

助成番号 9935

イオン交換性の樹脂および膜廃棄物の再資源化プロセスに関する基礎研究 － イオン交換樹脂の機能性炭素材料への変換 －

助成研究者：阪田 祐作(岡山大学 工学部)

共同研究者：武藤 明德(岡山大学 工学部)

Md. Azhar Uddin(岡山大学 工学部)

N. Lingaih(岡山大学大学院自然科学研究科)

1. 目的

イオン交換樹脂およびイオン交換膜は、SやNなどのヘテロ原子が含まれるので、イオン分離能力が低下した樹脂および膜は廃棄処理に高い費用を必要とし、環境への負荷も大きい。本研究では、廃イオン交換体の再資源化を目指し、廃イオン交換体の機能性材料化を試みた。ここでは、炭素質内部に分散する金属化合物ナノ微粒子の粒径制御およびマイクロビッカース硬度測定において特異的な弾性挙動を示した多孔性炭化物の微細構造の研究結果を報告する。

2. 方法

主にイミノ二酢酸基を有するキレート樹脂炭材として用いた。樹脂は常法に従いコンディショニングを経た後、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、および Fe^{3+} の各々の金属イオンを含む溶液を流通法もしくは回分法でイオン交換吸着させた。金属イオンを吸着後の樹脂は、脱イオン水で洗浄し自然乾燥した。これらの樹脂を縦型電気環状炉に充填し、 N_2 気流中 120°C で1時間保持、試料を乾燥させた。炭化に先立って $180\sim 220^\circ\text{C}$ の所定温度で低温熱処理(空気 or N_2 気流中)を1時間行った後、所定温度($400\sim 700^\circ\text{C}$)まで昇温し、3時間炭化処理した。

炭化物中の結晶性金属化合物は、粉末X線回折法により同定した(島津 XD-3A)。金属成分の含有量は、熱重量分析法(島津 TG-30)で求めた。炭素質の細孔構造の解析は、窒素ガス吸着法により行った。炭化物の形状および金属成分の分布はSEMおよびTEM観察を行った。マイクロビッカース法による硬度測定および圧子痕の消滅も観察した。

3. 結果

炭素多孔体中のナノ金属微粒子の粒径に及ぼす因子について以下のことが明らかになった。

- 1) 炭化温度が高いほど生成金属微粒子径は大きくなった。
- 2) 低温熱処理を炭化前に行うと粒子径が変化し、その熱処理温度の影響を受けた。
- 3) 低温処理時の気流ガス種が生成する粒子径に影響を及ぼした。空気の場合より、窒素ガスの方が粒子径は小さくなった。
- 4) 複合材料中の金属含有量が大きいほど、粒子径は小さくなる傾向が見られた。このうち、炭化物のニッケル金属含有量が15wt%以上で、粒径が約10nm程度に揃っている多孔性炭化物では、圧子痕が消滅する「弾性的」な現象が観察された。
- 5) 食塩水電解に実際に使用した廃イオン交換膜を原料とした炭化物は、イオン交換樹脂から得られた炭化物と同様の物性を示した。

助成番号 9935

イオン交換性の樹脂および膜廃棄物の再資源化プロセスに関する基礎研究

— イオン交換樹脂の機能性炭素材料への変換 —

助成研究者：阪田 祐作 (岡山大学 工学部)

共同研究者：武藤 明德 (岡山大学 工学部)

Md. Azhar Uddin (岡山大学 工学部)

N. Lingaih (岡山大学大学院自然科学研究科)

1. 研究目的

イオン交換樹脂およびイオン交換膜は、超純水製造をはじめ飲料水製造、電気透析による各種化学薬品製造など広く使われており、使用量ならびに廃棄量は年々増大している。イオン交換基として、SやNなどのヘテロ原子が含まれるので、イオン分離能力が低下した樹脂および膜は廃棄処理に高い費用を必要とし、環境への負荷も大きいことから、その処分法に苦慮している。現在のところ大部分が焼却・埋め立てにより処分されているが、これも限界に近い状況にある。石油化学製品であるイオン交換樹脂やプラスチック類はマテリアルリサイクルを行っても、現状の技術では低品位・低品質の再生品しか得られず、このことも廃イオン交換体のリサイクルを困難にしている要因である。

イオン交換樹脂に金属イオンを吸着後、炭化することにより機能性材料を創製する試みが始まっており、興味深い報告も見られるようになってきた¹⁻⁴⁾。すでに我々の研究グループは、イオン交換樹脂に特定の金属イオンを吸着させ、炭化温度・時間、ガス雰囲気などをうまく選択すると、得られる炭素質には、ナノレベルの超微粒子金属化合物が高分散⁵⁾、炭素質の細孔径も約40Åに制御されている非常に特異なメソ細孔構造を有する⁶⁾複合材料の調製に成功した。この炭素質が、触媒⁷⁾、特異弾性体・磁性体⁸⁾、電極材料⁹⁾などとしての機能を示すことも明らかになっている。またこれとは別にイオン交換体の母材と同質のポリスチレンやポリエチレン、ポリプロピレンなど各種プラスチックとの共処理による分解油化プロセスの開発研究も行った¹⁰⁾。

本研究では、このような樹脂への加熱による分解と、生成する炭素質生成に関する研究の経験と知見を踏まえ、脱イオン操作に使われた後の廃イオン交換体の新しい再資源化プロセスの開発を目指し、廃イオン交換体を機能性炭素としての再資源化する試みについて検討を行った。ここでは、炭素質内部に分散する金属化合物ナノ微粒子の粒径制御^{11, 12)}、およびマイクロビッカース硬度測定において特異的な弾性挙動を示した多孔性炭化物の微細構造¹³⁾の研究成果を中心に報告する。

2. 研究方法

2.1 炭化物の調製およびキャラクタリゼーション

イミノ二酢酸基を有するキレート樹脂 (三菱化学製CR11) を主に炭材として用いた。これらの化学構造をFig.1に示す。樹脂はイオン交換操作の常法に従いコンディショニングを経た後、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、および Fe^{3+} の各々のイオンを含む溶液を流通法もしくは回分法でイオン交換吸着させた。金属イオンを

