Adsorption News

次

Vol. 29, No. 1 (May 2015)

目

通巻 No.112

| ○巻頭言 |
|--|
| ○吸着学会学術賞受賞記念寄稿 |
| ○ホットトピックス |
| ○吸着基礎シリーズ······17 吸着等温線の解析法:Langmuir, BET 法 瓜田 幸幾 |
| ○会告 |
| ○関連学会のお知らせ |
| ○(再掲載) ホットトピックス |
| ○編集局お詫び |
| ○維持会員一覧 |

日本吸着学会 The Japan Society on Adsorption

券 頭 -Fi

「学会|問答



京都大学工学研究科 宮 原

- 「宮原さん、日本吸着学会が明日に無くなるとしたら、 あなたはどうしますか?」
- 「え^{*}? んな、あほな。。。。でも、ん~、会長の責務 が無くなるんで、ちょびっと、ほっとするかも・・・・ ^ ;;)。でも、それをはるかに上回って、『悲しい』 です(ToT)
- 「何が悲しいんですか?」
- 「う~~ん。。。『いろいろあれこれ』です」
- 「ふ~ん。じゃ、会員の方々は、どうお感じになりま すかね?」
- 「・・・・そ、それは、、、なんとも、、、はかりかねますう」 「いいかげんですね。じゃ、まずは、あなたの言う『い ろいろあれこれ』を、ほっくり返してみましょうか」

縁起でもないですが、また不遜ながら、敢えて自問自 答した次第です。でも、これを考えることが、学会の 明日の姿につながるのではないでしょうか。以下、春 夢にてたいへん失礼ながら、どうかよろしくお付き合 い下さい。

「あの~、まずはですね、研究対象を共有するいろん な人たちとの、いいサイズでの交流の場として機能 してると思うんですよ。大きな学会には無いような 親密な距離感でしょうかね。もしこういう『うれし い』場が無くなると・・・・」

「あのね、あなた、話が長い。以下にリストしなさい」

- ・研究発表会開催、会誌刊行、FOA 日本代表部という存在
- ・維持会員企業と研究機関との交流の場としての存在
- ・夏の学校:若手交流、吸着シンポジウム:技術交流
- ・学生支援:大学院生研究奨励賞、国際交流スカラー シップ
- 「分かりました。でも、そういう『うれしさ』はあな たが感じてるだけなのでは? この点、会長として、 いかがですか?」
- 「あ、、、いや、その展開は、ちょびっとは考えてい て・・・・例えば、化学工学系や実用技術系の研究発表 が少ないとよく指摘されているんで、その対応策を、 あれこれ、その、、、」
- 「あ~、また話が長い。以下にリストと要点を示しな さい」
- ・産学官交流の増進:大学等研究者個々人への、産(会)

員外)からの技術相談自体は多い。しかも基礎的事 項に関連するケースも多。これを差配できるような マッチング機能を学会で持てないか。ひいては、新 規企業会員の引き込み。(望むらくはコンソーシア ム的展開)

稔

- ・学会母体のプロジェクト提案:悲しいかな、予算のないところに研究はなかなか進展せぬゆえ、例えばNEDO関連への、実用的技術プロジェクト提案チームの発足。学会の人材を生かし、産(会員)+学(理+工)連携での特質が出せるのでは。ひいては、これをテコに新規な学の人材を呼び込む。
- ・若手インターンシップ:学生でなく若手教員レベル での、守秘義務契約を結んでの実務体験(これを学 会がコーディネート)。個別的技術相談の多くは基 礎的な学術が関連する一方、若手教員が、その素養 はあっても習熟していない。インターン的な協働で 技術開発・解決につなげられればと。「プロセス」 に限らず、基礎現象・分光的解析・特性評価なども 重要。さらには「共同研究」へ発展すれば win-win ともなり得る。

「へぇ、、、ふう~ん。。。大きく出ましたね。。。。それで は、二年後までの実現を期待してますよ」 「へぇぇぇ?? い、いやいやいやいや、こ、こ、こ れはあくまで可能性のご提案でして、ど、ど、どれ か一つでも実現できればと考えてるところでして、 『公約』なんぞではなく・・・・」 「あ~~~、ま~た、話が長い。。。」

宮原 稔

京都大学工学研究科化学工学専攻 教授 略歴 1985年3月 京都大学大学院工学研究科修士 課程化学工学専攻修了(在学中 84/8-85/7文部省派遣留学 生:米国 Wisconsin 大学化学工 学専攻) 1985年4月 住友化学工業 1987年1月 京都大学工学部助手(95/8-96/7文部省在外研究員:米国 Cornell 大学化学工学専攻) 1997年12月 京都大学工学研究科助教授 2004年10月 京都大学工学研究科教授 現在 に至る 2013年5月 国際吸着学会会長(3年任期)



メソ細孔性炭素の創製と構造制御

Synthesis and Structure Control of Mesoporous Carbons

京都大学工学研究科化学工学専攻 Department of Chemical Engineering, Kyoto University 田門肇

Hajime Tamon

1. はじめに

筆者は、1970年代の後半に多孔性固体内での表面 拡散機構のモデル化¹⁻⁵⁾や活性炭における溶剤と水蒸 気の2成分吸着平衡の推算⁶⁾に関する研究に従事して いた。その後、吸着現象を分子論的に検討して本質に 迫りたいと思い、半経験的分子軌道法および非経験的 分子軌道法を吸着研究に導入した⁷⁻¹⁰⁾。一方、使用済 み活性炭の溶剤再生に関する研究¹¹⁻¹³⁾も行い、1992年 に日本吸着学会奨励賞を受賞した。また、相転移を利 用した微細構造制御や多孔性吸着材の開発に注力して 研究を進めてきた。この研究の一部が今回の学術賞受 賞対象研究「メソ細孔性炭素の創製と構造制御」であっ た。



吸着材は、細孔特性や表面特性などに応じて様々な 分野に使用されてきた。図1は細孔特性、表面特性、 電気伝導性、細孔構造の制御性に着目して代表的な吸 着材の特性を示したものである。筆者らは、吸着材、 触媒担体、電極材料などへの利用の観点から、メソ細 孔性、疎水性、電気伝導性を具備し、細孔特性を自由 に制御できる多孔性材料に興味をもち、本受賞の対象 となったメソ細孔性炭素に関する研究を行ってきた。 具体的には、ゾル - ゲル重合によるメソ細孔性炭素の 合成および固体廃棄物からのメソ細孔性活性炭の作製 に関して一連の研究を実施してきた。研究成果の概要 を以下に示す。

2. ゾル-ゲル法によるカーボンゲルの作製¹⁴⁻¹⁸⁾

2.1 ゾル・ゲル法による有機ゲルの合成

レゾルシノール(1,3-ヒドロキシベンゼン) (R)、ホルムアルデヒド(F)、希釈剤として蒸留水 (W)、塩基触媒として炭酸ナトリウム(C)を用い れば、レゾルシノールとホルムアルデヒドの重縮合に より、図2に示す経路でレゾルシノール-ホルムアル デヒド(RF)湿潤ゲル(ハイドロゲル)を合成でき る。約2nmのクラスターが最初に形成され、時間の 経過とともに凝集によって3-6nmの微粒子に成長 する。この微粒子はフラクタル状粗表面をもつ。ゲル 化によって4-7nmの微粒子からなるRF湿潤ゲル が得られる。さらにエージングによって粒子表面が滑 らかになる¹⁹⁾。



図 2 ゾル - ゲル法による RF 湿潤ゲルの合成

ゾル - ゲル法で合成した湿潤ゲルを乾燥すれば、通 常微細細孔内に気液界面が形成され、毛管吸引力に よってゲルが収縮する。さらにゲルの各部分で毛管応 力の差が生じ、場合によってはクラックが発生する。 そこで、ゲル構造を破壊しないように乾燥を行う必要 がある。ゲルを熱風乾燥する場合、気液界面が形成さ れ、毛管吸引力によって収縮する。特にゲルのような 脆弱な材料の構造変化は著しい。一方、液相、超臨界 相、気相を経由する乾燥(超臨界乾燥とよばれている) では気液界面が形成されずに収縮や歪の少ないエアロ ゲルとよばれる多孔体を得ることができる。また、液 相、固相、気相を経由する乾燥(凍結乾燥とよばれて いる)でも気液界面が形成されない。凍結乾燥によっ て作製した乾燥ゲルはクライオゲルとよばれる。水は 凍結の際の密度変化大きいのでゲル構造を破壊する恐 れがある。そこで、湿潤ゲル中の水をt‐ブタノール のように凝固点が高く、凍結の際の密度変化が小さい 溶媒に置換して凍結乾燥すれば、細孔特性がエアロゲ ルと遜色のないクライオゲルが作製できる¹⁶⁻¹⁸。



図3 R/C=200 mol/mol、R/W=0.375 mol/cm³の条 件下で作製された RF ゲル断面の SEM 写真¹⁸



図4 R/C=200 mol/mol、R/W=0.375 mol/cm³の条件 下で作製されたカーボンゲル断面の SEM 写真¹⁸⁾

2.2 カーボンゲルの作製

有機エアロゲルやクライオゲルを、高温(1000℃ 程度)の不活性雰囲気で炭素化すれば、カーボンエア ロゲル¹⁴⁾やカーボンクライオゲル¹⁶⁾が得られる。ここ では、カーボンゲルの細孔特性に及ぼす乾燥法の影響 を検討する。レゾルシノールとホルムアルデヒドを希 薄塩基性水溶液中で反応させ、レゾルシノール - ホル ムアルデヒド(RF)湿潤ゲルを合成した。ここで、 触媒として炭酸ナトリウムを、希釈剤として水を用い た。超臨界乾燥では、湿潤ゲル中の水をアセトンで置 換し、超臨界 CO₂を用いて細孔内溶媒を抽出した。 また、湿潤ゲル中の水をt-ブタノールで置換した後 に-10℃で24時間凍結乾燥を行った。さらに熱風乾 燥は 50℃ のオーブン内で 48 時間、マイクロ波乾燥は マイクロ波出力 200 Wで 10 分間行った。以上の乾燥 法によって得られた RF 乾燥ゲルを不活性雰囲気中 1000℃で4時間炭素化処理を行い、カーボンゲルを 作製した。ここでは、超臨界乾燥、凍結乾燥、熱風乾 燥、マイクロ波乾燥によって作製された有機ゲルを、 それぞれエアロゲル、クライオゲル、キセロゲル、MW ゲルとよぶ¹⁸⁾。

図3と図4に RF ゲルおよびカーボンゲルの断面の SEM 写真を示す。RF ゲルは直径 100 nm 程度の球形 微粒子から形成されていることが確認でき、微粒子間 に形成されるメソ空隙のサイズがメソ細孔の大きさを 決める。カーボンエアロゲルやカーボンクライオゲル は炭素化によって微粒子径が数分の一に収縮している が、炭素化後もメソ細孔を保持していることが分かる。



図5 カーボンクライオゲルの細孔分布のピーク半 径とメソ細孔容積に及ぼす触媒濃度の影響

一方、カーボン MW ゲルでは粒子間の融着が進行しているが、多孔性は確保されている。それに対して、 カーボンキセロゲルでは融着によってメソ細孔が潰れ ている。したがって、メソ細孔性炭素を作製するため の湿潤ゲルの乾燥法として超臨界乾燥、凍結乾燥に加 えて、マイクロ波乾燥も有効であることが分かる¹⁸⁾。

3. カーボンゲルのナノ細孔構造制御^{20,21)}

筆者らは、動的光散乱を用いてゲル化過程での粒子 成長が触媒濃度に依存することを明らかにし、構造形 成モデルを提案している^{21,22)}。このモデルはゲル構造 が触媒濃度に依存することを示唆する。また、図3と 4から分かるように、エアロゲル及びクライオゲルは ナノサイズの球形粒子が架橋して形成される細孔構造 を有し、粒子間の間隙がメソ細孔を形成している様子 が確認されている。以上の結果より、炭素化によって メソ粒子とメソ細孔がともに若干収縮するものの、 カーボンエアロゲルとカーボンクライオゲルの細孔径 分布は前駆体である RF エアロゲルと RF クライオゲ ルの細孔径分布の傾向を良く引き継いでいると判断で きる。図5に示すように、カーボンクライオゲルの細 孔分布のピーク半径 r_{peak} とメソ細孔容積 V_{mes} は触媒 濃度 C/W とともに変化する。この結果はカーボンク ライオゲルのメソ細孔特性をゾルーゲル重合で使用す る触媒の濃度によって制御できることを示唆する。

4. カーボンクライオゲルのバルク形状制御²³⁻²⁶⁾

図6は種々のモルフォロジーのカーボンクライオゲ ルを示す²⁷⁾。図6の(a)と(b)は成形性に優れたゾル-ゲ ル法の特徴を利用して、鋳型を用いて作製したモノリ ス状のカーボンクライオゲルである。(b)のタブレット 状のカーボンクライオゲルは電気二重層キャパシタ用 電極としてバインダを使用せずに作製した材料である。 レゾルシノールとホルムアルデヒドに触媒として炭酸 ナトリウム、希釈剤として蒸留水を加え、タブレット 状の鋳型の中でゲル化させることによってタブレット 状の RF 湿潤ゲルを作製した。得られた RF 湿潤ゲル 中に含まれる水分をt-ブタノールで溶媒置換後、凍 結乾燥(-10℃で3日間)を行い、不活性雰囲気中で 炭素化処理することによりタブレット状カーボンクラ イオゲルを作製した。乾燥と炭素化に伴い、タブレッ ト状ゲルは収縮するものの、等方的収縮であるため、 形状が保持できることが確認されている。

著者らは、逆相乳化重合を用いて合成した RF 湿潤

ゲル微粒子を、凍結乾燥、さらに炭素化することでカー ボンクライオゲル微粒子が作製できることを報告して いる^{23,24)}。図6(c)は1300℃で炭素化処理して作製され たカーボンクライオゲル微粒子のSEM写真である。 微粒子の大きさは10~40 µmであり、炭素化処理後 も微粒子は球形を維持している。また微粒子表面には マクロ細孔や大きなメソ細孔は存在しないが、微粒子 内部は50 nm 程度のサイズのカーボン粒子によって 構成され、この粒子間隙がメソ細孔を形成している。 また、乳化重合の温度や炭素化温度を変えることで カーボンクライオゲル微粒子の表面層の細孔径が制御 可能であり、得られた微粒子は分子ふるい作用をもつ ことが提示されている²³。

レゾルシノールとホルムアルデヒドからゾル-ゲル 重合によって合成した湿潤ゲルに一方向凍結を適用し、 凍結乾燥によってマイクロハニカム状有機ゲルが合成 できる。さらに有機ゲルを不活性雰囲気で炭素化すれ ば、マイクロハニカム状カーボンクライオゲル(CMH) を作製できる^{25,26)}。図6(d)に示す CMH はハニカム構 造とハニカム壁内部のナノ構造を有する特異な階層構 造を示し、それぞれの構造を独立に制御できる。また、 ハニカムの軸方向にチャンネルが貫通しており、高効 率分離材や触媒担体としての利用が期待される。

CMH の CO₂ 賦活の進行に伴いハニカム壁が薄くな るが、burn off 65%(賦活収率 35%)でも CMH 全体 の形状とハニカム構造はともに維持される。賦活の進 行に伴ってミクロ細孔あるいはメソ細孔が顕著に発達 し、賦活による細孔発達は CMH 前駆体の有機ゲルの 合成条件に依存することもわかっている。ゲル合成条 件と賦活を組み合わせることによって、ミクロ細孔の



(a) シリンダー状





(c) 微粒子状
 (d) ハニカム状
 図6 カーボンクライオゲルのモルフォロジー²⁷⁾

みが発達した CMH (BET 表面積: 2110 m²/g、ミク ロ細孔容積: 0.87 cm³/g、メソ細孔容積: 0.06 cm³/g) あるいはミクロ細孔とメソ細孔がともに発達した CMH (BET 表面積: 1950 m²/g、ミクロ細孔容積: 0.57 cm³/g、メソ細孔容積: 1.13 cm³/g) を作製する ことができる^{27,28)}。

