

# Accounts of Materials & Surface Research

## Development of Next Generation Gas Adsorption Instrument and Frontier Gas Adsorption analysis

<sup>1</sup>Hiroimitsu Ito\* and <sup>2</sup>Taku Iiyama\*

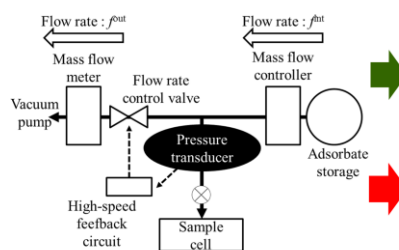
<sup>1</sup>Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan

<sup>2</sup>Faculty of Science, Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University, 3-1-1 Asahi, Matsumoto, Nagano 390-8621, Japan

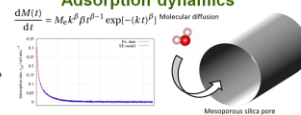
E-mail: <sup>1</sup> hiro\_ito@ens.tut.ac.jp, <sup>2</sup> tiiyama@shinshu-u.ac.jp

Gas adsorption analyses represented by a measurement of adsorption isotherm on solids and porous materials can reveal significant features of surface and nanospace such as geometry, specific surface area, and surface chemical compositions. The most experiments are performed at isothermal condition due to the difficulty of constant pressure experiment. However, constant pressure experiments such as adsorption isobars (amount adsorbed vs temperature) and adsorption rate constant determinations are also highly important to apply adsorption phenomena to industrial technologies (Pressure swing adsorption: PSA and removing volatile organic compounds). In our studies, for that reason, next generation gas adsorption system: Pressure feedback method (PFM) was developed for the constant pressure experiment with using single component gaseous adsorbate. PFM has two different types of flow rate control systems and enables us to determine amount adsorbed by the monitored flow rates. Additionally, the difference between these flow rates are corresponding to rates of adsorption when no change in pressure takes place. Therefore, it became possible to determine adsorption rate constants and diffusivities from the time change in rates of adsorption. Moreover, our researches with measurements of isobars and rates of adsorption by PFM demonstrate the usefulness and advantages of PFM in gas adsorption studies.

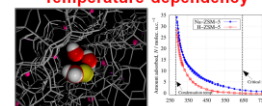
### Pressure feedback method



### Adsorption rate measurement Adsorption dynamics



### Direct adsorption isobar measurement Temperature dependency



**Keyword:** Pressure feedback method, adsorption isobar, adsorption kinetics, diffusion in nanospace

Hiroimitsu Ito is an assistant professor of Graduate School of Engineering at Toyohashi University of Technology from 2016. He earned his B. Sci., M. Sci., and Dr. Sci. in 2010, 2012 and 2015 from Shinshu University. He was a postdoctoral research fellow in Creation of Innovation Functional Materials with Advanced Properties by Hyper-nano-space Design of JST CREST at Shinshu University from 2015 to 2016.



Taku Iiyama is a professor of Faculty of Science at Shinshu University from 2017. He earned Dr. Sci. in 1998 from Chiba University. He was previously an associate professor from 2008 to 2017 and an assistant professor from 1999 to 2008 at Shinshu University. Prior that, he was a young research fellow of Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) from 1998 to 1999 at Tokyo Institute of Technology.



# 次世代型ガス吸着装置の開発と気体吸着解析の新領域

<sup>a</sup>伊藤 博光\*, <sup>b</sup>飯山 拓\*

<sup>a</sup>豊橋技術科学大学 環境・生命工学専攻

<sup>b</sup>信州大学 理学部, 環境・エネルギー材料科学研究所

## 1. はじめに

固体表面への気体吸着現象は、表面の幾何や化学組成、また表面に囲まれたナノ空間の形状やサイズを反映する。そのため気体吸着法は、固体の比表面積や固体と気体吸着質間の相互作用を評価する効果的な方法のひとつである。その中でも最も一般的な実験法は、等温条件において平衡圧力と吸着した分子の物質量の関係を調べる吸着等温線測定である。固体表面への気体吸着等温線は、IUPAC によって大分類で6種類、小分類まで含めると8種類に分類されている<sup>1)</sup>。この分類に基づいて吸着等温線の形状と吸着量の大小を評価することで、固体表面と吸着質分子との相互作用の強さ、さらにはナノ空間内での吸着質分子による吸着相形成機構などを定量的に議論することが可能である。また近年では、種々のコンピュータシミュレーション<sup>2-4)</sup>、分光法<sup>5), 6)</sup>、散乱法<sup>7), 8)</sup>の *in-situ* 測定により、表面近傍のミクロな分子状態とマクロな吸着量を統計力学的に結び付ける試みが盛んに行われ、吸着等温線の包括的かつ詳細な理解が進められつつある。

しかし吸着現象の理解をさらに前進させ、産業技術として気体吸着現象をさらに応用するためには、『吸着等温線』を解釈するだけでは不十分であり、測定温度と吸着量の関係および吸着速度や気体拡散といった動的理解が必要である。例えば、ガスの精製によく用いられる圧力スイング吸着法(PSA)などのカラム型の吸着塔を用いたガス分離法である。この分離法では、多成分の気体吸着質を吸着媒が充填した吸着塔内に流通させ、吸着性の違いを用いてガスを精製する。この方法では、気体吸着質の吸着により熱が生じ塔の温度が上昇する。実際には、温度上昇を防ぐため冷却

