

リン担持活性炭素繊維の調製とアンモニア吸着特性

Preparation of Phosphorus-loaded Activated Carbon Fiber and its Ammonia Adsorption Performance

今村良平

Ryohei IMAMURA

The phosphorus-loaded novolac-type phenolic resin atomically incorporating phosphorus into its network structure was prepared as a carbon precursor. The optimum preparation condition for the phosphorus-loaded activated carbon fiber was investigated and the ammonia adsorption performances for the resulting samples were evaluated. It was revealed that activation of the phosphorus-loaded carbon fiber using a mixed gas of air and steam made it possible to convert the incorporated phosphorus atoms in carbon fiber into orthophosphoric acid, which is an effective agent for adsorbing alkaline gases, as well as to form pores. The ammonia adsorption capacity of the phosphorus-loaded activated carbon fiber prepared by this method was found to exhibit 1.6 times that of sample, which shows the same specific surface area and the same degree of loaded amount of phosphorus, prepared by a conventional impregnation method. Ammonia gas was first chemisorbed as $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and then converted to $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

1 緒 言

近年、半導体の生産効率の向上を目的とした汚染処理技術の開発が強く求められている¹⁾。このような処理技術の中で、気相のクリン化を目的として開発された材料の一つが活性炭素繊維を用いたケミカルフィルタである²⁾。半導体が製造されるクリンルーム内での汚染ガスとしてはHF、HCl、SO_x、NO_x、NH₃などが知られている^{3,4)}。これらの汚染ガスの中で、生産効率に最も深刻な影響を及ぼすのがアンモニアやアミン類などのアルカリ性ガスである。これらのアルカリ性ガスは、化学増幅型レジスト反応の酸触媒を失活させ、パターン解像力を低下させることが知られている^{4,5)}。従って、アルカリ性ガスに対する高度な除去技術の開発は、半導体デバイスの生産性向上という観点から非常に重要である。

活性炭素繊維は、従来の活性炭と同様に非極性ガスに対する物理吸着能は優れているが、アンモニアなどの極性ガスに対しては十分な吸着能を有していない。そこで、リン酸などの酸性試剤を活性炭素表面に添着して性能が改善されてきた。ケミカルフィルタの化学吸着能を向上させるためには、活性炭素繊維上に、できるだけ多量の

反応試剤を添着させる必要がある。従来の添着法により多量の試剤を担持させるためには高濃度の試剤溶液を使用せざるを得ないが、そうすると活性炭素繊維の表面部分に試剤が選択的に担持されて細孔が閉塞され⁶⁾、期待する吸着性能が発現しないことが指摘されている。

こうした問題を回避するため、リン原子を化学構造中に組み込んだフェノール樹脂を前駆体として炭素繊維を調製し、その後の賦活により細孔構造の発達と同時にリン原子をオルトリン酸に変換する方法の開発を試みた。筆者らはこの方法を「反応型練り込み法」と呼んでいる。本研究では、この方法で調製したリン担持活性炭素繊維と従来の添着法で調製した試料についてアンモニア吸着特性を調べた。

2 実験方法

2.1 試料の調製方法

2.1.1 硬化繊維の調製

既報の方法によりリン原子がネットワーク構造中に組み込まれたフェノール樹脂を調製し、その後、紡糸、硬化を行った⁷⁾。フェノール、ホルムアルデヒド、テトラキ

スヒドロキシメチルホスホニウムサルフェ - ト (以下THPSと表す)のモル比は1 : 0.75 : 0.1とした。

2.1.2 炭素化方法

得られた硬化繊維を横型管状炉を用いて2L/分の窒素気流中、昇温速度5 /分で700-900 間の所定温度にまで加熱し、その温度で30分間保持した。得られた炭素繊維をBP-CFと略記する。

2.1.3 賦活方法

アルカリ性ガスを吸着させるには、担持されたリンを賦活によりオルトリン酸に変える必要がある。そこで、先ず炭素繊維中のリンを酸素と反応させてリン酸化物に変え、次いで水蒸気と反応させて縮合リン酸とし、最後に加水分解してオルトリン酸に転換させることにした。賦活過程でこのような反応を進行させるために、本研究では大気と水蒸気の混合ガスを用いて調製条件を検討した。

BP-CFを横型管状炉を用いて2L/分の窒素気流下、昇温速度5 /分で320-400 間の20 間隔で保持し、大気(5L/分)と水蒸気の混合ガス中で30分間賦活を行った。調製試料の比表面積、水溶性リン分量を測定し、最適賦活温度を決定した。

次に、最適温度にて30-75分間の賦活を行ない、得られた試料の比表面積、水溶性リン分量に基づいて最適賦活時間を決定した。得られたリン担持活性炭素繊維をBP-ACFと略記し、担持された水溶性リン分量(wt%)を括弧内に示す。

また、アンモニア吸着に対するリン担持量の影響を調べるために、フェノ - ル、ホルムアルデヒド、THPSのモル比を1 : 0.75 : 0.05で重合したものについても同様の最適条件で調製した。

2.1.4 比較試料の調製

比表面積918m²/gのフェノ - ル系活性炭素繊維(日本カイノ - ル社製)を10-50wt%のオルトリン酸溶液に浸漬し、遠心分離、その後、乾燥してリン担持活性炭素繊維を調製した。この方法で調製したものをIP-ACFと略記し、オルトリン酸担持量(wt%)を同様に括弧内に示す。

2.2 アンモニア吸着特性評価

直径25mmのガラスカラム中に試料繊維を設置し、そこに空気で希釈したアンモニアガスを流入した。出口と入口のアンモニア濃度を検知管を用いて測定し、除去率を求めた。Table 1に測定条件を示す。また、相対湿度、空間速度を変化させた実験も行ったが、特に断らない場合の測定条件は全てTable 1の条件である。

Table 1 Conditions of the ammonia adsorption test.

