていたが、賦活による重量変化と体積変化の比較プロットを用いることで、賦活温度 1073 K 以上では繊維表面だけでなく内側にもマイクロ孔が生成されることを示した。また、水蒸気賦活は結晶子のエッジ部で起こると考えられてきたが、水蒸気賦活は結晶子を構成するグラフェン様シートが 1 層ずつガス化されることで進行し、結晶子の面内サイズを変えることなく積層枚数を減少させることで細孔が発達することを示した。さらに、上記の細孔発達メカニズムをサポートするために、細孔構造評価の新規手法として細孔径分布のデコンボリューション解析を用いた。水蒸気賦活による細孔発達メカニズムを明らかにしたことにより、今後、細孔容積、比表面積が大きく、均一な細孔径を有するマイクロ孔性活性炭の作製が期待される。

第 3 章では、異なる充填率でクロロホルムを前吸着させた繊維状活性炭の細孔構造を評価することで、クロロホルムの吸着進行に伴う吸着メカニズムを調査した。異なる充填率でクロロホルムを吸着させた繊維状活性炭の  $N_2$  吸着量の変化から、ブロッキング効果を有する狭い凸壁サイトの存在および細孔入口に対する凸壁サイトの相対的な位置について示した。また、電子動径分布関数解析を用いて、低相対圧でマイクロ孔に吸着されたクロロホルム

分子は、凸壁サイト付近で 5 分子程度のクロロホルム分子から成る環状クラスターを形成していることを示した。凸壁サイトは強い吸着場を持つことから、希薄なクロロホルムの効率的な吸着を目的として細孔入口付近に凸壁サイトを生成することで、活性炭による希薄なクロロホルム除去能の高性能化が期待される。

本研究により、活性炭の水蒸気賦活による細孔発達メカニズムおよびクロロホルム吸着における吸着メカニズムに対する構造論的な知見が得られた。今後、さらに高度に細孔構造を制御された活性炭を調整するためには、今回得られた細孔発達メカニズムを広く適用するために、他前駆体から得られた活性炭および CO<sub>2</sub> 賦活に対して本アプローチを適用することが必要となる。また、クロロホルム吸着能の高度化のため、凸壁サイトの生成およびサイト生成位置の制御が必要となる。本研究で得られた活性炭の水蒸気賦活による細孔発達メカニズムおよびクロロホルム吸着における吸着メカニズムに対する構造論的な知見は、今後の活性炭細孔構造制御の高度化において重要な役割をもつと考えられる。

## 5. 参考文献

1. Ambient (outdoor) air pollution. *World Health Organization* (2018). Available at: [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health).
2. *Air pollution and child health*. *World Health Organization* (2018).
3. Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality. *United States Environmental Protection Agency* (2017). Available at: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality#Sources>.
4. IARC monographs programme on the evaluation of carcinogenic risks to humans. *IARC* **88**, 37–326 (2006).
5. IARC monographs programme on the evaluation of carcinogenic risks to humans. *IARC* **77**, 227–266 (2000).
6. Air and GHG emissions. *Organization for Economic Cooperation and Development* (2021). Available at: <https://data.oecd.org/air/air-and-ghg-emissions.htm>.
7. *Progress on household drinking water, sanitation and hygiene / 2000-2017*. *World Health Organization* (2019).
8. IARC monographs programme on the evaluation of carcinogenic risks to humans. *IARC* **73**, 131–182 (1999).
9. Mochida, I. *et al.* Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over activated carbon fibers. *Carbon N. Y.* **38**, 227–239 (2000).
10. Brasquet, C. & Le Cloirec, P. Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments. *Carbon N. Y.* **35**, 1307–1313 (1997).
11. Oliveira, L. C. A. *et al.* Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon N. Y.* **40**, 2177–2183 (2002).
12. Tsai, J. H., Chiang, H. M., Huang, G. Y. & Chiang, H. L. Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers. *J. Hazard. Mater.* **154**, 1183–1191 (2008).
13. Ahmaruzzaman, M. & Gupta, V. K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 13589–13613 (2011).
14. Marsh, H. & Reinoso, F. R. *Activated carbon*. (Elsevier, 2006).
15. Kaneko, K., Ishii, C., Ruike, M. & Kuwabara, H. Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons. *Carbon N. Y.* **30**, 1075–1088 (1992).
16. Kaneko, K., Shimizu, K. & Suzuki, T. Intrapore field-dependent micropore filling of supercritical N<sub>2</sub> in slit-shaped micropores. *J. Chem. Phys.* **97**, 8705–8711 (1992).

