

信州大学審査学位論文

精密マクロ物性測定による
疎水性ナノ細孔への水の吸着挙動の解明

2015年3月

伊藤 博光

目次

1	諸言	1
1.1	水の性質	1
1.2	吸着現象	4
1.2.1	吸着と分子間相互作用	4
1.2.2	多孔性固体と気体吸着	5
1.2.3	疎水性多孔性固体と水	8
1.2.4	多孔性固体への吸着と吸着速度	9
1.3	本研究の目的	10
2	圧力 feedback 法を用いた疎水性ゼオライト Na-ZSM-5・H-ZSM-5 内での水吸着等温線・等圧線測定による水吸着挙動の解明 (Study of Water Adsorption on Hydrophobic Na-ZSM-5 and H-ZSM-5 by Directly Measuring Adsorption Isobars and Isotherms)	11
2.1	緒言	11
2.2	実験	15
2.2.1	吸着媒	15
2.2.1.1	ZSM-5 の合成	15
2.2.1.2	ZSM-5 のイオン交換	15
2.2.1.3	ZSM-5 の前処理条件	16
2.2.2	吸着質	16
2.2.2.1	超純水	16
2.2.2.2	窒素	17
2.2.3	容量法測定装置	17
2.2.3.1	容量法測定手順	17
2.2.3.2	一般的な吸着量決定法	18
2.2.3.3	より精密な吸着量の決定 I	19
2.2.3.4	より精密な吸着量の決定 II	21
2.2.4	圧力 Feedback 測定装置 [20]	23
2.2.5	圧力 feedback 法 [20]	23
2.2.5.1	測定手順	23
2.2.5.2	等圧機構の原理	24
2.2.5.3	吸着量の決定	25
2.2.6	広角 X 線回折測定装置	28
2.2.7	固体核磁気共鳴 (Solid state NMR) 装置	28
2.2.8	凝縮温度・飽和蒸気圧	28
2.3	結果と考察	30
2.3.1	X 線回折測定	30
2.3.2	固体 NMR 測定	33
2.3.3	Na-ZSM-5 窒素吸着等温線	35
2.3.4	Na-ZSM-5 水吸着等温線	37
2.3.5	H-ZSM-5 水吸着等温線	40
2.3.6	吸着線の比較	43
2.3.7	脱着線の比較	45
2.3.8	Na 型と H 型の吸着等圧線	47
2.3.9	吸着等圧線の比較	51

2.3.10	ZSM-5-水系のヒステリシス	53
3	ミクロ孔性カーボンへのクラスター形成を伴う速度論的な細孔充填の解明 (Kinetics of Cluster-mediated Filling of Water Molecules into Carbon Micropores)	60
3.1	緒言	60
3.2	実験	63
3.2.1	活性炭素繊維	63
3.2.2	活性炭素繊維の前処理	64
3.2.3	吸着質	64
3.2.3.1	超純水	64
3.2.3.2	窒素	64
3.2.4	圧力 Feedback 測定装置	64
3.2.5	圧力 Feedback 法による測定	65
3.2.6	速度定数の決定	65
3.2.6.1	吸着速度論モデル - Double Stretched Exponential(DSE) model	68
3.2.6.2	吸着速度論モデル - Double Exponential(DE) model	68
3.2.6.3	吸着速度論モデル - Stretched Exponential(SE) model	69
3.2.6.4	吸着速度論モデル - Linear Driving Force(LDF) model	69
3.2.6.5	実験値に対するモデルの曲線合わせ	70
3.3	結果と考察	72
3.3.1	窒素吸着等温線と細孔のキャラクタリゼーション	72
3.3.2	水吸着等温線	78
3.3.3	吸着等圧線	81
3.3.4	吸着等圧線と等温線の比較	85
3.3.5	等温過程での吸着速度定数の決定	88
3.3.6	等温過程でのフィッティング結果：吸着過程	98
3.3.7	速度定数と Exponential factor の細孔径依存性	103
3.3.8	等温過程でのフィッティング結果；脱着過程	107
3.3.9	等温過程でのフィッティング結果；吸脱着の比較	109
3.3.10	会合体形成と律速過程の関係性	112
4	圧力 feedback 法を用いたメソポーラスシリカ内での極性・非極性分子の速度論的な吸着挙動の解明 (Kinetic Analysis of Polar and Nonpolar Molecular Adsorption on Ordered Mesoporous Silica by Pressure Feedback method)	115
4.1	緒言	115
4.2	実験	117
4.2.1	規則性メソポーラスシリカ SBA-15	117
4.2.2	等温線と吸着速度測定条件、並びに細孔特性の解析	118
4.2.3	吸着質	119
4.2.3.1	超純水	119
4.2.3.2	窒素	119
4.2.3.3	圧力 feedback 法による測定	119
4.2.3.4	SEM 測定	119
4.3	結果と考察	120
4.3.1	吸着等温線	120
4.3.2	フィッティング結果、並びに吸着等温線と速度定数	125

4.3.3	細孔の長さ と速度定数	132
4.3.4	極性・非極性吸着質の SBA-15 への吸着挙動と速度過程	135
5	総括	139
5.1	平衡論的な視点から疎水性空間への水の吸着現象	139
5.2	動的な視点から疎水性空間への水の吸着現象	142
6	謝辞	147
	謝辞	147
	参考文献	148

1 諸言

水分子は我々の生活に欠かせない重要な物質ではあるが、その性質は複雑で未だ多くの研究者が解明に取り組んでいる。水の性質の特異性は多岐に渡るが、本研究では疎水性空間内での水分子の状態や構造、及び吸着過程を等温線測定、等圧線測定、吸着速度の決定を用いることで解明を試みた。まず、水の特異性、多孔性固体への水の吸着、さらには水が形成する吸着相の状態について述べる。

1.1 水の性質

水は我々の日常で欠かせない物質の一つであり、生命活動や地表での熱循環など非常に重要な役割を担う。しかし、我々にとって必要不可欠な存在である水は、他の物質に比べ非常に特異な性質を持っている。水の特異な性質としては、高い沸点、高いモル熱容量や大きな溶解度特性などが挙げられ、これらは水分子が示す強い分子間力と関係する。

分子間に働く力で代表的なものが van der Waals 相互作用である。この分子間相互作用は、無極性の分子間にも生じ、分子の電子雲のゆがみによって瞬間的に電荷の偏りが生じる事に起因し、その力の大きさは分子間距離の 7 乗に反比例する。この相互作用は、もちろん水分子間に生じる分子間力の一つである。無極性分子間に生じる相互作用としては、この相互作用が主である。この他に、水分子の分子間相互作用で重要なものは、極性分子間に生じる静電的な相互作用である。水分子間の静電的な相互作用は、水分子のもつ双極子によって生じる。双極子を持つ水分子は、二つの水素原子と酸素原子から構成され、H-O-H の結合角は実験値で 104.52° [1] である。また水分子内の酸素原子は、水素原子に比べ電気的に陰性であるため、H-O 共有結合を成す電子雲を酸素側に偏らせる。このため水素原子は、正の電荷を持つ。水分子全体では、酸素が持つ二つの孤立電子対が形成する孤立対混成軌道が二つの負電荷の頂点をなし、水素-酸素間の結合混成軌道が二つの正電荷の頂点を成した四面体的構造を成している [2]。この様に水分子は、分子内における分極によって双極子を持つ。またこの水が持つ双極子は、水分子間で形成される水素結合に非常に強く関係している。水素結合は、酸素やフッ素、塩素などの電気的に陰性な原子に水素が共有結合した構造を持つ分子と、電気的に陰性な分子との間に生じる静電的な相互作用

用である [2]。ここで水素が非常に重要な役割を果たす。水素は電氣的に陰性な原子と共有結合を形成すると、その結合間の共有電子対が電氣的に陰性な原子側に分極する。このために水素原子は、電氣的に陽性となり他の電氣的に陰性な分子と相互作用する。また水素の原子半径が非常に小さく、原子間距離の 2 乗に反比例するクーロン力が強くなることから、水素結合は強い相互作用である。水素結合の強さは 10- 40 kJ / mol であり、分子間相互作用の中で代表的な van der Waals 相互作用 (約 1 kJ / mol) と比較すると非常に大きいことがわかる [2]。先に示した水分子の双極子は、酸素と水素の分極の結果生じているために水分子間でも (H-O-H \cdots OH₂) の様な水素結合を形成している。

この水素結合形成による比較的強い分子間相互作用は、水の高い沸点やモル熱容量に関係している。温度は分子運動の統計的な値であり、理想気体の並進運動エネルギーは一分子当たり $\frac{3}{2}k_B T$ で示される。 k_B はボルツマン定数であり、 T は温度を示す。液体状態では水分子間の水素結合は、絶えず形成と解離を繰り返しているため、水分子の運動モードが増える。つまりその運動モードの増加は、内部エネルギーの増加につながり、結果として水が高いモル熱容量を示す原因となる。水の高い沸点も、水素結合の強い相互作用と関係する。沸点は、分子間力によってある程度束縛された液体状態から、ほとんど分子間の相互作用が無視できるような気体状態に相転移する温度のことである。つまり沸点は、分子の運動エネルギーが温度の増加によって増し、分子間力に勝った時の温度を示す。先に示したように水の場合は分子間で水素結合が形成されており、その水素結合は van der Waals 相互作用に比べ非常に強い相互作用であるため水分子同士を強く引き合わせる。ゆえに、水は分子量がほぼ等しいメタンや分子量が大きい硫化水素などと比較して高い沸点を示す。

この様に特異的な性質を示す水の構造は、未だに研究者の間で議論の対象となっており、毎年と言っていいほどに新たな構造モデルが発表されている。水分子の分子間構造に関して、固体である氷の状態では四本の水素結合のため、4 つの隣接分子を持つ構造を成すことが知られている。しかし液体の水は室温において、水素結合の形成と解離を常に繰り返しているため、4.4 分子の隣接分子を持つことが報告されている [3]。これより氷の状態で形成される強固な水素結合ネットワークは、液体状態と比べ疎な構造である事がわかる。また水の密度が極大になる 4 °C 付近までは、熱運動の増加によって水素結合ネッ

トワークの隙間に水分子が移動することが可能であるため、温度の増加により氷が溶解し水になる場合と同様に隣接分子数が増え密度が増す。しかしそれ以上の温度では、温度の上昇に伴い水素結合の解離の割合が増すため、水の密度は低下する。これより水は、結晶の氷よりもゆがんだ水素結合ネットワークを形成している事がわかるが、無極性分子に比べ整った分子間構造を成している事が考えられる。さらにこの水分子が持つ水素結合ネットワークにより形成される分子間構造は、水が溶媒として物質を溶解する場合にも強く関係している。

水に物質が溶解する場合には、溶質分子が水分子間の水素結合ネットワーク内に入り込み、溶質分子近傍の水分子と相互作用する。これに関して本研究では、疎水性空間中でのカチオンの水和や水分子の会合状態に関して検討を行ったため、塩及びエタンの水への溶解について論じる。

まず塩の溶解について分子論的に考察する場合には、水とイオンとの静電的な相互作用と水分子間の水素結合が重要である。イオンがその周辺に水和層を形成する際に、水分子間の水素結合によって成り立っていた水の双極子の配向は、水分子とイオンとの静電的な相互作用によって変化する。この際、双極子とイオンの電荷の間に働く静電的な相互作用の強弱は、イオンの中心と双極子までの距離、さらにイオンの電荷数によって決定され、相互作用の強弱は水分子のイオンに対する配向に影響を与える。水分子の双極子とイオンとの静電的な相互作用が非常に強い場合は、イオン周辺の水は水素結合の影響よりも静電的な相互作用の影響が大きくなり、イオンに対して高い配向を示す [4]。しかしながらこの静電的な相互作用があまり大きくない場合、イオン周辺の水は水素結合と静電的な相互作用の影響を受け、バルクの水よりもわずかに高い構造性を示す [4]。この様に、塩が水へ溶解する場合のイオン周辺での水の配向は、バルクの水とは異なる。

次に炭化水素などの無極性な物質の溶解について例を挙げる。メタンやエタンなどの炭化水素は無極性分子であり、水分子と水素結合を形成することが出来ない。そのため水に対して非常に溶解しにくい事が考えられるが、僅かながら水に溶解し発熱する。この発熱機構には、同じ発熱現象の塩やエタノールなどの水への溶解の場合と比べ、異なる要因が関係している。塩やエタノールの水に対する溶解の場合は、水分子の双極子との静電的な相互作用の結果、水分子の配向の変化や、溶質分子と水分子との水

素結合形成が起こるため熱が生じる。しかしながら炭化水素などの無極性分子が水に溶解する場合は、水分子と水素結合を形成しないことから、発熱の要因は他にある。この炭化水素の溶解に伴う発熱は、炭化水素周辺で水分子が再配向を生じることが原因であると考えられる [5]。この現象は疎水性水和と呼ばれ、疎水性の物質が水に溶解する場合や水が疎水表面に接する場合、水のエントロピーは純粋な水のエントロピーよりも減少し、このエントロピー変化によって熱が生じると考えられる。

上に示すように水分子の特異な性質は、水分子が持つ双極子とそれによって形成される水素結合ネットワークが主な要因である。またこれら水の性質は、水の特異な性質の一部にしか過ぎないが、微小な空間で生じる水の吸着状態を検討するうえで非常に重要である。

1.2 吸着現象

1.2.1 吸着と分子間相互作用

吸着現象とは、界面や表面において物質の濃度がバルク状態の場合に比べ変化する現象のことであり、本研究で対象とするのは固体表面への気体の物理吸着である。この物理吸着は、主に固体表面の過剰エネルギーに対応した物理的な引力相互作用によって生じる。

表面の分子は、バルク状態と比較すると本来隣接している分子が欠如している状態である。この隣接分子の欠如は、表面分子が本来受けるべき隣接分子との分子間相互作用を欠如させることから、表面に過剰エネルギーが生じる。気体が固体表面と接している場合、気体の一部はこの過剰エネルギーに対応した引力もしくは斥力相互作用によって、表面近傍はバルク状態とは異なる濃度となる。さらに上記に示した内容以外にも吸着質が受ける相互作用の強度が異なる場合がある。



Figure 1: 表面の構造と分子間相互作用. 青；表面分子、黒；吸着質分子.

その要因としては、固体表面の構造や表面官能基、表面に束縛されたイオンなどが挙げられる。固体表面の構造に関しては、固体表面の粗さが重要な要因である。Figure 1 の a, b には、粗い表面に吸着した場合と滑らかな表面に吸着した場合の吸着質分子が表面から受ける分子間相互作用の違いを示す。van der Waals 力のような弱い引力相互作用は、強度が分子間距離の 7 乗に反比例するため、吸着質分子と表面分子とが離れている場合、相互作用は無視できる。ここで粗い表面では、吸着質分子に近接した表面分子の数が増える事により、相互作用の重なりが生じ、より強く表面に分子が束縛されるのに対して、滑らかな表面では近接した表面分子数が粗い表面に比べ減るために相互作用が小さくなる。この様にして、表面の粗さによって吸着質分子に対する相互作用が変化する。

表面官能基や表面に束縛されたイオンに関しては、それらが示す実効電荷の大きさの影響が考えられる。表面官能基は、しばしば分極により双極子を生じるため、この双極子による静電的な相互作用が引力相互作用として極性分子を官能基周辺に束縛することが考えられる。また無極性の分子でも、表面官能基によって双極子が誘起され、その誘起された誘起双極子と官能基の双極子によって引力相互作用が生じる場合も考えられる。これらの結果分子が表面に束縛され、その束縛の度合いは表面官能基の双極子の大きさに関連する。表面に束縛されたイオンの場合も、イオンとの静電的な相互作用によって極性分子や無極性分子がその周辺に束縛されることが考えられる。

この様に、吸着質分子と表面との相互作用は吸着現象に密接に関係しており、固体表面の構造や組成を十分に理解することは吸着現象を理解する上では欠かせないことである。

1.2.2 多孔性固体と気体吸着

多孔性固体は、自身に細孔を持つ固体である。そのため、多孔性固体内には固体表面で囲まれた空間が存在する。多孔性固体の細孔の形状は、スリット型やシリンダー状など様々な形状があり吸着現象に大きく関連する。また多孔性固体が有する細孔の大きさも同様である。多孔性固体が有する細孔径(細孔の直径)の大きさは、IUPAC により分類がなされており、細孔径を d とした場合、 $d \leq 2 \text{ nm}$ の細孔はミクロ孔 [6],[7]、 $2 < d < 50 \text{ nm}$ の細孔はメソ孔 [8],[7]、 $50 \leq d \text{ nm}$ の細孔はマクロ孔 [7] となる。前の節

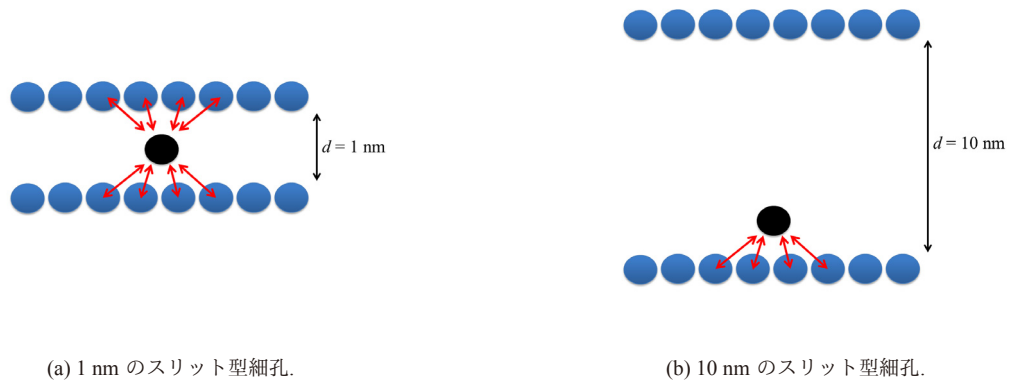


Figure 2: 相互作用と細孔径の大きさ.

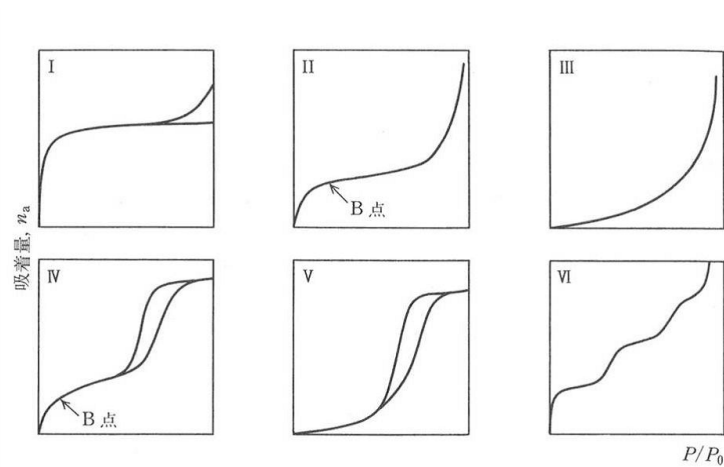


Figure 3: IUPAC による等温線の分類.[13]

に示したように細孔の大きさと細孔形状の組み合わせもまた、吸着質分子と固体表面間の相互作用に関連し多孔性固体における吸着現象を理解する上で非常に重要である。

Figure 2 の a、b には、スリット型細孔に吸着した場合の分子間相互作用と細孔形状の関係を示す。弱い物理的な引力相互作用によって分子の吸着が生じる場合、引力相互作用は距離の 7 乗に反比例するためある一定の距離以上、分子間距離がある場合無視することが出来る。このため a の様に細孔径が狭い場合、両側の固体表面分子から吸着質分子は相互作用を受けるために強く吸着するが、b の様に細孔径が広いと離れている側の表面分子から受ける相互作用は非常に小さくなりほとんど無視できる。またこれは、スリット型細孔の場合だけでなく、そのほかの細孔形状でも同様である。

多孔性固体への吸着は、上に示したように平坦表面の場合よりも、細孔壁に囲まれた空間で起こるた

めに非常に複雑である。Figure 3 には、IUPAC による吸着等温線の分類を示す。これらの分類と実際の系を結びつけることは、非常に有用であり吸着現象のさらなる理解につながる。

I 型の等温線は、Langmuir 型と呼ばれ、そのモデルに沿った吸着を生じる場合、平坦表面では一つの吸着サイトに一分子の吸着が生じる。また多孔性固体においても、この I 型を示す場合がある。多孔性固体において I 型の等温線を示す系としては、窒素や水素などの無極性分子がマイクロ孔性多孔体に吸着する系が代表的であり、主に引力相互作用の重なりによる強い相互作用によって生じる吸着現象である [9]。また、これ以外にも親水性のゼオライトと水といった吸着媒と吸着質の組み合わせでも生じる [10]。II 型の等温線は、平坦表面における多分子層吸着が代表的な例である。多孔性固体でもこの II 型の等温線を示す事がある。この場合、多孔性固体の細孔径は相互作用の重なりが生じないほど大きくなっている。III 型の等温線は、吸着質と吸着媒との相互作用が非常に小さい場合に生じる。圧力増加に伴い、吸着媒への吸着質分子の衝突頻度が増加し吸着量が増加するが、表面との相互作用は小さく、I 型や II 型の様に強い相互作用を示さないために、低圧部での急激な吸着量の増加が起こらない。この III 型は、多孔性固体および非多孔性個体でも同様に生じる。IV 型は、II 型に吸着線の形状が似ているが、飽和蒸気圧付近で吸着量が一定になり、また脱着線と吸着線の不一致を生じるヒステリシス現象が起こる。吸着側の挙動は II 型によく似ているが、基本的に IV 型の等温線は多孔性固体で起こることが知られている。IV 型の等温線を示す代表的な物質としては、メソ孔性のメソポーラスシリカが挙げられる。メソポーラスシリカは、自身にメソ孔を持つことから細孔内で吸着質分子の毛管凝縮が生じる。この毛管凝縮のメカニズムが吸着側と脱着側で異なることから、ヒステリシス現象が生じると考えられている。V 型の等温線は、IV 型の等温線同様にヒステリシス現象を示す。V 型の等温線は、III 型と同様に吸着質と吸着媒の弱い相互作用によって生じる。この等温線形状は、活性炭-水系でよく見られる現象であるが、活性炭に存在するマイクロ孔には毛管凝縮の理論が適用できないために、依然として吸着ヒステリシスの発生メカニズムは議論の対象となっている。最後に VI 型の等温線は、平坦表面を持つ物質の中でも非常にエネルギー的に均一な平坦表面で起こる。表面が平坦である場合、多分子層吸着が圧力に対して離散的に生じる事が考えられ、それがこの様な等温線形状に関係している。しかし、近年では集積型金属錯体な

ど新たな多孔性吸着媒の登場によって、この VI 型の定義が難しくなっている。

1.2.3 疎水性多孔性固体と水

多孔性固体への水の吸着は、水分子がナノ・サブナノスケールの制限空間に取り込まれることから、生体内の水の挙動やイオンの水和構造といった水の特異な性質が強く表れる現象と関連しており非常に興味深い現象である。水の吸着において、前節の水の性質で説明した水の持つ双極子が非常に重要な役割を持つ。

水分子と無極性分子である窒素分子の親水性ゼオライトへの吸着について比較すると、吸着に伴い生じる吸着熱は、水の吸着では、 60 kJ/mol から大きい場合であれば 100 kJ/mol を超える場合があるのに対し、窒素系ではせいぜい $15\text{-}30 \text{ kJ/mol}$ である [14]。これは、窒素の吸着は細孔壁との van der Waals 力によって生じるのに対し、水系ではゼオライト内のイオンとの静電相互作用によって吸着が生じる事が原因である。また、活性炭-水系ではさらに興味深い現象が起こる。

活性炭は、炭素が六角網面を形成したグラファイトの断片構造で形成されており、細孔形状はスリット型をなし、非常に疎水的である。この疎水的な多孔性固体への水の等温線は、V 型となる。また V 型の吸着量の高压部での立ち上がりは非常に大きく、ある活性炭では自重以上の水を細孔内に吸着することが報告されている。これは、非常に興味深い内容である。V 型の等温線は、吸着媒と吸着質の相互作用が弱い場合に生じる等温線である。しかしながら、相互作用が弱いならば自重に対してかなりの割合を示すような吸着現象は起こらないと考えられるため、活性炭-水系が他の吸着系に比べ特異であることがわかる。この特異な現象は、やはり水の持つ双極子と疎水的な活性炭の表面に由来するものであると考えられる。これらの現象を説明するため、飯山らは X 線回折測定により活性炭中の水の構造を解明した [15]。飯山らによれば、水は細孔内で会合体を形成し、ある程度集まって存在している。この会合体の形成は、他の水分子に近い分子量を持つ吸着質分子では稀であり、細孔を構成する分子と水分子との相互作用が弱い事がこれを紐解く『カギ』となる。活性炭中の水分子の吸着分子間構造に関しては、様々な議論がなされているが、会合体の形成はまず主に表面官能基などの静電的相互作用を示す活性サ

イトに対して水分子の吸着が起こる。その後サイトに吸着した水に付加的に水分子が水素結合によって吸着し、細孔表面との相互作用が弱く水分子が活性サイト以外に強く束縛されないため、より大きな水素結合ネットワークを細孔内で形成することがコンピュータシミュレーションの結果から示されている [16]。つまりこれは、細孔と水分子との相互作用が非常に弱い場合であっても、核となる静電的相互作用を示す活性サイトが存在すれば、水分子は水素結合ネットワーク形成ながら吸着することが可能である事を意味する。

これらの水のゼオライトや活性炭の水吸着の特徴は、静電的相互作用を示す活性サイトとそれを核として生じる水素結合ネットワーク形成が、疎水性微小空間内での水吸着現象に大きく影響する事を示している。

1.2.4 多孔性固体への吸着と吸着速度

吸着速度論は、等温線や等圧線の様に平衡吸着量を議論する平行論的な吸着ではなく、吸着量の時間変化を議論する動的な吸着を扱う学問である。吸着現象の速度論的解析は、工業分野への吸着の応用の面で非常に重要である。吸着速度を応用した代表的な手法として、圧力スイング法 (Pressure Swing Adsorption; PSA) が挙げられる。PSA は、酸素や窒素などが吸着媒に吸着する際、それらの平衡吸着量までの到達時間の差を利用して気体分離を行う方法である [17]。この様に、吸着速度は工業的な面で非常に重要ではあるが、吸着過程を動的に検討する場合にも重要である。

たとえば吸着媒に異なる吸着サイトが存在する場合、吸着速度はそれぞれのサイトで異なることが判明している。これは、吸着が進行するうえで、サイトへの吸着という律速段階で、それぞれのサイトによって吸着質分子に対する活性化エネルギーが異なることが原因である。ここで、この律速段階の活性化エネルギーの差異が吸着現象を動的に解釈するうえで非常に重要である。

気-固吸着現象が生じる駆動力としては、固体表面と吸着質ガスとの引力相互作用が考えられる。ここで分子が固体表面や多孔性固体の細孔内を拡散する場合、吸着質分子は常に表面や表面に存在する吸着サイトから引力相互作用を受けていることとなる。つまり、吸着質分子が受ける分子間力は吸着質分

子のポテンシャルエネルギーに寄与する。ここで吸着の進行過程を考えると、低圧部で生じる吸着は吸着媒の中でも比較的分子間相互作用が大きい部分に吸着する事がわかる。この初期の吸着は、相互作用の強い部分を埋めてしまうため、未だ吸着していない吸着質分子はその強い相互作用を受けにくくなる。これより相互作用の強い部分によって生じた吸着質分子のポテンシャルエネルギーは低圧部で吸着した分子のみが受け、それ以降の分子のポテンシャルエネルギーはまた異なる。この様にして吸着質の受けるポテンシャルエネルギーは、圧力や温度さらにはどれだけ吸着質が吸着媒に吸着しているかによって変化するために、温度変化や圧力変化によって律速段階の活性化エネルギーに変化が生じる事が考えられる。ゆえに吸着速度を検討することは、温度や圧力変化による律速段階の活性化エネルギーの推移を追うことにつながり、吸着機構の解明につながる。

1.3 本研究の目的

本研究の目的は、疎水性空間内での水分子の吸着挙動や吸着機構を等温線・等圧線・吸着速度の決定といった解析手法を用いて検討することである。疎水性空間としては、疎水性ゼオライト ZSM-5、活性炭素繊維 A7, A10, A20、及び規則性メソポーラスシリカ SBA-15 を用いて実験を行った。ZSM-5 への水吸着の研究は、Na 型と H 型の ZSM-5 を用いて吸着サイトの種類を変えて、等温線や等圧線測定に及ぼす影響を検討した。また活性炭素系への水吸着の研究は、等温線・等圧線・吸着速度定数の結果より、速度論的視点からクラスター様の水分子会合体形成過程について検討を行った。さらに規則性メソポーラスシリカ SBA-15 を用いた研究では、窒素・水吸着等温線測定、吸着速度測定、決定した吸着速度の比較、及び異なる粒子サイズの SBA-15 を用いた速度定数の比較より、極性分子と非極性分子の速度論的な吸着過程の差異について検討を行った。

2 圧力 feedback 法を用いた疎水性ゼオライト Na-ZSM-5・H-ZSM-5 内の水吸着等温線・等圧線測定による水吸着挙動の解明 (Study of Water Adsorption on Hydrophobic Na-ZSM-5 and H-ZSM-5 by Directly Measuring Adsorption Isobars and Isotherms)

2.1 緒言

近年吸着分野の研究手法では、分子間構造などのミクロな物性解析が主流になりつつある。多孔性固体中における吸着物質のミクロ物性解析に関しては、測定技術の発達により X 線回折測定 (XRD)[18] や広域 X 線微細構造解析法 (EXAFS)[19] などを用い、吸着分子間構造や分子の結合状態などを詳細に解析した研究が行われるようになってきている。これらの研究は、温度、圧力、吸着量といったマクロな物理パラメータによって決まる吸着現象をミクロな視点から解き明かそうという試みである。しかしながら、吸着量や吸着熱といったマクロな物性からの吸着現象の解明に対するアプローチも依然として重要である。

多孔性固体への気体吸着を解明する上で、等温線測定は多孔性固体の構造状態や表面と分子との相互作用を検討する上で非常に重要である。しかし吸着等温線は、温度の変化に対する直接的な吸着分子の情報を得ることができない。温度変化に対する吸着分子挙動の情報は、工業的利用などの一定温度に保てない条件で非常に重要であるが、測定技術的な問題で吸着等圧線を直接的に測定することは現在まで困難であった。従来までの等圧線測定は、気相の圧力を一定にする技術が困難であったために、等温線を複数測定することで間接的に求めていた。しかしながらこの方法では、温度変化の経路に依存した吸着過程が存在する場合には現象の評価が難しい。そのため本研究では、気相の圧力を常に一定に制御することのできる吸着装置である圧力フィードバック法を開発し、吸着等圧線の直接測定を可能とした [20]。吸着等圧線は、一定圧力条件における温度と吸着量の関係を表すものであり、多孔性固体を用いた触媒反応など温度条件が重要となる用途に対して重要な知見を与える。多孔性固体への吸着現象の中でも疎水性空間中に存在する水の吸着挙動は、他の吸着質の吸着よりも特殊な現象であり、かつ工業的な用途に吸着現象を利用する際にしばしば水分子吸着が目的の吸着質ガスも吸着を阻害することから、そ

の現象解明が求められている。本研究では、疎水性空間中に存在する水の吸着挙動解明を目的とし、この節では疎水性ゼオライト ZSM-5 へ吸着した水分子の吸着挙動を吸着等温線と吸着等圧線といったマクロ物性解析により解明することに取り組んだ。

吸着媒として用いた ZSM-5 は 1970 年代初頭に Mobile 社によって水熱合成によって作られた合成ゼオライトであり、骨格コードは MFI である [21]。また ZSM-5 は合成ゼオライトであるため、骨格に含有する Al の濃度を合成時に調整することが可能である。ゼオライト骨格内に存在する Al の含有量は、ゼオライトの親水性と関係し、骨格内の Si と Al の含有比 (Si / Al ratio) によって親水性の度合いが示される。ゼオライト骨格内に存在する Al は、Figure 4. (a)(b) に示されるように Si-O-Al として骨格内に存在する。また酸素を挟んで Al 同士が隣合わないよう骨格内に存在する。ここで Al は三価であるが、隣り合う四つの酸素と結合するため、電気的に負に帯電している。このため、Al の周辺には正の電荷を示すカチオンが存在する。この結果、ゼオライトの細孔表面にはカチオンが存在し、そのカチオンの静電的な相互作用によって水分子に代表されるような極性分子を細孔内に特に強く吸着する。また Al の骨格内濃度によって、細孔表面に存在するカチオン濃度が変化する。細孔内でのカチオン濃度が増えると、水分子がカチオンから受ける静電的相互作用が重なり強められるため、ゼオライトの親水性は骨格内に存在する Al 濃度によって決まる。これらを考慮するとゼオライトの細孔は、水分子に対して Si-O-Si 骨格による分散相互作用場と Si-O-Al 骨格によって束縛されたカチオンによる局所的な静電相互作用場の両者の性質を示すと考えられる。しかし、ゼオライトのミクロ孔が示す分散相互作用は、狭い細孔による相互作用の重なりが生じ比較的強い相互作用場と考えられるが、常温では水の運動エネルギーが高く水分子を細孔内に束縛するには不十分である。これに関しては、非常に疎水的な MFI 構造を持ったゼオライトでありアルミを骨格に含まない silicate-1 における等温線が、多孔性固体と吸着質の相互作用が弱い場合に生じる III 型や V 型の等温線を示す [22] 事からも明らかである。このような特性を示す MFI 型のゼオライトに対して、本研究では局所的な強い相互作用を示す吸着サイトが存在する疎水性微小空間場という観点から検討を行った。

疎水性微小空間に吸着した水分子に関しては、活性炭への水吸着について非常によく研究されており、

クラスター様の水分子会合体を生じることが明らかとなっている [15][33][34]。この様な会合体の形成には、疎水性微小空間内に存在する表面官能基の様な吸着活性サイトが重要な役割を果たす [30][16]。この活性炭との類似性を考えれば、疎水的なゼオライトに吸着した水の挙動を理解するためには、クラスター状の会合構造形成を考慮する必要があると考えられる。そのため本研究では、水と強く相互作用すると思われる Na^+ を含む Na-ZSM-5 と静電荷点として作用しない酸性 OH 基を持つ H-ZSM-5 の水吸着現象について検討を行った。使用した H-ZSM-5 は、Figure 4. (a) のようにアンモニウム型の NH_4 -ZSM-5 を合成し加熱処理によって得る事ができる [23]。また水素原子は、細孔表面にブレンステット酸点として存在し表面に固定された状態である。しかしながら、Na-ZSM-5 中の Na^+ は Figure 4. (b) のように細孔表面には静電相互作用で束縛されており、カチオンの水和が生じた際には H-ZSM-5 の水素原子に比べ比較的自由に動く事ができると考えられる。この様に、H-ZSM-5 と Na-ZSM-5 とでは水に対する相互作用の違いだけではなく、吸着サイトの振る舞いも異なると考えられるため、その影響が水の吸着現象に大きな影響を与えると予測される。

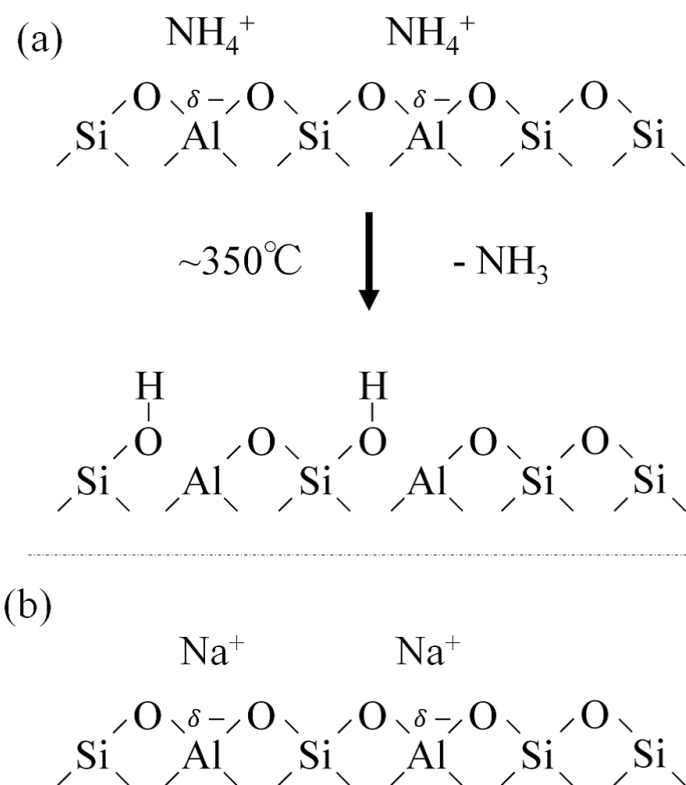


Figure 4. H-ZSM-5 と Na-ZSM-5 の細孔表面の概念図と細孔表面でのブレンステッド酸点の形成による H-ZSM-5 への生成過程 (a); NH₄-ZSM5 と H-ZSM-5 の表面の概念図と熱処理による H-ZSM-5 の調製過程 [23], (B); Na-ZSM-5 の表面の概念図.

2.2 実験

2.2.1 吸着媒

2.2.1.1 ZSM-5 の合成

ゼオライトは、規則的な細孔構造を持つ。さらに細孔構造中の Al の脱利により生じるヒドロキシネストや Si の Al への置換により生じる電場は、水分子に対して強い引力相互作用を示す活性サイトとなる。一般的にゼオライトは、Si / Al 比によってその親水性・疎水性が決定される。多くのゼオライトは親水性を示すが、人工合成ゼオライトである ZSM-5 は Al の含有量を調整し合成することが可能なため、疎水性のゼオライトを合成することができる [32]。実験に用いた疎水性ゼオライト ZSM-5 は、当研究室で合成したものをを使用した。ZSM-5 の合成手順を以下に示す。

ZSM-5 の合成においては、アルカリ性水溶液を使用しサンプルの主成分が Si であることから、ガラス器具ではなくテフロン製の器具を使用した。まず、10 M の水酸化ナトリウム [NaOH, 97.0%(Wako)] 水溶液を調製した。その後、アルミニウム源として水酸化アルミニウム [Al(OH)₃, 95%(Wako)] を 0.425 g 量り取った。シリカ源として水ガラス [ST-40(Colloidal Silica)(SiO₂;40%), (Nissan Chemical Industry)]20.527 g 量り取り、構造規制剤である臭化テトラプロピルアンモニウム [TPABr, 98%(Wako)] を 7.423 g 量り取った。水酸化アルミニウムと TPABr は、テフロン製ビーカー内で混合し水 21.752 g と水酸化ナトリウム溶液 2.724 g 加えた。その後、水ガラスを加えてテフロン製容器をステンレス鋼製の密封容器に挿入し 180 °C に設定した加熱乾燥機に入れ 24 時間静置した。加熱が終了後 500 ml の水で洗浄吸引ろ過し 120 °C に設定した真空加熱乾燥機に静置した。最終段階として 600 °C に設定した電気炉で加熱することで細孔内の構造規制剤である TPABr を燃焼除去した。

2.2.1.2 ZSM-5 のイオン交換

合成した ZSM-5 細孔内では、水酸化ナトリウムを調製溶液に使用している事と、また (AlO₄)⁻ 四面体の電荷補償のため、Na⁺ が (AlO₄)⁻ の近傍に存在している。また、構造規制剤として TPABr を使用しているため Na⁺ 型の ZSM-5 の一部の Na⁺ が、H⁺ に置換される場合がある。イオン交換を行う際には、

まず合成した ZSM-5 を 1 g 量り取った。また H 型を調製するため、1 M と過剰濃度の硫酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 99.5\%(\text{Wako})]$ 水溶液を調製した。その後、それらを混合し 55 °C の湯浴で 24 時間加熱した。加熱が終了したのち、サンプルはそれぞれ 500 ml の蒸留水で洗浄・吸引ろ過した。硫酸アンモニウム水溶液でイオン交換を行ったサンプルは、600 °C で 3 時間加熱処理した。この操作により、Figure 4 の (a) のような過程で H 型の ZSM-5 を合成する事が可能である。またイオン交換されたサンプルのイオン交換率は、ZSM-5 中の Na^+ に対して過剰量の NH_4^+ の存在する溶液を用いてイオン交換したため、ほぼ 100% でイオン交換がなされ、H 型のサイトのみが存在していると考えられる。

2.2.1.3 ZSM-5 の前処理条件

合成された Na 型の Na-ZSM-5 と H 型の H-ZSM-5 は、それぞれの細孔構造内に存在する Na^+ が強い引力相互作用で、酸性 OH として存在し、その周囲に水を束縛し水和構造を形成していることが考えられる。そのため、前処理温度は十分に高温の条件で行われるべきである。実験における前処理条件は、 $723.15 \pm 0.2 \text{ K}$ にサンプルを加熱し、ロータリーポンプ (R.P.) と油拡散ポンプ (D.P.) によって $P < 10^{-5}$ Torr に真空引きした。その後 6 時間保持し、測定温度まで冷却した。

2.2.2 吸着質

吸着実験において、吸着質の純度が重要になる。吸着質の純度が悪い場合、吸着質は混合気体となり目的成分の吸着を阻害する競争吸着が起こる可能性がある。そのため、純度が高い吸着質を実験に用いる必要がある。

2.2.2.1 超純水

水吸着等温線測定において、吸着質に超純水 (ミリ Q 水、Milli-Q labo、日本ミリポア株式会社) を使用した。この超純水には、窒素や酸素などの溶存気体が存在する。これを取り除くため、超純水はガラス製の液だめに入れ真空ラインに取り付けた後、R.P. で真空引きを行いながら液体窒素で凍結させた。この処理を三回行うことで、溶存気体を十分に除去した。

2.2.2.2 窒素

窒素吸着等温線測定において、吸着質に圧縮窒素ガス (G1 grade, 99.99995 %, 大陽日酸株式会社) を使用した。

2.2.3 容量法測定装置

等温線測定には、当研究室で製作した容量法装置を使用した。以下にこの装置の写真 (Figure 6a) と概要 (Figure 6b) を示す。本装置は、試料部温度を 278 - 773.15 K まで変化させることが可能である。また、双子型セル構造であるためサンプル部と参照部の差圧を正確に測定することが可能である。測定において、真空ラインのバルブはすべてガス式開閉弁を採用することで、自作した制御プログラム (LabVIEW, National Instruments Co., Ltd.) によってほとんどの動作を自動化した。サンプル温度は、銅製セル ± 0.03 K、ステンレス鋼製セル (SUS316) ± 0.1 K で制御可能である。空気恒温槽の温度は、設定温度 313.25 K において ± 0.1 K で制御した。圧力計の確度は、100 Torr 絶対圧力計では ± 0.01 Torr、10 Torr 差圧計では ± 0.001 Torr である。真空ライン各部の体積は、体積既知のセルに窒素を充填し拡散させることで、理想気体の状態方程式を用いて決定した。

2.2.3.1 容量法測定手順

容量法は、真空ラインの既知体積部を使用し、気体をサンプル部に導入することで生じる圧力変化を利用して吸着量を決定する手法である。真空ラインの模式図を以下の Figure 5 に示す。

T_l, T_h はそれぞれ、低温部温度と高温部温度を示す。

一般的な容量法測定の手順を以下に示す。また以下の内容は、類家・飯山らによって推奨された方法である。

turn i ; i ガスの導入回数 (測定点の通し番号に相当する)

$i = 1, 2, 3 \dots N$

N ; 測定点の個数

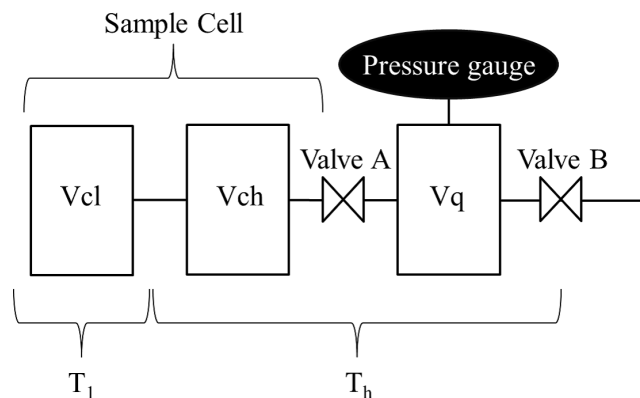


Figure 5: 容量法概略図.

step 1; valve B を開き体積 Vq に吸着質ガスを導入し、valve B を閉める。その時に測定した平衡圧力を P_{i1} とする。

step 2; valve A を開き体積 Vcl , Vch に吸着質ガスを導入する。その時に測定した圧力を P_{i2} とする。

step 3; valve A を再び閉め Vq を閉鎖系とし、圧力を測定する。この時の圧力を P_{i3} とする。

これらの step 1, 2, 3 を N 回行う。

2.2.3.2 一般的な吸着量決定法

実在気体が理想気体に近似できる圧力・温度範囲において、理想気体の状態方程式を用い吸着量を決定する。

$i = 1$ における、step 1 での Vq 内に導入された吸着質の物質質量 n_{i1} は、

$$n_{i1} = \frac{P_{i1} Vq}{RT_h} \quad (1)$$

である。step 2 で体積 $(Vcl + Vch + Vq)$ 内に存在する物質質量 n_{i2} は吸着が起こらない場合、上式で定義した n_{i1} と等しい、

$$n_{i2} = \frac{P_{i2}(Vcl + Vch + Vq)}{RT_h} = n_{i1} \quad (2)$$

吸着が生じると吸着媒に吸着質ガスが吸着し、圧力変化が生じる。その時の吸着量を n_{i2}^{ad} とする。ゆえ

に、体積 ($V_{cl} + V_{ch} + V_q$) 内に気相として存在する物質質量 n_{i2} は、

$$n_{i2} = \frac{P_{i2}(V_{cl} + V_{ch} + V_q)}{RT_h} = n_{i1} - n_i^{\text{ad}} \quad (3)$$

これより、測定点 i における吸着量は、

$$n_i^{\text{ad}} = n_{i1} - n_{i2} = \frac{P_{i1}V_q}{RT_h} - \frac{P_{i2}(V_{cl} + V_{ch} + V_q)}{RT_h} \quad (4)$$

として決定される。

$i = 2$ 以降では、

$$n_{(i-1)2} = \frac{P_{(i-1)2}(V_{cl} + V_{ch})}{RT_h} \quad (5)$$

式 (5) に示した分だけサンプルセル内に吸着質ガスが残っているため、

$$n_i^{\text{ad}} = n_{i1} + n_{(i-1)2} - n_{i2} \quad (6)$$

となる。

2.2.3.3 より精密な吸着量の決定 I

一般的な吸着量の決定では、valve A の開閉により生じる体積変化を考慮していない。valve A の体積変化は、非常に小さく turn i において無視することが出来る。しかしながら容量法測定における吸着量 $n_{i,total}^{\text{ad}}$ は、

$$n_{i,total}^{\text{ad}} = \sum_{i=1}^N n_i^{\text{ad}} \quad (7)$$

となる。そのために、valve A の開閉によって生じた体積変化による誤差が、測定を重ねるごとに積算される。

これを解消するために、本実験では以下の方法を採用した。

turn i , step j における系内に存在する吸着質ガスの全物質量を n_{ij} とすると、

$$n_{ij} = n_{ij}^{\text{ad}} + n_{ij}^{\text{gas}} \quad (8)$$

$$= n_{ij}^{\text{ad}} + n_{ij\text{cl}} + n_{ij\text{ch}} + n_{ij\text{q}} \quad (9)$$

ここで、 n_{ij}^{ad} , n_{ij}^{gas} はそれぞれ、吸着質ガスの吸着している物質量と気相に存在する物質量を表す。 $n_{ij\text{cl}}$, $n_{ij\text{ch}}$, $n_{ij\text{q}}$ はそれぞれ、体積 V_{cl} , V_{ch} , V_{q} 内に気体としている吸着質ガスの物質量を表す。

turn i 終了時までには試料セル部 ($V_{\text{cl}} + V_{\text{ch}}$) に導入した吸着質の全物質量 n_{i3}^{intro} は、

$$n_{i3}^{\text{intro}} = \sum_{K=1}^i (n_{k1\text{q}} - n_{k3\text{q}}) \quad (10)$$

turn i 終了時に試料セル部に気相として存在している吸着質ガスの物質量 $n_{i3}^{\text{gas}}(\text{cell})$ は、

$$n_{i3}^{\text{gas}}(\text{cell}) = n_{i2}^{\text{gas}} - n_{i3\text{q}} \quad (11)$$

$$= n_{i2\text{cl}} + n_{i2\text{ch}} + n_{i2\text{q}} - n_{i3\text{q}} \quad (12)$$

これより turn i 終了時の吸着量 $n_i^{\text{ad}3}$ は、式 (10), (12) より、

$$n_{i3}^{\text{ad}} = n_{i3}^{\text{intro}} - n_{i3}^{\text{gas}}(\text{cell}) \quad (13)$$

$$= \sum_{K=1}^i (n_{k1\text{q}} - n_{k3\text{q}}) - n_{i2\text{ch}} + (n_{i3\text{q}} - n_{i2\text{q}}) - n_{i2\text{cl}} \quad (14)$$

またそれぞれの物質量は、実測値である圧力 P_{ij} と理想気体の状態方程式を用いることで表現される。

$$n_{ij\text{cl}} = \frac{P_{ij}V_{\text{cl}}}{RT_1} \quad (15)$$

$$n_{ij\text{ch}} = \frac{P_{ij}V_{\text{ch}}}{RT_h} \quad (16)$$

$$n_{ij\text{q}} = \frac{P_{ij}V_{\text{q}}}{RT_h} \quad (17)$$

式(14), (15) - (17) より、

$$n_{i3}^{\text{ad}} = \frac{1}{RT_h} \left(\sum_{K=1}^i (P_{k1} - P_{k3}) V_q - P_{i2} V_{\text{ch}} + (P_{i3} - P_{i2}) V_q \right) - \frac{P_{i2} V_{\text{cl}}}{RT_1} \quad (18)$$

2.2.3.4 より精密な吸着量の決定 II

窒素やアルゴンなどの室温で臨界温度を超えている気体の吸着実験をする場合、しばしばサンプル温度を低温 (N₂; 77 K, Ar; 83 K) まで冷却して実験を行うため、 T_1 と T_h に大きな温度差が生じる。この際 T_1 での圧力 $P_{ij}(T_1)$ は、 T_h での圧力 $P_{ij}(T_h)$ と異なる (熱分子圧効果)。これを補正するために、 T_1 と T_h の差が大きい場合には、

$$P_{ij}(T_1) = \left[\frac{AX^2 + BX + C\sqrt{X} + 1}{\sqrt{\frac{T_h}{T_1}} + AX^2 + BX + C\sqrt{X}} \right] P_{ij} \quad (19)$$

$$X = \frac{P_{ij}d}{T_h + T_1} \quad (20)$$

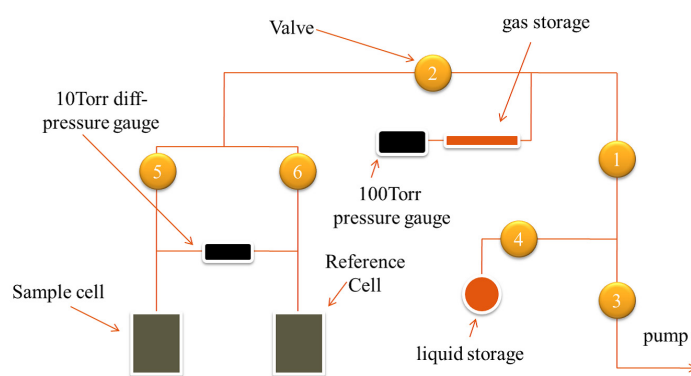
ここで d は高温部と低温部をつなぐ管の直径 (mm)、 A, B, C はそれぞれの分子種によって決定される定数である。この補正は、 $n_{i2\text{cl}}$ に対して補正を行う。式(18), (19) を組み合わせることで、補正後の吸着量は、

$$n_{i3}^{\text{ad}} = \frac{1}{RT_h} \left(\sum_{K=1}^i (P_{k1} - P_{k3}) V_q - P_{i2} V_{\text{ch}} + (P_{i3} - P_{i2}) V_q \right) - \frac{P_{i2} V_{\text{cl}}}{RT_1} \left(\frac{AX^2 + BX + C\sqrt{X} + 1}{\sqrt{\frac{T_h}{T_1}} + AX^2 + BX + C\sqrt{X}} \right) \quad (21)$$

となる。またこの補正は、本実験で窒素吸着等温線測定において用いた。



(a) 容量法測定装置.



