

Adsorption News

Vol. 38, No. 1 (April 2024)

通巻 No.148

目 次

- 巻頭言..... 2
「吸着学会の若手研究者に期待します」 仲井 和之
- 学術賞受賞記念寄稿..... 3
「吸着ミクロカロリーメトリーを中心とした多孔性固体表面
への吸着機構の解明」 松本 明彦
- 技術賞受賞記念寄稿.....12
「ヘリウムガスを使用しない高精度マノメトリック式ガ
ス吸脱着量測定装置の開発」 重岡 俊裕、仲井 和之
- 関連学会のお知らせ.....17
- 維持会員一覧.....19

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

吸着学会の若手研究者に期待します

マイクロトラックベル(株) 仲井 和之



吸着学会の皆様、こんにちは。

マイクロトラックベルは、日本ベルとして創業し36年が経過しました。当初私は大学卒業したてで、右も左もわからない中がむしゃらに頑張ってきました。時がたつのも早いです。

創業当時は無機材料の合成における材料の比表面積・細孔分布測定という限られた知識で始まりましたが、同時に吸着学会が設立され、化学工学における吸着技術の応用・工業化を勉強でき、吸着速度や分離の重要性を学びました。材料開発も、活性炭・ゼオライトから、カーボンナノチューブ、メソポーラスシリカ、PCP/MOFと新規多孔性材料が日本において開発され、吸着分離性能の向上が期待されて来ました。そして近年では2025年カーボンニュートラルに向け、DAC、CCS、CCUS等の分離回収そしてエネルギーや機能性材料の合成という地球の将来に向けた重要な技術となってきたこと大変うれしく思います。

弊社においてはこれら材料および吸着工学の発展と共に吸着分析技術の向上を続け、4回になる吸着学会技術賞の受賞、私自身は奨励賞をいただき、そして昨年のチャリティにおいては、これからの学生の国際貢献に向けた寄付を行えた事、学会と常に寄り添ったことを嬉しく思っています。本基金は、学生の教育支援の一環として国際会議参加費補助として寄付させていただきました。ただ単に渡航参加・教育支援ということだけではなく、日本の吸着技術の高さを世界の会議で議論しより将来に重要となる吸着技術に伸ばしていただければと思います。

私の会社における社員に向けた言葉として“出る杭になる”があります。これは、指示待ち人間にならず、自身で判断し、恥ずかしがらず発言提案をしてほしい思いが含まれています。またさらに私の失敗の経験の上に基づいた言葉でもあります。失敗を恐れず意見を出し行動すればおのずから結果が出ます。先日の日本初の民間ロケットは打ち上げ失敗に終わりましたが、その社長は失敗という言葉は使わないと言っています。私も同感です。行動して出てきた結果を楽しみましょう。できなかったことも結果であり、それが次の成功につながります。失敗を恐れず出る杭となり、行動し、失敗を数々経験し、諦めず目的を追いかければかならず成果が出てきます。

また将来の目標は持つことに越したことはありませんが、必ずしも必要ではないと思います。いろんなことに興味を持ち挑戦して行けば、知らないうちに目標ができてきます。また夢のような目標も達成できます、そして次の目標を作り追い続けてください。それらが

みんな歩んできた道であり、頑張りが成果となってきます。他人に頑張れという言葉よりも、自信を頑張らせるのは難しく私も挫折しかけること多々ありました。ただそれを支えてきてくれたのは仲間です。

学会もコロイド学会、化学工学会の吸着研究者が集まり創設された吸着学会、そしてイオン交換学会や今年はゼオライト学会との共同研究発表会が計画されています。このような違うグループとの接点は仲間を増やす絶好の機会です。積極的に参加し異業種交流を楽しみましょう。

おじさんの経験談と若手への期待を書いた巻頭言となりましたが次世代の研究者の励ましとなり、吸着学会のますますの発展につながればと祈念します。これからも学会参加させていただきますのでご指導ご鞭撻のほどよろしくをお願いします。



大阪科学技術館における吸着を説明する展示

氏名	仲井 和之
所属	マイクロトラックベル(株) 代表取締役社長
略歴	1987年 3月 関西学院大学大学院理学研究科修士課程卒業、2001年博士（理学）取得 1987年 4月 日本エム・ケー・エス(株)入社 1988年 4月 日本ベル(株)設立 取締役技術部長 2007年 6月 独理化学研究所客員研究員 2008年 4月 信州大学 客員教授 2010年 4月 日本ベル(株) 代表取締役社長 2014年 10月 マイクロトラック・ベル(株) 現職 2021年 1月 ヴァーダーサイエンティフィック(株) 代表取締役社長

学術賞受賞記念寄稿

吸着マイクロカロリーメトリーを中心とした 多孔性固体表面への吸着機構の解明

The study on the adsorption mechanism of porous
solids by adsorption microcalorimetry combined
with microscopic characterisation

豊橋技術科学大学大学院工学研究科応用化学・生命工学系
Department of Applied Chemistry and Life Science

松本 明彦

MATSUMOTO Akihiko

1. はじめに

この度は日本吸着学会学術賞を授与頂き大変名誉に存じております。児玉会長をはじめこれまで本会で共に活動下さいました会員の皆様、関係各位に深く感謝申し上げます。

私が現在の研究につながる「吸着」の研究をきちんと始めたのは大学院博士課程のときでした。指導教官の金子克美先生から頂いたメインテーマはシリカ・酸化鉄を高表面積な活性炭素繊維上に安定に展開し、これらの酸化物の高表面積表面を創製しようというものでした^{1,3)}。大学院博士課程を修了してイギリスの原子力公社の Harwell 研究所の John Ramsay 博士の研究室で1年間コロイド分散系、活性炭素繊維の中性子散乱・回折の研究に従事しました。イギリスから戻って豊橋技術科学大学の堤和男教授の主宰する複合材料工学研究室に助手（仕事内容はいまの助教とほぼ同じ）として着任し、自分の扱ってきた活性炭素にゼオライトを加え、吸着特性化法としてそれまで扱っていた分光法に吸着マイクロカロリーメトリーを加えて研究を始めました。遅ればせながらこの年に日本吸着学会に入会しました。研究室で吸着をテーマにした研究を続けて5年が経過したときに、文部省在外研究員としてドイツマインツ大学の Klaus Unger 教授の研究室で約6箇月間研究する機会を得いただきました。ちょうどメソ多孔性シリカが注目されてきた時期であり、もともと多孔性シリカの研究で知られていた Unger 先生のところの研究できたのは願ってもない機会でした。あちらでは必死に研究し、充実したときを過ごしました。Unger 先生は滞在を延長するよう薦めてくださいましたが、日本に帰って本会の事務局を担当しました。それ以来、本会会員を含む多くの方々と交流をしながら今日に至りました。

日本吸着学会は、吸着というキーワードで集った実に広い分野の方で構成され、毎年の研究発表会ではさ

まざまな広い分野の研究が発表されます。しかし広い分野とはいえ、それぞれの時期に“流行り”があり、中心となるトピックスが代わっています。私はゼオライト、メソ多孔性シリカ、活性炭素、多孔性有機金属錯体などの気体の吸着特性を、吸着マイクロカロリーメトリーによる吸着エネルギーの直接測定という巨視的な測定と、X線回折や赤外分光、固体核磁気共鳴などの分光学を使った微視的な手法を用いて特性化することで、吸着機構の解明を行ってきました。本稿では授賞対象となった一連の研究と吸着マイクロカロリーメトリーを用いた吸着の特性化の好例について紹介したいと思います。

2. 研究事例

多孔性固体による気体の選択的な吸着は、気体の分離・精製において不可欠な手段である。吸着を利用するプロセスに用いる、あるいは利用が期待される多孔性固体であるゼオライト⁴⁾、多孔性シリカ^{5, 6)}、多孔性有機金属錯体 MOF⁷⁾、活性炭素^{8, 9)}などは、それぞれの物質の表面化学組成、細孔構造が異なり、分離・精製気体の特性に応じて選択する。吸着の評価は吸着等温線の測定で行われることが多い。吸着等温線測定は、最も一般的な吸着の評価法であるが、吸着の強さについての直接的な情報を与えない。赤外分光、核磁気共鳴などの分光測定は吸着質や固体表面の状態を微視的に調べることができるため、吸着・反応機構を理解する上で重要である。しかし、吸着や表面での反応にかかわるエネルギー的特性については情報を与えない。吸着は固体表面-吸着質分子間の相互作用により起こり、エネルギー的特性の大小に応じて必ず系との熱のやりとりがある^{10,12)}。物理吸着は熱力学的に発熱過程であり、化学吸着の場合は反応エンタルピーも含めて吸着熱として観察される。このため微分吸着熱を測定すれば、表面-吸着質間の相互作用や表面の化学構造、細孔構造が吸着に及ぼす影響についての情報を直接的に得ることができる。

2.1. アルカンのスリット型ミクロ孔への吸着

多孔性固体表面に分子が吸着する場合、細孔径と分子径が吸着に影響する。細孔径が吸着分子の直径の2倍以下になると、細孔内周囲の細孔壁と吸着分子間の相互作用ポテンシャルが強調されて、吸着分子は平坦あるいは細孔径が大きな細孔内に吸着するときよりも強く吸着するミクロ孔充填（micropore filling）で吸着が進行する。活性炭素繊維（ACF）は細孔径が均一でスリット形の細孔を有し、合成条件により細孔径を制御できる。これに着目し、細孔径が系統的に異なるピッチ系活性炭素繊維（P-7~20）を用いて、細孔径の違いによるアルカン-細孔壁の相互作用の違いを吸着マイクロカロリーメトリーで特性化した⁸⁾。

実験に用いた ACF と細孔特性を表 1 に示す。P-7 から P-20 に細孔径が大きくなるにつれて比表面積、細

孔容量、細孔径ともに系統的に増加しており、何れの試料も t プロット法で解析すると均一な細孔径を持っている。これに炭化水素が吸着する場合、単純に窒素と同じように吸着して Gurvich 則に従うと考えれば、細孔径が大きい ACF ほど吸着量は多いはずであり、さらに吸着質が同じなら細孔径が小さいほど、細孔径が一定なら大きな分子ほどミクロ孔充填が強く起きると予想される。

これらの ACF のヘキサン (C_6H_{12}) の吸着等温線を測定してみると図 1 に示すように、ヘキサンの飽和吸着量は P-7 から P-20 まで細孔径が増大するに従い増加した。飽和吸着量と細孔径の関係は他の炭化水素 (n -オクタン、ネオペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン) 吸着も同様の傾向を示した。

ヘキサンの飽和吸着量から求めた細孔容量は、Gurvich 則に従わず、細孔径 0.7 nm の P-7 では窒素から求めた細孔容量より大きく、その他の ACF では逆に小さかった。ただし傾向としては細孔径が小さい ACF ほど細孔内にヘキサンが密に吸着していた。窒素に比べて嵩張るヘキサンが P-7 に密に吸着するのは、ミクロ孔内の細孔壁と吸着分子のポテンシャルの重量による吸着の強調が起きているためと考えられる。もしそうなら、吸着熱に差があるはずである。