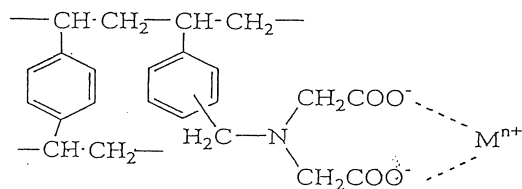


Fig.1 キレート樹脂の化学構造

吸着させた後の樹脂は、脱イオン水で洗浄し自然乾燥させて保存した。

樹脂の炭化処理条件の概略を Fig. 2 に示す。すなわち、この方法で調製した樹脂を縦型電気環状炉に充填し、 N_2 気流中 [$300\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}$]、室温から $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温、 120°C で 1 時間保持、試料を乾燥させた。炭化に先立って $180\sim 220^\circ\text{C}$ の所定温度で低温熱処理 (Air or N_2 流量 $300\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}$) を 1 時間行った後、所定温度まで昇温 ($400\sim 700^\circ\text{C}$) し、3 時間炭化処理を行った。得られた試料を平均粒径 $0.25\mu\text{m}$ ($-35/+100\text{mesh}$) に調整し、実験に供した。

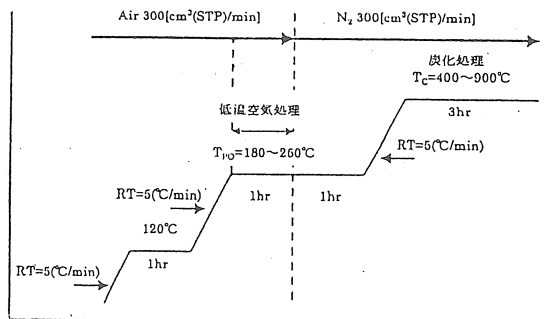


Fig. 2 炭化物調製の熱処理条件

炭化物中の結晶性金属化合物は、粉末X線回折法により同定した (島津 XD-3A)。X線の回折パターンから、Scherrer の式を用いて結晶粒径を概算¹⁴⁾した。金属成分の含有量は、熱重量分析法 (島津 TG-30) で求めた。炭素質の細孔構造の解析は、77Kにおける窒素ガス吸着法により行い、比表面積や細孔分布などを調べた (日本ベル BELSORP28SP)。炭化物の観察および金属成分の分布は SEM 観察 (日本データム JSM-6300) を行った。金属微粒子ならびに炭素質の状態は TEM 観察 (Topcon Pleasanton EM-002B) により調べた。

2.2 炭化物のマイクロビッカース硬度 (Hv) 測定

炭化物をエポキシ樹脂に固定後、 $5\mu\text{m}$, $0.3\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子で研磨して平滑な試料面を出し、マイクロビッカース硬度測定および圧子痕の消滅を観察した (明石製作所 MVK-G2)。荷重は $1\sim 300\text{g}$ 、荷重保持時間は 10 秒間とした。1 種類の試料につき硬度測定を 12 回行い、最大および最小を除く算出平均値を代表値とした。

3. 結果と考察

3.1 炭化物の各種特性

3.1.1. 低温空気処理の金属粒径に及ぼす影響

ニッケル-炭素複合材料 (Ni/C) の調製条件と諸特性を Table 1 にまとめた。XRD で確認できた炭化物中のニッケル種は、全てニッケル金属であった。 700°C 以上の炭化温度で、グラファイトに起因する XRD ピークも見られ、炭素質の一部がグラファイト構造になっていることがわかった。これは、ニッケル金属が炭素質のグラファイト化の触媒として作用したためである。

ニッケル金属の結晶粒径を XRD パターンに基づき算出すると、炭化温度の上昇に伴って結晶粒径も大きくなることがわかった。これは、炭化処理中にニッケル金属が熱振動による炭素質中の移動および凝集が促進されたためと思われる。

炭化前に $180\sim 250^\circ\text{C}$ において低温酸化処理を行い、ニッケル金属粒径に及ぼす空気低温熱処理の影響を調べた。炭化物の TEM 観察図を Fig. 3 に示す。図中の黒く見える粒子がニッケル金属粒子であり、低温空気処理を行った場合 (b) の方が、空気処理をしなかった場合 (a) に比べ、微細なニッケル粒子が炭素質に分散していることがわかる。

炭化温度を 400°C にしたときの粒径分布に及ぼす低温空気処理の影響を Fig. 4 に示す。図の縦軸の粒子比率は、TEM 画像に見出される 60 個のニッケル金属の微粒径を測定し、各粒径の範囲に占める個数の割

Table 1 Ni/C 複合材料の調製条件および諸特性

No.	成素前駆体	低温熱処理温度 T_{Po} [°C] ¹⁾	炭化温度 T_c [°C] ²⁾	収率	Ni担持量 [g-Ni/g-Composite]	XRD ⁴⁾	結晶子径 [nm]	Hv ⁵⁾ [kgf/mm ²]	比表面積 [m ² /g-C]
1	CR11-Ni ²⁺	none	400	0.31	0.257	Ni	9.5	95	210
2	CR11-Ni ²⁺	200(N ₂)	400	0.30	0.204	Ni	6.4	71	150
3	CR11-Ni ²⁺	180(Air)	400	0.29	0.215	Ni	12	60	100
4	CR11-H ⁺	200(Air)	400	0.30	-	no peak	-	31	270
5	CR11-Ni ²⁺	200(Air)	400	0.22	0.068	no peak	-	30	310
6	CR11-Ni ²⁺	200(Air)	400	0.19	0.093	no peak	-	53	340
7	CR11-Ni ²⁺	200(Air)	400	0.20	0.120	no peak	-	30	350
8	CR11-Ni ²⁺	200(Air)	400	0.26	0.135	Ni	24	○	340
9	CR11-Ni ²⁺	200(Air)	400	0.18	0.157	Ni	32	○	420
10	CR11-Ni ²⁺	200(Air)	400	0.20	0.258	Ni	32	○	460
11	CR11-Ni ²⁺	220(Air)	400	0.17	0.288	Ni	32	○	450
12	CR11-Ni ²⁺	250(Air)	400	0.12	0.380	Ni	32	28	390
13	CR11-Ni ²⁺	none	500	0.30	0.258	Ni	11	178	390
14	CR11-Ni ²⁺	200(Air)	500	0.14	0.388	Ni	38	○	470
15	CR11-Ni ²⁺	none	700	0.29	0.283	Ni,Gr	48	82	120
16	CR11-Ni ²⁺	200(Air)	700	0.20	0.250	Ni,Gr	48,15	63	430