5. カーボンクライオゲルの応用

5.1 電気二重層キャパシタ電極27)

電気二重層キャパシタ(EDLC)の電極材料として は、一般的に活性炭などの粉末状多孔質カーボンが用 いられており、4フッ化エチレン樹脂(PTFE 樹脂) などのバインダと混錬後、圧延して電極が作製されて いる。成形性に優れたゾル - ゲル法の特徴を利用すれ ば、図6(b)に示すようにバインダを使用せずに直接電 極を作製することができる。

カーボンクライオゲルの構造を原料/触媒比、炭素 化条件、カーボンクライオゲルの賦活、乾燥法(超臨 界乾燥、凍結乾燥)、乾燥条件によって精密に制御す れば、単位質量当たりの EDLC 容量を向上できる。 しかし、見かけ密度が小さくなり、体積当たりの容量 の向上が期待できない。カーボンクライオゲル前駆体 である有機ゲルの内部のマクロ細孔や大きいメソ細孔 中でゲルを合成し、炭素化によって材料の高密度化を 実現し、単位体積あたりの容量の向上を図った。三極 式セル(電解液4M KOH、参照電極 Ag/AgCl)を 用い、定電流充放電測定(0.1~5A/g)を行った結 果、バインダーフリーで高い見かけ密度と180F/cm³ に及ぶ高容量を有するタブレット状カーボンクライオ ゲル電極を作製することに成功した。また、1万回の 充放電を繰り返しても作製電極の容量低下は2%以 下であることがわかった。

5.2 リチウムイオン電池用負極材料29)

ケイ素粉末を分散させたレゾルシノール - ホルムア ルデヒド溶液を逆相乳化重合することにより、ケイ素 含有カーボンクライオゲル微粒子を作製できる。この 微粒子をリチウムイオン電池用負極材料として利用す れば、カーボンクライオゲルによる包含効果によって ケイ素の可逆容量が増大し、充放電サイクル特性も向 上する²⁹⁾。

5.3 触媒担体としての応用³⁰⁾

筆者らは、ケギン型のヘテロポリ酸をレゾルシノー

ルとホルムアルデヒドから合成したカーボンクライオ ゲルのネットワーク構造に固定化して、メタノールと t-ブタノールからメチル t-ブチルエーテル (MTBE) を合成する触媒として利用した³⁰⁾。具体的には、合成 した湿潤ゲルに 12-タングストリン酸 (以下 PW 12) を液相担持し、300~500℃ で炭素化して PW 12 固定 化カーボンクライオゲルを作製した。この PW 12 固 定化カーボンクライオゲルは PW 12 を溶液中溶解さ せた均一系触媒よりは活性が低いものの実用的なレベ ルの活性を示すと報告している³⁰⁾。

6. 廃棄物からのメソ細孔性活性炭の作製

6.1 活性炭の新規製造法^{31,32)}

廃棄物を炭化、水蒸気賦活すれば活性炭を作製する ことができるが、活性炭の細孔構造はあまり発達しな いのが普通である。廃棄物が灰分を多く含有している 場合、金属の触媒作用によって賦活時にガス化が急速 に進行して均一な細孔の形成が阻害されると考えられ ている。そこで、炭化物の酸処理によって灰分量を減 らして水蒸気賦活を行うことが必要である。一方、著 者らは固体廃棄物からでもメソ細孔性活性炭を製造で きる方法を提案している³¹⁾。この方法では、通常の炭 化、水蒸気賦活によって活性炭を製造する工程に以下 の操作を加えている。

原料に安価な金属塩を混合

②炭化後酸処理によって添加金属塩除去

③洗浄および乾燥

廃棄物に積極的に安価な金属塩を添加、炭化、酸処 理による金属塩の除去、水蒸気賦活という手順でメソ 細孔性活性炭を製造できることになる。なお、ごみ固 形燃料(RDF)や廃タイヤなどのように廃棄物中に 灰分として金属塩が含有されている場合、金属塩の混 合操作は不要である。しかし、通常の水蒸気賦活法に



図7 活性炭原料としての固体廃棄物:(A)ごみ固形燃料、 (B)ペットペレット、(C)コーヒー抽出残渣、(D)乳酸 発酵残渣、(E)廃タイヤ、(F)廃ペットボトル

表1 固体廃棄物から作製した活性炭の細孔特性

| 活性炭 | 原料 | 前処理 | BET 表面積 [m²/g] | ミクロ細孔容積 [cm³/g] | メソ細孔容積 [cm³/g] |
|-----------|----------|-----|----------------|-----------------|----------------|
| AC-PET | 廃ペットボトル | А | 1200 | 0.40 | 0.95 |
| AC-Tire | 廃タイヤ | В | 1000 | 0.48 | 0.79 |
| AC-RDF | ごみ固形燃料 | В | 520 | 0.17 | 0.27 |
| AC-Coffee | コーヒー抽出残渣 | С | 1020 | 0.56 | 0.48 |
| AC-LFG | 乳酸発酵残渣 | В | 700 | 0.28 | 0.39 |
| AC-Com | (市販活性炭) | _ | 910 | 0. 39 | 0. 24 |

A: 固体廃棄物に Ca(NO₃)₂·4H₂O を混合し、炭化後1.0N HCl で処理し、水蒸気賦活 B: 炭化後1.0N HCl で処理し、水蒸気 賦活 C: 固体廃棄物に Ca(OH)₂ を混合し、炭化後0.66 N HNO₃ で処理し、水蒸気賦活

このような操作を追加すれば、活性炭の製造コストが 高くなることは否めない。それに見合う特異な性質を 活性炭に付与する必要があることは言うまでもない。

6.2 各種固体廃棄物からの活性炭製造32-41)

活性炭の原料として使用した固体廃棄物を図7に示 す。さらに、廃ペットボトル、廃タイヤ、ごみ固形燃 料、コーヒー抽出残渣、乳酸発酵残渣、から作製した 活性炭の細孔特性を表1に示す。また、水処理用の市 販活性炭の細孔特性も同表に示す。表1には、水蒸気 賦活前処理に関する情報も掲載されている。廃ペット ボトル、廃タイヤおよびコーヒー抽出残渣からは市販 活性炭と同等あるいはそれ以上のBET表面積とミク ロ細孔容積をもち、格段にメソ細孔容積が大きい活性 炭の作製が可能であることがわかる。またごみ固形燃 料や乳酸発酵残渣からは、BET表面積やミクロ細孔 容積は小さいものの、市販活性炭と同等あるいはそれ 以上のメソ細孔容積をもつ活性炭が作製できる。

上述の細孔特性から、作製活性炭は分子サイズの大 きな物質の吸着に適していると考えられる。しかし、 廃棄物から作製した活性炭を水処理に適用するにはそ の表面が十分に疎水的である必要がある。そこで、活 性炭における水蒸気の吸着平衡を実測して、疎水性を 評価した。その結果、ごみ固形燃料、廃ペットボトル、 廃タイヤから作製した活性炭における水蒸気吸着量は 市販活性炭とほぼ同等であり、表面の疎水性に大きな 差異はないと考えられる。しかし、乳酸発酵残渣から の活性炭は市販活性炭と比較して表面がかなり親水的 である。この親水性は活性炭を水溶液における吸着へ 応用する場合に有機物の吸着量低下をもたらす原因と なることが懸念される。

6.3 作製活性炭の液相吸着特性

本提案法を用いて固体廃棄物から作製した活性炭は

メソ細孔を多くもつ。したがって、分子サイズの大き な物質の吸着に有効であると考えられる。そこで、吸 着試験に通常使用されるフェノール (C_6H_5OH) と分 子サイズの大きな染料の一種である Black 5 ($C^{26}H^{21}N^{5}$ $O^{19}Na^4S^6$)の吸着特性を検討した³⁷⁾。

ごみ固形燃料(RDF)、乳酸発酵残渣、廃ペットボ トル、廃タイヤから作製した活性炭と水処理用市販活 性炭におけるフェノールの水溶液からの吸着平衡を図 8に示す³⁷⁾。すべての作製活性炭は市販活性炭と同等 あるいはそれ以上の吸着量を示すのとがこの図からわ かる。図9は作製活性炭における Black 5 の吸着等温 線を示す³⁷⁾。都市ごみ固形燃料と乳酸発酵残渣から作



図8 作製活性炭におけるフェノール吸着平衡37)



図9 作製活性炭における Black 5 吸着平衡37)

製した活性炭は市販活性炭と同程度の Black 5 吸着量 を示すが、廃ペットボトルと廃タイヤから作製した活 性炭においては市販活性炭と比較して数倍もの Black 5 吸着量が得られている。これは表1に示されている ように作製活性炭が市販品と比較してメソ細孔が顕著 に発達しているためである。これらの活性炭は Black 5 のように分子サイズの大きな物質の吸着に適した吸 着材であると言える。乳酸発酵残渣からの活性炭も市 販活性炭以上のメソ細孔をもつが、Black 5 の吸着量 が市販活性炭と同程度であるのは表面の親水的性質が 強いためである。したがって、廃棄物からでも市販品 にない特徴をもつ活性炭を製造できる可能性があると 言えよう。

7. おわりに

メソ細孔性炭素は、活性炭に代表されるミクロ細孔 性炭素と比較して細孔内での物質移動が速いため、吸 着材、触媒担体、電極材料等としての利用が期待され ている。筆者らは、ゾル - ゲル重合によるメソ細孔性 炭素の合成および固体廃棄物からのメソ細孔性活性炭 の作製に関して一連の研究を実施してきた。

ゾル - ゲル法によるメソ細孔性炭素の合成に係る研 究は、山本拓司氏(兵庫県立大学)、長谷川貴洋氏(大 阪市立工業研究所)、西原洋知氏(東北大学)の学位 論文研究として実施されたものである。また、固体廃 棄物からのメソ細孔性活性炭の作製に関する研究は、 中川究也氏(京都大学)の学位論文研究として実施し たものである。本研究に対する各氏の貢献に深く謝意 を表する。また、修士論文研究、卒業論文研究として 本研究に携わった方々に感謝したい。さらに、当時の 研究室のスタッフであった向井紳氏(北海道大学)、 現スタッフの佐野紀彰氏(京都大学)、鈴木哲夫氏(京 都大学)にこの場をお借りして御礼申し上げたい。

[参考文献]

- M. Okazaki, H. Tamon and R. Toei, *AIChE J.*, 27, 262 (1981).
- H. Tamon, M. Okazaki, and R. Toei, *AIChE J.*, 27, 271 (1981).
- 3) M. Okazaki, H. Tamon, T. Hyodo and R. Toei, AIChE J., 27, 1035 (1981).
- 4) H. Tamon, S. Kyotani, H. Wada, M. Okazaki and R. Toei, J. Chem. Eng. Japan, 14, 136 (1981).
- 5) H. Tamon, M. Okazaki, and R. Toei, AIChE J., 31,

1226 (1985).

- M. Okazaki, H. Tamon and R. Toei, J. Chem. Eng. Japan, 11, 209 (1978).
- 7) H. Tamon, K. Aburai, M. Abe and M. Okazaki, J. Chem. Eng. Japan, 28, 823 (1995).
- 8) T. Suzuki, M. Hirano, H. Tamon and M. Okazaki, J. Phys. Chem., 99, 15968 (1995).
- 9) H. Tamon, M. Hirano, T. Hayakawa, T. Suzuki and M. Okazaki, J. Chem. Eng. Japan, 29, 359 (1996).
- H. Tamon and M. Okazaki, J. Colloid and Interface Sci., 179, 181 (1996).
- H. Tamon, T. Saito, M. Kishimura, M. Okazaki and R. Toei, *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 426 (1990).
- H. Tamon, M. Atsushi and M. Okazaki, J. Colloid and Interface Sci., 177, 384 (1996).
- H. Tamon and M. Okazaki, J. Colloid and Interface Sci., 196, 120 (1997).
- 14) H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami and M. Okazaki, *Carbon*, **35**, 791 (1997).
- 15) H. Tamon and H. Ishizaka, Carbon, 36, 1397 (1998).
- H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto and T. Suzuki, *Carbon*, 37, 2049 (1999).
- T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki and H. Tamon, *Carbon*, **39**, 2374-2376 (2001).
- T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki and H. Tamon, *Drying Technol.*, 19, 1319 (2001).
- H. Tamon and H. Ishizaka, J. Colloid Interface Sci., 206, 577 (1998).
- H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto and T. Suzuki, *Carbon*, 37, 2049 (1999).
- 21) T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki and H. Tamon, J. Non-Crystalline Solids, 288, 46 (2001).
- 22) T. Yamamoto, T. Yoshida, T. Suzuki, S. R. Mukai and H. Tamon, J. Colloid Interface Sci., 245, 391 (2002).
- 23) T. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Suzuki, S. R. Mukai and H. Tamon, *Carbon*, 40, 1345 (2002).
- N. Tonanon, W. Intarapanya, W. Tanthapanichakoon, H. Nishihara, S. R. Mukai and H. Tamon, *J. Porous Mater.*, 15, 265 (2008).
- 25) H. Nishihara, S. R. Mukai and H. Tamon, *Carbon*, 42, 899 (2004).
- 26) S. R. Mukai, H. Nishihara, T. Yoshida, K. Taniguchi and H. Tamon, *Carbon*, 43, 1563 (2005).

- H. Tamon, Proceedings of 6th Regional Conference on Chemical Engineering, Manila, Philippines (2013).
- 28) H. Tamon H., M. Sakamoto, T. Suzuki and N. Sano, *CD-ROM Proceedings of 17th International Drying Symposium* (ISBN 978-3-86912-037-5), Magdeburg, Germany (2010).
- 29) T. Hasegawa, S. R. Mukai, Y. Shirato and H. Tamon, *Carbon*, 42, 2573 (2004).
- 30) S. R. Mukai, T. Sugiyama and H. Tamon, *Appl. Catal. A*, 256, 99 (2003).
- H. Tamon, K. Nakagawa, T. Suzuki and S. Nagano, *Carbon*, 37, 1643 (1999).
- 32) K. Nakagawa, S. R. Mukai, T. Suzuki and H. Tamon, *Carbon*, 41, 823 (2003).
- 33) S. Nagano, H. Tamon, T. Azumi, K. Nakagawa and T. Suzuki, *Carbon*, **38**, 915 (2000).
- 34)中川究也,福家彰宏,鈴木哲夫,田門肇,永野 智史,日本食品工学会誌,2,141 (2001).
- 35) K. Nakagawa, H. Tamon, T. Suzuki and S. Nagano, *J. Porous Mater.*, 9, 25 (2002).
- 36) P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S. R. Mukai and H. Tamon, *Carbon*, 41, 157 (2003).
- 37) K. Nakagawa, A. Namba, S. R. Mukai, H. Tamon, P. Ariyadejwanich and W. Tanthapanichakoon, *Water Res.*, 38, 1791 (2004).
- 38) K. Nakagawa, T. Sugiyama, S. R. Mukai, H. Tamon, Y. Shira and W. Tanthapanichakoon, *J. Chem. Eng. Japan.*, 37, 889 (2004).
- W. Tanthapanichakoon, P. Ariyadejwanich, P. Japthong, K. Nakagawa, S. R. Mukai and H. Tamon, *Water Res.*, **39**, 1347 (2005).
- 40) K. Nakagawa, S. R. Mukai, K. Tamura and H. Tamon, *Trans. IChemE, Part A, Chem. Eng. Res.* Des., 85, 1331 (2007).
- 41) K. Nakagawa, K. Tamura, S. R. Mukai, T. Suzuki and H. Tamon, *J. Chem. Eng. Japan*, **40**, 410 (2007).