17. Ruike, M., Kasu, T., Setoyama, N., Suzuki, T. & Kaneko, K. Inaccessible pore characterization of less-crystalline microporous solids. *J. Phys. Chem.* **98**, 9594–9600 (1994).
18. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **87**, 1051–1069 (2015).
19. Neimark, A. V., Lin, Y., Ravikovitch, P. I. & Thommes, M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon N. Y.* **47**, 1617–1628 (2009).
20. Klug, H. P. & Alexander, L. E. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. *X-Ray Diffr. Proced. Polycryst. Amorph. Mater. 2nd Ed. by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974.* 992 (1974).
21. 実験化学講座 6 分光 I. 丸善株式会社 (1991).
22. M. J. Matthews, Endo, M. & Pimenta, M. A., G. Dresselhaus, M. S. D. Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **59**, R6585–R6588 (1999).
23. Otowa, T., Nojima, Y. & Miyazaki, T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. *Carbon N. Y.* **35**, 1315–1319 (1997).
24. Das, R., Ali, M. E., Hamid, S. B. A., Ramakrishna, S. & Chowdhury, Z. Z. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desalination* **336**, 97–109 (2014).
25. Díez, N. *et al.* N-enriched ACF from coal-based pitch blended with urea-based resin for CO<sub>2</sub> capture. *Microporous Mesoporous Mater.* **201**, 10–16 (2015).
26. Srinivas, G., Krungleviciute, V., Guo, Z. X. & Yildirim, T. Exceptional CO<sub>2</sub> capture in a hierarchically porous carbon with simultaneous high surface area and pore volume. *Energy Environ. Sci.* **7**, 335–342 (2014).
27. Sircar, S., Golden, T. C. & Rao, M. B. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon N. Y.* **34**, 1–12 (1996).
28. Kyotani, T. Control of pore structure in carbon. *Carbon N. Y.* **38**, 269–286 (2000).
29. Arbizzani, C., Mastragostino, M., Meneghello, L. & Paraventi, R. Electronically Conducting Polymers and Activated Carbon: Electrode Materials in Supercapacitor Technology. *Adv. Mater.* **8**, 331–334 (1996).
30. Niu, C., Sichel, E. K., Hoch, R., Moy, D. & Tennent, H. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1480–1482 (1997).

31. Luo, H., Shi, Z., Li, N., Gu, Z. & Zhuang, Q. Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behavior of single-wall carbon nanotube film on a glassy carbon electrode. *Anal. Chem.* **73**, 915–920 (2001).
32. Murakami, T. N. *et al.* Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **153**, 2255–2261 (2006).
33. Rodriguez-reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon N. Y.* **36**, 159–175 (1997).
34. Su, F. *et al.* Preparation and characterization of highly ordered graphitic mesoporous carbon as a Pt catalyst support for direct methanol fuel cells. *Chem. Mater.* **17**, 3960–3967 (2005).
35. Tsoncheva, T. *et al.* Activated carbons from used motor oil as catalyst support for sustainable environmental protection. *Microporous Mesoporous Mater.* **259**, 9–16 (2018).
36. Marsh, H., Crawford, D., O’Grady, T. M. & Wennerberg, A. Carbons of high surface area. A study by adsorption and high resolution electron microscopy. *Carbon N. Y.* **20**, 419–426 (1982).
37. Zhang, L. *et al.* Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors. *Sci. Rep.* **3**, 1–9 (2013).
38. Vizireanu, S. *et al.* Stability of carbon nanowalls against chemical attack with acid solutions. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **47**, 59–65 (2013).
39. Charlier, J. C. & Issi, J. P. Electrical conductivity of novel forms of carbon. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 957–965 (1996).
40. Bansal, R. C., Donnet, J. & Stoeckli, F. Active Carbon. *Marcel Decker, Inc.* **482**, (1988).
41. Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. & González, M. T. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon N. Y.* **33**, 15–23 (1995).
42. Molina-Sabio, M., Gonzalez, M. T., Rodriguez-Reinoso, F. & Sepúlveda-Escribano, A. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon N. Y.* **34**, 505–509 (1996).
43. F.Rodríguez-Reinoso , A.C. Pastor , H. Marsh, M. A. M. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes. *Carbon N. Y.* **38**, 379–395 (2000).
44. Rejifu, A. *et al.* Adsorptivities of Extremely High Surface Area Activated Carbon Fibres for CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>. *Adsorpt. Sci. Technol.* **27**, 877–882 (2009).
45. Zhu, Z., Lu, G. Q., Finnerty, J. & Yang, R. T. Electronic structure methods applied to gas-carbon reactions. *Carbon N. Y.* **41**, 635–658 (2003).

