

研究論文

不織布状活性炭と触媒との複合化

島上祐樹*1、浅野春香*2、山田卓司*3

Combination of Catalytic and Non-woven Activated Carbon

Yuki SHIMAKAMI*1, Haruka ASANO*2 and Takuji YAMADA*3

Mikawa Textile Research Centre, AITEC *1

通常の活性炭は物理吸着が中心であるため、温度や圧力の変化によって吸着した物質は脱着する。

これらの理由から、有害物質の除去を目的とした分野では、環境の変化によって有害物質が再放出される問題がある。また、吸着が飽和するとそれ以上吸着することができないため、数ヶ月程度で交換する必要もある。

このような課題を解決するため、酸化触媒作用のある金属を活性炭表面に担持させることについて検討した。担持した活性炭について、トルエンを対象とした吸着性能評価をおこなった。

その結果、パラジウムを担持した不織布状活性炭はトルエンに対して、従来の活性炭に比べて 1.5 倍の寿命をもつことがわかった。アセトアルデヒドに対しては効果がみられなかった。

1. はじめに

通常の活性炭は物理吸着が中心であるため、温度や圧力の変化によって吸着した物質は脱着してしまう。このような理由から、有害物質の除去を目的とした分野では、環境の変化によって有害物質が再放出される問題がある。また、吸着が飽和するとそれ以上吸着することができないため、数ヶ月程度で交換する必要もある。

このような課題を解決するため、すでにわれわれが開発してきた不織布状活性炭にパラジウムや銀、銅などの金属酸化触媒を担持させることを検討した。触媒を担持させることにより、吸着作用により捕捉した物質を触媒の作用で分解・除去できる素材の開発が期待できる。

触媒を担持した活性炭について、VOC の一つであるトルエン、タバコ煙の主成分であるアセトアルデヒドを対象として吸着性能を評価し、触媒/活性炭フィルターへの展開を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

アクリル繊維、レーヨン繊維を混綿してニードルパンチにて不織布に加工した。それぞれの不織布の単位面積あたりの質量（目付）は 300g/m²、厚さは 1.6mm とした。作成した不織布にはリン・窒素系防炎剤（明成化学工業㈱ ホスコン D351）をパディング処理した。

得られた不織布を酸化雰囲気中 250℃にて耐炎化処理をおこない、その後、窒素気流中 500℃で 1 時間炭化さ

せた。さらに、900℃で 45 分の条件で水蒸気賦活した（以下 ACF と記す）。炭化、および賦活処理は不織布用焼成炉（(有)マツキ科学 GT500）を用いた。これらの処理により、目付 170g/m²、厚さ 1.6mm、BET 比表面積 830m²/g のアクリル、レーヨンを主体とした不織布状の活性炭が得られた。

担持させる金属触媒は、パラジウム、銀、銅の 3 種類とした。パラジウムは高価ではあるが、いずれのガスに対しても酸化活性が高く、本研究の系でも期待できる触媒である。また、銀や銅はパラジウムに比べると活性は劣るものの比較的廉価で取り扱いやすい金属である。

また、抗菌性など他の特徴も期待できる。

2.2 触媒の担持

不織布状活性炭に選定した触媒を担持させる手法を検討した。不織布の形態を損なうことなく担持させるかが課題であった。

これら金属の担持は蒸発乾固法を適用した。硝酸塩を所定濃度に希釈した後、不織布状活性炭に含浸させ、溶液が滴り落ちない程度に絞り 105℃にて熱風乾燥し乾固させた。

更に、水素還元により硝酸塩を還元させ、活性炭上に金属を担持させた。まず、窒素置換した後 300℃まで昇温させて、水素ガスに切り替えて（流量 100ml/min）2 時間保持した。所定時間経過後、30℃まで降温させた後、窒素置換した。

この処理によりパラジウム、銀、銅各々 16,12,4wt%担

*1 三河繊維技術センター 開発技術室（現尾張繊維技術センター 開発技術室）

*2 三河繊維技術センター 開発技術室 *3 三河繊維技術センター 開発技術室（現加工技術室）

持した。

触媒の担持状態の解析については、蛍光 X 線分析（島津 EDX-900HS 以下 EDX）および広角 X 線回折（リガク RINT2000 以下 XRD）により解析した。また、担持による細孔構造の変化については 77K での窒素吸着等温線から解析した。吸着等温線の作成には日本ベル BELSORP-mini を用いた。