機構が搭載されているが、大型の吸着塔では温度上昇を皆無にすることは難しい。この場合、吸着量が減少し等温過程で予測される分離効率を下回る。このような問題から、より効率的に精製システムを設計するためには、圧力一定条件下での吸着量と温度を測定する吸着等圧線測定が重要である。さらに吸着による気体分離には、吸着媒と吸着質の親和性の違いを利用した分離だけでなく、吸着速度の差異を用いた分離法も存在し、分子の吸着速度を正確に決定する手法も必要である。しかしながら、既存の吸着装置は閉鎖系に一定量の気体吸着質を入れて平衡を待つというプロセスを基本にしており、圧力を変数とした平衡吸着量測定は可能であっても、気体圧力を精密に制御し吸着量を決定する、また圧力一定下での吸着速度を測定するといった機構を持つものは極めて少ない。本稿では、筆者らの開発した圧力を変数として精密に制御する次世代型の吸着装置: 圧力フィードバック法(Pressure feedback method: PFM)と、それを用いた吸着等圧線や吸着速度の直接測定について、測定例と合わせて概説する。

## 2. 従来法による気体吸着量の算出手法

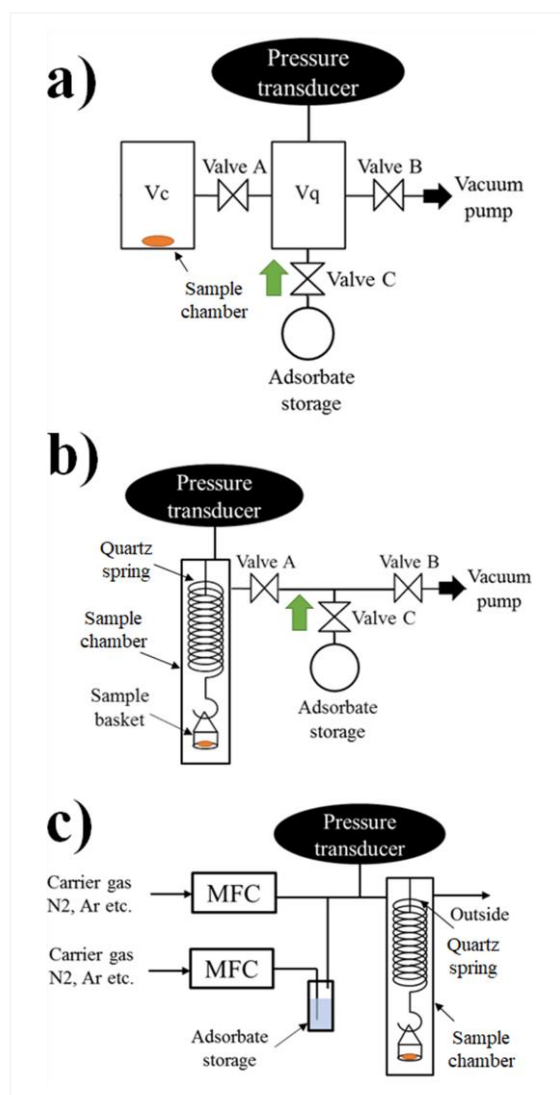
吸着現象を理解するうえで最も重要な物理量である吸着量は、次式で定義される。

$$n = F(P, T)_E \quad (1)$$

ここで  $n$  は吸着量、 $P$  は平衡圧力、 $T$  は平衡温度、および  $E$  は固体表面と気体分子との相互作用を示す。式(1)は、固体と吸着する分子の組み合わせが決まっている場合、吸着量が圧力と温度の関数であることを示している。吸着等温線は、温度一定条件下での吸着量であり、次式で定義される。

$$n = f(P)_{T,E} \quad (2)$$

これより吸着等温線の測定は、圧力を変え吸着した気体の量を調べる測定であることがわかる。吸着量の決定は、気体の圧力変化より気体の状態方程式を用いて吸着量を決定する容量法、又は吸着媒の重量変化を直接測定して吸着量を決定する重量法を用いるのが一般的である。Figure 1に最も簡単な容量法及び重量法の装置概念図を示す。容量法(Figure 1. a)や重量法(Figure 1. b)は、吸着質溜めより吸着質をサンプルチャンバーに導入



**Figure 1.** Schematic images of volumetric and gravimetric analysis. a): the image of volumetric analysis, b): the image of close system gravimetric analysis, and c): the image of open system gravimetric analysis.

し、閉鎖系での圧力および重量の変化から吸着量と平衡圧力の関係を求め、吸着等温線を得る。また開放系の重量法(Figure 1. c)では、吸着性の極めて乏しいキャリアガスを用いて吸着質を導入し、吸着質ガスの分圧を一定に制御することで、分圧一定条件での吸着媒の重量変化より吸着量を決定する。