¹⁾ RT=5[°C/min]で昇温、AirもしくはN₂雰囲気中で1hr保持して低温熱処理した。

²⁾ RT=5[°C/min]で昇温、N₂雰囲気中で3hr保持して炭化処理した。

³⁾ XRDにより生成金属化合物を同定。

⁴⁾ Scherrerの式 (K=1) から計算した。

⁵⁾ ○ → 圧子痕が消滅 荷重 100g 荷重保持時間 10 秒

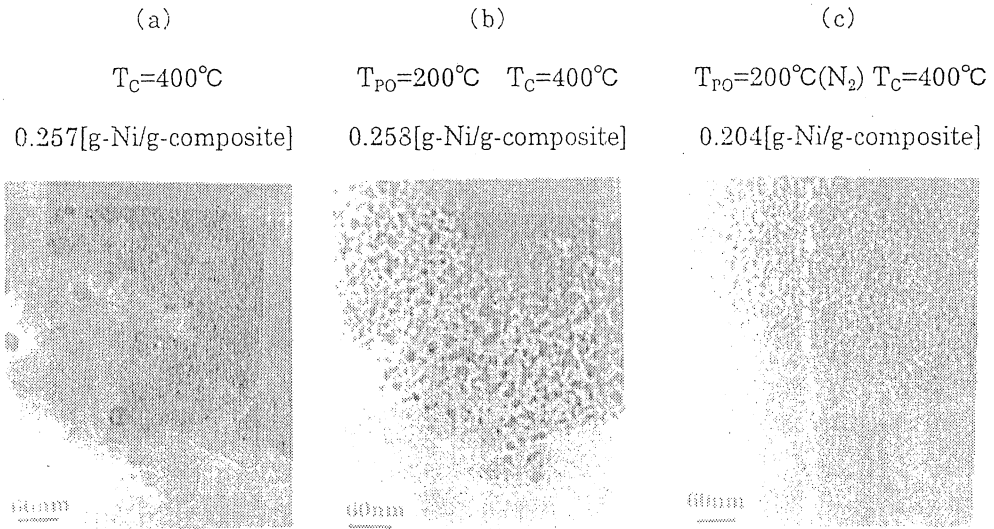


Fig. 3 TEM 観察図 (Ni/C 複合材料)

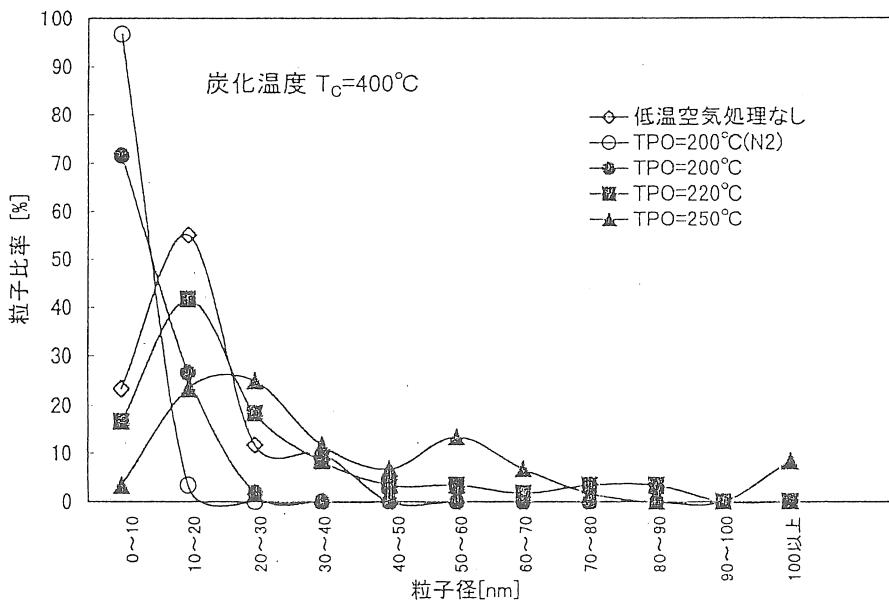


Fig.4 Ni/C複合材料において低温空気が処理が粒子径分布に及ぼす影響

合である。低温空気処理を 200℃で行った場合の粒子径は、空気低温処理をしなかったとき（平均粒径 16.3nm）より小さくなった（同 8.8nm）。低温処理時の airflow を空気から窒素ガスにした場合、さらにニッケル粒子はさらに細くなった（同 7.3nm）。220 および 250℃で空気処理を行うと、大きい粒子が増え、250℃では 20-30nm および 50-60nm 付近の粒径においてピークが見られるようになった。このことは、低温酸化処理中に樹脂中の Ni²⁺の分散・凝集に関連する高分子鎖の再配置などが起こったためであると考えらる。炭化に至る前の高分子の挙動と炭化物の構造の関係については今後の研究課題である。

イオン交換樹脂への Ni²⁺の吸着量を変化させて、700℃で炭化し、種々の金属含有量の炭化物を調製した。炭化物中のニッケル含有量とニッケル微粒子の粒子径の関係を Fig. 5 に示す。ニッケル微粒子の結晶子径は含有量が大きくなるにつれて小さくなる傾向にあることがわかった。イオン交換樹脂中のニッケル量が多いと凝集も起こりやすく粒子も大きくなると予想されるが、結果は逆に小さくなっている。これと同様な結果は、イオン交換樹脂と類似の化学構造をもつ吸水性ゲルを用いた場合にも見られた¹⁵⁾。この原因については、検討中である。