Parameters	Value
Temperature[]	23-26
Relative humidity[%]	<1-60
Space velocity[hr ⁻¹]	12500-25000
Sample weight[g]	2
NH ₃ gas concentration[ppm]	100
Thickness of ACF bed[mm]	49
Diameter of glass column[mm]	25

2.3 水溶性リン成分の定量分析

リン担持活性炭素繊維0.2gを脱イオン水に一昼夜浸漬し、水溶性リン成分を抽出した。その後、ICP発光分析装置にてリンの定量を行った。得られたリン濃度はオルトリン酸換算濃度で示した。

2.4 比表面積の測定(S_{BET})

試料0.3gを充分粉碎し、減圧下、200 で2時間前処理後、吸着等温線測定装置で窒素の吸着等温線を測定し、比表面積を求めた。

2.5 リン及びアンモニアの化学構造解析

担持されたリンの化学構造はXPSにより解析した。測定中の光電子放出によるプラス帯電はC1s電子の結合エネルギー(284.5eV)を基準として補正した。また、吸着されたアンモニアの化学構造をX線回折により同定した。

2.6 熱重量測定及び昇温脱離測定

湿度とアンモニア吸着との関係を調べるために相対湿度の異なる条件下でアンモニアが吸着された試料の熱重量測定及び昇温脱離測定を行った。熱重量測定条件は、大気雰囲気下、昇温速度5 /分、30-400 の温度範囲である。また、昇温脱離測定は、Heを60ml/分で流入しながら、昇温速度20 /分で、30-400 の温度範囲で行った。

3 結 果

3.1 炭素化・賦活条件の選択

3.1.1 最適炭素化温度

炭素化温度と得られた繊維の比表面積の関係をFig.1に示す。処理温度の上昇に伴って比表面積は増大し、850 で最大値約200m²/gに達した後、900 では逆に低下した。比表面積の大きな試料ほど賦活されやすいので、次の賦活条件の決定には850 で炭素化した試料を使用した。

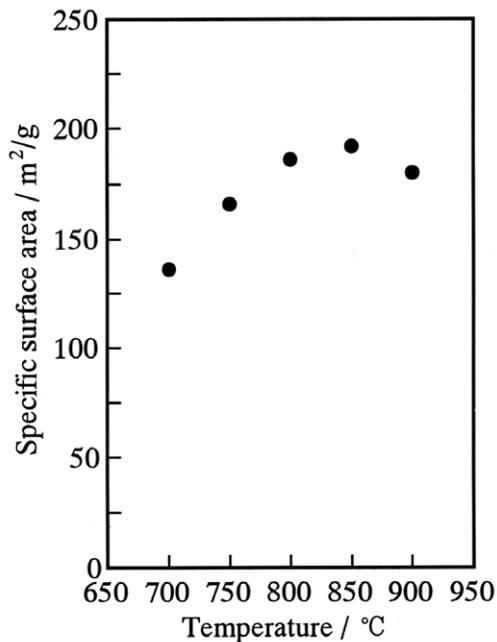


Fig.1 Relationship of carbonization temperature to specific surface area.

3.1.2 最適賦活条件

賦活時間を30分間一定とした時の賦活温度と比表面積及び水溶性リン成分の生成量との関係をFig.2に示す。320 の賦活では比表面積の増加はみられないが、340 になると若干増加し、それ以上の高温では比表面積は急激に増加した。しかし380 と400 の間の差異はわずかであった。水溶性リン成分量は320 , 340 では顕著な

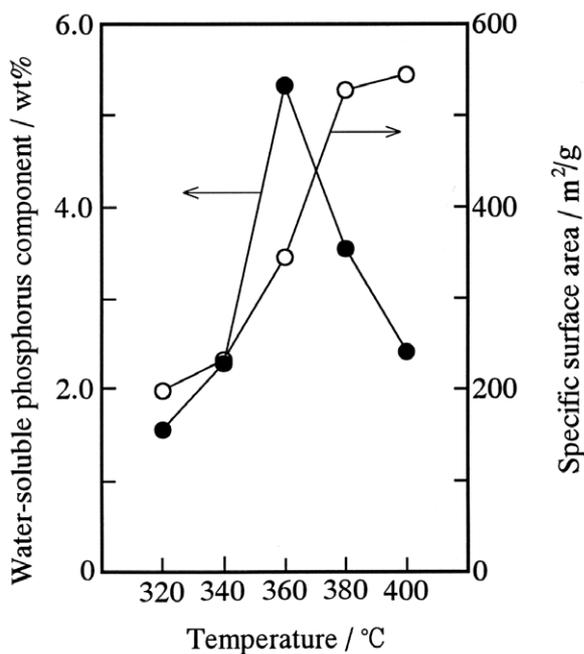


Fig.2 Relationship of activation temperature to specific surface area and water-soluble phosphorus component.