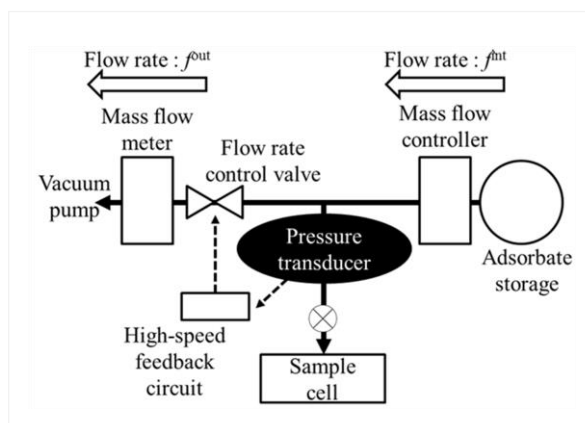
### 3. 吸着等圧線測定と圧力フィードバック法

等圧条件で測定される吸着等圧線は、次式のように定義される。

$$n = g(T)_{P,E} \quad (3)$$

これより吸着等圧線の測定は、温度を変え吸着した気体の量を調べる測定であることがわかる。そのため実際の測定には、圧力を一定に制御する機構が必要である。しかし前節で取り上げた閉鎖系の容量法や重量法を用いた測定では、吸着により気相の圧力は減少し、また脱着によって圧力が増加するため、等圧条件での測定を行うことは不可能である。また開放系の重量法では、キャリアガスの吸着の影響やチャンバー内を陽圧に保たなければならないという制限がある。そのため吸着質に窒素やアルゴンといった通常キャリアガスとして用いられる気体に対して、1気圧以下で圧力制御を行うことは難しい。これらの問題を解決するためには、単成分ガスを用いた等圧制御機構が必要であり、本研究ではそれを可能とする圧力フィードバック法<sup>9)-11)</sup>を開発した。

圧力フィードバック法の概念図をFigure 2に



**Figure 2.** Schematic image of pressure feedback method.

示す。本装置の特徴は、装置上流部と下流部に取り付けられた二つの異なる流量制御システムである。本装置は次のようにして系の圧力の制御を行う。まず最上流部に取り付けた吸着質溜めから、微小かつ一定の流量 $f^{\text{int}}$ で系内に吸着質を導入する。そして、導入された気体吸着質により生じる圧力を圧力トランスデューサーによって電気信号へ変換し、その信号を高速フィードバック回路へ伝達する。ここで圧力を一定に制御するためには、系内の圧力が目標圧力より高ければ排出流量 $f^{\text{out}}$ を高くし、また圧力が低ければ $f^{\text{out}}$ を低くする必要がある。よって高速フィードバック回路は、流量制御バルブ(flow rate control valve)の開度を制御し、圧力変化に従い $f^{\text{out}}$ を調整する。また等圧制御の安定性の向上のため、高速フィードバック回路は開度を一秒間に約40回以上計算し、制御信号を流量制御バルブに伝達する。この機構によって、系内の圧力を一定にかつ目的の圧力に制御することが可能となる。さらに最下流部は真空ポンプで常に減圧しているため、1気圧以下の測定も可能である。

#### 4. 圧力フィードバック法による吸着量の決定

圧力一定条件における吸着量の算出は、圧力に対して独立な物理量を用いて行う必要がある。そのため圧力フィードバック法では、系内への導入流量および系外への排出流量より吸着量を決定する<sup>9)-12)</sup>。等圧制御の際、系内に導入される気体吸着質の単位時間当たりの物質量変化は導入流量 $f^{\text{int}}$ であり、系外に排出される物質量は排出流量 $f^{\text{out}}$ である。そのため、ある時間 $t_i$ における系の物質収支 $(dn^{\text{sys}}/dt_i)$ は次式で示される。

$$\left(\frac{dn^{\text{sys}}}{dt_i}\right) = k(f_i^{\text{int}} - f_i^{\text{out}}) = k\Delta f_i \quad (4)$$

ここで、 $n$ は物質量、 $t_i$ は時間、 $k$ は換算定数、 $\Delta f_i$ は導入と排出の流量の差分である。また系内の物質量変化は、気体の吸・脱着 $(dn^{\text{ads}}/dt_i)$ と系内に気体として残存する物質量変化 $(dn^{\text{Press}}/dt_i)$ の和である。

$$\left(\frac{dn^{\text{sys}}}{dt_i}\right) = \left(\frac{dn^{\text{ads}}}{dt_i}\right) + \left(\frac{dn^{\text{Press}}}{dt_i}\right) \quad (5)$$

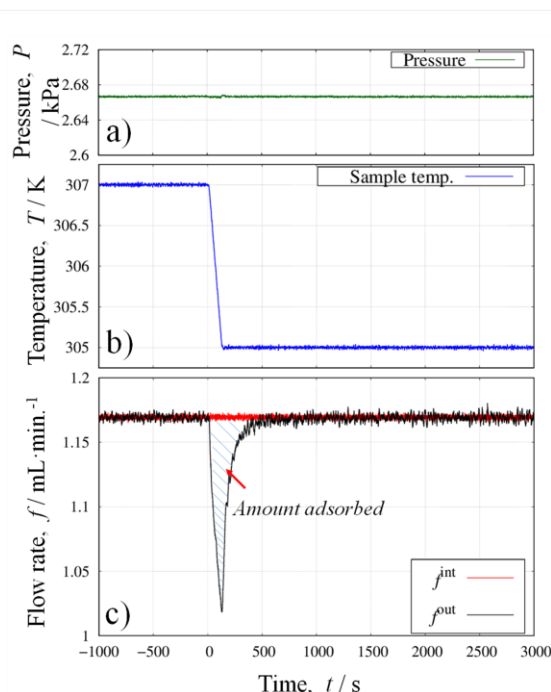
この時、圧力一定条件であれば $(dn^{\text{Press}}/dt_i) = 0$ となり式(4)と(5)より、

$$\left(\frac{dn^{\text{ads}}}{dt_i}\right) = k\Delta f_i \quad (6)$$

となる。この関係から、流量の差分を数値的に時間積分することで吸着量を決定することが可能である。よって吸着量 $n^{\text{ads}}$ は、

$$n^{\text{ads}} = k \int_{t_0}^{t_j} \Delta f dt \approx k \sum_{i=0}^j \Delta f_i \Delta t_i \quad (7)$$