田門 肇 京都大学 工学研究科化学工学専攻

- 1974年 京都大学工学部化学工学科卒業
- 1976年 京都大学工学研究科修士課程修了
- 1977年 同博士課程中退
- 1977年 京都大学工学部助手
- 1986年 同助教授
- 1998年 京都大学工学研究科教授(化学工学専攻) 現在に至る
- 主な学会活動:化学工学会副会長
 - 日本吸着学会会長
 - 分離技術会副会長など
- 専門: 分離工学、吸着工学、乾燥工学

φ ホットトピックス Ъ

金属有機構造体を用いた 気体分離膜の開発

Development of Gas Separation Membranes Using Metal-Organic Frameworks

産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門 Research Institute for Chemical Process Technology, AIST

> 原 伸 生 Nobuo Hara

1. はじめに

金属有機構造体(MOF: metal-organic framework) は多核金属原子と有機配位子の配位結合によって形成 される多孔性物質であり、新規な分離膜材料として期 待される¹⁾。MOFの特徴は、高規則性の細孔構造と 高い比表面積を持つこと、さらに従来の多孔材料と比 較して空孔率が高いことである。MOFには金属種と 有機配位子の組み合わせにより多くの種類が存在し、 その多くは0.3-2nm 程度の細孔サイズを有する。 また、マイクロ孔において特定の気体分子に対する高 い吸着性を示す MOF 種も多い。このため、MOF を 分離膜材料として用いた金属有機構造体膜(MOF 膜)は、分子径の違いに基づいて気体を分離する分子 ふるい効果と、特定の気体分子に対する高い吸着効果 によって、高い気体選択透過性を示すことが期待され る²⁻⁵⁾。

MOFに関する研究は過去10年余で急激に発展し、 年間3000報以上の論文が発表されている。一方、MOF 膜に関する研究はまだ発展途上であり、各種のMOF について膜化方法と分離特性の基礎的な研究が行われ ている。ここでは、MOF 膜の各種作製法と、近年特 に注目されているプロピレン/プロパン分離への適用 について紹介する。

2. 金属有機構造体の細孔構造

分離膜材料においては耐久性や作製の容易さ等が要 求されるため、これを満たして実際に分離膜として報 告された MOF の種類は限定されている(図1)^{35:6}。 亜鉛と各種イミダゾール置換体から形成される金属有 機構造体は特に、ゼオライト型イミダゾレート構造体 (ZIF: Zeolitic imidazolate framework) と呼ばれ、比 較的小さい細孔径を有するものが多い。ZIF - 7 と ZIF - 22 が、細孔径約0.29 nm 程度である。細孔径 0.3 - 0.4 nm においては、MMOF、SIM - 1、ZIF -8、ZIF - 90、ZIF 95、ZIF 78等がある。これらの MOF 種は細孔径が各種の気体分子径と同程度であることか ら、気体分離膜用途として特に注目されている。細孔 径0.4 - 0.5 nm においては、ZIF - 71、ZIF - 69、MIL - 96等が挙げられ、これらは比較的分子径の大きな C 4 以上の炭化水素の分子径と同程度である。細孔径 0.5 - 0.6 nm においては、MIL - 100 が挙げられる。

これより大きな細孔径を持つ MOF としては、ZIF -69、MIL-53、HKUST-1 (Cu-BTC)、MOF-5 (IRMOF-1)、MIL-47等が挙げられる。以上 に挙げた MOF 種に関しては膜作製が報告されている が、気体の分離性能について必ずしも有効な分離性能 が報告されているわけではない。気体分離膜において 分離性能を得るためには、分離対象である気体の分子 径に対して適切な細孔径の MOF 種を選択することに 加えて、分離層における微小な欠陥を除去することが 不可欠である。次に、これまで報告された MOF 膜の 作製方法について紹介する。

3. 金属有機構造体膜の作製方法

MOF は粉末状の結晶の形態で得られることが多く、



金属有機構造体の細孔径

図1 各種金属有機構造体の細孔径

MOF 単独で自立膜を作製することは困難である。こ のため、高分子材料と複合化した混合マトリクス膜 (MMM: Mixed Matrix Membrane)や、多孔質支持 体と複合化する各種の方法が提案されている(図2)。

混合マトリクス膜の作製においては、高分子材料と してポリスルホン、ポリビニルアセテート、ポリエー テルイミド、ポリイミド、ポリジメチルシロキサン、 ポリメチルフェニルシロキサン等が用いられる。これ らの高分子材料に対して、MOFを重量分率で10-30%程度導入する報告例が多く、作製条件によって は最大60%程度まで導入する例もある。混合マトリッ クス膜は、高分子材料と MOF の複合化による製膜方 法であることから、従来の高分子膜の製膜技術を活用 することにより、大面積化が比較的容易であるという 利点がある。その一方で、MOF 粒子と高分子マトリッ クスの接合部の不良、高分子マトリックスの相分離、 高分子マトリックスによる MOF 粒子の細孔の閉塞等 が、気体の選択透過性向上に向けた課題として指摘さ れる。また、混合マトリックス膜に導入する MOF の 重量分率は最大でも60%程度であることから、得ら れる気体選択透過性は高分子マトリックスと MOF の 双方の性質に由来する。このため、MOF の多孔構造 を単独で利用した高い気体選択透過性能を得ることは 難しい。

そこで、MOF の細孔構造を直接的に利用して高い 気体選択透過性を得るために、多孔質支持体の表面に 純粋な MOF 層を形成した気体分離膜の作製が試みら れてきた。多孔質支持体の形状は中空管状や平板状の 形状が用いられる。多孔質支持体の材質にはアルミナ やチタニアが用いられることが多いが、高分子の多孔 質支持体や金属メッシュ等も用いられる。気体分離性 能を有する MOF 層を形成するためには、選択性を低 下させる原因となる MOF の結晶間の欠陥(粒界間 隙)が残存しないことが要求される。さらに MOF 層 の厚みの均一化や MOF の結晶の充填密度の最適化も 必須である。図2に示す直接重合法においては、多孔 質支持体を MOF の反応溶液に浸漬して水熱反応によ る MOF の合成を行い、多孔質支持体の表面に MOF 層を形成する。直接重合法において多孔質支持体の表 面に何も前処理を施さない場合は、MOF 層はアン カー効果で多孔質支持体と接合する。また、多孔質支 持体の表面にあらかじめ化学的な処理を施す方法も報 告されており、MOF 層の均一な形成と多孔質支持体 と MOF 層との接合の安定化が期待できる。



図2 金属有機構造体膜の作製法

純粋な MOF 層を有する気体分離膜の製膜方法とし て、多孔質支持体の表面に MOF の種結晶を担持して これを核として MOF 層を形成する方法が、二次成長 法である (図2)。二次成長法はゼオライト膜の作製 において頻繁に用いられる方法であり、その知見が MOF 膜においても活用されている。MOF の種結晶 を多孔質支持体の表面に均一に担持し、続いて MOF の原料溶液に浸漬して二次成長を行うことで MOF 膜 が得られる。種結晶としてナノサイズの微小な MOF 結晶を用いることが、均一な MOF の結晶層を形成す る上で望ましく、これは水熱合成法やマイクロ波を用 いた加熱による重合法を用いて作製できる。MOFの 種結晶を多孔質支持体に担持する工程は、種結晶を直 接に塗布するラビング法、ディップコート法、高温に おける焼結法およびマイクロ波を用いた加熱により担 持する方法等、様々な方法が提案されている。均一な MOF 層の形成においては、二次成長法は直接重合法 より一般的に有利であり、近年は報告例が増加してい る。

4. 対向拡散法による金属有機構造体膜の作製

従来の金属有機構造体膜の作製法とは異なり、本研 究では対向拡散法による金属有機構造体膜の作製法の 開発を進めている⁷⁾。対向拡散法は、MOF が金属塩 と有機配位子の二種類が原料であることを利用した方 法である。多孔質支持体の両側からこれらの二種類の 原料溶液をそれぞれ供給し、これらの原料溶液の液液 界面において MOF 層を形成する(図2)。原料溶液 の供給法は、多孔質支持体の形状が平板状であれば支 持体の両側からそれぞれ供給することができ、中空管 状であれば支持体の内外からそれぞれ供給することが できる。

対向拡散法においては、反応溶液の相互の拡散速度 と MOF 層を形成する反応速度が、膜構造に大きく影 響を与える。薄く緻密な MOF 層を形成するためには、 MOF 層を形成する反応速度が反応溶液の拡散速度よ り十分に大きく、拡散律速であることが要求される。 このため、反応溶液の溶媒種・濃度・濃度比・反応温 度等の反応条件と、細孔径や支持体厚み等の多孔質支 持体の構造を十分に考慮して作製条件を選定すること が求められる。 対向拡散法による MOF 層の形成過程においては、 原料溶液の界面は多孔質支持体の細孔内部に形成され るため、MOF 層が多孔質支持体の内部に形成される 点が従来の方法と大きく異なる。さらに、反応の経過 と共に MOF 層が緻密化し、結晶間に残存する微小な 欠陥まで全て埋め尽くしたところで MOF 層の形成反 応が終了する。以上より、対向拡散法においては、拡 散律速の条件において MOF 膜の作製を行うことによ り、最終的に結晶層の欠陥を大幅に低減した MOF 層 を形成することができる。

5. プロピレン/プロパン分離用の ZIF-8 膜

近年、MOF 膜の適用用途として注目される分離系 が、プロピレン/プロパン分離である⁸⁾。プロピレンと プロパンの分離プロセスは、段数が 200 以上の大型の 蒸留塔が用いられるエネルギー多消費プロセスである ことから、これを膜分離プロセスに置き換えることに よるプロセスの大幅な省エネルギー化が期待される。 従来から、プロピレンとプロパンの分離膜として、各 種の高分子膜・促進輸送膜・ゼオライト膜・シリカ 膜・炭素膜等が提案されてきた。しかし、プロピレン とプロパンの分子径(ファンデルワールス径)は、そ れぞれ0.40・0.42 nm であり極めて近いことから、 分離が困難であった。

そこで注目されるのが、金属有機構造体の ZIF - 8 (Zeolitic Imidazolate Framework - 8) である。ZIF - 8は、Zn(II)原子と2-メチルイミダゾールがソー ダライト型のゼオライトと同等の骨格構造を形成して いる⁹⁾。ZIF - 8の結晶中においては、プロピレンと プロパンの拡散係数には 100 倍程度の差があることが 報告されている^{10:11)}。このことから、ZIF - 8は微小 な分子径の差に基づいてプロピレンとプロパンを分離 できる新規な分離膜素材として期待される。

従来から、直接重合法や二次成長法を用いた ZIF-8膜の作製が報告されてきた。直接重合法を用いた ZIF-8膜の作製方法の報告として、Bux らは平板状 のチタニア多孔質支持体の表面にマイクロ波を用いた 反応により ZIF-8の分離層を形成した。Xu らと McCarthy らは、アルミナ多孔質支持体を用いて、直 接重合法により ZIF-8膜を作製した^{12:13)}。さらに最 近では、二次成長法を用いた ZIF-8膜の作製方法が 多く報告されている¹⁴⁻¹⁷⁾。Pan らは、平板状のアルミ ナ多孔質支持体を用いて二次成長法により ZIF - 8 膜 を作製し、プロピレン/プロパン選択性が最大 40 程度 まで増加したと報告している¹⁸⁾。Kwon らは平板状の アルミナ多孔質支持体を用いて、マイクロ波を用いて 種結晶を担持する二次成長法によって ZIF - 8 膜を作 製し、プロピレン/プロパン分離係数が約 40 であるこ とを報告している¹⁹⁾。Liu らは、アルミナ多孔質支持 体を用いて二次成長法による ZIF - 8 膜の作製を行い、 プロピレン/プロパン分離係数として約 30 を報告して いる²⁰⁾。

6. 対向拡散法による ZIF-8 膜の作製と気体透過特性

本研究では、対向拡散法による ZIF - 8 膜の作製を 行い、分離層の欠陥の低減による選択性の向上を目指 した²¹⁾。対向拡散法による ZIF - 8 膜の作製において は、管状多孔質支持体(多孔質 α アルミナ中空管、 外径約 3 mm、細孔径 150 nm、空孔率 46%)の内部 を硝酸亜鉛六水和物のメタノール溶液(0.4M)で満 たした後に封止し、2 - メチルイミダゾールのメタ ノール溶液(0.8M)に開口端直下まで浸漬して ZIF - 8 膜の形成を行った。ZIF - 8 膜形成の反応温度は 50℃、反応時間は 12-72 時間である。

対向拡散法を用いて作製した ZIF - 8 膜の構造解析 を行った(図3)。外表面には ZIF - 8 の微少な結晶 層が形成されていたが、多孔質支持体の露出も見られ た。一方、断面構造では、多孔質支持体の外表面側の 多孔質支持体内部において、厚さ約 80 µm の ZIF -8 の層が形成されたことを、断面の SEM - EDX 分析 から明らかにした。従来の二次成長法においては多孔 質支持体の外表面に ZIF - 8 の分離層を形成している が、対向拡散法を用いた場合は多孔質支持体の細孔内 部に分離層が形成されることが特徴である。また SEM



図3 ZIF-8膜の(a)外観と、(b)SEM-EDX による断面構造解析

-EDX の解析に加えて XRD による結晶構造の解析を 行い、ZIF - 8の構造が形成されたことを確認してい る。

作製した ZIF - 8 膜の気体分離特性は、単成分の気 体透過度の測定を行い評価した。単成分の気体透過度 は、気体分子径の異なる各種気体種の透過速度を、透 過側の圧力上昇によって測定する方法である。ここで は気体分子として、水素、二酸化炭素、酸素、窒素、 メタン、プロピレン、プロパンを用いた。反応時間 12時間および24時間においては、気体透過度は水素 透過度を基準とした Knudsen 透過度と同等であり、 分子径に基づく気体分離性は得られなかった。しかし、 反応時間48時間後から、分子径が酸素より大きな気 体分子の透過度が低下し、分子ふるい効果による選択 性が得られた(図4)。反応時間72時間においては、 気体透過度比であるプロピレン/プロパンの理想分離 係数59が得られた。従来の直接重合法および二次成 長法と比較して、対向拡散法によって作製した ZIF-8膜においては、分離層の欠陥を低減することによっ て高い分離係数を得ることに成功した。

7. ZIF-8 膜の構造制御と選択性向上

対向拡散法による ZIF - 8 膜の形成においては、液 液界面における反応溶液の相互拡散速度と、ZIF - 8 の分離層の形成反応速度によって、分離層の構造が決 定される。緻密な分離層を形成するためには、拡散律 速の条件において ZIF - 8 層を形成する必要があり、



反応溶液の溶媒種・濃度・濃度比・反応温度等の反応 条件と、細孔径や支持体厚み等の多孔質支持体の構造 が影響する²²⁻²³。

本研究では、分離層をより緻密にして選択性を向上 させるために、溶液濃度に注目して構造制御を試みた。 多孔質基材の内部に供給する硝酸亜鉛六水和物のメタ ノール溶液濃度を 0.13Mから 2.4Mまで変え、反応温 度 50℃、反応時間 72 時間の条件において ZIF - 8 膜 の合成を行った。多孔質支持体の外部から供給する 2 -メチルイミダゾールのメタノール溶液濃度は、0.8 Mで一定とした。

溶液濃度を変えて作製した ZIF - 8 膜の構造解析を 行った(図5)。硝酸亜鉛溶液濃度が最も薄い0.13M においては明確な分離層が形成されなかった。これは、 溶液濃度が低いため反応速度が遅く、拡散律速となら なかったためである。硝酸亜鉛溶液濃度0.2Mにおい ては、厚さ約100 μmの ZIF - 8 層が形成された。さ らに溶液濃度が増加すると ZIF - 8 層の厚さが減少し、 硝酸亜鉛溶液濃度2.4Mにおいては厚さ約5μmの ZIF-8層が形成された。多孔質支持体の内部に供給 する硝酸亜鉛溶液濃度の増加に伴いZIF-8層の形成 反応の領域が狭くなり、ZIF-8層の分離層の厚さが 減少したものと考察される。

作製した ZIF - 8 膜の単成分気体透過度の測定を 行った(図6)。硝酸亜鉛濃度が0.13 M から0.8 M へ増加するに伴いプロピレンとプロパンの透過度が減 少し、透過選択性は増加した(図7)。ZIF - 8 層が 緻密化することによりプロピレン/プロパンの理想分 離係数は大幅に増加し、最大135 が得られた。さらに 硝酸亜鉛濃度が2.4Mへ増加すると、選択性を100 以 上に保ちつつ、プロピレン透過度が増加した。これは、 ZIF - 8 の分離層の薄層化の効果によるものと考察さ れる。さらに、単成分気体透過速度の解析において、 プロピレンとプロパンの透過性・拡散性・溶解性の解 析を行った。これを元に、ZIF - 8 膜におけるプロピ レン/プロパン選択性について、拡散性の差による選