増加は認められず、360 で最大値5.5wt%を示した。しかし380 以上になると逆に減少した。アンモニア吸着特性は、比表面積及び水溶性リン成分量に影響されると考えられる。これら要因の中で、可溶性リン成分の方が吸着特性に強く影響すると予想されるので、水溶性リン成分量のもっとも多い360 を最適賦活温度とし、次に360 で賦活時間を変えた場合の比表面積と水溶性リン成分の変化を調べた。得られた結果をFig.3に示す。

比表面積は賦活時間60分まで比較的急激に増加し、60-75分では僅かな増加しかみられなかった。水溶性リン成分量は、賦活時間60分まで増加し、細孔構造が発達するにつれて細孔表面に水溶性リン成分の生成したことがわかる。75分で逆に減少したのは、水溶性リン成分への変化よりも、生成された水溶性リン成分の揮発速度が大きいためと思われる。これらの結果から、可溶性リン成分量の最も多い360 , 60分を最適条件とした。

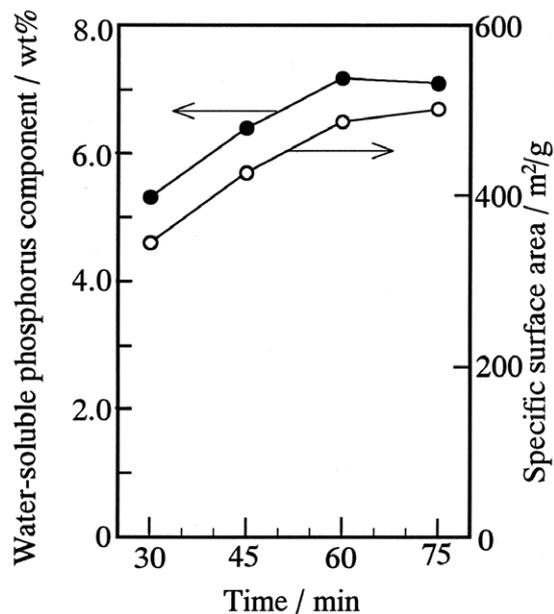


Fig.3 Relationship of activation time to specific surface area and water-soluble phosphorus component.

3.2 リンの化学構造解析

Fig.4にP_(2p)光電子スペクトルを示す。既に報告したように(a)の炭素繊維中のリンは-C-P-または-C-P=Oなどの状態で炭素結晶構造中に組み込まれていると考えられる⁷⁾。(b)のBP-ACF(7.5wt%)と(c)のIP-ACF(8.5wt%)のスペクトルはケミカルシフト及び半値幅がほとんど一致しており、(a)の炭素繊維中に存在した大部分のリンは賦活によってオルトリン酸へと変化したことが分かる。(d)のスペクトルの半値幅が広がっている。これは賦活時にオルトリン酸に変化できない炭素結晶構造内に組み込まれたリン

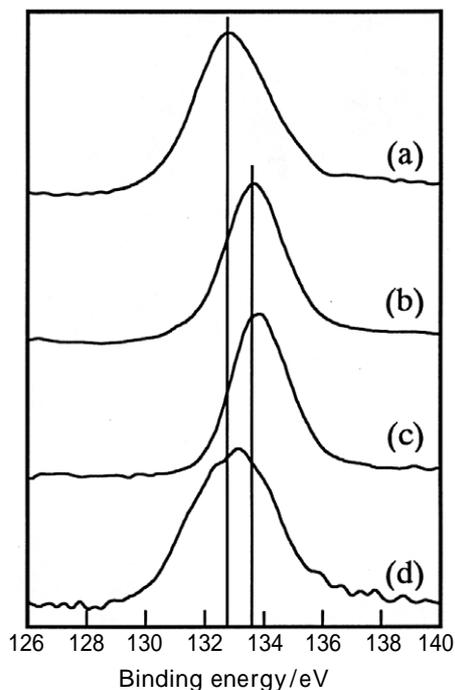


Fig.4 P(2p) X-ray photoelectron spectra of samples. (a) BP-CF, (b) BP-ACF(7.5wt%), (c) IP-ACF(8.5wt%), (d) sample after removing water-soluble phosphorus component from sample (b) with water.

(132.7eV)と、洗浄で除けなかったオルトリン酸のスペクトルが重なったためとみられる。

3.3 試料の基本特性

調製した試料の比表面積, オルトリン酸担持量を Table 2 にまとめた。添着法で調製したIP-ACFのオルトリン酸担持量は、リン酸水溶液の濃度増加とともに増加し、50wt%

Table 2 The specific surface area and the H_3PO_4 content of the samples prepared by the impregnation method and the reaction-type blending method.

Impregnation method			
Sample name	Concentration of solution(wt%)	S_{BET} (m^2/g)	H_3PO_4 content (wt%)
IP-ACF(0wt%)		918	
IP-ACF(6.0wt%)	10	638	6.0
IP-ACF(8.5wt%)	14	520	8.5
IP-ACF(11.1wt%)	30	169	11.1
IP-ACF(12.4wt%)	40	31	12.4
IP-ACF(15.6wt%)	50	6	15.6
Reaction-type blending method			
BP-ACF(5.2wt%)		569	5.2
BP-ACF(7.5wt%)		581	7.5

水溶液での担持量は15.6wt%に達した。比表面積は逆に濃度増加とともに急激に減少し、50wt%溶液での減少率は99%以上に達した。反応型練り込み法によりTHPSの配合比を変えた2つの試料のオルトリン酸担持量はそれぞれ5.2wt%と7.5wt%で、比表面積は550-600 m^2/g であった。

3.4 アンモニアガス吸着特性

3.4.1 各種試料のアンモニア吸着特性

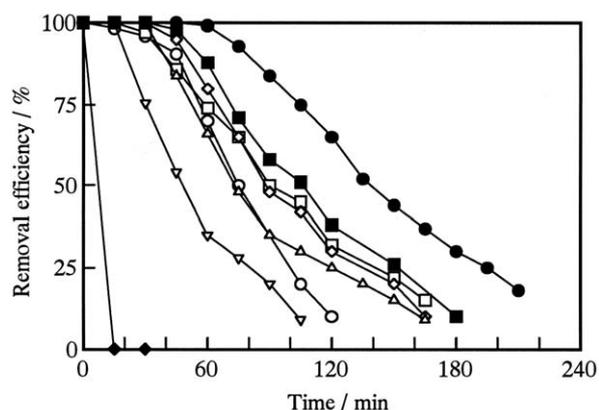


Fig.5 Breakthrough curves for ammonia of phosphoric acid-loaded ACF and ACF without phosphorus.