果たして図 2 に示すように、P-7 へのヘキサンの微分吸着熱は他の ACF と比べて大きかった。P-7 の微分吸着熱は吸着量が少ない領域で、80 kJ/mol であり、同程度の吸着量と比較すると、他の ACF の 1.3~1.8 倍であった。また、吸着量が 1.2 から 2.8 mmol/g の範囲で 73 kJ/mol の微分吸着熱を示したのち、吸着量

2.8 mmol/g 以上で急激に減少した。この吸着量は吸着等温線の明瞭な“膝 (knee)”つまり細孔充填量に対応する。微分吸着熱の 73 kJ/mol は、101.3 kPa でのヘキサンの沸点 (341.9 K) での凝縮熱の 28.9 kJ/mol よりはるかに大きく、細孔内にヘキサンが強いポテンシャルで吸着しているのがわかる。これに対して、P-7 よりも細孔径が大きくなるにつれて吸着初期での微分吸着熱が低くなる。また、吸着量が増加して細孔が充填すると微分吸着熱は 40 kJ/mol 程度で一定になった。

ACF のスリット型細孔の内表面は、黒鉛の基底面が支配的であり、分子の吸着では Steele 10-4-3 ポテンシャルで見積もることができる。細孔径が異なるそれぞれの ACF 内にあるヘキサン分子の細孔内の相互作用ポテンシャルを見積もると図 3 のようになり、例えば P-7 と P-10 のポテンシャルの極小値と比較すると、P-7 が P-10 より 1.4 倍程度深い。これは微分吸着熱を直接測定した図 2 の微分吸着熱の初期において P-7 が P-10 の 1.3 倍という傾向とよく一致する。

このように、吸着マイクロカロリーメトリーは吸着量の大小を議論するだけでなく、吸着の“強弱”を定量的

表 1 細孔径が異なる ACF の窒素吸着等温線 (77 K) を t プロット法で解析して求めた活性炭素繊維の細孔特性

Sample	Surface area / $m^2 g^{-1}$	Pore volume / $mL g^{-1}$	Pore width /nm
P-7	870	0.29	0.7
P-10	1350	0.56	0.9
P-15	1850	0.96	1.0
P-20	2000	1.06	1.5

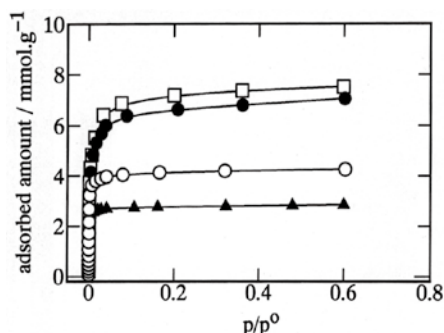


図 1 ACF へのヘキサンの吸着等温線 (303 K)
▲、P-7；○、P-10；●、P-15；□、P-20

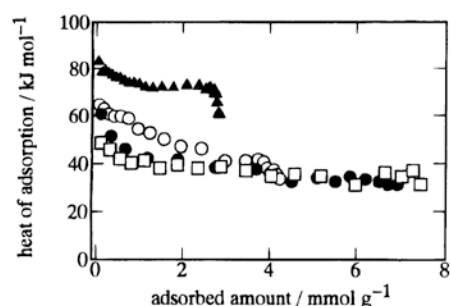


図 2 ACF へのヘキサンの微分吸着熱 (303 K)
▲、P-7；○、P-10；●、P-15；□、P-20

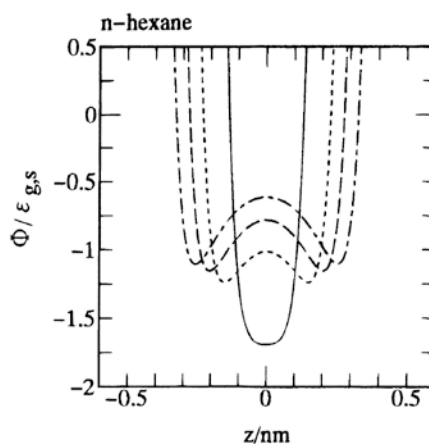


図 3 吸着したヘキサン分子と細孔壁との相互作用ポテンシャルプロファイル。縦軸はヘキサン分子 1 個と壁の相互作用ポテンシャル Φ を 1 対のヘキサン分子と炭素原子間の Lennard-Jones ポテンシャル ϵ_{gs} で規格化した値。実線、P-7；点線、P-10；破線、P-15；一点鎖線、P-20

に調べる、非常に有効な手段であることが分かる。

2.2 水吸着過程での多孔性固体の表面化学組成の変化と吸着への影響

メソ多孔性シリカ FSM-16は、規則的な一次元細孔（二次元六方構造）を有し、細孔径が2 nm以上と大きいため、気体分子が細孔内に拡散し易く、迅速な物質分離、大きな分子の吸着、触媒等への応用が期待されている。FSM-16の合成は、まず層状ケイ酸塩カネマイト Kanemite ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の Na^+ をカチオン界面活性剤水溶液中でイオン交換する。層間に導入された界面活性剤ミセルが構造規制剤となり、その周りをケイ酸塩層が規則的に折れ曲がって取り囲んでケイ酸塩-界面活性剤複合体ができる。これをか焼して界面活性剤を分解除去してFSM-16が得られる。しかし、メソ多孔性シリカの細孔構造は規則的だが、細孔壁のシリカ骨格は無定形である。また、合成の最終過程のか焼で生じたシロキサン架橋は、シラノール基ほど親水的ではないが、水が吸着して加水分解する（ $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv$ ）。この結果、細孔の一部が壊れて比表面積、細孔容量が減少する。また、シラノール基が生成する結果、吸着特性が変化する。この変化の機構を水の吸着等温線、微分吸着熱の測定と ^{29}Si -MAS-NMR、in-situ IRを利用して調べた⁵⁾。水吸着の履歴が無いFSM-16の水吸着等温線は、図4に示すように、IUPAC V型となり、相対圧 (p/p_0) < 0.5 では下に凸の疎水的な挙動を示す。 $0.5 < p/p_0 < 0.6$ で毛管凝縮が起こり、吸着量が急激に増加する。1回目の水吸着後、573Kで10h真空脱気してから2回目の水吸着を行った。573Kは近接するシラノール基が脱水縮合してシロキサンになる温度である。表面がシロキサンでおおわれていれば1回目と同じような疎水的な挙動を示すはずだが、2回目に測定した水吸着等温線は低相対圧から水がよく吸着する親水的なIV型となり、毛管凝縮による水吸着量の増加は、1回目

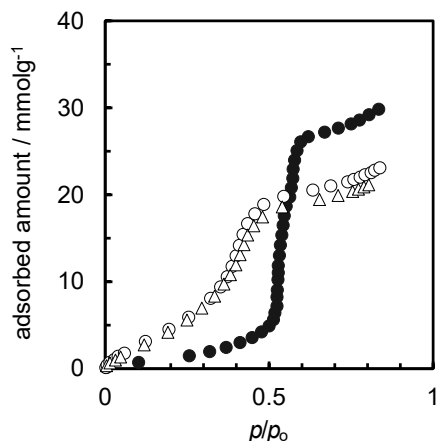


図4 FSM-16の水吸着等温線 (298 K)。
●、吸着1回目 (298 K, 10 h脱気後)；□、2回目 (573 K同)；△、3回目 (823 K同)

の吸着より低相対圧の $p/p_0 = 0.3 \sim 0.5$ で起こる。ただし、この毛管凝縮の傾きは、1回目より緩やかであり、毛管凝縮が終わるときの吸着量は1回目の27 mmol/gよりも少なく、20 mmol/gである。2回目の吸着で親水的な挙動を示したのは、1回目の水吸着により、表面のシロキサンが加水分解して生成したシラノールが加熱前処理後も残り、そこに水が水素結合により吸着がおこり、その吸着水にさらに水が吸着するからである。細孔壁に吸着した水の厚みで細孔径が減少する結果、1回目の吸着よりも低相対圧で毛管凝縮が起きる。また、細孔の一部が1回目の水吸着で壊れたため細孔径が一定でなくなり、毛管凝縮のステップが緩やかになるとともに細孔容量が減少する。この2回目の吸着測定の後に823 Kで真空脱気して測定した3回目の水吸着では、吸着等温線の形は2回目とほとんど変わらずわずかに吸着量が減少するだけで、親水的な表面への吸着が起きている。

FSM-16の合成時に構造規制剤の役割をする界面活性剤は、最後にか焼によって加熱分解・燃焼して除去する。このときにシリカ骨格末端に多数残っていたシラノール基が脱水縮合してシロキサンに変化する。その際に細孔壁を構成するシロキサン架橋の結合角に歪が生じる場合があり、これらが1回目の水吸着で加水分解して開裂すると、お互いの距離が離れたシラノール基が生じる。これらは互いに孤立して存在することになり、加熱しても再び脱水縮合しない。その結果、2度目以降はこの孤立シラノール基が水蒸気と水素結合して親水的な吸着挙動を示す。

吸着等温線の変化は、水吸着の微分吸着熱の変化として現れる。図5に示すように1回目の吸着の微分吸着熱は吸着初期で18 kJ/mol程度で、吸着量の増加と共に漸次増大して、毛管凝縮が始まる5.6 mmol/gのときに水の凝縮熱 (44 kJ/mol) に近づく。吸着初期の微分吸着熱はシロキサン ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) の加水分解によるシラノール ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) の生成熱 (19.5 kJ/mol) にほぼ等しく、表面に存在するシロキサン近傍に水が吸着してシラノールを生成しながら毛

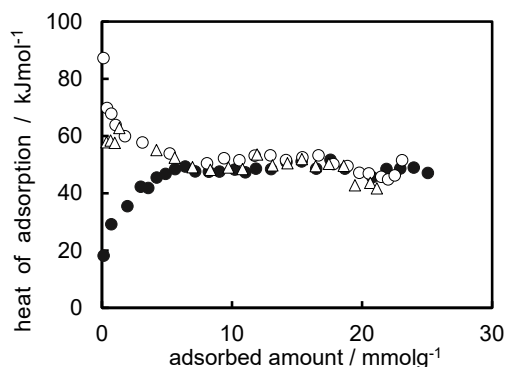


図5 FSM-16の微分吸着熱 (298 K)。
●、吸着1回目 (298 K, 10 h脱気後)；□、2回目 (573 K同)；△、3回目 (823 K同)