(b) 容量法測定装置概要

Figure 6: 容量法測定装置

2.2.4 圧力 Feedback 測定装置 [20]

等温過程・等圧過程における吸着速度定数の決定、さらに等圧線測定において、当研究室で製作した圧力 Feedback 装置を使用した。装置写真、装置概要図を Figure 9a,b に示す。本装置の特徴は、精密な制御を可能とする流量コントローラーを装置内に導入することで、今まで不可能であった等圧過程の直接的測定を可能としたことである。試料部の温度制御範囲は、銅製セルでは 273.15 - 473.15 K、ステンレス鋼製セル (SUS316) では 273.15 - 773.15 K である。サンプル温度は、銅製セル ± 0.03 K、ステンレス鋼製セル (SUS316) ± 0.1 K で制御可能である。空気恒温槽の温度は、設定温度 308.25 K において ± 0.05 K で制御した。圧力計の確度は、1000 Torr 絶対圧力計では ± 0.1 Torr である。熱式質量流量計は、フルスケールが 1 - 50 CCM(ml / min.) でその 0.1 % (15-35 °C) が測定精度である。真空ライン各部の体積は、体積既知のセルに窒素を充填し拡散させることで、理想気体の状態方程式を用いて決定した。

2.2.5 圧力 feedback 法 [20]

圧力 feedback 法は、当研究室で独自に開発された吸着量測定方法である。容量法や重量法はそれぞれ、圧力変化や直接的重量測定により吸着等温線を測定する。しかしながらこれらの機構では、気相の圧力を一定にする機構を持たないため、直接的な吸着等圧線や吸着等量線の測定は不可能である。その一方で圧力 feedback 装置は、高速フィードバック回路とコンピュータ制御によって吸着質ガスの流量を調節する機構を持つため、圧力や吸着量を一定にし測定する事が可能である。

2.2.5.1 測定手順

圧力 feedback 装置の概略図を Figure 7 に示す。概略図に示すように、圧力 feedback 装置は上流部より系内に吸着質ガスを導入し、下流部で排出を行うフロー法である。圧力 feedback 装置の吸着等圧線・等温線の測定手順に関して、以下に示す。

turn 1 における動作

Step 1; サンプルセル前のバルブを閉じる。系内に導入する吸着質ガスの流量は、質量流量コントローラー (Mass Flow Controller) によって一定の流量 (f^{intro}) に制御する。高速 Feedback 回路 (High Speed Feedback

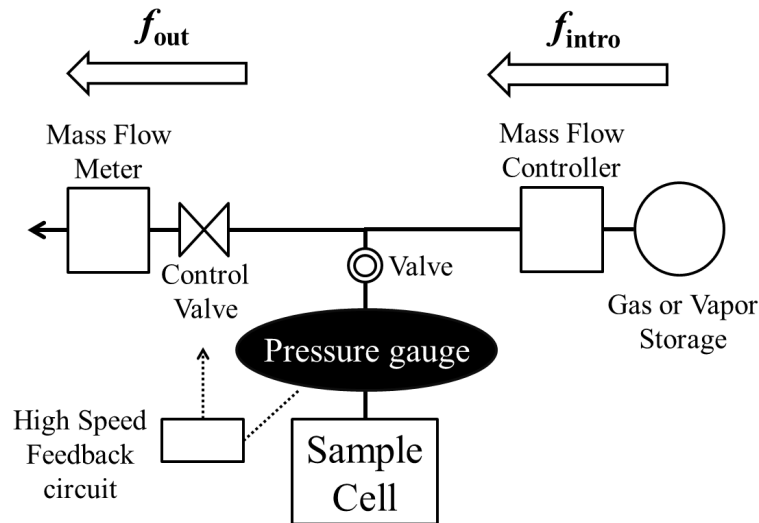


Figure 7: Feedback 法概略図.

Circuit) は、圧力計の値を即座に取り読み取り設定された圧力になる様に Control Valve を制御する。この Step 1 の動作によって、サンプル部以外の真空ライン内の圧力は一定に保たれる。

Step 2; サンプルセル部直上のバルブを開き、サンプルセルに吸着質ガスを導入する。

Step 3; 導入流量 f^{intro} と排出流量 f^{out} の差に変化が生じなくなるまで待機する。

Step 4; 等圧線測定であればサンプル温度を、等温線測定であれば系の圧力を上昇または下降させる。

turn $i(i > 1)$ においては、上記の Step 3, 4 を繰り返す。

2.2.5.2 等圧機構の原理

圧力 Feedback 測定装置における等圧制御は、以下に示す原理で成り立っている。

ある温度、圧力において気相から吸着媒に吸着質の拡散がない場合、導入流量と排出流量が等しくなる様に制御する。これによって、導入流量と排出流量の差 Δf が 0 になり、見かけの系内への吸着質ガスの出入りがなくなる。この状態をもって、ある温度、圧力における平衡状態とみなす。

$$f^{\text{intro}} = f^{\text{out}} \quad (22)$$

$$\Delta f = f^{\text{intro}} - f^{\text{out}} = 0 \quad (23)$$

ある温度、圧力において気相から吸着媒に吸着質が拡散している場合、気相の物質量が減少するために圧力が下がる。それを補い圧力が一定になる様に、排出流量を減少させる。この様子を Figure 8 に示す。

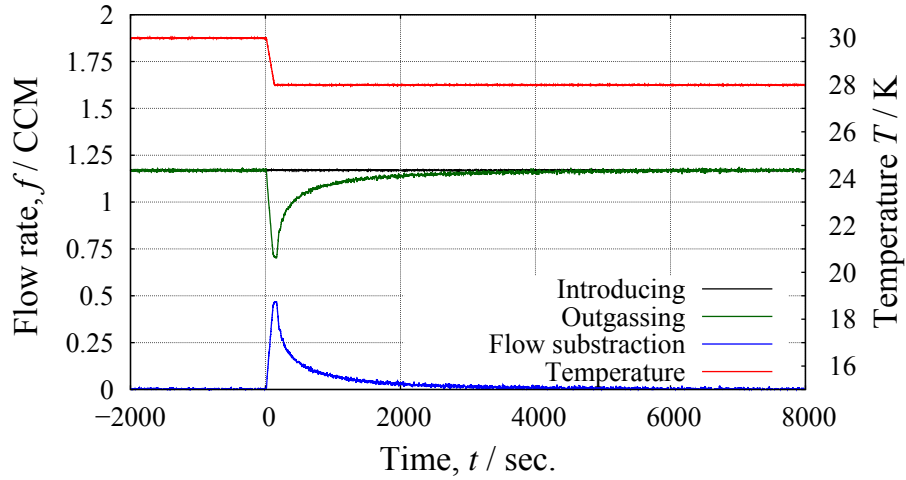


Figure 8: 吸着時の導入・排出流量の推移.

ある温度、圧力において気相に吸着媒内より吸着質が拡散している場合、気相の物質量が増加するために圧力が上昇する。それを補い圧力が一定になる様に、排出流量を増加させる。この様子は Figure 8 と逆になる。

2.2.5.3 吸着量の決定

圧力 Feedback 装置の流量計で測定される値は、系内へ導入もしくは排出された吸着質の物質質量 n_{j,t_i}^{intro} , n_{j,t_i}^{out} の時間微分である。

$$f_{j,t_i}^{\text{intro}} = \frac{dn_{j,t_i}^{\text{intro}}}{dt} \quad (24)$$

$$f_{j,t_i}^{\text{out}} = \frac{dn_{j,t_i}^{\text{out}}}{dt} \quad (25)$$

流量の差分については、

$$\Delta f_{j,t_{ji}} = f_{j,t_{ji}}^{\text{intro}} - f_{j,t_{ji}}^{\text{out}} = \frac{d}{dt} \{n_{j,t_{ji}}^{\text{intro}} - n_{j,t_{ji}}^{\text{out}}\} \quad (26)$$

ここで $n^{\text{intro}}, n^{\text{out}}$ はそれぞれ、時間 dt 内に系内に導入もしくは、系より排出された吸着質の物質質量である。また流量計の示す流量は、CCM(25 °C, 1atm において一分間に流れる気体の体積)の単位を持つ。さらに、系内の物質収支は流量の差分として微分の形式で得ることが出来るため、この流量の差分を時間積分することで吸着量を算出する。

吸着量測定点 turn $j(j = 1, 2, 3 \dots M)$ における時間 $t_{ji}(i = 1, 2, 3 \dots N, t_{jN};$ 平衡判定を行った時の時間) とサンプリング幅 Δt_{ji} 、また t_{ji} における流量の差分を $\Delta f_{j,t_{ji}}$ とすると、系内の物質収支 n_j^{sys} は以下の式で表される。

$$n_j^{\text{sys}} = \int_0^{t_{jN}} \Delta f_{j,t_{ji}} dt \approx \sum_{k=1}^N \Delta f_{j,t_{jk}} \Delta t_{jk} \quad (27)$$

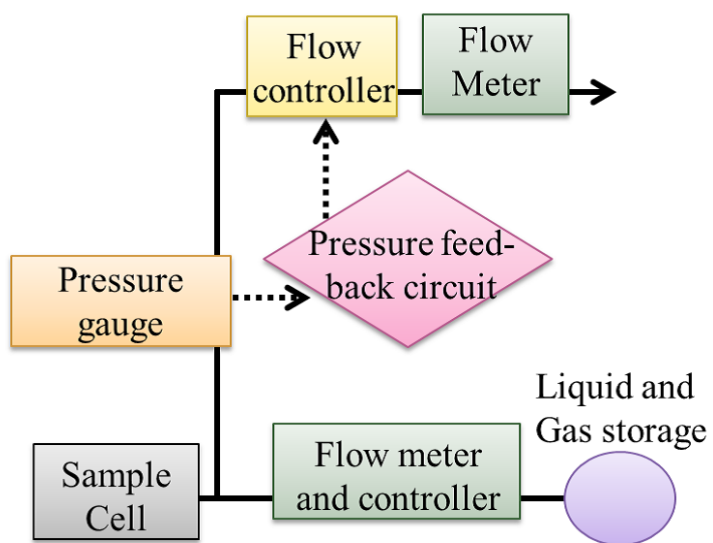
ここで等圧線測定では圧力変化が生じるため、圧力変化による系内の物質収支を考慮する必要がある。turn $j-1$ から turn j における圧力変化 $\Delta P_j = P_j - P_{j-1}$ を用いると、turn j における吸着量 n_j^{ad} 以下の式であらわされる。

$$n_j^{\text{ad}} = n_j^{\text{sys}} - \frac{\Delta P_j V}{RT} \quad (28)$$

ゆえに吸着等温線もしくは吸着等圧線は、式 (28) の n_j^{ad} を $j = 1, 2, 3 \dots M$ まで積算することによって求めることが出来る。



(a) 压力 Feedback 测定装置.



(b) 压力 Feedback 测定装置概要

Figure 9: 压力 Feedback 装置

2.2.6 広角 X 線回折測定装置

広角 X 線回折測定には、株式会社 Rigaku の X 線回折測定装置 Ultima 4 を使用した。測定は反射法で、管球に銅 (Cu K α 線、8.048 keV) を使用した。スキャンレートは、0.02 °/min. で 5- 60 °まで測定した結果を二回積算して平均値を得た。

2.2.7 固体核磁気共鳴 (Solid state NMR) 装置

合成した ZSM-5 の固体 ²⁹Si MAS NMR 測定は、日本電子製の JNM-EX400 を用いて、パルス系列：シングルパルス（デカップリングなし）、観測核共鳴周波数：79.424 MHz、繰り返し時間：8.0 s、積算回数：4096 回、MAS 回転数：6000Hz にて行った。

2.2.8 凝縮温度・飽和蒸気圧

実験で用いた水蒸気の凝縮温度・蒸気圧の値は、以下に示す Antoine 式より決定した。

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{T + C} \quad (29)$$

それぞれのフィッティングパラメータ A, B, C は、National Institute of Standards and Technology(NIST) が NIST Chemistry Webbook に掲載した値を参照した。その詳細な値を Table 1 に示す。

Table 1: Antoine equation parameter.

Temperature (K)	A	B	C	Reference
379. - 573.	3.55959	643.748	-198.043	Liu and Lindsay, 1970
273. - 303.	5.40221	1838.675	-31.737	Bridgeman and Aldrich, 1964
304. - 333.	5.20389	1733.926	-39.485	Bridgeman and Aldrich, 1964
334. - 363.	5.0768	1659.793	-45.854	Bridgeman and Aldrich, 1964
344. - 373.	5.08354	1663.125	-45.622	Bridgeman and Aldrich, 1964
293. - 343.	6.20963	2354.731	7.559	Gubkov, Fermor, et al., 1964
255.8 - 373.	4.6543	1435.264	-64.848	Stull, 1947

2.3 結果と考察

2.3.1 X線回折測定

合成した Na-ZSM-5 とイオン交換を行った H-ZSM-5 の X 線回折結果を Figure 10 に示す。また International Zeolite Association (IZA) によって標準データとして提供されている、ZSM-5(焼成処理後)の回折パターンも示す。

Na 型と H 型はそれぞれ、IZA の標準データが示すブラッグピークと良い一致を示し、目的の結晶構造が形成されていることを確認した。また、IZA の標準データベースの ZSM-5 の骨格構造データより作成した骨格構造図を Figure 11 に示す。ZSM-5 は、自身にシリンダー状のまっすぐな細孔とジグザグ状の細孔を有することがわかる。結晶構造データよりシリンダーの細孔径は、酸素-酸素原子間距離で約 8 Å である。酸素のファンデルワールス半径は、約 140 pm であるから、これを考慮すれば、シリンダー状の細孔径は約 5 Å である。ジグザグ状細孔の細孔径は、酸素-酸素原子間距離で約 5.5 Å であり、ファンデルワールス半径を考慮すれば、約 2.7 Å である。これら細孔の細孔径スケールは、シリンダー状細孔が 2 個、ジグザグ状細孔が 1 個の水分子に相当する。

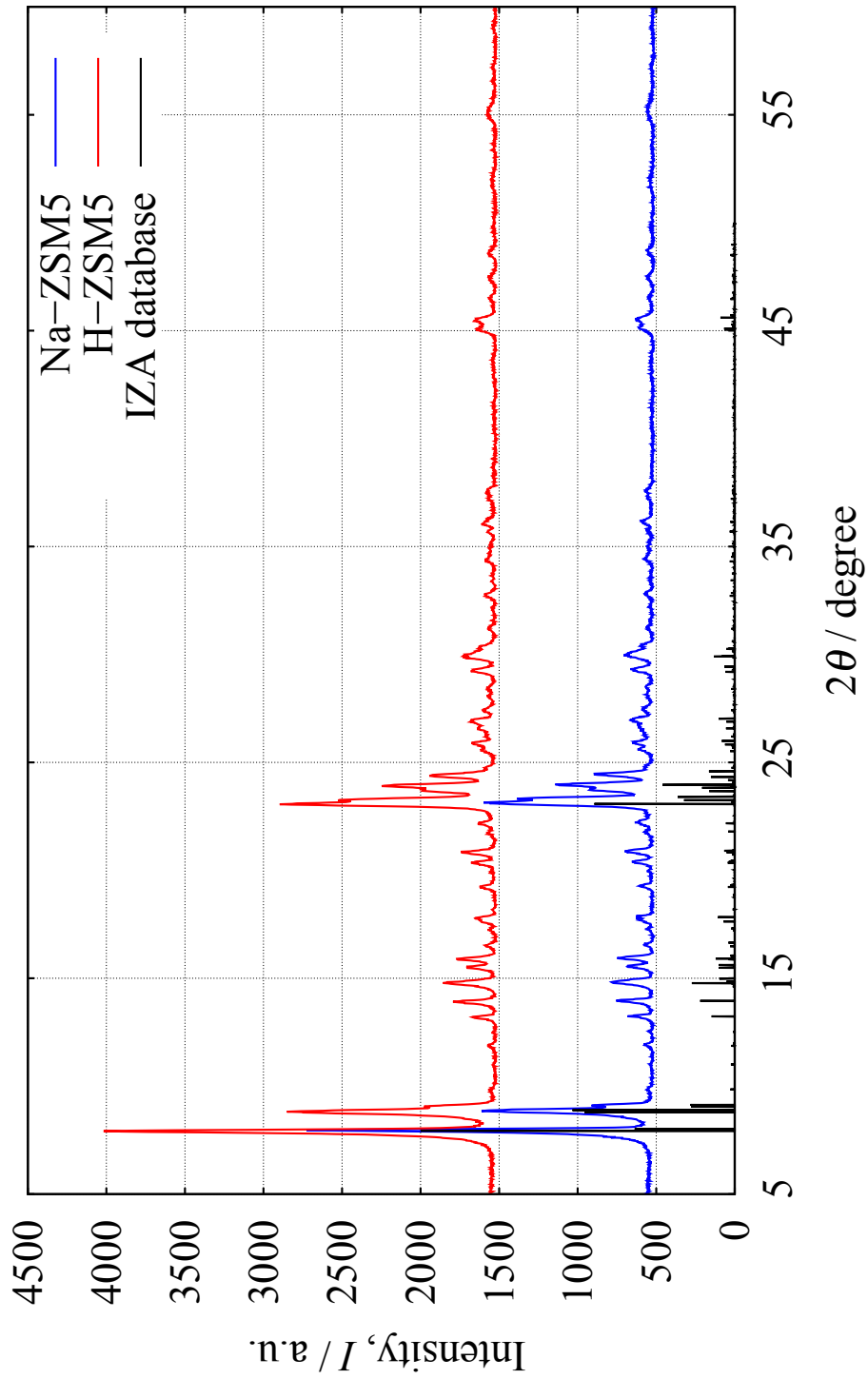
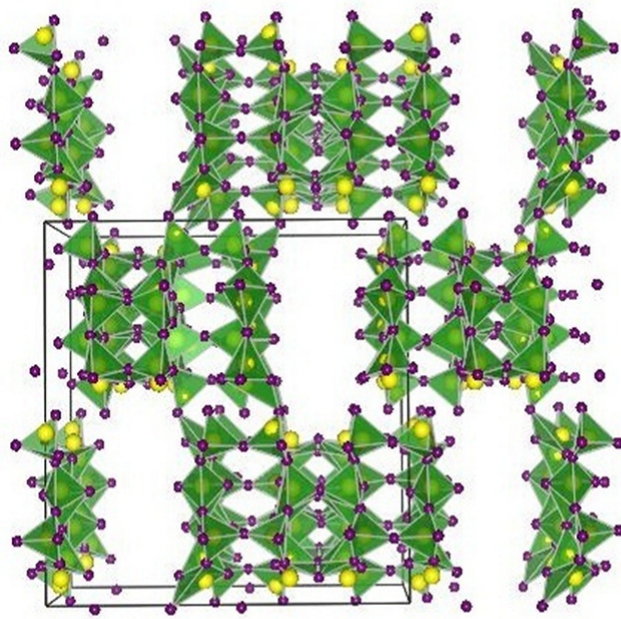
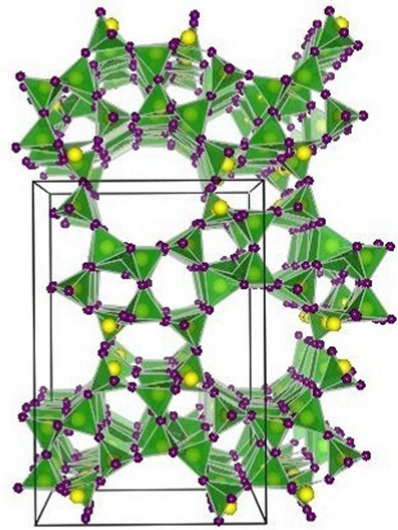


Figure 10: Na-ZSM-5 と H-ZSM-5 の X 線回折.



a; Zigzag channel.



b; Straight channel.

Figure 11: ZSM-5 骨格構造. Green surface; SiO_4 四面体表面、yellow ball; Si 原子、purple ball; 酸素原子.

2.3.2 固体 NMR 測定

Na-ZSM-5 の ^{29}Si 固体 NMR 測定結果とその波形分離結果を Figure 12 に示す。得られた波形は、酸素を介し結合した Al の数が異なる 5 種類の Si のピーク位置を用いて波形分離を行った。それぞれの ^{29}Si の化学シフト δ は、Si(4Al) は -91.46ppm、Si(3Al) は -91.46ppm、Si(2Al) は -100.75ppm、Si(1Al) は -105.41ppm、Si(0Al) は -112.75ppm である。測定に使用した基準物質は、テトラメチルシラン (TMS) である。またフィッティング関数として、gaussian と lorentzian を 1 : 1 の重み付けした合成関数を用いた。それぞれの Si の分率を Table 2, 3 に示す。[Si(iAl)]($i = 0, 1, 2, 3, 4$) はそれぞれ、Si 原子に近接する Al の数を示す。IZA の structure data base より ZSM-5 の組成は、 $\text{Na}^+n(\text{H}_2\text{O})_{16}[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$, $n < 27$ で決定される。

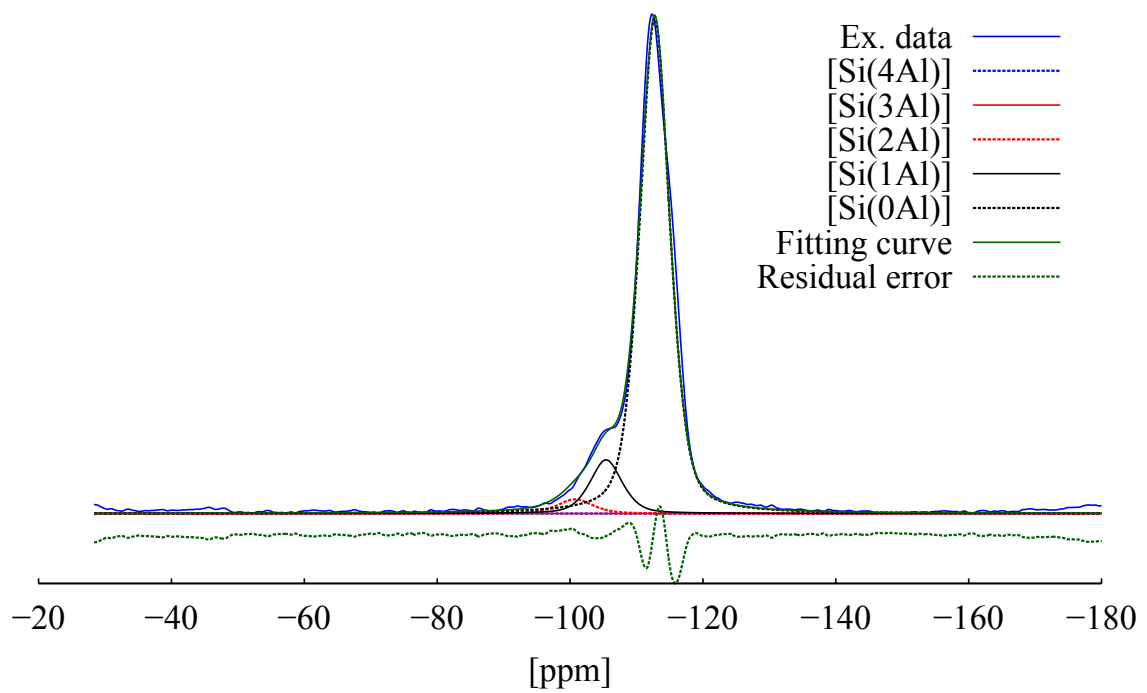
Figure 12、Table 2、3 からわかるように、合成されたサンプルに含まれている Si 原子は約 90% が [Si(0Al)] として構成されているが、[Si(1Al)], [Si(2Al)] をそれぞれ約 10%、3% 含んでいる。

Table 2: 波形分離結果-1.

Si/Al	[Si]	[Al]	[Si + Al]
25.24	92.34	3.66	96

Table 3: 波形分離結果-2.

Si(4Al) / %	Si(3Al) / %	Si(2Al) / %	Si(1Al) / %	Si(0Al) / %
0	0	2.91	10.3	87.06

Figure 12: Na-ZSM-5 の ^{29}Si NMR 測定の結果.

2.3.3 Na-ZSM-5 窒素吸着等温線

サンプル温度 77 K で測定した Na-ZSM-5(Si / Al = 25) の窒素吸着等温線を Figure 13 に示す。吸着量は、液体窒素体積 (V [ml / g]) と n [mg / g] で示す。等温線形状は、極低相対圧部で吸着量の立ち上がりを示す IUPAC の I 型に相当する。

窒素吸着は、主に細孔壁と窒素分子との間に働くファンデルワールス力などの弱い分散相互作用で生じる。ZSM-5 の様に非常に狭い細孔を持つ多孔体では、この分散相互作用の重なりが生じ、平坦表面の場合と比較して窒素に対して強い相互作用を示す。つまり、窒素吸着の極低相対圧部で生じる吸着量の立ち上がりは、Na-ZSM-5 が非常に狭い細孔径を有することを示唆する。

この窒素吸着等温線を用いて、BET 吸着等温式による比表面積の決定と DR 解析によるマイクロ孔容量の解析を行った。その結果を Table 4 に示す。比表面積と細孔容量ともに、マイクロ孔性多孔体と呼ぶのに十分な値を示し、合成された Na-ZSM-5 に細孔構造が形成されていることが確認できる。

Table 4: Na-ZSM の比表面積とマイクロ孔容量.

Micropore volume / ml g ⁻¹	Specific surface area / m ² g ⁻¹
0.14	434

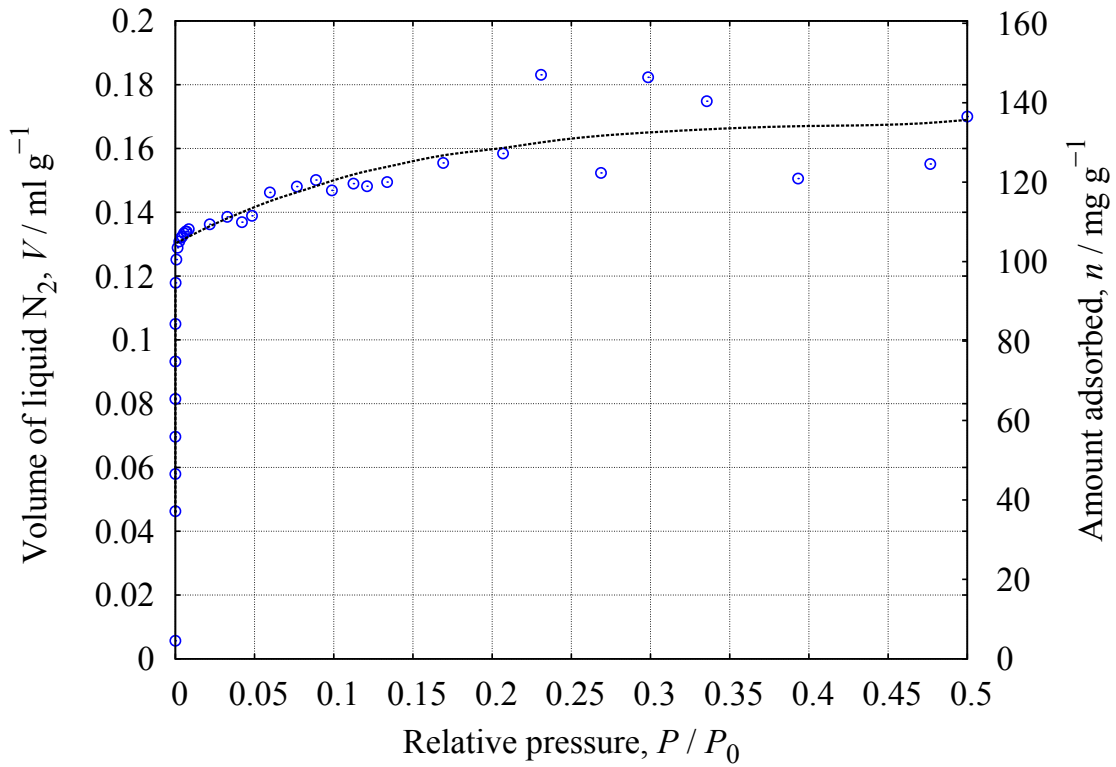


Figure 13: 77 K における Na-ZSM-5 の窒素吸着等温線.

2.3.4 Na-ZSM-5 水吸着等温線

次に試料に対する水吸着等温線測定を行った。まず装置に試料を入れずにみかけの吸着量を求めるブランク測定を行った。ブランク測定は、室温における水のように凝縮性の気体(蒸気)の吸着等温線測定をする際に必要な予備測定である。Figure 14 に、容量法による等温線測定で使用したサンプルセルのブランク測定結果を示す。また空気恒温槽温度を 40 °C、試料温度を 30 °C に設定して等温線測定を行った。

ブランク等温線において、圧力 28.44 Torr で吸着量が急激に増加した。これはサンプルセルの温度のドリフトによって、温度測定部よりも温度が低い部分が生じ、そこに水蒸気が凝縮したことに起因する。これらのことから、等温線測定結果をより正確にするため、サンプル温度を 30 °C に設定した時の飽和蒸気圧 P_0 を 28.44 Torr とした。

Figure 15 には、Na 型の温度 303 K で測定された水吸着等温線を示す。なお吸着線は Ads.、脱着線は Des. で示す。Na-ZSM-5 の水吸着等温線は、IUPAC の IV 型に相当する。吸着線では、低相対圧部で吸着量の立ち上がりが見られ、相対圧 0.2 以上の部分では圧力増加に伴い直線的に吸着量が増加した。低相対圧部の吸着量増加は、細孔内に存在する Na^+ と水分子との静電的な相互作用によって、水分子がその周辺に強く吸着しているためである。またこの吸着過程は D. H. Olson らの結果において、水分子は Na^+ を核として細孔内で第一水和圏形成過程であることが示されている [25]。ゼオライト骨格構造内には、 $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Al} \equiv$ が存在する。 AlO_4 のアルミは、その不対電子が 3 であることから自身に負電荷を帯びることで結合を形成する。そのため細孔表面に $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Al} \equiv$ が露出している場合、その付近にカチオンを静電相互作用によって束縛する。しかし、この酸素原子は一価のカチオンを十分に電気的中性にするほどの負電荷を帯びていないため、水分子はカチオン周辺に水和結合を形成すると考えられる。

相対圧 0.2 以上で生じる圧力増加に伴う直線的な吸着量増加は、ZSM-5 の疎水性細孔壁と関係する。ZSM-5 の細孔壁は、先に示した $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Al} \equiv$ の結合と $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ の結合で構成されている。今回使用した ZSM-5 は、 $\text{Si} / \text{Al} = 25$ と Si 成分が多いため、細孔壁の大部分は $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ で構成されている。この $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ は、無極性であり水分子に対して非常に弱い引力相互作用(疎水性相互作用)を示す。この疎水性相互作用は、ゼオライトに対する水分子の吸着状態を考察する上で非常に重要であ

る。たとえば疎水性表面に接している水分子は、バルク状態よりもエントロピーが小さくなることがよく知られている。つまりこれは水分子がより構造的な分子間構造を形成することを示唆している。これを考慮すれば、疎水性細孔内に吸着した水分子はエントロピーの低い状態を形成していることが推測できる。細孔内で形成しうるエントロピーの低い水分子の分子間構造には、クラスター様構造が挙げられる。この構造に関して、飯山らは疎水性細孔である活性炭素繊維-水系の吸着実験、X線回折測定および Reverse Monte Carlo Simulation によって水分子が疎水性細孔内でクラスター構造を形成することを明らかにした [15]。これを類推して考えれば、疎水性細孔を持つ ZSM-5 細孔内でも水分子が会合構造を形成する可能性が生じる。この様なクラスター様の会合構造が形成される場合には、核形成が必要である。この核に成りえるものは、低相対圧部において形成されるカチオン周辺での水和構造である。相対圧 0.2 で、すでにこの水和構造は形成されている。サイトから離れた部分で水分子どうしが衝突し新たに核を形成する事も考えられるが、確率的に考えればサイト周辺に生じた水和構造が核になるほうが妥当である。つまり、直線的な吸着量増加はサイトの第一水和圏を核として形成する水の会合構造に起因していると考えられる。

脱着側ではヒステリシスが生じ、相対圧 0.3~0.4 において急激に吸着量が変化した。この結果も疎水性表面近傍の水会合構造形成を示唆するものである。吸着等温線で生じるヒステリシス現象の原因としては、毛管凝縮が代表的な例である。しかしながら、毛管凝縮は 2~50 nm のメソ孔において生じる現象で、ZSM-5 の細孔径はそれよりも小さいマイクロ孔であるためにこの吸着機構は毛管凝縮では説明できない。ゆえに、ZSM-5-水系で生じるヒステリシス現象には毛管凝縮以外の事象が関係している。

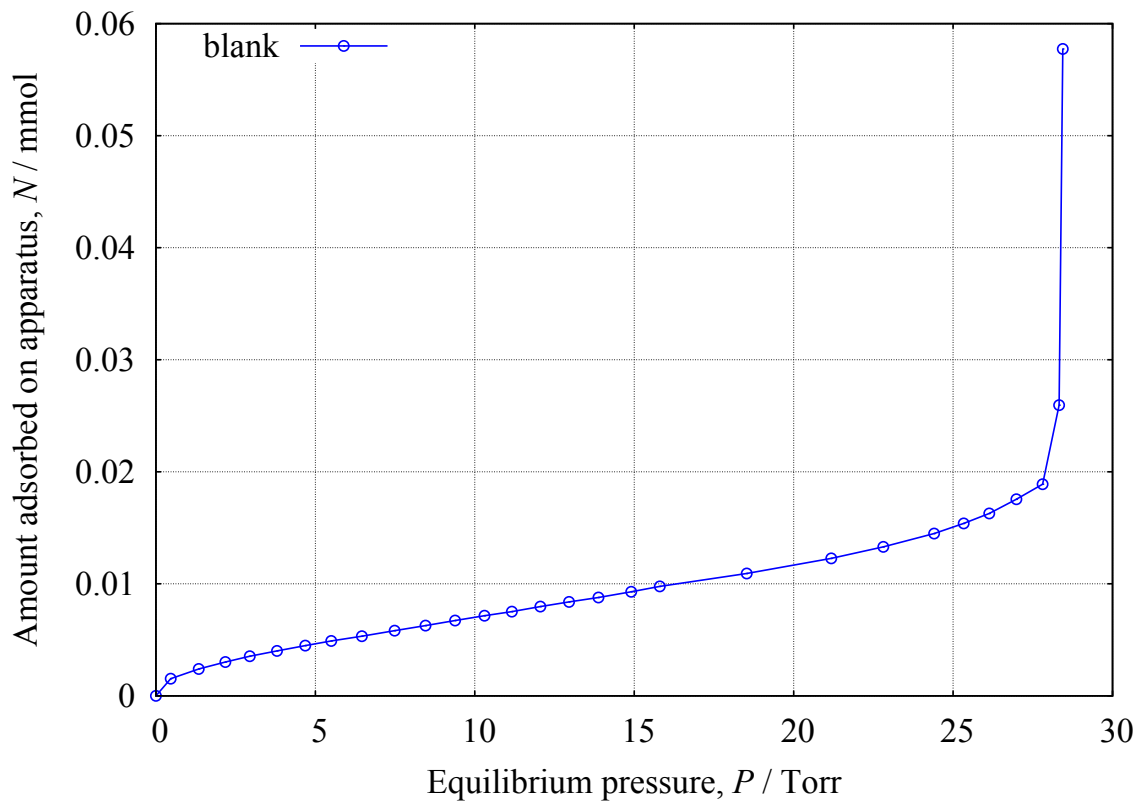


Figure 14: 303 K における水のブランク測定結果.

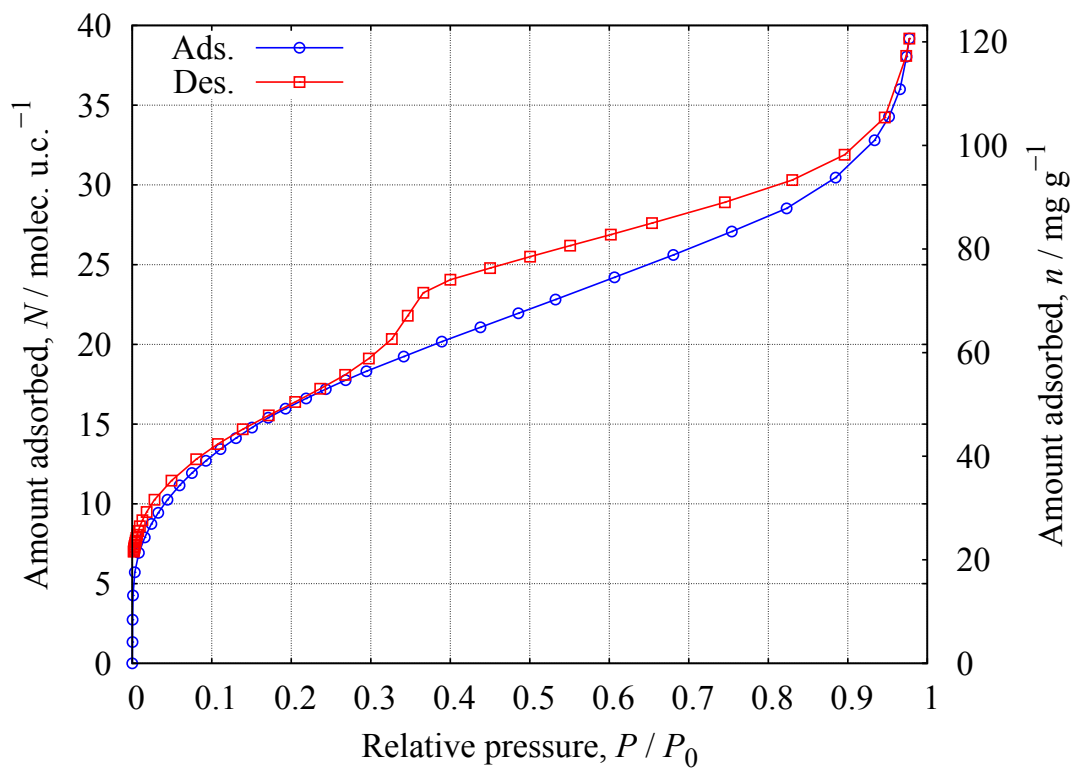


Figure 15: 303 K における Na-ZSM-5 の水吸着等温線.

2.3.5 H-ZSM-5 水吸着等温線

Figure 16 には、サンプル温度 303 K で測定した水吸着等温線の結果を示す。H-ZSM-5 の水吸着等温線測定は、Na-ZSM-5 の測定と同様の条件で行い、今回は同じサンプルを使用し二回測定した。さらに、二回目の測定を始める前に、一回目と同様に前処理を行った。

Na-ZSM-5 の水吸着等温線と同じく、H-ZSM-5 の水吸着等温線も IUPAC の IV 型に相当する。しかしながら、H-ZSM-5 では吸着時と脱着時の吸着量が一致せず、大きなヒステリシスが低圧部まで生じる結果となった。この結果の原因の一つとして、サイトを形成するカチオンを Na^+ から H-ZSM-5 の吸着サイトである酸性 OH に変えたことで、第一水和圏を形成する水の量が減少したことが挙げられる。もう一つの原因としては、H-ZSM-5 に吸着した水分子によって表面改質が生じたことが考えられる。これらを確認するため、H-ZSM-5 の水吸着等温線測定は二回行った。一回目と二回目の結果について同じ相対圧における吸着量の変化を Figure 17 に示す。

一回目と二回目の吸着量の変化は、吸着線、脱着線ともに全領域で約 0.5 molec. / u.c. である。この変化は、容量法の再現性である 5% を下回るものであり、測定誤差といえる。ゆえに、水吸着による表面改質はほとんど起こっておらず、低相対圧の吸着線と脱着線の差はそのほかに原因があると考えられる。また、Figure 15 に示した Na-ZSM-5 の水吸着等温線でも同じ相対圧においてわずかながら、吸着線と脱着線の不一致がみられる。これと同じ様な現象は、親水性ゼオライトである Faujasite (FAU) の水吸着等温線測定でも生じる [26]。これを報告した Alain らのシミュレーションの結果によると、吸着とともに水分子が FAU のマイクロ孔内に押し込められ、その際に $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ で形成された二重六員環 (D6R; 二つの六員環平面が平行に並んだ狭い骨格構造) 内にトラップされたことが原因であると結論付けている。Figure 11b において確認できるように、ZSM-5 骨格内にもごく小さな細孔が存在する。この細孔の直径は、原子間距離で約 4.8 Å、ファンデルワールス半径を考慮すれば約 2 Å である。水分子にとってこの細孔のスケールは、僅かに分子一個分に足るか足りないか程度であるため非常に考えにくいだが、そこにとらえられた水分子が原因である可能性がある。また、低相対圧部の吸脱着の差が H 型のほうが大きい理由として、Na 型では電荷-双極子の相互作用で Na^+ 周辺に水分子を強く吸着するのに対し、H 型では酸

性 OH が双極子-双極子の比較的弱い相互作用によって水分子をその周辺に吸着するため、H型の方がNa型に比べより疎な水分子の吸着状態となっている事が考えられる。

Figure 17 において、一回目の吸脱着の吸着量の差と二回目の吸脱着の差を示した。この差は、一回目と二回目の差よりも十分に大きいため、ヒステリシス現象が表面改質のためではないことを示している。

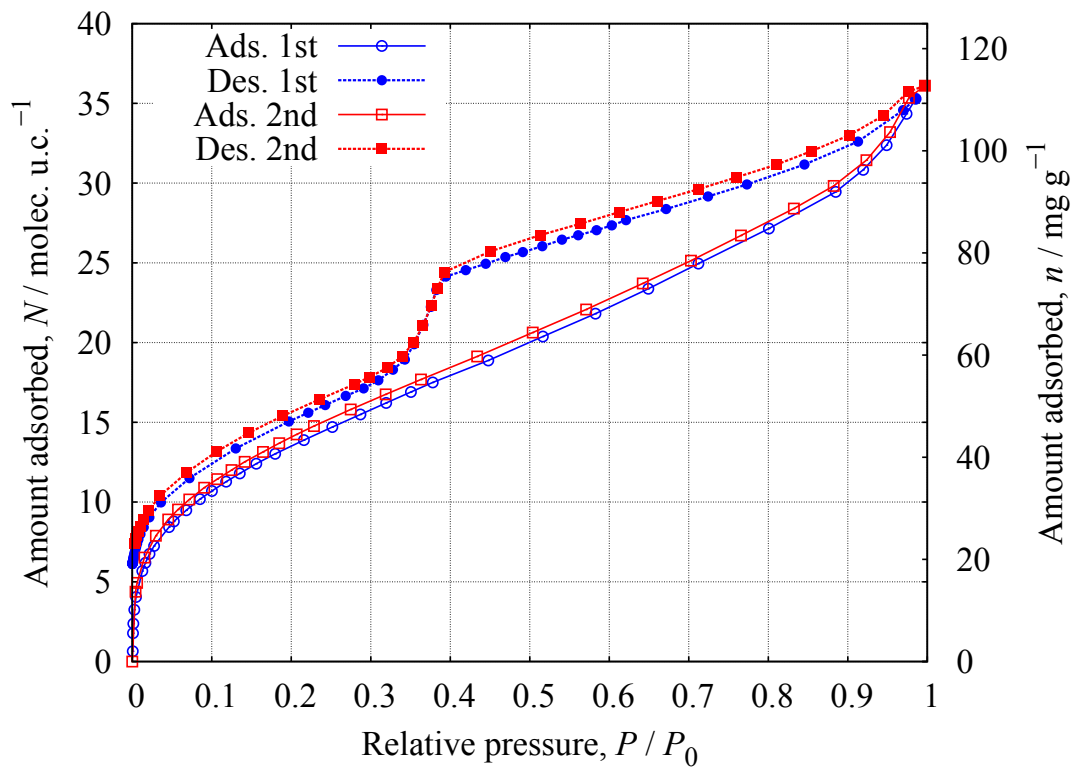


Figure 16: 303 K における H-ZSM-5 の水吸着等温線.

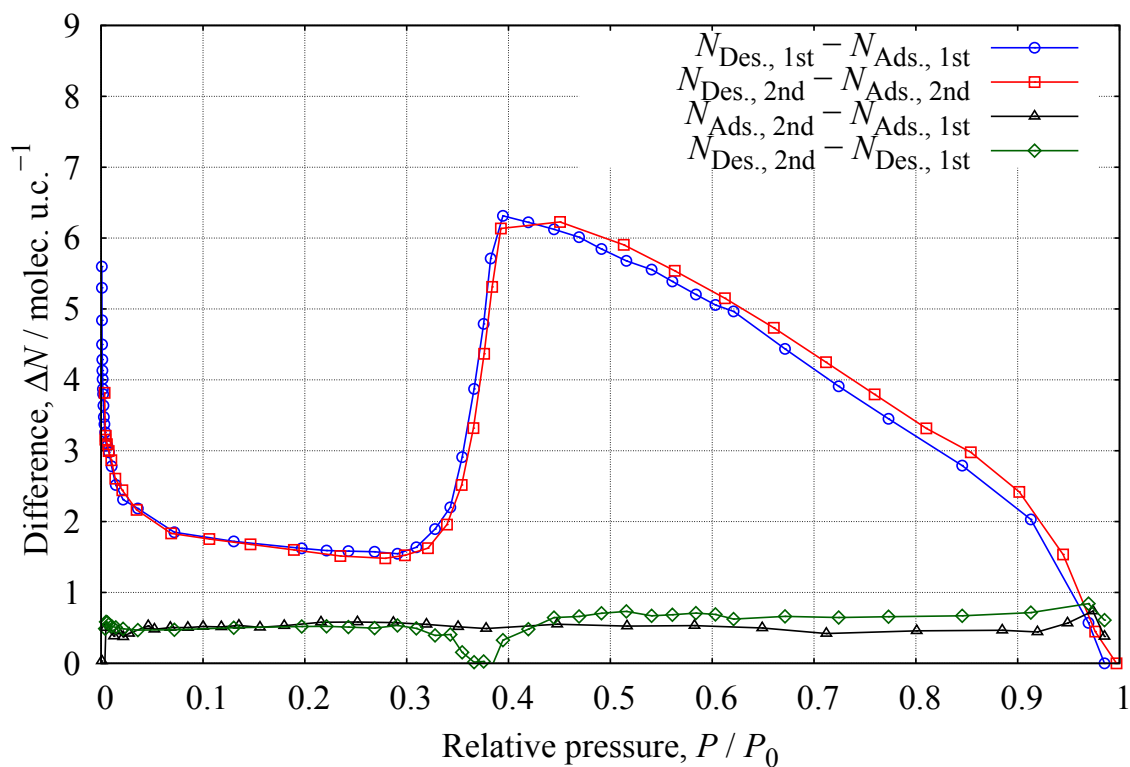


Figure 17: 吸脱着の差と測定回数によるずれ.

2.3.6 吸着線の比較

Figure 18 には、Na 型と H 型一回目、H 型二回目の吸着線を重ねて示す。低、中相対圧では Na 型は、H 型よりも吸着量が多いことがわかる。これは、Na 型のほうが H 型よりも強い相互作用で水分子を細孔内に吸着することが原因として考えられる。また、相対圧 0.9 付近でのほぼ飽和吸着に相当する部分では、Na 型と H 型ともにほぼ吸着量が等しい。これは、イオン交換によって細孔容量が変化していないことを示している。

Figure 19 には、吸着線の低圧部の拡大図を示す。第一水和圏を形成する水分子の数を検討するために、相対圧 0.3 以上の圧力増加に伴い吸着量が直線的に増加している部分を直線近似し、それを相対圧 0 ままで外挿した。この外挿の結果得られる切片の値が第一水和圏を形成する水分子の数に相当すると考えられる [25]。その結果、Na-ZSM-5 では 3.5 molec. / site、H-ZSM-5 では 2.6-2.7 molec. / site であり、Na 型のほうが第一水和圏に存在する水分子が多いことがわかる。

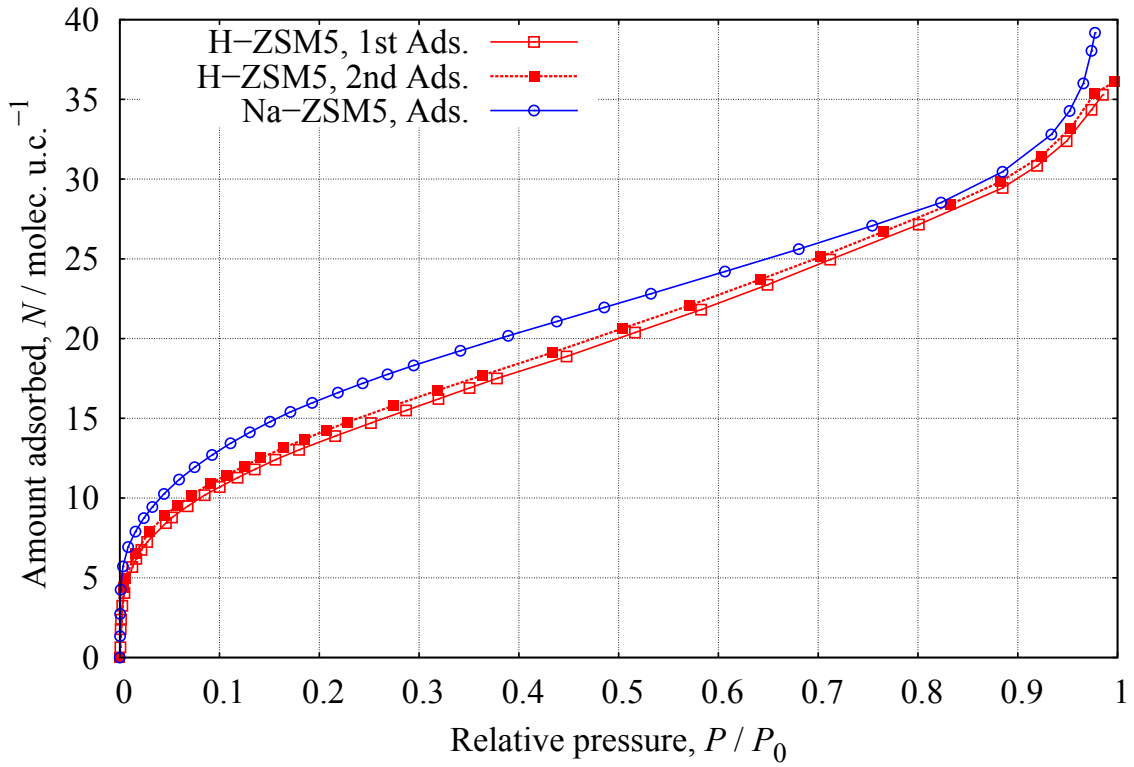


Figure 18: Na 型と H 型の吸着線比較.

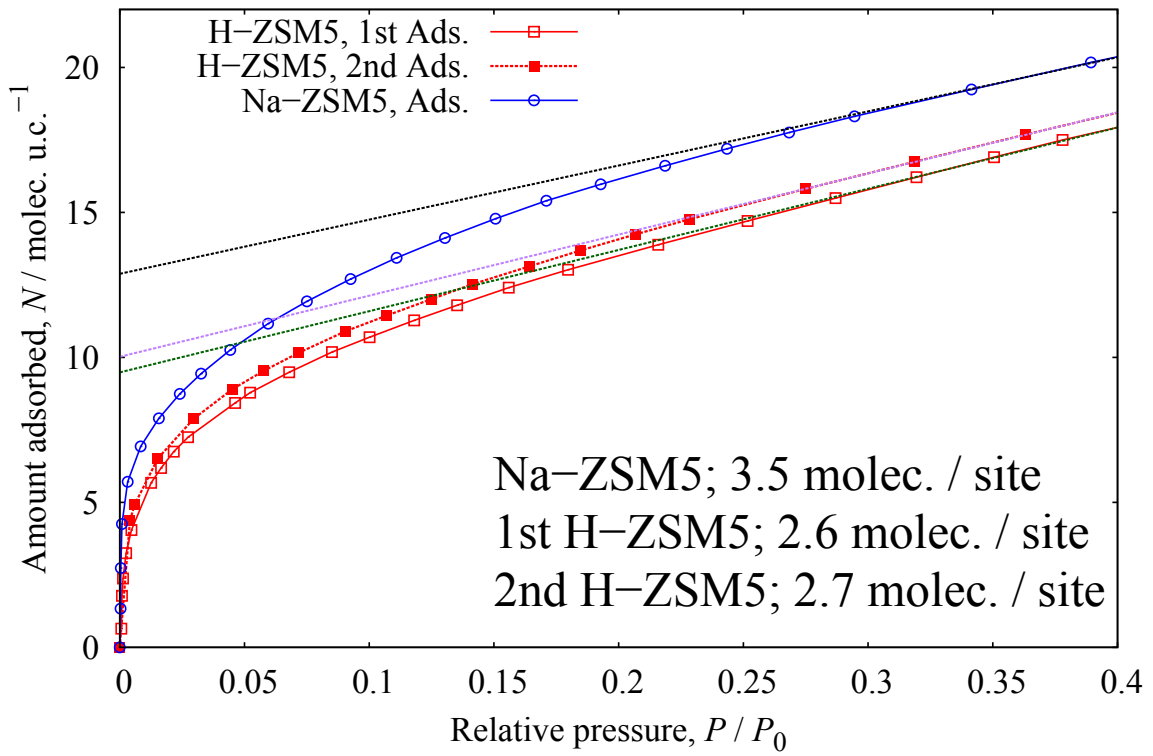


Figure 19: 第一水和数の決定.