図5 亜鉛イオン濃度変化による断面膜構造の変化

択性(拡散選択性)と、溶解性の差による選択性(溶 解選択性)の解析を行った(図7)。この結果、ZIF
−8膜におけるプロピレン/プロパン分離は、主に拡 散選択性に由来するとの結果を得た。すなわち、ZIF
−8膜においては、プロピレンとプロパンをわずかな 分子径の違いに基づいて分離する、分子ふるい効果が 支配的であることが明らかとなった。



図6 ZIF-8 膜作製時の溶液濃度が透過度に与える影響



図7 ZIF-8膜のプロピレン/プロパン選択性と透過機構

8. おわりに

金属有機構造体膜(MOF 膜)は、MOF の規則的 な細孔構造に基づいた高い選択透過性を得られること が期待される。MOF 膜の作製方法として、高分子材 料と複合化した高分子マトリックス膜、直接重合法、 二次成長法、そして対向拡散法について紹介した。特 に本研究において開発した対向拡散法は、分離層にお ける欠陥を大幅に低減できるため、高い選択透過性を 得られるという利点がある。現状の MOF 膜の研究に おいては、作製方法の検討が中心であるが、今後は MOF 膜の作製における分離層の形成メカニズムの解 明と得られた MOF 膜の透過機構の解析の双方の進展 により、透過性と選択性の大幅な向上が期待される。 これに加えて、MOF の細孔構造と吸着特性を利用し た新規な分離対象の探索も進める必要がある。これら の研究の進展により、MOF 膜の特徴を生かした独自 の膜分離プロセスが構築されることを期待したい。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 25820385 の助成を受けたものです。本研究の一部は、物質・デバイス領域 共同研究拠点における共同研究の支援により行われた ものです。多孔質支持体をご提供頂きました NOK 株 式会社に感謝申し上げます。

[参考文献]

- N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.* **112**, 933-969 (2012)
- 2) G. X. Dong, H. Y. Li and V. K. Chen, *J. Mater. Chem. A* 1, 4610-4630 (2013)
- 3) M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee and H. K. *Jeong, Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 2179-2199 (2012)
- 4) O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer and C. Woll, *Chem. Soc. Rev.* 40, 1081-1106 (2011)
- 5) J. F. Yao and H. T. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 4470 -4493 (2014)
- 6) B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon and F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater*. 166, 67-78 (2013)
- 7) N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S.

Hara and T. Yamaguchi, *Rsc. Adv.* **3**, 14233-14236 (2013)

- 8) R. W. Baker, Ind. Eng. Chem. Res. 41, 1393-1411 (2002)
- 9) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. D. Huang,
 F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O.
 M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103, 10186-10191 (2006)
- 10) K. H. Li, D. H. Olson, J. Seidel, T. J. Emge, H. W. Gong, H. P. Zeng and J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 10368-10369 (2009)
- C. Zhang, R. P. Lively, K. Zhang, J. R. Johnson, O. Karvan and W. J. Koros, *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 2130-2134 (2012)
- G. S. Xu, J. F. Yao, K. Wang, L. He, P. A. Webley, C.
 S. Chen and H. T. Wang, *J. Membr. Sci.* 385, 187-193 (2011)
- 13) M. C. McCarthy, V. Varela-Guerrero, G. V. Barnett and H. K. Jeong, *Langmuir* **26**, 14636-14641 (2010)
- 14) S. R. Venna and M. A. Carreon, J. Am. Chem. Soc. 132, 76-78 (2010)
- 15) Y. C. Pan, B. Wang and Z. P. Lai, J. Membr. Sci. 421, 292-298 (2012)
- K. Tao, C. L. Kong and L. Chen, *Chem. Eng. J.* 220, 1-5 (2013)
- 17) J. F. Yao, L. X. Li, W. H. B. Wong, C. Z. Tan, D. H. Dong and H. T. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 139, 1003-1008 (2013)
- 18) Y. C. Pan, T. Li, G. Lestari and Z. P. Lai, J. Membr. Sci. 390, 93-98 (2012)
- H. T. Kwon and H. K. Jeong, *Chem. Commun.* 49, 3854-3856 (2013)
- 20) D. Liu, H. Ma, H. Xi and Y. S. Lin, J. Membr. Sci.
 451, 85-93 (2014)
- N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara and T. Yamaguchi, *J. Membr. Sci.* 450, 215-223 (2014)
- 22) N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara and T. Yamaguchi, J. Chem. Eng. Jpn accepted (2014)
- 23) N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S.

Hara and T. Yamaguchi, *Microporous Mesoporous Mater*. **206**, 75-80 (2015)

原 伸生



産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門 膜分離プロセスグループ 主任研究員 博士(工学)

略歴:

- 2008年 日本学術振興会特別研究員
- 2009年 東京大学工学系研究科化学システム工学専 攻博士課程修了
- 同年 米国バージニア工科大学理学部化学科博士研究員
- 2011年 独立行政法人産業技術総合研究所 研究員
- 2015年 国立研究開発法人産業技術総合研究所 主任研究員
- 専門: 化学工学、膜分離工学



吸着等温線の解析法 --Langmuir, BET 法--

長崎大学大学院工学研究科 <u>
瓜 田 幸 幾</u>

1. はじめに

本号から何回かにわたって、吸着現象を理解する上 で重要となる解析・測定方法、多様なアプローチ方法 について解説します。吸着現象は私たちの生活と深い 関わりがあります。吸着をこれまで勉強されていな かった方でも、水質浄化や吸水、土壌改良、脱臭効果 などの言葉を一度は見たり聞いたりした事があると思 います。では、吸着とはどの様な現象で、いつ頃発見 され、どの様に研究されてきたのでしょうか。

粘土や木炭などの材料がもつ吸着特性は、実は古代 エジプト時代から利用されていました。そして、実際 に科学的にガスを"吸う"という現象を観察したのは、 酸素の発見者の1人でもある Carl Wilhelm Scheele (1773)とされています。Scheeleは木炭を加熱する と気体が放出され、冷やすと再度気体を吸うことを示 しました。同時期に Joseph Priestley (1775)は、同 様の測定を行い空気を"吸う"と"放出"で空気の組 成が異なる事を示しました(酸素の発見に関して、 Scheeleよりも発表が早かったために酸素の発見者は Priestleyとされています。)。また、Abbé Fontana

(1777)は、脱気した木炭とアンモニアガスを用いて、 水銀柱の移動により吸着現象の観察を行い、Tobias Lowitz (1785)は、酒石酸が木炭により退色するこ とから、固体一気体の系に限らず固体一液体間におい ても同様の現象が起こることを見出しました。その後 も多くの科学者によって、種々の物質に対する気体や 液体の吸着性が盛んに研究され、Scheeleが"吸う" という現象を観察してから40年ほど経った1814年に ようやく De Saussure によって系統的にまとまった結 果が発表されました。ここで、De Saussure の偉業は、 ガスは多孔性固体ほど"吸われやすい"という事を示 しただけでなく、"吸う"現象が発熱現象であること を示したところにあると言えます。

現在広く用いられている "吸着 (adsorption)" と

いう用語は、Emil Heinrich du Bois-Reymond によっ て提案され、Heinrich Kayser が "吸う"現象を吸収 (absorption: ガスが固体中へ入り込む)と吸着 (adsorption: 固体表面に留まっている)とに分類す る際に定義されました(1881)。Kayser が定義するま で は、Absorption と Adsorption の 現象 は 共 に Absorption と呼ばれていました。その後、一定温度下 での吸着測定の結果は、等温線(isotherm, isothermal curve)と記されるようになり、isotherm という用語 が定着していきました。また、James William McBain (1909)によって吸収と吸着を合わせた "sorption(収 着)"という言葉が定義されました。

一方、20世紀に入ると理論的な解釈が発達してい きます。Herbert Freundlich (1907) は、等温線に合 う数式を立てました。この経験式は、Van Bemmelen によって 1888 年に提唱されていましたが、Freundlich がその重要性を見出し幅広く用いた事から、 Freundlich 吸着式 (Freundlich adsorption equation) として呼ばれるようになりました。1911年には、 Richard Adolf Zsigmondy が非常に狭い空間では気体 の凝縮が起こること、つまり、後に Kelvin 式で記述 される毛管凝縮(capillary condensation)の現象を発 見しました。その後も Michel Polanyi(吸着ポテンシャ ル理論、1914)、Irving Langmuir(単分子層(monolayer) 吸着、1918) や Stephen Brunauer と Paul Hugh Emmett, Edward Teller (BET 理論、1938) など多く の研究者によって吸着理論が提唱され、今日でもこれ らの理論を元に様々な系の解析が行われております。

本講座は"吸着基礎シリーズ"という名前の通り、 特に、新しく吸着の勉強を始める方、あるいは日頃か ら吸着装置を使って研究をしているが基礎的な部分を 復習されたい方を読者として想定しています。そこで、 可能な限り難しい表現を避け、以下の様な構成で話を 進めたいと思います。

- 1) 吸着等温線の解析法
 - IUPAC による分類、Langmuir 法、BET 法
 - 比較法 (*t*-plot、*a*_s-plot)
 - 細孔径分布
- 2) 吸着等温線の測定テクニック
 - 気相吸着
 - 液相吸着
- 3) 吸着状態描像へのアプローチ方法

本号においては、IUPACによる吸着等温線の分類 と、全ての吸着理論の紹介は紙面の関係上難しいので、

| 日本語 | 英語 | 定義 | | |
|---------------|-----------------------|-------------------------------|--|--|
| 収着 | Sorption | 吸収と吸着が同時に起きる現象 | | |
| 吸収 | Absorption | 分子や原子が界面を透過して固体内部に取り込まれる現象 | | |
| 吸着 | Adsorption | 界面(相境界)において、いずれかの相の物質密度がバルク相と | | |
| | - | なる現象 | | |
| 正吸着 | Positive adsorption | 界面での濃度がバルク相より高い場合 | | |
| 負吸着 | Negative adsorption | 界面での濃度がバルク相より低い場合(液相吸着に特有) | | |
| | Adsorptive | Adsorptive | | |
| 吸着質 | Adsorbate | Adsorbate | | |
| 吸着剤、吸着媒 | Adsorbent | Adsorbent | | |
| 地 田田 辛 | Physisorption, | 化学結合を伴わない吸着 | | |
| 初理败有 | Physical adsorption | (相互作用は分散力などの van der Waals 力) | | |
| 化光田关 | Chemisorption, | ルツをたくないと言葉 | | |
| 化子吸有 | Chemical adsorption | 化子結合を伴う吸着 | | |
| 単分子層容量 | Monolayer capacity | 吸着剤表面を覆うのに必要な吸着量 | | |
| 比表面積 | Specific surface area | ある測定条件で得られた吸着剤重量当たりの表面積 | | |
| 表面被覆率 | Surface coverage | (吸着量)/(単分子容量) で表される割合 | | |
| 外部表面積 | External surface area | 吸着剤の細孔を除く表面積 | | |
| 内部表面積 | Internal surface area | 細孔壁の表面積 | | |
| マイクロ孔 | Micropore | 細孔径 w<2nm | | |
| ウルトラマイクロ孔 | Ultramicropore | 細孔径 w<0.7 nm | | |
| スーパーマイクロ孔 | Supermicropore | 細孔径 0.7-2nm | | |
| メソ孔 | Mesopore | 細孔径 2-50 nm | | |
| マクロ孔 | Macropore | 細孔径 w>50 nm | | |
| ナノ孔 | Nanopore | 細孔径 w<100 nm | | |
| 空隙、間隙 | Void | 粒子間の空間 | | |

表1 用語と定義

対象試料の表面積を決定する際に特に利用されるであ ろう Langmuir 理論と BET 理論について解説してい きたいと思います。

2. 用語と定義

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC、1985) やこれまでに出版された吸着に関 する書籍を元に吸着に関する基本的な用語(日本語と 英語)とその定義について表1にまとめました。

3. 吸着等温線の分類

IUPACによって分類された典型的な吸着等温線を 図1に示します。しかしながら、本分類がなされてか ら30年近い年月が経っており、その間にも新しい等 温線の形が確認されていることから、今後、ここで示 した分類が修正されるかもしれません。

I型の等温線:単分子層吸着の化学吸着や活性炭や ゼオライトの様にマイクロ孔を持ち、外部表面積が圧



図1. IUPAC 分類による吸着等温線

倒的に小さい吸着剤への物理吸着において見られます。 単分子層吸着理論に基づく Langmuir 式が適用できる ことから Langmuir 型とも呼ばれています。マイクロ 孔性材料において、低相対圧領域の急激な吸着量の増 加はマイクロ孔への吸着質の充填 (micropore filling) によるものであり、その後の平坦領域は外部表面への 吸着を示しています。また、マイクロ孔の細孔径分布 (pore size distribution: PSD) が幅広くなると、立ち 上がりから平坦部への屈曲(矢印部分)が緩やかにな

る傾向があります。

■型の等温線:ナノ細孔性、マクロ細孔性の吸着剤 の物理吸着で多分子層吸着が起こる場合に見られます。 矢印の部分(Point B:直線領域の始まる相対圧)で 単分子層吸着が終了し、相対圧が増加するに従い第2 層目以上が形成されます。飽和蒸気圧(*p*/*p*₀=1)で は層数が無限大になります。単分子層の形成と多分子 層の開始が重なると矢印の部分のカーブは緩やかに なっていきます。BET 理論がⅡ型の等温線に対する ものであることから、BET 型等温線とも呼ばれてい ます。

■型の等温線:吸着質一吸着剤の吸着相互作用が吸 着質問の相互作用より小さい(グラファイト表面への 水蒸気吸着など)場合に見られます。Ⅱ型の等温線の 矢印で示されるような Point B が存在せず(単分子層 吸着が確認出来ない)、吸着質はクラスターを形成し ています。

Ⅳ型の等温線:メソ細孔性の吸着剤において見られ ます。低相対圧部での立ち上がりで単分子層吸着が起 こり、多分子層吸着を経て $p/p_0>0.4$ で毛細管凝縮 (capillary condensation)により再度等温線の立ち上 がりが見られます。この領域では吸着枝 (adsorption branch)と脱着枝 (desorption branch)は一致せず、 この現象を吸着ヒステリシス (adsorption hysteresis) と呼びます。測定条件に依存しますが、ヒステリシス はおおよそ4nm以上のシリンダー状細孔が存在する と見られます。

V型の等温線:吸着質─吸着剤間の相互作用が比較的小さい場合(Ⅲ型と同様な表面相互作用)に見られます。高相対圧領域では細孔への充填(pore filling)により、分子クラスターによる吸着が起きています。 例えば、疎水性マイクロ、メソ細孔性吸着剤への水蒸気吸着でV型の等温線が確認されます。

Ⅵ型の等温線:吸着分子同士の引力により二次元的 な秩序構造を持った吸着層を形成する際に見られます。



図2. IUPAC によるヒステリシスの分類

第1層目の影響を受けて第2層目も秩序構造が形成されます。化学的に均一な表面を持つ非多孔性吸着剤で 起こります。等温線の形状から階段型等温線(stepwise isotherm)とも呼ばれています。

以上、等温線の分類を見てきましたが、IUPAC (1985)ではヒステリシスの分類もされていますので、 ここで紹介します(図2)。ヒステリシスの形状は、 細孔形状をよく反映しているため構造を類推する手掛 かりを得ることが出来ます。

H1型:大きさの揃った狭いメソ細孔を持つ吸着剤 で見られます。ネットワークを形成した細孔による影響(network effect)は小さく、単一細孔を形成して いると考えられます。

H2型:複雑な細孔形状を持ちネットワーク効果が 強く表れています(幅広い PSD を持つ)。脱着側のヒ ステリシスループの傾斜が、吸着側より急であること が特徴です、bottle-neck型の入口が狭い細孔を持つ 吸着剤で見られます。