46. Espinal, J. F., Mondragón, F. & Truong, T. N. Thermodynamic evaluation of steam gasification mechanisms of carbonaceous materials. *Carbon N. Y.* **47**, 3010–3018 (2009).
47. Setoyama, N., Kaneko, K. & Rodriguez-Reinoso, F. Ultramicropore characterization of microporous carbons by low-temperature helium adsorption. *J. Phys. Chem.* **100**, 10331–10336 (1996).
48. Lee, S. Y. & Park, S. J. Determination of the optimal pore size for improved CO<sub>2</sub> adsorption in activated carbon fibers. *J. Colloid Interface Sci.* **389**, 230–235 (2013).
49. Silvestre-Albero, A. *et al.* Non-porous reference carbon for N<sub>2</sub>(77.4 K) and Ar (87.3 K) adsorption. *Carbon N. Y.* **66**, 699–704 (2014).
50. Suzuki, T., Takahiro, K. & Kaneko, K. The structural change of graphitization-controlled microporous carbon upon adsorption of H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub>. *Chem. Phys. Lett.* **191**, 569–573 (1992).
51. Setoyama, N., Ruike, M., Kasu, T., Suzuki, T. & Kaneko, K. Surface Characterization of Microporous Solids with He Adsorption and Small Angle X-ray Scattering. *Langmuir* **9**, 2612–2617 (1993).
52. Matsumoto, A., Kaneko, K. & Ramsay, J. Neutron Scattering Investigations of the Structure and Adsorption Properties of Activated Carbon Fibers. *Fundam. Adsorpt. Kyoto, May 17-22* 405–412 (1992).
53. Bale, H. D. & Schmidt, P. W. Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 596–599 (1984).
54. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
55. de Boer, J. H. & Linsen, B. G. Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts. in 4–5 (Academic Press, 1970).
56. Bansal, R. C., Donnet, J. B. & Stoeckli, F. Active Carbon. in 121 (Marcel Dekker, 1988).
57. Srinivas, G., Krungleviciute, V., Guo, Z.-X. & Yildirim, T. Exceptional CO<sub>2</sub> capture in a hierarchically porous carbon with simultaneous high surface area and pore volume. *Energy Environ. Sci.* **7**, 335–342 (2014).
58. Hu, C. *et al.* Control of the pore size distribution and its spatial homogeneity in particulate activated carbon. *Carbon N. Y.* **78**, 113–120 (2014).
59. Kukobat, R. *et al.* Sol – gel chemistry mediated Zn / Al-based complex dispersant for SWCNT in water without foam formation. *Carbon N. Y.* **94**, 518–523 (2015).
60. Urita, K. *et al.* Confinement in carbon nanospace-induced production of KI nanocrystals of high-pressure phase. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10344–10347 (2011).
61. Fujimori, T. *et al.* Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes. *Nat.*