2.3.7 脱着線の比較

Figure 20 には、Na 型と H 型一回目、H 型二回目の脱着線を重ねて示す。脱着線における吸着量の急激な減少が生じる部分とそれ以上の圧力の部分は、サイト周辺で形成される第一水和圏以外の細孔を充填している水に相当する。

相対圧 0.25-0.4 の部分以外は、Na 型と H 型で吸着量の差は少ない。しかし吸着量の急激な変化が生じる部分では、Na 型のほうが H 型に比べ吸着量変化が少ない。Figure 21 にこの部分の拡大図を示す。拡大図より、Na 型の急激な吸着量の変化が生じる圧力は、H 型に比べ低圧にシフトしている。この変化は、Na⁺ の強い水和力によって第一水和圏以外の細孔を充填している水が細孔内に留められることを示している。また、この相対圧の領域では第一水和圏の水の脱着は起こっておらず、水の会合構造の核を成すカチオンの相互作用が、第一水和圏より大きな水吸着構造に影響していることを示す。

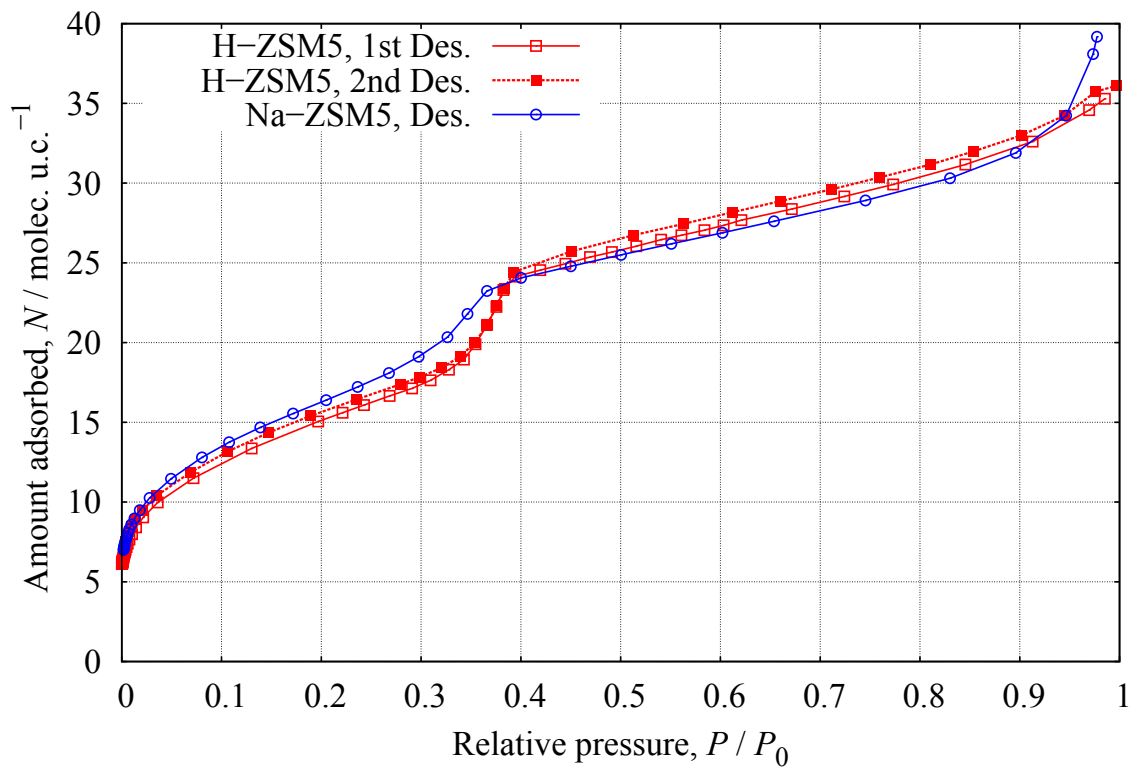


Figure 20: Na 型と H 型の脱着線比較.

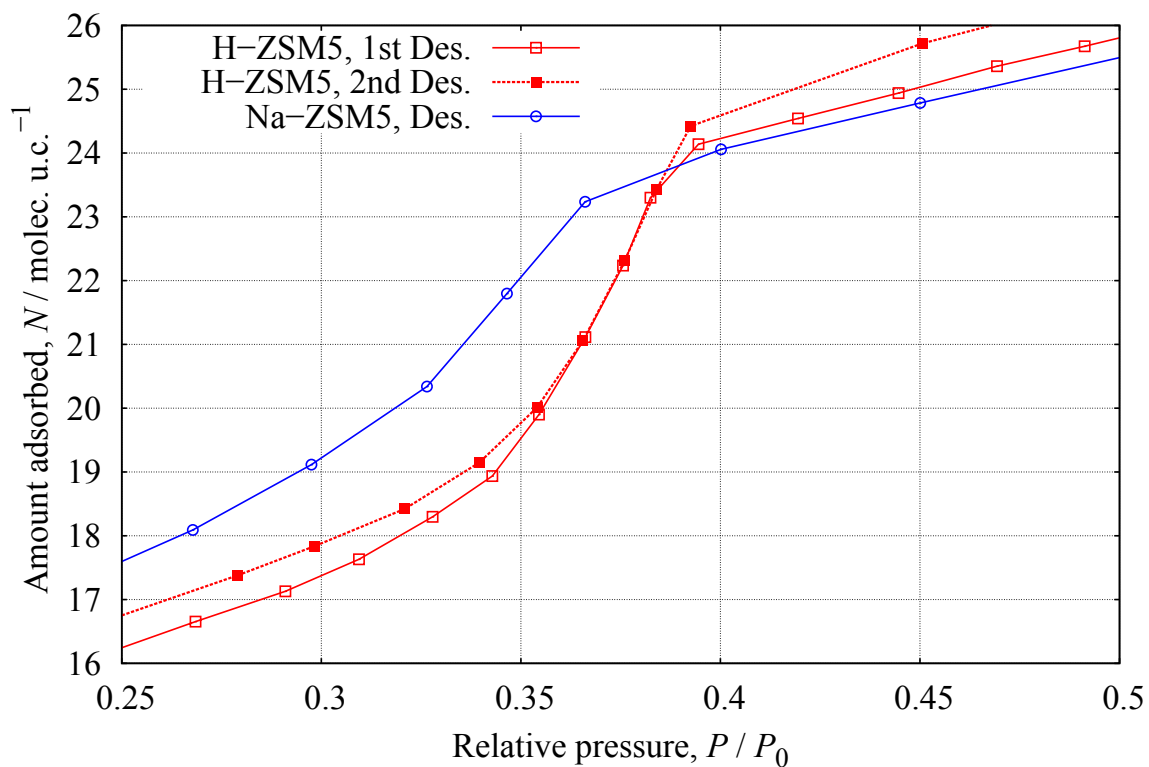


Figure 21: 脱着線比較 (拡大図).

2.3.8 Na 型と H 型の吸着等圧線

吸着等圧線の測定経路を Figure 22 に示す。等圧線測定を行う前に十分に前処理を行った後、サンプルセル温度を 303 K に設定し、等温過程で吸着質ガスを導入し圧力 10.5 Torr まで吸着等温線測定を行った。その後、圧力制御機構を作動し系内の圧力が十分に制御されていることを確認して、温度を降温し吸着等圧線の吸着線を測定した。温度が 290 K に達したところで、サンプル温度を上昇させて脱着線を測定した。真空下での前処理温度である 750 K に達した後は、再びサンプル温度を降温させ温度 303 K まで吸着線を測定した。この手順で Na 型と H 型の吸着等圧線の測定を行った。その結果を Figure 23 に、また低温部の拡大図を Figure 24 に示す。

Na 型と H 型の吸着等温線は、温度上昇に伴って指数関数的な吸着量の減衰を生じた。吸着は、細孔壁や吸着サイトと吸着質分子の間に働く引力の結果生じ、吸着した分子は気相に存在する分子に比べ内部エネルギーが低い状態にある。また多孔性固体の場合、細孔内の位置によって分子が受ける引力の大きさは異なり、吸着質分子(気相と吸着相両者に存在する分子を含む)は様々な内部エネルギー状態にある。ここで統計力学の考え方に基づいて解釈すると、吸着相に存在する分子の割合は、温度の上昇に伴い、高いエネルギー状態まで分子の存在確立が指数関数的に増加する事が予測される。これより類推すると、吸着等圧線において吸着量は温度増加に伴い、指数関数的な減少することが考えられる。また Figure 41 のように温度に対して、一見吸着量の指数関数的な減少がみられない吸着等温線においても、指数関数の足し合わせや吸着量変化に伴う細孔内でのポテンシャルエネルギーの変化を考慮することで説明が可能である。これより、比較的低い温度で起きる吸脱着は弱い分子間相互作用の結果生じ、高い温度で起きる吸脱着は強い分子間相互作用により生じる。Figure 25 に 400 Torr で測定した活性炭素繊維 A20-窒素吸着等圧線と 10.5 Torr で測定した水-ZSM-5 系の吸着等圧線を比較する。吸着量は、飽和吸着量を 1 とした換算値である fractional fillings ϕ に変換して示した。また、測定温度は測定圧力における凝縮温度との差分として示した。活性炭窒素系は、主に活性炭のスリット型細孔と窒素分子との弱い分散相互作用によって生じる物理吸着である。この吸着等圧線と比較すると明らかに、ZSM-5 系において高温部まで吸着量の分布が示されている。これは、物理吸着よりも強い相互作用で吸着現象が起こっていること

を示唆するものであり、水-ZSM-5系の吸着等圧線で示される高温での吸着現象は化学吸着的である。さらに高温部では、H型よりもNa型のほうが吸着量が多いことがわかる。これは、等温線の結果同様、水和構造の核であるカチオンの水和力の差に関係する。カチオンの水和の様な強い相互作用に対応した吸着現象の評価は、等温線では極低圧部で大きな立ち上がりとなって現れるために難しい。しかし今回の結果から、温度を変数とする等圧線は、強い相互作用によって生じる吸着の評価に適していると言える。

Figure 24には、等圧線の低温部を示す。低温部では、等温線同様にヒステリシス現象が生じた。Na型で生じたヒステリシスは、H型のものより高温部まで起こっていることが見て取れる。これは、Na⁺を核とした水会合構造が酸性OHを核とした水分子会合体よりも、温度変化に対して安定であることを示している。さらに、温度をパラメーターとした測定でヒステリシス現象が生じたことは、ヒステリシスの原因が吸着相の成長と関連していることを示唆するものである。

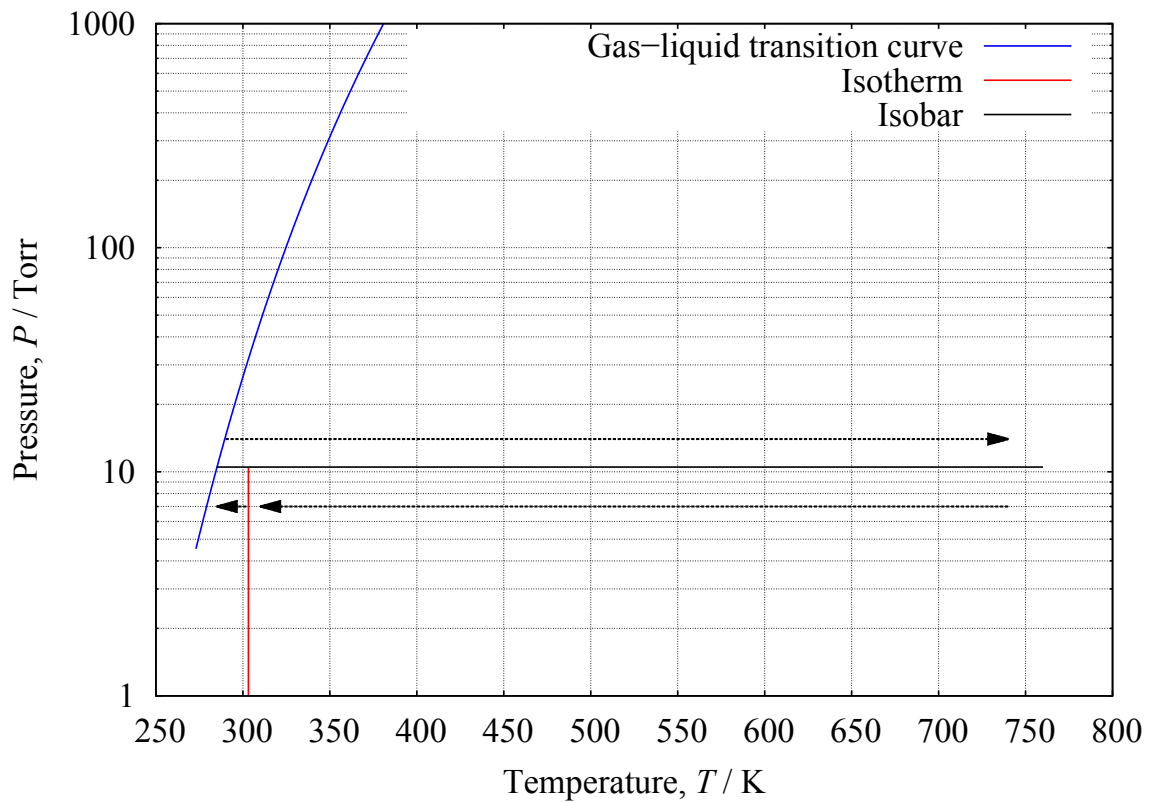


Figure 22: 等温線測定イメージ.

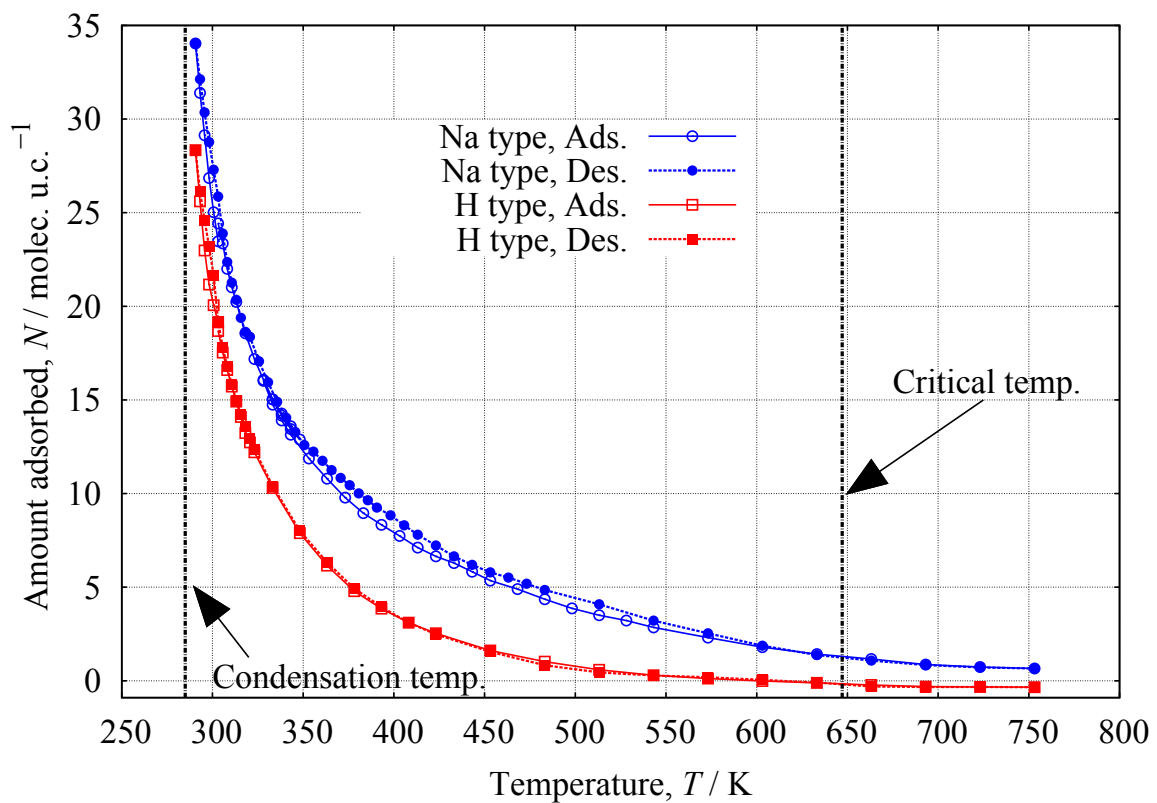


Figure 23: 圧力 10.5 Torr における水-Na 型と水-H 型の吸着等圧線.

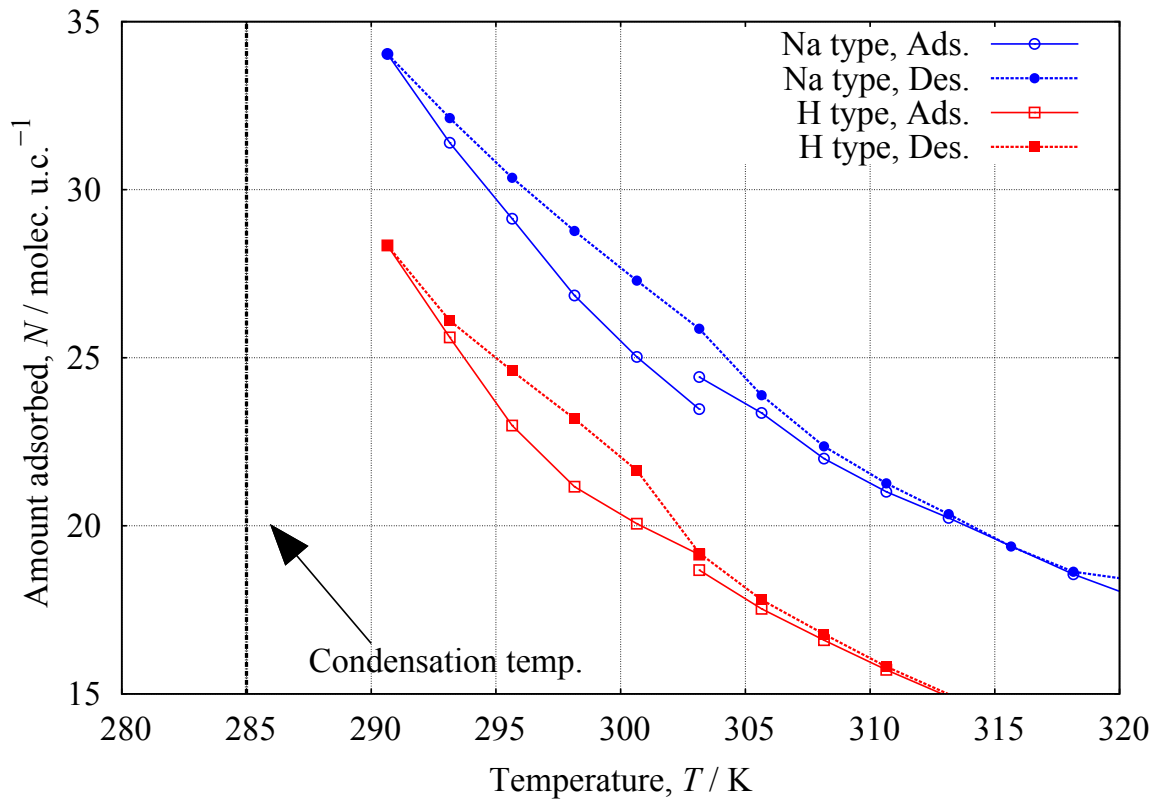


Figure 24: 圧力 10.5 Torr における水-Na 型と水-H 型の吸着等圧線の拡大図.

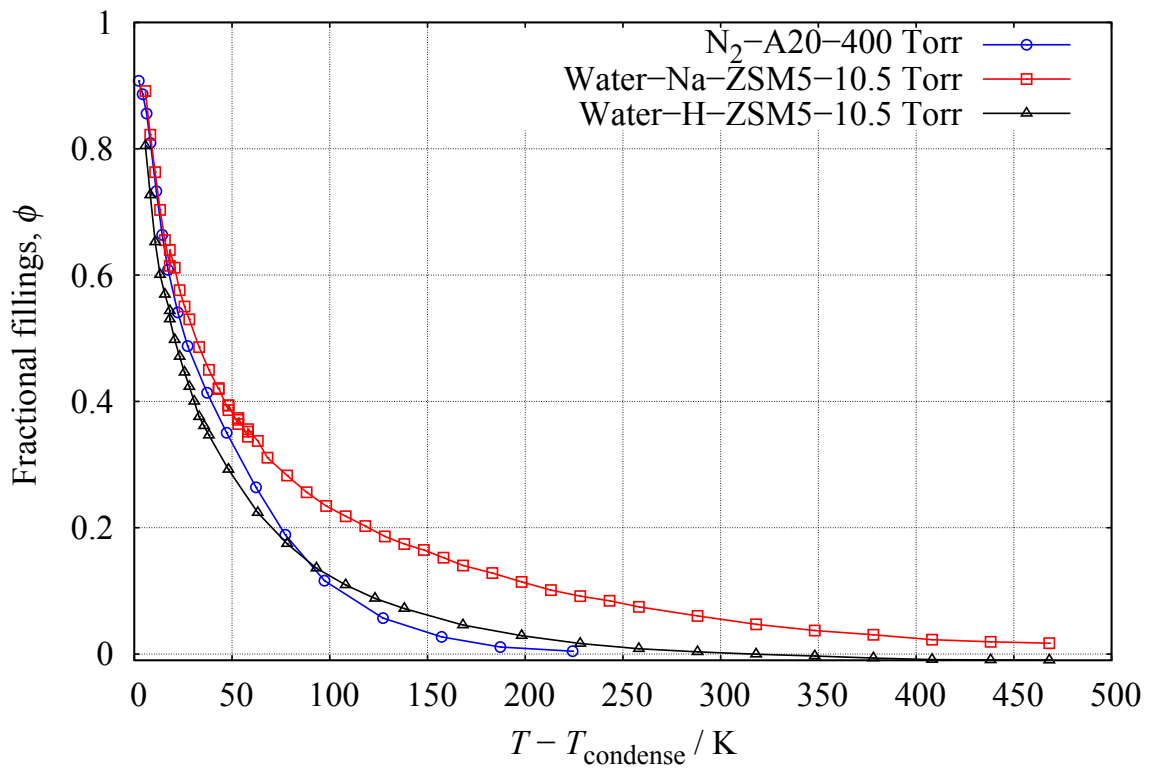


Figure 25. 圧力 400 Torr における活性炭素繊維 A20 への窒素吸着等圧線と圧力 10.5 Torr における Na 型と H 型の ZSM-5 への水吸着等圧線.

2.3.9 吸着等圧線の比較

Figure 26 には、Na 型と H 型の吸着線の差分と脱着線の差分を示す。吸着量は、吸着過程と脱着過程の全範囲で Na 型のほうが多い。また、差分は温度の増加に伴い減少し、温度 350-600 K の第一水和圏形成に対応する部分では脱着側の差分のほうが吸着側の差分を上回った。これは、Na 型で脱着過程のほうが安定な吸着相を形成していることを示唆し、低温部でのヒステリシス現象同様、吸着相の形成過程で第一水和圏の水分子間構造がより安定な構造になったことに起因していると考えられる。

Figure 27 は吸着量を横軸として、Na 型と H 型でその吸着が生じる温度の差を示している。ほとんどの全吸着量の範囲で、Na 型の平衡温度が H 型の平衡温度よりも高いことがわかる。これは、Na⁺ 型が H 型に比べ強い相互作用で水分子を細孔内に吸着することから、吸着する水分子への引力相互作用が増し、水分子が受けるポテンシャルエネルギーが大きくなるために、平衡温度が高温側にシフトしたことに起因する。

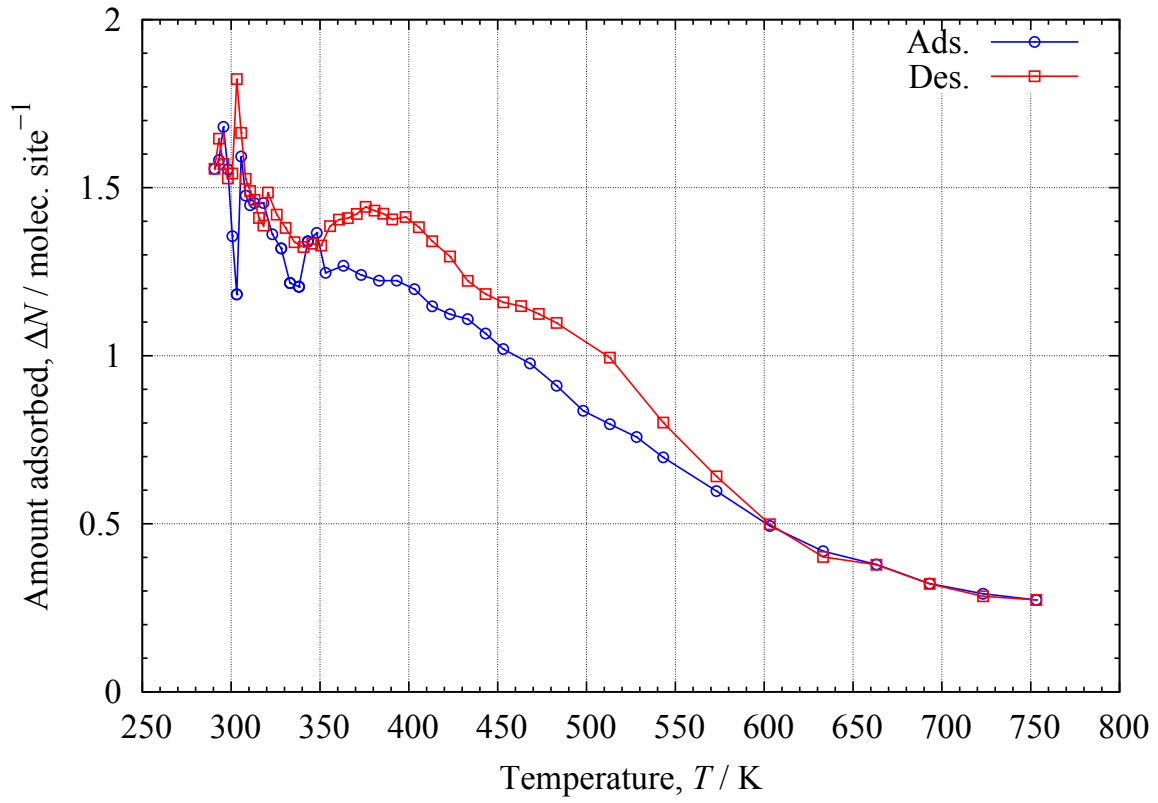


Figure 26: 吸着等圧線における吸着量の差.

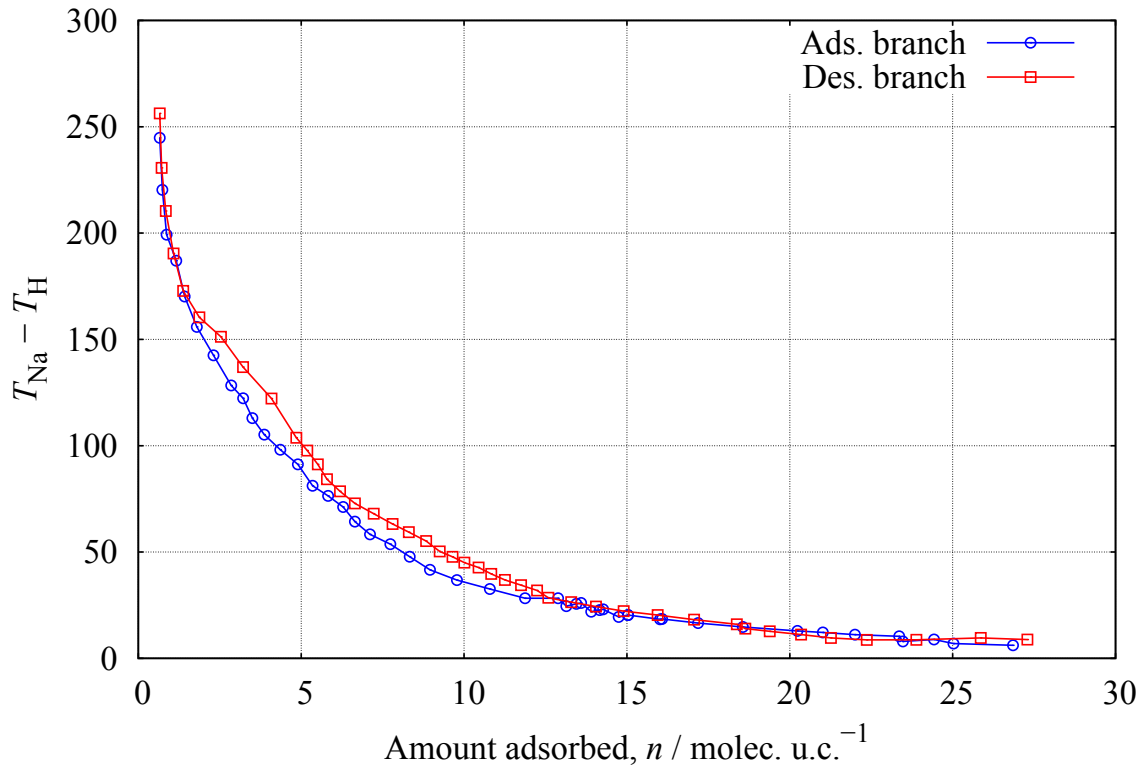


Figure 27: 等量の平衡点における温度の差.

2.3.10 ZSM-5-水系のヒステリシス

吸着等温線に吸脱着でヒステリシスが生じる原因としては、メソ孔における毛管凝縮が挙げられる。毛管凝縮は、液体が示す飽和蒸気圧が液体表面の曲率に依存することを関係づけた理論で、Kelvin によって定式化された。Kelvin 式を以下に示す。

$$\ln(P/P_0) = -2V_m\gamma/RT\rho \quad (30)$$

P は液滴の示す飽和蒸気圧、 P_0 は液体平面が示す飽和蒸気圧、 γ は液体の表面張力、 ρ は曲率半径、 V_m は液体のモル体積である。

多孔性固体への吸着が生じる場合、この Kelvin 式の拡張であるラプラス式を用いる。またこの式を用いるにあたって、細孔内での吸着相の物性はバルク状態と等しいという仮定が必要である。ラプラス式は、

$$\ln(P/P_0) = -(2V_m\gamma/rRT) \cos \theta \quad (31)$$

で示され、 θ は Figure 28 の (a) に示した図における細孔壁と液体との接触角であり、曲率半径 ρ は $r/\cos \theta$ に置き換えられる。またメニスカスは、液体側に凸となるため -1 がかけられる。この式より、細孔内で毛管凝縮の結果吸着相にメニスカスが生じると、そのメニスカスの面における飽和蒸気圧が低下しより低い圧力で凝縮が生じる。しかしながらこれだけでは、メソ孔におけるヒステリシスを十分に解釈する事にはならず、実際の吸着過程と比較する事が必要である。

Figure 28 の (I)~(V) に、メソ孔に相当する細孔径を持つシリンダー型細孔内での吸着過程の様子を示した。まずメソ孔では低圧部で、(I) に示すように細孔壁と吸着質分子との分子間相互作用によって吸着が起き、圧力の増加に伴い状態 (II) となり単分子層を形成する。その後さらなる圧力増加は、状態 (III) の様な多分子層吸着を生じる。(II)、(III) の吸着状態では、吸着によって生じた吸着層の表面はシリンダー細孔に沿って形成されるため、表面に曲率が生じる。この状態における曲率半径は $\rho = 2r_1$ であり、また r_1 は状態 (III) の図に示した空隙の半径である。これを Kelvin 式に代入すると、

$$\ln(P/P_0) = -V_m\gamma/RT r_1 \quad (32)$$

$$K = V_m \gamma / RT \quad (33)$$

$$P/P_0 = \exp[-K/r_1] \quad (34)$$

となる。これより吸着線では、測定圧力と吸着層が示す飽和蒸気圧が等しくなった時、細孔内で凝縮が起き急激に吸着量が増加する。最終的には状態 (IV) の様にメニスカスを示す吸着相が形成される。

脱着過程では、初め減圧に従い徐々に吸着量が減少するが、状態 (IV) から状態 (V) へと推移していく段階で曲率半径が増加する事から、吸着相の飽和蒸気圧は低下する。これによって、吸着側で生じたような急激な吸着量の変化が生じる圧力は、脱着側においてより低い圧力になるため吸脱着での不一致が生じる。この様にして、吸着状態の推移による飽和蒸気圧の変化がメソ孔においてはヒステリシスの原因となっていることが示されている。

しかしながら、毛管凝縮の理論が成り立つのは細孔径と曲率半径および飽和蒸気圧が Kelvin 式やラプラス式に従って変化する範囲に限られており、曲率半径が定義できなくなる分子数個分の吸着状態が形成されるマイクロ孔では適用することが出来ない。また吸着した分子がメソ孔やマクロ孔の細孔内で示す表面張力や密度などの物性は、バルク状態は異なっていることが考えられる。飯山らの広角 X 線回折測定の結果では、マイクロ孔に吸着した水分子の構造がバルク状態と異なっていることを示している [15]。また二村らによる小角 X 線散乱測定を用いたマイクロ孔内での水分子の密度測定の結果では、常温でバルク状態よりも密度が低くなっていることが示された [28]。ゆえに、マイクロ孔において毛管凝縮の理論は吸着した水分子をバルク状態の水としてみなすことが出来ないために適用することが出来ないと考えられる。

この様にマイクロ孔は非常に細孔が狭いためにマイクロ孔内では、水をバルク状態と同様とみなせない。細孔が非常に狭い場合、1.2.1 に示したように細孔壁と吸着質分子との相互作用が大きく影響する。ゆえに、マイクロ孔での吸着状態を検討する上では分子間と細孔壁-分子間の相互作用を十分に考慮する必要がある。

まず吸着現象が生じる場合、分子の熱力学的状態にどのような変化が生じるかを考える。気固吸着では、気体分子が液体に凝縮するように気体から吸着相に相転移が生じるとみなすことが出来る。また吸着

した相と吸着質のガス相は平衡状態にあり、相平衡の理論である Clausius-Crapeyron の式が適応できる。

相平衡において、両相の化学ポテンシャルは等しいので、

$$\mu^{\text{ad}} = \mu^{\text{gas}} \quad (35)$$

$$-\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P^{\text{ad}} dT + \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T^{\text{ad}} dP = -\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P^{\text{gas}} dT + \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T^{\text{gas}} dP \quad (36)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P = \bar{S} \quad (37)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad (38)$$

$$-\bar{S}^{\text{ad}} dT + \bar{V}^{\text{ad}} dP = -\bar{S}^{\text{gas}} dT + \bar{V}^{\text{gas}} dP \quad (39)$$

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\bar{S}^{\text{ad}} - \bar{S}^{\text{gas}}}{\bar{V}^{\text{ad}} - \bar{V}^{\text{gas}}} \quad (40)$$

$$\Delta_{\text{ad}} \bar{H} = T(\bar{S}^{\text{ad}} - \bar{S}^{\text{gas}}) \quad (41)$$

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\Delta_{\text{ad}} \bar{H}}{T(\bar{V}^{\text{ad}} - \bar{V}^{\text{gas}})} \quad (42)$$

G はギブズエネルギー、 T は温度、 P は圧力、 \bar{S} はモルエントロピー、 \bar{V} はモル体積、 $\Delta_{\text{ad}} \bar{H}$ は差分モルエンタルピー、また上つき文字 ad 又は gas はそれぞれ、吸着相の状態と気相の状態を示す。ここで吸着によって吸着質分子は、細孔内や固体表面に束縛された状態となりモルエントロピーが減少する。ゆえに差分モルエンタルピーは負になり、熱が放出される。ここで等温過程ではその熱が外系に放出され、外系のエントロピーを増加させる。吸着系と外系を含んだ全体としては、エントロピーが増加するため吸着は自発的に進行する。

次に実際に吸着の過程と分子の状態を結びつける。Figure 29 には実験から考えられる ZSM-5 細孔内に吸着した水の吸着モデルを示す。ZSM-5 は自身に Zigzag Channel と Straight Channel を持ち、それらは各々直交している。この細孔において、カチオンはちょうど細孔が直交している部分に多く存在している。ここで低圧部でカチオンに対して水が吸着する状態 (I) では、水分子はカチオンとの静電相互作用によって、カチオン周辺に強く束縛される。次に、圧力増加によって吸着量が増し吸着状態 (II) のようにカチオン周囲に第一水和圏が形成される。実験の結果より、水和圏が形成される状態では水分子の

水和数から検討してカチオンは細孔壁からわずかに離れた状態になると考えられる。さらに吸着が進行すると、状態 (III) のように第一水和圏の周囲で吸着が生じ水の会合構造が成長する。さらに圧力が増加し吸着量が飽和状態に近づくと、状態 (IV) の様に水の会合構造がそれぞれつながるようになる。この状態を経て次に脱着過程に移行する。ここで脱着状態では、状態 (IV) を保持したまま細孔の端に近い場所から水分子が脱着すると考えられる。この状態が考えられる理由の一つとして、疎水性効果が考えられる。疎水性効果は、水分子が疎水性分子や疎水性表面に対して近接する場合、水は疎水性表面と水素結合を形成することが出来ないため水素結合形成によるエンタルピーの減少を得ることが出来ず、それを回避するために特殊な配向をとることである。これはエントロピー的には不利な状態になるため、水分子としてはなるべく疎水性表面との接触を減らす状態に推移する傾向がある。もし脱着においても状態 (III) の様な吸着状態をとるように吸着相が振る舞えば、状態 (IV) よりも明らかに疎水面との接触 (空隙との接触も含める) が多くなるためにエントロピー的に不利になる。また水会合構造どうしの結合は、新たに水素結合を形成する事からエンタルピー的に有利である。つまり同じ温度・圧力の吸着側と脱着側の測定点では以下の式に示すように化学ポテンシャルが等しくなるが、吸着過程における状態 (III) と脱着過程における (IV) ではそれぞれのエントロピーと体積が異なると考えられるため、それを補完する形で吸着量の差が吸着過程と脱着過程で生じるのではないかと考えられる。

$$\mu^{ad} = \mu^{gas} = \mu^{des} \quad (43)$$

$$-\bar{S}^{ad}dT + \bar{V}^{ad}dP = -\bar{S}^{gas}dT + \bar{V}^{gas}dP = -\bar{S}^{des}dT + \bar{V}^{des}dP \quad (44)$$

さらに低圧部に生じたヒステリシスに対しても、同じような事が考えられる。状態 (II) では、サイトからカチオンが少し離れた状態で存在していることが実験的に示唆された。ここでもし、細孔壁にカチオンが密接している場合、第一水和圏を形成している水分子間はより窮屈な状態をとることとなり、カチオンが少し離れている状態よりもエントロピーが小さくなると考えられる。そのため脱着過程において水が第一水和圏から解離する場合、この影響によって吸脱着でヒステリシスが生じたのではないかと考えられる。

このようにして ZSM-5 水系のヒステリシスは、細孔の疎水性表面に対する水の振る舞いが原因であると考えることが出来る。

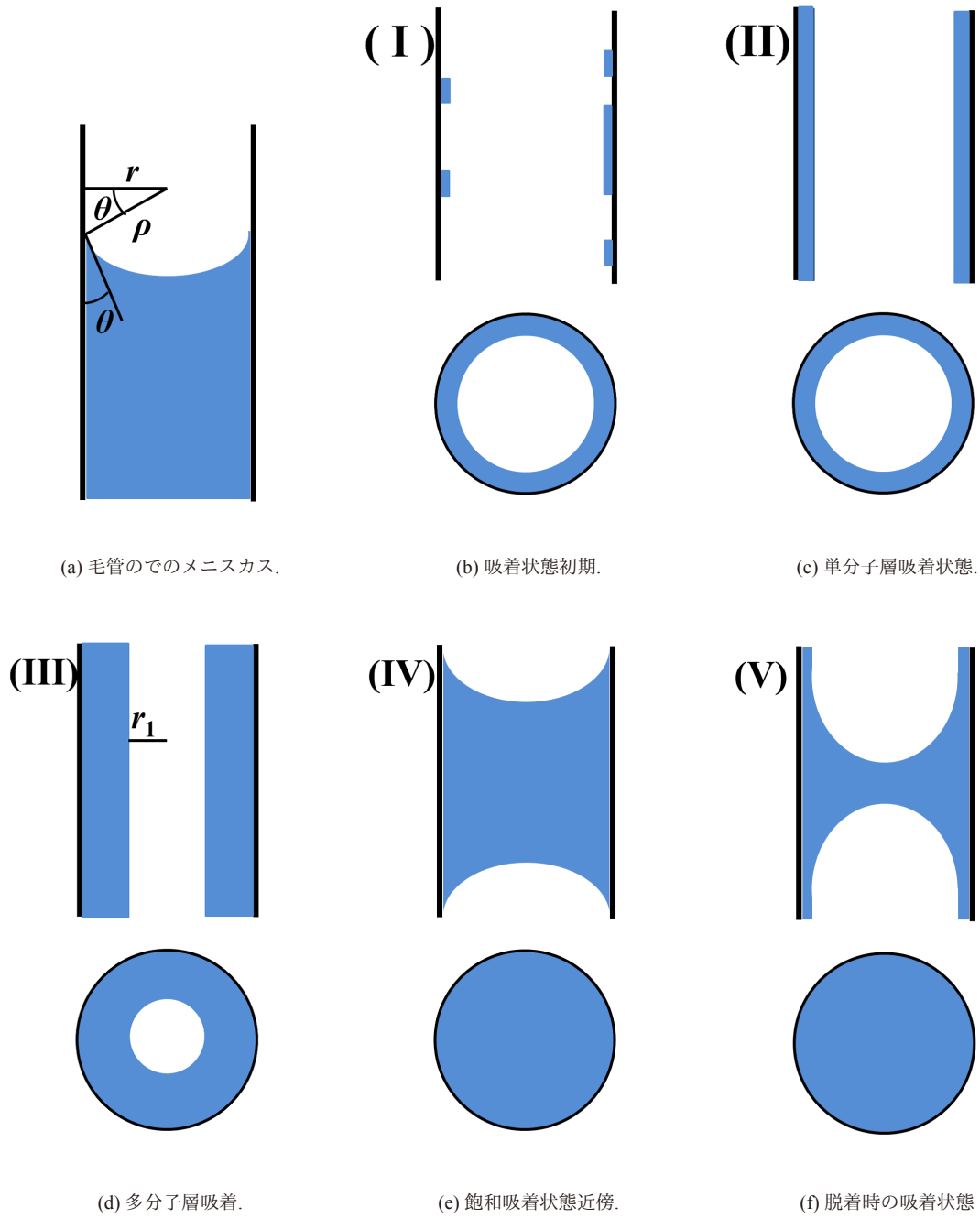


Figure 28: シリンダー型細孔内での毛管凝縮.

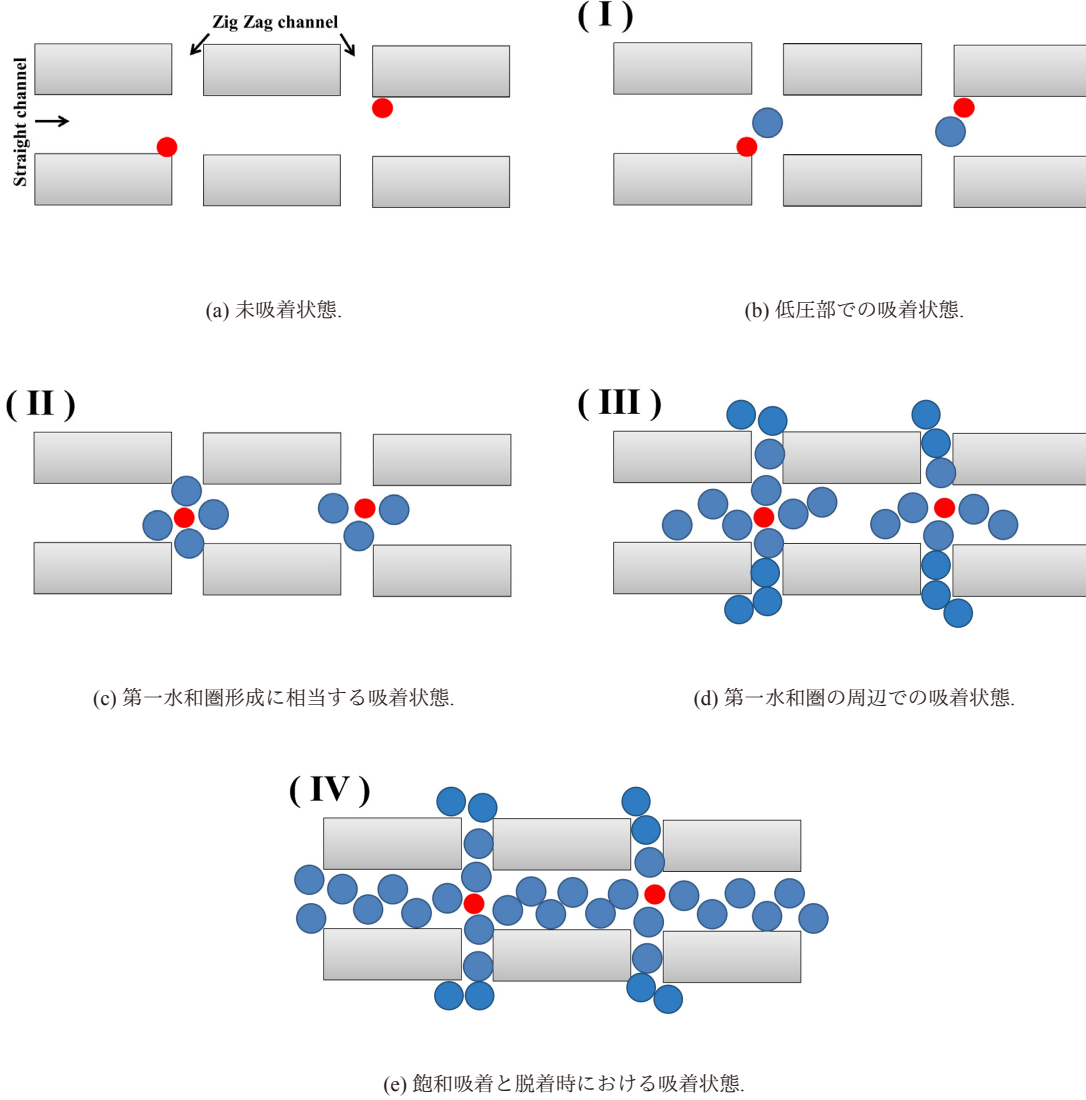


Figure 29: ZSM-5 細孔内での水吸着の様子、赤丸; カチオン、青丸; 水分子.