となる。Figure 3に、等圧線測定において圧力を2.67 kPaに制御し、試料温度を307 Kから305 Kに変更したときの圧力、温度および導入・排出流量の時間変化を示す。平衡温度を変更した時点をも時間 $t = 0$ としている。Figure 3. aより、試料温度を変えても圧力が一定に制御されていることがわかる。またこの時の吸着量(Amount adsorbed)は、Figure 3. cに示す導入量と排出流量の差の面積に相当する。この決定手法を用いれば圧力一定条件において、平衡温度を段階的に変え吸着量を測定する



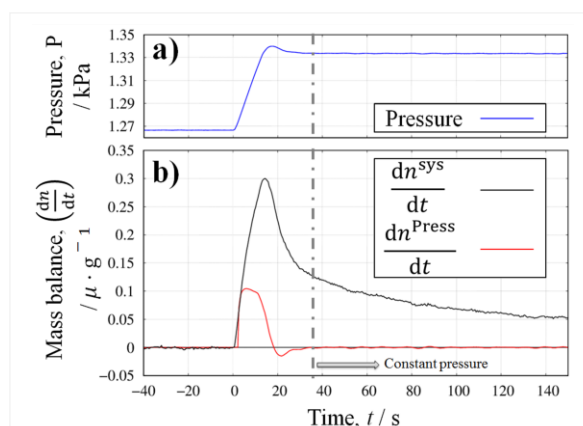
**Figure 3.** An example of temperature, pressure and flow rates of water vapor during a measurement of isobar on activated carbon. a): Pressure as a function of time, b): sample temperature as a function of time, c): introducing and outgassing flow rates as a function of time.

ことで、吸着等圧線を得ることが可能となる。また圧力フィードバック法の精密な圧力制御を利用すれば、段階的に圧力を変化させ、正確に制御された目的圧力における吸着量を測定することも可能である。

実際に圧力フィードバック法を用いて吸着量を決定する場合には最適な導入流量を決定し圧力制御を行う必要がある。仮に高い導入流量で実験してしまうと、系内の圧力と排出先の圧力(真空ポンプで減圧されている)との差圧が小さくなるため、低圧部の等圧制御ができないといった問題が生じる。そのため、目標とする測定圧力において事前に圧力制御に最適な導入流量を決定し、逐次導入流量を調整する。さらには上記に併せて、各圧力と流量の組み合わせにおいて最適化したPIDパラメータを選択する必要がある。

### 5. 圧力フィードバック法による吸着速度の実測と速度論的パラメータの決定法<sup>11)-13)</sup>

速度論的な気体吸着の解析は、等温過程での吸着量の時間変化に対して拡散方程式に基づいた数学的モデルを用い、拡散係数や速度定数などの速度論的パラメータを決定する手法が一般的である。Table 1.に球形媒質への気体吸着質の物質移動を仮定して得た Fick 拡散方程式の精密解および、線形推進力近似モデル(Linear driving force model: LDF)を示す。速度論的パラメータの抽出を行う上で、適用するモデルは圧力一定条件と体積一定条件で異なり、実験に適したモデルを選択する必要がある。一般的な測定例として、圧力一定条件では Figure 1. c に示す分圧制御型の重量法を用いる場合が多く、体積一定条件では気相の圧力変化が無視できるほどの大きな気体導入体積を持つ容量法を用い



**Figure 4.** Change of pressure and mass balance in a measurement of rate of adsorption. a): Pressure as a function of time, b): Mass balance corresponding to system and change in pressure.

る必要がある。ここで重量法の測定では、重量天秤を用いることから、吸着によって生じる吸着熱を逃がすため試料量に制限があり、またキャリアガスを用いるため、その影響を皆無にすることは難しい。さらに容量法を用いる場合では、等圧条件に比べフィッティングパラメータが増え計算コストを要するといった解析面での問題や大きな気体導入体積を一定温度に制御するといった測定面での困難さが生じる。これらの問題を解決するためには、単成分の気体吸着質の圧力制御機構を備えた小体積の吸着システムが必要であり、筆者の開発した圧力フィードバック法はこの条件を十分に満たした装置である。

次に圧力フィードバック法を用いた吸着速度パラメータの決定について述べる。等温過程において水蒸気吸着等温線を測定した際に平衡圧力を 1.27 kPa から 1.33 kPa に変更し

**Table 1.** Kinetic models for gas adsorption<sup>14),15)</sup>.

Model equation	Constant pressure experiment	Constant volume experiment
<i>Fickian diffusion</i>	$\frac{M(t)}{M_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{(n\pi)^2} \exp\left[-\frac{D}{R^2}(n\pi)^2 t\right]$	$\frac{M(t)}{M_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha) \exp\left[-\frac{D}{R^2} q_n^2 t\right]}{9+9\alpha+q_n^2 \alpha^2}$ $\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2}$
<i>Linear Driving Force</i>	$\frac{M(t)}{M_e} = 1 - \exp[-k_L t]$	$\frac{M(t)}{M_e} = 1 - \exp\left[-\frac{(1+\alpha)}{\alpha} k_L t\right]$

た場合の圧力および物質収支の時間変化を Figure 4. a, b に示す。時間 $t_i$ における系の物質収支( $dn^{sys}/dt_i$ )は、導入流量と排出流量の差分より求め、圧力変化による物質収支( $dn^{Press}/dt_i$ )は、圧力の時間変化を数値微分することで算出している。時間 $t = 0$ は圧力を変化させたときの時間を示す。ここで $t = 0$ において設定圧力を変化させると、系の圧力は 30 秒以内に次の設定圧力に到達し、それ以降は一定の値を示すことがわかる。この時、系内の物質収支( $dn^{sys}/dt_i$ )は、式(5)によってあらわされる。ここで圧力が一定に到達してからは、圧力変化による物質収支はゼロとなるため、系内の物質収支は吸着による成分だけとなる。そのため系の物質収支は、式(8)に示す通り吸着速度 $r_i^{ads}$ に相当する。

$$\left(\frac{dn^{sys}}{dt_i}\right) = \left(\frac{dn^{ads}}{dt_i}\right) = r_i^{ads} \quad (8)$$