この他の微粒子の大きさに及ぼす因子として、共存する他の金属元素の存在があることもわかった。例えば、Ti⁴⁺を CR11 をイオン交換時させる時に少量の Pd²⁺を同時に吸着させ炭化すると、炭素中に生成する TiO₂の粒子径が小さくなることも確認した¹²⁾。

炭化物の比表面積は空気処理を施した方が大きくなった。空気処理を行った時に炭素質の一部が酸化され、カルボニル基やラクトン基などの形で保持された酸素が炭化処理時に炭素質のガス化（賦活）を促進したためと思われる。

Fe²⁺あるいは Fe³⁺を吸着させた場合に得られた炭化物 (Fe/C) の諸物性を Table 2 に示す。空気中での熱処理をしない場合、FeO が炭化物中に確認できた。空気中で熱処理してから炭化した場合は、Fe₃O₄として存在した。粒子径は、ニッケルの場合より分布が広く、中には 100nm を超えるものも数多く存在し、粒径を 10nm 以下に制御することはできなかった。比表面積はこの場合も炭化前の空気処理を実施すると著しく増大した。

食塩水電解に実際に使用した廃イオン交換膜を塩酸で洗浄し、同様に炭化処理を試みた。得られた炭化物は、イオン交換樹脂から得られた炭化物と同様の物性を示した。

3.2 金属化合物微粒子-炭素複合材料の弾性挙動

ニッケル-炭素複合体のうち、空気気流中で 200-250℃の低温処理を行い、その後 400℃または 500℃で炭化して得た複合材は、ピッカース硬度を測定するためにダイヤモンドの圧子を打ち込んだときにできる圧子痕が、1-2分以内に消滅するという「弾性」を思わせる炭化物としては奇妙な現象が見られた¹³⁾。この様子を Fig. 6 に示した。圧子痕のつけられた直後はきれいな菱形の圧子痕がついているが 30 秒後、90 秒後と徐々に消えていく様子が分かる。このような現象は Fe²⁺もしくは Fe³⁺をイオン交換吸着させた CR11 を原料とした炭化物においても確認された。この現象はエポキシ樹脂、炭化前のイオン交換樹脂、炭素試料および市販活性炭では観察されず、金属化合物微粒子-炭素複合材料特有の性質と思われる。圧子の打ち込み荷重を変えたところ、25g 未満では圧子痕の菱形枠そのものが見つかず、25g 以上にすると圧子痕がつき、消滅していく弾性挙動を観察することができた。以降、硬度測定条件を荷重 100g、荷重保持時間 10 秒にし、どのような場合にこの現象が見られるのか、試料調製条件や微細構造の観察から検討した。

陽イオン交換樹脂 PK228L を原料に用いて同じ熱処理条件で調製したが「弾性挙動」は観察されなかった。炭素前駆体、すなわちイオン交換体の種類により「弾性挙動」が異なることがわかった。以降キレート樹脂 CR11 を原料に用いた場合について詳しく検討した。

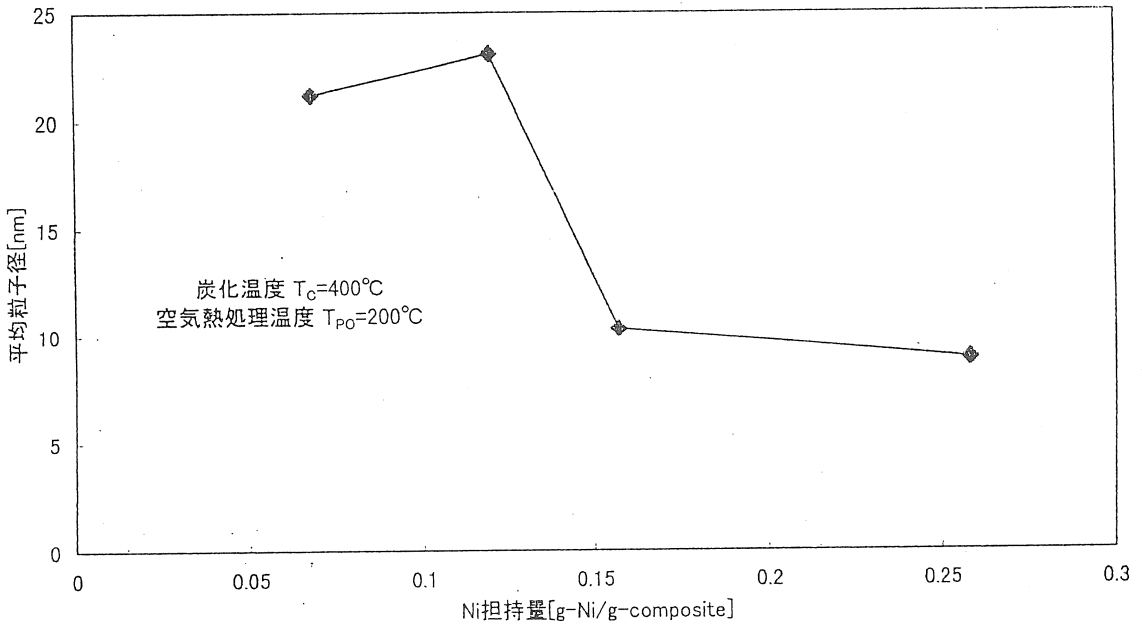
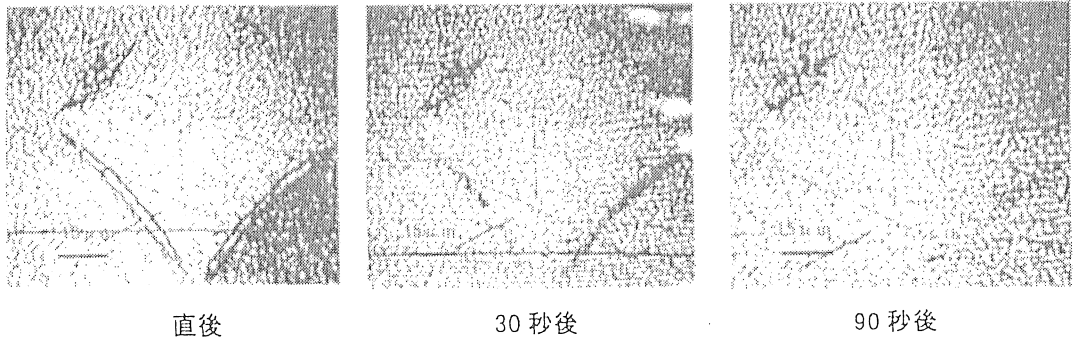
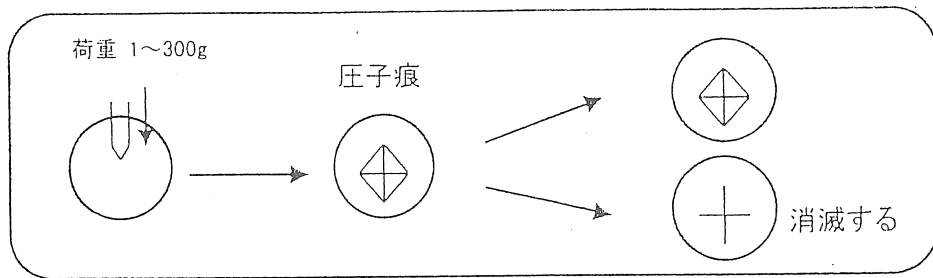