3 ミクロ孔性カーボンへのクラスター形成を伴う速度論的な細孔充填の解明 (Kinetics of Cluster-mediated Filling of Water Molecules into Carbon Micropores)

3.1 緒言

多孔性活性炭は、工業的な分野においてガス貯蔵やガス分離、電気二重層キャパシタなどに利用されており非常に有用な物質のひとつである。しかしながらこれらの技術に対する応用において、しばしば水は目的の吸着質ガスと競争吸着を生じ、目的物質の吸着を阻害する事が知られている。そのため、より詳細な速度論的かつ平衡論的な活性炭への水吸着の理解が求められている。さらにミクロ孔性炭素中に吸着した水分子は、カーボン細孔という疎水性微小空間内で特殊な水素結合ネットワークやクラスター状の分子会合体を形成する事から、科学的に非常に興味深く多くの研究者から注目を集めている。

この活性炭への水蒸気の吸着過程に関しては、多くの研究者が取り組み、大きく分けて二つの吸着プロセスが存在する事が明らかとなっている。活性炭への水蒸気吸着過程では、まず細孔に存在する表面官能基や構造的な欠陥に水分子が吸着し、その後水分子は水分子間の引力相互作用によって大きな吸着相を形成する。ここで表面官能基などの吸着サイトへの吸着過程は、相対圧 $P/P_0 < 0.4$ の範囲で、主にサイトとの静電相互作用によって生じる。活性炭を構成する炭素の六角網面の末端には酸素や窒素を含有した様々な種類の表面官能基が多く存在してしている [30][48]。これはつまり、吸着初期の水分子のサイトへの吸着は、主に活性炭のスリット状細孔の末端で生じ、サイトの種類に応じた様々なエネルギー状態の水分子の吸着状態が存在する事を示唆している。次に水分子が分子間相互作用によって、クラスター状の分子会合体を形成しながら細孔を充填する過程は、これまで多くの研究者の貢献によって解明されつつある [30][16][33][34][15]。このクラスター状の分子会合体形成メカニズムは、水の吸着等温線において非常に鋭い吸着量の増加を説明するために、Dubinin と Serpinsky によって考案されたものである [35]。また飯山と金子らは、小角・広角 X 線散乱測定や半実験的なシミュレーションである Reverse Monte Carlo 法 (RMC) を用いて検討を行い、水分子の会合体大きさが活性炭の細孔の大きさや吸着量に依存する事を明らかにした [33][34][15]。さらに Gubbins らによる grand canonical Monte Carlo シミュレー

シモン (GCMC) を用いた研究では、吸着初期に水分子が活性化サイトに吸着し、その後その吸着した水分子を核とするように三次元的に更なる水分子の吸着が生じることを明らかにした [16]。これらの水分子に特有の活性炭での吸着挙動は、吸着平衡状態における結果であるが、吸着の速度過程に対しても大きく影響を与えたと考えられる。

活性炭への水分子の吸着は、他の吸着質ガスに比べ特異的である。たとえば、酸素・窒素・アルゴン等の常温で臨界温度を超える気体の多孔性固体への速度過程は、しばしば linear driving force model(LDF) モデルによって再現される [48][36]-[43]。このモデルは、一つの律速過程のみが存在する場合に適用され、吸着現象においては細孔の入り口を吸着質ガスが通り抜けるような過程が律速過程である場合に成り立つ [44]。しかしながら水分子の活性炭への吸着では、stretched exponential (SE) モデルや double exponential (DE) モデルのほうが、より正確に吸着速度過程を再現する [48]。これらの速度論モデルは Thomas らによって活性炭への水吸着過程を再現するために用いられており、彼らの活性炭中の酸素含有官能基や窒素含有官能基の濃度を変えて速度定数を検討した結果から、吸着初期のサイトに対する水分子の吸着が起る範囲でサイト間での水分子のホッピングが生じることを明らかにしている [48]。また彼らはこの研究より、水分子による活性炭細孔の充填過程において、吸着初期に生じる表面官能基に吸着した水分子を核とした付加的な吸着過程が吸着速度過程に寄与する事を暗示した。この吸着過程に関しては、D. D. Do らが類似した吸着過程を仮定し、速度論的な解釈から吸着等温式を導いている [30]。このモデルは、スリット状細孔の末端に存在する表面官能基にまず水分子が吸着し、それを核として水分子の会合体が形成する。その後吸着量の増加に伴い、会合体の一部が小さな会合体へと分離し細孔内に引き込まれるという吸着過程である。このモデルで仮定されている細孔内への会合体の引き込みは、会合体のスリット状細孔内での拡散を提案したものであり、これについて Bhatia らは molecular dynamics シミュレーション (MD) を用いてカーボンスリット状細孔内において、水分子は一つの水分子で拡散するだけでなく、会合体を形成しその会合体自体が細孔内で拡散する様に運動する事を明らかにした [45]。これらの結果より、活性炭への水吸着を速度論的に解明するためには、細孔内でのクラスター状の会合体形成を十分に理解する事が必要である。

そのため本研究では、新たな吸着装置である圧力 feedback 法 (pressure feedback method; PFM) を用いて、活性炭素繊維への水分子の速度論的な吸着過程の解明に取り組んだ。この方法では、二つの異なる流量制御機と高速圧力 feedback 回路により、今まで実測する事ができなかった吸着速度を直接的に測定する事が可能である。また測定した吸着速度の時間変化のプロファイルより決定した速度定数の結果を、過去に測定した小角 X 線散乱の結果と比較し検討を行った。さらに吸着速度定数の細孔径依存性を検討するため、異なる細孔径を示す活性炭素繊維を用いて検討を行った。

3.2 実験

3.2.1 活性炭素繊維

活性炭は、高い比表面積や疎水性を示し、脱臭剤や浄化剤として多く用いられてきた最も有名な吸着媒の一つである。活性炭の構造は、炭素原子が六角網面をなすグラフェンシートを基礎とした積層構造である。また、原料である炭素源となる物質の黒鉛化のしやすさ、さらには炭素構造に細孔構造を形成する賦活過程によって、細孔がランダムに形成される。そのため、活性炭の細孔構造は、短距離ではグラフェンシートが平行に向かい合った ((002) 面) スリット型構造を形成しているが、長距離の構造は比較的ランダムなアモルファス構造を成している。活性炭内部に存在する活性サイトは、主にスリット型細孔を構成するグラフェンシートの末端 (edge) の部分に存在する表面官能基である。表面官能基の種類として、カルボン酸、ラクトン、フェノールなどが存在する [46]。Figure 30 には、Rodriguez-Reinoso らによって 1998 年に発表された活性炭中の表面官能基の模式図 [47] を示す。

実験で用いた活性炭は、Ad'all 株式会社の活性炭素繊維 A7, A10, A20 である。これらは、易黒鉛化炭素源である石炭ピッチを原料としているため、比較的整ったスリット型構造を保持している。

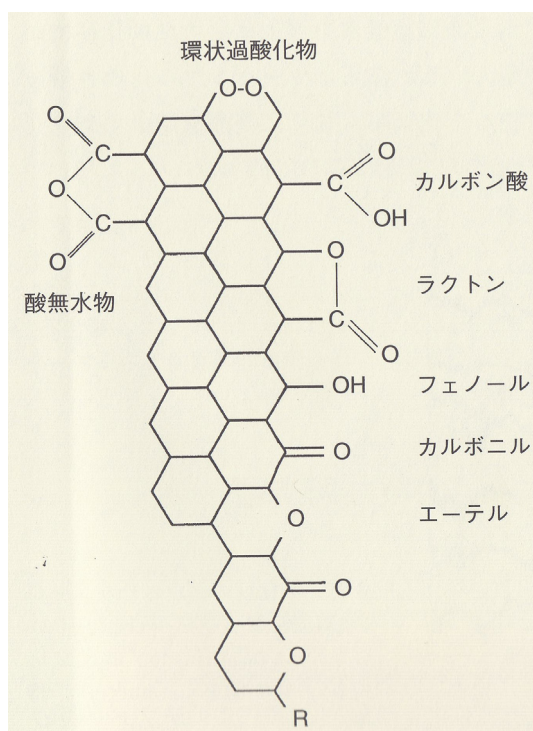


Figure 30: 炭素表面における酸素官能基の構造.[47]

3.2.2 活性炭素繊維の前処理

活性炭の前処理温度は、熱質量分析 (TG) の結果を参照して 393.15 K とした。実験では、サンプル温度を 393.15 ± 0.2 K に保持し、ロータリーポンプ (R.P.) と油拡散ポンプ (D.P.) によって $P < 10^{-5}$ Torr に真空引きした。その後 3 時間その状態を保持し、測定温度まで冷却した。

3.2.3 吸着質

吸着実験において、吸着質の純度が重要になる。吸着質の純度が悪い場合、吸着質は混合気体となり目的成分の吸着を阻害する競争吸着が起こる可能性がある。そのため、純度が高い吸着質を実験に用いる必要がある。

3.2.3.1 超純水

水吸着等温線測定において、吸着質に超純水 (ミリ Q 水、Milli-Q labo、日本ミリポア株式会社) を使用した。この超純水には、窒素や酸素などの溶存気体が存在する。これを取り除くため、超純水はガラス製の液だめに入れ真空ラインに取り付けた後、R.P. で真空引きを行いながら液体窒素で凍結させた。この動作を三回行うことで、溶存気体を十分に除去した。

3.2.3.2 窒素

窒素吸着等温線測定において、吸着質に圧縮窒素ガス (G1 grade, 99.99995 %, 大陽日酸株式会社) を使用した。

3.2.4 圧力 Feedback 測定装置

等温過程・等圧過程における吸着速度定数の決定、さらに等圧線測定において、当研究室で作成した圧力 Feedback 装置を使用した。装置写真、装置概要図を Figure 9a,b に示す。

本装置の特徴は、精密な制御を可能とする流量コントローラーを装置内に導入することで、今まで不可能であった等圧過程の直接的測定を可能としたことである。銅製セル中のサンプル温度は、 ± 0.03 K で

制御可能である。空気恒温槽の温度は、設定温度 308.25 K において ± 0.05 K で制御した。圧力計の精度は、100 Torr 絶対圧力計では ± 0.001 Torr である。熱式質量流量計は、フルスケールが 1 - 50 CCM (CCM は、cc / min. を表す流量の単位であり、SI 単位では $\frac{1}{60}$ ml / s である。) でその 0.1 % (15-35 °C) が測定精度である。真空ライン各部の体積は、体積既知のセルに窒素を充填し拡散させることで、理想気体の状態方程式を用いて決定した。

3.2.5 圧力 Feedback 法による測定

圧力 Feedback 法による測定手順、吸着量の決定並びに等圧制御に関しては、節 2.2.5.1、2.2.5.2、2.2.5.3 に示す。

3.2.6 速度定数の決定

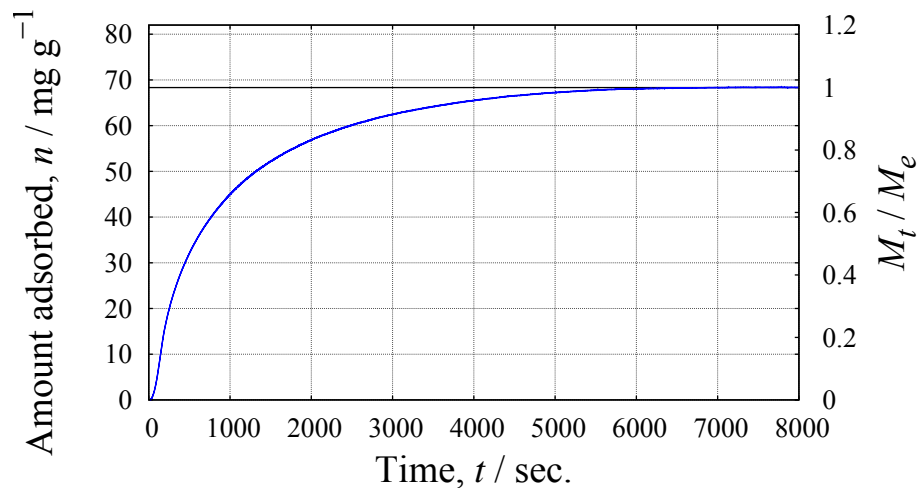


Figure 31: 吸着量の時間推移.

式 28 より時間 t_i における吸着量 n_{j,t_i}^{ad} は、時間の関数として以下のように表せる。

$$n_{j,t_{ji}}^{\text{ad}} = \int_0^{t_{ji}} \Delta f_{j,t_{ji}} dt \approx \sum_{k=1}^i \Delta f_{j,t_{jk}} \Delta t_{jk} \quad (45)$$

これを用いて、流量の差分と吸着量の関数を時間 t_{ji} における吸着量と時間の関数に変換する。その結果を Figure 31 に示す。

この吸着量の時間に対する変化は、各測定点での平衡吸着量 M_e と時間 t における吸着量 M_t の分率に換算できる。この分率 M_t/M_e の時間変化に対して、経験的な吸着速度式をフィッティングすることによって速度定数を決定するのが一般的であるが、平衡状態に至るまで長時間を要する系では、実験的に正確な M_e の決定が難しく、分率の時間変化を得ることができない。

しかしながら我々の方法では、系内の物質収支の時間変化を直接的に測定することができるため、この方法を用いれば分率の時間変化を必要とせず正確な速度定数の決定が可能である。Figure 32 には、圧力・導入流量・排出流量・系内の物質量の時間変化を示す。まず Figure 32a に示すように圧力 Feedback 法では約 30 秒以内に測定点 $j(i-1)$ から測定点 ji まで圧力を変化させる。その際に得られた、導入流量 f^{int} と排出流量 f^{out} の変化を Figure 32b に示す。ここで f^{int} と f^{out} の差は、以下の式を用いて系内の物質収支 $\left(\frac{dn}{dt}\right)_i^{sys}$ に換算される。

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_i^{sys} = \frac{P_0 T_0 M^{adsorptive}}{R(T_0 + 25) W^{adsorbent}} (f_i^{int} - f_i^{out}) \quad (46)$$

ここで、 $M^{adsorptive}$ は吸着質の分子量であり、 $W^{adsorbent}$ は吸着媒の重量である。この計算によって得られた値を Figure 32c の赤線として示す。また圧力によって生じる物質収支 $\left(\frac{dn}{dt}\right)_i^{Press}$ は、

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_i^{Press} = \frac{P_i - P_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} V^{sys} \quad (47)$$

となる。ここで時間 30 秒以降の圧力変化が終了した部分では、

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_i^{Press} \approx 0 \quad (48)$$

とみなすことができるため系内の物質収支は、吸着によって生じるものであり吸着速度を実測していることになる。

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_i^{sys} \approx \left(\frac{dn}{dt}\right)_i^{ad} \approx r_{ad} \quad (49)$$

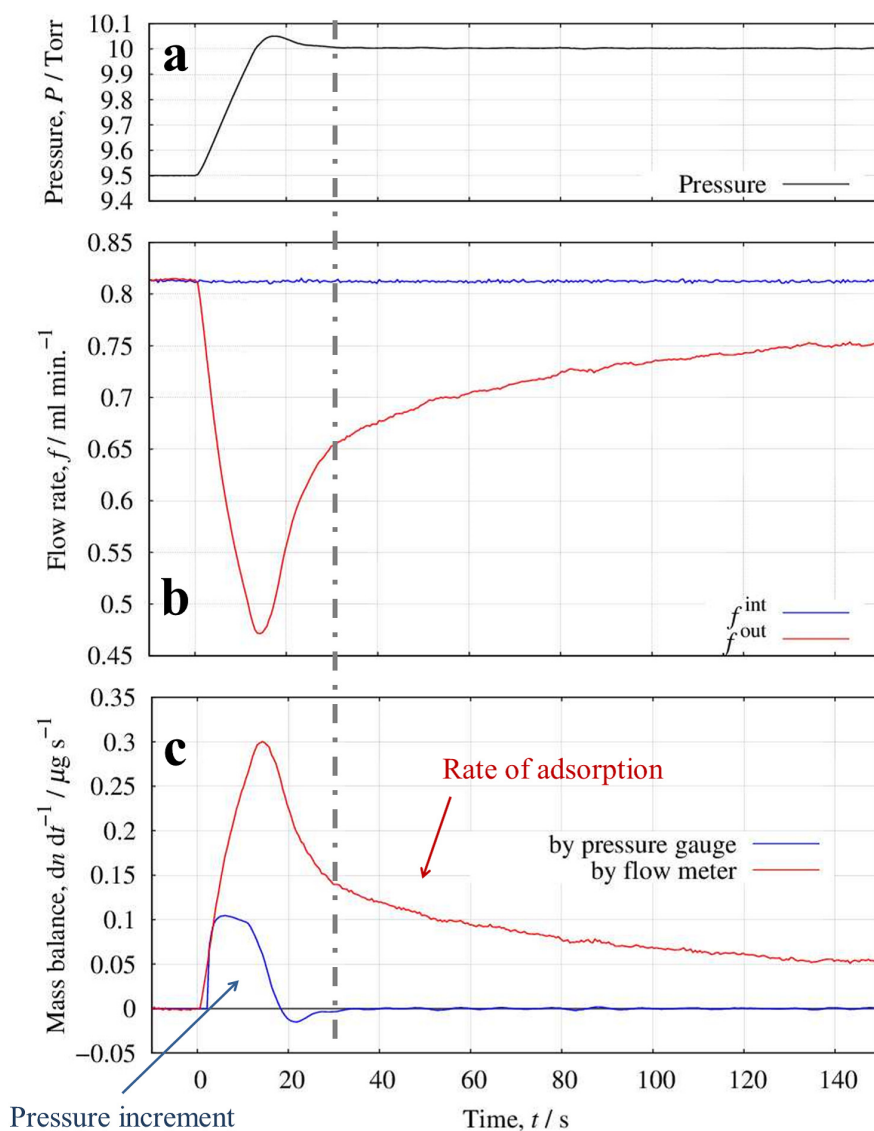


Figure 32. 圧力フィードバック法によって測定される圧力、流量、物質収支の時間変化, a; 圧力の時間変化, b; 導入・排出流量の時間変化, c; 系内の物質量の時間変化.

吸着速度の直接測定は、従来の閉鎖系での測定や重量天秤を用いた測定では成しえなかったことであり、圧力 Feedback 法を用いて初めて可能となった。また曲線合わせ（データフィッティング）の観点からも、吸着速度が時間に対して緩和していく際の収束点は $\left(\frac{dn}{dt}\right)_i^{\text{sys}} = 0$ であり、正確なデータフィッティングが可能である。また従来までの速度定数の決定方法では、吸着量の時間変化に対して経験的な速度式へのデータフィッティングもしくは直線プロットを行っていたが、圧力 Feedback 法では吸着速度を実測できる為、吸着速度の時間変化に対してデータフィッティングを行う必要がある。そのため以下には、吸着

速度モデルとその時間微分の式を示す。

3.2.6.1 吸着速度論モデル - Double Stretched Exponential(DSE) model

飽和吸着量 M_e と時間 t における吸着量 M_t の分率は、以下に示す DSE モデルの派生式として表現可能である [48]。

$$\frac{M_t}{M_e} = A\{1 - \exp[-(k_1 t)^{\beta_1}]\} + (1 - A)\{1 - \exp[-(k_2 t)^{\beta_2}]\} \quad (50)$$

また上式の時間微分は、

$$\frac{dM_t}{dt} = AM_e k_1^{\beta_1} \beta_1 t^{\beta_1-1} \exp[-(k_1 t)^{\beta_1}] + (1 - A)M_e k_2^{\beta_2} \beta_2 t^{\beta_2-1} \exp[-(k_2 t)^{\beta_2}] \quad (51)$$

である。

この式は、吸着量の時間変化を二つの速度定数 (k_1, k_2) に相当する律速段階を考慮したモデルである。またそれぞれの律速段階によって示される吸着量の分率は、分率 $A, (1 - A)$ である。 β_1, β_2 は、緩和時間の分布を示す。

3.2.6.2 吸着速度論モデル - Double Exponential(DE) model

DE モデルは、DSE モデルの二つの律速段階に起因した緩和時間の分布が $\beta_1 = \beta_2 = 1$ の場合を示す。集積型金属錯体のように単一の細孔径を示す入り口を有し、単一の性質を持つ細孔壁が存在するような吸着媒への分子拡散は、このモデルによって表現される [48][49][50]。

$$\frac{M_t}{M_e} = A\{1 - \exp[-(k_1 t)]\} + (1 - A)\{1 - \exp[-(k_2 t)]\} \quad (52)$$

また上式の時間微分は、

$$\frac{dM_t}{dt} = AM_e k_1 \exp[-(k_1 t)] + (1 - A)M_e k_2 \exp[-(k_2 t)] \quad (53)$$

となる。

3.2.6.3 吸着速度論モデル - Stretched Exponential(SE) model

SE モデルは、律速段階が一過程で緩和時間に分布がある場合を示す。このモデルは、77 K での分子ふるい炭素における水素と重水素の量子分子ふるい吸着の様な系で観測される [44]。また、 $\beta = 0.5$ の時は緩和時間の分布が存在する一次元の拡散を示し、 $\beta = 1$ の時は単一の緩和時間を示す三次元の拡散を示す [48]。

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \exp[-(kt)^{\beta}] \quad (54)$$

また上式の時間微分は、

$$\frac{dM_t}{dt} = M_e k^{\beta} \beta t^{\beta-1} \exp[-(kt)^{\beta}] \quad (55)$$

である。

3.2.6.4 吸着速度論モデル - Linear Driving Force(LDF) model

LDF モデルは、単一の緩和時間を示し律速段階が一過程存在する場合に相当し、炭素分子ふるいへの様々な超臨界流体の吸着や、活性炭への蒸気吸着において観測される [36][37][38]-[43]。

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \exp[-kt] \quad (56)$$

また上式の時間微分は、

$$\frac{dM_t}{dt} = M_e k \exp[-(kt)] \quad (57)$$

である。

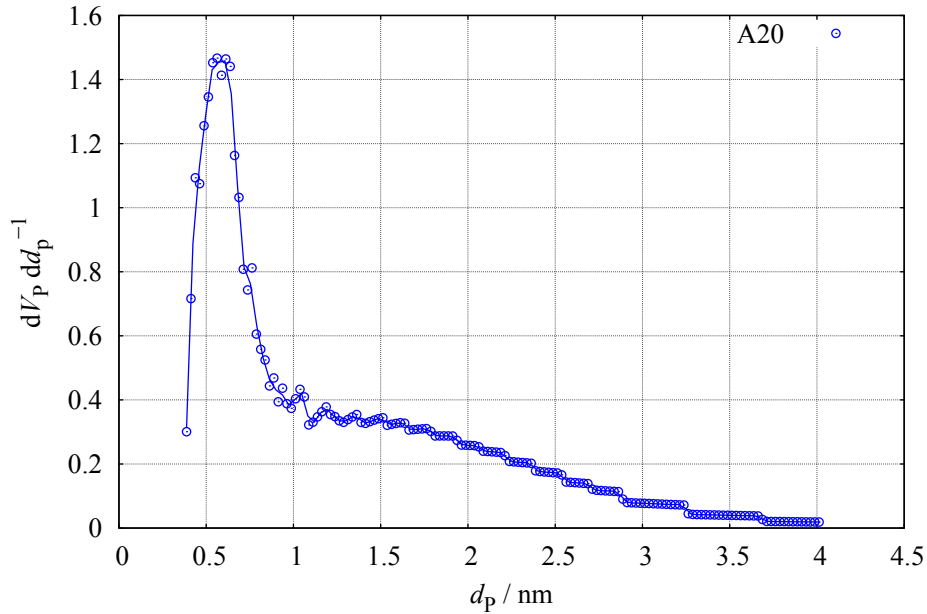


Figure 33: 窒素吸着等温線より H.K. 法を用いて得られた活性炭素繊維 A20 の細孔径分布.

3.2.6.5 実験値に対するモデルの曲線合わせ

速度論的解析は、活性炭素繊維-水系に対して行った。速度論のモデルとしては、活性炭素繊維-蒸気吸着系でよく観測される LDF モデルが適切であると考えられる。

しかし、Figure 33 に示した活性炭素繊維 A20 の細孔径分布において、A20 はマイクロ孔 (細孔径 $d \leq 2$ nm) とメソ孔 ($2 \leq d < 50$ nm) を持つことがわかり、また飯山らは X 線回折測定によって細孔内で水分子は会合構造を形成することを報告している [15]。さらに Gubbins らのグラントカノニカルモンテカルロシミュレーション (GCMC) の結果では、水の会合構造は活性炭スリット型細孔に存在する表面官能基を起点として形成している事を示唆し [51]、Do らによればマイクロ孔入り口に存在する活性サイトで形成される水会合構造がマイクロ孔内に引き込まれる事が示唆されている [30]。

これらを考慮して活性炭素繊維-水系において、吸着速度の律速段階になりえるであろう過程を以下にあげる。

【メソ孔】

1. メソ孔入り口を通過する過程
2. メソ孔での細孔内拡散過程 (表面官能基から他の場所にある表面官能基へのホッピング過程を含む)
3. メソ孔内に存在する表面官能基周辺で水会合構造を形成する過程

【ミクロ孔】

1. ミクロ孔入り口を通過する過程
2. ミクロ孔入り口で形成された水会合構造がミクロ孔内へ引き込まれる過程
3. ミクロ孔内での細孔内拡散過程 (表面官能基から他の場所にある表面官能基へのホッピング過程を含む)

これらの過程では、メソ孔の過程 1-3 は一連であり、どれか一過程が律速であれば、他の過程は速度定数に反映されない。ミクロ孔も同様に、1-3 は一連であり、どれか一過程が律速であれば、他の過程は速度定数に反映されない。もしミクロ孔の過程とメソ孔の過程が独立であれば、律速段階が二つ存在することになると考えられる。これを考慮すると、二段階の律速過程を仮定する DE モデルが最適である。しかしながら、活性炭系では比較的広い細孔径分布やクラスター形成、メソポーラスシリカ系では毛管凝縮に伴う吸着相形成などが律速過程となりえることから、それらを検討することの出来る SE モデルでの曲線合わせも同様に行う必要がある。曲線合わせにおいては、SE もしくは DE モデルの曲線合わせの結果を比べ、残差二乗和の小さいモデルを採用することにした。また二つのモデルの残差二乗和に差異がみられない場合には、フィッティングパラメーターの少ないモデルを採用した。また測定値とモデルの曲線合わせは、Microsoft Excel 2010 の一般化非線形計画法 (GRG 非線形) を利用し、最小二乗法のアルゴリズムを用いて各パラメータの最適値を決定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 窒素吸着等温線と細孔のキャラクタリゼーション

活性炭素繊維 A7, A10, A20 の細孔特性を評価するために測定した窒素吸着等温線を Figure 34 に示す。A7, A10, A20 の窒素吸着等温線は、すべて IUPAC によって定められた I 型の等温線形状を示した。I 型の等温線形状は、ZSM-5/窒素系でも見られたように、細孔の幅 (細孔径) が狭く細孔壁と吸着した窒素分子との相互作用の重なりにより、細孔内へ強く吸着された結果である。また A20 では特に、相対圧 0.01 - 0.4 の範囲で等温線の曲率が変わる傾向を示した。これは、壁からの相互作用が重なる比較的小さなマイクロ孔 (ウルトラマイクロ孔、 $w < 0.7$ nm) だけではなく、窒素分子 3 個以上の広さを持つ比較的大きなマイクロ孔 (スーパーマイクロ孔、 0.7 nm $< w < 2$ nm) の存在を示している。

この窒素吸着等温線を α_s 解析 [52] することで、全比表面積 ($\alpha_{\text{total}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$)、細孔の比表面積 ($\alpha_{\text{pore}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$)、外表面の比表面積 ($\alpha_{\text{external}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$)、全細孔容量 ($V_{\alpha_s} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)、平均細孔径 (\bar{w} / nm) を算出した。また DR 解析によって、マイクロ孔容量 (V_{DR}) を算出した。平均細孔径の算出には、以下の式を用いた。

$$\bar{w} = 2 \frac{V_{\alpha_s}}{a_{\text{pore}}} \quad (58)$$

この α_s 解析は、多孔性固体と似た表面化学組成を持つ非多孔性物質を参照物質とした等温線の参照解析である。そのゆえ本研究では、同じ炭素で構成されたカーボンブラック #51 の液体窒素温度で測定された窒素吸着等温線を基準等温線として使用した。その等温線を Figure 35 に示す。カーボンブラック #51 の窒素吸着等温線は、細孔を持たない吸着媒に特有の IUPAC の II 型の等温線を示した。この等温線をもとに解析した A7, A10, A20 の α_s plot を Figure 36 - 38 に示す。

まず A7 の場合では、 $\alpha_s < 0.5$ の部分で直線から上方へのずれが確認できる。これは、F スイング ('Filling swing') と呼ばれるもので、サブナノメートルオーダーの非常に狭い細孔において、細孔壁と吸着分子との相互作用が重なることにより生じるものである。この結果からも A7 は非常に小さな細孔を持つ活性炭素繊維であることがわかる。次 A10 の場合も同様に、 $\alpha_s < 0.6$ の部分で F スイングが確認され、A7 同様に小さな細孔を持つ活性炭素繊維であることがわかる。最後に A20 の場合は、A7, A10 同様に $\alpha_s < 0.5$ に

において F スイングを示すが、 $0.6 < \alpha_s$ において直線から上方に外れる C スイング (‘Condensation Swing’) が生じた。この C スイングは、ウルトラマイクロ孔よりも大きなスーパーマイクロ孔が存在する場合に擬毛管凝縮が生じるためである。この擬毛管凝縮は、活性炭細孔表面で単分子層が形成した際に、その単分子層が疑似的に細孔の役割をし、見かけ上細孔が小さくなる事で生じる現象である。

Table 5 には、 α_s 、DR 解析によって算出した結果を示す。全比表面積、細孔比表面積、全細孔容量並びに平均細孔径は、A7, A10, A20 の順番で大きくなることが判明した。また平均細孔径は、すべてのサンプルがマイクロ孔性の多孔性固体であることを示している。 α_s によって得られた全細孔容量と DR 解析によって得られたマイクロ孔容量を比較すると、A7 と A10 ではほとんどの細孔がマイクロ孔で構成されていることがわかる。

次に細孔径分布 (Pore Size Distribution; PSD) について詳細に解析するために、スリット状カーボン細孔の PSD を求める方法である Horvath、Kawazoe 法 (HK 法) を用いた。その結果を Figure 39 に示す。それぞれの PSD を比較すると、まず A7 と A10 では各細孔径の容量の割合が異なるものの、ほとんど $\bar{w} < 1$ nm の細孔で構成されていることがわかる。しかしながら A20 の場合は、 $1 < \bar{w} < 2$ nm の細孔径の割合も多く、A7, A10 とは大きく異なる PSD であることがわかる。

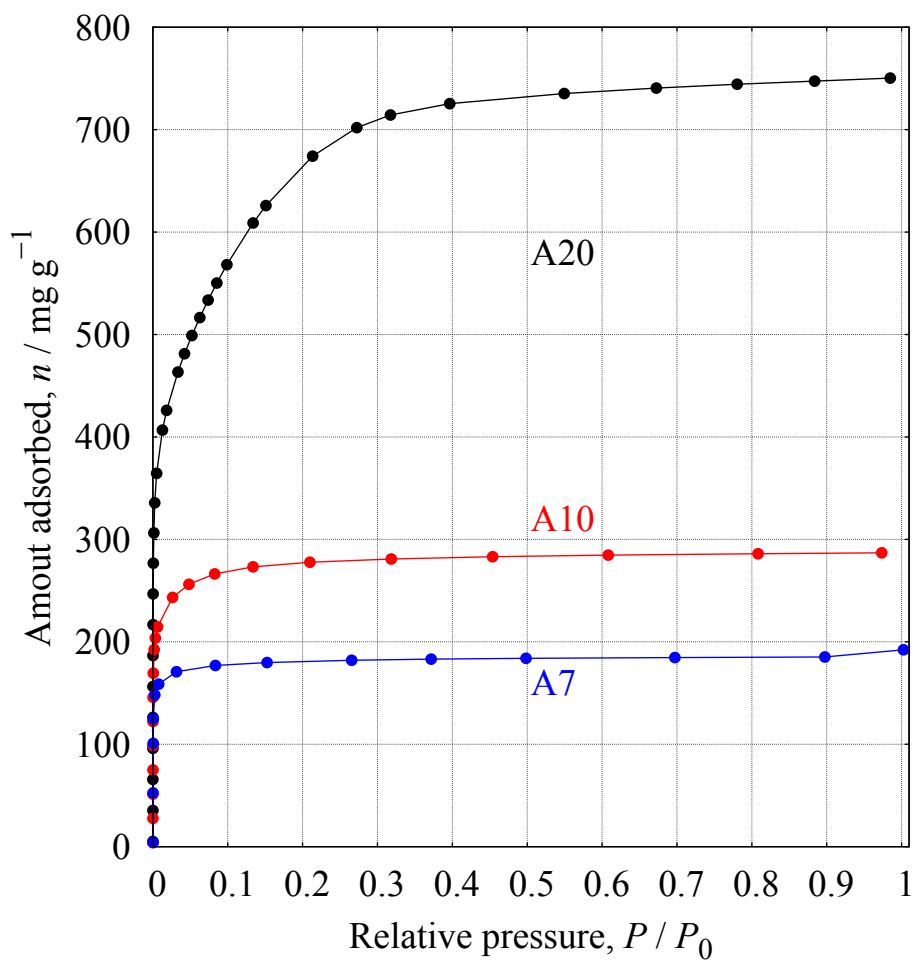


Figure 34: 液体窒素温度における活性炭素繊維 A7, A10, A20-窒素系の吸着等温線 .

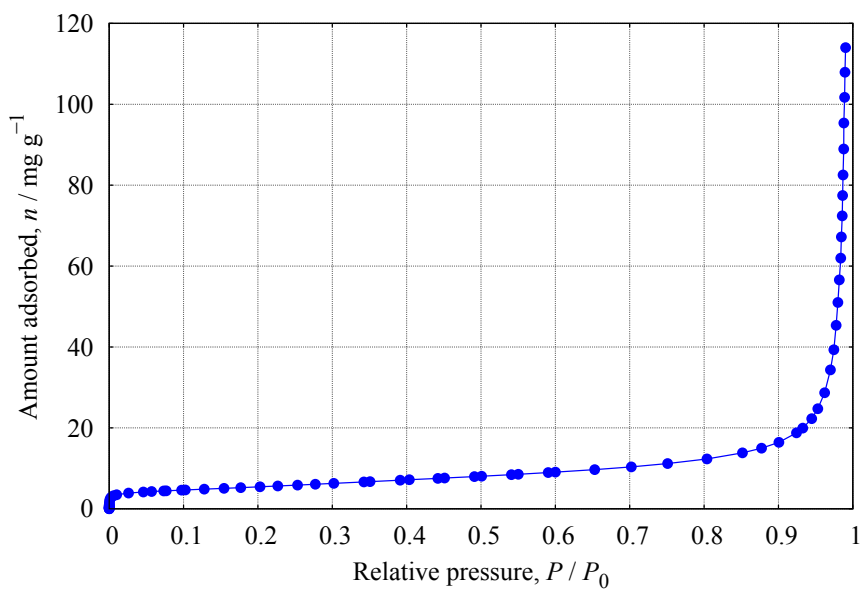


Figure 35: 液体窒素温度におけるカーボンブラック #51 の標準窒素吸着等温線.

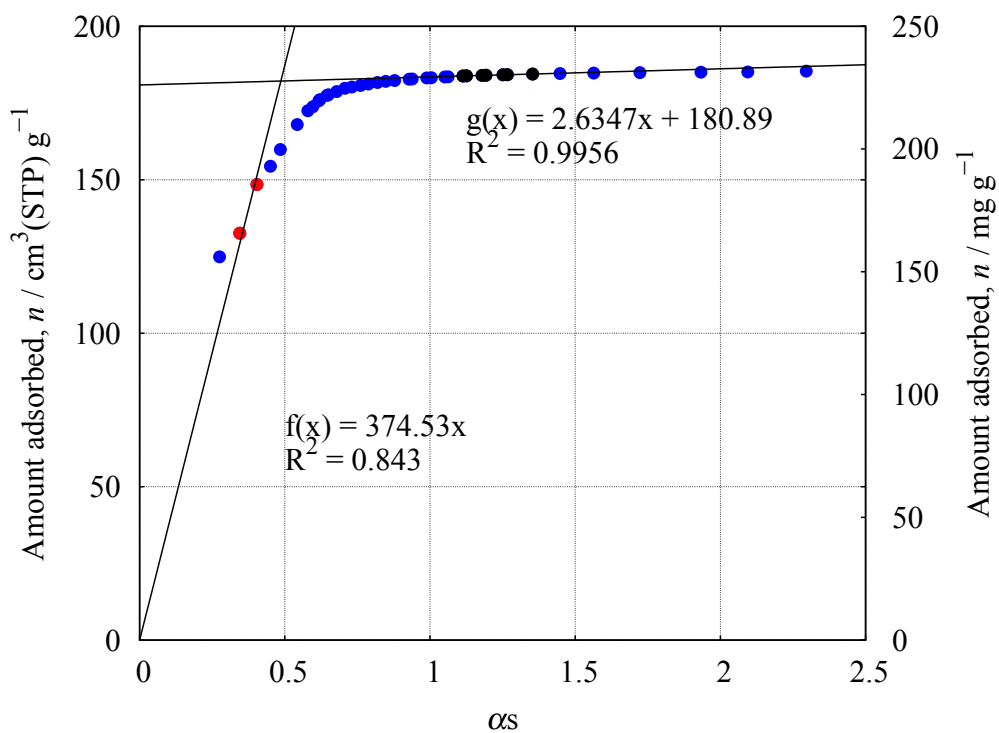


Figure 36: A7 の窒素吸着等温線より算出した α_s plot.

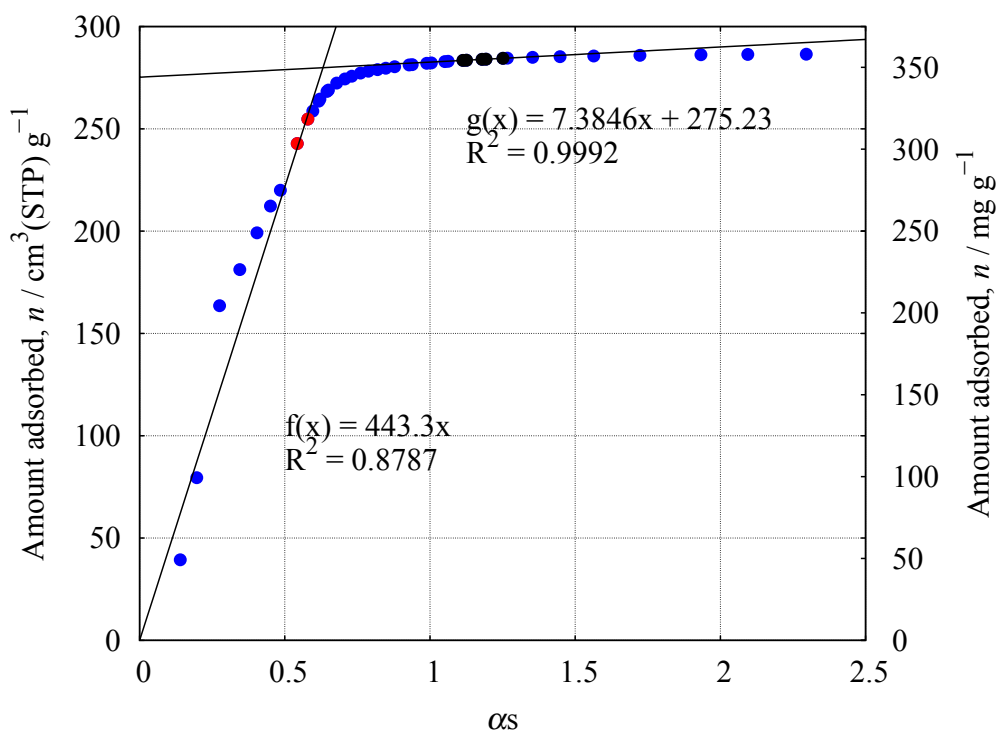


Figure 37: A10 の窒素吸着等温線より算出した α_s plot.

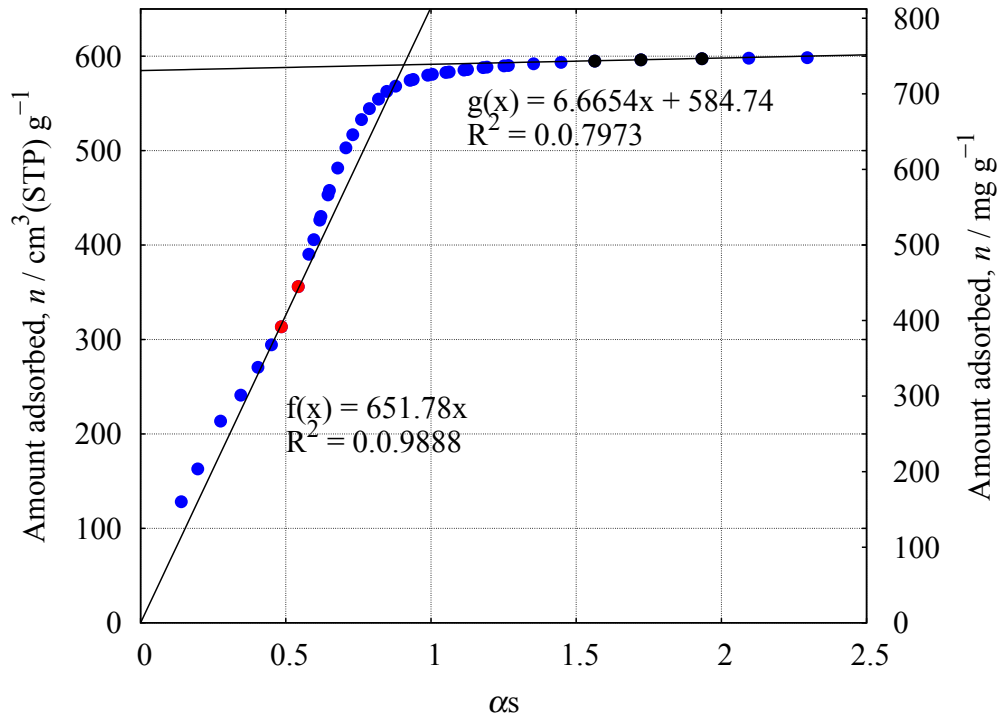


Figure 38: A20 の窒素吸着等温線より算出した α_s plot.

Table 5: α_s 、DR 解析による結果.

ACF	$a_{\text{total}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$a_{\text{pore}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$a_{\text{external}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$v_{\alpha_s} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	\bar{w} / nm	$v_{\text{DR}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
A7	1020	1006	14	0.28	0.57	0.28
A10	1210	1190	20	0.43	0.72	0.41
A20	1770	1750	20	0.90	1.03	0.63

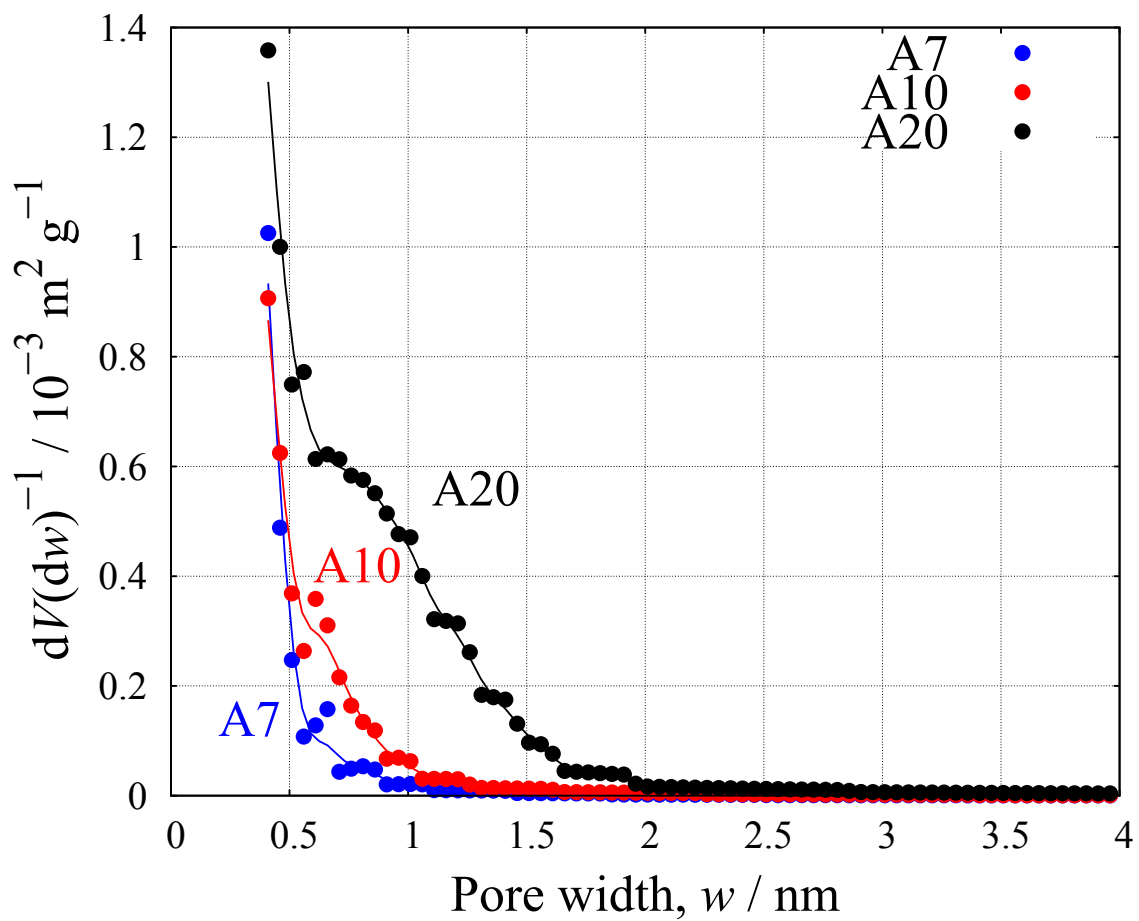


Figure 39: HK 法によって算出した A7, A10, A20 の細孔径分布.

3.3.2 水吸着等温線

Figure 40 に、サンプル温度 25 °Cにて圧力 feedback 法で測定した活性炭素繊維 A7, A10, A20 の水吸着等温線を示す。A7 と A10 相対圧 0.3 付近まで直線的に徐々に吸着量が増加し、その後急進に吸着量が増加した。A20 は相対圧 0.55 付近までわずかではあるが直線的に吸着量が増加し、その後急激に吸着量が増加した。脱着側では、吸脱着で吸着量の異なるヒステリシスループが生じた。これらの特徴から活性炭素繊維 A7, A10, A20 の水吸着等温線は、IUPAC の V 型であることがわかる。

活性炭素繊維に対する水吸着の分子論的な解釈としては、まず低相対圧では活性炭素繊維の表面官能基と水分子との吸着が生じると考えられる。表面官能基への吸着は、表面官能基と水分子との双極子-双極子相互作用や表面官能基と水分子の水素結合形成の結果であると考えられる。表面官能基への水分子の吸着は、ファンデルワールス力などの相互作用よりも強い相互作用であるため、低圧部で吸着が生じる。

次に、等温線における吸着側と脱着側の吸着量の急激な増減は、水の会合構造形成が関係していると考えられる。飯山らの X 線回折測定を用いた活性炭素繊維-水系の研究結果では、等温線における吸着量の急激な増加が生じる部分では、活性炭のスリット型細孔内で水が会合構造が形成していることを示している [15]。またこの水の会合構造は圧力が増すに従い、より大きな分子集合体へと成長することが示唆されている。さらに、脱着線が吸着線と異なる経路で脱着を生じる事に関しては、D. D. Do らが吸着側で形成された水の会合構造が合体しより安定な水の会合構造を形成することが原因であると述べている [30]。

これらの水分子の活性炭素繊維への吸着の分子論的な解釈を今回測定した等温線と照らし合わせると、A7 と A10 では吸着線の相対圧 0.3 付近まで、A20 では吸着線の相対圧 0.6 付近まで圧力範囲で主に表面官能基への水分子の吸着が生じていると考えられる。また、この部分での吸着量は全吸着量に対して少ないため、A7, A10, A20 の細孔内に存在する表面官能基量が少ないことがわかる。また A20 の表面官能基量は、ほかの A7, A10 と比べ極めて少ないことがわかる。さらに A20 の場合では、相対圧が 0.6 以上の吸着量が大幅に増加する部分は、水が会合構造を形成し吸着現象が進行する過程であると考えられ、

A20 への水の吸着の大部分がこの範囲で生じている。

脱着線では、相対圧 0.5-0.65 以上の平坦部で直線的に吸着量が減少している。これは、活性炭の外表面に吸着した水分子の脱着であると考えられる。脱着線における吸着量の大幅な減少は、吸着側で生じた会合体や再配向の結果によって生じた安定な水の会合構造がこの圧力範囲で一気に崩壊することと関係している。相対圧が 0.55 以下の部分では、僅かに脱着が生じる。これは、吸着線同様に細孔内での表面官能基からの水分子の脱着に相当していると考えられる。

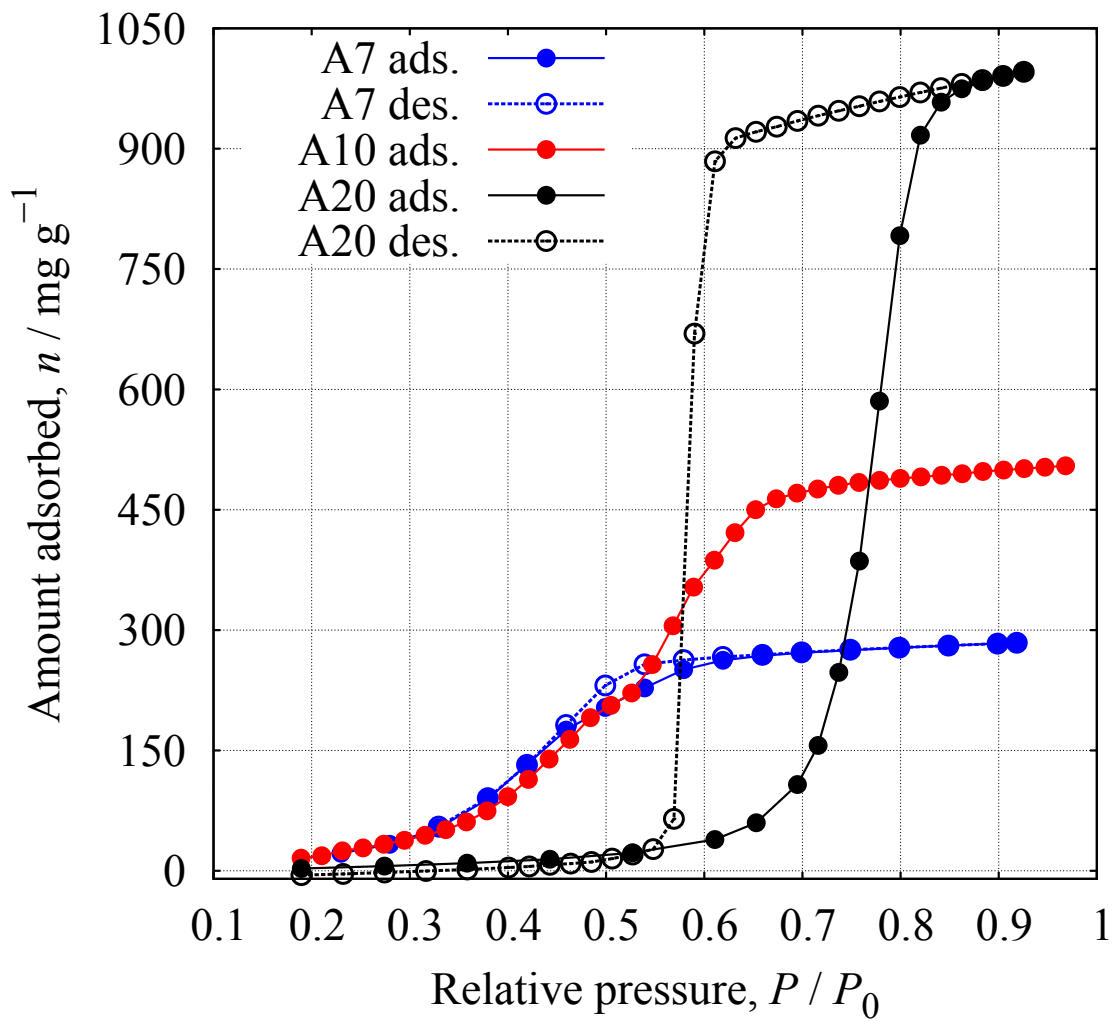


Figure 40: 25 °Cにおける活性炭素繊維 A7, A10, A20-水系の吸着等温線 .