H3型:スリット状細孔やマクロ孔がつながった細 孔で見られます。吸着枝はⅡ型の等温線に近い形とな ります。

H4型:マイクロ孔を持つスリット状細孔で見られ ます。吸着枝はI型とⅡ型の等温線が混ざった形とな ります。

この様に、IUPAC(1985)によって大きく4種類 のヒステリシス形状に分類されていますが、等温線同 様に今後の見直しによってさらに細かく分類される可



能性があります。

4. Langmuir 理論

Langmuir 理論(1918)は、単分子層吸着を速度論 的に導いたものであるため、特に化学吸着へ適用され ます。活性炭やゼオライトの様に micropore filling が 起こる吸着剤でも Langmuir 式への良い一致が見られ ますが、表面積は実際よりも大きな値を示すため注意 が必要です。しかしながら、実際には単分子層吸着量 を求め、そこから比表面積を決定する方法は、一般的 な解析法の1つとして利用されており、次項で説明す る BET 理論などの多くの物理吸着等温線式の基礎と なるため非常に重要な理論となります。

Langmuir の吸着等温式は、以下の仮定のもとに成 り立っています(図3)。

① 吸着サイト (adsorption site) は有限である。

② 吸着サイトは全て等価である。

③ 吸着分子同士には相互作用がない。

ここで、吸着サイトは分子が吸着できる固体表面の 場所を示し、1つのサイトには1つの分子が吸着しま す。つまり、全吸着サイトが吸着質で満たされた状態 が単分子層吸着の完了した状態と考えます。吸着平衡 (吸着速度(v_a)と脱着速度(v_b)は等しい)は、被 覆率(θ=(吸着サイト数)/(全サイト数))を用いて 表すと以下の関係が得られるので、ここから単分子層 吸着量を求めていきます。

$$v_a = k_a p \left(1 - \theta \right) \tag{1}$$

[吸着速度は、圧力 (*p*) と吸着していないサイト数 (1-θ) に比例]

$$v_d = k_d \theta \tag{2}$$

[脱着速度は吸着されているサイト数() に比例]

吸着平衡では、吸着速度と脱着速度(式(1)と(2))が 等しくなりますので、

$$k_a p \left(1 - \theta \right) = k_d \theta \tag{3}$$

ここで、被覆率(θ) について解くと次式が得られ ます。

$$\theta = \frac{bp}{1+bp}, \qquad b = \frac{k_a}{k_b} \tag{4}$$

さらに、吸着量(*n_a*) は単分子層吸着量(*n_m*: 被覆 率が1の時の吸着量)で以下のように表せるので、

$$n_a = n_m \theta \tag{5}$$

(4)式を(5)式に代入すると単分子層吸着量と吸着量の 関係式である Langmuir 吸着等温式が得られます。

$$n_a = \frac{n_m b p}{1 + b p} \tag{6}$$

ここで、圧力が十分に小さい時は、(6)式の分母 (1+bp)≈1となるため、Henry 式と等価になります。 実際の実験からは、吸着量が得られるので(6)式を変形 して、

$$\frac{p}{n_a} = \frac{1}{n_m} p + \frac{1}{bn_m} \tag{7}$$

となりますので、pに対して p/n_a をプロット (Langmuir plot)すると、傾き $1/n_m$ 、切片 $1/bn_m$ の 直線を示します。つまり、対象の系がLangmuirモデ ルに従うほど直線性は良くなります。また、傾きと切 片から単分子層吸着量と定数bを求めることが出来ま す。定数bは、吸着速度と脱着速度の比であることか ら、bが大きくなるに従い、吸着相互作用が大きく低 相対圧部での立ち上がりが大きくなることが分かりま す。

5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理論

Brunauer, Emmett および Teller は、Langmuirの 単分子層吸着理論を弱い吸着相互作用(表面相互作用 は分子間相互作用より強いが、Langmuir 理論の相互 作用よりは弱い)による多分子層吸着に拡張し、理論 的に BET 式を導きました(1938)。彼らはその中で 各層に対して Langmuir 式が成立するとし、次の3つ の仮定を用いました。

 2 層目以上の吸着エネルギーは、全て凝縮エネ ルギーに等しい。(1 層目上への凝縮速度≈吸 着速度、2 層目からの蒸発速度≈脱着速度)

② 吸着サイトは全て等価である。



③ 吸着分子同士には相互作用がない。

図4に示すように*i*層の吸着層で覆われている吸着 サイトの数を*s_i*で表します。*s_i*は平衡状態において一 定です。第1層目では、Langmuir理論と同じように、 分子が吸着していない空のサイトへの吸着速度は、1 層目からの脱着速度に等しいので、

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \tag{1}$$

ここで、空のサイトへの吸着速度(左辺)は、空の サイト数(s_0)と気相に含まれる吸着分子数(つまり、 平衡圧(p))に比例し、脱着速度(右辺)は、第1層 目の吸着サイト数(s_1)に比例します。 E_1 は第1層目 の吸着熱、 a_1 、 b_1 は定数です(bは先のLangmuir 理 論で用いたbとは異なります)。

第2層目の吸着平衡では、第1層目の凝縮速度(≈ 吸着速度)と第2層目からの蒸発速度(≈脱着速度) が等しいとして次式が得られます。

$$a_2 p s_1 = b_2 s_2 exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \tag{2}$$

 E_2 は第2層目への吸着熱ですが、第1層目(E_i) とは異なり"吸着分子間"の相互作用エネルギーとな りますので、吸着質の凝縮エネルギー、液化熱に近く なります。同様の考え方を(i-1)層とi層まで拡張 すると次式が得られます。

$$a_i p s_{i-1} = b_i s_i exp\left(-\frac{E_{i-1}}{RT}\right) \tag{3}$$

ここから吸着量、単分子層吸着量と相対圧の関係を 導くための式変形を行っていきます。吸着量 (n_a)を 単分子層吸着量 (n_m)で割ったものは、平均の吸着層 数、つまり、全吸着分子数 (Σi_s)を全サイト数 (Σs_i) で割ったものと等しくなるので、先ずは上式より全吸 着分子数と全サイト数を導きます。計算を簡単にする ために、第2層目以上に吸着した分子の吸着エネル ギーは液体の凝縮エネルギー(*E*_L)に等しい(BET 理論の仮定①)ので

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \tag{4}$$

また、第2層目以降では固体表面からの吸着相互 作用が弱く、吸着分子間の相互作用によって吸着する ので、定数 *a_i、b_i*の比は第2層目以上では等しいもの として、定数 *g* とおきます。

$$\frac{\underline{b}_2}{a_2} = \frac{\underline{b}_3}{a_3} = \dots = \frac{\underline{b}_i}{a_i} = g \tag{5}$$

これで導出の準備は出来ましたので、ここから式変 形を行っていきます。

(4)、(5)式を用いて(3)式をサイト数で表します。

$$S_i = \frac{p}{g} s_{i-1} exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) \qquad (i \ge 2) \quad (6)$$

さらに、

$$S_{i-1} = \frac{p}{g} s_{i-2} exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) \tag{7}$$

となりますので、(6)、(7)式より

$$S_{i} = x^{2} S_{i-2}, \quad \left[x = \frac{p}{g} exp\left(\frac{E_{L}}{RT}\right) \right]$$
(8)

ここから

$$= x^{i-1} s_1 \tag{9}$$

が得られるので、(1)式を変形して代入すると

 S_i

$$S_{1} = \frac{a_{1}}{b_{1}} p s_{0} exp\left(\frac{E_{1}}{RT}\right)$$

$$S_{i} = x^{i-1} \frac{a_{1}}{b_{1}} p s_{0} exp\left(\frac{E_{1}}{RT}\right)$$

$$= x^{i} \left[\frac{g}{p} exp\left(-\frac{E_{L}}{RT}\right)\right] \frac{a_{1}}{b_{1}} p s_{0} exp\left(\frac{E_{1}}{RT}\right)$$

$$= x^{i} s_{0} \frac{a_{1}}{b_{1}} gexp\left(\frac{E_{1} - E_{L}}{RT}\right)$$

$$= x^{i} s_{0}C \qquad (10)$$

ここで、

$$C = \frac{a_1}{b_1} gexp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \tag{11}$$

とします。定数 C は $a_1/b_1 \cdot g \approx 1$ なので $C \approx \exp(E_1 - E_L)/RT$ となり、吸着熱を反映した定数となります。 つまり、C が大きく吸着熱が大きい場合は、吸着相互



図5. 等温線の形とC値の関係

作用が大きくなるために、等温線は低相対圧領域で立 ち上がり、*C*が小さく吸着熱が小さい場合は、Ⅲ型の 等温線に近くなります(図5)。

以上より、全サイト数と全吸着分子数は、

$$\sum_{i=0}^{\infty} s_i = s_0 + \sum_{i=1}^{\infty} s_i \quad (全 \forall \not \land \land \not \&) \tag{12}$$

となります。吸着量と単分子層吸着量の比(*n_a*/*n_m*) は(13)式を(12)式で割ったものと等しくなるので、(10)式を 適用すると

$$\frac{n_a}{n_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i \dot{s}_i}{s_0 + \sum_{i=1}^{\infty} s_i} = \frac{C s_0 \sum_{i=1}^{\infty} i \dot{x}_i}{s_0 + C s_0 \sum_{i=1}^{\infty} x_i}$$
(14)

が得られます。分母・分子の数列を計算することで、 (4)式は以下のように表せます。

$$\frac{n_a}{n_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)}$$
(15)

吸着質の飽和蒸気圧 (p_o) においては、凝縮が起こ るため、吸着量が無限大 ($V = \infty$) となります。その ためには、x = 1 でなければならないので、(8)式でx = 1、 $p = p_o$ とおき、(8)式との比をとると、

$$x = p/p_0 \tag{16}$$

が得られます。これを(15)式に代入すると BET 式と呼 ばれる吸着等温線を表す式が導き出されます。

$$\frac{n_a}{n_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)}$$
(15)

測定された等温線が BET モデルに従うかどうかを 確かめるために、(15)式を以下のように変形し、p/n_a(p₀ -p)を相対圧、p/p₀に対してプロット(BET プロット)して直線性を調べます。

$$\frac{p}{n_{a(p_0-p)}} = \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} + \frac{1}{n_m C}$$
(15)

また、(15)式の傾き (C-1)/nmC、切片 1/nmC から 定数 C、nm を求めることが出来ます。先に示しまし たようにC値は第1層目の吸着熱を反映しています ので、正の値をとらなければいけません。通常、BET 理論はⅡ型、Ⅳ型の等温線に対して適応でき、C値は おおよそ 80 程度の値を示します。C<2の時は、Ⅲ型 もしくはV型等温線となり、BET 理論を適用するこ とは出来ません。逆に、C値が200を越える高い値を 取る時は、高活性な吸着サイトがある場合や micropore filling が起こる I 型の等温線となります。 一般に、Ⅱ型の等温線で p/p₀=0.05~0.30 の範囲内 で単分子層形成が完了するので、この範囲で BET プ ロットを取りますが、必ずしもこの範囲に限定しなく てはいけないということではありません。例えば、I 型の等温線に対して BET 式を当てはめる場合は、 単分子層吸着がより定圧で完了するために $p/p_0=0.05$ ~0.15の領域を選択すると良いとされています。こ こで、マイクロ細孔性物質の BET プロットの直線領 域については、J. Rouquerol らは、(15)式を変形し n_a/(p₀ -p)が p/p₀とともに連続的に増加する圧力範囲に限 るべきであるとしています。ただし、厳密には I 型の 等温線には適応できないので、BET 法より得られる 比表面積は真の内部面積を反映していません。よって、 ここから得られる表面積は BET 表面積とし表記した 方が良いと言えます。

6. 比表面積の計算方法

BET プロットから求めた単分子層吸着量 (n_m) から、吸着質分子の分子断面積 (σ) を用いて比表面積 (A_s) を決定することが出来ます。代表的な分子断面積(molecular cross-sectional area)を表2に示します。

吸着量を重量法で求めた場合

$$A_s = \frac{n_m \sigma N}{M} \times 10^{-18} \qquad [m^2/g] \quad (1)$$

n_m:単位吸着剤質量当たりの吸着質の質量 [g/g]
 σ:分子断面積 [nm²]
 N:アボガドロ数6.022×10²³
 M:吸着質の分子量
 吸着量を容量法で求めた場合

| 吸着質 | 吸着温度/K | 分子断面積/nm ² |
|-----------------|--------|-----------------------|
| N_2 | 77 | 0.162 |
| Ar | 77 | 0.138 |
| | 83 | 0.142 |
| Kr | 77 | 0.202 |
| Xe | 77 | 0.168 |
| CO_2 | 195 | 0.195 |
| | 273 | 0.210 |
| O_2 | 77 | 0.141 |
| H_2O | 298 | 0.125 |
| NH_3 | 195 | 0.140 |
| H_2 | 77 | 0.121 |
| C_6H_6 | 293 | 0.430 |

表 2 分子断面積(12,14)

$$A_{s} = \frac{n_{m}\sigma N}{22414} \times 10^{-18} \qquad [m^{2}/g] \quad (2)$$

n_m:単位吸着剤質量当たりの標準状態の吸着質の容積 [cm³(STP)/g]

(STP: standard temperature and pressureの略記、 273K、1 atm における1 molの理想気体の体積は 22.414L)

- σ:分子断面積 [nm²]
- N:アボガドロ数6.022×10²³

分子断面積は、一般に、A.L. McClellan によってま とめられた平均的な値(表2)が用いられますが、実 際には吸着質一吸着剤の組合せで変わってくるので、 絶対的な数値ではない事に注意が必要です。ここで、 比表面積は表1にあるように"ある測定条件で得られ た吸着剤重量当たりの表面積"であることから、比表 面積を示す時は温度と吸着質を明記するべきだと言え ます。例えば、77Kで窒素吸着等温線を測定し、そ こから比表面積を得たのであれば少なくとも窒素吸着 等温線(77K)とし、さらに、吸着質の分子断面積を 明記すると読者が自身の結果と比較出来るため、読者 に対して親切であると言えます。

また、分子断面積は吸着分子を球体とし、吸着温度 の液体状態で分子が六方最密充填構造を取っているも のとして求めることが出来ます。球体の半径をr (nm)とすると、六方最密充填構造の六角柱の体積 は、

$$24\sqrt{2}r^3$$
 [nm³] (3)

となり、六角柱に含まれる分子の数が6個であるので、

アボガドロ数(N)と分子量(M)から六角柱に含ま れる分子の質量は、

$$\frac{M}{N} \times 6$$
 [g] (4)

となるので、(3)式/(4)式=密度 (ρ) であることから、 半径 (r) が求まります。

$$r = \left(\frac{M}{4\sqrt{2}N\rho}\right)^{1/3} \times 10^7 \qquad [nm] \quad (5)$$

吸着断面積は1つの球体分子を含む六角形の面積で 表せるので、

$$\sigma = 2\sqrt{3}r^2 = 2\sqrt{3} \left(\frac{M}{4\sqrt{2}N\rho}\right)^{2/3} \times 10^{14} \qquad [nm^2] \quad (6)$$

が、得られます。例えば、液体窒素温度(77 K)にお ける窒素吸着の場合は、 $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$ なので $\sigma = 0.162 \text{ nm}$ となります。

[参考文献]

- 1. はじめに
- 1) 慶伊富長, 共立全書 157, 吸着, 共立出版 (1965).
- "Adsorption by powders & porous solids", F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, Academic Press (1999).
- 3) "Principles of adsorption and reaction on solid surfaces", R. I. Masel, Willy-Interscience (1996).
- A. Dabrowski, Adv. in Colloid and Interface Sci., 93, 135-224 (2001).
- 1. 用語と定義
- 5)金子克美(日本化学会編), コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着, 11章・13章, 東京化学 同人(1995).
- 6)近藤精一,石川達雄,安部郁夫,吸着の科学,丸善(2001).

3.吸着等温線の分類

- 7) K. S. W. Sing, D. H. Eeverett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603 (1985).
- 8) "Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements", K. K. Aligiaki, CRC Press (2003).