この吸着速度の実測は、微分量である流量を吸着量決定に採用した圧力フィードバック法により初めて成功したものである。またこの関係を用いて Table 1. に示す速度モデルの時間に対する微分式を用いることで、吸着速度パラメータを決定することが可能となる。

従来の重量法を用いた方法では、吸着量 $M(t_i)$ の時間変化から吸着速度パラメータを決定していた。この方法では、前述した温度の影響や大きな体積に対する分圧制御の懸念を拭き去ることは難しい。しかし圧力フィードバック法では、装置を小型化し、温度制御に特化した試料セルを搭載することが出来るため、迅速な圧力制御と精密な温度制御が可能である。ここで圧力制御に要する時間は、圧力制御部の体積と導入流量に依存する。本稿では精密な圧力制御を優先する目的で、比較的低い導入流量で圧力制御を行っている。しかしより迅速な測定が必要であれば、導入流量を高くすることで達成可能である。また試料セルを含む圧力制御部の体積をより小さく設計する事でも達成できる。

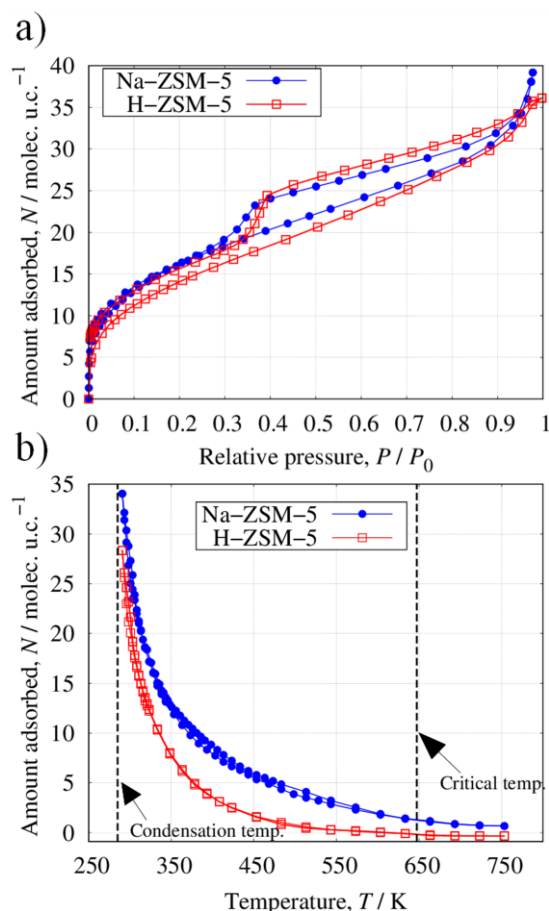
さらに本手法の特徴として、測定例と共に後述するが、クライオスタットを用いることで極低温領域において目的の温度で吸着速度およ

び吸着量を測定できることが挙げられる。低温での 1 気圧を下回る圧力範囲での測定は、開放系の開放系の重量法(Figure 1. C)では不可能である。そのため圧力フィードバック法を用いることで、今まで測定が難しかった温度域での速度解析が可能となる。

## 6. 異なるカチオンを持つゼオライト ZSM-5 への水吸着等圧線測定<sup>9)</sup>

本節では、圧力フィードバック法を用いて測定した吸着等圧線測定の研究成果と共にその有用性について述べる。

疎水性ナノ空間内では、水分子がクラスターを形成し、ナノ空間を充填することが報告されている。またシミュレーションによる結果では、そのクラスター形成に親水的な吸着サイトが重要な役割を果たすことが示されている。この研究では吸着サイトの量を制御し合成するこ



**Figure 5.** Water vapour adsorption isotherms and isobars on Na-ZSM-5 and H-ZSM-5. a): isotherms at 303 K, b): isobars at 1.4 kPa.

とができる ZSM-5 を用いて水の吸着実験を行った。ゼオライト ZSM-5 は細孔の幾何直径が 0.53-0.56 nm のストレートチャンネルと 0.51-0.55 nm のジグザグチャンネルを持つ多孔性材料である<sup>16)</sup>。その合成では、親水性を決める要因の一つである骨格中の Si/Al 比を制御することが出来き、親水性吸着サイトである交換性カチオン量を合成段階より制御することが可能である。また ZSM-5 の骨格を成す  $\text{Si-O-Si}$  のシロキサン架橋構造は水分子に対して疎水的であり、Si/Al 比によってその親水性は異なる。これらの事から、ZSM-5 は疎水性サブナノ細孔内での水分子吸着に対する吸着サイトの影響を調べる上でよいモデルとなりえる。

Figure 5. a に Si/Al=25 の Na-ZSM-5 および H-ZSM-5 を用いて 303 K にて測定した水の吸着等温線を示す。等温線はどちらも IUPAC の IV 型であり、固体表面と水分子との親和性が高いことを示す。D. H. Olson ら<sup>17)</sup>の研究では、 $P/P_0 \leq 0.05$ での圧力上昇に対する急激な吸着量の増加は、H-ZSM-5 のプロトンへの水和であることが示されており、Na-ZSM-5 も同様に水和が起こっていると考えられる。D. H. Olson ら<sup>17)</sup>や T. Sano ら<sup>18)</sup>の方法を用いて等温線より水和数を求めると、Na-ZSM-5 ではカチオン当たり 4.4 分子、H-ZSM-5 では 3.5 分子であり、交換性 Na カチオンの方が多くの水分子により第一水和圏が構成されている。