- Commun.* **4**, 1–8 (2013).
62. O'Neil, M. J. *The Merck index : an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. (Whitehouse Station, N.J. : Merck, 2001).
  63. Zok, S. *et al.* Euro chlor risk assessment for the marine environment osparcom region: North sea - chloroform. *Environ. Monit. Assess.* **52**, 401–424 (1998).
  64. Kar, A. *Pharmaceutical Drug Analysis*. (New Age International, 2005).
  65. McCulloch, A. Chloroform in the environment: occurrence, sources, sinks and effects. *Chemosphere* **50**, 1291–1308 (2003).
  66. *Canadian Environmental Protection Act, 1999, PRIORITY SUBSTANCES LIST ASSESSMENT REPORT, Chloroform*. (2001).
  67. Shepherd, J. L., Corsi, R. L. & Kemp, J. Chloroform in Indoor Air and Wastewater: The Role of Residential Washing Machines. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **46**, 631–642 (1996).
  68. Watts, P., Long, G. & Meek, M. E. *Concise International Chemical Assessment Document 58, CHLOROFORM*. (2004).
  69. *Guidelines for Drinking-water Quality, THIRD EDITION INCORPORATING THE FIRST AND SECOND ADDENDA. 1*, (2008).
  70. Uyak, V., Koyuncu, I., Oktem, I., Cakmakci, M. & Toroz, I. Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes. *J. Hazard. Mater.* **152**, 789–794 (2008).
  71. Jin, X., Chen, H. & Yang, Q. Removal of Chloroform by Fe/Ni Nanoparticles Supported on Activated Carbon Fibers. *Environ. Eng. Sci.* **36**, 681–689 (2019).
  72. Nakano, S., Fukuhara, T. & Hiasa, M. PTSA (pressure and thermal swing adsorption) method to remove trihalomethanes from drinking water. *Water Sci. Technol.* **35**, 243–250 (1997).
  73. Yue, Z., Vakili, A. & Wang, J. Activated carbon fibers from meltblown isotropic pitch fiber webs for vapor phase adsorption of volatile organic compounds. *Chem. Eng. J.* **330**, 183–190 (2017).
  74. Lu, C., Chung, Y. L. & Chang, K. F. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Res.* **39**, 1183–1189 (2005).
  75. Azamat, J., Khataee, A., Joo, S. W. & Yin, B. Removal of trihalomethanes from aqueous solution through armchair carbon nanotubes: A molecular dynamics study. *J. Mol. Graph. Model.* **57**, 70–75 (2015).
  76. Li, J., Luo, S. & He, Z. Cathodic fluidized granular activated carbon assisted-membrane bioelectrochemical reactor for wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* **169**, 241–246 (2016).
  77. Shim, W. G., Lee, J. W. & Moon, H. Adsorption of Carbon Tetrachloride and Chloroform

- on Activated Carbon at (300.15, 310.15, 320.15, and 330.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **48**, 286–290 (2003).
78. Hsu, S. H., Huang, C. S., Chung, T. W. & Gao, S. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from *Jatropha curcas* seeds. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**, 2526–2530 (2014).
  79. Kalender, M. & Akosman, C. Removal of chlorinated volatile organic compounds by fixed bed adsorption technique: Adsorption equilibrium and breakthrough analyses. *Rom. Biotechnol. Lett.* **20**, 10245–10256 (2015).
  80. Iiyama, T., Kobayashi, Y., Matsumoto, A., Nakahigashi, Y. & Ozeki, S. Structural Study of CHCl<sub>3</sub> Molecular Assemblies in Micropores Using X-ray Techniques. *Adsorption* **11**, 169–172 (2005).
  81. Gregg, S. J. & Langford, J. F. Evaluation of Microporosity, with Special Reference to a Carbon Black. *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1394–1400 (1969).
  82. Rodríguez-Reinoso, F., Martín-Martínez, J. M., Molina-Sabio, M., Torregrosa, R. & Garrido-Segovia, J. Evaluation of the Microporosity in Activated Carbons by n-Nonane Preadsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 315–323 (1985).
  83. Kaneko, K. Anomalous Micropore Filling of NO on  $\alpha$ -FeOOH-Dispersed Activated Carbon Fibers. *Langmuir* **3**, 357–363 (1987).
  84. Israelachvili, J. Intermolecular and surface forces. in 109–111 (Academic Press, 1991).
  85. Ohkubo, T. *et al.* Restricted hydration structures of Rb and Br ions confined in slit-shaped carbon nanospace. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11860–11861 (2002).
  86. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. & Sing, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. (Academic press, 2013).
  87. Warren, B. E. & Gingrich, N. S. Fourier Integral Analysis of X-Ray Powder Patterns. *Phys. Rev.* **46**, 368–372 (1934).
  88. Lastoskie, C., Gubbins, K. E. & Quirke, N. Pore Size Heterogeneity and the Carbon Slit Pore: A Density Functional Theory Model. *Langmuir* **9**, 2693–2702 (1993).
  89. Nguyen, T. X. & Bhatia, S. K. Characterization of Pore Wall Heterogeneity in Nanoporous Carbons Using Adsorption: the Slit Pore Model Revisited. *J. Phys. Chem. B* **108**, 14032–14042 (2004).
  90. Wongkoblap, A. & Do, D. D. Adsorption of Water in Finite Length Carbon Slit Pore: Comparison between Computer Simulation and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **111**, 13949–13956 (2007).
  91. Futamura, R. *et al.* Partial breaking of the Coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores. *Nat. Mater.* **16**, 1225–1232 (2017).