管凝縮するとみられる。一方、2、3回目の吸着では表面に孤立シラノール基が残っているため、吸着初期から親水的な吸着挙動を示し、 $p/p_0 \sim 0.35$ で毛管凝縮が始まる。吸着初期の微分吸着熱は2回目の吸着時が87 kJ/mol、3回目57 kJ/molで、何れも水分子と表面シラノールの水素結合による。微分吸着熱は吸着量の増加とともに漸次50 kJ/mol程度まで減少し一定となる。

FSM-16の ^{29}Si MAS NMRスペクトルは、図6に示すように、-111 ppmと-102 ppmにシグナルが観測され、それぞれ Q^4 ($\text{Si}(\text{O})_4$)と Q^3 ($\text{HO-Si}(\text{O})_3$)に帰属される。つまりFSM-16は Q^4 と Q^3 の環境にあるSiから構成されている。ただし、FSM-16は水吸着前後で Q^4 と Q^3 の環境にあるSiの割合が変化し、水吸着に伴い、全Siに対する Q^3 のSiの割合が0.20から0.28に増加し、シラノール基を持つSiの割合が増える。in-situ 拡散反射IR測定結果から、吸着前のFSM-16では孤立シラノール基に帰属される吸収帯が 3750 cm^{-1} に観察される。これは ^{29}Si -MAS-NMRの Q^3 のシグナルを与えたものである。しかし水が吸着するとその吸収帯の強度が増加するとともに、新たに $3100 \sim 3450\text{ cm}^{-1}$ (吸着水のO-H伸縮振動)と 3700 cm^{-1} 付近に(隣接するシラノール基のOH伸縮振動)が観察される。823 Kで加熱真空脱気処理を行うと、 3750 cm^{-1} の吸収帯の強度は一定である一方で、吸着水と隣接シラノール基に帰属されるO-H伸縮振動の吸収帯は消滅した。このことから、水の吸着過程で孤立シラノール基と隣接シラノール基が生成し、このうち孤立シラノール基はその後の加熱真空脱気でも安定に存在することが分かった。

このように、メソ多孔性シリカの表面は水吸着によ

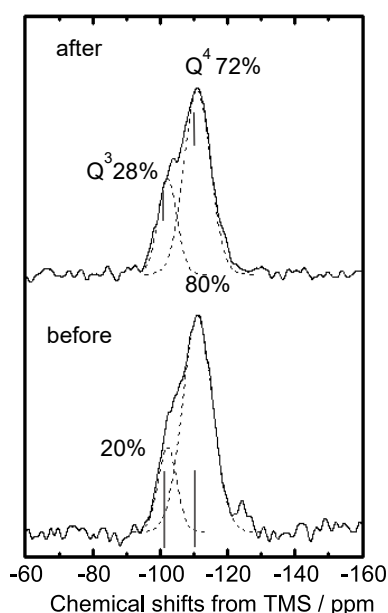


図6 水吸着前後の ^{29}Si -MS固体NMR
下：吸着前；上：吸着後

り、シロキサン架橋の加水分解が起こりシラノールを生成する。そして一旦加水分解が起ると、加熱脱気しても元の構造には戻らない。メソ多孔性シリカは均一な構造のメソ孔を持つことが特徴であるが、水吸着に対して細孔構造と表面の化学的な構造が変化することが特徴である。

2.3 多孔性シリカ表面のシリル化による吸着活性の制御

前節で示したように、メソ多孔性シリカは水吸着により細孔壁のシロキサンが加水分解して細孔構造が壊れる。そこで表面シラノール基をシランカップリング剤でシリル化して他の官能基を固定し、表面への安定性、選択吸着性、反応性の賦与が試みられている。ここでは、表面シリル化によるメソ多孔性シリカの疎水安定化とアセトアルデヒド吸着性の賦与を試み、得られた試料を微分吸着熱測定と分光法で特性化した⁶⁾。

メソ多孔性シリカMCM-48は規則的な立方細孔構造 $Ia3d$ を持つ¹³⁾。3次元細孔を持ち、物質の細孔内拡散が1次元細孔のFSM-16やMCM-41よりも有利であるため、クロマトグラフィーの固定相、触媒への応用が期待できる。このMCM-48表面をシランカップリング剤の*n*-オクチルジメチルクロロシラン(ODCS; $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-SiCl}_3$)あるいは3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES; $\text{H}_2\text{N-C}_3\text{H}_6\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$)でシリル化した。オクチル基で修飾した試料をMCM-48-C8、3-アミノプロピル基で修飾した試料をMCM-48-NH₂とする。

MCM-48は図7に示すような $Ia3d$ に帰属される細孔構造がX線回折パターンで観察される。シリル化後の試料のX線回折パターンはMCM-48とピーク強度が異なるが同一であり、シリル化後も規則的細孔構造が保持されていることが分かる。MCM-48の窒素吸着等温線は、図8に示すようにIV型でありメソ細孔が存在することを示す。これに対してシリル化試料はMCM-48よりも低い相対圧で毛管凝縮が始まる。これは、シリル化により細孔内表面に大きな官能基が固定化され、細孔径が狭くなったことを示唆する。表2に

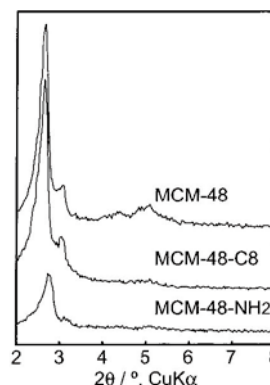


図7 MCM-48、MCM-48-C8、MCM-48-NH₂のX線回折パターン

表2 MCM-48とシリル化試料の特性

Sample	Specific surface area	Median pore diameter	Mesopore volume	Anchored group density	
	/m ² g ⁻¹	/nm	/mL g ⁻¹	/groups nm ²	/mmol g ⁻¹
MCM-48	1200	2.4	1.1	-	-
MCM-48-C8	1100	1.6	1.0	0.8	1.7
MCM-48-NH ₂	710	1.8	0.6	0.8	1.7

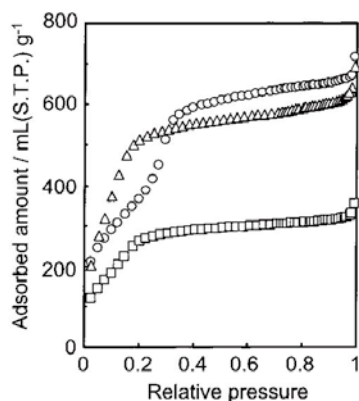
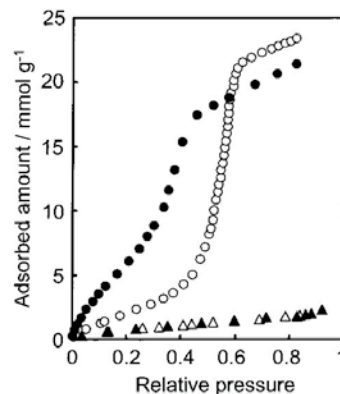
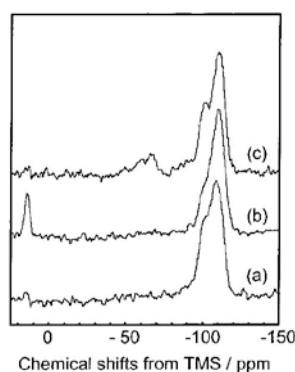
図8 MCM-48、MCM-48-C8、MCM-48-NH₂の窒素吸着等温線。○、MCM-48；△、MCM-48-C8；◇、MCM-48-NH₂

図10 MCM-48 (○、●) と MCM-48-C8 (△、▲) の水吸着等温線。記号の白抜きは1回目の吸着を、黒塗りは2回目の吸着を示す。

図9 MCM-48、MCM-48-C8、MCM-48-NH₂の²⁹Si MAS NMR スペクトル。(a) MCM-48、(b) MCM-48-C8、(c) MCM-48-NH₂。シグナルの帰属：-100 ppm、Siにシロキサン架橋3つとシラノール1つが結合 (Q³)；-110 ppm、Siにシロキサン架橋4つが結合 (Q⁴)；14 ppm、Siにオクチル基が1つ、メチル基が2つ、シロキサン架橋1つが結合；-49 ppm、Siがアミノプロピル基、シラノールあるいはエトキシ基、1つのシロキサン架橋が結合

窒素吸着等温線から求めた、各試料の細孔特性と、元素分析と窒素比表面積から見積もったシリル基の密度を示す。図9に示すように²⁹Si MAS NMR測定から、いずれの試料もシリル基が表面に固定化していることを確認した。

MCM-48の水吸着等温線は、図10に示すように1回目の吸着ではIUPAC V型となり、 $0 < p/p_0 < 0.42$ では p/p_0 の増加とともにほぼ直線的に吸着量が増加し、 $p/p_0 = 0.42$ から毛管凝縮がおこる。しかし1回目の水吸着後、1 mPa、423 Kで12 h脱気後に2回目の水吸着を行うと、FSM-16と同様に1回目より低相対圧のと

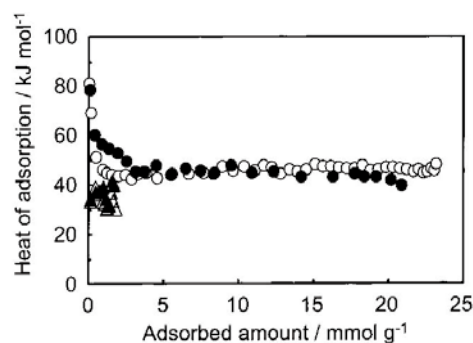


図11 MCM-48 (○、●) と MCM-48-C8 (△、▲) への水の微分吸着熱。記号は図10と同じ。

きの吸着量が大きく、 $0.3 < p/p_0 < 0.4$ で毛管凝縮が起きる。毛管凝縮が終了したあとの吸着量は1回目より3 mmol/g程度少なく、表面が親水的に変化したことと併せて、細孔の一部が壊れたためである。一方、MCM-48-C8の水吸着等温線は、1回目、2回目ともHenry型であり、 $0 < p/p_0 < 0.95$ の領域で殆ど吸着が起きない疎水的な挙動を示した。n-オクチルジメチルシリル基は非極性のため疎水性を示す。MCM-48-C8表面上の密度は表2に示すように0.8個/nmであり、この官能基の分子専有面積を考慮すると、表面の70%を被覆している。このため、表面は疎水的になり、水を吸着しない。

MCM-48の水の微分吸着熱は、図11に示すように、1回目の吸着では、吸着量が0.1 mmol/g付近で80 kJ/mol程度の高い熱を発生した後、吸着量の増加とともに

に急激に減少し、吸着量が 0.98 mmol/g のとき 45 kJ/mol 程度で一定になった。一方、2 回目の吸着では、吸着量が 3.2 mmol/g 以下で緩やかに微分吸着熱が減少して一定になった。この緩やかな微分吸着熱の減少は、細孔内のシラノールと水の相互作用にエネルギー分布があることを示しており、多分子層吸着から毛管凝縮する領域での微分吸着熱の値は、水の凝縮熱 40.6 kJ/mol に近く、細孔内で水に近い状態で存在すると考えられる。一方、MCM-48-C8 の微分吸着熱は 30 ~ 40 kJ/mol 程度であり、MCM-48 の微分吸着熱より小さい値であった。この結果も MCM-48-C8 の疎水的性質を裏付けている。