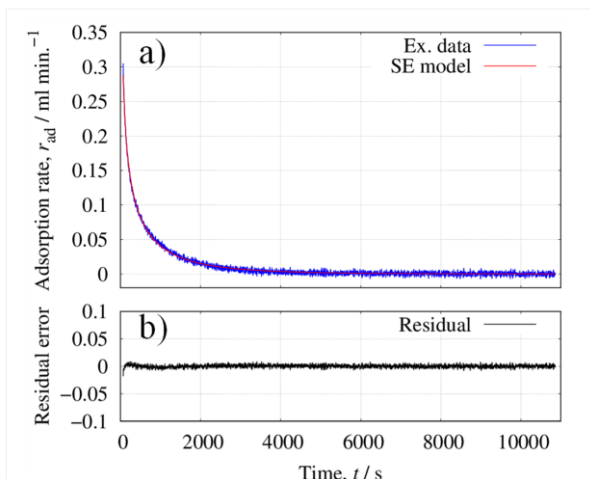
次に Figure 5. b に同じ試料への水蒸気圧 1.4 kPa での水の吸着等圧線を示す。Na-ZSM-5 および H-ZSM-5 の水吸着等圧線は、凝縮温度に近い低温において最大値を示し、温度上昇に伴い指数関数的に単調に減少する。また水和数に対応する吸着量 (ZSM-5 の単位格子当たり約 10 分子以下) において、Na-ZSM-5 は H-ZSM-5 に比べ、最大で 150 K 以上高い温度まで細孔内に水を保持することが明らかとなった。この結果より、疎水性ナノ空間における水和構造の熱的安定性は、カチオン種によって大きく異なり、Na カチオンがプロトンに比べ非常に強い相互

作用で水分子を吸着していることがわかる。このような吸着サイトであるカチオン種の影響は、等温線測定を行うことでも確認できる。しかしその場合、極めて低圧部の測定を要するために低圧に特化した高精度な圧力計が必要となり、圧力の測定精度といった装置上の問題に直面する。一方で等圧線測定では、汎用的な圧力計により 1.4 kPa と比較的高い圧力において、温度を変数として測定するだけで吸着サイトと吸着質分子との相互作用の違いを定性的に明らかにすることが可能である。また強い相互作用で吸着が生じる系では高温において吸着量の差が顕著となり、より有効的な方法である。吸着質分子と吸着媒との相互作用をより詳細にかつ定量的に議論するには、異なる温度 (3 つ以上の温度で測定を行うことが好ましい) で測定した等温線より、クラウジウス-クラペイロン式を用いて等量吸着熱を評価する方法、また、マイクロカロリメータを用いた微分吸着熱測定を行う方法がある。しかし、吸着等圧線は比較的簡易な装置で測定ができ、その結果から定性的な相互作用の違いや一定圧力下での温度と吸着量の関係を得ることが出来る点において、ガス分離などの工業プロセスに対して有用な測定手法の一つであると言える。

## 7. 吸着速度測定による活性炭への水の動的吸着メカニズムの解明<sup>11)</sup>

本節では、圧力フィードバック法を用いた吸着速度測定による活性炭中の疎水性ナノ空間内における水分子の特異なクラスター形成について述べる。

分子数個から数十個ほどの大きさを持つ細孔内に分子が吸着する場合、吸着現象の律速過程は細孔内への分子の拡散である。しかし、水分子の様に細孔内でクラスターを形成する場合、クラスターの拡散やその形成過程自体が律速となりえるため、動的な吸着挙動を解明する必要がある。本研究で用いた活性炭素繊維 (ACF) 細孔内では、水分子のクラスター形成が確認されており<sup>19), 20)</sup>、その形成過程は 1 nm の細孔径を境に異なることが報告さ



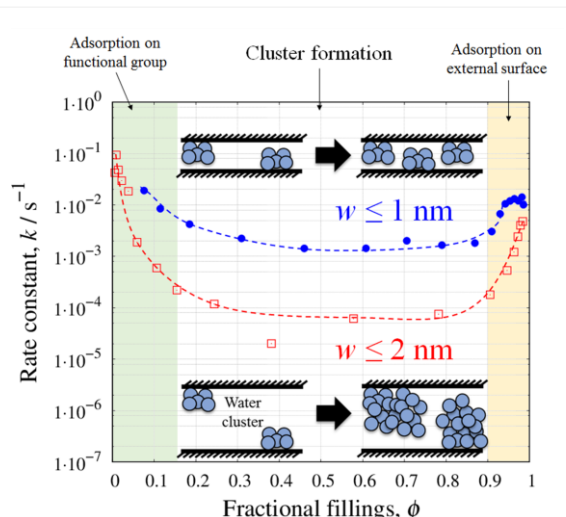
**Figure 6.** Water vapor adsorption rate on Activated carbon and its fitting results. a): Rate of adsorption and SE model as a function of time, b): Residual error.