BP-ACF (7.5wt%), BP-ACF (5.2wt%),
IP-ACF (0wt%), IP-ACF (6.0wt%),
IP-ACF (8.5wt%), IP-ACF (11.1wt%),
IP-ACF (12.4wt%), IP-ACF (15.6wt%).

Fig.5に各試料のアンモニアに対する破過曲線を示した。無担持の活性炭素繊維 (IP-ACF 0wt%) はアンモニアに対する吸着能はほとんどなく⁸⁾, 918 m^2/g の高い比表面積を有しているにもかかわらず15分後に除去率は0%となった。IP-ACFにおいては、調製に用いたリン酸水溶液濃度が40wt%まではリン担持量が増加し、それとともにアンモニア吸着能も向上する。しかし50wt%溶液では逆に低下した。一方、BP-ACF(7.5wt%)は、IP-ACF(11.1wt%), IP-ACF(12.4wt%), IP-ACF(15.6wt%)と比較してオルトリン酸担持量が少ないにもかかわらず、アンモニアの吸着量が大きく、担持されたリン酸が吸着により有効に作用している。このことを明確にするために、破過曲線から算出した全アンモニア吸着量と担持リン酸量の関係を Table 3に示した。

IP-ACFのリン担持量が8.5wt%以上の場合、使用したリン酸水溶液濃度の増加に伴ってリン酸担持量は増加するが、逆に NH_3/P モル比は減少しており、担持量の増加がアンモニア吸着に必ずしも有効に作用しなことがわかる。これに対してBP-ACFの NH_3/P モル比はIP-ACFの値よりも高く、吸着効率の高いことが分かる。2つのBP-ACF試料の NH_3/P モル比は3.6 - 3.7であった。

Table 3 Relationship between the amounts of phosphorus loaded on the ACFs and the amounts of NH₃ adsorbed on the ACFs.

Sample name	NH ₃ adsorbed on ACF (mmol/g·ACF)	P loaded on ACF (mmol/g·ACF)	NH ₃ /P / (mol ratio)
IP-ACF(6.0wt%)	1.0	0.6	1.8
IP-ACF(8.5wt%)	1.8	0.9	2.0
IP-ACF(11.1wt%)	2.0	1.3	1.5
IP-ACF(12.4wt%)	2.0	1.3	1.5
IP-ACF(15.6wt%)	1.6	1.6	1.0
BP-ACF(5.2wt%)	2.2	0.6	3.7
BP-ACF(7.5wt%)	2.9	0.8	3.6

3.4.2 湿度依存性

アンモニア、塩酸などの極性汚染ガスの吸着特性は湿度に強く影響されることが知られている。そこで、BP-ACF(担持量:7.5wt%,比表面積:520m²/g)と比表面積及びオルリン酸担持量が比較的近い試料IP-ACF(担持量:8.5wt%,比表面積:581m²/g)を用いて、空間速度25000hr⁻¹,1%RH以下-60%RH間で湿度を変えたときのアンモニア吸着能を調べた。結果をFig.6に示す。同じ相対湿度のもとでのアンモニア吸着能はBP-ACF(7.5wt%)の方がIP-ACF(8.5wt%)より優れている。相対湿度1%以下では20%以上の場合と比較して明らかに性能が低下することから、両

試料のアンモニア吸着に湿度が強く影響していることが分かる。また、相対湿度が20-60%間においては、IP-ACF, BP-ACF共に破過曲線に大きな相違はみられない。相対湿度20%以上においては、湿度に関係なく十分な吸着能が発現することが分かる。

Fig.6の破過曲線から求めたBP-ACF(8.5wt%)とIP-ACF(7.5wt%)のアンモニア吸着量をTable 4に示す。比表面積及びリン担持量がほぼ同じBP-ACFとIP-ACFに吸着されたアンモニア量を比較すると、BP-ACFの方が、いずれの相対湿度においても1.6倍大きな吸着容量を示した。

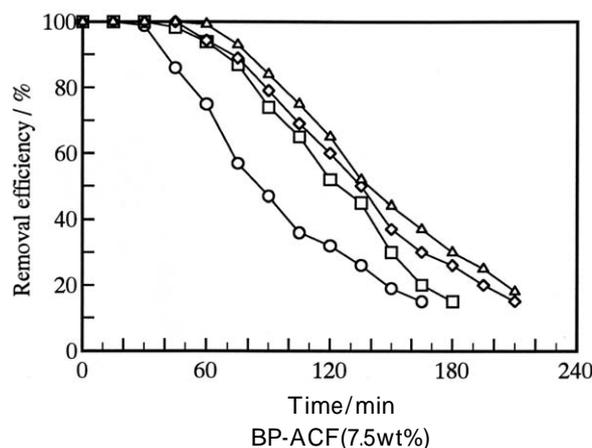
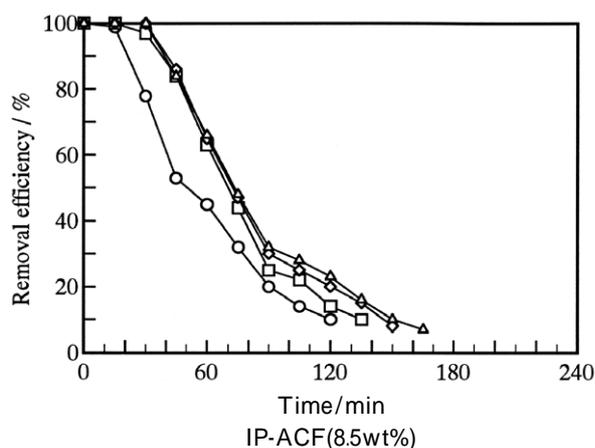


Fig.6 Relationship between ammonia adsorption performance and relative humidity for IP-ACF(8.5wt) and BP-ACF(7.5wt%).
<1%RH, 20 %RH, 40 %RH, 60 %RH.