3.3.3 吸着等圧線

Figure 41 に水蒸気圧 15 Torr で測定した活性炭素繊維 A20-水系の吸着等圧線を示す。等圧線の吸着線(降温過程)において、32- 25 °C の区間では温度の減少に伴い吸着量が直線的にわずかに増加した。また 25-21 °C の区間では、温度の減少に伴い吸着量が急激に増加した。脱着線(昇温過程)においては、温度 18- 26 °C の区間で温度の増加に伴い吸着量が直線的にわずかに減少し、26- 27 °C の区間で吸着量が急激に減少した。

等圧線における吸着量の変化は、等温線における吸着量の変化と類似した点があると今回の等圧線測定から考えることが出来る。それを議論するには、平衡にある気相の化学ポテンシャルと吸着量を結びつけて考えることが重要である。

相平衡において、両相の化学ポテンシャルは等しいので、

$$\mu_n^{\text{ad}} = \mu^{\text{gas}}(P) \quad (59)$$

となる。ここで μ_n^{ad} は吸着量 n における吸着相の化学ポテンシャル、 $\mu^{\text{gas}}(P)$ は圧力 P における気相の化学ポテンシャルを示す。水蒸気を理想気体とみなすと、等温線のある測定点の化学ポテンシャル $\mu(P)$ は、サンプル温度に対応した飽和蒸気圧を示す水蒸気の化学ポテンシャル $\mu(P^*)$ (P^* は飽和蒸気圧) と、平衡圧力 P を用いて以下の様に示される。

$$\mu(P) = \mu(P^*) + RT \ln\left(\frac{P}{P^*}\right) \quad (60)$$

この関係式からは、水蒸気の化学ポテンシャルは、圧力増加に伴い増加することがわかる。この結果と吸着等温線を比較すると、吸着相の化学ポテンシャルの増加は吸着量の増加に関係する事が示唆される。

温度と化学ポテンシャルの関係は、単一成分の液体ならば温度が増加することで化学ポテンシャルは減少する。ここで温度 T において飽和蒸気圧の水蒸気の化学ポテンシャル $\mu(P^*, T)$ は、水の液相の化学ポテンシャル $\mu^{\text{water}}(T)$ に等しい。

$$\mu(P^*, T) = \mu^{\text{water}}(T) \quad (61)$$

よって温度の増加に伴い、飽和蒸気圧をしめす水蒸気の化学ポテンシャルは減少する。

ここで等圧線の測定点の化学ポテンシャルが温度に対してどのように変化するかを考察する。Figure 42 に水蒸気の蒸気圧曲線、等圧線の測定圧力と測定温度範囲、並びに温度 300 K と 305 K における飽和蒸気圧を示す。Figure 中の等圧線の測定点 2 は温度 300 K で圧力 15 Torr であり、測定点 1 は温度 305 K で圧力 15 Torr である。それぞれの測定点の化学ポテンシャルは、以下のとおりである。

$$\mu(P = 15 \text{ Torr}, T = 300 \text{ K}) = \mu^{\text{water}}(300) + R \cdot 300 \cdot \ln\left(\frac{15}{P_{T=300}^*}\right) \quad (62)$$

(63)

$$\mu(P = 15 \text{ Torr}, T = 305 \text{ K}) = \mu^{\text{water}}(305) + R \cdot 305 \cdot \ln\left(\frac{15}{P_{T=305}^*}\right) \quad (64)$$

式 (63) - (64) より

$$\begin{aligned} \mu(P = 15 \text{ Torr}, T = 305 \text{ K}) - \mu(P = 15 \text{ Torr}, T = 300 \text{ K}) &= \mu^{\text{water}}(305) - \mu^{\text{water}}(300) \\ &+ R[305 \cdot \ln\left(\frac{15}{P_{T=305}^*}\right) - 300 \cdot \ln\left(\frac{15}{P_{T=300}^*}\right)] \end{aligned} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \mu(P = 15 \text{ Torr}, T = 305 \text{ K}) - \mu(P = 15 \text{ Torr}, T = 300 \text{ K}) &= \mu^{\text{water}}(305) - \mu^{\text{water}}(300) \\ &+ R \ln\left[\left(\frac{15}{P_{T=305}^*}\right)^5 \left(\frac{P_{T=300}^*}{P_{T=305}^*}\right)^{300}\right] \end{aligned} \quad (66)$$

となる。

ここで

$$\mu^{\text{water}}(305) - \mu^{\text{water}}(300) < 0 \quad (67)$$

$$\ln\left[\left(\frac{15}{P_{T=305}^*}\right)^5 \left(\frac{P_{T=300}^*}{P_{T=305}^*}\right)^{300}\right] < 0 \quad (68)$$

(69)

であるために、

$$\mu(P = 15 \text{ Torr}, T = 305 \text{ K}) - \mu(P = 15 \text{ Torr}, T = 300 \text{ K}) < 0 \quad (70)$$

これより、等圧線の測定において温度増加に伴い吸着相の化学ポテンシャルが減少することが示される。この等圧線における温度と化学ポテンシャルの関係を吸着量変化と結びつけて考えると、等温線の場合と同様に化学ポテンシャルの増加は吸着量の増加に伴うことがわかる。

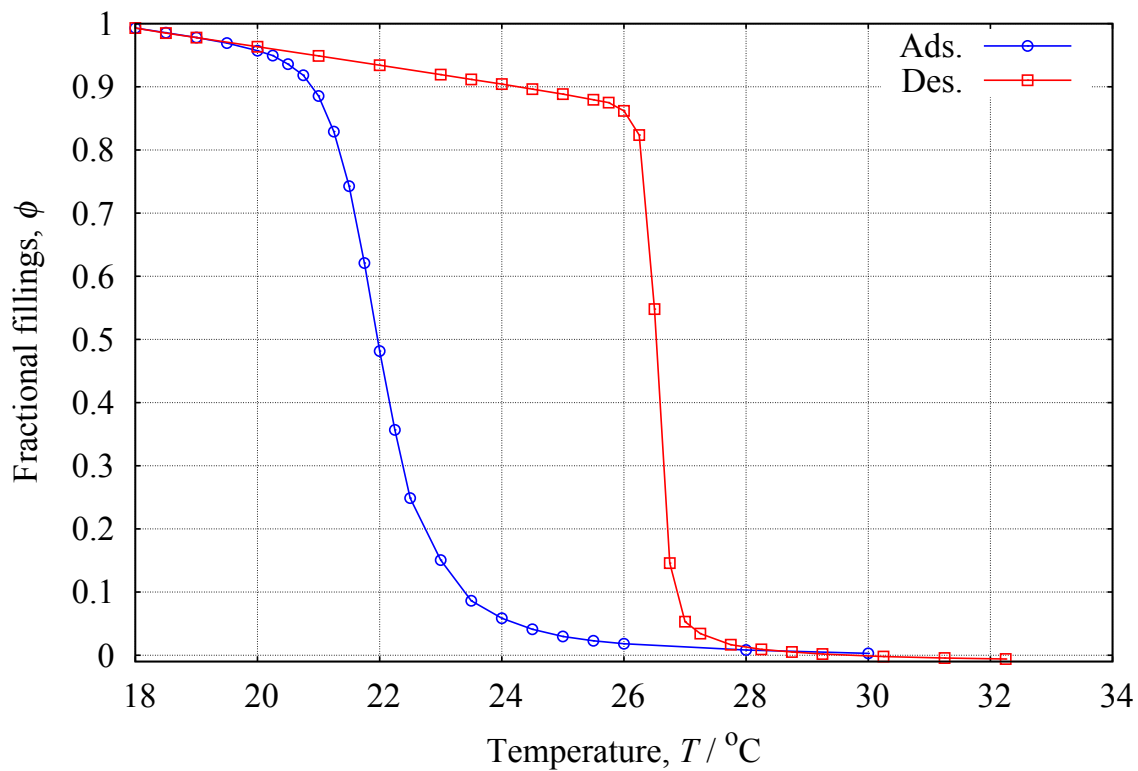


Figure 41: 15 Torr における活性炭素繊維 A20-水系の吸着等圧線 .

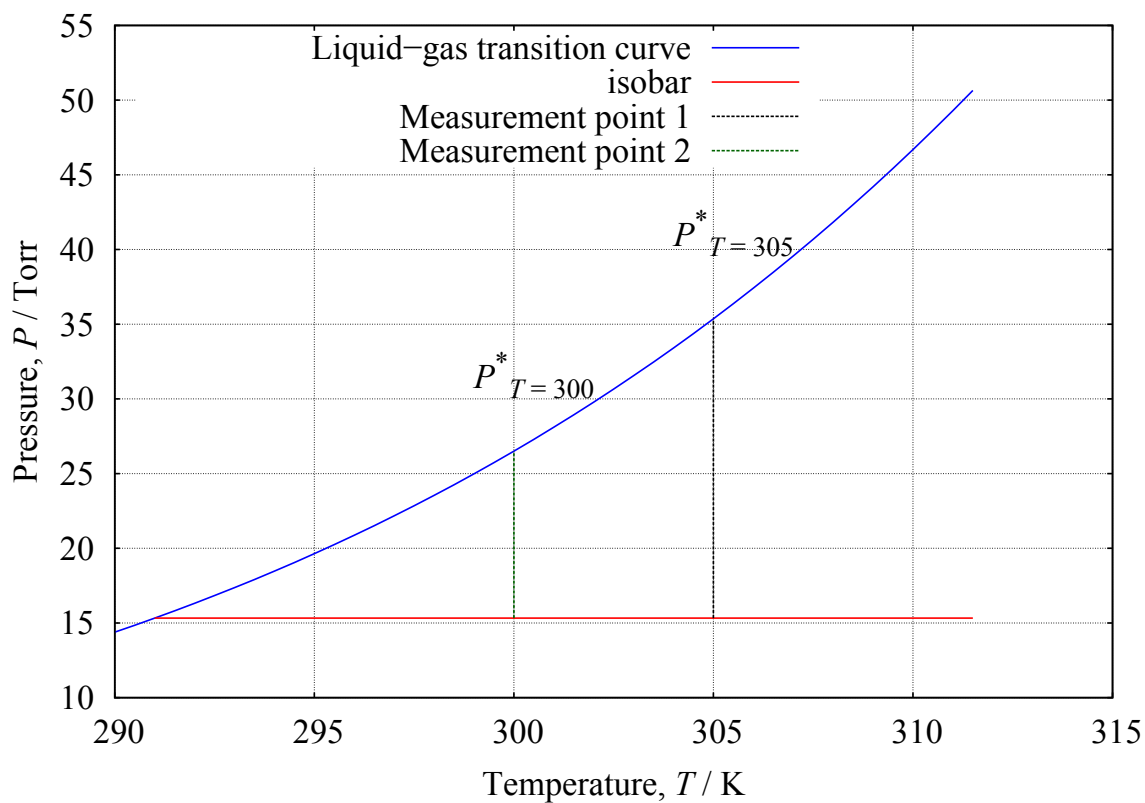


Figure 42: 蒸気圧曲線と測定点.

3.3.4 吸着等圧線と等温線の比較

吸着等温線と等圧線の比較には、化学ポテンシャルを尺度として用いた。化学ポテンシャルの計算には、NIST によって提供されている Table 6, 7 に示す各値を使用し Shomate equation より標準エントロピー $S^\circ(T)$ [J/(mol K)], 差分エントルピー $H^\circ(T) - H^\circ_{298.15}$ [kJ/mol] を計算し用いた。Shomate equation で示される $S^\circ, H^\circ - H^\circ(298.15)$ を以下に示す。

$$S^\circ(T) = A \ln(t) + \frac{1}{2} B t^2 + \frac{1}{3} C t^3 - \frac{E}{2t^2} + G \quad (71)$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) = At + \frac{1}{2} B t^2 + \frac{1}{3} C t^3 + \frac{1}{4} D t^4 - \frac{E}{t} + F - H \quad (72)$$

ここで t は、 $T(\text{K})/1000$ に相当する。吸着質の成分が一種類である場合は、モルギブズエネルギーが化学ポテンシャルに相当するため、化学ポテンシャルは以下の様に計算した。

$$G(T) - H^\circ(298.15) = H^\circ(T) - H^\circ(298.15) - T S^\circ(T) = \mu(T) - H^\circ(298.15) \quad (73)$$

ここで Shomate equation では、エントルピーは $T = 298.15$ のエントルピーからの差分エントルピーとして求められるため、純粋に化学ポテンシャルを計算する事が出来ないがこれを用いることで化学ポテンシャルの尺度で等温線と等圧線を比較することが出来る。なお等温線・等圧線のそれぞれの測定点に対応した $G(P/P_0(T), T) - H^\circ(298.15)$ の値は、以下の式を用いて計算した。等温線の場合は、

$$\begin{aligned} G(P/P_0(298.15), 298.15) - H^\circ(298.15) &= G(273.15 + 25) - H^\circ(298.15) \\ &+ R \times (273.15 + 25) \times \ln(P/P_0(273.15 + 25)) \end{aligned} \quad (74)$$

等圧線の場合は、

$$G(15/P_0(T), T) - H^\circ(298.15) = G(T) - H^\circ(298.15) + RT \ln(15/P_0(T)) \quad (75)$$

この尺度を用いて等温線と等圧線をプロットした図を Figure 43 に示す。等温線と等圧線の形状は非常によく似ているが、その間にはずれが生じている。等温線で生じるヒステリシスは、等圧線で生じるヒステリシスよりも小さいことがわかる。また、飽和吸着量を示す部分の $G - H^\circ(298.15)$ の値は等圧線の

ほうが高くなる。さらに注目すべき点では、等温線測定経路と等圧線測定経路が等しくなる点 ($T = 25$ °C, $P = 15$ Torr) でのずれである。

等圧線の測定経路および等温線の測定経路を、Figure 44 に示す。これよりそれぞれの経路が同じ温度・圧力で重なる点が生じる。Figure 43 には、この重なる点 ($T = 25$ °C, $P = 15$ Torr) における $G - H^\circ(298.15)$ を示した。この $G - H^\circ(298.15)$ の値の部分では、等温線のほうが等圧線よりも高い細孔充填率を示している。この点では、両者の化学ポテンシャルが等しくなると考えられるため、吸着側及び脱着側の測定点は重なると考えられる。しかしながら、この比較で両者の間でずれが生じたことは、ヒステリシスの要因が圧力だけでなく温度の履歴にも関係していることを示している。この理由としては、平衡論的な要因だけでなく速度論的な要因を考慮して検討する必要があるが、現段階では詳細な検討ができておらず、今後の研究課題の一つである。

Table 6: パラメータ - 1.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
-203.6060	1523.290	-3196.413	2474.455

Table 7: パラメータ - 2 と出典元.

<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	Reference
3.855326	-256.5478	-488.7163	-285.8304	Chase, 1998

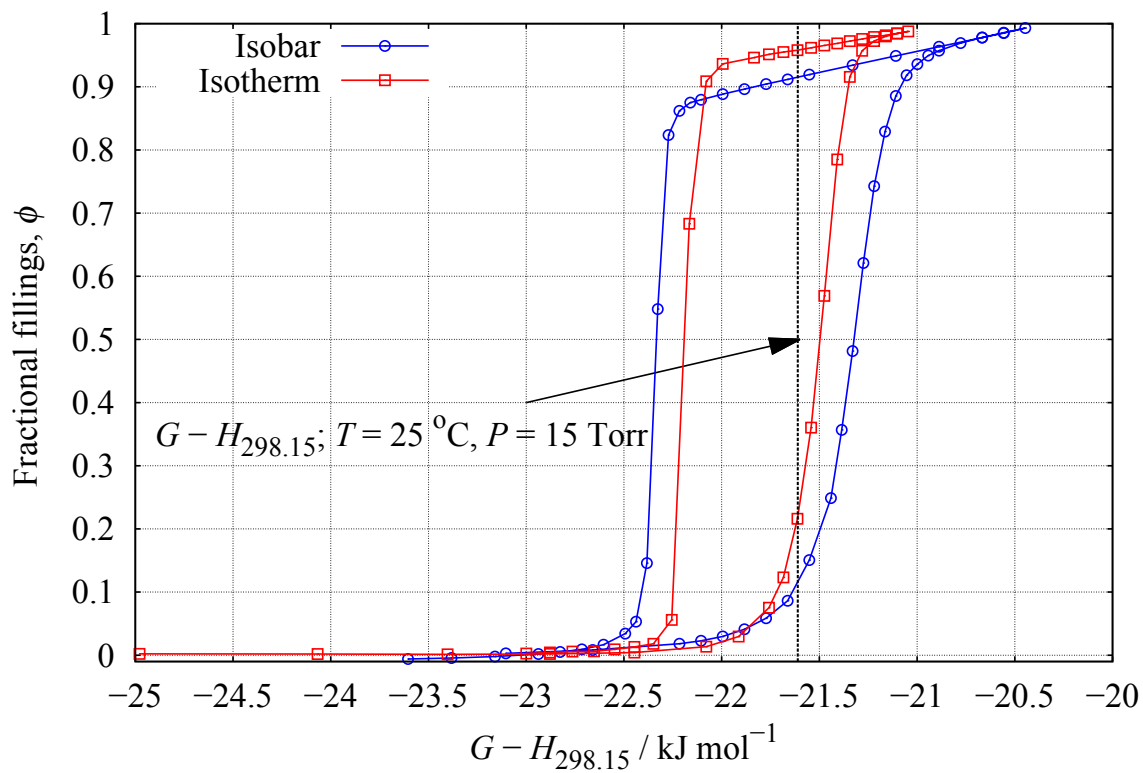


Figure 43: 細孔充填率と化学ポテンシャル.

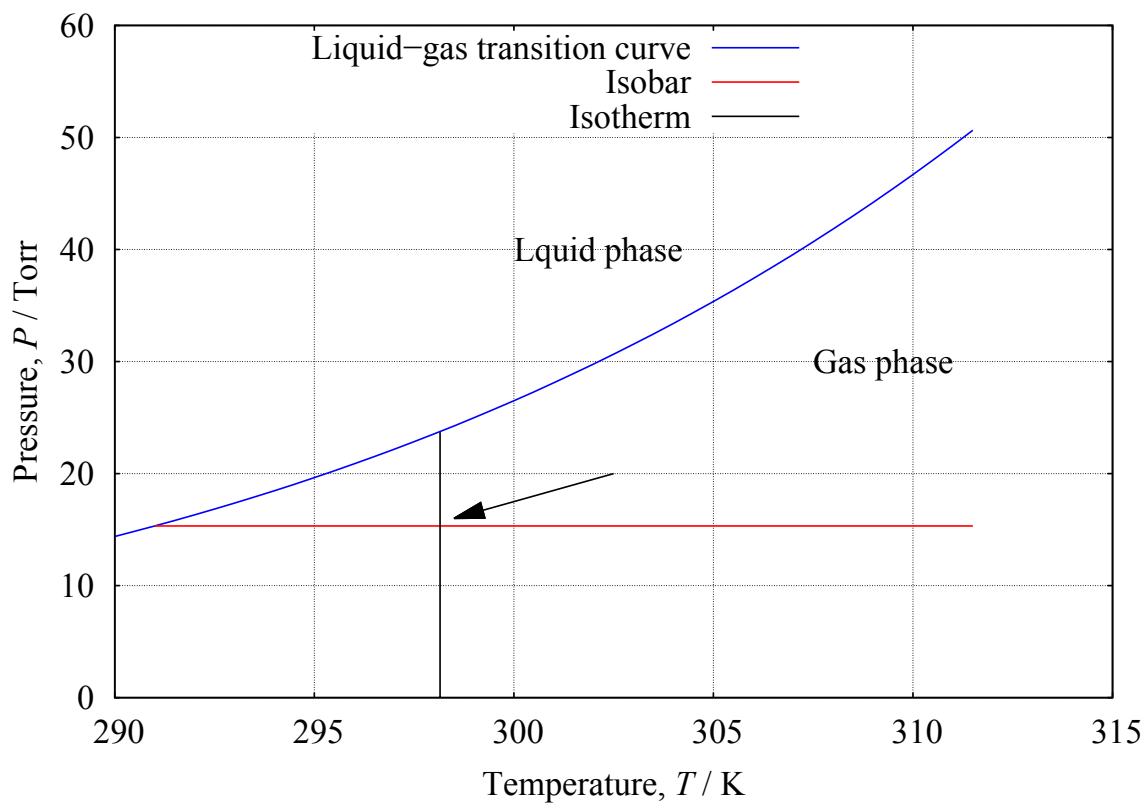


Figure 44: 等温線と等圧線の測定経路.

3.3.5 等温過程での吸着速度定数の決定

活性炭素繊維への水の吸着速度の決定を行う前に、吸着過程のモデルを検討する必要がある。本研究では、活性炭素繊維への水吸着過程を速度論的に検討するために LDF, DE, SE モデルの適用を検討した。まず初めに、LDF モデルにより適用の結果を Figure 45 に示す。ここで LDF モデルは以下の様に変形することで時間に対して直線的な関係を示す。

$$\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_e}\right) = -kt \quad (76)$$

つまり $\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_e}\right)$ を時間に対してプロットした時の傾きが速度定数に対応する。Figure 45 には、A20-水系の圧力 20.86 Torr・温度 25 °Cにおける LDF モデルの直線プロットの結果を示す。このフィッティングの結果より、実験値の $\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_e}\right)$ を時間に対してプロットした関数は時間に対して直線的な関係を示さないことが判明した。ほかの A7、A10 におけるフィッティングの結果は、割愛するがほとんどすべての測定点で LDF モデルが成り立たないことを確認した。これより単一の律速段階でかつ速度定数の分布を持たない LDF モデルでは、活性炭素繊維への水の吸着速度を決定するためには不十分である。

次に DE モデルと SE モデルの比較を行った。それぞれのモデルのフィッティング結果を Figure 46 - 51 に示す。フィッティングの結果は、どちらも非常によく実験値を再現していることを、それぞれのフィッティング結果から確認した。これは DE モデルと SE モデルは関数の形状の類似によるものであり、関数の形状からどちらが速度論モデルとして妥当であるかを判断することが難しいという問題に直面した。そのため、細孔内へのガス拡散や吸着過程並びに速度定数の変化や残差といった観点から、どちらがより適切なモデルであるかを決定する必要がある。まずは残差に関して、A10 に関して各測定圧力における残差二乗和 (RSS, J) を Figure 52 に示す。この結果からは、DE モデルと SE モデルの RSS にほとんど差異がない事が判明した。そのため、A10 の DE モデルによって決定した圧力変化に対する速度定数の推移を Figure 53 に示す。この結果では、速度定数 k_1 がどの測定点においても速度定数 k_2 よりも一桁大きくなっており、また速度定数の圧力に対する変化が速度定数 k_1 、速度定数 k_2 ともに同じような傾向を示していることがわかった。これは、速度定数 k_1 に対応する律速過程と速度定数 k_2 に対応する律速過

程が一連である可能性を示唆している。またこれに関して、活性炭繊維の細孔径が均一ではない分布を持つことを考慮すれば、速度定数の分布を考慮した SE モデルのほうが二つの律速過程のみを再現する DE モデルよりも妥当であると考えられる。このような SE モデルと DE モデルの差異は、A10 - 水系だけでなく A7, A20 系においても同様の傾向を確認しており、A7, A20 系に対しても SE モデルを適用することが妥当であると考えられる。さらに、フィッティング変数の数といった観点からも SE モデルのほうが数学的により適切であると考えられるため、本研究では活性炭素繊維-水吸着系の速度定数の解析に SE モデルを採用する事とした。

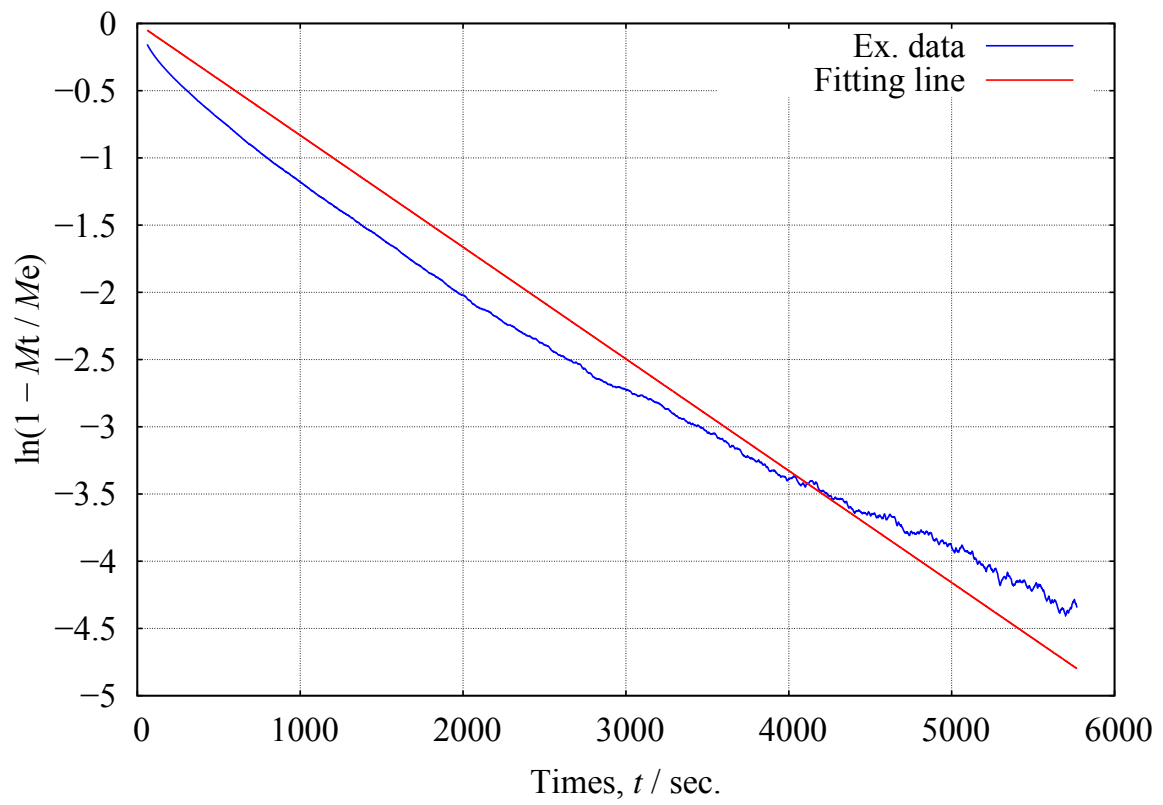


Figure 45. サンプル温度 25 °Cでの等温線における吸着側 20.86 Torr での LDF model によるフィッティングの結果.

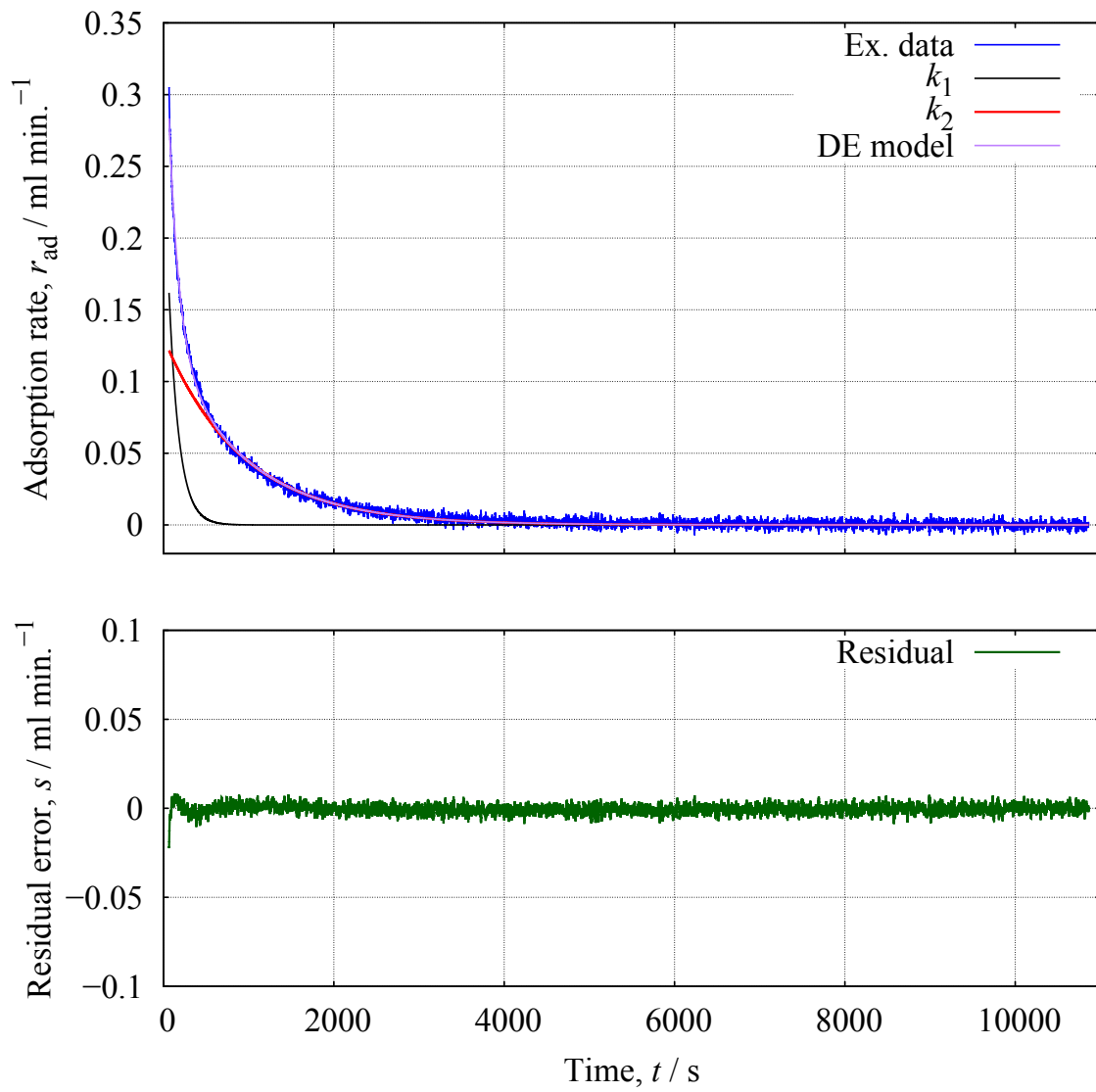


Figure 46. 圧力 10.01 Torr の A7-水吸着系における吸着速度プロファイルへの DE モデルフィッティングの結果.

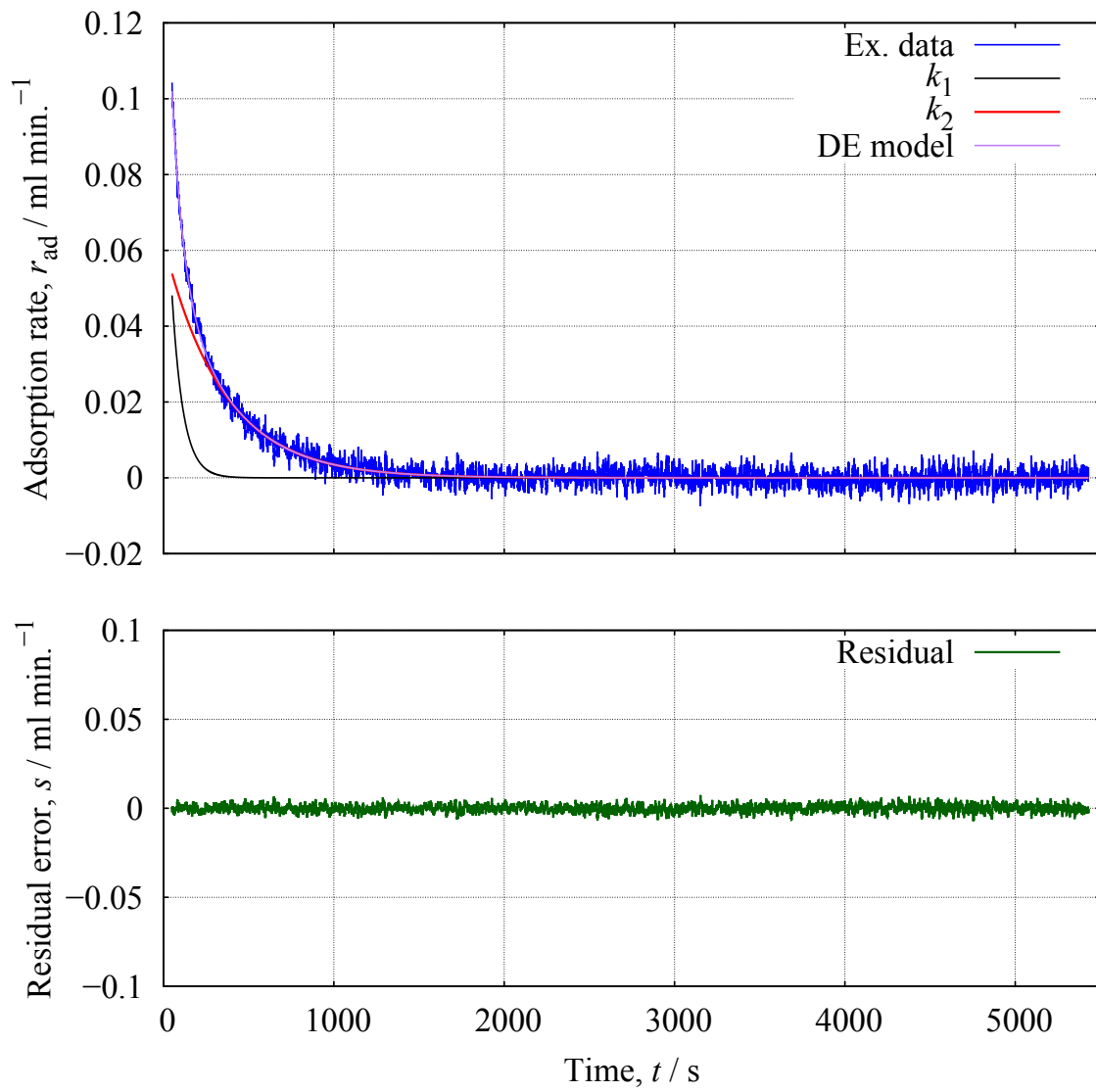


Figure 47. 圧力 10.03 Torr の A10-水吸着系における吸着速度プロファイルへの DE モデルフィッティングの結果.

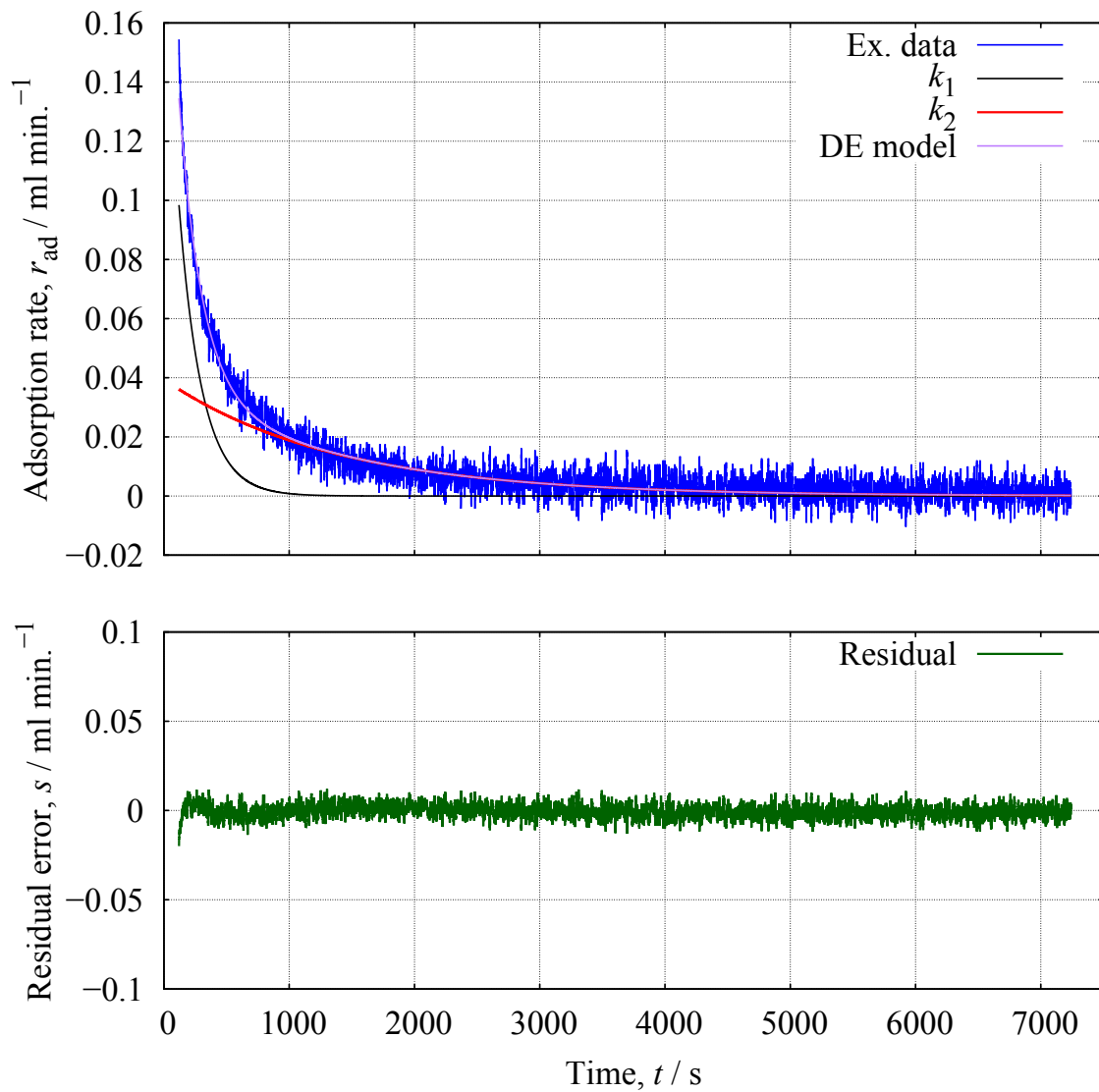


Figure 48. 圧力 15.86 Torr の A20-水吸着系における吸着速度プロファイルへの DE モデルフィッティングの結果.

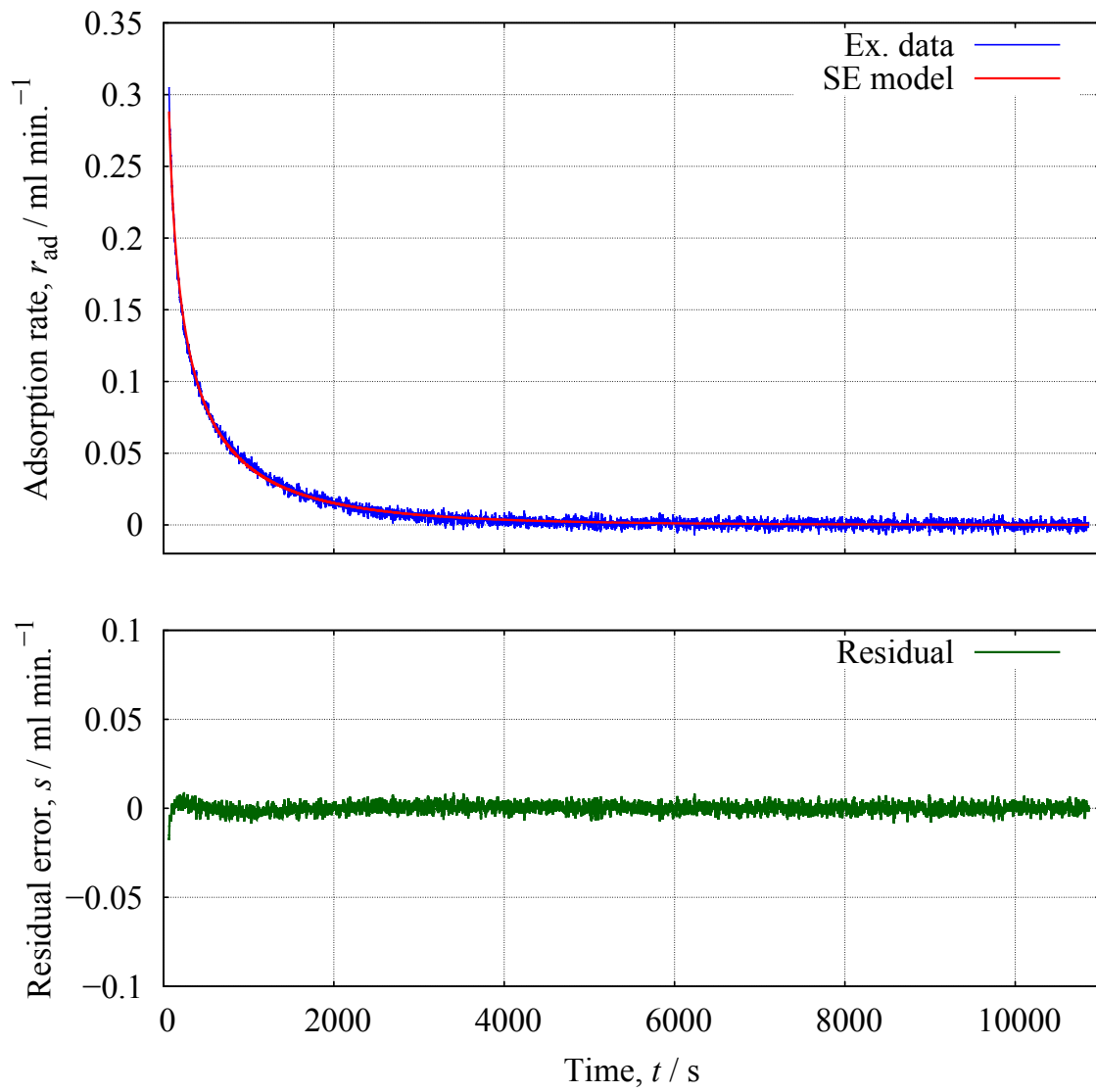


Figure 49. 圧力 10.01 Torr の A7-水吸着系における吸着速度プロファイルへの SE モデルフィッティングの結果.

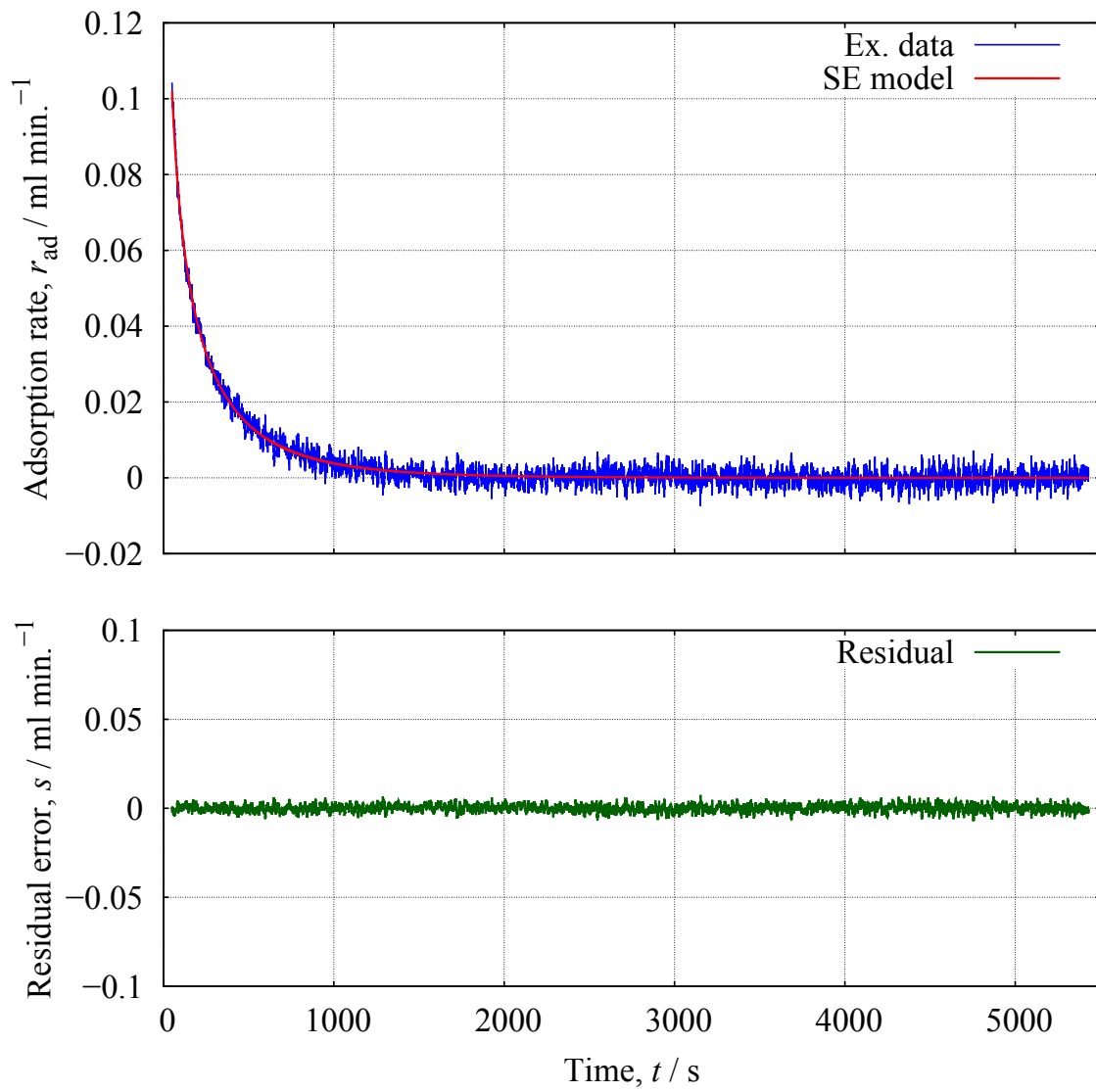


Figure 50. 圧力 10.03 Torr の A10-水吸着系における吸着速度プロファイルへの SE モデルフィッティングの結果.

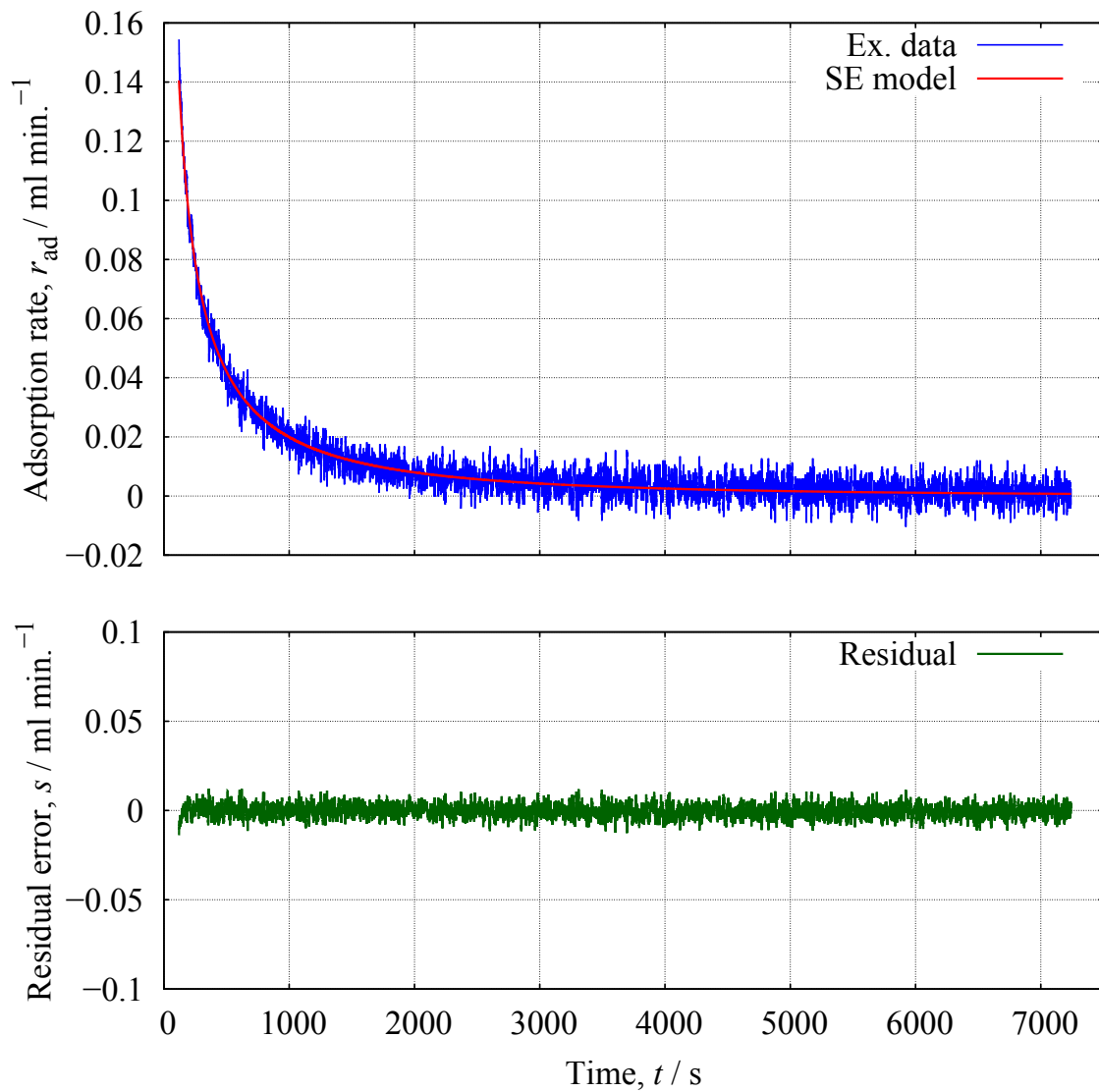


Figure 51. 圧力 15.86 Torr の A20-水吸着系における吸着速度プロファイルへの SE モデルフィッティングの結果.

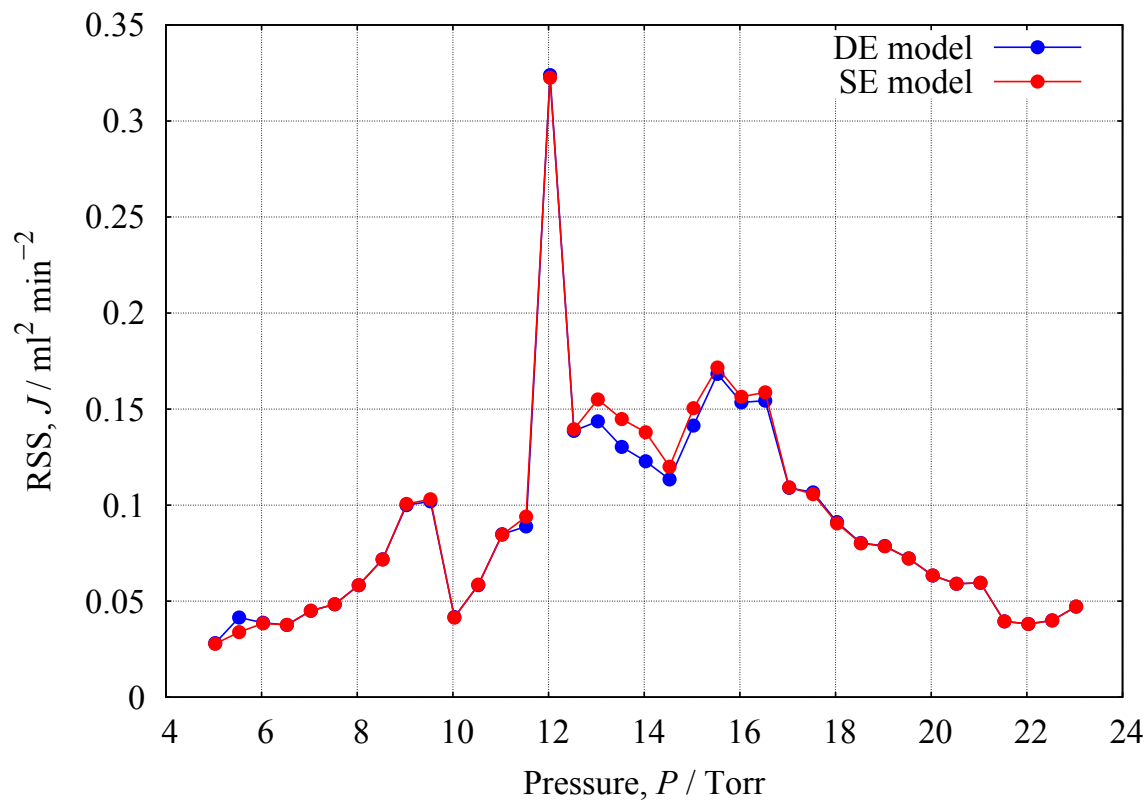


Figure 52: A10-水吸着系における残差の結果.

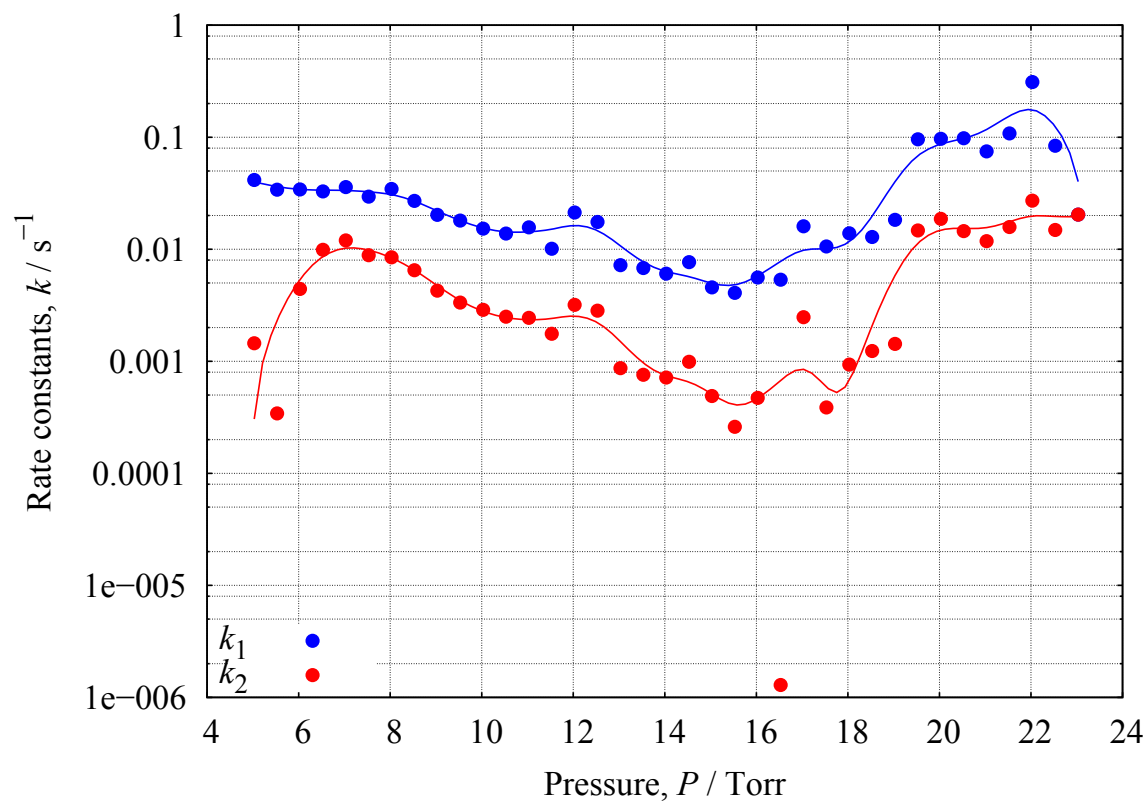


Figure 53: A-10-水吸着系における DE モデルによって算出された速度定数の結果.