4. Langmuir 理論

参考文献6)

- 9) I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., 40, 1361 (1918).
- 5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理論 参考文献 6)

- 10) S. Brunauer, S. H. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- 金子克美, in 分析技術情報誌 (SACS NEWS), Ⅱ (2001).
- 12) ISO9277 (2010).
- 13) J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol, Stud. Surf. Sci. Catal., **160**, 49 (2007).
- 6. 比表面積の計算方法 参考文献 12)
- A. L. McClellan and H. F. Harnsberger, J. Colloid Incerface Sci., 23, 577 (1967).

第29回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

告

φ

Ъ

日本吸着学会研究発表会は、吸着の基礎科学から応用技術にわたる最新の研究成果が討論される1年に一度の 大会です。今回は四国で初めての開催となります。多数の皆様のご参加をお願い申し上げます。

会 期:平成 27 年 11 月 19 日(木)、20 日(金)

Ъ

- 会場:徳島大学常三島キャンパス(〒770-8502 徳島市南常三島町1丁目1番地)
 交通アクセス(http://www.tokushima-u.ac.jp/access/)ならびにキャンパスマップ(http://www.tokushima-u.ac.jp/campusmap/)の詳細につきましては、それぞれのホームページをご参照ください。
- 宿 泊:各自で手配をお願いいたします。JR 徳島駅周辺が便利です。
- 講演会場:徳島大学地域連携プラザ・地域連携大ホール[常三島けやきホール](口頭発表)および多目的室2 (ポスター発表)
- **発表要領**:口頭発表:講演12分、質疑7分、交代1分。プロジェクター(Power Point)での発表をお願いしま す。
- ポスター発表:発表時間1時間 30分。ポスターサイズは、横 90 cm 程度、縦 120 cm 程度。

会

発表申込:日本吸着学会のWebサイト(http://www.j-ad.org)よりお申込下さい(6月下旬開設予定)。 (ただし、Mac版 Internet Explorer には対応しておりません。) 申し込みサイトへのアクセスにはユーザー名とパスワードの入力が必要です。以下に従って入力して ください。

ユーザー名:jsad

パスワード:gakkai29

発表形式(口頭・ポスター)についてはご希望に添えない場合がありますので予めご了承ください。

- 要旨集原稿:A4版1ページに、講演題目、1行あけて所属(略称)、氏名(発表者に○)、1行あけて要旨を1行 あたり45字、1段送りで記載し、最下行に連絡先(TEL、FAX、E-mail)を記入してください。原 稿はE-mailの添付書類(MS Word 2000-2010、あるいは PDF 形式)として、下記実行委員会宛てお 送りください。なお、学会ホームページに原稿のテンプレート(MS Word 2003 形式)を用意します のでご利用ください(5月下旬準備予定)。参照できない場合には下記連絡先までお問い合わせくだ さい。
- **懇 親 会**:11 月 19 日(木) 徳島大学工業会館(詳細は学会会場にてご案内いたします。)

参加登録費:予約登録(10月2日まで)

日本吸着学会・協賛学会会員:6,000円(官・学)、8,000円(産)、2,000円(学生) 非会員:8,000円(官・学)、10,000円(産)、2,000円(学生) 但し、維持会員企業からの参加者については、予約登録に限り3名まで参加登録費を無料に致します ので、奮ってご参加をお願いします。 (web登録時に、参加種別として「維持会員」を選択してください。) 当日登録(10月3日以降) 日本吸着学会・協賛学会会員:8,000円(官・学)、10,000円(産)、4,000円(学生) 非会員:10,000円(官・学)、12,000円(産)、4,000円(学生) (要旨集のみ購入の場合は1冊3,000円) **懇 親 会 費**:予約参加(10月2日まで)

一般 6,000 円、学生 3,000 円

当日参加(10月3日以降)

一般 8,000 円、学生 5,000 円

なお、懇親会費につきましては、維持会員企業からの参加者につきましても、一般の懇親会費を頂戴 致しますのでご注意願います。

- 参加予約申込:日本吸着学会のWebサイト(http://www.j-ad.org)よりお申込下さい(6月下旬準備予定)。(ただし、Mac版Internet Explorer には対応しておりません。)お申し込み後は速やかに予約参加登録費と 予約懇親会費を下記銀行口座にお振込みください。(振り込み手数料は各自ご負担ください。)
- **銀 行 口 座**:阿波(アワ)銀行 助任橋(スケトウバシ)支店、普通預金、口座番号 1192139

口座名義 加藤 雅裕 (カトウ マサヒロ)

- **発表申込締切**: 平成 27 年 9 月 4 日金)
- **要旨原稿締切**: 平成 27 年 10 月 2 日 金)
- **参加予約締切**: 平成 27 年 10 月 2 日 金
- 実行委員会(問い合わせ・連絡先):
 〒770-8506 徳島市南常三島町2丁目1番地
 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 加藤 雅裕
 E-mail: adsorption29@gmail.com、TEL/FAX:088-656-7429

第24回吸着シンポジウム(吸着夏の学校)開催のお知らせ

吸着分野で活躍する若手研究者の研究活動の活性化と相互の交流を目的として、吸着シンポジウム(吸着夏の学校)を1泊2日の合宿形式で開催します。シンポジウムでは、基礎技術講習、研究トピック講演、特別講演、有志の若手研究者によるショートプレゼンテーションが行われます。基礎技術講習・研究トピック講演では、第一線でご活躍の講師陣による吸着関連の基礎から最新の研究成果までをご講演いただく予定にしています。また、特別講演では、産学の研究開発の現場を熟知した講師による多孔性物質の基礎から応用展開までを幅広くご講演いただく予定です。1日目の夜には、懇親会もございますので、大いにディスカッションを交わし、参加者相互のつながりを強めていただきたいと考えています。また、例年、大学や研究機関の大学院生・ポスドクや、企業の研究者・技術者の方から多くの講演をいただいておりますので、今回も多くのご講演申し込みを期待しております(もちろん参加だけでも構いません。また参加はどなたでも歓迎です)。是非、京都洛北、修学院の静寂の地でご一緒に吸着の科学・技術について理解を深めませんか。

会期:2015 年 8 月 31 日(月)~9 月 1 日(火) **会場**:関西セミナーハウス〈修学院きらら山荘〉(京都市左京区)[http://kansai-seminarhouse.com/]

スケジュール(予定):

- 8月31日(月) 13:30 集合
 - ・基礎技術講習① 「既存元素に関する「新しい化学」を創り出す無機固体表面」(仮題) 岡山大学理学部化学科教授 黒田泰重 先生
 - ・基礎技術講習② 「吸脱着プロセスの基礎と応用展開」(仮題) 金沢大学理工研究域機械工学系教授 児玉昭雄 先生

- ・特別講演 「技術開発の成功への秘訣」(仮題)
 - 大阪ガスケミカル株式会社活性炭事業部研究総括 関建司 先生
- ・研究トピック講演 1件(予定)
- ・若手有志発表
- 〈懇親会〉
- 9月1日(火)
 - ・研究トピック講演 1件(予定)
 - ・若手有志発表
- 13:00(予定) 昼食後 解散
- 参加費(宿泊費を含む):学生(吸着学会会員・非会員不問) 5,000円
 - 一般(吸着学会会員、維持会員企業の方) 15,000円
 - 一般(非会員) 20,000円
- 定員:40名
 - 宿泊は男女別で、基本的には相部屋となります。個室等のご希望がございましたらご相談ください。
- 若手研究発表:若手(主に20~30代の大学や研究機関の大学院生・ポスドクや、企業の研究者・技術者の方)による口頭発表を募集します。学会ではありませんので、研究成果だけでなく、直面している問題や解釈の難しい結果など、自由に発表・議論していただいて結構です。発表時間はディスカッションを含めて20-30分程度を予定しています。なお、発表者につきましては、参加者からの発表希望をもとに実行委員長が決定いたしますのでご了承ください。
- 参加申込方法:下記の参加者情報をご記入の上、件名を『吸着シンポジウム参加申込』として、実行委員長宛に Email でお申し込みください。
- **参加者情報**:1.氏名
 - 2. 所属(学生の方は研究室名まで記載)
 - 3. 学年(学生のみ)
 - 4. 口頭発表(若手発表)希望の有無
 - 5. 性別
 - 6. 連絡先(Email アドレス、電話番号)
 - 7. 学生・正会員・維持会員・非会員(該当するものを残してください)
 - 8. 年齢
- 参加申込締切:7月31日金)
- **問い合わせ先**: 実行委員長 松田亮太郎 (京都大学物質 細胞統合システム拠点) Email: rmatsuda@icems.kyoto-u.ac.jp

詳細はホームページ(http://www-j-ad.org/) でご案内する予定です。最新の情報はホームページにてご確認ください。

関連学会のお知らせ

φ

ф

第26回キャタリシススクール

- 主 催:一般社団法人触媒学会
- 共催(予定、順不同):カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン、島津製作所、ダッソー・システムズ・ バイオビア、日本電子、日本分光、日立ハイテクノロジーズ、ヘンミ計算尺、マイクロトラック・ベル、 マイクロメリティックスジャパン、リガク
- 協 賛(予定、順不同):日本化学会、高分子学会、化学工学会、電気化学会、石油学会、自動車技術会、日本 機械学会、有機合成化学協会、日本表面科学会、色材協会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、 日本吸着学会、日本膜学会、粉体工学会、ゼオライト学会
- **会** 期:平成 27 年 6 月 22 日(月)~26 日(金)
- 会場:スクーリングは東京大学(本郷キャンパス)山上会館

参加申込締切:5月15日金、定員(50名)になり次第

6月22日(月)

Ъ

- 1. 触媒とは何か(東北大)村松淳司 先生
- 2. 触媒調製I(千葉大)佐藤智司 先生
- 3. 触媒調製 II (横国大) 窪田好浩 先生
- 4. 吸着と反応速度(東北大) 冨重圭一 先生
- 6月23日(火)
 - 1. 触媒反応工学(静岡大)福原長寿 先生
 - 2. キャラクタリゼーション: 担持金属触媒(岩手大) 白井誠之 先生
 - 3. キャラクタリゼーション:固体酸・塩基触媒(東工大)野村淳子 先生
 - 4. 酸化触媒 (東工大) 山中一郎 先生
 - 5. 環境触媒(東京大)小倉賢 先生
- 6月24日(水)
 - キャラクタリゼーション実習(共催分析機器メーカーにおける実習)
- 6月25日(木)
- 触媒研究室一日体験(大学の研究室における実習)
- 6月26日(金)
 - 1. 工業触媒 I: 不均一系触媒 (アイシーラボ) 室井高城 先生
 - 2. 工業触媒 II:均一系触媒(三菱化学)高橋和成 先生
 - 3. 実用触媒の開発(東京農工大)山松節男 先生
 - 4. 触媒劣化(成蹊大)里川重夫 先生
 - 卒業式・卒業証書授与
- 参加費: 80,000円(主催/協賛学協会会員)、100,000円(一般)、40,000円(学生)、テキスト販売10,000円
- **申込方法**:触媒学会 HP(http://www.shokubai.org)より申込書をダウンロードし、下記へメール又は FAX にて お送り下さい。
- 問合せ・申込先:関根泰(第26回キャタリシススクール運営委員長)
 FAX:03-5286-3114、E-mail:ysekine@waseda.jp
 〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学先進理工学部応用化学科

第31回ゼオライト研究発表会

- **主 催**: ゼオライト学会
- 協 賛:調整中
- 後 援:公益財団法人 とっとりコンベンションビューロー
- **日**時:2015年11月26日(木)、27日(金)
- 会場:とりぎん文化会館

(〒680-0017 鳥取市尚徳町 101-5、http://torikenmin.japro.jp/)

テーマ:ゼオライト、メソ多孔体、およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

- 講演の種類:
 - 1)特別講演
 - 2)総合研究発表(討論を含めて 30 分程度)
 - 3)一般研究発表(討論を含めて20分程度)

発表使用機器:液晶プロジェクター利用の発表のみ。PC は各自ご用意下さい。

- 参加登録費(予稿集代を含む。当日申し受けます。): 会員(協賛学協会の会員含む) 5,000円、シニア会員 2,000円、非会員 10,000円、学生 2,000円
- 懇親会:11月26日(ホ講演終了後、ホテルモナーク(〒680-0834 鳥取市永楽温泉町403、http://www.hotelmonarque.jp/)にて。研究発表会場から懇親会場への無料バス運行予定、会費:一般 5,000円、シニ ア会員3,000円、学生3,000円/蟹と鳥取の地酒をお楽しみに
- 詳細:http://katalab.org/31zeolite/

講演申込要領

- 1)研究発表
 - ・総合(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて 30 分程度)
 - ・一般(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分程度)
- 2) 講演申込方法

講演申込フォーム(http://www.jaz-online.org/event/31form.html)を用いてお申し込みください。 記入事項はつぎのとおりです。

- (a) 講演題目、発表者氏名(講演者に〇印)、
- (b) 所属機関、講演の種類(総合研究発表、一般研究発表の区別)、
- (c) 研究分野

(プログラム編成の参考にするため、次の分野からひとつを選んでください:鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤など)、その他)、

(d) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号、fax 番号、e-mail アドレス)

申込をされた方には申込完了通知をメールでお送りします。完了通知の到着をもって受付完了といたし ます。申し込み翌日までに通知が未着の場合には、問い合わせ先までご連絡ください。

*Web 申込が利用できない場合には、7月10日までに問合先までご連絡ください。

- 3) 講演申込締切: 2015年7月24日(金)
- 目い合わせ先:
 - 菅沼学史(鳥取大学工学部附属 GSC 研究センター)

Tel: 0857-31-5256, Fax: 0857-31-5684,

e-mail : suganuma@chem.tottori-u.ac.jp

予稿原稿

- 1) 書 式:書式と注意事項は http://www.jaz-online.org/event/31format.pdf(9月中旬に執筆要領をお送りします。) 締切厳守
- 2) 締切日: 2015年10月30日金
- 3)送付先:zeolite31@ap.chem.tottori-u.ac.jp

2015 年 日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会 (第 31 回日本イオン交換研究発表会・第 34 回溶媒抽出討論会)

- 主 催:日本イオン交換学会、日本溶媒抽出学会
- 協 賛:
- **日** 時:平成 27 年 10 月 23 日(金)~10 月 24 日(土)
- 場 所:金沢工業大学 扇が丘キャンパス
 - 〒921-8501 石川県野々市市扇が丘7-1

Tel:076-248-1100(代表)

- アクセスは金沢工業大学ホームページを参照してください。
- http://www.kanazawa-it.ac.jp/about_kit/ogigaoka.html
- 講演申込:本学会ホームページの研究発表会のタブよりお申し込みください。必要事項を入力、送信してください。
- **申込締切**: 平成 27 年 8 月 28 日金) 17:00
- 発表形式:口頭(発表12分、質疑応答3分)またはポスター(90分を予定)
 - [注1] 口頭発表申込件数が多い場合、ポスター発表に変更させて頂く場合があります。
 - [注2] ご自身の PC 使用を原則とします。念のため、USB データ(Windows Power Point に限る)をご持参く ださい。
 - [注3] ポスター掲示用ボードのサイズは横 90 cm、縦 180 cm です。
- **講演要旨**:ホームページ上の「執筆要領」および「見本」にしたがって、要旨原稿を作成してください(A4版縦 1枚)。
- 提出先:jsiejase@mlist.kanazawa-it.ac.jp
- 講演要旨原稿締切:平成 27 年 9 月 24 日休) 17:00

日程に余裕がありませんので、締切厳守でお願い致します。

参加登録:本学会ホームページの研究発表会のタブよりお申し込みください。必要事項を入力、送信してください。 【事前参加登録締切】平成27年10月8日(ホ) 17:00

正会員・協賛学会員 6,000円、学生 1,000円、会員外 7,000円

【当日参加登録】事前参加登録締切以降は当日会場でお支払いください。

正会員·協賛学会員 7,000 円、学生 2,000 円、会員外 8,000 円

懇 親 会:平成 27 年 10 月 23 日 金)

懇親会参加費:

【事前参加登録締切】平成 27 年 10 月 8 日(木) 一般 5,000 円、学生 2,000 円

【当日参加登録】事前参加登録締切以降は当日会場でお支払いください。6,000円

問い合わせ先

〒921-8501 石川県野々市市扇が丘 7-1

金沢工業大学 バイオ・化学部 応用化学科

連合年会実行委員長 小松優 Tel:076-274-9276 Fax:076-274-9251

イオン交換研究発表会実行委員長 大嶋俊一 Tel:076-274-9266 Fax:076-274-9251

溶媒抽出討論会実行委員長 藤永薫 Tel:076-274-8267 Fax:076-274-9251

連合年会実行委員会:E-mail jsiejase@mlist.kanazawa-it.ac.jp



吸着・吸蔵物質の磁気共鳴観測を活用した 炭素材料の内部細孔解析

Analysis of inner pores of carbon by NMR observation of adsorbate

岡山大学大学院自然科学研究科地球生命物質科学専攻 Division of Earth, Life, and Molecular Sciences, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

> 後藤和馬 Kazuma Gotoh

1. はじめに

炭素は同素体をもつ元素のひとつであり、その結合 のしかたにより様々な構造をもつことが広く知られて いる。炭素材料には結晶性の高いものから低いものま で様々なものが存在するだけでなく、その組成(炭素 原子以外の元素の含有率)や内部の微細構造、配向の 違いも材料ごとに異なることから、多岐多様な構造を もつ。一般的に二次元の六角形炭素平面(グラフェン) が積層した結晶性炭素は黒鉛、ある程度配向をもち高 温で黒鉛化しやすい非結晶性炭素は易黒鉛化性炭素 (ソフトカーボン)、等方的で黒鉛化しない非結晶性 炭素は難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)として分類 されている。

黒鉛はその層間にリチウムやカリウム、カルシウム などのアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン を導入することができ、黒鉛層間化合物(Graphite Intercalation Compound; GIC)を形成する。特にリチ ウムが導入された Li-GIC はリチウムイオン電池の負 極活物質として広く利用されている。黒鉛の層間は挿 入種が導入されたときのみに広がり、挿入種が無くな れば収縮するため、GIC 層内の構造をガス吸着等温線 測定などで観測するのは不可能なことが多い。

非結晶性炭素もリチウムを吸蔵できることが知られ ている。特に難黒鉛化性炭素は充放電による膨張収縮 が少ないことなどから、長寿命を要求される電気自動 車等の大型機器への適性が期待されている。密度は一 般的に 1.4~1.7g cm⁻³程度であり、黒鉛の密度(2.26 g cm⁻³) よりかなり小さいため炭素構造の中に細孔 (pore)をもつといわれている。しかしながらこの細 孔はほとんどが内部に孤立して存在している閉孔 (closed pore)であるため、このような炭素の内部細 孔構造について窒素ガス吸着等温線測定などのガス吸 着法による評価ができない。一方で、活性炭などの多 孔質炭素材料はこのような炭素の内部細孔をつなぐよ うな形で賦活がなされており、開孔(open pore)が 多く存在するため、ガス吸着で細孔構造解析ができる。 黒鉛および難黒鉛化性炭素の特徴と電池材料としての 特性について表1にまとめた。

NMR (核磁気共鳴法) は古くからゼオライトや多 孔質炭素などの細孔物質の解析に用いられてきており 近年では MOF (金属 – 有機構造体) などの研究にも 利用されている。細孔物質は金属酸化物や炭素、ある いは錯体構造などが骨格となり隙間空間を構成してい るが、吸着質が細孔内に取り込まれたときには、その 物質は骨格部分と吸着質が混在する複雑な系となる。 NMR では、骨格を構成する核種、もしくは吸着質に 含まれている核種について測定を行うことで、それぞ れ骨格部分の情報もしくは吸着質に関する情報を選択 的に得ることができるため、目的とする部分の情報を 得るための強力なツールとなる。

NMR を用いた細孔解析法として、対象物質に吸着 させたガス状キセノンの Xe NMR 測定から細孔の キャラクタリゼーションを行う方法が知られている。 1982 年にゼオライトやクラスレートハイドレートに ついての研究が報告されて以来^{1).2)}、1つの方法とし て認識されており、特に細孔内部表面と吸着分子の相 互作用や局所構造の解析などに大きく貢献している。

黒鉛や難黒鉛化性炭素は各種産業への応用範囲が広 いため、その詳細な解析がしばしば求められる。特に 難黒鉛化性炭素はポストリチウムイオン電池を考える

表1 黒鉛と難黒鉛化性炭素の構造および電池材料としての 特性比較

| | 黒鉛 | 難黒鉛化性炭素 |
|-----------------------|---|---|
| 構造 | 結晶,層状 | アモルファス, 等方的構造 多くの閉孔(closed pore) |
| 密度 | 2.26 g cm ⁻³ | 1.4~1.7 g cm ⁻³ |
| リチウムイオン電池 負極としての性能 | 容量: 372 mAh g ⁻¹ (計算値) 体積あたりエネルギー密度:高 初期不可逆容量:少 ほぼ電位は一定 | 容量: 500 mAh g ⁻¹ 以上 充放電に伴う膨張収縮:少 残容量に伴い電圧が低下 |
| | 黒鉛層の間 | 炭素層間と内部細孔 |
| Li吸蔵サイト | | |
| Na吸蔵サイト | ほとんど吸蔵しない | ? ? |

元素戦略において重要な候補となっているナトリウム イオン電池の負極材料として高い適性をもつことが報 告されている。炭素内部の構造とイオンの吸蔵状態と の関係を明らかにすることが強く望まれているが、上 記のような理由によりガス吸着等温線測定による内部 構造の解析が困難であるという問題を抱えている。著 者らは以前より NMR を利用して各種炭素材料につい ての構造解析研究を進めている。本稿では特に Xe NMR を用いた難黒鉛化性炭素の細孔構造についての 研究結果を中心に述べるほか、二次電池の材料研究と して重要な Li や Na NMR を利用した解析例につい ても紹介する。

2. Xe NMR を用いた難黒鉛化性炭素の細孔解析

NMR 活性なキセノン核種には¹²⁹Xe と¹³¹Xe がある が、¹²⁹Xe 核のスピンは1/2で四極子モーメントを もたない上に共鳴周波数も高く測定がしやすいため、 Xe NMR 測定では通常前者が用いられる。キセノン は希ガスでありながらも電子雲がひずみやすい(=分 極しやすい)ため、¹²⁹Xe の化学シフトは次のような 式に基づいて大きく変化する³⁾。

$\delta = \delta_0 + \delta_{\rm S} + \delta_{\rm Xe-Xe} \cdot \rho_{\rm Xe} + \delta_{\rm SAS} + \delta_{\rm E} + \delta_{\rm M}$

上式において、δ₀ はリファレンス (通常は Xe ガス)、 δs はキセノンと細孔壁面の衝突で誘起される項、 δ_{Xe-Xe} ・ ρ_{Xe} はキセノン同士の衝突により誘起される項 (密度 ρ_{Xe} に依存する)、 δ_{SAS} は強吸着サイト、 δ_E や δ_M はそれぞれサンプル内の電場または常磁性サイト によるシフトである。δs は細孔径に応じて変化する ことから、この性質を利用して、細孔物質中に吸着さ せたキセノンを¹²⁹Xe NMR で測定することにより細孔 解析を行う。近年では新たな手法として、超偏極キセ ノンを用いた¹²⁹Xe NMR 測定が利用されるように なってきている。この方法では、まず⁸⁵Rb を光ポンピ ング法で偏極させ、次いでこの偏極を¹²⁹Xeに移すこ とで、Xe NMRの信号強度を通常の熱平衡状態の 10,000 倍以上にすることができる。しかしながら、 本研究では吸着に時間がかかることからこのような方 法は適用していない。

我々はまず、一般的なピッチ原料由来の難黒鉛化性 炭素サンプル(Carbotron[®]P,クレハ)にキセノンガ スを1気圧で吸着させ、¹³⁹Xe NMRを測定したが、信 号は観測できなかった。そこで、炭素材料を室温で真 空乾燥した後 Xe ガスを4.0 MPa の高圧で導入し、



の¹²⁹XeNMR スペクトル⁴ (a):室温1時間乾燥後に Xe 導入 (b):400度72時間真空吸引後に Xe 導入

30000回以上の積算測定を行ったところ、図1(a)のス ペクトルが得られた⁴⁾。Xe NMR スペクトルでは 0 ppm標準を1気圧のキセノンガス(=無限大の直径 の細孔に相当する)の信号に合わせており、NMR シ フトがより高周波数側であるほど細孔径が小さいこと を示している。右側にはっきりと見える2つのピーク (27 ppm および 34 ppm) はそれぞれ高圧下のキセノ ンガスと、測定した炭素サンプル特有のマクロ孔内の キセノンに帰属できる。縦軸を 100 倍すると 210 ppm 付近にも線幅の広いピークがわずかに観測できる。こ のピークに対応するのが難黒鉛化性炭素の内部細孔に 吸蔵されたキセノンの信号と考えられる。同じサンプ ルを400℃で72時間真空乾燥させたものについても 同様に高圧で Xe を導入し NMR 測定を行ったが、210 ppm 付近の成分の信号強度はほとんど変化しなかっ た。これらのことから、難黒鉛化性炭素に高圧でキセ ノンを導入しても、キセノンはほとんど表面のみにし か存在せず内部には吸蔵されないこと、炭素を真空吸 引下で高温前処理をしても全く変わらないことが明ら かになった。

室温ではたとえ高圧下でキセノンを導入してもほと んど難黒鉛化性炭素の内部に入らないことがわかった ので、今度は炭素前駆体をいくつかの異なる温度で焼 成することで複数の炭素サンプルを作製し、Xe NMR 実験を行った。一般的にリチウムイオン電池では 1000 ~1300℃ で焼成された難黒鉛化性炭素が高い容量を 示すことが知られている。この温度領域前後での炭素 内部の構造変化の様子を観測することにより、リチウ ム格納サイトについての知見が得られる。我々は球状



図 2 Xe ガス中熱処理済(800℃)炭素サンプル(a)の SEM 写真⁵⁾



図3 Xe ガス中熱処理済(800℃)炭素サンプル(b)の SEM 写真⁵⁾

フェノール樹脂(Bellpearl[®] 100(a)および Bellpearl[®] 500 (b), エア・ウォーター)を真空中もしくはキセノンガ ス中で 800~1200℃ で熱処理(焼成)することにより 炭素サンプルを用意し(図2、図3)、Xe ガスを吸着 させて NMR 測定を行った⁵⁾。

図4にXeガスを1気圧で導入した炭素(a)のXe NMR スペクトルを示す。1000℃ 以下で熱処理した炭 素では 100 ppm 付近に細孔内の Xe に帰属できる信号 がはっきりとあらわれたが、1100℃の熱処理ではそ の強度は大きく減少し、1200℃ではほとんどみられ なくなった。窒素ガス吸着等温線からこれらの炭素サ ンプルについて比表面積を求めようとしたが、図5の ように吸着と脱離の等温線が大きくずれ、正確な比表 面積値を見積もることは難しかった。これは内部への 非常に遅い(数日以上かかる)吸着分子の拡散が理由 であると考えられる。このような理由により不完全な 等温線ではあるものの、低圧での吸着量が1000℃か ら1100℃が大幅に減少していることから、この焼成 温度領域で内部細孔へのアクセス経路が急速に閉じて きていることがわかった。キセノン原子の直径は0.42 nm で窒素分子のサイズ(直径 0.37 nm)よりやや大 熱処理温度









図5 1000℃で熱処理された炭素(a)の窒素ガス吸脱着等 温線(○:吸着,▲:脱離)⁵⁾



図6 図4のサンプルをさらに Xe ガス大気下 500℃ で 24時間おいた後、1気圧の Xe ガスを導入したサ ンプルの Xe NMR スペクトル(室温)⁵⁾。(#は オフセット周波数のノイズ)

きいものの近い値であり、キセノンも窒素と同様 1200℃以上では炭素内部へのアクセスがほとんどで きなくなっているものと考えられる。1気圧で約100 ppmというシフト値は、既報の多孔質炭素のXeNMR 測定の結果⁶との比較から、約1nm以下の微小空間 内に存在するキセノンの信号に帰属できた。

吸着ガス分子の内部細孔への吸着は、熱と時間をか ければある程度行うことができる。図6は1000℃、



図7 Xe ガス大気下、いくつかの異なる温度で熱処理 して作製された炭素(b)、それぞれ1気圧でXe ガ スを導入したサンプルのXe NMR スペクトル⁵⁾



図8 具空中で熱処理された尿素(b)にそれぞれ「気圧で Xe ガスを導入したサンプルの Xe NMR スペクト ル⁵⁾

1200℃ 熱処理炭素(a)をさらに Xe ガス中 500℃ で24 時間熱処理を続けた後、1気圧で Xe ガスを導入した サンプルのスペクトルである。この場合、1200℃ 熱 処理炭素でもはっきりとキセノンが炭素内に導入され ていることが確認できる。また、炭素内部の細孔への アクセス経路は一度熱履歴を受けたら完全にそのまま ということではなく、高温でのアニール処理により変 化することもわかっている。

炭素サンプル(b)の Xe NMR スペクトル(図7)で は(a)と同様 1100℃ 以上でキセノンの信号がほぼ消え たほか、熱処理温度の違いにより炭素内キセノンの信 号のシフト値に変化が現れることがわかった。熱処理 により表面の微細な構造変化が起こり、平均的な細孔 径が大きくなったことにより、吸着しているキセノン ガスのシフト値が低周波数側に移動したものと考えら れる。また、真空中での熱処理とキセノンガス中での 熱処理でも、一部のサンプルでは比表面積や NMR シ グナルに違いが生じることがわかった。図8は図7と 同様の炭素前駆体を真空中で熱処理して作製した炭素 であるが、1000℃ の熱処理サンプルでも信号がほと んど観測されていない。 本研究では、キセノンガス中で炭素前駆体を焼成す ることにより、難黒鉛化性炭素の内部細孔中にキセノ ン原子が取り込まれるかどうかを調べることも目的と していた。図4~図7までの実験に用いられた Xe 大 気下焼成炭素について、いったん室温で真空吸引し、 これを Xe NMR で改めて観察してみたところ、Xe の信号は熱処理温度や前駆体の違いにかかわらず全く 観測されなかった。これらの実験から、大気ガス(Xe) は難黒鉛化性炭素の焼成時に炭素内部に取り込まれる ことはほとんどないことがわかった。

3. Li NMR を用いた炭素の細孔解析

リチウムイオン電池の開発や改良のためには、電極 や電解液中のリチウムの状態分析が必須となる。NMR は目的とする核種、この場合はリチウムを直接観察で きるため、電池内の電極活物質や電解質の解析に用い られてきた。炭素負極を用いたリチウムイオン電池で は、リチウムが負極の黒鉛層間もしくは難黒鉛化性炭 素の内部空間に取り込まれることにより充電される。 このような状態のリチウムの分析を行うということは、 言い換えれば、リチウムをプローブとして用いること により窒素ガスなどがアクセスできない炭素の内部空 間の状態解析を行っていることになる。

NMR 観測が可能な Li 核は⁶Li と⁷Li であるが、天然 存在比、相対感度の点から⁷Li 核のほうが測定しやす いため⁷Li NMR による研究例が多くなされてきている。 しかし⁶Li は核四極子モーメントが小さいことからス ペクトル線幅が⁷Li ほど広がらずに済むため、磁石の 高磁場化や分光器の性能向上など近年の NMR 関連技 術の発展により、⁶Li 核の測定も増えてきている。 Li NMR では、LiCl 水溶液の信号を 0 ppm とすると、 金属性を持たないリチウム信号の化学シフトは 0 付近 の数 ppm 範囲に収まるが、金属リチウムの信号はナ イトシフト (伝導電子によるシフト)により 250~260 ppm に現れる。

黒鉛の場合、最大で LiC₆ (電気容量 372 mAh g⁻¹) の組成までその層間にリチウムを取り込むことができ、 この場合全ての層間にリチウムが挿入された第1ス テージと呼ばれる構造の GIC となる。LiC₁₂ では Li が 一層おきに挿入された第2ステージ構造となるが、 LiC₆ と LiC₁₂ は面内の Li 密度が高い状態であるため、 約 41~45 pm 付近に中心ピークをもつ四極子パター ンが現れる。これより Li の容量が下がるとピーク位 置は低周波数側 (10 ppm 以下) にずれていくことが