Table 4 The amounts of NH₃ adsorbed on IP-ACF(8.5wt%) and BP-ACF(7.5wt%).

Relative humidity (%)	IP-ACF(8.5wt%) (mmol/g·ACF)	BP-ACF(7.5wt%) (mmol/g·ACF)	/ (mol ratio)
<1	1.2	1.9	1.6
20	1.5	2.5	1.7
40	1.7	2.8	1.6
60	1.8	2.9	1.6

3.5 吸着されたアンモニアの化学結合状態

3.5.1 吸着破過時点での吸着層内のアンモニア化学構造の変化

吸着過程におけるアンモニアの化学構造の変化をXRDによって調べた。ここでは出口側のアンモニア濃度の急激な変化を避けるために、空間速度を半分の12500hr⁻¹にし、相対湿度60%のもとで吸着を行い、出口のアンモニアの濃度が5ppmに達した破過点で測定を終了した。測定終了後、Fig.7に示したガラス管中に充填した試料をガス入口側から出口側へ四等分してXRD測定に供した。それぞれの部分のX線回折図形をFig.8に示す。

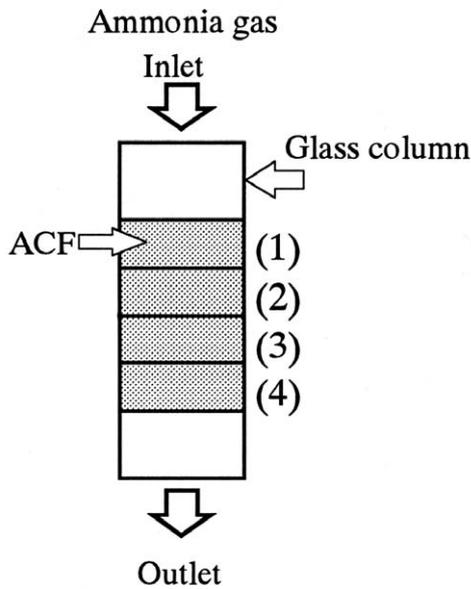


Fig.7 A model of the ammonia adsorption test.

BP-ACF(7.5wt%), IP-ACF(8.5wt%)のいずれにおいても、最初にNH₄H₂PO₄が生成し、その後(NH₄)₂HPO₄も同定された。IP-ACF(8.5wt%)では、NH₄H₂PO₄の回折線は(1)-(4)すべてに見られるが(NH₄)₂HPO₄の回折線は(1)と(2)に広がって分布している。これに対して、BP-ACF(7.5wt%)は、IP-ACF(8.5wt%)の約1.6倍のアンモニアを吸着しているにも関わらず、NH₄H₂PO₄の回折線は(1)-(3)に狭く分布し(NH₄)₂HPO₄の回折線は(1)でのみ観察される。すなわち、BP-ACF(7.5wt%)の方がIP-ACF(8.5wt%)よりもNH₄H₂PO₄と(NH₄)₂HPO₄ともに狭く分布していることから、吸着帯の長さが短く、吸着特性が優れていると結論できる。

3.5.2 吸着破過後もアンモニアを通気した場合の化学構造

上述したように、アンモニアはNH₄H₂PO₄、さらに(NH₄)₂HPO₄へと変化しながら吸着される。次に、アンモニアの吸着によって最終的にリン酸三アンモニウムが生

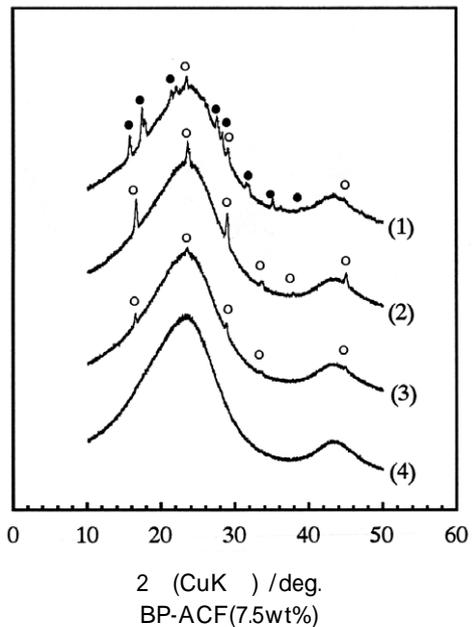
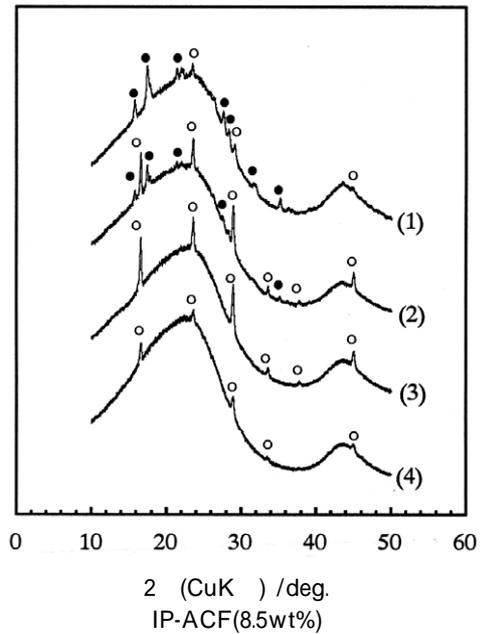


Fig.8 X-ray diffractograms of IP-ACF(8.5wt%) and BP-ACF(7.5wt%) after ammonia adsorption test.
NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄.