3.3.6 等温過程でのフィッティング結果：吸着過程

Figure 54, 55 には、活性炭素繊維 A7 -水系の吸着等温線と SE モデルによって決定した速度定数並びに Exponential factor β の圧力に対する変化を示す。まず低圧部 ($P < 10$ Torr) での表面官能基へ水吸着が起こる部分では、圧力の増加に伴い速度定数が 10^{-2} s^{-1} のオーダーから 10^{-3} s^{-1} へオーダーで速度定数が減少した。次に水の会合構造形成が生じると考えられる中圧部 ($10 \text{ Torr} \leq P < 15 \text{ Torr}$) においては、速度定数はさらに減少し $10 \text{ Torr} \leq P \leq 13 \text{ Torr}$ の範囲で最小値 (10^{-3} s^{-1} のオーダー) を迎え、その後増加した。また細孔が水で充填しきったと考えられる高圧部 ($15 \text{ Torr} \leq P$) においては、速度定数の変化はほとんど起こらずに低圧部の初期の速度定数の値 (10^{-2} s^{-1} のオーダー) に収束するような変化を確認した。

また Exponential factor β に関しては、低圧部の部分で緩やかに増加し約 0.7 付近の値を示した。中圧部では、 β の値が減少し約 0.62 付近で一度極小値をとった。その後の高圧部では、圧力増加に伴い β の値が直線的に増加する傾向を示した。

Figure 56, 57 には、活性炭素繊維 A10 -水系の吸着等温線と速度定数並びに Exponential factor β の圧力に対する変化を示す。まず低圧部 ($P < 10$ Torr) での表面官能基へ水吸着が起こる部分では、圧力の増加に伴い速度定数が 10^{-2} s^{-1} のオーダーから 10^{-3} s^{-1} のオーダーへと速度定数が減少した。次に水の会合構造形成が生じると考えられる中圧部 ($10 \text{ Torr} \leq P < 16 \text{ Torr}$) においては、速度定数はさらに減少し約 15 Torr 付近で最小値 (10^{-4} s^{-1} のオーダー) を迎え、その後増加した。また細孔が水で充填しきったと考えられる高圧部 ($16 \text{ Torr} \leq P$) においては、速度定数の変化はほとんど起こらずに低圧部の初期の速度定数の値 (10^{-2} s^{-1} のオーダー) に収束するような変化が確認できる。

また Exponential factor β に関しては、低圧部の部分で圧力増加に伴い 0.5 から約 0.7 付近まで増加した。中圧部では β の値は約 0.5 まで減少し、A7 とは異なる傾向を示した。その後の高圧部では、A7 同様に圧力増加に伴い β の値が直線的に増加する傾向を示した。

Figure 58, 59 には、活性炭素繊維 A20 -水系の吸着等温線と速度定数並びに Exponential factor β の圧力に対する変化を示す。まず低圧部 ($P < 16$ Torr) での表面官能基へ水吸着が起こる部分では、圧力の増加に伴い速度定数が 10^{-2} s^{-1} のオーダーから 10^{-3} s^{-1} のオーダーへと速度定数が減少した。次に水の会

合構造形成が生じると考えられる中圧部 ($16 \text{ Torr} \leq P < 21 \text{ Torr}$) においては、速度定数はさらに減少し約 18 Torr 付近で最小値 (10^{-5} s^{-1} のオーダー) を迎え、その後増加した。また細孔が水で充填しきつたと考えられる高圧部 ($21 \text{ Torr} \leq P$) においては、速度定数の変化はほとんど起こらずに低圧部の初期の速度定数の値 (10^{-2} s^{-1} のオーダー) に収束するような変化が確認できる。

また Exponential factor β に関しては、低圧部の部分で 0.8 から 0.5 まで減少した。中圧部では、 β の値が減少し約 0.75 付近まで増加し極大値を示した。その後の高圧部では、圧力増加に伴い β の値が一旦減少したのちに増加した。

これらの結果より速度定数に関しては、それぞれの活性炭素繊維における速度定数の値は異なるものの変化の傾向は同じであることが判明した。また変化の傾向としてどのサンプルにおいても、吸着初期の表面官能基への水吸着が生じる部分では、圧力増加に伴い速度定数が減少し、その後水の会合体が形成する部分で、速度定数はさらに小さな値をとり極小値を迎えた後に増加し、そして細孔の充填がほとんど終了した部分では、吸着初期の速度定数のオーダーに収束する。

次に β に関しては、吸着初期では 0.5-0.7 付近まで値が増加し、会合体を形成する部分で 0.7 付近の値を示す。その後の傾向は、サンプルによって若干異なるが、細孔充填の割合が高い部分では直線的に増加する傾向を示す。

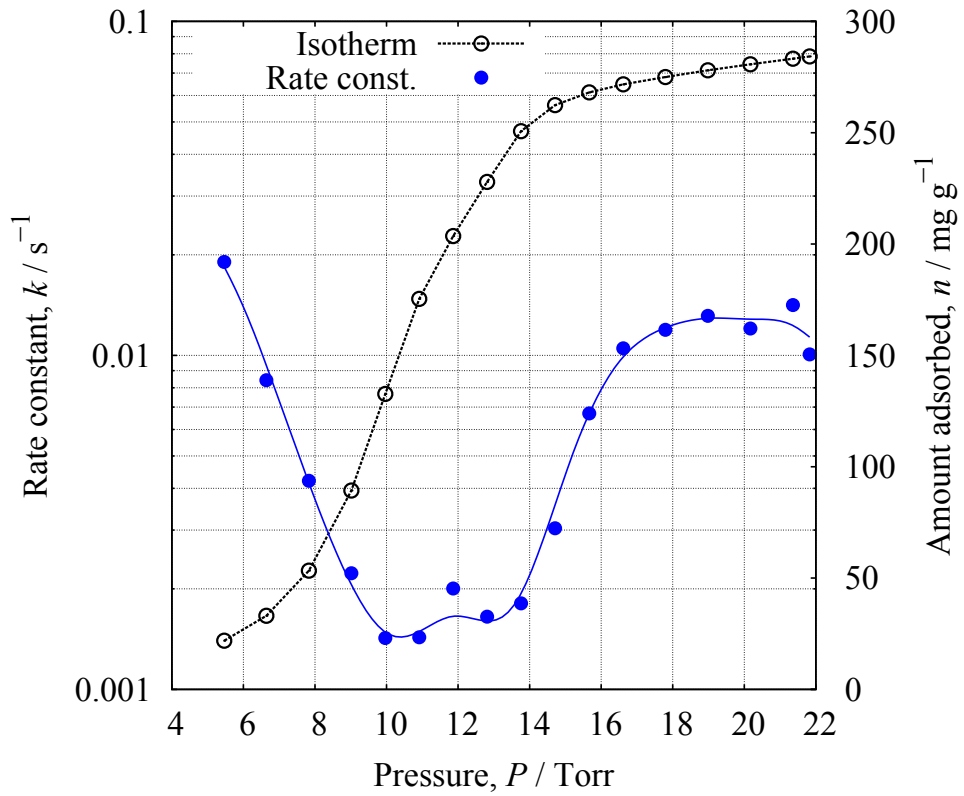


Figure 54: サンプル温度 25 °Cにおける A7-水吸着系の吸着過程での速度定数と吸着量.

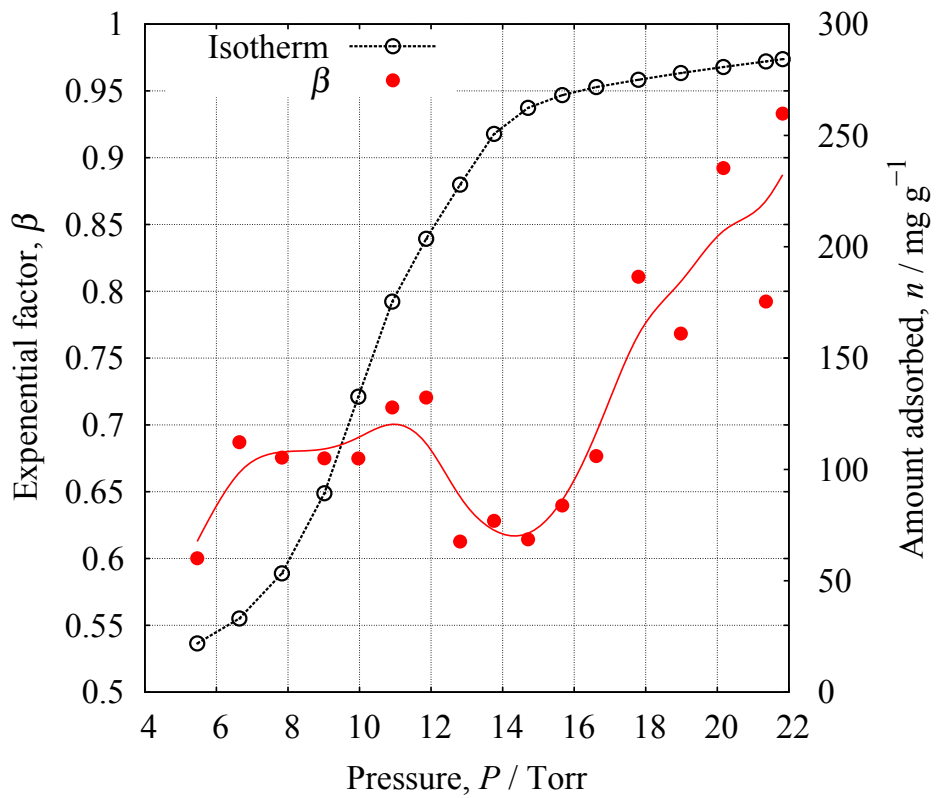


Figure 55: サンプル温度 25 °Cにおける A7-水吸着系の吸着過程での Exponential factor β と吸着量.

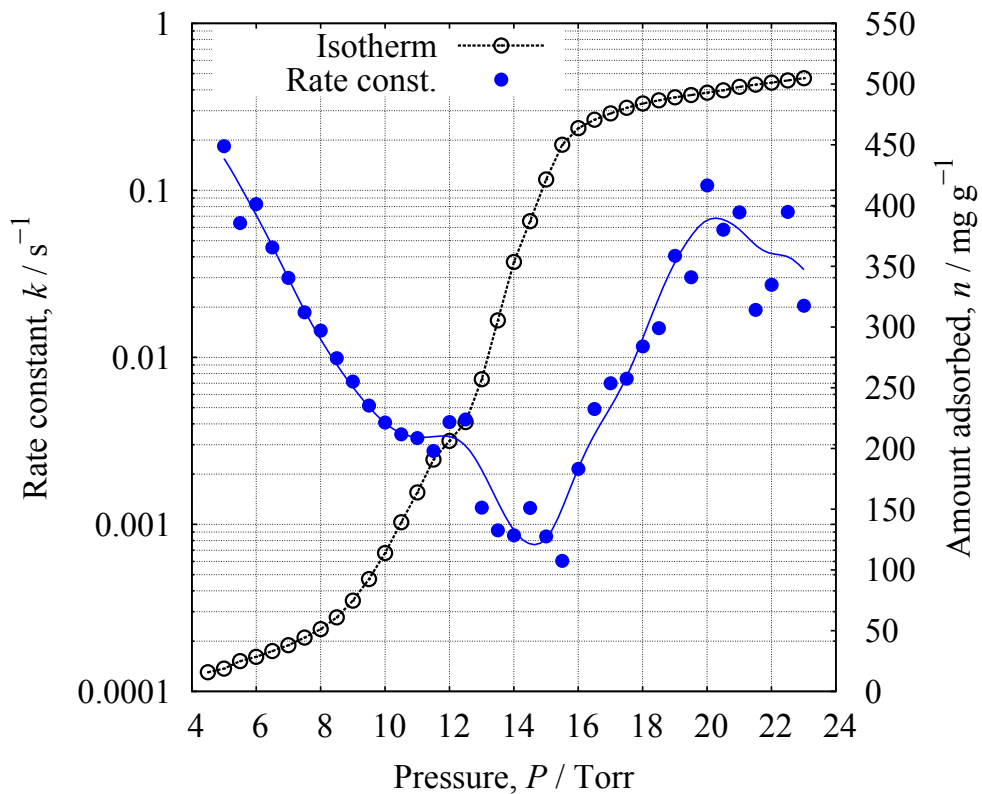


Figure 56: サンプル温度 25 °Cにおける A10-水吸着系の吸着過程での速度定数と吸着量.

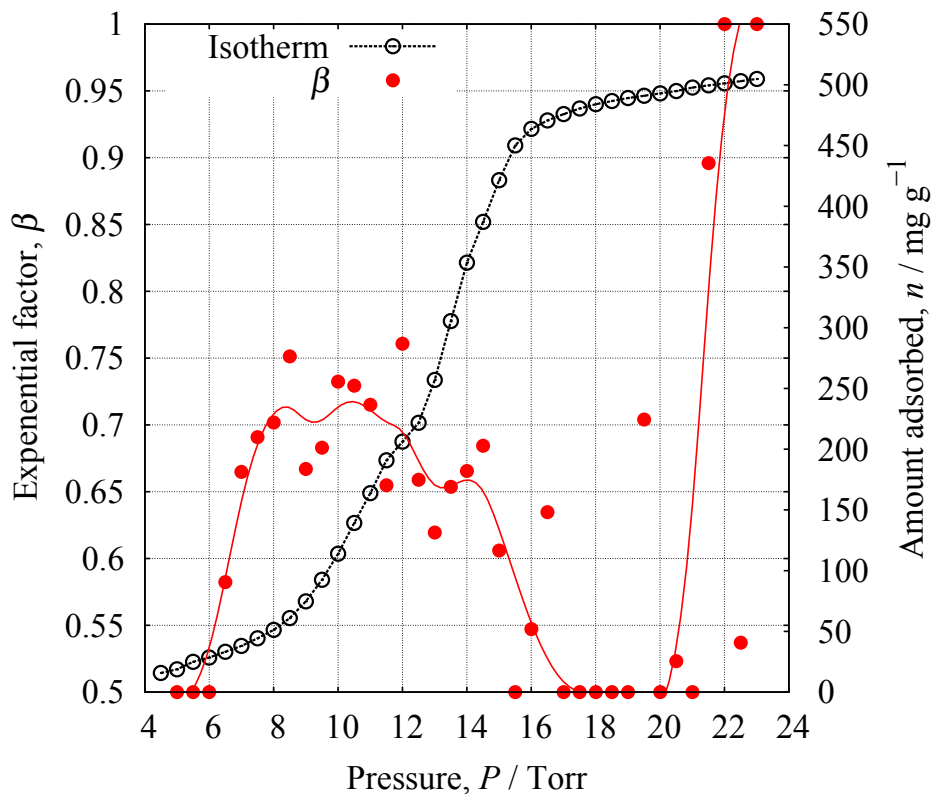


Figure 57: サンプル温度 25 °Cにおける A10-水吸着系の吸着過程での Exponential factor β と吸着量.

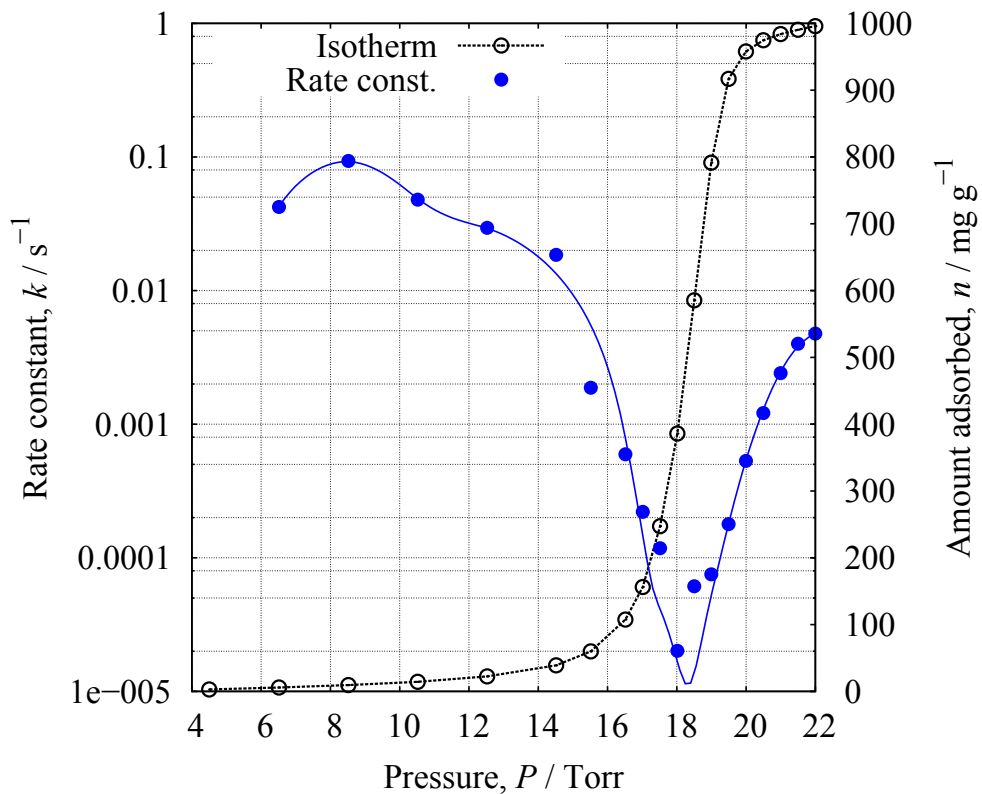


Figure 58: サンプル温度 25 °Cにおける A20-水吸着系の吸着過程での速度定数と吸着量.

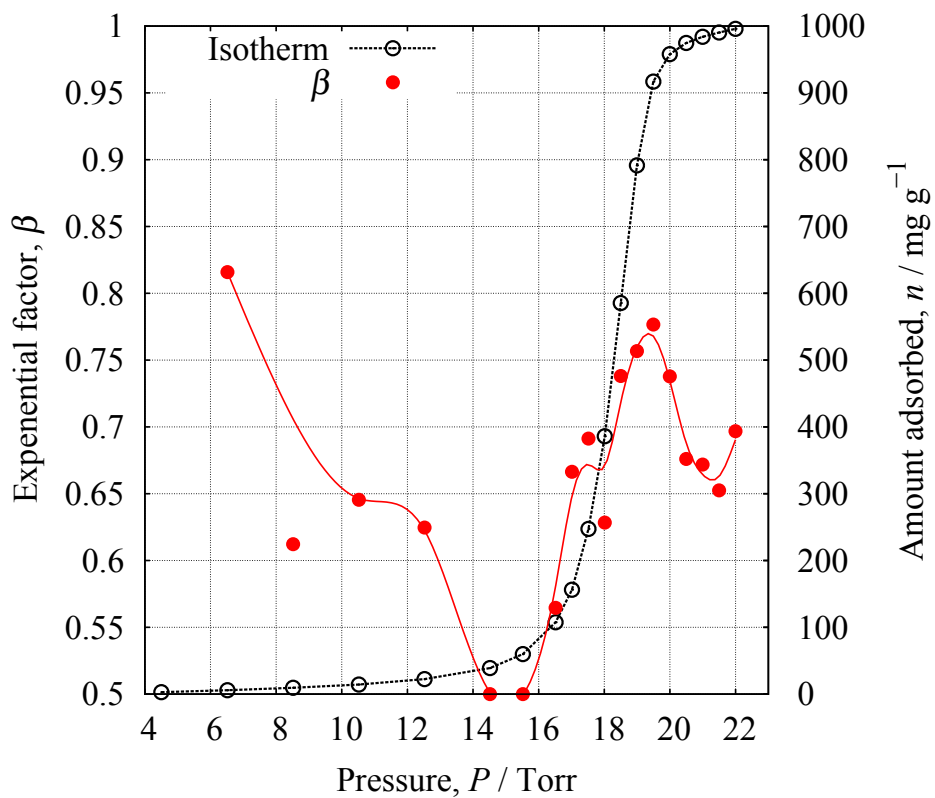


Figure 59: サンプル温度 25 °Cにおける A20-水吸着系の吸着過程での Exponential factor β と吸着量.

3.3.7 速度定数と Exponential factor の細孔径依存性

Figure 60, 61 に活性炭素-水吸着系の速度定数並びに Exponential factor と細孔充填率との関係を示す。細孔充填率の尺度で比較すると充填率で吸着状態を詳細に検討することができる。まず細孔充填率 0-0.1 の範囲では、A7, A10, A20 において水は主に活性炭素繊維内に存在する表面官能基との比較的強い相互作用によって吸着する。また圧力の増加に伴い、既に表面官能基に吸着した水を核として水素結合を生じ、表面官能基付近で水の会合体形成が起こる [51]。次に細孔充填率 0.1-0.9 の範囲では、細孔充填率 0-0.1 の範囲で生じた小さな水の会合体が自身の成長や会合体どうしの合体によって、大きな水の吸着分子集団を形成しミクロ孔を充填していくと考えられる。そして細孔充填率 0.9 以上の領域では、細孔内への水の充填がほぼ終わりに近づき、充填した後に外表面に対して水分子が吸着すると考えられる。

これらの水の吸着相形成プロセスと実験的に決定した速度定数を比較すると、まず細孔充填率 0-0.1 においては A7, A10, A20 のすべてのサンプルにおいて速度定数が $10^{-1} \text{ s}^{-1} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のオーダーとなった。また圧力の増加に伴い速度定数が低下する。ここでこの領域の律速過程について、Thomas らの表面官能基濃度を変えた活性炭への水吸着の速度論的な検討では、表面官能基間での水分子のホッピング (サイト間を分子が移動するような場合に、表面から相互作用などによって生じたエネルギー障壁を飛び越えるようにして分子が表面上を移動する現象) が律速過程であるということが示されている [48]。また速度定数が吸着量増加に伴い低下することに関しては、表面官能基に吸着した水を核として水分子が吸着することが速度定数の低下と関係していると示唆している。本研究の細孔充填率変化に対する速度定数の変化は、Thomas らが示唆した内容と類似する傾向を示した。また表面官能基に吸着した水を核として水会合体が形成した場合、会合体内の水一分子あたりの水素結合数は大きな会合体のほうが高い値を示す。これは、より大きな会合体内のほうが、水分子の水素結合の自由度が増す為である。つまり会合体の成長は、会合体内の水分子を強く束縛し、表面官能基を核とした水会合体間の水分子のホッピングに要する活性化エネルギーを増加させことから、吸着量の増加に伴い速度定数が低下すると考えられる。これらを考慮すれば、細孔充填率 0-0.1 の範囲での速度定数の変化は主に表面官能基との吸着に関係していることがわかる。

次に細孔充填率 0.1-0.9 の範囲では、A7, A10, A20 のすべてのサンプルの速度定数が細孔充填率の増加に伴い減少し最小値付近で横ばいになっている。また A7, A10 の速度定数は 10^{-3} - 10^{-4} のオーダーであるが、A20 においては 10^{-4} s^{-1} - 10^{-5} s^{-1} のオーダーと一桁以上速度定数が小さいことが判明した。この一桁の速度定数の差異は非常に大きく、表面官能基もしくはそれを核とした水分子会合体間での分子ホッピングとは異なる速度過程へと律速過程がシフトした事を示唆している。また A7, A10, A20 の細孔径の特徴と速度定数を照らし合わせると、速度定数と細孔径に関係があることがわかる。まず A7, A10 は細孔の容量は異なるものの PSD の曲線が非常によく類似しており、わずかに A10 内では大きなマイクロ孔が存在する。しかしそれぞれが示した速度定数には、わずかな差異しか確認することができなかった。その一方で、ほかの二つのサンプルに比べ 2 nm 付近まで細孔径分布を示す A20 では、一桁以上小さな速度定数が確認された。この一桁という速度定数の差異は、細孔充填率 0-0.1 の範囲と細孔充填率 0.1-0.9 の範囲の速度定数の差異に相当し、A7, A10 と A20 とでは異なる速度過程がそれぞれの律速過程に関係していると考えられる。

最後に細孔充填率 0.9-1 の範囲では、A7, A10, A20 のすべてのサンプルの速度定数が細孔充填率の増加に伴い、細孔充填率 0-0.1 の範囲で示される速度定数と同じオーダーまで増加した。この範囲では、細孔の約 8 割が水で充填されている状態であるが、いまだに水が細孔内に入る余地がある。また細孔内で形成した水分子どうしが結合し、より大きな会合構造を形成していると考えられる。さらに細孔充填率 0.1-0.9 の範囲ほどではないが、A7, A10 と A20 の速度定数に差異が生じ、速度定数が細孔径に依存しているため、水の会合体形成と何らかの関係があると考えられる。

次に Exponential factor β に関して、吸着速度論のモデルにおいて LDF モデル ($\beta = 1$) は、細孔の入り口に律速過程となりえるエネルギー障壁が存在する場合によく実験値を表すモデル式であるとされている。また SE モデルの $\beta = 0.5$ の場合には、細孔に沿って Fickian diffusion 拡散が生じる際によく実験値を再現するモデルであるとされている [48]。このように β の値は、細孔内でどのような拡散現象が生じているのかを決める上で非常に重要である。またこのモデルは本来、誘電緩和を再現するために導出された理論式であるため、双極子の緩和などが生じる吸着系に対する適用が期待される。

Figure 61 に示した細孔充填率に対する β の変化では、まず細孔充填率 0-0.1 の範囲で β の値が細孔充填率の増加に伴い、0.5 から 0.7 付近まで増加した。この β の変化は、Thomas らの測定結果と一致しており β の変化の傾向からも律速過程が表面官能基や分子のホッピングによるものであるということが明らかである。次に細孔充填率 0.15-0.85 の範囲において、すべての活性炭素繊維において $\beta = 0.7 \pm 0.07$ であり、緩和の傾向は若干のばらつきはあるもののどのサンプルでも同じである。これに関して Thomas らは、 $\beta = 1$ では緩和時間の分布を持たない緩和過程を示し、 $\beta = 0.5$ では三次元的な緩和時間の分布を持つ緩和過程を示すと記述している。これより推測するとこの範囲の緩和過程は、おおよそ二次元的な緩和時間の分布を持つ緩和過程であることがわかる。最後に細孔充填率 0.85-1 の範囲において、 β の値はいったん減少した後に $\beta = 1$ に向けて増加した。

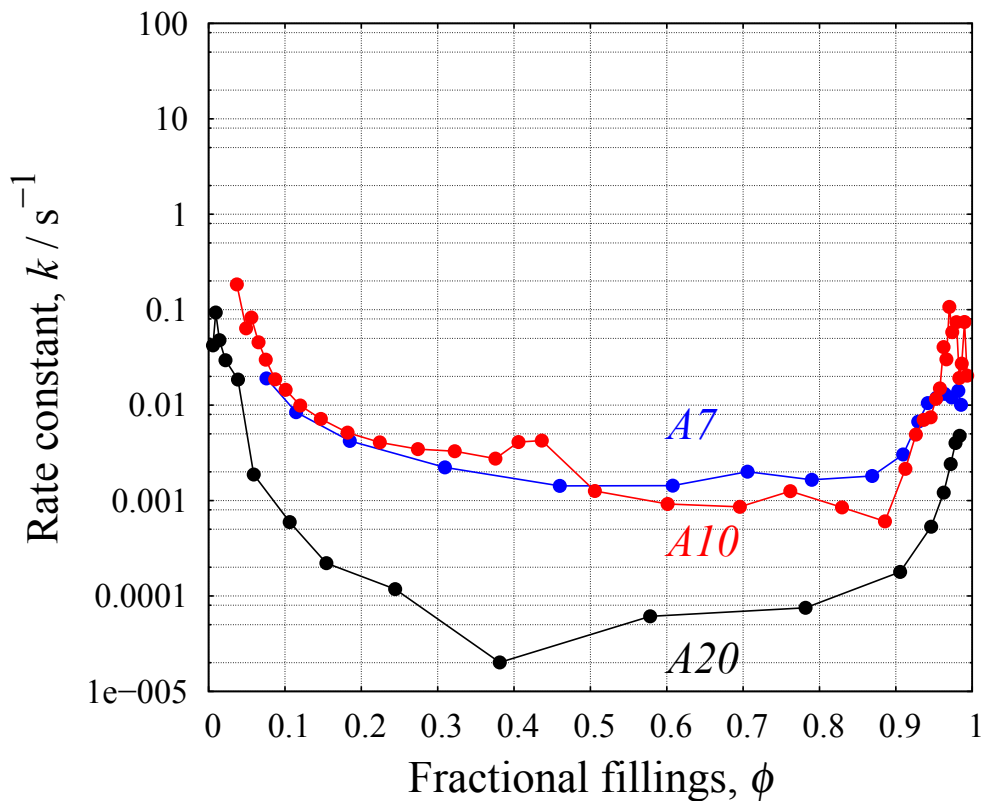


Figure 60: 活性炭素繊維 A7, A10, A20-水系の速度定数の比較.

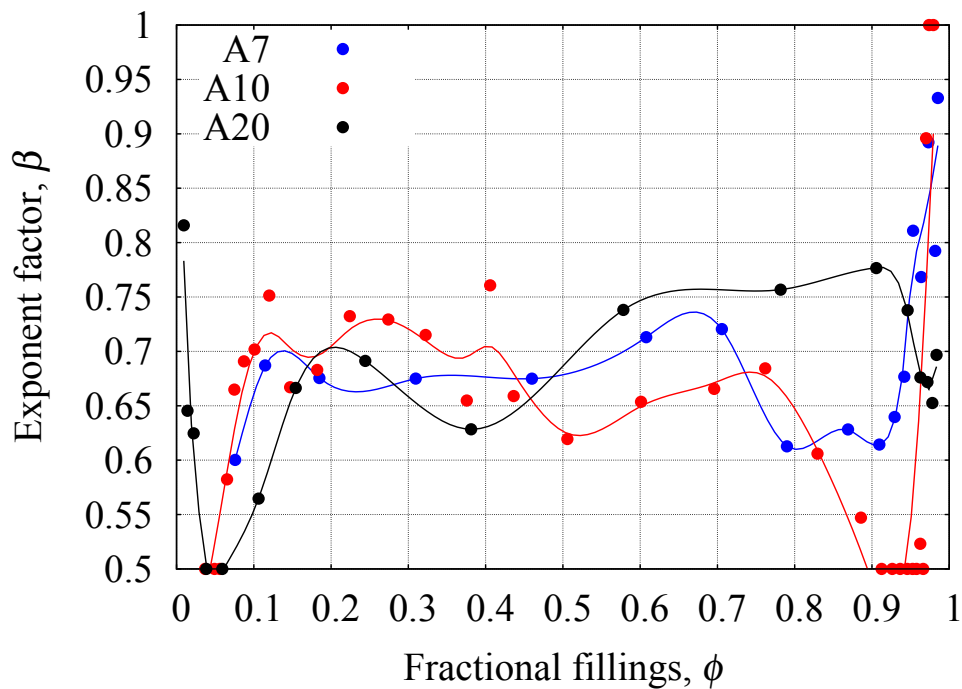


Figure 61: 活性炭素繊維-水系の Exponential factor の比較.

3.3.8 等温過程でのフィッティング結果；脱着過程

Figure 62, 63 には、活性炭素繊維 A20 - 水系の脱着等温線と速度定数並びに Exponential factor β の圧力に対する変化を示す。

まず速度定数に関して、細孔充填以外の外表面に関係した水の脱着が生じる高圧部 ($15 \text{ Torr} < P$) では、圧力の減少とともにわずかに速度定数が低下することが確認された。またその時の速度定数のオーダーは、 10^{-2} s^{-1} である。次に、細孔内で形成した水の会合体が圧力減少に伴い一気に脱着する中圧部 ($13 \text{ Torr} < P \leq 15 \text{ Torr}$) では、圧力の減少に伴い速度定数が急激に低下し最小値をとった後に、また急激に増加した。その後の表面官能基へ吸着した水分子が脱着する低圧部 ($13 \text{ Torr} \geq P$) では、圧力の減少に伴い速度定数が増加した。

また Exponential factor β に関しては、高圧部では圧力減少に伴う値の変動は確認されず約 0.6 付近の値を示した。また中圧部では β の値は急激に増加し、最大値である約 0.85 となった後に急激に減少した。その後の低圧部では、すべての値が 0.5 と一定の値を示した。

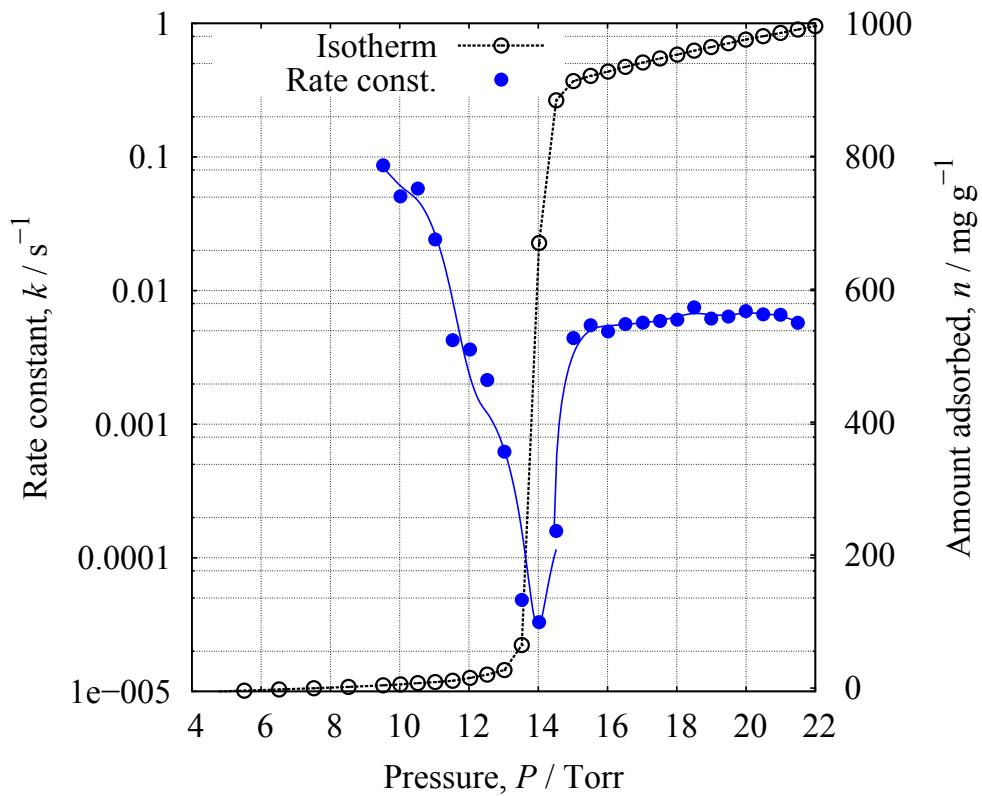


Figure 62: サンプル温度 25 °Cにおける A20-水吸着系脱着過程での速度定数と吸着量.

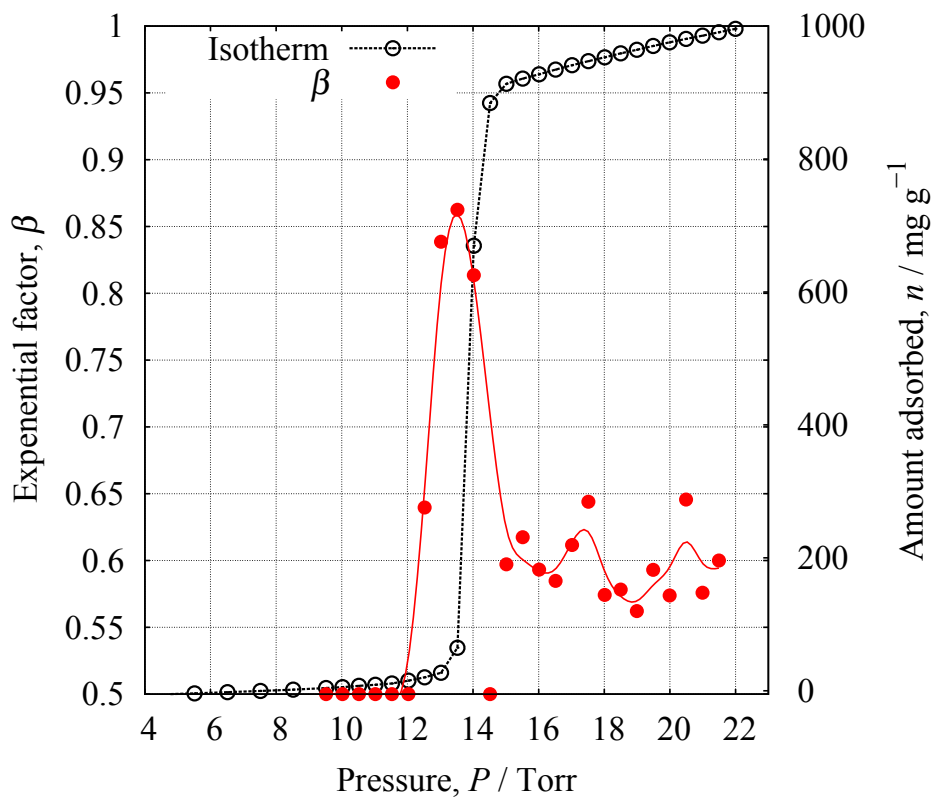


Figure 63: サンプル温度 25 °Cにおける A20-水吸着系脱着過程での Exponent factor β と吸着量.

3.3.9 等温過程でのフィッティング結果；吸脱着の比較

Figure 64, 65 にはそれぞれ、吸脱着の速度定数の比較と Exponential factor β の比較を示す。まず速度定数に関して、表面官能基への吸着や水の会合体形成・成長が生じる範囲において速度定数は、脱着過程のほうが低くなることが判明した。しかしながら、外表面への吸着が生じると考えられる細孔充填率 0.9 以降の部分では脱着過程のほうが高い速度定数を示す。細孔充填率 0.9 以下の部分では吸着過程同様に水の会合体からの脱離や表面官能基へ吸着した水の脱着が律速段階である可能性が高い。平衡論的な水の吸着現象の考え方をを用いると、吸着過程では水分子が表面吸着の後に会合体を形成し、それがさらに結合して細孔を充填すると考えるのが妥当である。ここで吸着過程では、会合体形成やその成長が細孔充填が完了するまで継続し、水分子会合構造は十分に大きな集団を形成できない。この大きな分子集団の形成こそが、脱着過程の低い速度定数と関連している。水の会合体は会合体のサイズが大きくなるにつれ、一分子あたりの平均水素結合数が増加する。また水の会合体と疎水的な活性炭との表面で、十分な水素結合を形成できていない水分子の割合も同時に減少する。つまり、大きな水の分子集団は小さな分子集団よりもより安定な分子間構造と脱着過程では、吸着過程よりも大きな水会合構造を形成し、エネルギー的により安定な水素結合ネットワークを形成していると考えることが妥当である。それ故、脱着過程では水は細孔内に強く束縛されており脱着速度が吸着側よりも小さくなると考えられる。

またこれは、Exponential factor β の傾向からもうかがえる。まず表面官能基へ吸着し水分子が脱着すると考えられる細孔充填率 0-0.1 の範囲において、脱着過程の極めて細孔充填率が低い部分では $\beta = 0.5$ となり、吸着過程と同様に表面官能基間のホッピングに相当する速度過程を確認することが可能である。しかしながら、細孔充填率が 0.1 付近では β の値が約 0.85 付近と LDF モデルに近い速度過程を示した。さらに細孔充填率が 0.9 までの細孔充填率の範囲においては、 β の値は吸着過程よりも高く LDF モデルに近い速度過程を示している。この結果は、吸着過程と脱着過程で異なる速度過程が律速過程となっている事を示している。脱着の速度過程は、 $\beta = 1$ となる LDF モデルに近い速度過程を示し、細孔の入り口に拡散のエネルギー障壁があり、その拡散が律速過程となるような傾向である。これに関しては、速度定数の考察でも示したが、脱着過程での水の吸着相は吸着過程よりもエネルギー的に安定であることと、

吸着よりも急進に水分子が細孔内から抜けることが関係していると考えられる。脱着過程での大きな水素結合ネットワーク持つ水分子吸着相の活性炭マイクロ孔からの脱離は、吸着過程のように会合体の成長や結合といった段階的な吸着相形成過程とは異なり、急激にその吸着分子が細孔内から脱離するため、吸着相から気体相への二状態の遷移を考えるだけで説明できる。これは単純に吸着相と気体相とのエネルギー差が障壁となるため、細孔径分布などによる緩和時間の分布にあまり影響されず LDF モデルに近い緩和過程で脱着が生じたと考えられる。

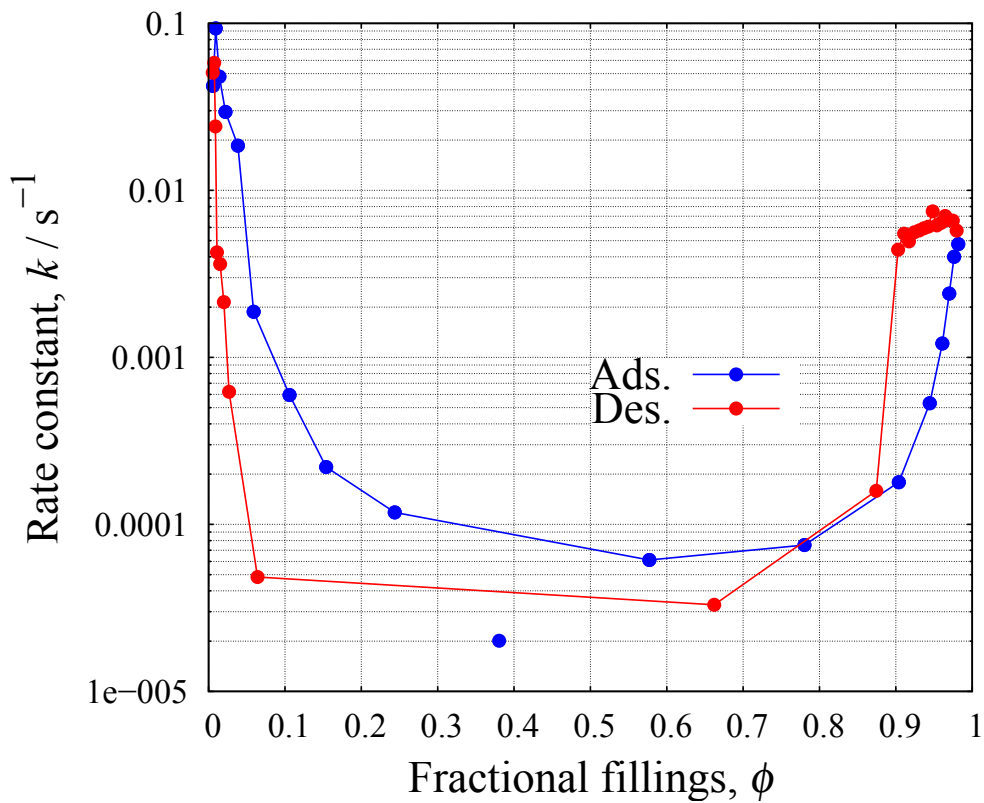


Figure 64: 活性炭素繊維-水系の吸脱着過程の速度定数.

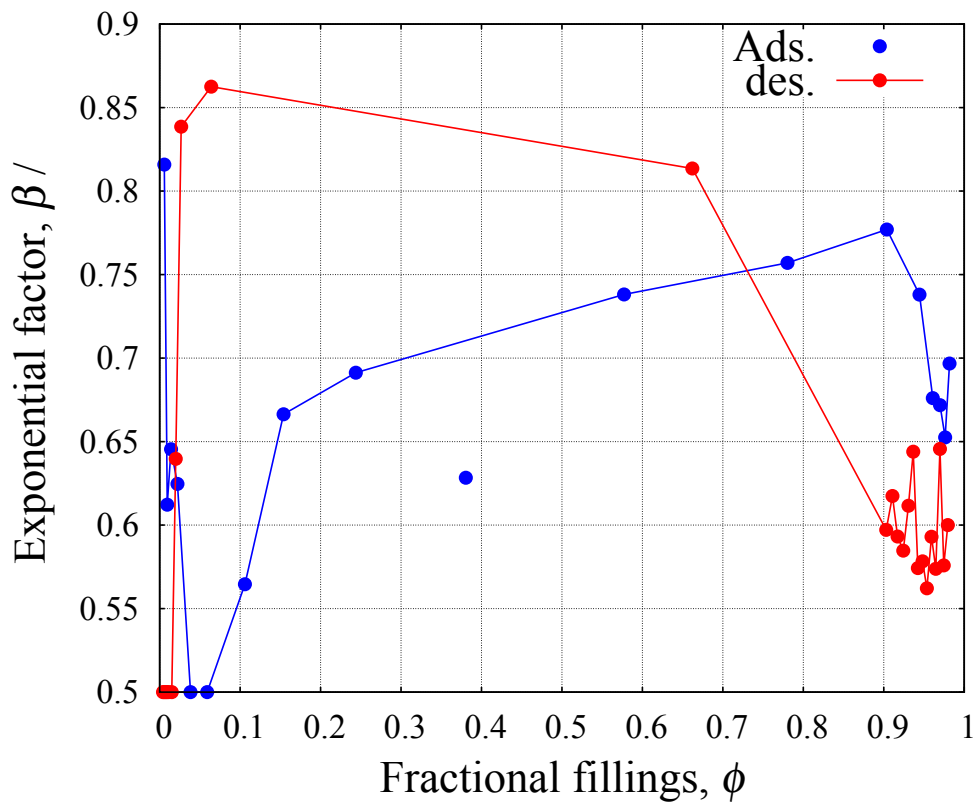


Figure 65: 活性炭素繊維-水系の吸脱着過程の Exponential factor.

3.3.10 会合体形成と律速過程の関係性

活性炭への水吸着における律速段階を検討するうえで、これまでに報告されているモデルとの比較を行う必要がある。最近では、活性炭に対する水吸着のモデルとして D. D. Do が考案した Do. and Do. model [30] が非常に幅広く支持されており、吸脱着速度を用いた速度論的なモデルとして非常に洗練されている事と水の会合構造形成をモデルに含むことから、本研究ではこのモデルとの比較を行う。

まず Do. and Do. model において、水分子は表面官能基に対して吸着が起こる。そのため水分子を W とし表面官能基を S とすると、以下のような平衡が生じている。



また圧力増加に伴いこの表面官能基に対する水分子の吸着数が増し、表面官能基と複数の水分子による複合体を形成する。



この複合体がある程度の大きさになると、複合体から数個の分子で形成される水の会合体が解離しマイクロ孔内に引き込まれる。



この時 α は会合構造を形成する水分子の数である。さらに引き込まれた水分子会合体は、マイクロ孔内で各々融合しより大きな会合体を形成する。融合する水の会合体の数を β とすれば、



となる。Do. and Do. model では以上のようにマイクロ孔に対する水吸着プロセスが示されているが、他にも律速段階となりうる過程がいくつか考えられる。他に律速段階になりうる過程としては、外表面、メソ孔表面やマイクロ孔表面での拡散が考えられる。また蒸気としての水の細孔内拡散もその一つである。

蒸気つまり気体の細孔内の拡散は、拡散方程式によって定式化されており、その拡散係数 D は分子拡散による分子拡散係数 D_M と Knudsen 拡散係数 D_K によって以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \quad (81)$$

ここで Knudsen 拡散は、細孔径が吸着分子の平均自由行程 l に比べて約 10 分の 1 以下の場合に生じ、分子拡散は細孔径が吸着分子の平均自由行程 l に比べて約 10 倍以上の場合に生じる。またその間の領域では、Knudsen 拡散と分子拡散の中間的な拡散が生じる。ここで今回測定した水蒸気の圧力範囲について以下の式で水分子の平均自由行程を計算した。

$$l = \frac{RT}{\sqrt{2}N_A\sigma P} \quad (82)$$

ここで N_A はアボガドロ定数、 σ は分子の衝突断面積で今回は $\sigma = 0.234 \text{ nm}^2$ を使用した。計算の結果、測定の圧力範囲では分子の平均自由行程は $4.24 \times 10^3 \text{ nm} \leq l \leq 2.07 \times 10^5 \text{ nm}$ である。これより、今回使用した活性炭素繊維の細孔径 ($0.57 \text{ nm} \leq \bar{w} \leq 1.03 \text{ nm}$) においては、Knudsen 拡散が細孔内での分子輸送に対して支配的であると考えられる。しかしながら分子が細孔内へ拡散する場合、気体相から細孔内へと分子が拡散し吸着現象が生じることを考慮すれば、吸着初期の段階で既に、表面官能基間もしくはそれを核とした水分子会合体間での分子ホッピングが律速過程として妥当であることが本研究の結果から示されているため、気体状態での分子の拡散がすべての範囲で律速段階になりえることは考えにくい。これより、活性炭素繊維-水系の速度過程としては吸着相の形成や脱離が律速段階であると考えることが妥当である。

ここで本研究で検討した速度定数の細孔径依存性を考慮すると、細孔内で形成する水の会合体の成長や結合がヒステリシス部分で示された非常に遅い吸着速度過程と密接にかかわっていることが示唆される。また比較的小さなマイクロ孔を持つ A7, A10 と大きなマイクロ孔を持つ A20 では異なる律速過程を示す可能性がある。これに関して、平衡論的な小角 X 線解析測定を利用した飯山らの検討によると、比較的小さな A7 や A10 の様な活性炭素繊維の細孔内では、圧力の増加に伴い小さな水分子の会合体が形成しその数が増える様な吸着挙動を示し、A20 の様な比較的大きなマイクロ孔を持つ活性炭素繊維の細孔内では圧力の増加に伴い、まず小さな会合体が形成しそれが徐々に大きく成長する吸着挙動を示す事がわ

かっている。この結果と我々の結果を照らし合わせると、非常に良い合致を示す。そのため A7, A10 においてはマイクロ孔を水分子が充填する際の律速過程は、小さな水の会合体形成と関係している。また A20 においては、その会合体の成長過程が律速過程と関係していると考えられる。

これに関して、小さな会合体形成は主に表面官能基に対して水が吸着し、そこに付加的に水分子が吸着する結果生じる。ここで D_0 の吸着モデルのように、形成した会合体の一部が細孔内へ引き込まれると仮定すると、活性炭のスリット状細孔内を会合体を形成したまま分子が拡散する過程を考える必要がある。ここで、会合体の数が増えるように吸着するという飯山らの結果を考慮すると、A7, A10 のような賦活度の低いサンプルはスリット状細孔の長距離秩序性が A20 ほどではなく、広い範囲を拡散してより大きな会合体を形成することが難しいと考えられる。また S. K. Bhatias は実際の細孔モデルは、短い距離ではスリット状と仮定できるが、実際には歪みなどにより複雑な細孔ネットワークを示すと言及している [45]。これらを総合的に考慮すると、A7, A10 のサンプルでは、細孔内で水会合体自身が細孔内を拡散するが、細孔ネットワークの複雑さなどから、広い範囲での拡散は起こらずゆえに会合体どうしの結合も起こりにくいと考えられる。しかしながら、A20 のような賦活度の高いサンプルでは、細孔ネットワークは A7, A10 に比べてより広い範囲で形成されており、会合体の拡散により会合体の衝突が生じ、より大きな会合体へと成長することが予測される。これらを考慮すると、A20 ではより大きな会合体の拡散やその衝突プロセスが律速過程と成り、平衡状態へと至るまでに時間を要するのではないかと考えられる。このような水会合体の拡散は、分子動力学法を用いた Bhatias らの検討によって確認されているが [45]、我々の結果と詳細に関連づけて議論することは難しく、現段階では詳細に律速段階を絞り込むことは難しい。

4 圧力 feedback 法を用いたメソポーラスシリカ内での極性・非極性分子の速度論的な吸着挙動の解明 (Kinetic Analysis of Polar and Nonpolar Molecular Adsorption on Ordered Mesoporous Silica by Pressure Feedback method)

4.1 緒言

多孔性固体へのガス吸着現象は、様々な用途に利用されているが、これらの基礎研究は等温過程の吸着現象や吸着熱測定等の吸着平衡を議論したものが多く、しかしながら、ガス吸着の更なる応用を考えるうえで、速度論的な視点による研究が望まれている。たとえばガス貯蔵へ吸着技術を応用する場合には、多孔性固体内へ多くのガスを貯蔵できることも重要であるが、吸着や脱着を迅速に行えるものでなければ実用的な応用は難しい。この様に平衡論的研究だけでは、実際の目的を十分に満足する事は難しく、速度論的な研究が必要である。

多孔性固体の合成技術の進歩は目覚しく、近年では細孔構造や細孔の機能性を自由にデザインし合成する事が可能である集積型金属錯体 (metal organic frameworks; MOFs, porous coordination polymer; PCPs)[55] やメソポーラス有機シリカ (periodic mesoporous organo silica; PMO)[56] といった多孔性固体の合成技術が確立されてきている。特にメソポーラスシリカは、メソ孔を有する合成多孔性固体であり、触媒 [57]-[59]、光増感体 [58]-[62] や新たな機能性を持たせた多孔性材料 [63][64] への応用といった様々な分野から注目を集めているだけでなく、高い生体親和性 [65] や高い規則性を持つ細孔といった観点から生体内での物理現象の基礎モデルとしても期待されている。しかしながら、これらの応用に対する研究では平衡論的な研究が多く速度論的な解釈が不十分である。また応用した際に、目的吸着物質と水との競争吸着が生じるため、水吸着の速度論的な解明が必要である。さらに速度論的な研究が発展すれば、それをメソポーラスシリカ等の多孔性固体の合成や機能化などの技術にフィードバックする事ができると考えられる。そのため、本研究ではメソポーラスシリカへのガス吸着の速度過程の解明に取り組んだ。

吸着現象の速度論的な研究は、今までに容量法や重量法といった閉鎖系による測定や、キャリアガスを

使用し重量天秤で吸着量を決定するフロー法による測定によって行われてきた。しかしながら、前者では閉鎖系であるため吸着に伴い圧力変化が生じ正確な速度定数の決定ができないといった問題点や、後者では重量天秤を使用するためエックス線回折測定や分光法等と組み合わせる事ができず、マクロ物性である吸着量の時間変化とマイクロな分子間情報を同時に測定する事が難しいといった実験的な難点が存在した。本研究では、これらを解決するために圧力フィードバック測定法を用いた吸着速度の直接測定法を考案した。この方法では、従来まで使用していた重量天秤を使用せず、二つの異なる流量計から吸着量や吸着速度を実測できるため、金属やガラスなど目的に応じたサンプルセルを作る事ができ、エックス線回折測定や分光法と組み合わせた *in-situ* 測定が可能となる。またこの装置は、本研究で着目しているメソポーラスシリカへの吸着の速度過程を広い温度範囲で、かつ正確な単成分の吸着ガスの等圧制御により正確な測定が可能である。

本研究では、この圧力 feedback 法を用いて現在多くの分野から注目を浴びているメソポーラスシリカに対する速度論的な研究を行った。実験に用いたメソポーラスシリカは、シリンダー状の規則性細孔を持つ SBA-15 であり、それに対する極性分子である水分子と無極性分子である窒素分子の吸着過程を等温線測定・吸着速度測定・吸着速度定数の決定によって検討した。

4.2 実験

4.2.1 規則性メソポーラスシリカ SBA-15

規則性メソポーラスシリカは、細孔がマイクロ孔で形成されるゼオライトやマイクロ・メソ・マクロ孔と幅広い分布を持つ活性炭とは異なり、ほとんどがメソ孔で形成された多孔性固体である。メソポーラスシリカは、界面活性剤やブロック共重合体が形成するミセルを鋳型として形成される多孔性固体である。骨格構造は、シロキサン結合によって形成されるアモルファス酸化ケイ素であるが、メソ孔が規則的に配列している。そのメソ孔の表面は、主に酸化ケイ素やシラノール基 (Si-O-H) で形成されている。このシラノール基は、極性を示すため極性分子に対してしばしば強い物理的相互作用を示し、強い吸着サイトとなる。しかしながら、メソ孔表面でのシラノール基の濃度が低いため、メソポーラスシリカは比較的疎水性である。

実験に使用した SBA-15 は、ブロック共重合体 Pluronic®-123 のミセルを鋳型とし、ゾルゲル反応を用いて合成される。形成されるメソ孔は二次元ヘキサゴナルに配列し、直線的なシリンダー状細孔を持つ。本研究では、5-15 nm のメソ孔を合成条件によって制御することが可能である SBA-15 の合成に着手した。合成手順は、参考文献 [66] に示されている手順に準じた。またこの合成によって得られたサンプルを Lot. 008 とする。さらに細孔の長さの影響を検討するために、細孔長さを制御した SBA-15 の合成に着手した。合成手順は、参考文献 [67]-[69] に示されている手順に準じた。この合成方法では、合成に使用する塩酸の濃度を変えて SBA-15 の合成を行っている。合成に用いた溶液の塩酸濃度は、その濃度が薄い場合ブロック共重合体が形成するミセルの長さ方向の成長を促し、濃い場合には長さ軸に対して垂直方向の液晶層形成方向の成長を促進する。そのため、塩酸濃度によって細孔形状(長さ)を制御することが可能である。また合成した SBA-15 を単分散とするため、ミセルとシリカ源の自己集合体形成過程において攪拌時間の調整を行っている。この手法によって合成された SBA-15 を 10M-NS と 20M-NS とした。サンプル名の 10 と 20 はそれぞれ、合成に使用した溶液の塩酸濃度を示し、10 であれば 1.0 M の塩酸濃度で合成を行ったことを示す。また NS は自己集合体形成過程における攪拌を行っていない (Non-Stiring) ことを示す。

さらに、水吸着による表面シラノールサイトの増加の影響を取り除くために、あらかじめ大気・室温下において水の飽和蒸気で満たした密閉容器の中に 10M-NS と 20M-NS を静置させ、水分子により細孔内の充填を行った。静置時間は 3 日と 7 日であり、その処理を行ったサンプルを 10M-NS-W3・10M-NS-W7・20M-NS-W3(W は、Water treatment を示し、3 もしくは 7 は静置した時間を示す) とした。ここで Lot. 008 のサンプルは 1.7 M で調製しているため、細孔の長さは 10M-NS < Lot. 008 < 20M-NS の順に短くなる。

4.2.2 等温線と吸着速度測定条件、並びに細孔特性の解析

すべての等温線測定と吸着速度測定における前処理温度は、393.15 K とした。また細孔のキャラクタリゼーションのために、容量法測定装置 BELSORP-MAX (日本ベル株式会社) によって等温線測定を行った。この測定における前処理条件は、圧力 $P < 1.0 \times 10^{-5}$ Pa、前処理時間 6 時間である。測定温度は液体窒素温度で測定を行った。また等温線測定によって決定した SBA-15(Lot. 008) の細孔特性を Table 8. に示す。ここで、 A_{pore} は α_s 解析によって算出した細孔表面積、 A_{ext} は α_s 解析によって算出した外表面積、 V_{as} は α_s 解析によって算出した細孔容量、 D_p は BJH 法 [70] によって算出した平均細孔径である。またすべての SBA-15 のサンプルは、Lot. 008 に極めて類似した細孔特性を示した。

水吸着測定に関しては、圧力 feedback 法を用いて測定を行った。前処理条件は、圧力 $P < 1.0 \times 10^{-3}$ Pa、前処理時間 6 時間である。測定温度は、 $298.15 \pm 0.03\text{K}$ に銅製のサンプルセルを制御し測定を行った。

窒素の吸着速度・等温線測定も同様に圧力 feedback 法を用いて測定を行った。前処理条件は、圧力 $P < 1.0 \times 10^{-5}$ Pa、前処理時間 6 時間である。測定温度は、クライオスタット冷却サンプルセルを制御し $77 \pm 0.009\text{K}$ に測定を行った。

Table 8: SBA-15(Lot. 008) の細孔特性.