アセトアルデヒド (AcH) は室内濃度指針値 (0.03 ppm, 48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) が定められている物質であり、室内空気からの除去が望まれている。アミンはアルデヒドと 1 対 1 で反応してイミンを生成する (図 15 参照)。MCM-48 の AcH の吸着等温線は図 12 に示すように IV 型を示し、吸着量は平衡圧 (p_e) の増加に伴い増加し、 $p_e = 36 \text{ kPa} \sim 50 \text{ kPa}$ で毛管凝縮が起こり、12 mmol/g で細孔充填が完了してほぼ一定になる。これに対応する MCM-48 の微分吸着熱 (図 13) は、吸着初期で表面シラノールとアルデヒド基の水素結合により 49 kJ/

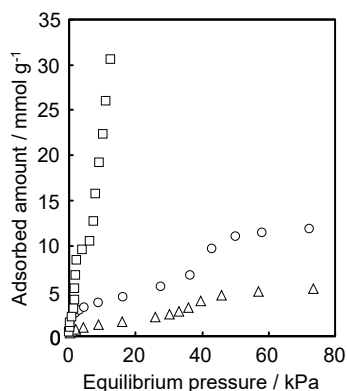


図 12 MCM-48 とシリル化 MCM-48 のアセトアルデヒド吸着等温線 (298 K)。○、MCM-48；□、MCM-48-NH₂；△、MCM-48-C8。

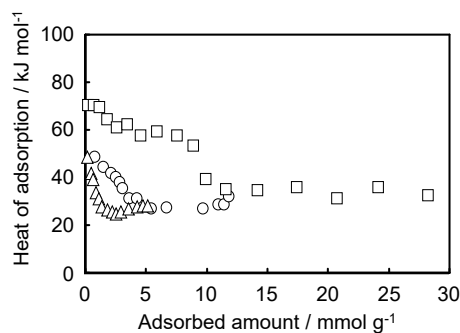


図 13 MCM-48 とシリル化 MCM-48 のアセトアルデヒドの微分吸着熱 (298 K)。○；MCM-48、□；MCM-48-NH₂、△；MCM-48-C8。

mol の発熱を示すが、吸着量の増加とともに漸次減少し、毛管凝縮の始まる $\sim 6 \text{ mmol/g}$ で 30 kJ/mol 程度になる。この値は AcH の液化熱 (27.2 kJ/mol) 程度のため、AcH はバルク液体に近い状態で毛管凝縮するとみられる。一方、MCM-48-C8 の吸着等温線は、試料表面が疎水性のため AcH 吸着量が MCM-48 より低く、微分吸着熱も吸着初期で 48 kJ/mol であり、吸着量の増加とともに直ちに 25 kJ/mol 程度に減少した。一方、MCM-48-NH₂ は $p_e < 10 \text{ kPa}$ の低圧でも AcH を極めて多量に吸着し、等温線は $p_e = 0.88, 0.238, 6.23 \text{ kPa}$ に変曲点を示した。 $p_e = 0.88$ での吸着量は、元素分析から求めた表面上の 3-アミノプロピル基 (AP 基) の量 (1.7 mmol/g) に一致した。もし、AP 基と AcH が 1 対 1 で反応しイミンを生成するなら、すべての AP 基は化学吸着してしまい、あとは物理吸着するため、微分吸着熱は液化熱に近くなると考えられるが、実際は $0.88 \text{ kPa} < p_e < 2.38 \text{ kPa}$ でも吸着量は増加し、 $p_e = 2.38 \text{ kPa}$ で 8.4 mmol/g に達するまで高い発熱が続いた。このため MCM-48-NH₂ 表面への AcH の吸着ではイミンの生成は考え難い。また、この吸着量 8.4 mmol/g は仮に吸着した AcH あるいは反応生成物が AcH の液相に近い密度を持つとして、液体 AcH の密度を用いて容量換算すると 0.53 mL/g に相当し、窒素細孔容量 0.6 mL/g とよく一致した。従って $p_e = 2.4 \text{ kPa}$ で AcH の細孔充填が完了することが示唆される。AcH 吸着量は $2.4 \text{ kPa} < p_e$ でも急激に増加し続け、 $p_e \sim 10 \text{ kPa}$ で 30 mmol/g 以上に達した。MCM-48-NH₂ の微分吸着熱は、図 13 に示すように、吸着量が 1 mmol/g 以下のときでも 70 kJ/mol と高く、吸着量が 8.4 mmol/g になるまで 53 ~ 64 kJ/mol の高い発熱を示した。これは、メソ細孔内で AcH の凝縮だけでなく後述の化学反応が起きていることによる。吸着量が 8.4 mmol/g

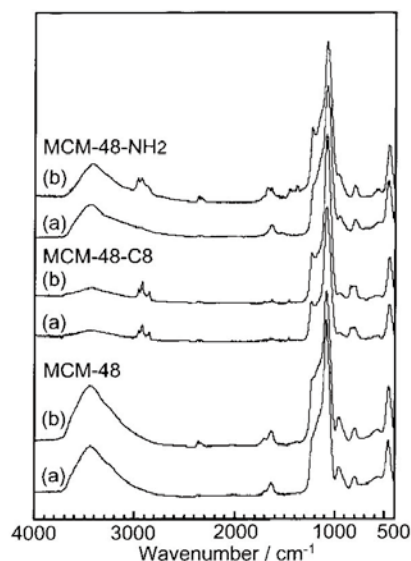


図 14 MCM-48 とシリル化 MCM-48 のアセトアルデヒド吸着に伴う IR スペクトル変化。(a)、吸着前；(b)、吸着後

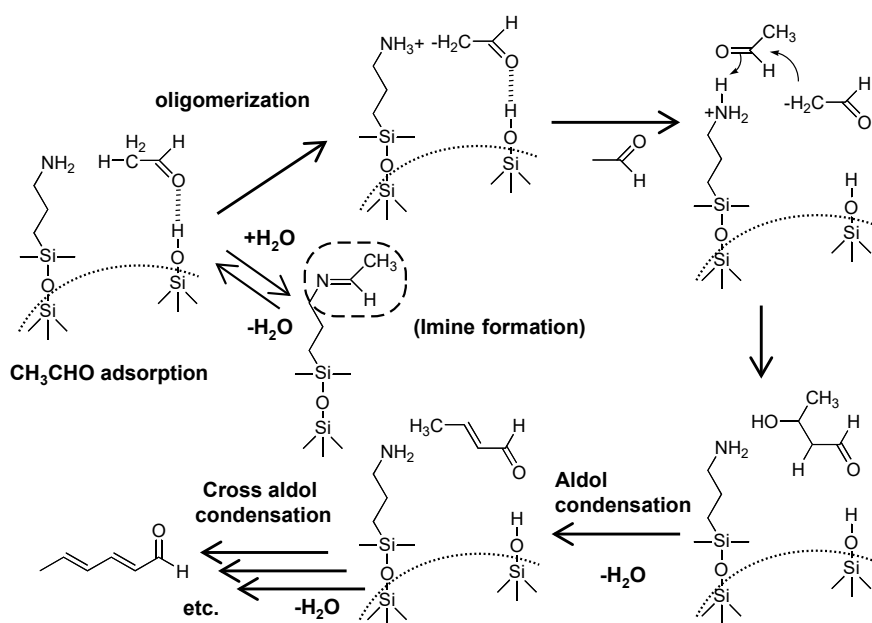


図 15 MCM-48-NH₂の細孔表面でのアセトアルデヒドの吸着と考えられる反応機構

以上で微分吸着熱は 30 kJ/mol 程度で一定になるが、このときの AcH は、吸着量を液体の密度で容積に換算すると、窒素吸着から求めた MSM-48-NH₂ の細孔容積以上に吸着している。図 14 に AcH 吸着前後の MCM-48 ならびに表面シリル化した MCM-48 の IR スペクトルを示す。AcH 吸着前の MCM-48 は次の吸収帯が観察される： 3440 cm^{-1} （吸着水ならびに水素結合している O-H の伸縮）、 1640 cm^{-1} （吸着水の O-H 変角）、 $1250\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ （シロキサン の Si-O 伸縮）、 970 cm^{-1} （シラノール と H₂O 間の変角）、 800 cm^{-1} （ジェミナルシラノールの面内変角）¹⁴⁾。MCM-48 に AcH が吸着すると、新たに AcH の C=O 伸縮振動が 1720 cm^{-1} に観察される¹⁵⁾。これは AcH が MCM-48 表面に単に物理吸着していることを示しており、微分吸着熱測定の結果と一致する。MCM-48-C8 は MCM-48 で観察された吸収帯のほかに 2962 cm^{-1} （CH₃非対称伸縮）、 2930 cm^{-1} （CH₂非対称伸縮）、 2860 cm^{-1} （CH₃対称伸縮）が観察される。 3440 cm^{-1} の吸収帯の強度が小さいのは、表面シラノールがシリル化で減少し、表面が疎水性になったことによる。吸着後のスペクトルは AcH の吸着量が少ないため、吸着前と顕著な差異はみられない。

吸着前の MCM-48-NH₂ の IR スペクトルは、固定化されたメチル基とメチレン基の C-H の対称伸縮振動に帰属される吸収帯が $2970\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ に観察された。AcH を吸着すると、この吸収帯のほかに、メチル基とメチレン基の対称変角振動がそれぞれ 1378 と 1455 cm^{-1} に出現する。これらのほかに、 α 、 β -不飽和アルデヒド中の C=O の伸縮振動に帰属される吸収帯が新たに 1678 cm^{-1} に出現する。AcH の C=O 伸縮振動

は 1730 cm^{-1} に出現するはずだが、AcH 吸着後の MCM-48-NH₂ には観察されない。こうした IR の測定結果に基づき、MCM-48-NH₂ の表面上で図 15 のような次の一連の反応が起こっていると考えられる：2-アミノプロピル基の 1 級アミノ基は塩基性を示すことから、AcH の α -水素と相互作用してエノラートアニオン（CH₂CHO⁻）を生じる。CH₂CHO⁻ は他の AcH とアルドール縮合して 2-ブタナール（クロトナルアルデヒド、CH₃C=CHCHO）を生じる。この 2-ブタナールが更に他の AcH と交差アルドール反応をして α 、 β -不飽和アルデヒドを生成する。図 13 に示した吸着量 8.9 mmol/g まで続く高い発熱は、メソ細孔内で AcH アルドール縮合が起きているためと考えられる。さらにこの生成物が AcH を溶解（吸収）するため、MCM-48-NH₂ は高い AcH 吸着性を示すと考えられる。