作成した等温線から BET プロットを作成して、BET 比表面積を算出した。

また、MPプロット法により細孔径分布を作成した。

2.3 吸着性能評価

トルエンに対する吸着性能評価をおこなった。4.5ppm に調整したトルエンガスを不織布状活性炭に対して垂直に通過させて、試料通過後のトルエン濃度を FID 検出器にて連続的に測定した。ガスの流速は 40ml/min、測定温度を 40℃とした。装置は、ジーエルサイエンス ガスクロマトグラフ GC-4000 をベースに配管を改造した装置を用いた。（図 1）

アセトアルデヒドについてもトルエンの場合と同様の測定により評価した。ガスの濃度、および流速は各々 2.5ppm、40ml/min とした。

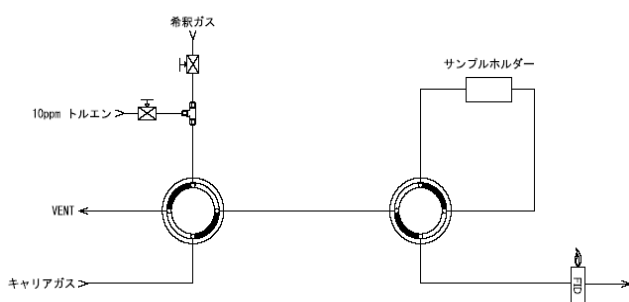


図 1 吸着性能評価装置の配管図

3. 実験結果及び考察

3.1 担持状態の解析

触媒を担持させた活性炭について、蛍光 X 線分析した。その結果、いずれの触媒についても蒸発乾固により活性炭に担持した元素が存在することを確認した。パラジウムを担持させた試料についての EDX 測定の結果を図 2 に示す。

更に、金属の担持状態を確認するために XRD 測定した。パラジウムを担持させた活性炭の X 線回折パターンを図 3 に示す。蒸発乾固により 40.1、および 46.7deg に金属パラジウムに由来するピークが現れた。この時点でかなりの硝酸パラジウムが還元されていることがわかった。更に、水素還元処理により、上述の 2 つのピークが強くと同時に蒸発乾固後にみられた

なると同時に蒸発乾固時にみられた 34deg 付近のハローが消失した。このことから金属パラジウムへの還元が更に進んだことがわかる。

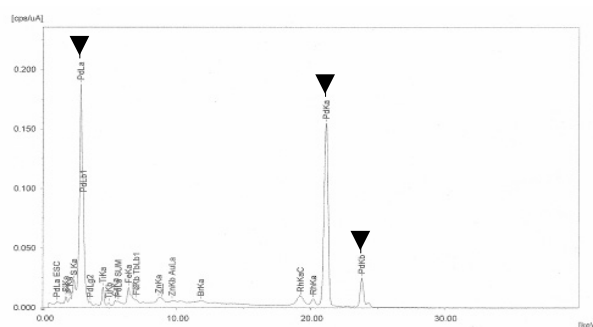


図 2 パラジウムを担持した活性炭の蛍光 X 線分析結果

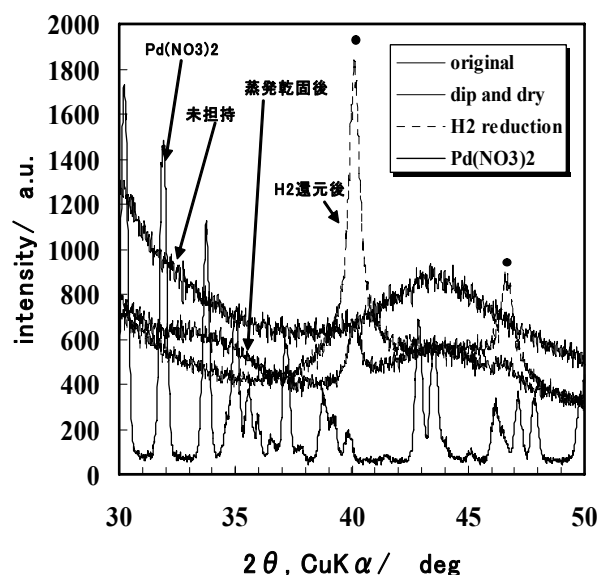


図 3 パラジウムを担持した活性炭の X 線回折パターン

銀を担持させた活性炭の X 線回折パターンを図 4 に示す。蒸発乾固により 38.1、および 44.3deg に金属銀に由来するピークが現れた。この時点でかなりの硝酸銀が還元されていることがわかった。水素還元処理により、上述の 2 つのピークが強くなるると同時に蒸発乾固後にみられた 33.8deg のピークが消失した。このことから、金属銀への還元が更に進んだことがわかる。