Fig.5 Ni/C中のNi含有量とNi平均粒子径の関係



Ni/C 複合材料 (Table 2 No.7) 荷重 100g. 荷重保持時間 10 秒

Fig. 6 弾性挙動 (圧子痕消滅) の写真

Table 2 Fe/C 複合材料の調製条件・および諸特性

No.	炭素前駆体	低温熱処理 温度 T_{Po} [°C] ¹⁾	炭化温度 T_c [°C] ²⁾	収率	Fe 担持量 [g-Fe/g-Composite]	XRD ³⁾	結晶子径 ⁴⁾ [nm]	Hv ⁵⁾ [kgf/mm ²]	比表面積 [m ² /g-C]
17	CR11-Fe ²⁺	none	400	0.30	0.230	FeO	19	79	~0
18	CR11-Fe ²⁺	200(N ₂)	400	0.24	0.252	FeO	19	60	~0
19	CR11-Fe ²⁺	180(Air)	400	0.16	0.434	Fe ₃ O ₄	31	○	420
20	CR11-Fe ²⁺	200(Air)	400	0.16	0.512	Fe ₃ O ₄	31	○	290
21	CR11-Fe ²⁺	220(Air)	400	0.16	0.435	Fe ₃ O ₄	31	○	390
22	CR11-Fe ²⁺	200(Air)	500	0.13	0.539	Fe ₃ O ₄	46	○	350
23	CR11-Fe ³⁺	none	400	0.34	0.224	FeO	24	53	60
24	CR11-Fe ³⁺	200(N ₂)	400	0.35	0.234	FeO	24	69	~0
25	CR11-Fe ³⁺	180(Air)	400	0.29	0.216	Fe ₃ O ₄	31	○	580
26	CR11-Fe ³⁺	200(Air)	400	0.36	0.196	Fe ₃ O ₄	31	○	500
27	CR11-Fe ³⁺	220(Air)	400	0.23	0.203	Fe ₃ O ₄	31	○	500
28	CR11-Fe ³⁺	200(Air)	500	0.27	0.239	Fe ₃ O ₄	37	○	530

¹⁾RT=5[°C/min]で昇温、AirもしくはN₂雰囲気で1hr保持して低温熱処理した。

²⁾RT=5[°C/min]で昇温、N₂雰囲気で3hr保持して炭化処理した。

³⁾XRDにより生成金属化合物を同定。

⁴⁾Scherrerの式(K=1)から計算した。

⁵⁾○ → 圧子痕が消滅 荷重 100g 荷重保持時間 10 秒

3.2.1 炭化物中のニッケル金属含有量と炭化温度の影響

炭化物中の Ni 含有量を変化させることを目的とし、原料の CR11-Ni²⁺樹脂について、流通法で調製した樹脂に加えて回分法で調製した樹脂 5 種類を原料に用いた。熱処理条件を 200°C[Air 1hr]-400°C[N₂ 3hr] に統一し、Ni 含有量が 0.068~0.268[g-Ni/g-composite] の試料を調製した。

Ni の含有量が少なく、XRD でピークが見られない試料については弾性挙動が観察されなかったが、Ni 含有量が 0.135[g-Ni/g-composite] 以上になると結晶性金属 Ni が生成し、弾性挙動が観察されるようになった (Fig. 7)。Ni 微粒子や炭素質がどのように存在しているのかを知るために、TEM による観察を行った。弾性挙動の観察される試料は Ni 微粒子のサイズが約 10nm と小さく、粒径が揃っており、それらが板状の炭素質の上に存在していた。対照的に、Ni の含有量が少なく弾性挙動が見られなかった試料については 60nm 程度まで大きく成長した Ni 微粒子がスポット状の炭素質の上に存在している様子が観察された (Fig. 8、中央、右)。

低温空気処理温度を 200°C にし、400、500、700°C で炭化を行った。400°C、500°C 炭化物で弾性挙動が見られたが、700°C 炭化物では見られなかった。XRD のチャートからは、400、500°C 炭化物では Scherrer の式によって求めた Ni の結晶子径が 10nm 程度と小さいのに対して、700°C 炭化物では 50nm 程度まで大きくなっており、炭素質の部分的なグラファイト化も起こっていた。炭素質の状態が弾性挙動の有無に影響していることが示唆された。