明らかにされている⁷。我々は、広く解析されている LiC_x型の二元系 GIC だけでなく、リチウム、黒鉛、 そしてアミンやエーテル等の有機物が含まれた三元系 GIC についての NMR による解析も行いその状態を比 較した。このような三元系 GIC では、リチウムはほ ほ0 ppm 付近にピークを示すものが多いことが明ら かになってきている⁸⁰。三元系 GIC では、リチウムは 有機分子に配位された包接構造をとり黒鉛層間に存在 しているため、ほとんどナイトシフトを示さないもの と考えられる。

難黒鉛化性炭素の場合、リチウムを電気化学的に吸 蔵させていくと、初めはLiClに近い0~数ppm付近 に信号が確認される。特に電気容量に優れ電池電極と して適しているとされるのは1000℃~1300℃ 程度で 焼成された炭素であるが、このような炭素への電気化 学的なリチウム導入においては、一定電流で(ガルバ ノスタティックに)充電ができ徐々に電圧が変化して いく領域(i)と、その後に定電圧で保持することにより ゆっくりとリチウムが吸蔵されていく領域(ii)が存在す る。我々の実験では、充電量が少ない領域(i)では0~ 数 ppm 付近に炭素層間に挿入された状態に帰属でき るリチウムの信号が観測された。充電量が増加してい き領域(ii)に入るあたりから0~数 ppm 付近のピーク は徐々に高周波数側に移動しはじめ、満充電時には 85~130 ppm までシフトした(図9)⁹。この満充電 のピークは試料の温度を下げると2つに分裂し、180 K程度で約10ppmと180~210ppmの非常に幅広い 信号となった。低温では炭素層間のリチウム(10 ppm 付近)と孤立細孔内で半金属的なクラスターとして存 在しているリチウム(180~210 ppm)という2つの 状態間のリチウムの交換速度が遅くなり、ピークが分



図 10 満充電状態の難黒鉛化性炭素負極内 Li の低温⁷Li NMR スペクトル⁹

裂したものと解釈できる (図 10)。

高周波数側の吸収線幅が非常に広いこと、またLi の核スピン3/2に由来して現れるべきサテライト ピークなども観測できないことから、難黒鉛化性炭素 の内部細孔のサイズは均一ではなくある程度大きさの 分布があり、その中に存在する半金属リチウムのクラ スターのサイズにも幅があるものと考えられる。小角 X線散乱実験により難黒鉛化性炭素には数~数+nm サイズの内部細孔があることが報告されているが、透 過電子顕微鏡観察ではリチウムナノ粒子などが炭素内 に確認できないため、クラスターのサイズはかなり小 さいものと推測される。また、低温で分離された炭素 層内リチウムのピークが10~15 ppm 程度でありLiC。 やLiC₁₂の41~45 ppm ほど高周波数側にシフトして いないため、炭素層の積層の乱れが原因となりリチウ ムは満充電でもLiC₆やLiC₁₂ほど高密度には層間には 充填されないか、あるいは層間が広いため GIC ほど 炭素層との相互作用が強くないものと想像される。中 性子回折では、リチウムが炭素層間に導入されること により層の間が広がることが報告されている100。

電池電極炭素の研究は我々の上記のような研究を含 め以前より広く行われているが、電池の解体やサンプ ル管に詰める作業時のサンプルの分解の可能性がしば しば問題となる上、充放電深度の異なる複数サンプル を測定する場合は完全に同じサンプルの変化を追える わけではない。これらの問題を克服し、迅速に電池反 応による状態の変化を検出するためには、リチウムイ オン電池を NMR プローブ中で充放電させながらその 場観察で NMR を測定する *in situ* Li NMR 法が有効 である。我々は、正極にコバルト酸リチウム(LCO) やマンガン酸リチウム等の金属酸化物、負極に黒鉛や ハードカーボン、外装をアルミ蒸着ラミネートとした NMR 測定用実電池を作製し、*in situ* NMR による解 析を進めている¹¹¹。図 11 に作製した電池とプローブ を示す。本研究ではまずマンガン酸リチウムなどの正 極が常磁性により実電池の NMR スペクトルに及ぼす 影響をまず見積もった。その上で、電池を過充電した 際に負極上に析出するデンドライト状リチウムの状態 変化を明らかにすることを目的として、実電池サンプ ルについてそれぞれ容量の 170% まで過充電し、過充 電後の時間変化を NMR で観測した。図 12(a)に LCO / 黒鉛電池の NMR スペクトルの時間変化 に12(b)に LCO / 難黒鉛化性炭素電池のスペクトルの時間変化 を示す。過充電した直後の Li 金属の信号強度から、Li 金属 (260 ppm)の析出は LCO / 黒鉛電池の方が LCO / 難黒鉛化性炭素電池よりも多いことがわかった。こ



図 11 in situ NMR 測定用電池(a)と測定用プローブ(b)¹¹⁾



図 12 *in situ* NMR による 170% 過充電状態の時間変化の観測⁽¹⁾ (a) LCO/黒鉛電池、(b) LCO/難黒鉛化性炭素電池

のLi 金属の信号強度は時間の経過とともに減少し、 一方で炭素内リチウム(38 ppm、80~110 ppm)の信 号強度は増加したことから、析出したリチウム金属は 時間の経過とともに一部が炭素内に吸収されることが わかった。LCO/難黒鉛化性炭素電池の方がLCO/ 黒鉛電池よりもより多くの析出 Li 金属を吸収したこ とから、黒鉛は炭素層が密に積層し余分な Li を受け 入れる余地が少ないのに対し、難黒鉛化性炭素は内部 細孔の容量に余裕がありより多くのリチウムを受け入 れ可能であると考えられる。本研究により、過充電で 析出した Li 金属が時間の経過とともに負極の黒鉛ま たはハードカーボン層間内に吸収される現象をはじめ て明らかにすることができた。過充電状態のリアルタ イムでの変化を直接観測することは電池の安全性評価 において重要であるため本研究で用いた実験手法は電 池分野からの注目が大きいが、非平衡な吸着・吸蔵状 態を調べるための基礎的な研究ツールとしても高い利 用価値があるものと著者は信じている。

4. ナトリウムイオン電池負極炭素

リチウムイオン電池の需要は年々高まっているが、 原料のリチウム資源は南米に偏在しており政治的なリ スクが存在する。また現在最も優れた正極材料である とされるコバルト酸リチウムに含まれる Co も希少で あることから、リチウムイオン電池を代替できる安価 な次世代新規二次電池としてナトリウム電池やマグネ シウム電池が注目されている。

ナトリウムは資源豊富であるが、リチウムやカリウ ムと異なり通常の条件では黒鉛の層間にインターカ レートされないため、リチウムイオン電池と同様な構 成で黒鉛を負極に利用したナトリウムイオン電池は現 状ではほぼ不可能とされている。一方で、無定形炭素 負極にはナトリウムイオンが吸蔵されることが20年 ほど前から報告されてきており低結晶性炭素を用いた





電池が検討されてきた。近年、ハードカーボン負極と 廉価な金属酸化物正極、適切な電解液を用いて、高容 量かつ十分な繰り返し充放電性能を持つナトリウムイ オン電池を実現できることを本稿著者らを含むグルー プで報告¹²¹してから実用化の期待が高まり、世界的に 研究が活性化しつつある(図13)。

我々は²³Na NMR を用いて Na 吸蔵ハードカーボン の測定を行っている¹³⁾。充放電曲線はリチウムイオン 電池と似た形を示すにもかかわらず、その吸蔵状態は リチウムとはかなり違うことが明らかになってきてい る。充電量を変化させても、信号強度が変化するのみ でナトリウムのピーク位置はほとんど移動しない(図 14)。また static での低温測定でも、リチウムイオン 電池負極ハードカーボンの「Li 測定(図 10)で見られ るようなピークの分裂は確認されないことから、ナト リウムはリチウムと異なりハードカーボンの中で半金 属的なクラスターとなっていないと考えられている。

また、リチウムとナトリウムでは最適な難黒鉛化性 炭素の構造が異なることが、ごく最近の我々の研究か ら示唆されている。リチウムの吸蔵量が最も多くなる のは1000℃から1300℃程度で熱処理された炭素であ り、それ以上の高温ではクラスターリチウムの容量が 減少することが知られている。これは炭素の内部細孔 のサイズが小さくなるためと考えられており、キセノ ンの NMR で観測される内部細孔の閉塞とも大まかに 一致する結果であった。ところがナトリウムの吸蔵に おいては、1300℃よりもっと高温で熱処理された炭 素のほうがより大きな吸蔵量を示すことがわかってき ている。ナトリウムについては半金属的なクラスター を形成しないことも含めて、炭素の内部細孔内での吸 蔵についてリチウムとはまた異なったモデルを打ち立 てる必要がある。今後のさらなる研究が求められてい る。

5. おわりに

炭素材料の主成分はもちろん炭素であるので NMR の測定対象としてまず¹³C 核が考えられるが、黒鉛な どの配向性炭素は高い異方的磁化率を持ち、また等方 的構造を持つ石炭や無定形炭素も大きな化学シフト異 方性をもつために、スペクトル線幅は広くなる。熱処 理済みの炭素材料は表面以外にほとんど¹H を含まな いために、固体 NMR で標準的に使われる交差分極 (¹H-¹³C CP)が使えないことが多く、緩和時間も比較 的長い上にそもそも¹³C 核の天然存在比が低いなど、 炭素材料の¹³C NMR は測定を難しくする要因が多い。 本記事では、キセノンやリチウム、ナトリウムがそれ ぞれ異なる様態で黒鉛層間や難黒鉛化性炭素内の内部 細孔に吸蔵されることを利用して、¹³C ではない核種 の NMR で炭素の内部構造の解析を行ってきている著 者らの研究例を紹介した。

難黒鉛化性炭素の Xe NMR による解析研究では、 キセノンガス内で炭素前駆体を熱処理することで内部 細孔にキセノンガスが取り込まれ、外部とは完全に隔 離された炭素深部の孤立孔の解析ができることを期待 していたが、残念ながらキセノンは入らず、そのよう な完全孤立細孔に居るキセノンからの NMR 信号は観 測できなかった。著者は、もし何らかの方法で材料内 部の完全孤立孔にキセノンを導入できれば、それこそ ガス吸着等温線測定では全く不可能な内部孤立空間を 解析できる方法として、Xe NMR ポロシメトリーの 新たな可能性を拓くことができるのではないかと思っ ている。もし本記事をお読みになられた方でそのよう なサンプルの心当たりがあるかたがいらっしゃいまし たら、是非著者までご一報いただけないでしょうか。

[謝辞]

Xe NMR 測定においてお世話になりました大阪大 学の上田貴洋先生をはじめ、共同研究者の皆様に深く 感謝いたします。

[参考文献]

- T. Ito and J. Fraissard, J. Chem. Phys., 76, 5225 (1982).
- J. A. Ripmeester, J. Am. Chem. Soc., 104, 289 (1982).
- M.-A. Springuel-Huet, J.-L. Bonardet, A. Gedeon, and J. Fraissard, *Mag. Reson. Chem.*, 37, S1 (1999).
- 4) K. Gotoh, T. Ueda, H. Omi, T. Eguchi, M. Maeda, M. Miyahara, A. Nagai, and H. Ishida, *J. Phys. Chem. Sol.*, 69, 147 (2007).
- 5) K. Gotoh, T. Ueda, T. Eguchi, K. Kawabata, K. Yamamoto, Y. Murakami, S. Hayakawa, and H. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 82, 1232 (2009).
- 6) T. Ueda, H. Omi, T. Yukioka, and T. Eguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 79, 237 (2006).
- 7)炭素材料学会,in最新の炭素材料実験技術(分析・解析編)(サイペック,2001),pp.80.
- 8) T. Maluangnont, K. Gotoh, K. Fujiwara, and M. M. Lerner, *Carbon*, **49**, 1040(2011).
- 9) K. Gotoh, M. Maeda, A. Nagai, A. Goto, M. Tansho, K. Hashi, T. Shimizu, and H. Ishida, *J. Power Sources*, 162, 1322 (2006).
- M. Nagao, C. Pitteloud, T. Kamiyama, T. Otomo, K. Itoh, T. Fukunaga, K. Tatsumi, and R. Kanno, J. Electrochem. Soc., 153, A 914 (2006).
- K. Gotoh, M. Izuka, J. Arai, Y. Okada, T. Sugiyama, K. Takeda, and H. Ishida, *Carbon*, **79**, 380 (2014).
- S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859 (2011).
- K. Gotoh, T. Ishikawa, S. Shimadzu, N. Yabuuchi, S. Komaba, K. Takeda, A. Goto, K. Deguchi, S. Ohki, K. Hashi, T. Shimizu, and H. Ishida, *J. Power Sources*, **225**, 137 (2013).



後藤和馬 岡山大学 大学院自然科学研究科 助教 博士(理学)

| 2002年3月 | 筑波大学大学院化学研究科化学専攻 修了 |
|----------|---------------------------|
| | 博士 (理学) |
| 2002年4月 | 呉羽化学工業株式会社入社 |
| 2004年4月 | 日本大学文理学部化学科 助手 |
| 2005年4月 | 岡山大学大学院自然科学研究科 助手 |
| 2007年4月~ | ~現職 |
| 2009年7月~ | -2010 年 1 月 米オレゴン州立大学 化学科 |
| | 客員研究員 |
| 2014年9月~ | ~京都大学 触媒・電池の元素戦略研究 |
| | 拠点(ESICB)拠点助教 |
| 専門: | 物理化学、無機材料 |

~ 編集局からのお詫び ~

Adsorption News の Vol. 28, No. 4 において、ご寄稿(ホットトピッ クス, p. 17~p. 24)の掲載に不備がございました。執筆者ならびに会 員の皆様に心よりお詫び申し上げるとともに、より正確な内容を早期に お伝えするために、本号(Vol. 29, No. 1)において改訂した内容を再 掲載させて頂きました。

なお、学会 HP には、Adsorption News 発行後1年遅れで公開することになりますので、Vol. 28, No. 4の HP 掲載においては今回の訂正内 容を反映して掲載をさせて頂きます。

どうぞご高配を賜りますようお願い申し上げます。

日本吸着学会編集委員長



編集委員

| 委員長 | 森口 | 勇 | (長崎大学) | | | |
|-----|----|----|-------------|-----|-----|------------|
| 委員 | 瓜田 | 幸幾 | (長崎大学) | 田中 | 秀樹 | (京都大学) |
| | 大場 | 友則 | (千葉大学) | 三輪 | 聡志 | (栗田工業株式会社) |
| | 畄 | 伸樹 | (三菱重工業株式会社) | 森貞享 | 真太郎 | (佐賀大学) |
| | 近藤 | 篤 | (東京農工大学) | 山崎 | 誠志 | (静岡理工科大学) |
| | | | | | | |

(五十音順)

Adsorption News Vol.29 No.1 (2015) 通卷 No. 112 2015 年 5 月 1 日発行

事務局 〒390-8621 長野県松本市旭3-1-1 信州大学理学部 化学科 内 Tel:0263-37-2469 Fax:0263-37-2559 E-mail:info@j-ad.org

編 集 瓜田 幸幾 (長崎大学)

Tel & Fax : 095-819-2668 E-mail: urita@nagasaki-u.ac.jp

- 日本吸着学会ホームページ http://www.j-ad.org/
- 印 刷 〒850-0875 長崎県長崎市栄町6-23 株式会社昭和堂 Tel:095-821-1234 Fax:095-823-8740

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd) Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University 3-1-1, Asahi, Matsumoto, Nagano 390-8621, JAPAN Tel: +81-263-37-2469 Fax: +81-263-37-2559 E-mail: info@j-ad.org

Editorial Chairman

Professor Isamu MORIGUCHI

Graduate School of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, JAPAN

Tel & Fax : +81-95-819-2669 E-mail: mrgch@nagasaki-u.ac.jp

Editor

Koki URITA, Nagasaki University Tel & Fax : +81-95-819-2668 E-mail: urita@nagasaki-u.ac.jp