2.4 多孔性有機金属錯体 MOF-5、ELM-11 のメタン吸着

多孔性金属錯体（PCP、MOF）は遷移金属・金属酸化物イオンと有機配位子が連結して構成され、規則的な配位子の配列を反映した規則的な細孔構造を持つ多孔体である。このため配位子の配列により細孔構造、細孔表面の化学組成は変化し、気体分子の吸着特性も大きく変化する。代表的な MOF である、MOF-5 と ELM-11 への高圧メタン吸着特性について吸着マイクロカロリーで検討した。

MOF-5（Zn₄O(BDC)₃（BDC=1,4-benzene dicarboxylate））は [OZn]⁶⁺ にテレフタル酸（TPA⁻）ジアニオンが配位したジャングリング型の硬い骨格を持つ¹⁶⁾。一方で ELM-11（[Cu(BF₄)₂(bpy)₂](bpy=4,4'-

bipyridine)) は Cu^{2+} にビピリジンと BF_4 が配位してできる 2次元網目構造が積層した構造を持つ¹⁷⁾。網目の大きさは $0.77 \text{ nm} \times 0.77 \text{ nm}$ のマイクロ孔である。この網目構造が a, b 方向に半周期ズレて積層しているため、網目のマイクロ孔に各層の配位子が重なってしまいマイクロ孔として機能しない。しかし、気体の圧力が一定の値以上になると、この 2次元網目の重なりが広がり、ガスがマイクロ孔内に拡散して吸着するようになる (ゲート型吸着)。これら 2種類の MOF をそれぞれ 423 K、1 mPa、12 h 前処理した後にメタンを 203 K、243 K、298 K の各温度、圧力範囲 0~8 MPa で測定した⁷⁾。

図 16 に各温度での MOF-5 のメタン吸着等温線を示す。吸着温度が低いほど同一平衡フガシティでの表面過剰量 (吸着量) が大きい。約 3.2 MPa での表面過剰量 (吸着量) は温度が 298 K から 203 K に低下すると 9.4 mmol/g から 29.2 mmol/g に増加した。3.2 MPa、203 K のとき MOF-5 の細孔中に吸着しているメタンの密度は 0.40 g/mL であり、臨界点 (190.5 K) における密度の 0.16 g/mL よりも高く、むしろ沸点 (111 K) のときの密度 0.42 g/mL に近い。これは、メタンが MOF-5 のマイクロ孔内に密に吸着していることを示している。

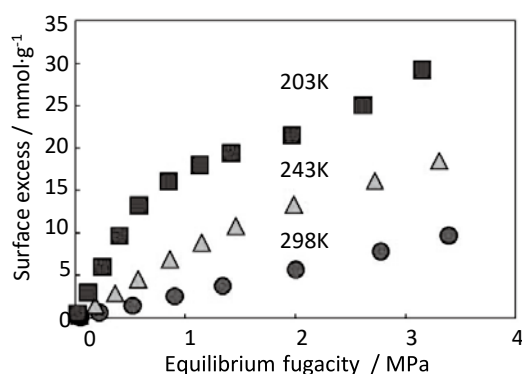


図 16 MOF-5 のメタン吸着等温線

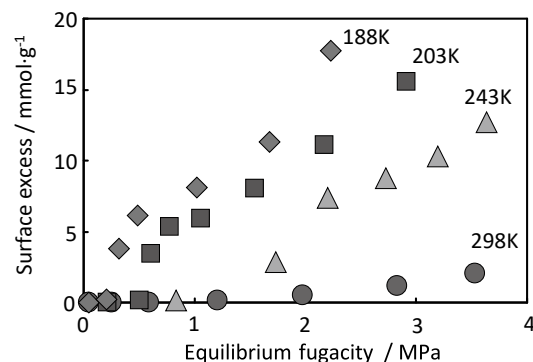


図 18 ELM-11 の吸着等温線

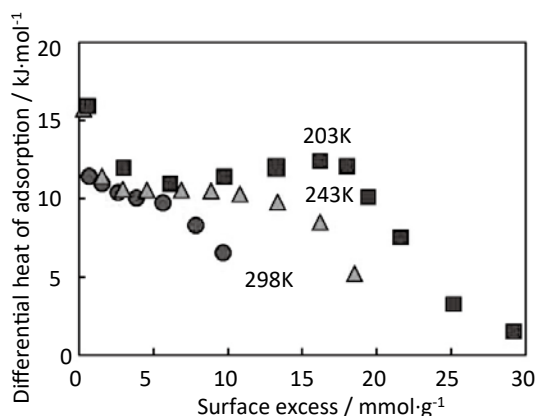


図 17 MOF-5 の微分吸着熱

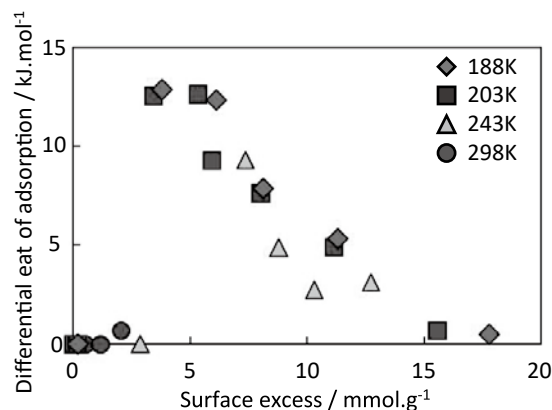


図 19 ELM-11 の微分吸着熱

下がるにつれて、吸着等温線の膝（屈曲点）が明瞭になる。188 Kと203 Kでの吸着等温線では、屈曲点はおおむね吸着量が6 mmol/g付近で一定であり、後述するように微分吸着熱が最大となる吸着量ならびに吸着質と最も強く相互作用するであろう吸着サイトの数(5.5 mmol/g)によく一致する。

ELM-11の微分吸着熱は図19に示すように非常に興味ある結果を与えた。即ち何れの吸着温度でも、吸着初期においては吸着が起きているにもかかわらず、微分吸着熱が発生しない。例えば、188 Kでの吸着の場合、吸着量が1.6 mmol/gまでは微分吸着熱が観察されない。この吸着が起きているのに微分吸着熱が観察されない領域は吸着温度によって異なるがELM-11に特有の現象である。こうした変化から、ゲート圧近くで吸着して発生した熱は、2次元網目の積層が膨張するときの構造転移エネルギーとして使われるとみられる。吸着の進行とともに2次元網目間は広がり、やがて発生する微分吸着熱が網目を広げる転移エネルギーを上回ったときに発熱が観察されることが考えられる。

以上のように剛直な構造を持ったMOF-5と柔軟な構造のELM-11では吸着等温線が異なるだけでなく、微分吸着熱の変化も異なる。MOF-5では、細孔構造に基づくミクロ孔内に高密度でメタンが充填されることが分かった。ELM-11では、吸着により構造転移が誘起され、その転移に吸着熱が使われることが示唆される。

3. おわりに

吸着ミクロカロリーメトリーを中心とした多孔性固体の吸着機構の解明に関する研究例を紹介した。吸着ミクロカロリーメトリーで観測する熱は、気体と多孔体からなる系の中で起こった、吸着、脱着、反応、固体構造変化などいろいろあった結果として出てくるものであり、その“いろいろ”が何かが分からないと吸着機構の本質が見えてこない。そのため吸着ミクロカロリーメトリーで巨視的な熱を測定し、“いろいろ”何が起きているかをほかの方法、特に分光法などの微視的な方法で調べることで、吸着機構の理解につながる。

[謝辞]

今回紹介した研究は、以下の元学生の皆さんと一緒に行ったものです。記して謝意を表します。趙建新さん、佐々木辰雄さん、伊藤武志さん。

[参考文献]

- 1) A. Matsumoto, K. Kaneko, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, **85**, 3437 (1989).
- 2) A. Matsumoto, K. Kaneko, *Langmuir*, **6**, 1202 (1990).
- 3) A. Matsumoto, K. Tsutsumi, K. Kaneko, *Langmuir*, **8**, 2515 (1992).
- 4) K. Hasegawa, A. Matsumoto, *AIP Proceedings*

Series, 1865 020002 (2017).

- 5) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, *Langmuir*, **17**, 41 (2001).
- 6) A. Matsumoto, K. Tsutsumi, K. Schumacher, K. Unger, *Langmuir*, **18**, 4014 (2002).
- 7) A. Matsumoto, T. Ito, *Characterisation of Porous Solid VIII*, 118, DOI <https://doi.org/10.1039/9781847559418> Royal Society of Chemistry (2009).
- 8) A. Matsumoto, Jian-xin Zhao, K. Tsutsumi, *Langmuir*, **13**, 496 (1997).
- 9) T. Lee, W.-C. Tan, A. Matsumoto, F.-Y. Yeoh, *Ads. Sci. Tech.*, **33**, 263 (2015).
- 10) D. M. Young, A. D. Crowel, *Physical Adsorption of Gases*; Butterworth, London, Ch. 1, 2 (1962).
- 11) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity, 2nd Ed.*; Academic Press, London, Ch. 1 (1982).
- 12) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Academic Press, London, Ch. 2, 3 (2014).
- 13) A. Monnier, F. Schueth, Q. Huo, D. Kummer, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stuckey, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janikce, B.F. Chmelka, *Science*, **261**, 1299 (1993).
- 14) Vansant, E. F.; van der Voort, P.; Vrancken, K. C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **93**, 59 (1995).
- 15) Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectroscopic Identification of Organic Compounds, 5th ed.*; Wiley: New York, Chapter 3 (1981).
- 16) J.L.C. Roswell, E.C. Spencer, J. Ecker, T.A.K. Howard, O.M. Yaghi, *Science*, **309**, 573926, 1350 (2005).
- 17) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.*, **6**, 2581 (2006).



まつもと・あきひこ

[経歴] 1990千葉大学大学院自然科学研究科修了（学術博士）。その後連合王国原子力公社 Harwell 研究所 客員研究者、豊橋技術科学大学助手、助教授を経て2009年から現職。（この間1996 文部省在外研究員ドイツ、マインツ大学、1999 ドイツ学術交流会招待研究者）[専門] 界面化学、吸着科学 [趣味] 読書、登山。[連絡先] 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1（勤務先）

技術賞受賞記念寄稿

ヘリウムガスを使用しない 高精度マノメトリック式 ガス吸脱着量測定装置の開発

Development of a high-precision manometric gas
adsorption/desorption measurement instrument
without helium gas

マイクロトラック・ベル株式会社
MicrotracBEL Corp.