成するか否かを検討した。空間速度:12500hr⁻¹、相対湿度60%で、24時間アンモニアガスを通気し、通気後4、12、24時間でガス入口側から0.5gの試料を採取してXRD測定を行った。その結果をFig.9に示す。IP-ACF, BP-ACF共に24時間後においてもNH₄H₂PO₄と(NH₄)₂HPO₄の回折線のみが見られ(NH₄)₃PO₄の回折線は観察できなかった。アンモニア吸着が飽和に達した後はNH₄H₂PO₄と(NH₄)₂HPO₄の平衡が成立し(NH₄)₃PO₄の結晶は析出しないと結論した。

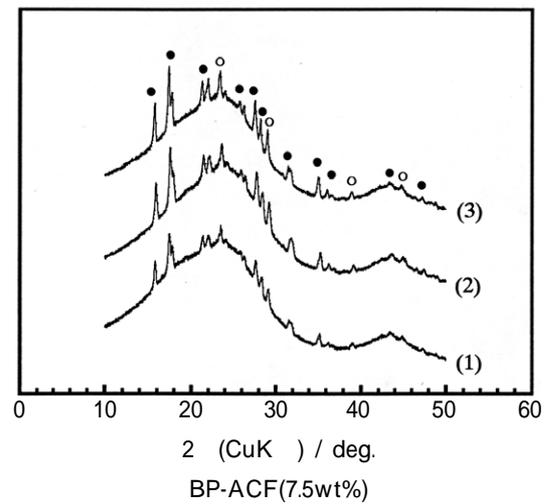
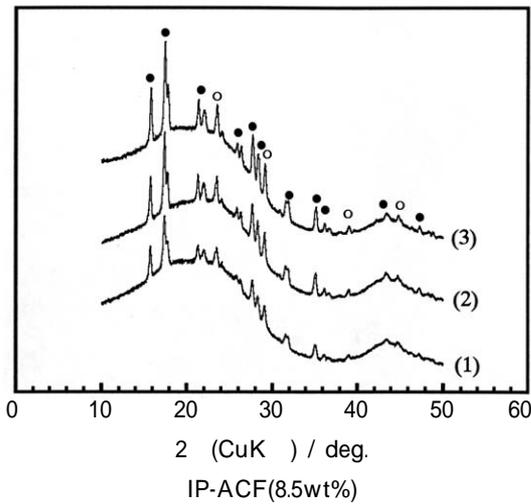


Fig.9 X-ray diffractograms of IP-ACF(8.5wt%) and BP-ACF(7.5wt%) after ammonia adsorption test: (1) 4 hr, (2) 12 hr, (3) 24 hr; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

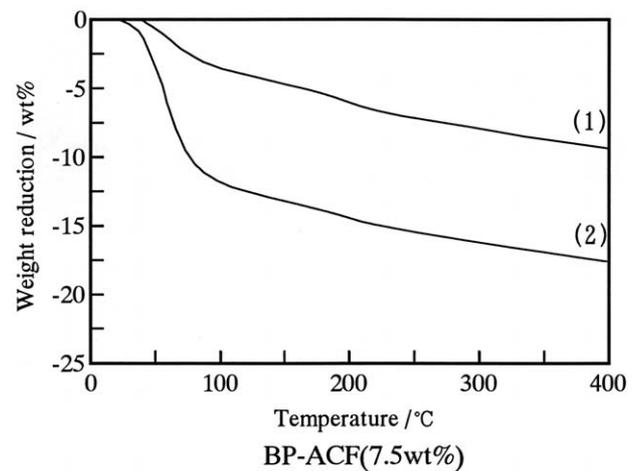
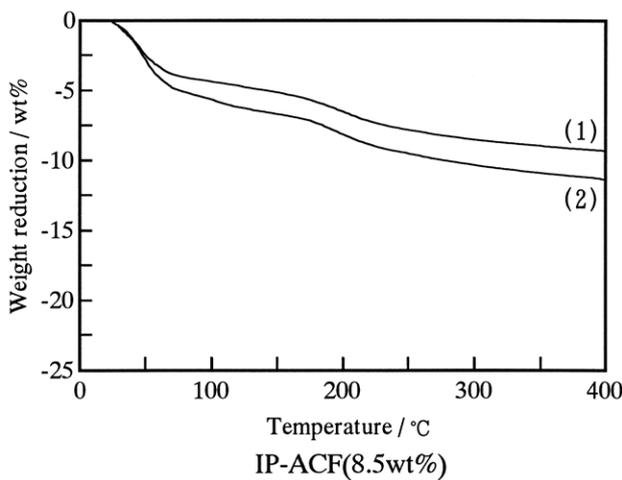


Fig.10 TG profiles of IP-ACF(8.5wt%) and BP-ACF(7.5wt%) after ammonia adsorption test. (1)<1%RH and (2)at 60%RH.

3.6 熱重量分析結果

Fig.10に相対湿度1%以下と60%でのアンモニア吸着試験後のBP-ACFとIP-ACFの熱重量分析の結果を示す。すべての試料において、80 以下で付着水の脱離による重量減少が見られた。特に、60%RHでのアンモニア吸着試験後のBP-ACFはこの減少が顕著であった。また、170-200 の温度範囲にも重量減少カブが見られる。これは化学吸着されたリン酸アンモニウム塩の加熱による脱水と脱アンモニアによるものと思われる。

3.7 昇温脱離特性

アンモニア吸着に及ぼす湿度の影響を明確にするため

に、1%RH以下、60%RHの2つの相対湿度下でアンモニアを吸着させたIP-ACFとBP-ACFを加熱して水とアンモニアの脱離挙動を調べた。Fig.11に示されるように、水、アンモニア共に、150 以下と200-300 の2つの温度領域で脱離がみられた。150 以下での脱離は付着水、200-300 の高温域で放出される水はリン酸アンモニウム塩の脱水縮合によるものと思われる。