$A_{\text{pore}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$A_{\text{ext}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{as}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	D_p / nm
790	119	0.965	6.88

4.2.3 吸着質

吸着実験において、吸着質の純度が重要になる。吸着質の純度が悪い場合、吸着質は混合気体となり目的成分の吸着を阻害する競争吸着が起こる可能性がある。そのため、純度が高い吸着質を実験に用いる必要がある。

4.2.3.1 超純水

水吸着等温線測定において、吸着質に超純水(ミリ Q 水、Milli-Q labo、日本ミリポア株式会社)を使用した。この超純水には、窒素や酸素などの溶存気体が存在する。これを取り除くため、超純水はガラス製の液だめに入れ真空ラインに取り付けた後、R.P. で真空引きを行いながら液体窒素で凍結させた。この動作を三回行うことで、溶存気体を十分に除去した。

4.2.3.2 窒素

窒素吸着等温線測定において、吸着質に圧縮窒素ガス (G1 grade, 99.99995 %, 太陽日酸株式会社) を使用した。

4.2.3.3 圧力 feedback 法による測定

圧力 feedback 法による吸着量の測定、並びに吸着量の測定原理は節 2.2.5.1、2.2.5.2、2.2.5.3、3.2.6 で述べた。

4.2.3.4 SEM 測定

合成した SBA-15(10M-NS, Lot. 008, 20M-NS) の粒子形状と大きさを確認するために SEM の測定を行った。測定において、チャージアップの影響を抑えるために Neoc-Pro ネオオスミウムコータプロ (メイワフォーシス株式会社) を用いて約厚さ 20 nm のオスミウムコーティングを行った。使用した SEM は、ショットキー電界放出型走査電子顕微鏡 JSM-7600F(JEOL 株式会社) であり、加速電圧 15 kV にて撮影を行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 吸着等温線

Figure 66. には温度 77 K において測定した窒素吸着等温線を示す。等温線の形状は IUPAC の IV 型を示す。吸着媒であるメソポーラスシリカ SBA-15 は、ブロック共重合体である Pluronic®-123 の棒状ミセルを鋳型として作成したシリカ骨格を持つ多孔性吸着媒である。そのため、SBA-15 の細孔は直径約 6-7 nm ほどのシリンダー状のメソ孔であることが考えられる。またメソ孔の表面は、ミセルを形成したブロック共重合体の熱運動によって凹凸が生じており、これはラフネスと呼ばれる。この様な SBA-15 の細孔形状を考慮して窒素吸着等温線を解釈すると、まず極めて圧力が低い部分 ($P/P_0 < 0.1$) に生じる鋭い吸着量の立ち上がりは、ラフネスへの吸着であると考えられる。ラフネスは単純に表面の凹凸以外にも、SBA-15 のシリンダー状メソ孔間をつなぐマイクロ孔 (*inter-connected pore*) も含んでいる。メソ孔表面の凹凸自体も表面と表面が極近距離で隣接しているため、窒素が表面から受ける引力相互作用が重なり強く束縛される。そのため、低圧部では急激な吸着量の増加を示していると考えられる。A. Gakarneau ら [71] の SBA-15 の細孔表面におけるラフネスと *inter-connected pore* に対する調製温度の影響を検討した結果を参考にすると、本研究で使用した SBA-15 では、比較的表面ラフネスの影響は大きいものの *inter-connected pore* の存在がないと考えられ、低圧部で示した急激な吸着量の増加は、表面ラフネスに対する吸着であると考えられる。

次に中圧部 ($0.1 < P/P_0 < 0.7$) の部分では、吸着量が圧力の増加に対して徐々に増加した。これは、低圧部で生じるラフネスに吸着した吸着層の上に層を作るように吸着相が形成する多分子層吸着によるものである。多分子層吸着は IUPAC の II 型の等温線でも生じる吸着様式であり、すでに吸着した窒素分子と新たに吸着する窒素分子との分子間相互作用によって生じるものと考えられる [72]。

最後に高圧部 ($0.7 < P/P_0$) の部分では、相対圧 ($P/P_0 = 0.75$) 付近で生じる急激に吸着量が増加し、その後吸着量の増加は圧力上昇に伴い緩やかになった。また脱着枝に関しては、相対圧 ($0.65 < P/P_0 < 0.75$) の部分で吸着枝と脱着枝の経路が異なるヒステリシス現象が生じた。この相対圧 ($P/P_0 = 0.75$) 付近で急激な吸着量の増加は、節 2.3.10 に記した毛管凝縮 (*capillary condensation*) によるものである。毛管凝縮

によって SBA-15 のシリンダー状メソ孔が充填された後の相対圧 ($0.75 < P/P_0$) の部分では、主に外表面に対する吸着が生じると考えられる。また脱着枝における相対圧 ($P/P_0 = 0.65$) 付近での急激な吸着量の低下は、毛管蒸発 (*capillary evaporation*) によるものである。このヒステリシス現象の原因である毛管凝縮と蒸発に関しては熱力学的に、毛管凝縮は自発的な準安定な吸着相から熱力学的に安定な相への相転移であり、毛管蒸発は細孔内での蒸気-液体の熱力学的平衡によるものであると解釈される [73]-[75]。しかしながらこの解釈に関して、吸着枝も熱力学的平衡にあるという見解もある [76]-[79]。この毛管凝縮と蒸発の熱力学的な解釈に関しては、実験やコンピュータシミュレーションなど様々な手法による研究が行われているが、依然としてその正確な解釈がなされていない [80]。

Figure 67. には温度 298 K において測定した水吸着等温線を示す。本研究では、水吸着による細孔表面のシラノール化を伴う改質 [81], [82] の影響を検討するために三回の吸着等温線測定を行った。また等温線測定ごとに前処理を行っている。測定した等温線の形状は IUPAC の V 型をした。多孔性固体へのガス吸着等温線において、V 型の等温線は弱い相互作用で吸着現象が生じることを示す。SBA-15 の細孔表面は、主にアモルファス SiO_4 によって構成されており、部分的には Si-O-H のシラノールサイトが存在する。シラノールサイトは、酸素原子と水素原子間で分極が生じ双極子を有する。この双極子は、水分子が示す双極子と相互作用し、シラノールサイトの周辺に水が吸着すると考えられる [82]。しかしながら、SBA-15 のメソ孔表面のほとんどは水と比較的弱い分散相互作用を示す SiO_4 で構成されており、298K という温度では水の運動エネルギーが大きすぎる為、相対圧 ($P/P_0 < 0.75$) の圧力範囲において吸着量が圧力増加に伴い緩やかに増加する。中圧部 ($0.65 < P/P_0 < 0.8$) の吸着枝・脱着枝における急激な吸着量の増加・減少は、窒素吸着等温線同様に毛管凝縮・蒸発によるものであると考えられる。

Figure 68. には、Figure 67. の低圧部を拡大した吸着等温線の結果を示す。本研究で行った三回の吸着等温線測定の結果からは、まず一回目の吸着枝と脱着枝とが低圧部まで一致していないことがわかる。これは、表面シラノール化に伴うものである。また一回目の測定を二回目・三回目の結果と比較すると、二回目以降の低圧部の吸着枝は一回目のそれより吸着量が増えていることがわかる。また二回目と三回目の吸着量は、ほとんど一致している。これらは、一回目と二回目の測定間においては細孔表面のシラ

ノール化が生じていることを示しているが二回目以降の測定では新たなシラノール化がほとんど生じていないことがわかる。

等温線の測定結果に関して最後に、吸着量をそれぞれの測定温度のバルクの吸着質の液体密度によって吸着容量に吸着量を換算し比較した結果を Figure 69 に示す。この比較からは、水の吸着容量が窒素に比べて少ないことがわかる。Gurvitsh 則によれば、吸着相は液体状態であるとされている [83]。しかしながら今回の比較では、水の飽和上吸着量が窒素のそれと比べ小さく、バルク液体の水と比べ疎な吸着状態であるという事を示唆している。

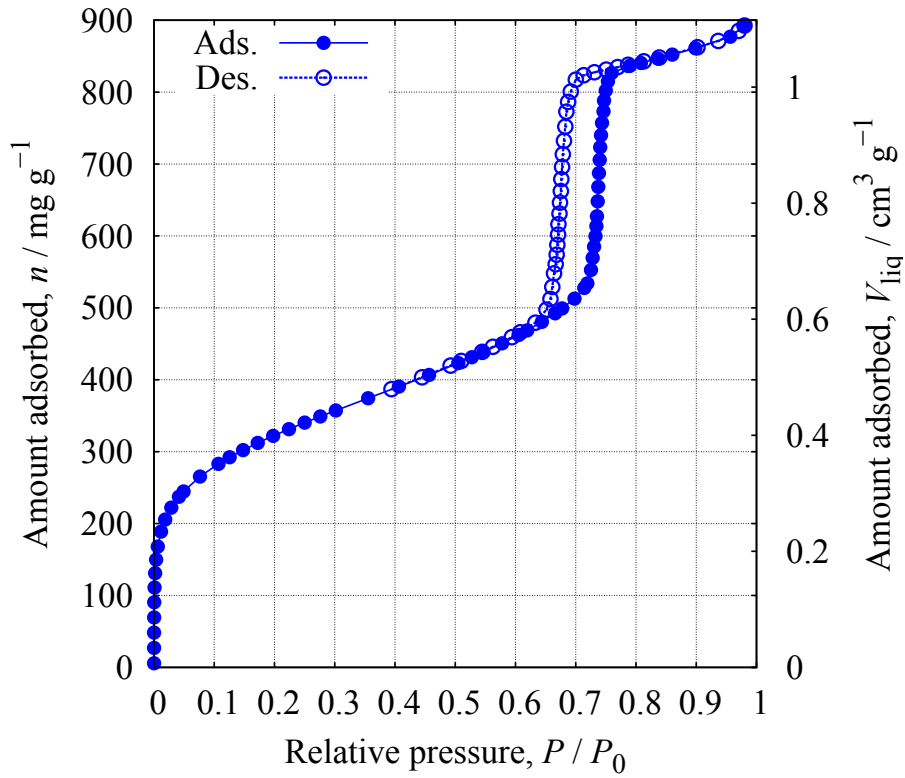


Figure 66: 測定温度 77 K における SBA-15 の窒素吸着等温線.

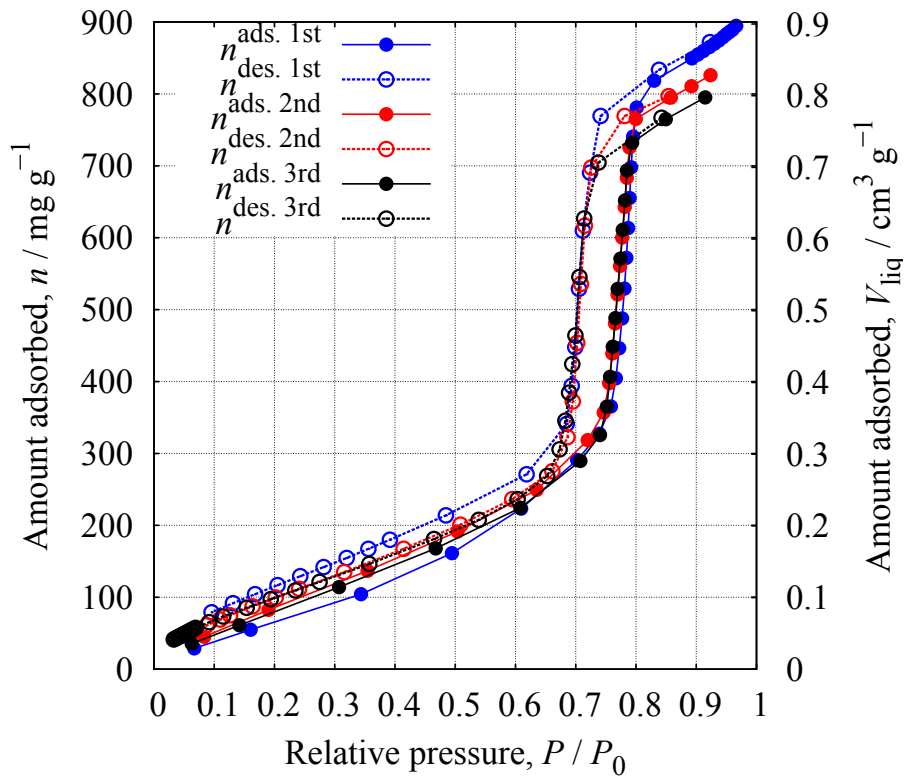


Figure 67: 測定温度 298 K における SBA-15 の水吸着等温線.

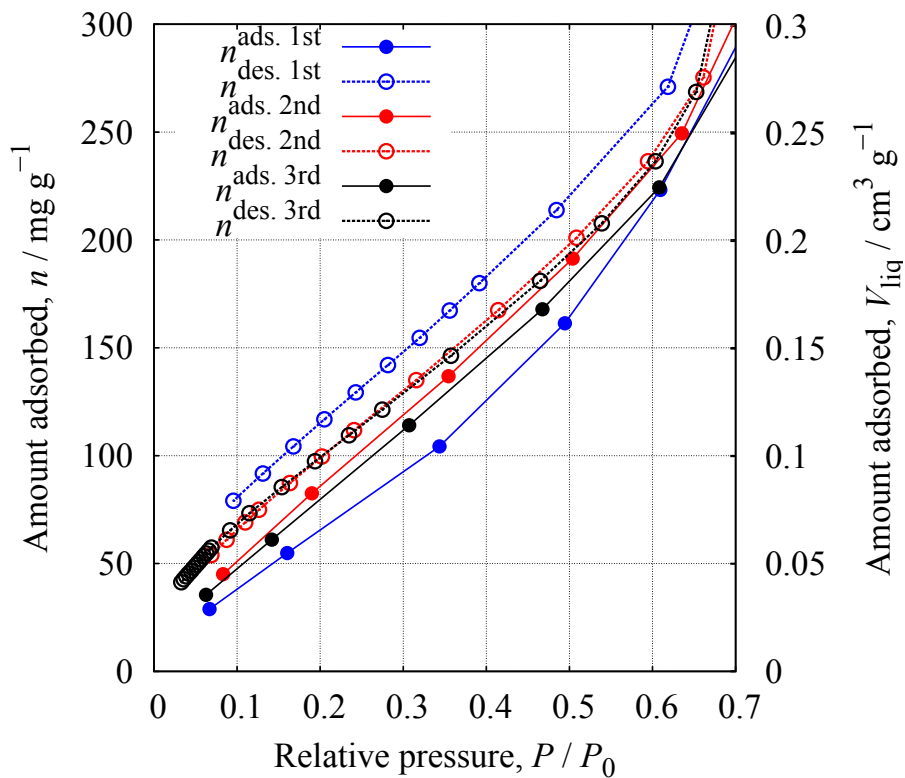


Figure 68: 測定温度 298 K における SBA-15 の水吸着等温線の拡大図.

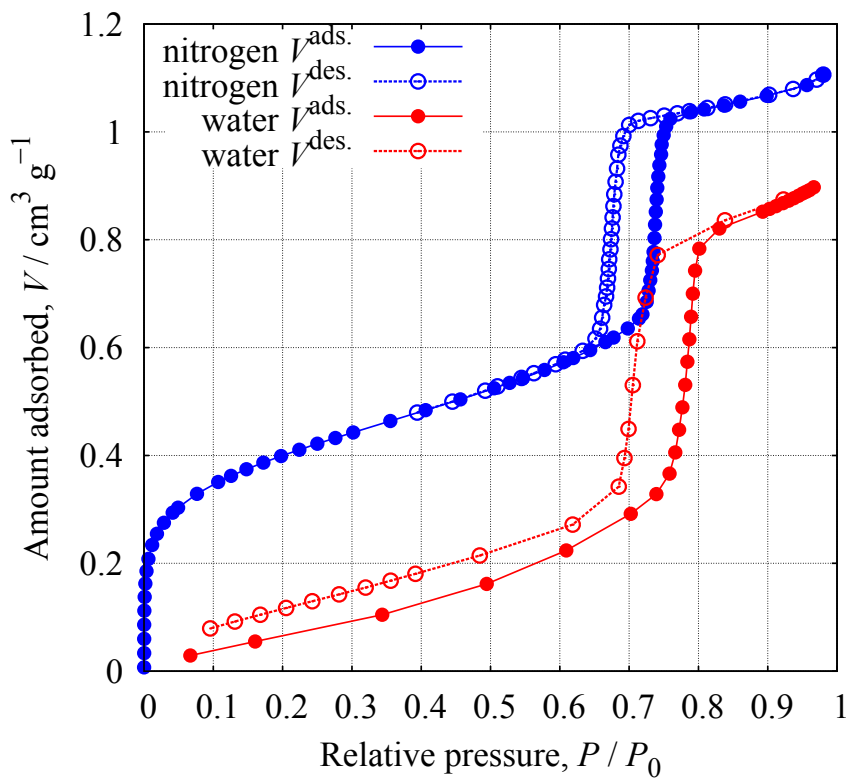


Figure 69. 吸着量を各測定温度の液体体積に換算した 77 K の窒素吸着等温線と 298 K の水吸着等温線の比較.

4.3.2 フィッティング結果、並びに吸着等温線と速度定数

Figure 70 - 73 にはそれぞれ窒素・水吸着速度の時間変化に対する SE モデルのフィッティング結果と残差を示す。フィッティングの結果については、その一部だけを示しているが全測定点において SE モデルは十分な再現性を示した。測定した吸着速度のプロファイルに関しては、圧力 feedback 法の測定限界である時間 $t < 30$ s(水吸着)、 $t < 150$ s(窒素吸着) の部分を省いてフィッティングを行っている。これらのフィッティングによって求めた速度定数の結果と吸着等温線を Figure 74, 75 に示す。Figure 中には、窒素・水吸着速度定数を相対圧の関数として、また細孔充填率で示した吸着等温線を示す。水吸着の結果に関して、吸着等温線測定と吸着速度の測定は二回行い、その測定の間には前処理 (393 K and $< 1.0 \times 10^{-1}$ Pa for 6 h) を行っている。吸着等温線に関して、容量法による測定結果同様に圧力 feedback 法によって測定された等温線においても、低圧部において表面シラノール化の影響が生じていることがわかる。また低圧部 (水; $P/P_0 < 0.75$, 窒素; $P/P_0 < 0.725$) のメソ孔表面における多分子層吸着が生じる部分の速度定数は、二回目の測定において SBA-15 のメソ孔表面における表面シラノール濃度が増加しているにも関わらず、速度定数はこの範囲で一回目・二回目ともにほとんど一致していることがわかる。この速度定数の一致は、シラノールサイトの増加が水の吸着速度定数に大きな影響を与えないということを示唆するものである。またこの範囲における水の吸着速度定数は、圧力増加に伴い徐々に減少した。その一方で同じ相対圧範囲における窒素吸着速度定数に関しては、圧力増加に関係なくほぼ一定の値を示した。次に毛管凝縮によって急激に吸着量が増加する部分では、水・窒素両者において一桁から二桁速度定数が急激に減少した。これは、メソ孔表面での多分子層形成過程と毛管凝縮過程とでは、律速過程が異なることを示している。その後外表面で生じる吸着に関しては、水・窒素両者ともに多分子層を吸着する過程とほぼ同じ速度定数の値を示した。

脱着に関しては、水・窒素両者において外表面からの吸着分子の脱着過程とメソ孔表面の多分子層から脱着する過程の速度定数はほぼ同じ値を示した。またこれらの速度定数は、吸着過程とほとんど変わらないことが判明した。毛管蒸発が生じる部分の速度定数は、毛管凝縮の場合と同様にそのほかの吸着過程よりも一桁から二桁ほど小さな値を示した。また毛管凝縮によって生じる吸着過程の速度定数と毛

管蒸発によって生じる吸着過程の速度定数を比べると、吸着枝で生じる毛管凝縮過程の速度定数のほうが、僅かながら水・窒素両者において小さな値を示すことが判明した。

さらに細孔充填率で示した吸着等温線を見ると、毛管凝縮の始める充填率が水吸着の場合では $\phi = 0.3$ であるのに対して、窒素吸着の場合では $\phi = 0.6$ である事がわかる。この差異は容量法の結果でも述べたが、窒素の場合は表面ラフネスによりメソ孔表面での吸着が低圧部から生じ比較的均一な多分子層を形成しているのに対し、水の場合では表面シラノールに対して水が吸着し、それを核として $[\text{Si-OH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ のような分子会合体の様な吸着相を形成している為であると考えられる (n ; 水の分子数)[82]。

Figure 76 には水 (測定一回目) と窒素の吸着速度定数の比較を示す。また Figure 中の白丸は、メソ孔表面における多分子層吸着過程と外表面への吸着過程の速度定数を示し、黒丸は毛管凝縮による吸着過程の速度定数を示す。この結果からは、まず水の吸着速度定数が窒素の測定温度 77 K に比べ 298 K と高い温度で測定を行っているにも関わらず、窒素の速度定数に比べほとんどの細孔充填率の範囲で小さな値を示す事が判明した。これは非常に興味深い差異である。アレニウスの法則を考慮すれば、もし頻度因子 A と活性化エネルギー E_a が窒素・水両者の吸着過程で同じである場合に、窒素の速度定数が水の速度定数よりも小さな値を示すはずである。アレニウス式 [84] を以下に示す。

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (83)$$

しかしながら本研究の結果は、この予測とは反対の傾向を示しており、SBA-15 への水吸着現象の速度論的な特異性を示唆するものである。

またそれぞれの吸着過程について比較すると、まずメソ孔表面において多分子層を吸着する範囲 (水; $\phi < 0.3$, 窒素; $\phi < 0.6$) では細孔充填率の増加に伴う速度定数の変化の傾向が異なる事がわかる。窒素吸着の場合は、速度定数が 5×10^{-1} 程度ではほぼ一定になっているのに対して、水吸着の場合は、速度定数が $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ の間で細孔充填率の増加に伴い減少している事がわかる。この変化の傾向から、多分子層吸着過程における律速過程が窒素吸着と水吸着でそれぞれ異なることが予測される。

さらに毛管凝縮によって急激な吸着量の増加が生じる範囲 (水; $0.3 < \phi < 0.9$, 窒素; $0.6 < \phi < 0.9$) では、それぞれの多分子層吸着過程の速度定数よりも速度定数が一桁以上小さな値を示している。また水

吸着の速度定数のほうが窒素吸着に比べさらに、一桁以上小さな値を示す。毛管凝縮が生じる部分では、節 2.3.10 に示したように多分子層吸着状態から充填状態にかけて、まず向かい合う吸着相間でブリッジ状の吸着相が形成する [85]。その後、ブリッジ状の吸着相がシリンダー状細孔の入り口に向けて広がる様に細孔が充填されると考えられる。この様な吸着過程を考慮すると、ブリッジ状の吸着相形成過程とその後の液体様の吸着相が拡散し細孔を充填する過程のどちらかが律速過程となりえ、窒素吸着と水吸着とではその過程において決定的な速度論的差異が存在すると考えられる。

最後に、毛管凝縮によって細孔が十分に充填された後の外表面に対する速度定数の範囲でも、水吸着の速度定数は窒素吸着の速度定数に比べ、速度定数が一桁近く小さな値を示すことがわかる。表面吸着と言う類似性から考えれば、この差異はメソ孔表面における多分子層吸着過程において生じる速度定数の差異と同じような物理的要因が関係しているのではないかと考えられる。

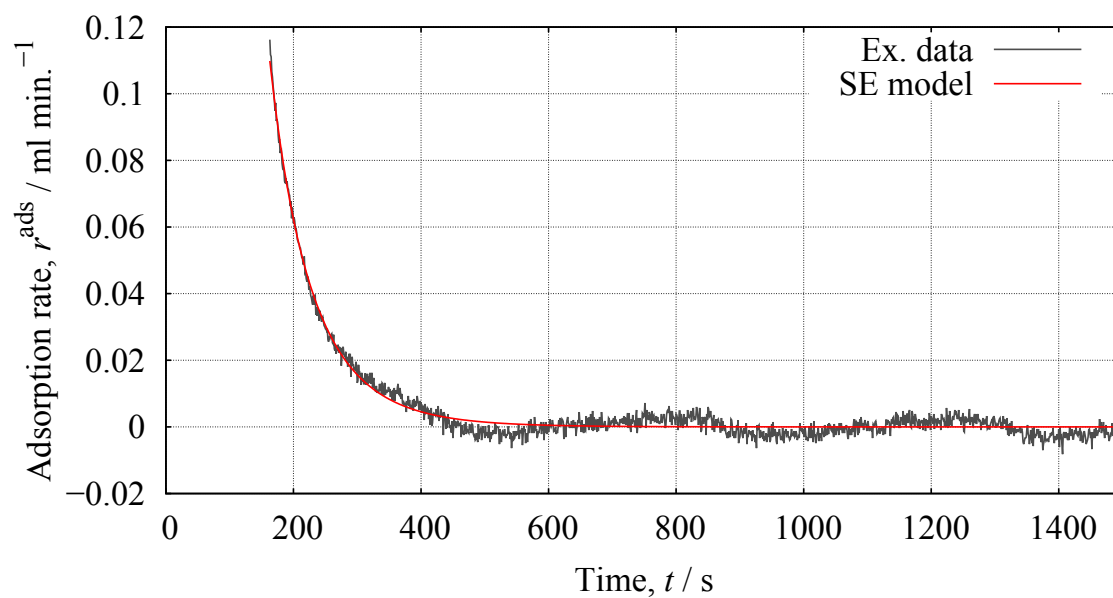


Figure 70. 測定温度 77 K、平衡圧 60.58 kPa における SBA-15 への窒素吸着速度の時間変化と SE モデルによるフィッティング結果.

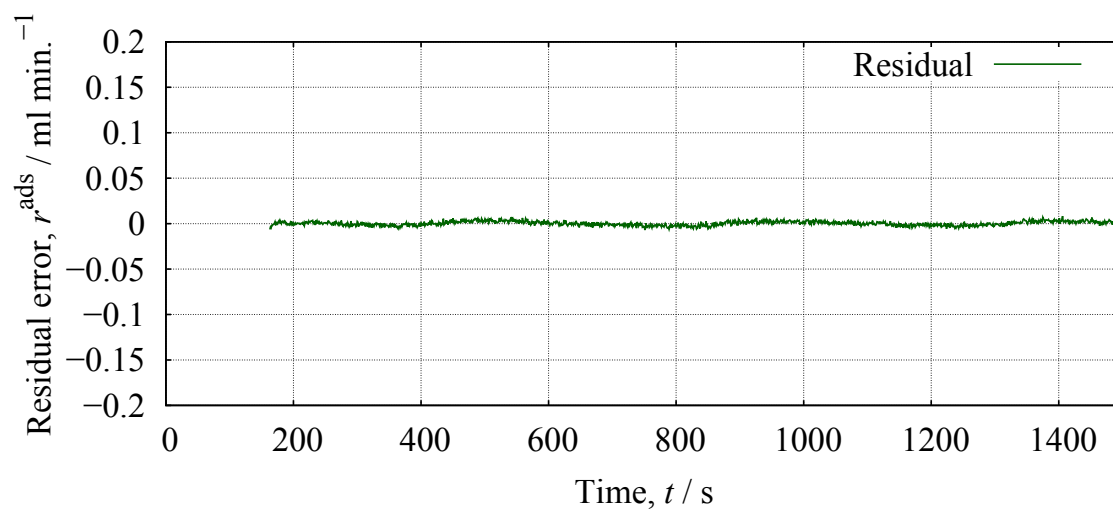


Figure 71: 測定温度 77 K、平衡圧 60.58 kPa における SE モデルによるフィッティングの残差.

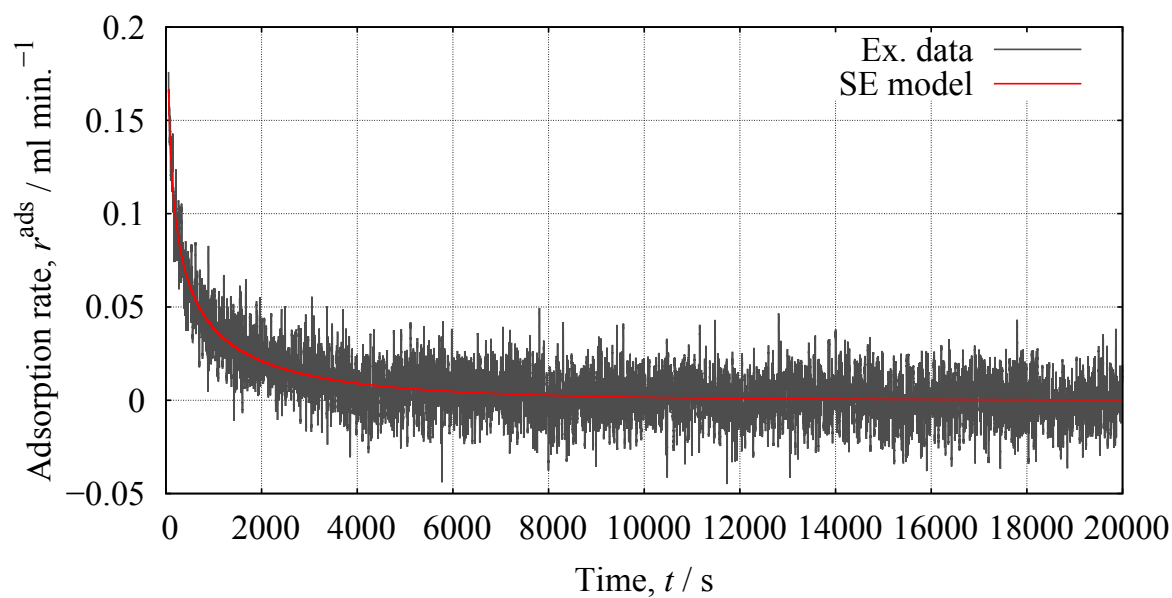


Figure 72. 測定温度 298 K、平衡圧 22.33 kPa における SBA-15 への水吸着速度の時間変化と SE モデルによるフィッティング結果.

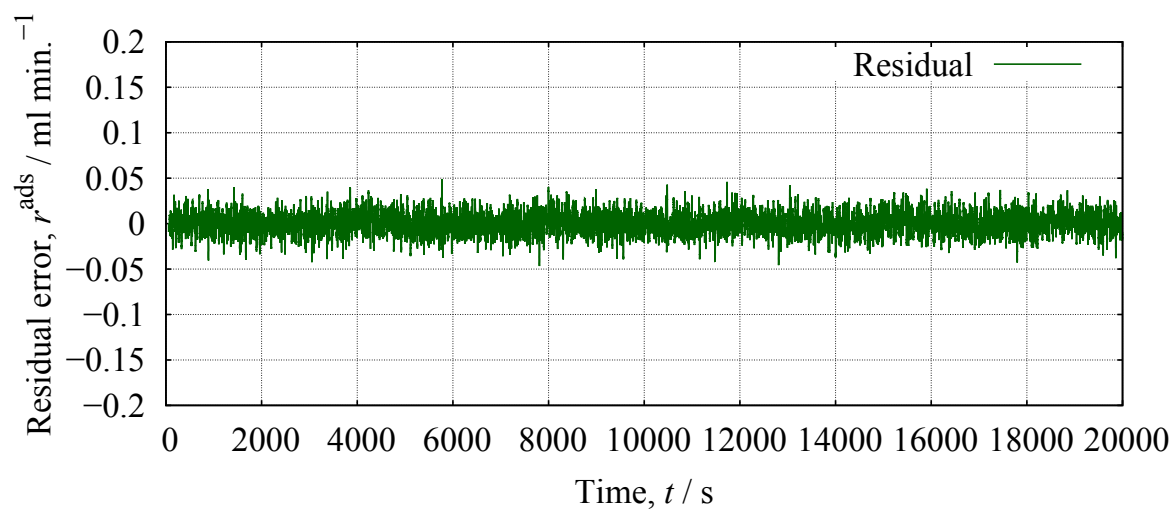


Figure 73: 測定温度 298 K、平衡圧 22.33 kPa における SE モデルによるフィッティングの残差.

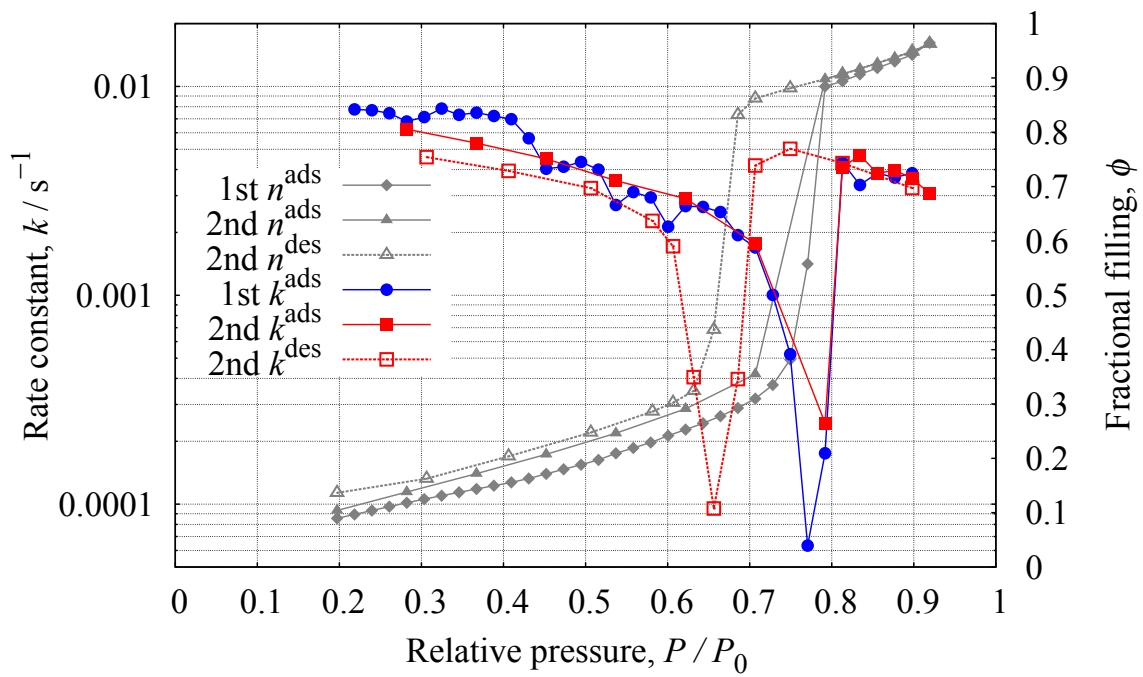


Figure 74: 測定温度 298 K における SE モデルによって決定された水吸着速度定数と吸着等温線。

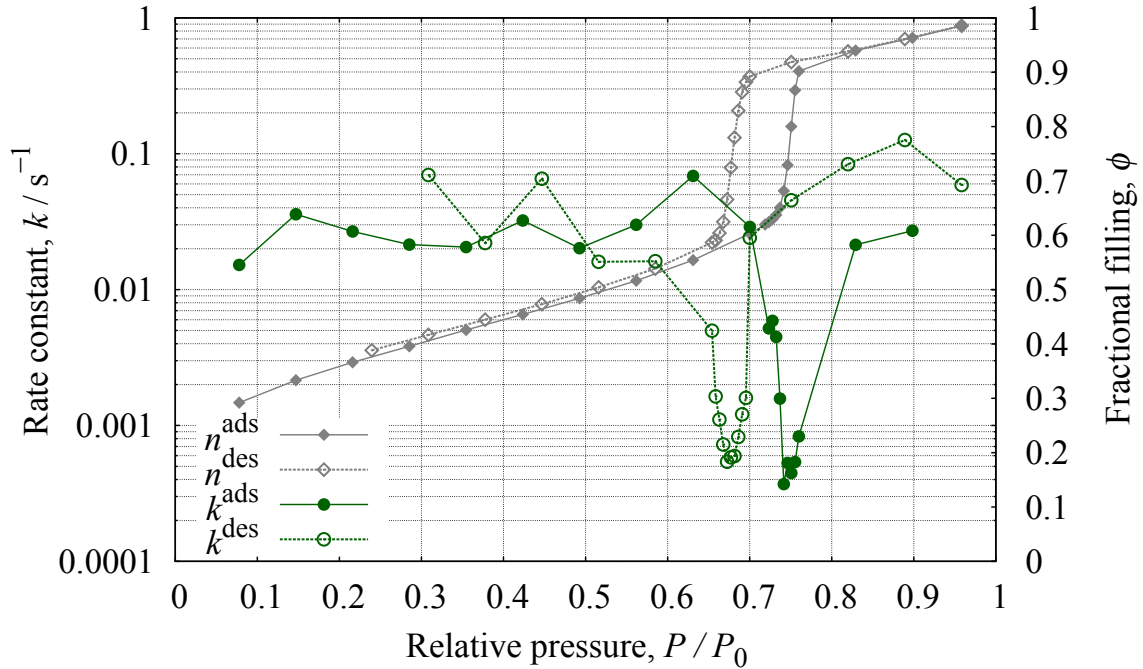


Figure 75: 測定温度 77 K における SE モデルによって決定された窒素吸着速度定数と吸着等温線。

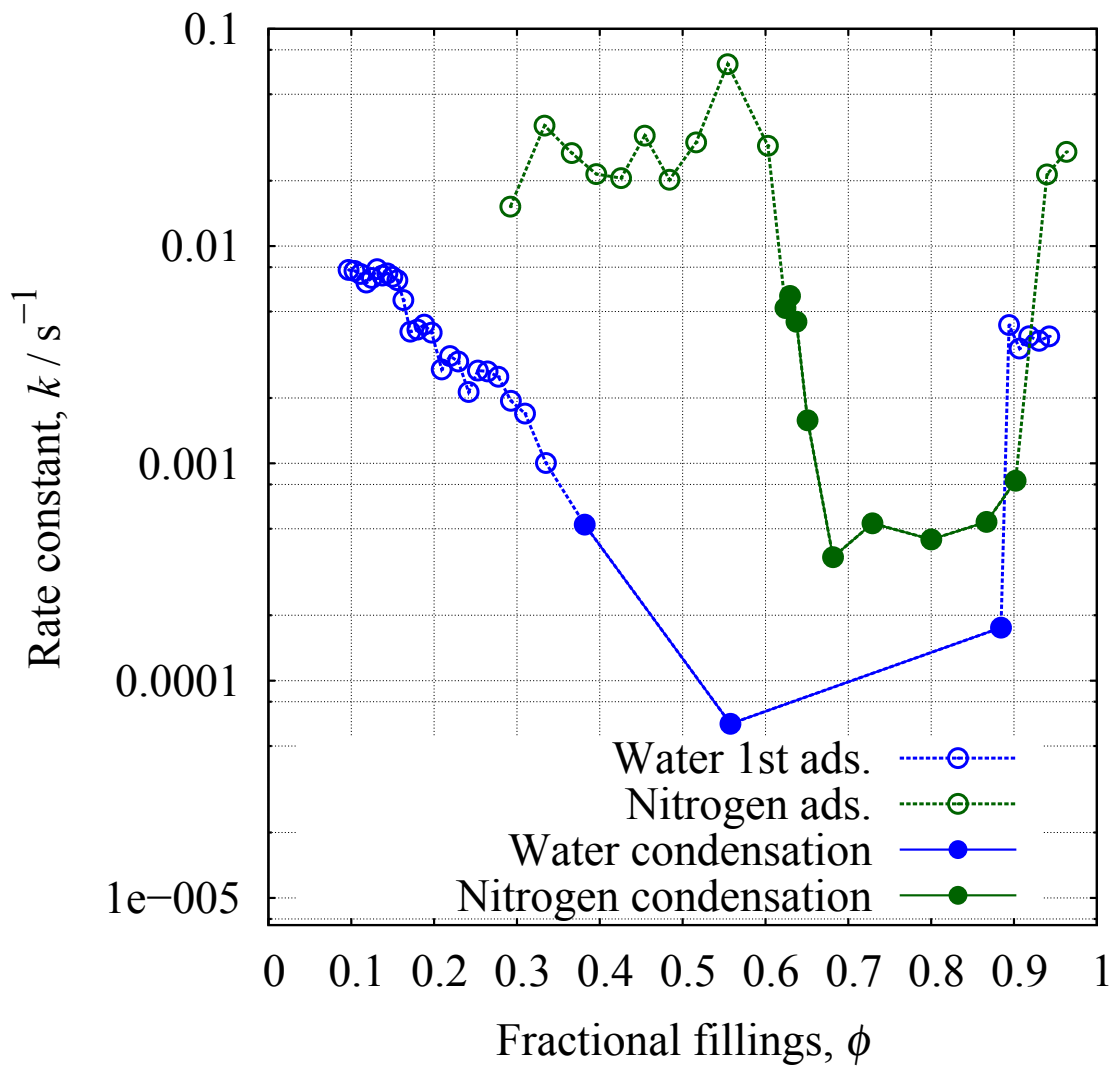


Figure 76. 細孔充填率変化に伴う測定温度 298 K における水吸着速度定数と測定温度 77 K における窒素吸着速度定数.

4.3.3 細孔の長さや速度定数

窒素吸着と水吸着の速度定数を比較した結果、毛管凝縮によって生じる吸着過程の律速過程がブリッジ状の吸着相形成過程と、その後の液体様の吸着相が拡散し細孔を充填する過程のどちらかが律速過程となりえる事が示唆された。これを検討するために、細孔の長軸方向の長さを変えたサンプルを用いて速度定数の検討を行った。Figure 77, 78, 79 にはそれぞれ、SBA-15 のロッド状粒子の長軸方向の長さを制御したサンプル 10M-NS・Lot. 008・20M-NS の SEM 像を示す。撮影した SEM 像から、すべてのサンプルにおいてロッド状の粒子形であることを確認した。また粒子が単分散となるよう調整した 10M-NS・20M-NS が、単分散試料として合成できていることを確認した。このそれぞれのサンプルの SEM 像元に測定した粒子のサイズは、それぞれ 10M-NS ; 長さ 2.0 μm 幅 0.31 μm 、Lot. 008 ; 長さ 1.4 μm 幅 0.32 μm 、20M-NS ; 長さ 0.96 μm 幅 0.27 μm であり、10M-NS \rightarrow Lot. 008 \rightarrow 20M-NS の順番に長軸方向の長さが短くなっている。

Figure 80 には、測定温度 298 K における SBA-15(10M-NS-W3, 10M-NS-W7, 20M-NS-W3, Lot. 008) への細孔充填率変化に伴う水吸着速度定数の変化を示す。この比較より、各サンプルの速度定数がほとんどの細孔充填率の範囲で一致している事が判明した。この結果は、合成した SBA-15 のロッド状粒子の長軸方向の長さやメソ孔の長さが等しいと考えた場合、毛管凝縮に伴う吸着過程の律速過程は細孔の長さに依存しないことを示唆している。つまり、窒素吸着と水吸着の速度定数の比較において、律速過程の候補として前の節で挙げた液体様の吸着相が拡散し細孔を充填する過程ではなく、ブリッジ状の吸着相形成過程が律速過程であるという事を強く示唆している。

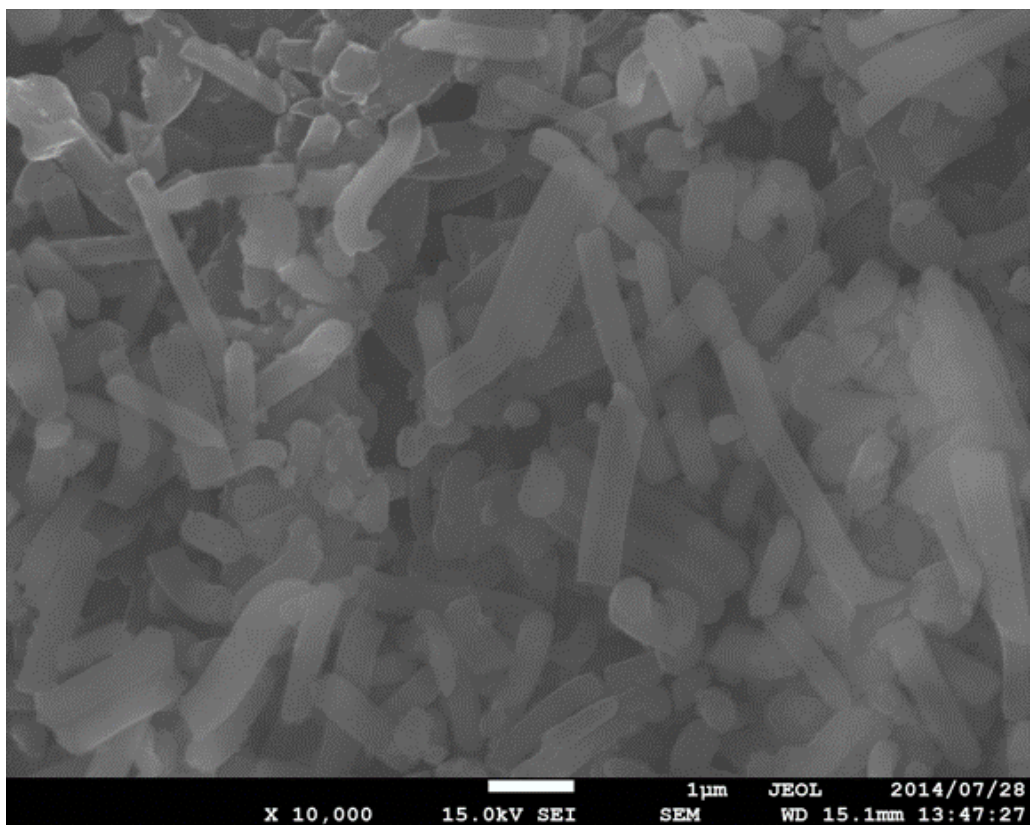


Figure 77: SBA-15(10M-NS) の10,000倍におけるSEM像.