重岡 俊裕、仲井 和之
T. Shigeoka, K. Nakai

1. はじめに

近年、多孔性配位高分子 (PCPs)/金属有機構造体 (MOFs) やポーラスシリカ、多孔性カーボン、ゼオライトをはじめとした様々な機能性材料の開発がされている。これらの材料を評価するにあたって、重要なキャラクタリゼーションとして吸着等温線測定が挙げられる。

吸着等温線測定法としてマノメトリック法 (定容量法)・重量法・パルス法・流動法 (流通法) などが挙げられるが、特に、操作が簡単で安価かつ高精度に測定出来る方法として、マノメトリック法が広く使用されている。

マノメトリック法は吸着によって生じた圧力変化から吸着量を得る手法であり、その過程において試料が含まれる空間の容積値 (フリースペース・死容積) が必要となる。フリースペースを得るには非吸着性のガスが必要となり、多くの場合、ヘリウムガスが用いられる。昨今、ヘリウムはプラントの生産トラブル、政情不安から供給が不足している一方で、中国等における需要の急拡大から、供給が需要に追いつかず安定的な入手が困難になってきている。

我々はヘリウムを使用せずに吸着等温線測定を完結させる手法である Advanced Free Space Measurement 2 (特許第 7082596 号) を開発した。本稿では、AFSMTM および新技術 AFSM2TM の原理の説明および、AFSM2TM によって測定されたデータについて報告する。

2. 測定原理

2.1. フリースペースの測定原理

マノメトリック法の場合、使用する試料管や試料量によってフリースペースの値が測定毎に変化する。マノメトリック法で、吸着温度が低温の場合や測定範囲が高圧にわたる場合、吸着質の非理想性を計算に考慮する必要がある。非理想性はガスの温度や圧力に依存

するため、フリースペースをマニホールド温度 (T_{RT}) 領域と吸着温度 (T_{AT}) 領域に二分する。その際、マニホールド温度におけるフリースペース測定結果と、試料を吸着温度に冷却した際のフリースペース測定結果の連立方程式を用いて計算を行う。

図 1 に示す構成において、通常、吸着温度におけるフリースペースは以下の手順にて測定を行う。容積 (V_{ma}) 既知のマニホールド部にフリースペース測定ガスを導入し、圧力を記録する ($P_{ma,n}^i$)。試料部直上のバルブ C を開け、ガスを拡散させ、バルブ C を閉じる。拡散後のバルブ閉状態における圧力をそれぞれ $P_{ma,n}^e$ 、 $P_{fs,n}^e$ とし、フリースペース値 ($V_{fs,AT,n}^{smp}$) を得る。

$$V_{fs,AT,n}^{smp} = \frac{(P_{ma,n}^i - P_{ma,n}^e) \times V_{ma} + P_{fs,n-1}^e \times V_{fs,AT,n-1}^{smp}}{P_{fs,n}^e} \quad (1)$$

この操作を繰り返し行い、平均値を吸着温度におけるフリースペース値 ($V_{fs,AT}^{smp}$) とする。

室温におけるフリースペース測定においても同様に次式が成り立つ。

$$V_{fs,RT,n}^{smp} = \frac{(P_{ma,n}^{ir} - P_{ma,n}^e) \times V_{ma} + P_{fs,n-1}^e \times V_{fs,RT,n-1}^{smp}}{P_{fs,n}^e} \quad (2)$$

同様に平均値を室温におけるフリースペース値 ($V_{fs,RT}^{smp}$) とでき、この値は吸着測定においてマニホールド温度部分の容積となる V_R と吸着温度部分の容積となる V_L に分けることが出来る。すなわち、下式が成り立つ。

$$V_{fs,RT}^{smp} = V_R + V_L \quad (3)$$

(1) 式で得られた吸着温度におけるフリースペースの値からは (4) 式が得られる。

$$V_{fs,AT}^{smp} = V_R + V_L \times \frac{T_{RT}}{T_{AT}} \quad (4)$$

(3) 式と (4) 式の連立方程式により、 V_R と V_L をそれぞれ算出することができる。

$$V_L = (V_{fs,AT}^{smp} - V_{fs,RT}^{smp}) \times \frac{T_{AT}}{T_{RT} - T_{AT}} \quad (5)$$

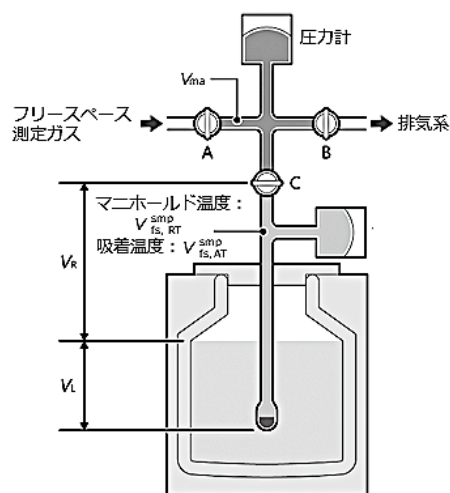


図 1 マノメトリック法吸着量測定装置 イメージ

$$V_R = V_{fs,RT}^{smp} - V_L \quad (6)$$

吸着測定中は、 V_R と V_L に対してそれぞれの温度・圧力に応じた非理想性を考慮し、吸着量計算を行う。

2.2. フリースペース変化の測定原理

液体窒素のように気化する冷媒を使用している場合、測定時間の経過に伴い、液面が変化する。また気圧の変化により液体窒素そのものの温度が変化する。そのような液面変化や温度変化が生じると、フリースペース値が変化するため、冷媒を少しずつ補充・デューワー瓶の高さを上昇させるなど、試料部における液面の高さが変動しないように様々な工夫が行われてきた。

弊社では、AFSM と呼ぶ独自の液面変化の補償方法を用いて、液面・温度変化によって発生するフリースペース変化を実測取得し、吸着量測定の高精度化を実現してきた^{1), 2)}。本方法はヘリウムフリー条件における測定 (AFSM2) でも使用する技術であるため、改めて以下に記載する。

圧力計を備えたポートにフリースペース変化測定用のリファレンス管 (測定に使用する試料管と同径の空の試料管) を測定用の試料管と並べて冷媒に浸漬する (図2)。吸着測定中は、リファレンス管内はガスを封じきった状態とし、刻々と変化するリファレンス管の圧力値を V_{fs} の変化率に換算する。事前にリファレンス管のフリースペースがわかっているれば、リファレンス管内で発生した圧力値の変化は容積の変化として導出できる。

すなわち、ある高さの液面1のリファレンス管容積 ($V_{fs,1}^{ref}$) と一定時間経過後の液面2のリファレンス管の容積 ($V_{fs,2}^{ref}$) の関係は各時点でのリファレンス管内の圧力値 ($P_{fs,1}^{ref}$, $P_{fs,2}^{ref}$) より、以下の通りとなる。

$$V_{fs,2}^{ref} = V_{fs,1}^{ref} \times \frac{P_{fs,1}^{ref}}{P_{fs,2}^{ref}} \quad (7)$$

$$\Delta V_{fs}^{ref} = V_{fs,2}^{ref} - V_{fs,1}^{ref}$$

試料管とリファレンス管は同径であることから、両者のフリースペース変化は等しい ($\Delta V_{fs}^{ref} = \Delta V_{fs}^{smp}$ 、弊社データより $\pm 0.2\%$ 以内) ため、液面2における試

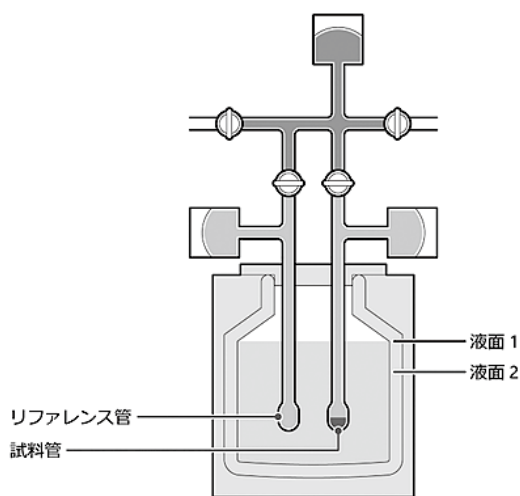


図2 リファレンス管を使用したフリースペース変化量測定イメージ

料管のフリースペース $V_{fs,2}^{smp}$ は以下の式で表すことができる。

$$V_{fs,2}^{smp} = V_{fs,1}^{smp} + \Delta V_{fs}^{smp} \quad (8)$$

$$= V_{fs,1}^{smp} + \Delta V_{fs}^{ref}$$

この方法により、吸着測定中に変化する液面の違いによるフリースペース変化を吸着量計算に適用することができ、過去20年にわたり信頼性の高いデータの取得を可能としてきた。

2.3. ヘリウムを使用しないフリースペースの測定

AFSM2はヘリウムを使用せずに、窒素などの吸着質を用いて吸着測定前にフリースペースを事前取得しておき、そのフリースペースと上述のAFSMによって得られた液面高さによるフリースペース変化の補正を用いて吸着測定を行う手法である。吸着媒の入っていない (ブランク状態の) 試料管において、吸着質によりマニホールド温度および吸着温度においてフリースペース測定を行い、その値から吸着媒の占める容積を差し引くと、フリースペースが得られる。

事前にフリースペースを測定した際に用いた試料管とリファレンス管の組み合わせが同じであれば、液体窒素等の液面を事前測定時と吸着測定時で合わせる必要は無く、両測定間の液面高さの違いはリファレンス管の容積差から換算することができる。また、一度測定したフリースペースの値は同一条件 (吸着温度やリファレンス管と試料管の組み合わせなどが同一) であれば、使用し続けることができる。ただし、フリースペースを取得する際に吸着質が試料管自体に吸着しうる場合 (77 Kにおける Kr 吸着など) は、吸着質に代わり窒素ガスなどを使用することに留意する。

事前のフリースペース測定時における液体窒素の液面高さを図2の液面1の状態であると仮定し、そのときのブランク試料管のフリースペースを $V_{fs,1}^{blank}$ 、リファレンス管のフリースペースを $V_{fs,1}^{ref}$ とする。一方、吸着測定時における液体窒素の液面高さを図2の液面2の状態であると仮定すると、リファレンス管のフリースペースとして $V_{fs,2}^{ref}$ が求められる。事前のフリースペース測定時と吸着測定時で同一のリファレンス管を使用していれば、両測定間の液面高さの違いによるフリースペースへの影響 ΔV_{fs}^{level} は以下の式で表すことができる。

$$\Delta V_{fs}^{level} = V_{fs,2}^{ref} - V_{fs,1}^{ref} \quad (9)$$

吸着測定時には、試料管に試料 (質量: m^{smp}/g 、密度: ρ^{smp}/gcm^{-3}) が入るため、吸着温度における試料管のフリースペース $V_{fs,2}^{smp}$ は液体窒素の液面高さの違いを含めて、下式で表すことができる。

$$V_{fs,2}^{smp} = V_{fs,1}^{blank} - \frac{m^{smp}}{\rho^{smp}} \times \frac{T_{RT}}{T_{AT}} + \Delta V_{fs}^{level} \quad (10)$$