3.2.2. Ni/C 複合材料における微細構造と弾性挙動との関連

上記の結果から、炭化物中の Ni 微粒子の含有量、および Ni 微粒子径と炭素質の状態が弾性挙動に影響していることが分かった。そこで、炭化物の調製条件と Ni 微粒子の粒径や分布に及ぼす影響を TEM 観察により検討した。空気処理の有無による炭化物の微細構造の違いを調べた (Fig. 8)。左側の空気処理なし (空気に替えて N₂ ガス気流下にて 200°C で加熱) の試料、中央の空気処理をした試料を比較すると両者とも約 10nm 程度の小さいサイズの微粒子が揃った大きさで存在しており、似た構造を持っていることが分かる。しかし弾性挙動を示すのは中央の試料のみであり、Ni 微粒子の様子だけでなく、低温空気処理による炭素質の変化が影響していることが判った。一方、同じ条件で炭化した中央の試料よりも Ni 担持量の少ない右側の試料では Ni 微粒子が大きいもので 60nm 程度まで成長し大きさも揃いであった。弾性挙動も発現しなくなった。こちらからは Ni 微粒子の様子が影響していることが示唆された。

そこで改めて、炭化物中の Ni 担持量、低温熱処理温度およびその雰囲気、炭化温度が粒子径分布に及ぼす影響を調べた。空気雰囲気、200°C 加熱後、N₂ ガス気流下で 400°C で炭化した場合、Ni 担持量が少ない場合は平均粒子径が約 20nm 程度であったが、含有量が多くなると 10nm 程度まで小さくなり、微粒子のほとんどが 30nm 未満であった (Fig. 9)。しかし、低温空気処理を行わなかった場合は、逆に担持量を増やすほど粒子が成長する、低温空気処理を行った場合とは全く逆の結果が得られた。

また、炭化に先立つ熱処理の影響を調べると、炭化物中の Ni 粒子の粒径は 200°C の空気熱処理を行った場合、処理をしなかった場合 (16nm) と比べて粒子径が小さくなった (8.8nm)。低温熱処理を空気に替えて、窒素中で行うと粒子径は 7.3nm とさらに小さくなった。空気処理温度を 220°C、250°C に上げていくと粒子径は大きくなった。低温酸化処理の有無、およびそのガス雰囲気によって、粒子径分布に及ぼす影響が確認された。弾性挙動は 200°C、220°C の場合に見られたが 250°C では発現しなかった。250°C で熱処理した試料を 400、500°C で炭化すると Ni 粒子は約 10nm 程度の直径であったが、700°C 以上では 100nm 程度まで著しく増大していた。

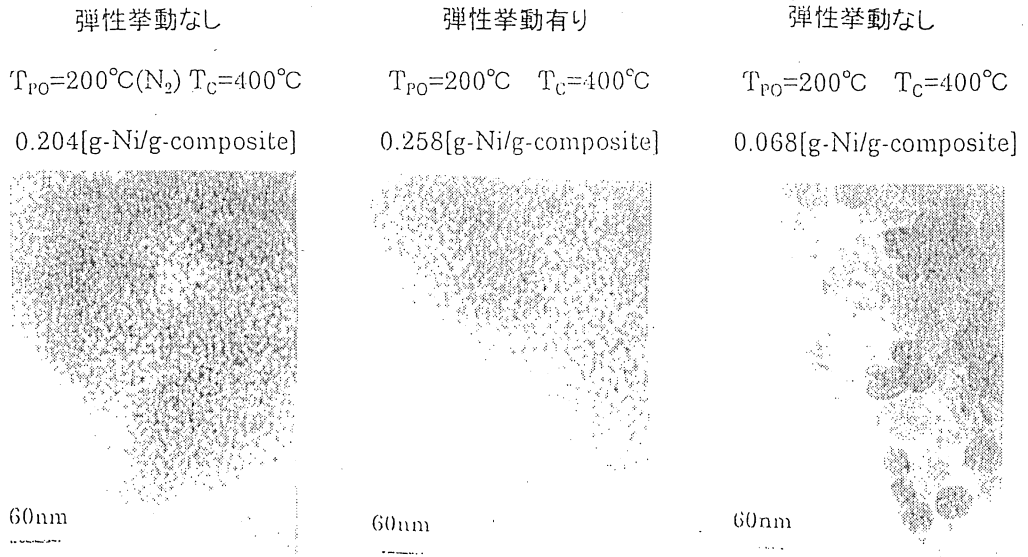


Fig. 8 TEM 観察結果 (Ni/C 複合材料)