銅を担持させた活性炭の X 線回折パターンを図 5 に示す。蒸発乾固により 43.5 deg に金属銅に由来するピークが現れた。この時点でかなりの硝酸銅が還元されていることがわかった。更に、水素還元処理により、上述の 2 つのピークが強くなるると同時に蒸発乾固後にみられた 12.8deg のピークが消失した。このことから金属銅への還元が更に進んだことがわかる。

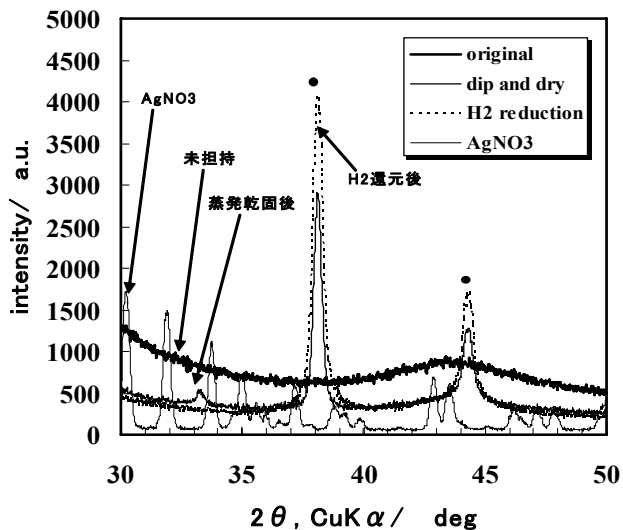


図4 銀を担持した活性炭のX線回折パターン

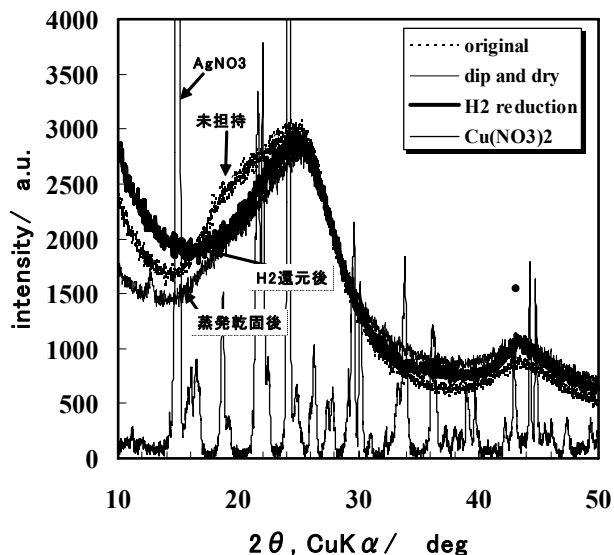


図5 銅を担持した活性炭のX線回折パターン

いずれの触媒についても蒸発乾固で既に多くは還元が進む結果となった。これは溶媒の蒸発中、内部では還元雰囲気になっていることに起因するものと考えられる。しかし、300℃で水素還元することにより担体と触媒との結合が強固となるため、水素還元は重要である。

77Kでの窒素吸着等温線からBET比表面積を算出した。その結果を表1に示す。パラジウム、および銅において、担持により100m²/g程度の比表面積の増加がみられた。還元により生成される硝酸、もしくは担持した触媒金属により活性炭自身との反応により細孔が新たに形成することが示唆された。

表1 触媒の担持による細孔構造の変化

試料	BET比表面積[m ² /g]
未担持活性炭	830
Pd担持活性炭	910
Ag担持活性炭	840
Cu担持活性炭	970

図6にMPプロットによる細孔径分布を示す。いずれの試料においても0.6、および0.8nmにピークがみられ、比較的均一な細孔をもつことが確認された。いずれの触媒の担持によっても分布の形に変化はみられなかった。この結果から、既に存在する活性炭表面上のマイクロ孔への影響はないものと考えられる。これらの結果から細孔構造を変化させることなく担持できることを確認できた。