92. Palmer, J. C. *et al.* Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics. *Carbon N. Y.* **48**, 1116–1123 (2010).
93. de Tomas, C. *et al.* Structural prediction of graphitization and porosity in carbide-derived carbons. *Carbon N. Y.* **119**, 1–9 (2017).
94. Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P.-L., Simon, P. & Gogotsi, Y. Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors. *Science (80-. )*. **328**, 480–483 (2010).
95. Presser, V., Heon, M. & Gogotsi, Y. Carbide-Derived Carbons - From Porous Networks to Nanotubes and Graphene. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 810–833 (2011).
96. Bertagnolli, H., Leicht, D. O. & Zeidler, M. D. X-ray diffraction study of liquid chloroform. *Mol. Phys.* **35**, 193–197 (1978).
97. Bertagnolli, H. A Structural Investigation of Liquid Chloroform. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **85**, 644–650 (1981).
98. Kamath, G., Georgiev, G. & Potoff, J. J. Molecular Modeling of Phase Behavior and Microstructure of Acetone - Chloroform - Methanol Binary Mixtures. **109**, 19463–19473 (2005).

## 6. 謝辞

本研究を行うにあたり、終始丁寧かつ熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました信州大学先鋭領域研究群 先鋭材料研究所 特別特任教授の金子克美先生に深く感謝し、御礼申し上げます。また、研究者としての考え方や心構えなど貴重なご助言をいただきましたことを重ねて感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり、主指導教員としてご指導、ご鞭撻を賜りました信州大学工学部教授の手嶋勝弥先生に深く感謝し、御礼申し上げます。

学位論文の審査を引き受けてくださり、多くのご助言、ご指導を賜りました信州大学工学部 教授の樽田誠一先生、同教授の是津信行先生、信州大学先鋭領域研究群 先鋭材料研究所 教授の田中秀樹先生、東北大学材料科学高等研究所/多元物質科学研究所 教授の西原洋知先生に厚く御礼申し上げます。

X 線回折測定による構造解析手法についてご教授いただきました信州大学理学部 教授の飯山拓先生ならびに助教の二村竜祐先生に深く感謝申し上げます。

信州大学先鋭領域研究群 先鋭材料研究所 金子研究室の皆様には、研究の遂行にあたり活発な議論を通して多くのご協力をいただきましたことに深く感謝申し上げます。

博士課程への進学のお機会を与えていただき終始ご支援いただきました株式会社タカギ代表取締役会長の高城壽雄博士、ならびに同社取締役社長の高城いづみ氏に深く感謝申し上げます。同社取締役の清水恭博士、同社研究所の小野勇次博士、谷垣直人博士、ならびに同課員の皆様には、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りましたことに深く感謝申し上げます。また、研究業務に従事するにあたり、現在の会社を支えていただいている同社従業員の方々に深く感謝申し上げます。