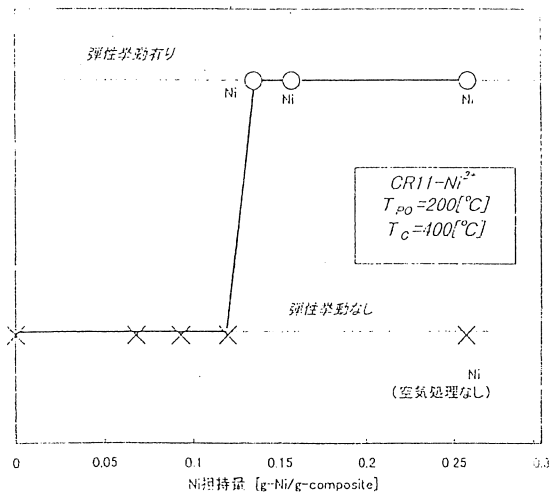


Fig. 7 Ni担持量が弾性挙動に及ぼす影響

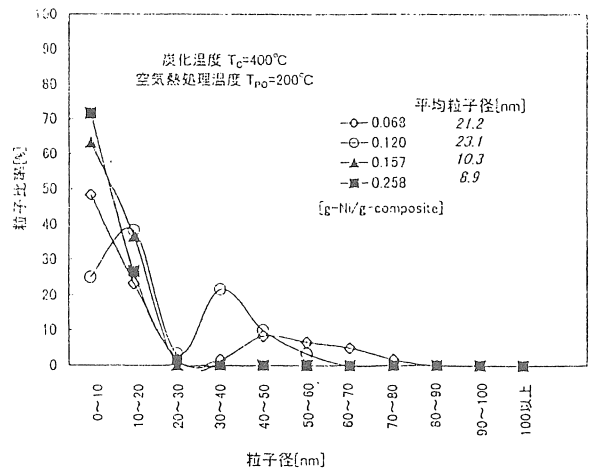


Fig. 9 Ni/C 複合材料において Ni 担持量が粒子径分布に及ぼす影響

3.2.3 Fe/C 複合材料の弾性挙動およびFe 粒子径

CR11-Fe²⁺、およびCR11-Fe³⁺を原料とした場合について検討した。原料のイオン種(Fe²⁺, Fe³⁺)を変えると炭化収率と金属担持量についての違い(Fe³⁺と比較してFe²⁺の方が低収率となり担持量が大きくなる)が見られたが、ともに炭化に先立って低温酸化処理を行い、400、500°Cの低温で炭化すると、弾性挙動が見られ、Ni/C 複合材料と同じ傾向が認められた。TEM 観察によれば、100nm 以上の大きな微粒子が混在している場合にも弾性挙動が発現していることが分かった (Fig. 10)。Fe²⁺よりも Fe³⁺を吸着させた原料の方が鉄化合物の粒子径がやや大きかった。両者とも、低温空気処理を行うと粒子径が大きくなり、弾性挙動が観察されるようになった。ニッケルの場合とは異なる微細構造で、弾性挙動が見られることがわかった。

4. まとめ

金属イオンを吸着させたイオン交換樹脂を原料として調製した炭素多孔体中のナノ金属微粒子の粒径に及ぼす因子について検討した。金属粒子の制御する因子として以下のことが明らかになった。

- 1) 炭化温度が高いほど生成金属微粒子径は大きくなった。
- 2) 低温熱処理を炭化前に行うと粒子径が変化し、その熱処理温度の影響を受けた。
- 3) 低温処理時の気流ガス種が生成する粒子径に影響を及ぼした。空気の場合より、窒素ガスの方が粒子径は小さくなった。
- 4) 複合材料中の金属含有量が大きいほど、粒子径は小さくなる傾向が見られた。

このうち、炭化物のニッケル金属含有量が15wt%以上で、粒径が約10nm程度に揃っている多孔性炭化物では、圧子痕が消滅する「弾性的」な現象が観察された。

- 5) 食塩水電解に実際に使用した廃イオン交換膜を原料とした炭化物は、イオン交換樹脂から得られた炭化物と同様の物性を示した。

謝辞

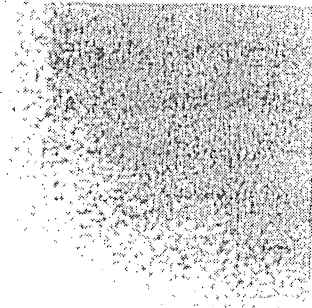
本研究の遂行にあたり、高田潤教授(岡山大学)、および草野圭弘博士(倉敷芸術科学大学)には、炭素多孔体中のナノ金属微粒子の微細構造に関し、TEM 観察ならびに有益な助言をいただいた。記して感謝します。

CR11-Fe²⁺

弾性挙動なし

$T_c=400^\circ\text{C}$

0.230[g-Fe/g-composite]

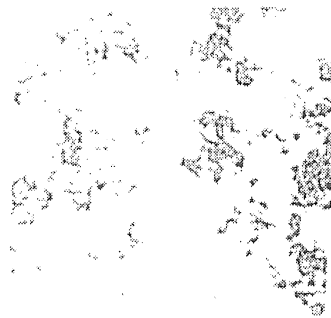


240nm

弾性挙動有り

$T_{10}=200^\circ\text{C}, T_c=400^\circ\text{C}$

0.512[g-Fe/g-composite]



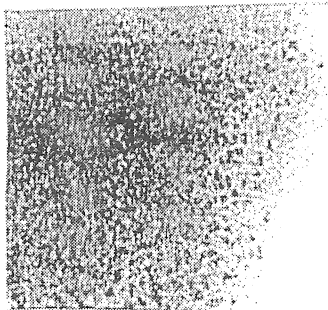
240nm

CR11-Fe³⁺

弾性挙動なし

$T_c=400^\circ\text{C}$

0.224[g-Fe/g-composite]

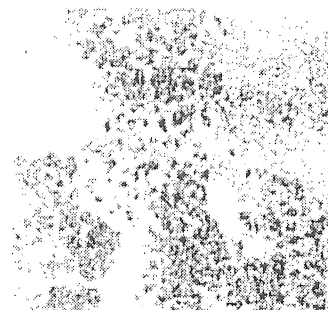


240nm

弾性挙動有り

$T_{10}=200^\circ\text{C}, T_c=100^\circ\text{C}$

0.196[g-Fe/g-composite]



240nm

Fig.10 TEM 観察結果(Fe/C 複合材料)