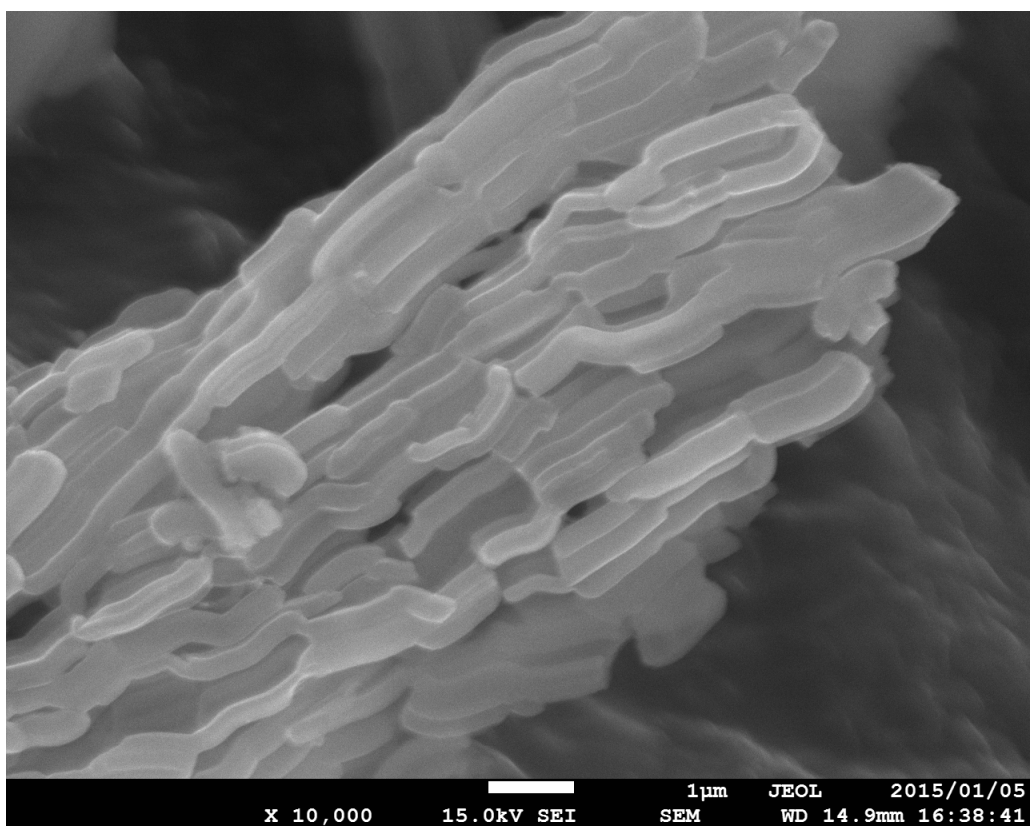


Figure 78: SBA-15(Lot. 008) の10,000倍におけるSEM像.

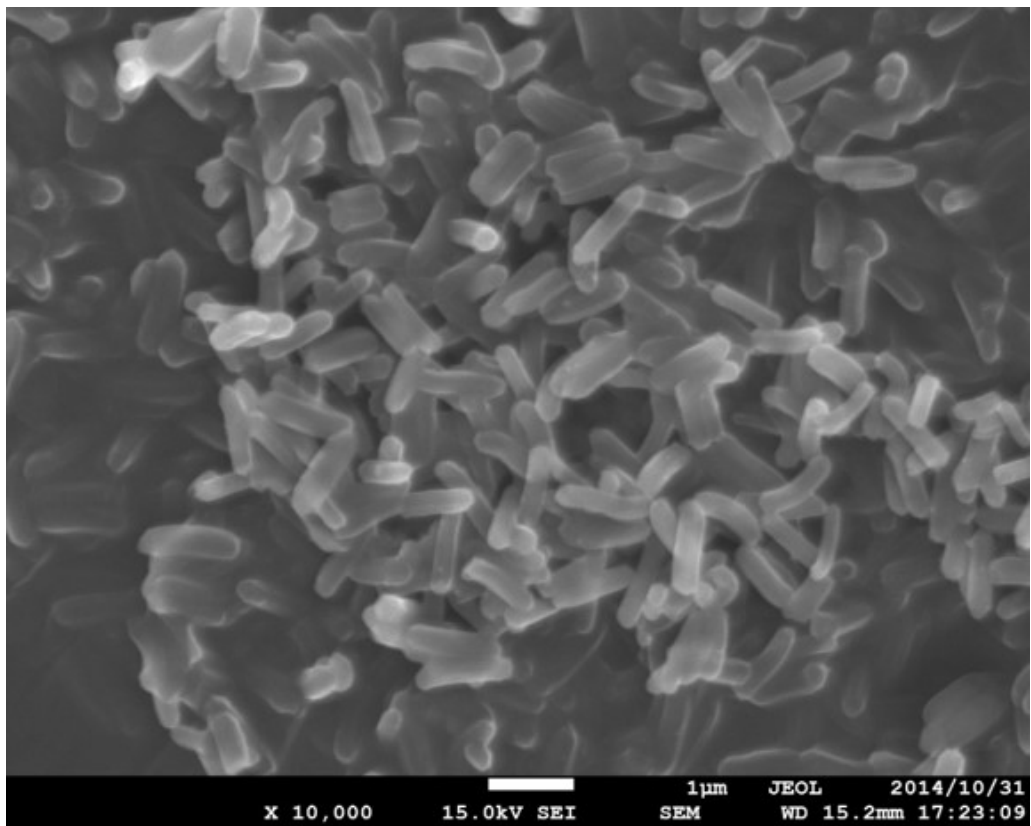


Figure 79: SBA-15(20M-NS) の 10,000 倍における SEM 像.

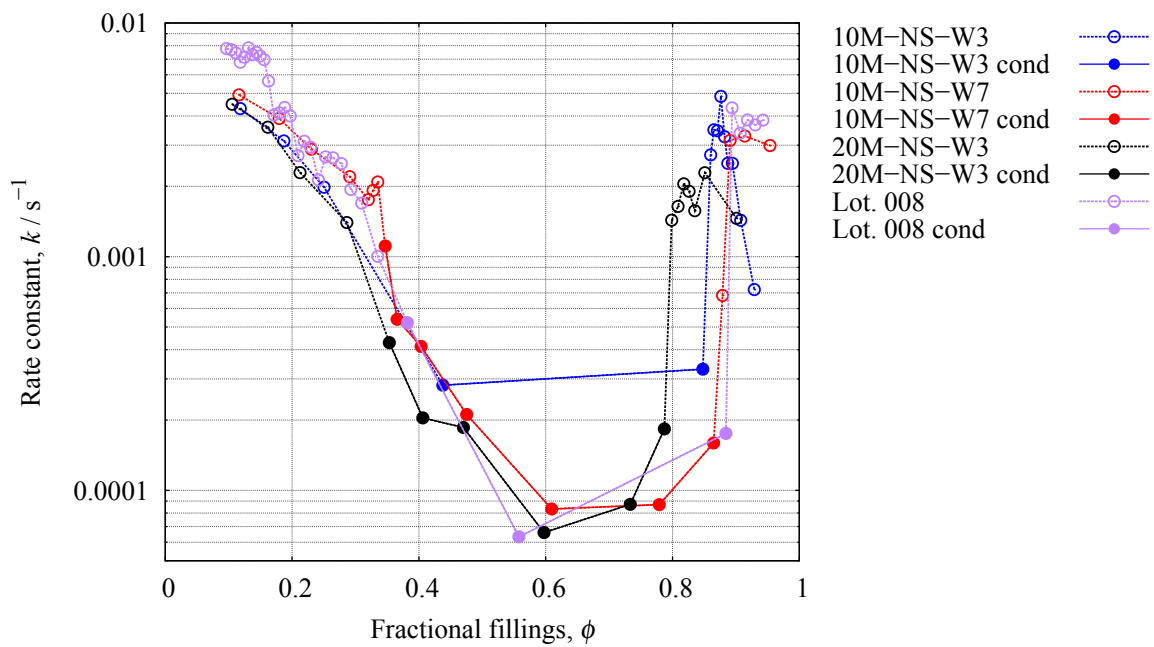


Figure 80. 測定温度 298 K における SBA-15(10M-NS-W3, 10M-NS-W7, 20M-NS-W3, Lot. 008) への細孔充填率変化に伴う水吸着速度定数の推移.

4.3.4 極性・非極性吸着質の SBA-15 への吸着挙動と速度過程

本研究で行った窒素吸着と水吸着の SBA-15 への吸着現象の速度論的な検討では、水吸着の測定温度が 298 K と窒素吸着の 77 K に比べ非常に高温であるにもかかわらず、水吸着の速度定数が窒素吸着に比べかなり小さな値を示すことを明らかとした。この速度定数の差異は、表面吸着吸着過程と毛管凝縮によるメソ孔充填過程の二つの吸着過程において異なる要因が関係していると考えられる。

まず表面吸着過程に関して考える。細孔充填率で示した等温線測定の結果から、水吸着では V 型の吸着等温線を示すのに対し、窒素吸着では IV 型の等温線を示すことが明らかとなった。これは水吸着の場合には、細孔表面自体は疎水的であり、主として双極子を持つシラノールサイトと水分子との相互作用で水が細孔内に $[\text{Si-OH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ (Figure 81. (a)) のようなクラスター様の吸着相を形成し束縛されるのに対し、窒素吸着の場合にはまず表面ラフネスによって生じる細孔壁と窒素分子との分散相互作用の重なりによって窒素分子が強くラフネスに束縛され、その後その吸着相の上に多分子層を形成するように吸着現象が進行するためであると考えられる。また速度定数の細孔充填率に対する変化では、窒素吸着の速度定数は水の速度定数より約一桁速度定数が大きく細孔充填率変化が生じても一定の値を示す事が明らかとなった。しかしながら水吸着の場合では、細孔充填率の増加に伴い徐々に速度定数が減少する。これらの平衡論的な吸着状態と速度定数の細孔充填率に対する変化の傾向から考えると、窒素吸着では細孔内への吸着質ガスである気体の窒素分子の拡散が律速過程であり、水吸着の場合は会合状態間の水分子の表面拡散が律速過程であることが考えられる。窒素・水吸着ともに律速段階になりえる速度過程としては、まず平衡にある気体相から粒子近傍に存在する濃度境界層への拡散、続いて細孔内での気体状態の細孔内拡散、さらに細孔表面に吸着した後の表面拡散の三つの速度過程が考えられる。このうち濃度境界層への気体状態の拡散に関しては、本研究で使用した SBA-15 のメソ孔の大きさが十分に小さいことから、続いて生じる細孔内拡散過程のほうが遅い速度過程であると考えられ、律速過程となりえる可能性は極めて低い。次に気体状態の細孔内拡散過程については、節 3.3.10 で示した Knudsen 拡散が主に生じていると考えられる。ここで多分子層吸着を生じる部分では、水吸着の場合は局所的な吸着相を形成するために吸着量増加による実行細孔径の減少を検討することは難しいが、比較的均一な多分子

層を形成する窒素吸着の場合では、吸着量増加に伴い実効細孔径がこの範囲で約 10% 程度減少する。この状態で Knudsen 拡散が生じているとすれば、Knudsen 拡散係数は細孔径に比例するため僅かに 10%程度減少すると考えられ、それに伴い速度定数は Knudsen 拡散係数と比例関係を示すことが予測されるため 10%程度減少する。また細孔内拡散は、表面拡散に比べ比較的早い速度過程と考えられる。これらを考慮すると、窒素吸着の多分子層吸着過程を生じる部分の速度定数は細孔充填率の増加に伴い、約 20%程の速度定数のばらつきがあるものの一定の値を示していることから、細孔内での気体状態の拡散過程が律速過程である可能性が高いと考えられる。しかしながら、水吸着の場合は一桁以上の速度定数の減少を示したことから、細孔内拡散過程ではない速度過程が律速過程であると考えられる。水の表面吸着過程における律速過程の候補としては、細孔内での気体状態の拡散と同時あるいはその拡散が終了した後に生じる表面拡散過程が挙げられる [86]。松本らは吸着熱量測定を用いたメソポーラスシリカ FSM-16 への水吸着の研究で、吸着量の増加に伴い表面吸着を生じる範囲で吸着熱が増加することを示した [82]。これは、細孔内で $[\text{Si-OH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ の様な会合体が圧力に伴い成長する結果、会合体内の水分子間での平均水素結合数が増加するため水が会合体付近に強く束縛される事が原因であると考えられる。この結果を踏まえると、表面吸着の範囲で水の速度定数が吸着量増加に伴い一桁にわたって徐々に減少していくことは、吸着量増加に伴い会合体付近への水を引き付ける影響が増加する為であると考えられる。松本らの結果は、表面吸着における水吸着の律速過程が表面拡散過程である事を支持している。これらの結果より表面吸着過程に関しては、表面吸着が生じる範囲で水吸着の速度定数が 298 K においても非常に小さな値を示す事は、律速過程が窒素吸着では細孔内の気体の拡散過程であり、水吸着では細孔表面での拡散であるという律速過程の差異が原因であると考えられる。

本研究の結果から明らかになった、非常に遅い水吸着速度の緩和過程のもう一つの原因として、毛管凝縮に関係した窒素・水吸着過程の差異が考えられる。本研究の結果では、表面吸着の範囲で窒素吸着では比較的均一な多分子層吸着が生じ細孔充填率 $\phi = 0.6$ 付近から毛管凝縮が始まるのに対して、水吸着では表面シラノールの周りに水分子が吸着し $[\text{Si-OH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ の様な会合体を形成しながら不均一な吸着相が圧力増加に伴い生じ、細孔充填率 $\phi = 0.3$ 付近から毛管凝縮が始まることを示した。図を Figure 81

の (a) に水吸着過程、(b) に窒素吸着過程、また (c) には毛管凝縮により細孔内が充填する様子を示した模式図を示す。ここで毛管凝縮によって細孔内に吸着質が凝縮する場合には、Figure 81 の (a)、(b) に示すように向かい合う吸着相間にブリッジ状の吸着相が形成し、その後 Figure 81 の (c) のようにブリッジ状の吸着相が細孔の入り口に向けて成長し細孔を充填すると考えられる [85]。この毛管凝縮過程において、律速となりえる過程としては Figure 81 の (a)、(b) に示したブリッジ状の吸着相形成過程と、Figure 81 の (c) に示したブリッジ状の吸着相が細孔の入り口に向けて成長する過程が候補として挙げられる。この二つの候補について、本研究で行った粒子サイズを変えて吸着速度を測定した結果において、粒子サイズに速度定数が依存しないことから、粒子サイズと細孔の長さが等しいと考えれば、ブリッジ状の吸着相が成長していく過程は律速となりえない事が考えられる。これは、もし粒子サイズに速度定数が依存するならば、ブリッジ状の吸着相が成長していく過程に要する時間に変化が生じると考えられるためである。またこれに関して、遠藤らのシリンダー状のメソポーラスシリカ Zr-MPS への速度論的な水吸着の結果では、Figure 81 の (c) の過程が非常に早い速度仮定であることを示唆している [87]。つまりこれらの結果は、ブリッジ状の吸着相が成長していく過程は、ブリッジ状の吸着相が形成する過程よりも速度過程として速い過程である事を示し、律速過程はブリッジ状の吸着相が形成される過程である事を示唆している。ここで、このブリッジ状の吸着相の形成過程に関して、水吸着と窒素吸着とでは Figure 81 の (a)、(b) に示すようにブリッジ状吸着相の形成の様子が異なると考えられる。まず水吸着では、ブリッジ状の吸着相の形成はそれぞれのシラノールを核とした水の会合体間でのみ生じると考えられる。しかしながら、窒素吸着では水吸着に比べ比較的均一な多分子層を形成するため、細孔内でブリッジ状の吸着相は比較的容易に形成すると考えられる。つまり、このブリッジ状の吸着相の形成頻度が窒素吸着に比べ水吸着では非常に低く、そのため速度定数が比較的高温である 298 K においても水の吸着速度定数が小さな値を示すと考えられる。

これらをまとめると本研究の結果から、水吸着速度定数が 298 K において窒素吸着に比べ非常に小さな速度定数を示す理由のは、表面吸着の範囲での水・窒素吸着の律速過程の違いと毛管凝縮過程におけるブリッジ状の吸着相の形成頻度の違いが原因であると考えられる。

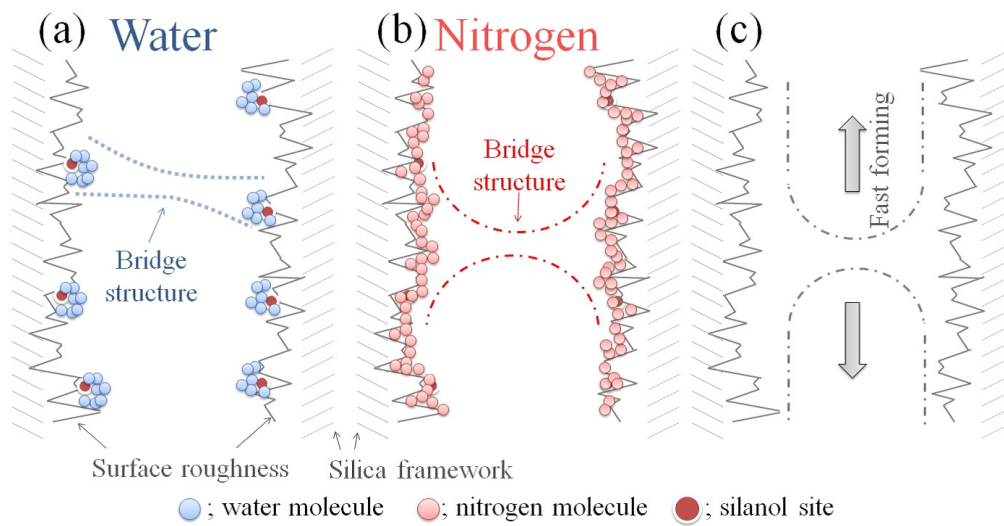


Figure 81. 極性吸着質である水と非極性吸着質である窒素の吸着過程の模式図、(a)；水の吸着過程、(b)；窒素の吸着過程、(c)；吸着質が細孔を充填する過程。

5 総括

本研究では疎水性微小空間中に存在する水の物性解明を行うために、平衡論的な視点から吸着量の温度・圧力への依存性を ZSM-5/水の吸着系について、また動的な吸着速度や速度定数といった視点から活性炭繊維/水・規則性メソポーラスシリカ/水の吸着系について研究に取り組んだ。これら本研究について、平衡論的な視点と動的な視点から疎水性空間への水の吸着現象についてまとめる。

5.1 平衡論的な視点から疎水性空間への水の吸着現象

平衡論的な視点より研究を行った ZSM-5 系では、Na 型の ZSM-5 と H 型の ZSM-5 を用い吸着サイトの差異が、等温線や等圧線といったマクロ物性である吸着量にどのように影響を与えるのかという観点から疎水性ナノ空間中に存在する水の物性解明に取り組んだ。

ZSM-5 の水吸着等温線・等圧線では、まず強い相互作用によって吸着が生じる吸着量の低い範囲（低圧部及び高温部）に Na 型と H 型の吸着量の差異が生じ、Na 型の ZSM-5 のほうが強く水分子を吸着することが判明した。また等圧線の結果では、Na 型が非常に高い温度範囲まで細孔内に水を吸着する事が明らかになった。さらに Na 型のみ低吸着量の領域にヒステリシス現象が生じた。この範囲における吸着は、細孔内の Na⁺ や酸性 OH との静電的な相互作用によって水分子がその周辺に吸着し、第一水和圏のような分子会合体を形成する過程 [25] であると考えられる。また等温線より算出した Na-ZSM-5 内で生じる水分子会合体の数は、D. H. Olson ら [25] の方法を用いると、一つの Na⁺ あたり約 3.5 分子であることが判明した。これは NaCl を水に溶解した際の Na⁺ 水の和数 4 に近い値であり、非常に狭い細孔内でも Na⁺ を水和核としたバルク水溶液の第一水和圏に近い分子会合を形成している事が考えられる。また水分子数が一つの Na⁺ あたり約 3.5 分子である会合体は、バルクの水和構造の様な Na⁺ を会合体内に完全に囲んだ状態でなければ生じないため、水が吸着しない状態では細孔壁に束縛されている Na⁺ は水分子の吸着によって細孔から離れた状態で存在する事を示唆している。さらに Na 型の等圧線で生じた低吸着量領域のヒステリシス現象は、これを示唆する結果である。さらに、細孔内での水和数がバルク水溶液に比べ僅かながら小さな値を示したことは、細孔が非常に狭くバルク様に Na⁺ を核とした水分子

会合体を形成するための十分なスペースを確保できない事を示唆する。また低吸着量の範囲において酸性 OH を核として形成する水の会合体数を Na 型同様に算出すると、Na 型に比べ小さな値を示すことが判明した。細孔内での酸性 OH を核とした水分子会合体に関しては、D. H. Olson によって検討がなされており、水分子はヒドロニウムイオンの様な水の二量体 $[H_5O_2^+]$ や四量体 $[H_9O_4^+]$ として存在していることが指摘されている [25]。これを踏まえると、このような多量体が細孔壁の $[≡ Si - O - Al ≡]^+$ との静電相互作用により細孔内に吸着していくことが考えられる。また仮に酸性 OH の H が解離していない場合でも酸性 OH は双極子を持つため、水が酸性 OH を基点として会合体を形成することが考えられる。このどちらの場合であっても、静電的な相互作用の強さや会合体を形成するために十分な空間を確保できる Na^+ に比べ、酸性 OH を核とする水分子の会合体形成の場合では、静電的な相互作用が小さく水和構造の核が細孔壁に束縛されているため会合体を形成する水分子が少なくなると予測される。ゆえに、Na 型と H 型での低吸着量の範囲における吸着量の差異は、静電的な相互作用だけでなく空間的な要素も関係する。つまりこれらの結果は、疎水性空間内で水蒸気圧が低い場合に形成する水分子会合体のサイズは、核となりえる吸着サイトの相互作用の強さだけではなく、サイト周辺の空間的な広さに関しても影響を受けることを示唆している。

さらに水吸着等温線・等圧線測定より、吸着量の高い範囲でも吸着量の差異が生じることが判明した。この範囲では、水分子との強い相互作用を示す吸着サイトは、既に水分子会合体に覆われており、BET 理論 [72] から類推すると新たに吸着する水分子は核である吸着サイトの影響は小さいことが予測される。しかしながら会合体内の水分子といまだ吸着していない水分子が、協同的に水素結合を形成することで新たに水が吸着がすると考えられる。この様な吸着過程において生じる Na 型と H 型での吸着量の差異は、吸着サイト近傍に存在する水分子だけでなく、その周りに吸着した水分子に対しても核である吸着サイトの相互作用が影響を及ぼすことを示唆している。

脱着過程に関しては、吸着量の高い範囲で吸着量の急激な減少が生じ、脱着枝が吸着枝と異なるヒステリシス現象を確認した。また吸着量が急激に減少する部分の等温線における平衡圧力は、Na 型のほうが H 型に比べ低い値を示し、等圧線における平衡温度は、Na 型のほうが H 型に比べ高い値を示した。

このヒステリシスの要因としては、毛管凝縮や吸着に伴う表面改質などが挙げられる。しかし本研究で使用した ZSM-5 で細孔が小さく、吸着相を形成する分子の数が少なくなるため表面を連続的な面として見なすことが困難となり、毛管凝縮ではヒステリシス現象を説明することは困難である。また表面改質の影響は、繰り返し測定した等温線からわずかに確認することができるが、その影響よりもヒステリシスにおける吸脱着の吸着量の差が大きい。よってこれら二つの要因以外がヒステリシス現象に関連している。そこで考えられるヒステリシス現象の要因としては、吸・脱着過程で形成される吸着相の熱力学的な状態の違いである。これに関して疎水性微小空間という類似点から、Gubbins ら [16] の疎水性多孔体である活性炭細孔への水吸着のシミュレーションの結果を考慮すれば、疎水性空間では吸着過程において吸着サイト周辺に水分子が局所的に吸着することで水分子会合体が形成し、その会合体が成長すると考えられる。また会合体の成長すると、局所的に形成した会合体は徐々に細孔内に広がり、やがて隣接する会合体と融合し、より大きな会合体を形成する。この過程において、会合体中に存在する水の平均分子数は、成長に伴い会合体が大きくなることから、大きな会合体ほど高い値を示すことがと考えられる。そのため一度吸着過程で形成した大きな会合体は、細孔内に局所的に存在する会合体よりも熱力学的に安定であり、脱着過程において、高い吸着量を保つ事ができると考えられる。この吸着機構は、Gubbins らの結果より類推したものではあるが、本研究により判明した脱着枝での吸着量の立ち下がり位置のシフトはこれを肯定する結果である。この吸着量の立ち下がり位置が Na 型の方が低圧または高温側にシフトした事は、Na 型で形成している脱着過程の吸着相が H 型で形成している吸着相よりも熱力学的に安定である事を示唆している。これは吸着サイトと水との引力相互作用の違いによるものである。つまり引力相互作用の違いである事は、吸着サイトに引き付けられている水分子が吸着量の立ち下がる部分で脱着することを示唆している。そのため脱着が吸着量の立ち下がる前の吸着相においても、水分子の会合体が形成していることが予測される。ここで立ち下がりが生じる前の会合体を仮に融合していない孤立の会合体と仮定すると、同じ圧力・温度において脱着過程の方が大きな会合体を形成している事となる。これは吸着相で形成する会合体が準安定状態である事を暗に示しており、孤立の会合体を考えると準安定状態があることは考えにくく、ゆえに脱着過程で細孔内に存在する水分子は融合によってよ

り大きな会合体を形成すると考えられる。さらに等圧線と等温線の両者でヒステリシス現象を生じることは、圧力や温度の履歴ではなく吸着量の履歴にヒステリシス現象の要因が関係していることを示しているため、やはり細孔内では会合体の融合が生じていると考えられる。

以上のことを踏まえると本研究の結果より疎水性微小空間への水の吸着現象をより正確に理解するためには、吸着サイト周辺で形成する水の会合体形成、その後の会合体の成長や融合またその脱着過程といった観点からの解釈を行う必要があることが明らかとなった。本研究で行った ZSM-5/水系で明確となった会合体の形成やその脱着過程は、ZSM-5 だけではなく活性炭やメソポーラスシリカを使用した研究 [30][16][15][82] においても示唆されている。これらの研究を踏まえると疎水性微小空間中への水吸着においては、表面官能基やカチオンなどの水会合体を形成するために基点が重要な役割をなし、その種類によって形成する会合体の物性が異なると考えられる。またマイクロ孔のような非常に小さな疎水性空間では、会合体の成長や融合により、会合体は熱力学的に安定状態となる。さらに一度形成した大きな会合体は熱力学的に安定であり、それが原因となりヒステリシス現象が生じると考えられる。

5.2 動的な視点から疎水性空間への水の吸着現象

多孔性個体への動的な吸着現象をマクロ物性より検討するためには、吸着速度やその速度定数を実測し解釈する必要がある。多くの多孔性個体へのガス吸着では、吸着速度過程における律速過程は細孔内へのガスの拡散過程である。これは多孔性個体の持つ細孔が非常に狭く、ガスの平均自由行程よりも細孔壁と衝突するまでの距離が短くなることや、約分子一個分ほどの細孔を分子が拡散するといったことが原因であるとされている。本研究では、このガス吸着における速度論的な過程を疎水性微小空間である活性炭とメソポーラスシリカを用いて、水の吸着速度と速度定数を実測・決定することによって解明しようと試みた。

まず活性炭素繊維 A7, A10, A20/水吸着系では、等温線測定・等圧線測定・速度定数測定の三つの結果より、活性炭素繊維への水吸着機構の動的な解明を目的として研究を行った。吸着速度と速度定数の解析により、表面官能基への水吸着が生じる範囲では早い速度定数を示し、水分子会合体が形成する圧力範

囲においては、表面官能基への吸着範囲に比べ速度定数にして一桁から二桁ほど遅い吸着速度過程を示すことが判明した。この結果を踏まえると活性炭への水の吸着過程は大きく二つに分けられると考えられる、その一つは表面官能基への吸着に関係する速度過程であり、もう一つは水の会合体の形成や会合体に関係した細孔内での分子の拡散過程である。吸着初期の圧力が低い領域では、活性炭への吸着は主に細孔内に存在する表面官能基への吸着として生じる。この表面官能基への吸着は、ZSM-5系の結果での述べたが、吸着サイトである表面官能基の双極子と水分子の双極子との静電的な相互作用によって生じる。また一度表面官能基への吸着が生じると、既に吸着した水分子を基点として水素結合により協同的な水の吸着が生じると考えられる。この範囲において本研究で決定した速度定数は、表面官能基への吸着が進行するにつれ徐々に減少する傾向を見せた。これは、表面官能基を核とした水分子の会合体が成長するに従い、会合体内部での水素結合ネットワークが形成することから、水分子が会合体より脱離するためのエネルギーが成長に伴い高くなるためではないかと考えられる。またこの範囲での律速過程について、K. Mark Thomasらは表面官能基間での水分子のホッピングが律速過程であることを様々な表面官能基量の活性炭への速度論的な水吸着実験で明らかにしている [48]。本研究の結果と K. Mark Thomasらの結果を踏まえると、疎水性多孔性個体である活性炭細孔への水の吸着では、圧力が低い範囲においても細孔内へのガスの拡散ではなく、表面官能基への吸着過程に関係した表面拡散過程が律速であると考えられる。次に細孔内での会合体の成長が生じる範囲において、吸着速度定数が非常に低い値を示すことは、細孔内へのガスの拡散ではなく会合体形成・成長に関係した吸着過程が律速であることを示唆している。これは表面官能基への吸着が生じる範囲の速度定数よりも、一桁以上低い値を示すことから自明である。この様にして、疎水性多孔性個体である活性炭への水吸着では、主に表面官能基への吸着過程と会合体の形成・成長に関係した過程の二つの律速過程が存在する。

さらに三つの異なる細孔特性を示すサンプルの速度定数を比較した結果からは、大きな細孔 ($d < 2 \text{ nm}$) を持つ活性炭のほうが小さな細孔 ($d < 1 \text{ nm}$) を持つ活性炭よりも速度定数の値が小さくなることが判明した。これはガスの拡散とは真逆の傾向である。多孔性個体へのガスの拡散は主に細孔径に依存し、細孔径が小さくなるにつれ遅い吸着過程となる。この真逆の結果からも活性炭への水吸着は、ガスの拡散

以外の吸着過程が支配的であると考えられる。また飯山らの小角 X 線散乱測定より、小さな活性炭細孔では小さな水分子会合体が形成しその数が増えるように細孔を充填するのに対し、大きな細孔では小さな会合体が大きな会合体へと成長することによって細孔が充填することが判明している [15]。この結果と本研究結果を照らし合わせると、小さな会合体の場合その会合体からの水分子の脱離は、水素結合ネットワークが大きな会合体に比べ未成熟であり、大きなエネルギーを必要としないため早い過程であることが考えられる。また小さな会合体の細孔内での拡散は、拡散に伴う会合体の変形により水素結合の再配列の影響が小さいと考えられ、早い過程である。これらのことから会合体の成長が生じる部分では、会合体の成長過程やその拡散過程が律速段階となりえる。

以上のことから活性炭へ速度点的な水吸着についてまとめると、吸着初期では表面官能基への吸着過程に関係した表面拡散過程、会合体形成による細孔の急激な充填が起こる範囲では会合体の成長過程やその拡散過程が律速となりえる。またこれらの律速過程は、疎水性微小空間で特異的に生じる水の会合体形成や成長と関係し、疎水性微小空間における水吸着にのみ特異的に生じると考えられる。

次に規則性メソポーラスシリカ SBA-15 系では、極性分子である水の吸着と比較対象として非極性分子である窒素の吸着について、それぞれ速度論的な検討を等温線測定・吸着速度測定・吸着速度定数の決定の結果より行った。

吸着等温線測定より、水吸着では V 型の吸着等温線を示すのに対し、窒素吸着では IV 型の等温線を示すことが明らかとなった。それぞれの等温線において、毛管凝縮の開始点は、水吸着では細孔充填率 $\phi = 0.3$ であり、窒素吸着では細孔充填率 $\phi = 0.6$ である事が判明した。これは水分子が窒素に比べ弱い相互作用で表面吸着相を形成することを示唆している。また水吸着において繰り返し吸着等温線測定を行った結果、表面シラノールの増加による細孔表面の改質が生じていることがわかった。さらに、窒素・水の吸着量をバルクの液体体積に換算すると、水の吸着量は窒素の吸着量の約 7 割程度であり、バルクの水に比べ疎な吸着状態である事が判明した。

速度定数の解析結果では、水・窒素両者の吸着で表面吸着および外表面吸着が生じる領域の速度定数よりも、毛管凝縮や毛管蒸発が生じる領域の速度定数が一桁以上小さくなる事が明らかとなった。これ

は、表面吸着および外表面吸着が生じる領域の律速過程と毛管凝縮・蒸発が生じる領域の律速過程が異なる事を示唆している。さらに水・窒素両者の吸着速度定数を比較すると、水吸着の測定温度が 298 K と窒素吸着の 77 K に比べ非常に高い温度であるにもかかわらず、その速度定数が全細孔充填率にわたり一桁近く小さな値を示す事が明らかとなった。これに関しては、表面吸着過程と毛管凝縮過程でそれぞれ異なる原因が考えられる。まず表面吸着過程では、窒素の吸着速度定数が細孔充填率変化に依存せずほぼ一定の値であったのに対して、水の吸着速度定数は細孔充填率の増加に伴い一桁近く減少した。これは、窒素吸着では細孔内での気体状態の吸着質の拡散が律速過程であり、水吸着ではその速度過程より遅い細孔表面での拡散が律速過程である事が原因である。次に毛管凝縮が生じる範囲では、毛管凝縮過程における細孔内でのブリッジ状吸着相の形成とブリッジ状吸着相の成長のどちらかが律速過程であると考えられる。これを確かめるべく、SBA-15 の粒子サイズを変えた試料に対する吸着速度の検討を行った。その結果、水吸着の速度定数は粒子サイズに依存しない事が判明した。この結果を踏まえると、ブリッジ状吸着相の成長は速い過程であり、ブリッジ状吸着相の形成が律速であると考えられる。また窒素吸着ではブリッジ状の吸着相を形成する前の表面吸着状態が水吸着に比べ均一であり、水吸着では細孔内で局所的に $[\text{Si-OH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ の様な会合体が生じ表面吸着が起こるため、水吸着のほうがブリッジ状の吸着相の形成頻度が低いと考えられる。そのため、水吸着の測定温度が 298 K と窒素吸着の 77 K に比べ非常に高い温度であるにも関わらず、水吸着の速度定数が非常に小さな値を示したと考えられる。

以上のことから規則性メソポーラスシリカ SBA-15 へ速度点的な吸着についてまとめると、水吸着ではメソポーラスシリカの細孔壁との相互作用よりも細孔表面に存在するシラノールサイトとの相互作用が大きいことから、細孔表面においてシラノールサイトの周りに局所的に水分子会合体を形成する。またこの会合体の形成は、水の水速度過程において、吸着初期では細孔表面での水分子の拡散、毛管凝縮の範囲ではブリッジ状の吸着相の形成頻度と関係し、疎水性微小空間内での速度過程を検討するうえで非常に重要である。

最後に、活性炭素繊維/水系・メソポーラスシリカ/水系の水速度論的研究についてまとめると、活性炭素繊維はマイクロ孔性多孔体であり、メソポーラスシリカはそれより大きなメソ孔性多孔体であるという

違いはあるものの、それぞれの吸着速度の律速過程は疎水性微小空間への水吸着に特異的な水分子会合体形成が関係している。これらのことから本研究結果は、多くの水吸着に関する研究により判明している疎水性微小空間中水分子会合体の形成が、平衡状態の水吸着の解明だけではなく、動的な水の吸着現象の解き明かす上でも重要な『カギ』となることを示唆している。

6 謝辞

本研究を行うにあたり終始適切な助言を賜り、丁寧にご指導いただきました信州大学理学部化学学科物理化学研究室飯山拓先生に深く感謝し、御礼申し上げます。

ならびに、研究の進展や日常生活における姿勢に関して助言を賜り、丁寧にご指導いただきました信州大学理学部化学学科物理化学研究室尾関寿美男先生に深く御礼申し上げます。また、ゼオライトの基礎と合成方法を教えていただき、さらに固体 NMR 測定を行って頂いた静岡理工科大学工学部物質生命科学科の山崎誠志先生に御礼申し上げます。

また研究生活において日常적으로世話になりました信州大学理学部化学学科物理化学研究室の皆様へ感謝いたします。

平成 27 年 1 月 9 日

参考文献

- [1] D. Eisenberg, W. J. Kuzmann, THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF WATER, Clarendon Press, **1969**, 関集三, 松尾隆祐 (訳), **2001**, 水の構造と物性 第四版, みすず書房, pp.33.
- [2] D. Eisenberg, W. J. Kuzmann, THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF WATER, Clarendon Press, **1969**, 関集三, 松尾隆祐 (訳), **2001**, 水の構造と物性 第四版, みすず書房, pp.25.
- [3] D. Eisenberg, W. J. Kuzmann, THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF WATER, Clarendon Press, **1969**, 関集三, 松尾隆祐 (訳), **2001**, 水の構造と物性 第四版, みすず書房, pp.166.
- [4] 大滝 仁志, 溶液の化学, 大日本図書, **1996**, pp.112-113.
- [5] Jacob N. Israelachvili, INTERMOLECULAR AND SURFACE FORCES , ACADEMIC PRESS LIMITED, **1992**, pp.125.
- [6] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, ADSORPTION BY POWDERS & POROUS SOLIDS, Academic press, **1999**, pp.107.
- [7] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, ADSORPTION BY POWDERS & POROUS SOLIDS, Academic press, **1999**, pp.8.
- [8] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, ADSORPTION BY POWDERS & POROUS SOLIDS, Academic press, **1999**, pp.191.
- [9] 近藤 精一, 石川 達雄, 安部 郁夫, 吸着の科学 第二版, 丸善株式会社, **2001**, pp.70.
- [10] 小野 嘉夫, 八嶋 建明, ゼオライトの科学と工学, 講談社, **2000**, pp.104-105.
- [11] H. Tanaka, T. Hiratsuka, N. Nishiyama, K. Mori, Minoru T. Miyahara, Capillary condensation in mesoporous silica with surface roughness, *Adsorption*, **2013**, *19*, 631-641.
- [12] E. A. Muller, L. F. Rull, L. F. Vega, K. E. Gubbins, Adsorption of Water on Activated Carbons: A Molecular Simulation Study, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1189-96.
- [13] 社団法人日本化学会, コロイド科学 I -基礎および分散・吸着-, 東京化学同人, **1998**, pp.278.
- [14] D. W. Breck, ZEOLITE MOLECULAR SIEVES STRUCTURE CHEMISTRY and USE , A WILEY-INTERSCIENCE publication, **1974**, 654-659.
- [15] T. Iiyama, M. Ruike, K. Kaneko, Structural mechanism of water adsorption in hydrophobic micropores from in situ small angle x-ray scattering, *Chem. Phys Lett.*, **2000**, *331*, 359-364.
- [16] E. A. Muller, L. F. Rull, L. F. Vega, K. E. Gubbins, Adsorption of Water on Activated Carbons: A Molecular Simulation Study, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1189-96.
- [17] 近藤 精一, 石川 達雄, 安部 郁夫, 吸着の科学 第二版, 丸善株式会社, **2001**, pp.193.
- [18] R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, Small-and large- angle X-ray scattering studies of nanometer-order sulfuric acid solution in carbon micropores, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 159-161.
- [19] T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, K. Kaneko, Restricted Hydration Structures of Rb and Br Ions Confined in Slit-Shaped Carbon Nanospace, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11860-11861.
- [20] H. Ito, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, S. Yamazaki, Study of water adsorption on hydrophobic Na-ZSM-5 and H-ZSM-5 by directly measuring adsorption isobars and isotherms, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 1279-1281.

- [21] 久保 光平, ZSM-5 系ゼオライト触媒上でのナフサの接触分解による低級オレフィンの選択的合成に関する研究, 工学院大学大学院, **2014**, 7-8.
- [22] K. Zhang, R. P. Lively, J. D. Noel, M. E. Dose, B. A. McCool, R. R. Chance, W. J. Koros, Adsorption of Water and Ethanol in MFI-Type Zeolites, *Langmuir*, **2012**, 28, 8664-8673.
- [23] 小野 嘉夫, 八嶋 建明, ゼオライトの科学と工学, 講談社, **2000**, pp.121.
- [24] 近藤 精一, 石川 達雄, 安部 郁夫, 吸着の科学 第二版, 丸善株式会社, **2001**, pp.70.
- [25] D. H. Olson, W.O. Haag, W.S. Borghard, Use of water as a probe of zeolitic properties: interaction of water with HZSM-5, *Microporous Mesoporous Materials*, **2002**, 35-36, 435-446.
- [26] J. Bellat, C. Paulin, M. Jeffroy, A. Boutin, J. L. Paillaud, J. Patarin, A. D. Lella, A. Fuchs, Unusual Hysteresis Loop in the Adsorption-Desorption of Water in NaY Zeolite at Very Low Pressure, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 8287-8295.
- [27] Jacob N. Israelachvili, INTERMOLECULAR AND SURFACE FORCES , ACADEMIC PRESS LIMITED, **1992**, pp.112.
- [28] R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, Negative thermal expansion of water in hydrophobic nanospaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 981-986.
- [29] I. I. El-Sharkawy, B. B. Saha, S. Koyama, K. C. Ng, A study on the kinetics of ethanol-activated carbon fiber: theory and experiments, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **2006**, 49, 3104-3110.
- [30] D. D. Do, S. Junpirom, H. D. Do, A new adsorption-desorption model for water adsorption in activated carbon, *Carbon*, **2009**, 47, 1466-1473.
- [31] A. J. Fletcher, Y. Uygur, K. M. Thomas, Role of Surface Functional Groups in the Adsorption Kinetics of Water Vapor on Microporous Activated Carbons, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 8349 - 8359.
- [32] 小野 嘉夫, 八嶋 建明, ゼオライトの科学と工学, 講談社, **2000**, pp.5-7.
- [33] T. Iiyama, Y. Kobayashi, K. Kaneko, S. Ozeki, In situ small-angle x-ray scattering study of cluster formation in carbon micropores, *Colloids Surf. A*, **2004**, 241, 207-213.
- [34] T. Iiyama, R. Aragaki, T. Urushibara, S. Ozeki, Direct determination of the intermolecular structure of the adsorbed phase using in situ X-ray diffraction and reverse Monte Carlo methods, *Adsorption Science and Technology*, 2006, 24, 815-821.
- [35] M. M. Dubinin, V. V. Serpinsky, Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents, *Carbon*, **1981**, 19, 402-3.
- [36] A. J. Fletcher, M. J. Benham, K. M. Thomas, Multicomponent Vapor Sorption on Active Carbon by Combined Microgravimetry and Dynamic Sampling Mass Spectrometry, *Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7474-7482.
- [37] A. W. Harding, N. J. Foley, P. R. Norman, D. C. Francis, K. M. Thomas, Diffusion Barriers in the Kinetics of Water Vapor Adsorption/Desorption on Activated Carbons, *Langmuir*, **1998**, 14, 3858-3864.
- [38] C. R. Reid, K. M. Thomas, Adsorption Kinetics and Size Exclusion Properties of Probe Molecules for the Selective Porosity in a Carbon Molecular Sieve Used for Air Separation, *Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 10619-10629.
- [39] C. R. Reid, I. P. Okoye, K. M. Thomas, Adsorption of Gases on Carbon Molecular Sieves Used for Air Separation. Spherical Adsorptives as Probes for Kinetic Selectivity, *Langmuir*, **1998**, 14, 2415-2425.

- [40] C. R. Reid, K. M. Thomas, Adsorption of Gases on a Carbon Molecular Sieve Used for Air Separation: Linear Adsorptives as Probes for Kinetic Selectivity *Langmuir*, **1999**, *15*, 3206-3218.
- [41] H. K. Chagger, F. E. Ndaji, M. L. Sykes, K. M. Thomas, Kinetics of adsorption and diffusional characteristics of carbon molecular sieves, *Carbon*, **1995**, *33*, 1405-11.
- [42] A. J. Fletcher, K. M. Thomas, Adsorption and Desorption Kinetics of n-Octane and n-Nonane Vapors on Activated Carbon, *Langmuir*, **1999**, *15*, 6908-6915.
- [43] A. J. Fletcher, K. M. Thomas, Compensation Effect for the Kinetics of Adsorption/Desorption of Gases/-Vapors on Microporous Carbon Materials, *Langmuir*, **2000**, *16*, 6253-6266.
- [44] X. Zhao, S. Villar-Rodil, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, Kinetic Isotope Effect for H₂ and D₂ Quantum Molecular Sieving in Adsorption/Desorption on Porous Carbon Materials, *Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 9947-9955.
- [45] T. X. Nguyen, N. Cohaut, J. S. Bae, S. K. Bhatia, New Method for Atomistic Modeling of the Microstructure of Activated Carbons Using Hybrid Reverse Monte Carlo Simulation, *Langmuir*, **2008**, *24*, 7912-7922.
- [46] H. Marsh, F. Roderigues-Reinos, Activated Carbon, ELSEVIER Ltd., **2006**, 197
- [47] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molino-Sabio, Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Adv Coll Interf Sci*, **1998**, *76-77*, 271-294.
- [48] A. J. Fletcher, Y. Uygur, K. M. Thomas, Role of Surface Functional Groups in the Adsorption Kinetics of Water Vapor on Microporous Activated Carbons, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 8349-8359.
- [49] A. J. Fletcher, E. J. Cussen, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, C. J. Kepert, K. M. J. Thomas, Adsorption Dynamics of Gases and Vapors on the Nanoporous Metal Organic Framework Material Ni₂(4, 4'-Bipyridine)₃(NO₃)₄: Guest Modification of Host Sorption Behavior, *Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10001-10011.
- [50] A. J. Fletcher, E. J. Cussen, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, K. M. J. Thomas, Adsorption of Gases and Vapors on Nanoporous Ni₂(4, 4'-Bipyridine)₃(NO₃)₄ Metal-Organic Framework Materials Templated with Methanol and Ethanol: Structural Effects in Adsorption Kinetics, *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9750-9759.
- [51] E. A. Muller, L. F. Rull, L. F. Vega, K. E. Gubbins, Adsorption of Water on Activated Carbons: A Molecular Simulation Study, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1189-1196.
- [52] K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara, Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons, *Carbon*, **1992**, *30*, 1075-88.
- [53] G. Horvath, K. Kawazoe, Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Jpn*, **1983**, *16*, 470-5.
- [54] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, K. Kaneko, An Ordered Water Molecular Assembly Structure in a Slit-Shaped Carbon Nanospace *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 10075-6.
- [55] H. Sakamoto, R. Kitaura, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, Systematic construction of porous coordination pillared-layer structures and their sorption properties, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 218-219.
- [56] S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. I. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, Light harvesting by a periodic mesoporous organosilica chromophore, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4042-4046.

- [57] X. Wang, K. S. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 1763-1769.
- [58] K. Ariga, Y. Yamauchi, G. Rydzek, Q. Ji, Y. Yonamine, K. C.-W. Wu, J. P. Hill, Layer-by-layer nanoarchitectonics: invention, innovation, and evolution, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 36-68.
- [59] K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill, Nanoarchitectonics for mesoporous materials, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, *85*, 1-32.
- [60] N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, Efficient Visible-Light Emission from Dye-Doped Mesoporous Organosilica, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4798-4801.
- [61] N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, Self-Limiting Robust Surface-Grafted Organic Nanofilms, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 2548-2554.
- [62] H. Takeda, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, T. Tani, K. Matsumoto, T. Shimada, S. Inagaki, Visible-light-harvesting periodic mesoporous organosilica, *Chem. Commun.*, **2009**, *40*, 6032-6034.
- [63] H. Y. Wu, F. K. Shieh, H. M. Kao, Y. W. Chen, J. R. Deka, S. H. Liao, K. C. W. Wu, Synthesis, Bifunctionalization, and Remarkable Adsorption Performance of Benzene-Bridged Periodic Mesoporous Organosilicas Functionalized with High Loadings of Carboxylic Acids, *Chem. Euro. J.*, **2013**, *19*, 6358-6367.
- [64] F. K. Shieh, C. T. Hsiao, H. M. Kao, Y. C. Sue, K. W. Lin, C. C. Wu, X. H. Chen, L. Wan, M. H. Hsu, J. R. Hwu, C. K. Tsung, K. C. W. Wu, Size-adjustable annular ring-functionalized mesoporous silica as effective and selective adsorbents for heavy metal ions, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 25686-25689.
- [65] 日本科学会編, 革新的な多孔質材料, 化学同人, **2010**, pp.8.
- [66] T. Yamada, H. Zhou, K. Asai, I. Honma, Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates, *Materials Letters*, **2002**, *56*, 93-96.
- [67] C. Yu, J. Fan, D. Zhao, Morphology Development of Mesoporous Materials: a Colloidal Phase Separation Mechanism, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 889-898.
- [68] E. M. Johansson, M. A. Ballem, J. M. Cordoba, M. Oden, Rapid synthesis of SBA-15 rods with variable lengths, widths, and tunable large pores, *Langmuir*, **2011**, *27*, 4994-4999.
- [69] Y. Ding, G. Yin, X. Liao, Z. Huang, X. Chen, Y. Yao, J. Li, A convenient route to synthesize SBA-15 rods with tunable pore length for lysozyme adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, *170*, 45-51.
- [70] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 373-80.
- [71] A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis, *New. J. Chem.*, **2003**, *27*, 73-79.
- [72] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309-19.
- [73] P. I. Ravikovitch, S. C. Odomhnaill, A. V. Neimark, F. Schuth, K. K. Unger, Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41, *Langmuir*, **1995**, *11*, 4765-72.

- [74] A. V. Neimark, A. Vishnyakov, Gauge cell method for simulation studies of phase transitions in confined systems, *Phys. Rev. E*, **2000**, 62, 4611-4622.
- [75] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, Adsorption hysteresis in nanopores, *Phys. Rev. E*, **2000**, 62, R1493-R1496.
- [76] K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, D. Kinukawa, Capillary Critical Point of Argon, Nitrogen, Oxygen, Ethylene, and Carbon Dioxide in MCM-41, *Langmuir*, **1997**, 13, 3494-3498.
- [77] K. Morishige, M. Ito, Capillary condensation of nitrogen in MCM-41 and SBA-15, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 8036-8041.
- [78] K. Morishige, Y. Nakamura, Nature of Adsorption and Desorption Branches in Cylindrical Pores, *Langmuir*, **2004**, 20, 4503-4506.
- [79] K. Morishige, M. Ishino, Lower Closure Point of Adsorption Hysteresis in Ordered Mesoporous Silicas, *Langmuir*, **2007**, 23, 11021-11026.
- [80] H. Tanaka, T. Hiratsuka, N. Nishiyama, K. Mori, Minoru T. Miyahara, Capillary condensation in mesoporous silica with surface roughness, *Adsorption*, **2013**, 19, 631-641.
- [81] A. Feng, B. J. McCoy, Z. A. Munir, D. E. Cagliostro, Water adsorption and desorption kinetics on silica insulation, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 180, 276-284.
- [82] A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, Evaluation of the Hydrophobic Properties of Mesoporous FSM-16 by Means of Adsorption Calorimetry, *Langmuir*, **2001**, 17, 47-51.
- [83] 近藤 精一, 石川 達雄, 安部 郁夫, 吸着の科学 第二版, 丸善株式会社, **2001**, pp.58.
- [84] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, PHYSICAL CHEMISTRY A MOLECULAR APPROACH, University science books, **1997**, 千原 秀昭, 江口 太郎, 齊藤 一弥, (訳) マッカーリサイモン 物理化学 (下) 分子論的アプローチ, 東京科学同人, **2006**, pp.1206.
- [85] J. R. Edison, P. A. Monson, Dynamic Mean Field Theory for Lattice Gas Models of Fluid Mixtures Confined in Mesoporous Materials, *Langmuir*, **2013**, 29, 13808-13820.
- [86] J. Karger, R. Valiullin, Mass transfer in mesoporous materials: the benefit of microscopic diffusion measurement, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 4172-4179.
- [87] H. Yanagihara, K. Yamashita, A. Endo, H. Daiguji, Adsorption-Desorption and Transport of Water in Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 21795-21802.