アンモニアの昇温脱離挙動は水のそれと類似している。即ち、アンモニアの脱離温度領域も150 以下と200-300 に見られ、150 以下のアンモニアは付着水に溶解したアンモニアであり、200-300 の脱離は化学吸着したアンモニアに由来すると考えられる。また、水及びアンモニア

の脱離量はBP-ACF(7.5wt%, 60%RH)が最大であり, この細孔表面は親水性の高いことが分かる。

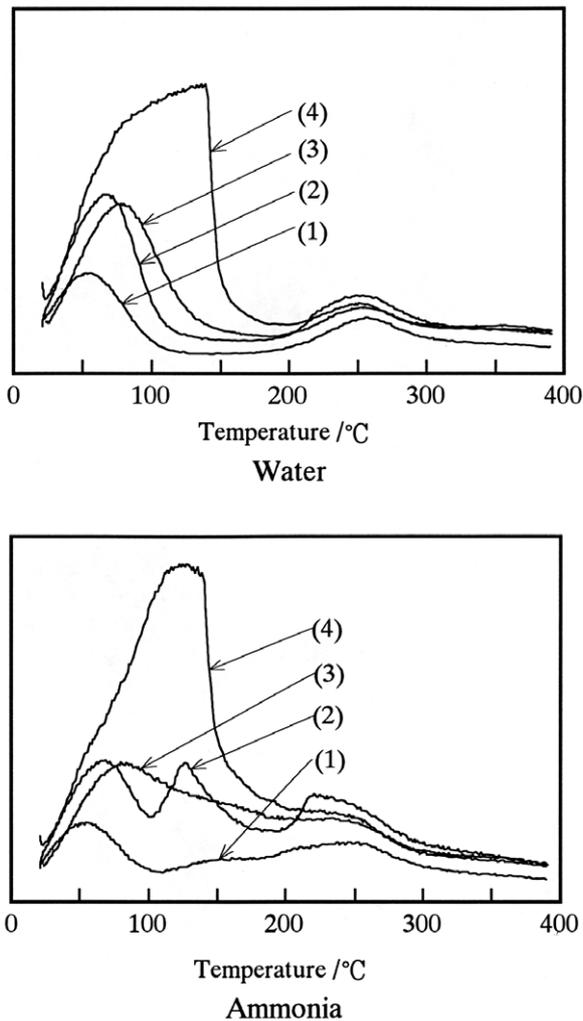


Fig.11 Desorption properties of water and ammonia on samples after ammonia adsorption test below 1%RH and at 60 %RH.

- (1) IP-ACF (8.5wt%, below 1 %RH),
- (2) IP-ACF (8.5wt%, 60 %RH),
- (3) BP-ACF (7.5wt%, below1 %RH),
- (4) BP-ACF (7.5wt%, 60 %RH).

4 考 察

4.1 アンモニア吸着特性

反応型練り込み法と添着法で調製したリン担持活性炭素繊維のアンモニア吸着能の相違はリンの分散状態によるものと推測される。添着法で調製した試料のリン担持量は, 添着溶液のリン酸濃度の上昇に伴い増加するが, 同時にリン酸溶液の表面張力の増加によって疎水性のミクロ孔内部への溶液の拡散が抑制されて繊維表面に選択的に担持され, 比表面積が急激に低下した。リン担持量の増加にもかかわらず, アンモニア吸着に作用しえないこ

とは, Table 3のNH₃/P比から明らかである。一方, 反応型練り込み法で調製した試料は, リンを担持した後で細孔を形成させるために比表面積は低下せずにリンを担持することができる。このため, 担持されたリンによる化学修飾面積が大きくなり, アンモニア吸着の場としてより有効に作用するようになる。

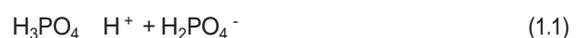
活性炭素繊維はアンモニアに対してほとんど吸着能を持っていないことはFig.5から明らかである。従って, アンモニアに対する吸着サイトはリン酸担持により化学修飾された細孔表面である。Table 4の相対湿度1%以下での実験では, 水分がほとんど存在しないことから, アンモニアがリン酸で化学修飾されたサイトに選択的に吸着される。この結果をみると, BP-ACF(7.5wt%)の吸着容量はIP-ACF(8.5wt%)の1.6倍であり, BP-ACFのアンモニア吸着に有効に作用するオルトリン酸の反応表面積はIP-ACFよりも1.6倍大きいとみることができる。よって, 反応型練り込み法で調製したリン担持活性炭素繊維の優れた吸着特性は, アンモニア吸着に有効に作用する大きな反応表面積によると考えられる。

4.2 アンモニア吸着への湿度の影響

硫化水素などの極性ガスは, 水蒸気の共存により吸着量が増加することは一般的に知られている。本実験でも, アンモニア吸着が湿度に依存することが確認された。さらにTPDの測定結果から, 反応型練り込み法により調製したリン担持活性炭素繊維は添着による試料よりも多量の水分を吸着しており, アンモニア吸着への水分の関与が示唆された。Fig.6で示したように, 相対湿度1%以下では調製法に関係なく, いずれも低いアンモニア吸着容量を示した。しかし, 相対湿度が20%以上になるといずれの試料も優れた吸着特性を示した。従って, 相対湿度とアンモニア吸着量の関係は高湿度領域ではみられず, 比較的低温域で強く現れる。リン酸とアンモニアの反応によって(NH₄)₂HPO₄が生成するとすれば, 1molのリン酸と反応しうるアンモニアは2molになるはずであるが, Table 3のBP-ACFにはこれ以上のアンモニアが吸着された。吸着水分がアンモニアの吸着を促進することから考えると, アンモニアが付着水分中に溶解したとみるのが妥当である。