引用文献

- 1) A. Gierak, "Preparation, Characterization and Adsorption Application of Spherical Carbon Adsorbents obtained from Sulfonated Polymers", *Materials Chem. and Phys.*, Vol.41, pp.28-35(1995)
- 2) A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, "The Properties of Synthetic Carbon Derived from Nitrogen- and Phosphorus-Containing Polymer", *Carbon*, Vol.36, pp.45-50(1998)
- 3) 三浦孝一、中川浩行、渡邊邦夫、" 廃イオン交換樹脂からの多孔性炭素の製造"、*炭素(Tanso)*, No.186, pp.25-29(1999)
- 4) 山本修、澤井淳、中越恭子、中川浩行、三浦孝一、笹本忠、" 種々の温度で炭素化された亜鉛イオン交換樹脂の抗菌特性" *炭素(Tanso)*, No.191, pp.2-7(2000)
- 5) Y. Sakata, A. Muto, Md. Azhar Uddin, K. Hsarino, "Modified Carbothermal Reduction for the Synthesis of Ultrafine Particle Tungsten compounds Dispersed in a Microporous Carbon Matrix", *Journal of materials Chemistry*, Vol.6, pp.1241-1243 (1996).
- 6) H. Suga, M. Tanihara, A. Muto, Md. Azhar Uddin, Y. Sakata, "Pore Size Control of Mesoporous Carbon Prepared by MIER-CTR Method ", *Extended Abstracts of Inter. Symp. of Carbon*, 1988 pp.622-623(1998)
- 7) Y. Sakata, A. Muto, Md. Azhar Uddin, K. Hsarino, "Preparation and Catalytic Properties of Highly Dispersion Ultra Fine Particle Metal Compounds in Carbon Matrix", *Proceedings of the 2nd Korea-Japan Symp. Advanced Matrials*, pp.35-42(1996)
- 8) 阪田祐作、武藤明德、Md. Azhar Uddin, 谷原学、張野和正、高田潤、草野圭弘、"イオン交換樹脂からの超微粒子金属化合物高分散-炭素多孔質複合材料の調製 -硬度及び磁気特性-", *粉体および粉末冶金*, 第45巻、第9号、pp.806-811(1998)
- 9) Y. Sakata, A. Muto, Md. Azhar Uddin, N. Yamada, C. Marumo, S. Ibaraki, K. Kojima, "Preparation of Carbon Electrodes for Electronic Double Layer Capacitors by Carbonization of Metal-ion-exchanged Resins.", *Electrochemical and Solid-State Lett.*, pp.1-3 (2000)
- 10-a) R. Tada, Y. Sakata, Md.A. Uddin and A. Muto, " Thermal Degradation of the Mixture of Spent Anion Exchange Resin and Polystyrene into Fuel Oil", *Proceeding of The International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics (ISFR'99)*, pp.181-184 (1999)
- 10-b) 阪田祐作、M. A. Uddin、武藤明德、唯竜悟、" 廃イオン交換樹脂と廃プラスチックの共処理熱分解油化"、*化学工学論文集*、投稿中(2000)
- 11) 武藤明德、岩元孝文、Md. Azhar Uddin、阪田祐作、高田潤、草野圭弘、" 炭素多孔体中のナノ金属微粒子の粒径制御" *化学工学会シンポジウムシリーズ「微粒子の機能性はどこまで制御できるのか」*、化学工学会機能性微粒子とその周辺技術特別研究会編、印刷中(2000)
- 12) H. Suga, A. Muto, M. A. Uddin, Y. Sakata, J. Takada, Y. Kusano, "Preparation of Ultra Fine Metal Compounds Highly Dispersed in the Porous Carbon Matrix from Ion Exchange Resin.", *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, Vol.25, No.1 March, pp.103-106(2000)
- 13) T. Iwamoto, A. Muto, M. A. Uddin, Y. Sakata, J. Takada, Y. Kusano, "Elastic behavior of metal compound / microporous carbon composite", *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, in press (2000)
- 14) カリティ、「カリティX線回折要論」、pp.93-94、(1980) アグネ社
- 15) 阪田祐作、武藤明德、Uddin Md. Azhar、漆原卓也、門脇悟："イオン交換体を原料とする微粒子金属化合物高分散多孔質炭素複合材料の開発"、*第12回日本イオン交換研究発表会・第15回溶媒抽出検討会講演要旨集*, p.42(1996)

Study on recycling process of waste ion exchange resins to specialty carbon materials

Yusaku SAKATA, Akinori MUTO, M. A. Uddin and N. Lingaih

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University

Summery

Introduction Ion exchange resins and membranes contains hetero atoms such as S and N. The disposal of these wastes needs high cost and leads to land filling. In this study, the conversion of these wastes to specialty carbon materials was tried with the aim of resource recycling. Here, we report mainly on the size control of nano fine particle of the metal compounds dispersed in the carbon material prepared from metal ion exchange resins. In addition, the research on fine structure of the porous carbonaceous material, which showed the peculiar elasticity behavior, observed at micro Vickers hardness measurement is also reported.

Experimental The commercial chelate resin with iminodiacetic acid group was mainly used. The conventional ion exchange procedure was used to incorporate metal ions such as Ni^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} into the resin. The metal ion-exchanged resin was washed by deionized water and dried at room temperature. The resin was placed into the glass tubular reactor kept in electric furnace. The temperature of the reactor was raised to 120°C and kept for 1 hour in a N_2 stream to dry the resin. The low temperature heat treatment was carried out for 1 hour at $180\sim 220^\circ\text{C}$ under air or N_2 stream. Then, the resin sample was carbonized for 3 hours at $400 - 700^\circ\text{C}$ in N_2 stream. Crystalline metal compound in the carbon matrix was identified by the X-ray powder diffraction method. The content of the metal was obtained by the thermogravimetry. The pore structure of the carbon material was analyzed by the N_2 gas adsorption method at 77K. Shape of the carbonaceous material and distribution of the metal compounds were observed by SEM and TEM. The elasticity behavior of carbonaceous materials was observed by Vickers hardness measurement.

Conclusions The following results were obtained as the effective factor for controlling nano particle size of metals in the carbon matrix. 1) The diameter of metal ultra fine particle increased, as the increase in carbonization temperature. (Ni; 6.4 - 48nm at $400\text{-}700^\circ\text{C}$, Fe; 19-37nm at $400\text{-}500^\circ\text{C}$) 2) The particle size was affected by the low temperature ($180 - 220^\circ\text{C}$) heat treatment prior to the carbonization. 3) The particle size was also affected by a kind of gas used at the low temperature heat treatment. Smaller metal particles observed when the N_2 gas was used in pretreatment compared to air. 4) The particle size tended to decrease with increase in the metal content of the composite. The disappearance of the trace at Vickers hardness measurement was observed for the carbonaceous materials whose Ni content was over 15wt% and in witch Ni particle diameter was about 10 nm. 5) The carbonaceous material made from the waste ion exchange membranes showed the similar physical properties compared to carbonaceous materials obtained from ion exchange resins.