(10)式により、吸着測定開始時の液面高さの調整を行わなくても、吸着測定時の試料管のフリースペースを実測することなく、フリースペースの値を算出することができる。前述の通り、フリースペースは液面高さに応じて刻々と変化するが、各時点での ΔV_{fs}^{level} によ

同様に、試料存在下におけるマニホールド温度でのフリースペース $V_{\text{is}}^{\text{sp}, \text{RT}}$ は、事前測定時のブランク試料管の室温フリースペースの結果から次のように求めることができる。

$$V_{\text{fs}}^{\text{smp,RT}} = V_{\text{fs}}^{\text{blank,RT}} - \frac{m^{\text{smp}}}{\rho^{\text{smp}}} \quad (11)$$

本手法は吸着測定中のフリースペース測定とそれに伴う排気時間が不要（図3）となるため、慎重な排気を必要とする粉体試料の測定を行う場合、1測定あたり40分以上の測定時間短縮も可能となる。

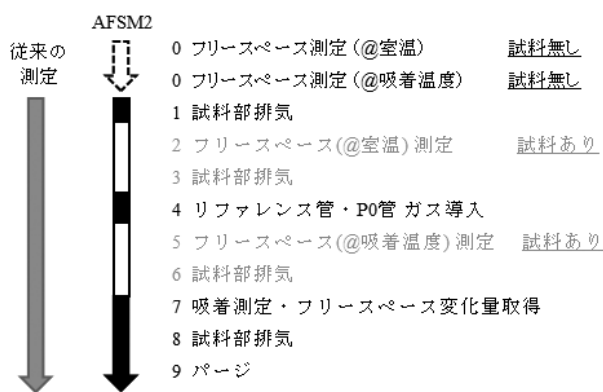


図3 AFSM2による測定フロー

AFSM2において、各試料管のフリースペース値はフリースペース測定時のリファレンス管に紐付けられている。リファレンス管のフリースペース値は液面高さの情報に直結するため、リファレンス管の破損や紛失が発生すると、同一リファレンス管に紐付けられたすべての試料管において正しいフリースペースを得ることが出来なくなる。これを防ぐため、事前にフリースペースを測定した試料管を用いて、新たなリファレンス管との組み合わせで各試料管のフリースペースを再校正する機能を開発した。

サンプルセル ID : 3 に紐付けられているリファレンス管の容積 ($V_{\text{fs}}^{\text{ref}}$) と、各サンプルセル ID (ID : k) に紐付けられているリファレンス管 ID : 10 同士のリファレンス管の容積差を $\Delta V_{\text{fs,cal}}^{\text{ref}}$ とすると、その差は(13)式で表すことができ、これは液面高さの違いによる容積差を示す。

$$\Delta V_{fs,cal}^{k,ref} = V_{fs}^{k,ref} - V_{fs}^{3,ref} \quad (13)$$

$$\Delta V_{\text{fs,cal}}^{\text{blank}} = V_{\text{fs,after}}^{\text{blank}} - V_{\text{fs,before}}^{\text{blank}} \quad (14)$$
$$V_{fs}^{k,ref,new} = V_{fs}^{3,ref,new} + \Delta V_{fs,cal}^{k,ref} \quad (15)$$

これらの計算を用いて、各試料管の値は一度のフリースペース測定で表1の再校正後のようにすべて算出することができる。

表1 フリースペース再校正時の計算式

再校正前			
サンプルセル ID	リファレンス管 ID	V_{fs}^{blank}	V_{fs}^{ref}
1	10	V_{fs}^1	$V_{fs}^{1,ref}$
2	10	V_{fs}^2	$V_{fs}^{2,ref}$
3	10	V_{fs}^3	$V_{fs}^{3,ref}$
7	10	V_{fs}^7	$V_{fs}^{7,ref}$
8	10	V_{fs}^8	$V_{fs}^{8,ref}$
9	10	V_{fs}^9	$V_{fs}^{9,ref}$
再校正後			
サンプルセル ID	リファレンス管 ID	V_{fs}^{blank}	V_{fs}^{ref}
1	15	$V_{fs}^1 + \Delta V_{fs,cal}^{blank}$	$V_{fs}^{3,ref,new} + \Delta V_{fs,cal}^{1,ref}$
2	15	$V_{fs}^2 + \Delta V_{fs,cal}^{blank}$	$V_{fs}^{2,ref,new} + \Delta V_{fs,cal}^{2,ref}$
3	15	$V_{fs}^{3,new}$	$V_{fs}^{3,ref,new}$
7	15	$V_{fs}^7 + \Delta V_{fs,cal}^{blank}$	$V_{fs}^{2,ref,new} + \Delta V_{fs,cal}^{7,ref}$
8	15	$V_{fs}^8 + \Delta V_{fs,cal}^{blank}$	$V_{fs}^{2,ref,new} + \Delta V_{fs,cal}^{8,ref}$
9	15	$V_{fs}^9 + \Delta V_{fs,cal}^{blank}$	$V_{fs}^{2,ref,new} + \Delta V_{fs,cal}^{9,ref}$

フリースペース測定に使用するガス種によるフリースペース測定結果において、ヘリウムと窒素のそれぞれのガス種において、各ポートで15回のフリースペース測定結果のばらつきを評価すると、*F*検定より、両者に差は無いと判断できた（有意水準5%で帰無仮説【ヘリウムと窒素の測定結果の母分散が等しい】が棄却できない。P値0.07以上）。一方で、平均値は0.03 cm³の差異が生じたが、これによる吸着量測定誤差は微々たる量である。

— 14 —

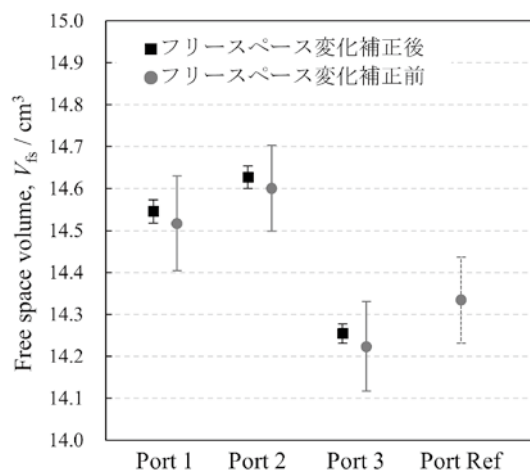


図4 液面高さの補正有無によるフリースペース値の違い

試料管・同一のリファレンス管において、液面高さの変化を含んだ状態でフリースペースを測定した。リファレンス管によるフリースペース変化の補正を実施しない場合、 0.3 cm^3 程度（ 1.5 cm 程度の液面高さの違いに相当する）のフリースペース誤差が生じていたが、リファレンス管を用いた補正により、 $\pm 0.03 \text{ cm}^3$ 程度の再現性に収まった（図4）。AFSMによるフリースペース値の補正により、測定間の誤差を最小化することができた。

4. AFSM2™による吸着量測定精度

4.1. 大気圧以下の測定における吸着量測定への適用結果

AFSM2で事前に測定したフリースペースの値を用いて、黒鉛化カーボンブラック（#3845、東海カーボン（株）製）の窒素吸着等温線測定を行った。結果の一部（5回の繰り返し測定結果）を図5に示す。吸着等温線（15データ）において、比表面積値の95%信頼区間は0.5%以内となり、高い再現性が得られた。

比表面積の小さい試料である α -アルミナ（BCR-170、JRC（欧州委員会）、比表面積： $1.05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）および前

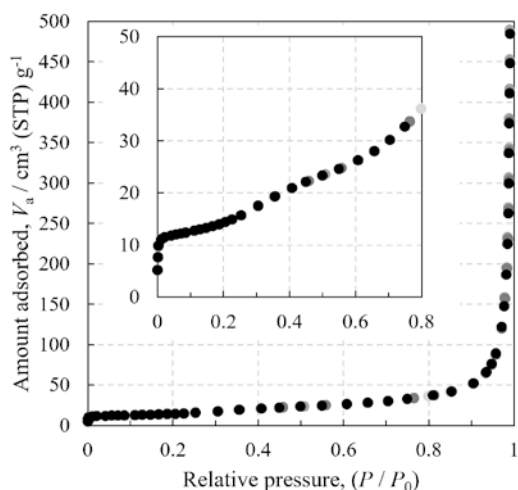


図5 黒鉛化カーボンブラック - 窒素吸着等温線 (77 K、5データ)

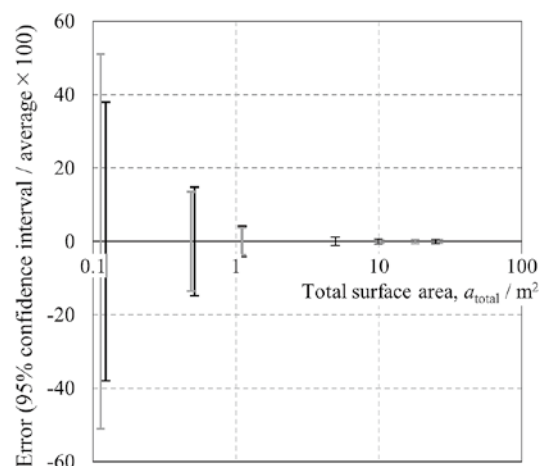


図6 全表面積に対する吸着量測定精度

述の黒鉛化カーボンブラック #3845（比表面積： $49.52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）の試料質量を変化させ、全表面積の違いによる測定精度を算出した結果を図6に示す。各質量に対して、測定回数は5回ずつである。AFSM2による測定と、各測定時にフリースペースを取得する測定（以降、通常の測定と記載）間において、 F 検定より、両者に差は無いと判断できた（有意水準5%で帰無仮説【AFSM2と通常の測定の間で母分散が等しい】が棄却できない。P値0.06以上）。

これらの結果より、吸着量測定において、AFSM2によりヘリウムフリーで安定した吸着測定が可能であることが示された。

4.2. 大気圧以上の測定における吸着量測定への適用結果

高精度ガス/蒸気吸着量測定装置 BELSORP MAX X HP（図7）は大気圧以下の測定に加え、 0.9 MPa までの高压吸着量が測定可能な装置である。大気圧以上におけるAFSM2の有用性を確認するため、粒状活性炭（白鷺 LH2c20、大阪ガスケミカル（株））の液体窒素を冷媒として 77 K における水素吸着を、通常の測定と AFSM2を用いた測定により測定した。

測定結果を図8に示す。通常の測定結果（吸着測定前：フリースペースを吸着測定前に実施した場合、吸脱着測定後：フリースペースを吸脱着測定の完了直後に実施した場合）と AFSM2による測定間において吸