れている<sup>21)</sup>。そのため、1 nm を境に大小 2 種類の細孔を持つ ACF において、充填率を変えながら吸着速度の時間変化を測定し、その結果より吸着速度定数の細孔充填率依存性について検討した。吸着速度定数は、緩和時間の分布を考慮した Stretched exponential (SE) model を時間微分した式(9)のモデル式<sup>11)</sup>、<sup>22)</sup>を用い、測定した吸着速度  $r_i^{ads}$  の時間変化に対してフィッティングすることで得た。

$$r_i^{ads} = M_e k^\beta \beta t^{\beta-1} \exp[-(kt_i)^\beta] \quad (9)$$

ここで  $M_e$ : 平衡吸着量,  $k$ : 速度定数,  $\beta$ : exponential factor を示す。フィッティング結果を Figure 6 に示す。測定した吸着速度の時間変化は、吸着で用いられる速度式で十分再現することができ、吸着速度測定の妥当性を示唆している。またキャリアガスを用いず水の吸着速度パラメータを決定する試みは、圧力フィードバック法を用いた本測定が初である。

細孔径  $w \leq 1$  nm もしくは、 $w \leq 2$  nm の ACF において、フィッティングにより得た吸着速度定数と細孔充填率の関係を Figure 7 に示す。吸着速度定数は、どちらの活性炭でも細孔充填率  $\phi = 0.15$  まで急激に減少し、細孔充填率  $0.15 < \phi < 0.9$  において最小値を示し、 $0.9 < \phi$  において増加した。また  $w \leq 2$  nm の ACF の吸着速度定数は、全細孔充填



**Figure 7.** Water adsorption rate constants on ACF. Blue circles denote rate constants on ACF( $w \leq 1$ nm), and open red squares denote rate constants on ACF( $w \leq 2$ nm).

率において  $w \leq 1$  nm の ACF に比べ、一桁以上小さくなることが明らかとなった。分子数個分の大きさを持つナノ細孔への吸着における律速過程は、細孔直径に拡散係数が比例する Knudsen 拡散(10)となる場合がほとんどである。

$$D_K = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (10)$$

ここで  $D_K$ : Knudsen 拡散係数,  $R$ : 気体定数,  $T$ : 温度,  $M$ : 吸着質の分子量,  $r$ : 細孔径を示す。この Knudsen 拡散係数は、細孔径が分子の平均自由行程に比べ 1/10 以下になる場合、拡散係数に対して支配的である。しかし ACF の場合、細孔径が大きな ACF ほど速度定数が小さく、この関係は成り立たず、異なる過程が律速であることがわかる。これに関して T.Iiyama らは  $w \leq 1$  nm の ACF では 12 分子程度のクラスタの数が増え細孔が充填されるのに対して、 $w \leq 2$  nm の ACF ではクラスタが成長しながら細孔を充填することを示している<sup>21)</sup>。これを踏まえると、クラスタの成長過程が律速となりえ、クラスタ形成を伴う吸着現象では、その動的な形成過程を十分に理解する必要がある。

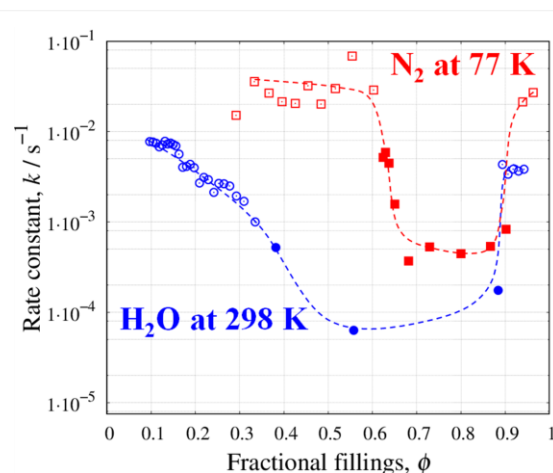


## 8. 極低温での吸着速度測定による規則性メソポーラスシリカへの動的吸着過程の解明<sup>12)</sup>

本節では、クライオスタットを用いた吸着速度測定の研究成果について述べる。

気体吸着法の中で最も一般的な測定は、液体窒素を冷媒に用いた窒素吸着である。しかし、近年の技術革新に伴い、低温液体の代わりにクライオスタットを用い吸着等温線を測定する技術が進歩した。液体窒素に代表される低温液体は、その沸点における測定試料の温度制御に使用される。しかし常圧で低温液体となる分子種が限られるため、温度を自在に可変することは困難であり、測定温度は限定される。さらに液体が蒸発してしまうので測定時間が制限されるといったデメリットがある。そのため近年では、低温液体を用いない He コンプレッサー式のクライオスタットを用いた手法が開発された。クライオスタットを用いた吸着実験では、試料温度の制御が可能である。しかしその反面、天秤のような比較的大きな機構を冷却することは困難であり、クライオスタットは容量法でのみ使用されることが多く、動的な吸着測定に用いられることは稀である。そこでこの研究では、圧力フィードバック法にクライオスタットを搭載した試料セルを用い低温度領域での吸着速度測定を行った。

この研究ではメソポーラスシリカ SBA-15 を用いて、無極性分子である窒素分子 (77 K) と極性分子の水分子 (298 K) の吸着速度を測定し速度定数を決定した。速度定数と細孔充填率の関係を Figure 8 に示す。窒素吸着速度定数は、細孔内表面への吸着に対応する細孔充填率  $0.3 < \phi < 0.6$  の範囲において  $10^{-2}/s$  のオーダーで一定の値を示し、毛管凝縮が起こる  $0.6 \leq \phi \leq 0.9$  において細孔表面吸着の  $1/80$  程度である  $4 \times 10^{-4}/s$  まで減少した。一方で水吸着の場合、細孔内表面吸着が起きる  $0.1 \leq \phi \leq 0.35$  では、 $\phi$  の増加に伴い速度定数が  $8 \times 10^{-3}/s$  から  $1 \times 10^{-3}/s$  まで約一桁単調に減少し、毛管凝縮が起きる  $\phi = 0.55$  で  $6 \times 10^{-5}/s$  と最小になった。この結果より、水吸着の測定温度は、窒素吸着の測定温度に比べて極めて高い温度であるにも関わらず、



**Figure 8.** Water and nitrogen adsorption rate constants on SBA-15. Blue circles denote adsorption rate constants of water at 298 K, and red squares denote adsorption rate constants of nitrogen at 77 K. Open symbols are corresponding to internal and external surface adsorption, and solid symbols are corresponding to capillary condensation.