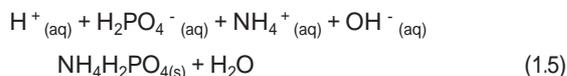
4.3 アンモニアの化学結合状態の変化

アンモニア吸着の進行とともに, NH₄H₂PO₄が(NH₄)₂HPO₄へと変化した。この反応は以下のように考えられる。まず, オルトリン酸は(1.1) - (1.3)の3段階に解離が進行し, 一方, アンモニアは(1.4)のように解離する。

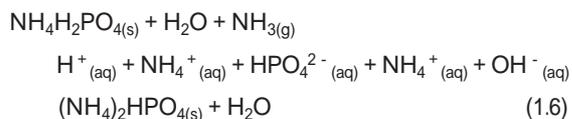




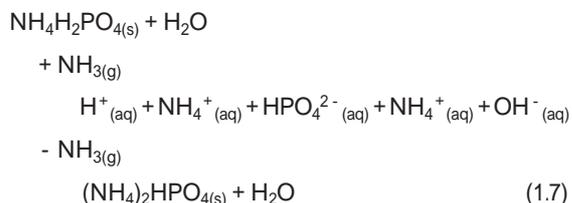
式(1.1)と(1.4)の生成物の反応により、式(1.5)に従って $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ が生成する。



更に、式(1.5)で生成された $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ は、アンモニアの吸着による pH の上昇により式(1.6)の第二段階の解離が進行して $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ が生成される。



吸着性能が低下した後もアンモニアガスを通気し続けたところ、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の回折線は確認されたものの、リン酸三アンモニウムの回折線が見られなかった。従って、化学吸着されたアンモニアは式(1.7)の平衡が成立して活性炭素繊維に保持されているものと考えられる。



リン酸三アンモニウムは生成されなかったが、仮にこの化合物が生成されたとしても水の存在下では非常に不安定であり $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ に容易に変化すると予想される。

吸着破過時点での吸着層内では、調製法の相違により $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の分布が異なった。反応型練り込み法で調製した試料の方が $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 共に分布幅が狭く、吸着剤としての性能が優れていた。また、BP-ACF と IP-ACF の X 線回折図形から、BP-ACF の方がアンモニア吸着量が多いにも関わらず回折強度の弱いことが確認された。そこでリン酸アンモニウム塩の分布の相違を X 線回折強度に関連付けて考察する。

BP-ACF (7.5wt%) と IP-ACF (8.5wt%) は、比表面積及びリン担持量がほぼ一致し、アンモニア吸着特性以外の最も大きな相違は水分吸着量である。そこで、アンモニア吸着量、リン酸アンモニウム塩の溶解度及び TG 測定結果から析出するアンモニウム塩量を比較検討したところ、BP-ACF はアンモニア吸着量が多いが水分吸着量も多いため

に、析出する $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 量は 4.9mg/g・ACF であった。逆に IP-ACF は水分吸着量が少ないことから 6.6mg/g・ACF と推定され、IP-ACF の方がリン酸アンモニウムの結晶として存在する割合の高いことが解った。このことから BP-ACF の方が回折線のピーク強度が弱いのは $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の一部が吸着水に溶解したためと考えられる。Fig.8 で示したように、アンモニアの吸着量が多いにも関わらずリン酸アンモニウム塩が狭く分布するのは、アンモニア吸着に有効な広い吸着サイトの他に、吸着水に溶解してリン酸アンモニウムの結晶が XRD で検出されないことが一因であると考えられる。

5 結 論

リンを組み込んだノボラック型フェノール樹脂を炭素前駆体として、リン担持炭素繊維を調製し、担持されたリンをオルトリン酸に変化させる最適賦活条件を検討した。ついでリン担持活性炭素繊維と従来の添着法で調製した試料のアンモニア吸着特性を比較し、さらにアンモニア吸着の機構についても検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 反応型練り込み法で調製したリン担持炭素繊維を大気と水蒸気の混合ガスを用いて賦活することにより、細孔を形成させると同時に担持されたリンをアンモニア吸着に有効なオルトリン酸に転換して担持することができた。
- 2) 反応型練り込み法で調製したリン担持活性炭素繊維は従来の添着法で調製したものより、アンモニアガスに対して優れた吸着特性を示した。
- 3) 比表面積及びリン酸濃度がほぼ同じ試料で比較した場合、反応型練り込み法で調製したもののアンモニア吸着容量は、添着法で調製したものの 1.6 倍であった。
- 4) 吸着されたアンモニアは、はじめ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ として吸着され、その後 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ に転換して化学吸着された。

謝 辞

本研究を行うに当たり御指導頂きました群馬大学の 大谷朝男教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 大見忠弘, ウルトラクリ - テクノロジ - , 6, [5/6], 239 (1994)
- 2) 齊木 篤, ウルトラクリ - テクノロジ - , 6, [5/6], 265 (1994)

- 3) 齊木 篤, ウルトラクリ - ンテクノロジー - , 7, [4], 208
(1995)
4) 武田直樹, 佐々木正夫, 藤本武利, ウルトラクリ - ン
テクノロジー - , 7, [4], 221(1995)
5) 田中啓順, ウルトラクリ - ンテクノロジー - , 7, [4], 221
(1995)

- 6) R.Imamura, K.Matsui, J.Ozaki, A.Oya., *Carbon*, 37, 997
(1999)
7) R.Imamura, K.Matsui, S.Takeda, J.Ozaki, A.Oya.,
Carbon, 37, 261(1999)
8) 松村芳美, 表面, 29, [1], 76(1991)



著 者

氏名 今村 良平

Ryohei IMAMURA

所属 研究開発本部

無機開発部

無機材料第2グループ