図7 BELSORP MAX X HP外観

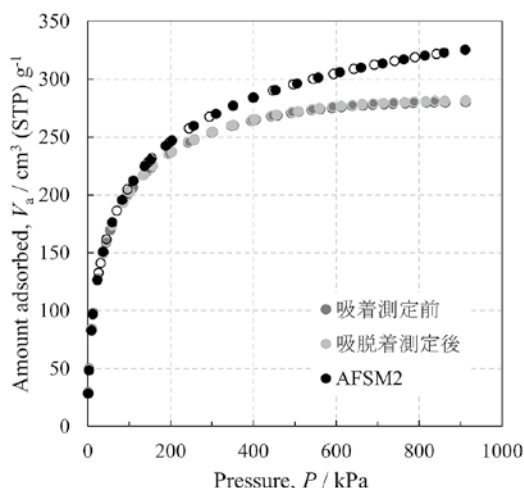


図8 活性炭 - 水素吸着等温線 (77 K)

着等温線の一致が見られなかった。

新規開発した AFSM2 による測定結果と従来法である吸着測定前または吸脱着測定後にフリースペース測定を行った両測定において吸着量の減少が見られた。これはフリースペース測定の違いによるものであり、吸着測定前にヘリウムがトラップされたことによる吸着容積の減少ではない。

各測定において、得られたフリースペースの値を比較すると、実測したフリースペースの値はブランクにおける事前測定時のフリースペースよりも大きい値が得られていることが確認された (表 2)。このとき、リファレンス管のフリースペース値はほぼ一致しており、液面の高さはフリースペース測定時において同等である。したがって、試料を含んだ状態で実測した試料セルのフリースペースのみが過大評価されたと判断できる。空の試料管に対して試料が入ることから、容積が拡大することは物理的にあり得ず、77 K においてヘリウムが活性炭のミクロ孔に吸着され、フリースペースが過大評価して得られていることを示唆している。100 kPa 付近までの測定であれば、フリースペースの差はほとんど吸着量に影響を与えないが、高圧になるほどフリースペースの測定誤差が与える吸着量差は顕著になり、無視することができない。特に低温において、ミクロ孔をもつ試料に対してはヘリウムによる実測ではなく、AFSM2 のように算出することが望ましい。

表 2 フリースペース値比較

試料セル フリースペース			
通常測定		AFSM2 測定時	事前測定時
吸着測定前	吸脱着測定後		
21.311	21.064	18.443	19.406
リファレンス管 フリースペース			
通常測定		AFSM2 測定時	事前測定時
吸着測定前	吸脱着測定後		
20.069	19.902	19.997	20.030

5. おわりに

我々が開発した AFSM2™ はヘリウムを使用することなく、高精度に吸着量を測定可能であることを示した。ヘリウムフリーでの測定が可能だけでなく、従来の AFSM 単独による測定に匹敵する精度をもち、低温・高圧環境下ではより正確な吸着等温線測定が可能であることや、測定時間の短縮も実現できるなど様々なメリットを生む。

また、本手法はリファレンス管のフリースペースの違いから測定間における液面高さの違いを補正できるため、フリースペース測定時や吸着測定時に液面の高さを調整する必要が無く、測定のハンドリングも良好である。リファレンス管の紛失や破損時には再校正を実施することで予期せぬフリースペース値の喪失に対しても対策を実施した。

本稿では触れていないが、試料による排除体積を無視した容積値の情報が得られているため、ネット吸着量の算出も可能である。

多孔性材料の研究・開発の促進に本技術並びに弊社製品が大いに役立つことを期待する。

[参考文献]

- 1) 吉田 将之、仲井 和之, *Adsorption News*, **21**, (4), 5 (2007)
- 2) 吉田 将之, *Adsorption News*, **30**, (3), 14 (2016)

経歴



仲井 和之

1987年 3月

関西学院大学大学院理学研究科
修士課程卒業、
2001年博士 (理学)
取得

1987年 4月

日本エム・ケー・
エス (株) 入社

1988年 4月 日本ベル (株) 設立 取締役技術部長

2007年 6月 (独) 理化学研究所客員研究員

2008年 4月 信州大学 客員教授

2010年 4月 日本ベル (株) 代表取締役社長

2014年 10月 マイクロトラック・ベル (株)

代表取締役社長 (現職)

2021年 1月 ヴァーダーサイエンティフィック (株)

代表取締役社長 (現職)



重岡 俊裕

2010年 3月

信州大学大学院工学系研究科修士課程修了

2010年 4月

日本ベル (株) 入社

2014年 10月

マイクロトラック・ベル (株) 技術部 (現職)

関連学会のお知らせ

第 38 回日本キッチン・キトサン学会大会

会 期：2024年 8月 29日(木)～ 30日(金)
会 場：京都府立大学 稲盛記念会館、京都府立京都学・歴彩館
(〒 606-8522 京都市左京区下鴨半木町 1-5)
【交通】京都市営地下鉄 北山駅 (K03) 下車徒歩 6分 .
要 旨 集：本会会員に対して PDFにて事前配布
総 会：8月 29日(木)午後（予定）於 京都府立京都学・歴彩館
懇 親 会：8月 29日(木)夜（会場未定）
参 加 申 込：大会 HP（5月中開設予定）から申し込みいただく予定です .
発 表 申 込：大会 HP（5月中開設予定）から申し込みいただく予定です .
発表申込締切：2024年 6月 17日(月)（予定）
発表要旨締切：2024年 6月 17日(月)（予定）

第 36回イオン交換セミナー

テーマ：「挑戦するイオン交換 Ⅷ」

主 催：日本イオン交換学会

協 賛：日本化学会、日本分析化学会、高分子学会、電気化学会、日本薬学会、
(予定) 日本原子力学会、日本生物工学会、環境科学会、日本海水学会、日本吸着学会、
日本膜学会、分離技術会、無機マテリアル学会、資源・素材学会、日本ゼオライト学会、化学工学会、
日本触媒学会、日本溶媒抽出学会、イオン液体研究会

日 時：令和 6 年 7 月 19 日(金) 10:00～17:00 懇親会 17:30～19:30

会 場：上智大学四ツ谷キャンパス (〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1)
図書館 9 階 L-921 室

JR 中央線、東京メトロ丸ノ内線・南北線 / 四ツ谷駅 麹町口・赤坂口から徒歩 5 分

<プログラム>

10:00～10:10 イオン交換セミナー開催挨拶

平山 直紀 氏 (日本イオン交換学会会長：東邦大学)

10:10～11:10 「産業界におけるイオン交換技術の最近の動向 (仮題)」

出水 丈志 氏 (室町ケミカル㈱)

11:10～12:10 「イオン交換による放射性物質を含む水の処理 (仮題)」

森 浩一 氏 (栗田工業㈱)

12:10～13:30 お昼休憩

13:30～14:30 「粘土系多孔質材料における二酸化炭素吸着性能について (仮題)」

鈴木 正哉 氏 (産業技術総合研究所)

14:30～15:30 「ペルおよびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) 測定技術の最新動向と将来展望 (仮題)」

谷保 佐知 氏 (産業技術総合研究所)

15:30～15:50 休 憩

15:50～16:50 「分離場としてのイオン液体 ～変身した液状イオン交換体～ (仮題)」

平山 直紀 氏 (東邦大学)

17:30～19:30 懇親会 (13 号館 304 特別会議室 予定)

参加申込締切：令和 6 年 7 月 5 日(金)、参加費振込み締切 令和 6 年 7 月 12 日(金)

請求書発行にはお時間を頂いておりますので、請求書ご希望の方は 6 月 28 日(金)までにお申し込みをお願い致します。

参加申込方法：本会 Web (<http://www.jaie.gr.jp>) より「参加申込」フォームに必要事項をご記入の上、お申し込み下さい。

参加費：(振込) 本会会員・協賛学会会員 5,000 円、非会員 8,000 円、学生無料
(当日) 会員・非会員ともに 10,000 円 (学生は予約外も無料です)

懇親会費：会員・非会員ともに 6,000 円、学生 2,000 円

参加費支払方法：郵便振替 加入者番号：00140-0-420380、加入者名：イオン交換セミナー

銀行振り込み 銀行名：ゆうちょ銀行、支店名：〇一九 (ゼロイチキュウ) 店 (019)、

預金種目：当座、口座名称 (漢)：イオン交換セミナー、

口座名称 (カナ)：イオンコウカンセミナー、口座番号：0420380

問い合わせ先：長岡技術科学大学 量子原子力系 鈴木達也

TEL: 0258-47-9692, e-mail: tasuzuki@vos.nagaokaut.ac.jp

維持会員一覧

維持会員として、以下の企業各社にご協力を頂いております。

(令和 6年 4月現在、50音順)

株式会社アドール
エア・ウォーター株式会社
大阪ガス株式会社
オルガノ株式会社
株式会社キャタラー
栗田工業株式会社
株式会社重松製作所
株式会社島津製作所
株式会社西部技研
株式会社タカギ
帝人ファーマ株式会社
東洋紡株式会社
富士シリシア化学株式会社
マイクロトラック・ベル株式会社
株式会社レゾナックユニバーサル

株式会社アントンパール・ジャパン
MHIソリューションテクノロジーズ株式会社
大阪ガスケミカル株式会社
関西熱化学株式会社
株式会社クラレ
興研株式会社
システムエンジニアリング株式会社
水ing株式会社
太陽日酸株式会社
月島環境エンジニアリング株式会社
東ソー株式会社
ニチアス株式会社
フタムラ化学株式会社
三菱重工業株式会社

編 集 委 員

委員長 向井 紳 (北海道大学)

委 員 岩村振一郎 (東北大学)

佐藤 弘志 (理化学研究所)

宮崎 隆彦 (九州大学)

山本 拓司 (兵庫県立大学)

(五十音順)

大坂 侑吾 (金沢大学)

田中 俊輔 (関西大学)

山根 康之 (大阪ガスケミカル株式会社)

余語 克則 (RITE)

Adsorption News Vol. 38 No. 1 (2024) 通巻 No.148 2024年 4月 30日発行

事務局 〒 162-0801 東京都新宿区山吹町 358- 5アカデミーセンター

Tel : 03-6824-9370 Fax : 03-5227-8631 E-mail : info@j-ad.org

編 集 岩村振一郎 (東北大学)

Tel : 022-217-6378 Fax : 022-217-6379 E-mail : shinichiro.iwamura.b7@tohoku.ac.jp

日本吸着学会ホームページ <https://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)

Academic Center, 358-5, Yamabuki, Shinjuku, Tokyo, 162-0801, JAPAN

Tel : 03-6824-9370 Fax : 03-5227-8631 E-mail : info@j-ad.org

Editorial Chairman

Professor Shin R. MUKAI

Faculty of Engineering, Hokkaido University

N13W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, JAPAN

Tel : +81-11-706-6590 E-mail : smukai@eng.hokudai.ac.jp

Editor

Shinichiro IWAMURA, AIMR, Tohoku University

Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8577, JAPAN

Tel : +81-11-217-6378 E-mail : shinichiro.iwamura.b7@tohoku.ac.jp

Home Page of JSAd : <https://www.j-ad.org/>

本誌に記載された著作物を許可なく複製・公開することを禁ずる。

© 2024 The Japan Society on Adsorption