水分子の吸着速度定数は窒素吸着の  $1/10$  程度であることが明らかとなった。仮定として律速過程が窒素分子や水分子の気体拡散であるとした場合、測定の圧力や温度における平均自由行程  $l$  と平均細孔径  $\bar{w}$  の割合が  $\bar{w}/l \leq 0.1$  の時は Knudsen 拡散が支配的で、 $10 \leq \bar{w}/l$  の時は分子拡散が支配的である。本測定条件において、窒素を用いた場合では  $0.08 \leq \bar{w}/l \leq 0.4$  であり、水の場合では  $3 \times 10^{-4} \leq \bar{w}/l \leq 2 \times 10^{-3}$  と Knudsen 拡散が支配的であると考えられる。しかし実際に窒素と水の Knudsen 拡散を計算すると、水の  $D_k^{\text{water}}$  は窒素の  $D_k^{\text{nitrogen}}$  の 2.45 倍となり測定結果と矛盾する。この結果は、律速過程がもはや気体拡散では説明できないことを示し、吸着相の形成過程を考慮した動的な吸着メカニズムが律速となりえることを示唆している。

## 8. まとめ

本稿では次世代型の吸着測定システムである圧力フィードバック法の開発とそれを用いた吸着量や吸着速度の測定法を実際の測定例

と合わせて概説した。圧力フィードバック法は、単成分ガスを用いた二種類の異なる流量制御システムを採用することで、等圧制御と同時に吸着量を測定することが出来る装置である。また装置の簡便さから、極めて小体積での圧力制御が可能であり、精密な圧力制御や吸着速度測定を行うことが可能である。

圧力フィードバック法を用いて可能となった吸着等圧線測定は、ゼオライトの交換性カチオンと水分子といった強い相互作用によって生じる吸着機構を研究するのに優れた測定である。また圧力一定での吸着量と温度の関係は、実用プロセスとして吸着を用いる場合に重量な知見となりえる。

吸着速度測定では、圧力フィードバック法を用いることで、今まで難しかった単成分ガスを用いた吸着速度定数の決定に成功した。本装置はその機構上、試料セルの形状が限定されないという利点がある。そのため、動的吸着測定では今まで使用されることが稀であったクライオスタットを用いた測定が可能であり、低温におけるガスの動的吸着メカニズムを解明することが可能である。さらにこの利点より、散乱法や分光法の *in-situ* 測定へ応用による、動的なマイクロ吸着挙動の解明が期待できる。

## 9. 謝辞

本稿で述べた研究成果の一部は、信州大学大学院理工学系研究科の修了生(浅倉啓介氏, 荻野智大氏), 静岡理工科大学物質生命科学科の山崎誠志教授, さらにマイクロラック・ベル株式会社代表取締役社長の仲井井和之氏による多大な協力により得られた。

## 参考文献

- 1) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. R. Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, 87, 1051.
- 2) R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, Mark J. Biggs, M. Salanne, J. Ségalini, P. Simon and K. Kaneko, *Nat. Mater.*, **2017**, 16, 1225.
- 3) T. Hiratsuka, H. Tanaka and Minoru T. Miyahara, *ACS Nano*, **2017**, 11, 269.
- 4) E. A. Muller, L. F. Rull, L. F. Vega and K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1189.
- 5) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, *Langmuir* **2001**, 17, 47.
- 6) T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa and M. Takata, *R. Soc. Open Sci.* **2015**, 2, 150006.
- 7) R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 159.
- 8) M. Yoshimoto, R. Futamura, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Uchida and T. Iiyama, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 923.
- 9) H. Ito, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki and S. Yamazaki, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 1279.
- 10) T. Iiyama, *Japan Patent*. 4572297, **2012-8-27**.
- 11) H. Ito, T. Iiyama and S. Ozeki, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 4118.
- 12) H. Ito, K. Asakura, T. Ogino, T. Iiyama, S. Ozeki and K. Nakai, *Chem. Lett.* **2015**, 44, 524.
- 13) T. Iiyama and H. Ito, *Japan patent* 008204 **2015-1-20**.
- 14) S. Sircar and J.R. Hufton, *Adsorption*. **2000**, 6, 137.
- 15) J. CRANK (1975) *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London.
- 16) W. M. Meier and D. H. Olson (1992) *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- 17) D. H. Olson, W. O. Haag and W. S. Borghard, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 3536, 435.
- 18) T. Sano, T. Kasuno, K. Takeda, S. Arazaki and Y. Kawakami, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 1771.
- 19) T. Iiyama, T. Suzuki and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 259, 37.
- 20) T. Iiyama, R. Aragaki, T. Urushibara and S.

- Ozeki, *Adsorpt. Sci. Technol.* **2006**, *24*, 815.
- 21) T. Iiyama, Y. Kobayashi, K. Kaneko and S. Ozeki, *Colloids Surf. A* **2004**, *241*, 207.
- 22) A. J. Fletcher, Y. Uygur and K. M. Thomas, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8349.