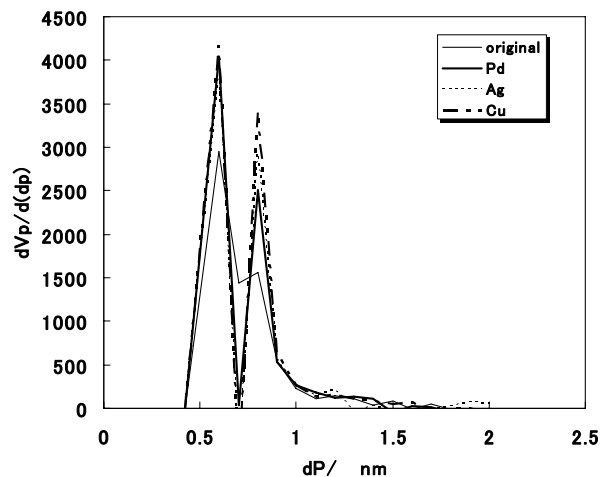


図6 触媒を担持した活性炭の細孔径分布

3.2 吸着性能評価

トルエンに対するパラジウムを担持した活性炭の吸着性能測定の結果を図7に示す。曲線の立ち上がり地点を試料の吸着の寿命として評価した。未担持、およびPd触媒を担持した活性炭はそれぞれ28分、50分経過後に徐々に通過後のガス濃度の増加が観測された後に急激な立ち上がりが見られた。この結果、若干ではあるが寿命の増加がみられた。その他の触媒については担持による変化は見られなかった。

アセトアルデヒドに対する作成した活性炭の吸着性能測定の結果を図8に示す。トルエンの場合と同様に曲線の立ち上がり地点を試料の吸着の寿命として評価した。いずれの試料についても、初期から大きく立ち上がり、ほとんど吸着しないことがわかる。銅を担持した活性炭については他に比べて飽和に達する時間が若干増加した。

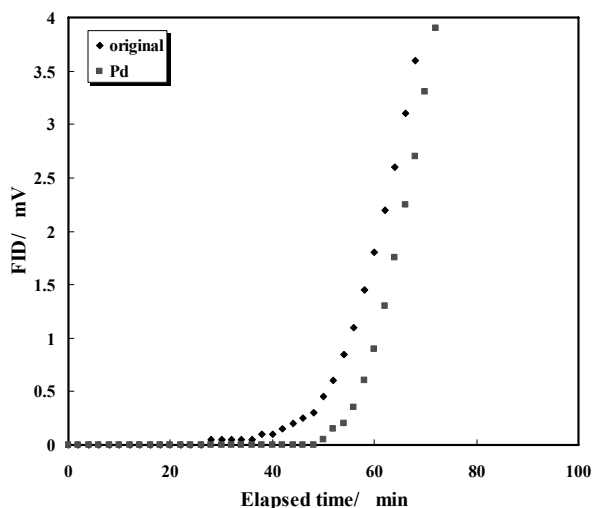


図7 トルエンに対するパラジウムを担持した活性炭の吸着性能測定結果

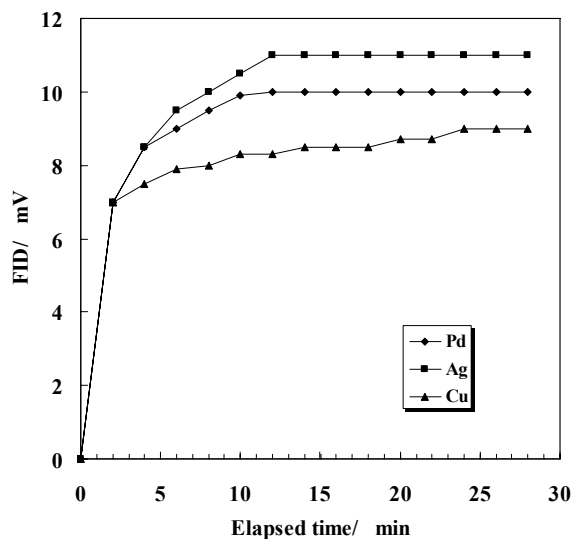


図8 アセトアルデヒドに対する触媒を担持した活性炭の吸着性能測定結果

4. 結び

われわれが開発してきた不織布状活性炭にパラジウムや銀、銅を担持させて、吸着作用により捕捉した物質を触媒の作用で分解・除去できる素材を開発することを試みた。

その結果、パラジウムを担持させた活性炭に対しては、トルエンに対して若干ではあるが寿命の増加がみられた。その他の触媒については担持による変化はみられなかった。

アセトアルデヒドについては、触媒の担持による効果はみられなかった。

触媒の分散など更なる検討が必要であると考えられる。

付記

本研究は、独立行政法人 科学技術振興機構 地域イノベーション創出総合支援事業 重点地域研究開発プログラム 平成20年度「シーズ発掘試験」により行った。

謝辞

触媒の担持方法や解析などに関しまして多大なるご指導を頂きました豊橋技術科学大学 教授 角田先生はじめ角田研究室の皆様には厚く御礼申し上げます。

また、広角 X 線回折の分析に際してご協力いただきました工業技術部 山口氏、常滑窯業技術センター 濱口氏に厚く御礼申し上げます。