

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05125

研究課題名(和文)Wetting/Non-wetting吸着現象の吸着メカニズムの解明

研究課題名(英文)Elucidation of adsorption mechanism of Wetting/ Non-wetting adsorption phenomenon

研究代表者

堀河 俊英 (HORIKAWA, Toshihide)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授

研究者番号：90380112

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：近年、プロセスの省エネルギー化・高効率化が求められ、分離技術においてもその例外ではなく、多角的な視点から研究が進められている。天然ガスから二酸化炭素、メタン、BTX、水蒸気などの分離精製技術として気相吸着分離技術が適用される。その吸着分離性能は吸着剤と吸着質の相互作用などに依存する。吸着メカニズムのより良い理解が、高分離性能吸着剤の設計・製造を可能とし、また、高精度吸着シミュレータの開発に大きく寄与する。本研究では吸着剤への様々な吸着質の吸着挙動を50K - 常温において測定し、吸着等温線と吸着熱、また吸着シミュレーション情報の融合により、各吸着剤への吸着質が示す吸着メカニズムの解明を目的とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の吸着剤への様々な吸着質の吸着挙動を50K - 常温における測定結果、吸着等温線と吸着熱、また吸着シミュレーション情報の融合により得られた知見から、これまでに知られていなかった吸着初期の吸着構造が吸着後期への吸着構造に影響を及ぼすなど各吸着剤への吸着質の詳細な吸着メカニズムについて学術的理解を深めた。これらの結果は、近年求められている化学工業など産業分野におけるプロセスの省エネルギー化・高効率化、特に吸着分離技術の高効率技術発展に大きく貢献することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Recently, there has been a demand for energy-saving and high-efficiency processes, and separation technology is no exception, with research being conducted from various perspectives. Gas-phase adsorption separation technology is used to separate and purify carbon dioxide, methane, BTX, and water vapor from natural gas. Its adsorption separation performance depends on the interaction between the adsorbent and adsorbate, etc. A better understanding of the adsorption mechanism will enable the design and manufacture of adsorbents with high separation performance and will also greatly contribute to the development of high-precision adsorption simulators. In this study, the adsorption behavior of various adsorbents on adsorbents was measured at from 50 K to room temperature, and the adsorption isotherms, heat of adsorption, and adsorption simulation information were combined to elucidate the adsorption mechanism of adsorbents on each adsorbent.

研究分野：化学工学

キーワード：吸着 吸着メカニズム wetting/non-wetting 吸着熱 吸着シミュレーション キャラクターゼーション

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

吸着現象に関する研究は 1800 年代後半から始まり今日に至っているが、その間、装置、手法、吸着剤などの発展に伴い現象の理解が深まってきた。今日ではコンピュータの発達に伴うシミュレーション研究もその理解に大きく貢献している。本研究課題として提案する吸着挙動は、吸着質が吸着剤表面へ吸着するという吸着現象の最も基礎となる現象に係り、これまでに理解されている吸着過程のメカニズムをよりクリアに説明することが可能となる。一般的な例を挙げると、アルゴンのような希ガスの均一平面への沸点温度における吸着において、吸着質がその面に対して第 1 層、2 層というように層を形成しながら吸着が進行することは周知の事実である。しかし、同じアルゴン沸点温度におけるクリプトン吸着では、アルゴンと同様に層を形成しながら吸着するにも関わらず得られる吸着等温線の様相は大きく異なる。Kr 吸着等温線は VI 型 (IUPAC) であり 1950 年頃に最初に報告され、吸着層形成時の二次元相転移によりこのような形状となることが今日までに明らかになっている。面白いことに二次元相転移が観られるこの Kr 吸着等温線は、Kr の沸点温度(120 K)では 87K で測定される Ar 吸着等温線とほぼ一致する。したがって等温線形状、すなわち、吸着挙動には温度依存性があり、広範囲温度における吸着等温線データが吸着メカニズムの解明のためには非常に重要であることが容易に理解できる。吸着等温線形状が異なるけれども、Ar と Kr 吸着はグラファイト表面に対して濡れて液膜(単層形成)して層状に多層吸着する吸着メカニズムである。そして温度を低下させると、この濡れ性が消失し吸着剤表面で吸着質がクラスターを形成することが明らかとなってきた。吸着剤と吸着質間の相互作用、温度により吸着質がクラスター形成する吸着挙動をシステマティックに検討した報告はない。吸着質が示す Wetting/Non-wetting 吸着挙動、そして、その吸着メカニズムを理解することは吸着質、吸着剤の種類に関係なく吸着現象の統一的理解を深めるために必要不可欠である。

2. 研究の目的

近年、あらゆるプロセスの省エネルギー化・高効率化が求められ、分離技術においてもその例外ではなく、多角的な視点から研究が進められている。天然ガスから二酸化炭素、メタン、BTX、水蒸気などの分離精製技術として気相吸着分離技術が適用される。これら吸着分離性能は適用する吸着剤と吸着質の相互作用、吸着分離温度などに大きく依存し、それら吸着メカニズムを詳細に理解することが非常に重要である。吸着メカニズムのより良い理解が、より高分離性能を有する吸着剤の設計・製造を可能とし、また、高精度吸着シミュレータの開発に大きく寄与する。本研究では吸着質と非常に強い相互作用を示す吸着剤から、吸着質と弱い相互作用を示す吸着剤への非極性、極性吸着質の吸着挙動を 50K - 常温の温度範囲において測定し、吸着等温線と吸着に伴う吸着熱、また吸着シミュレーションの情報を融合することで、吸着剤への吸着質が示す Wetting/Non-wetting 吸着挙動の有無とその吸着メカニズムの解明を目的とする。

3. 研究の方法

炭素化度の異なる高黒鉛化炭素(Carbopack F, Carbopack B)および非晶質炭素(BP280)を吸着剤として適用した。吸着質としてアルゴン、窒素、メタン、メタノール、水を使用した。吸着測定には Belsorp-max (MicrotracBEL) を適用し、温度設定にクライオスタット、寒剤、恒温水槽を使用した。吸着測定の吸着剤の前処理として、200°Cにて 5 時間以上真空排気することで表面に吸着する気体を除去した。異なる温度で測定した吸着等温線データに Clausius-Clapeyron 式を適用して吸着熱を算出した。

実験系と同様の系をコンピュータシミュレーションにて再現し、微視的に吸着挙動を理解するために Grand canonical Monte Carlo (GCMC)シミュレーション法を用いた。

4. 研究成果

本報告では異なる炭素系表面へのアルゴン吸着挙動についての研究成果を報告する。

材料特性評価

まず、本研究に使用した Carbopack F, Carbopack B, BP280 の TEM 像および Raman スペクトルを Figs. 1 および 2 に示す。Figs. 1, 2 より Carbopack F は規則的にグラフェンが積層した大きなグラファイト表面を有し、その表面には炭素欠陥がほぼないことがわかる。Carbopack F より炭素化度が低い Carbopack B ではグラファイト表面が 10 nm 程度で湾曲していることが明らかである。さらに、表面に炭素欠陥が増加している。アモルファス炭素である BP280 は Carbopack F と比較すると表面のグラファイト構造は非常に乏しいことがわかる。このように Carbopack F, Carbopack B, BP280 の順に炭素化度が低く、炭素表面と吸着質の相互作用が吸着に及ぼす影響を評価するためにふさわしい材料であることがわかる。

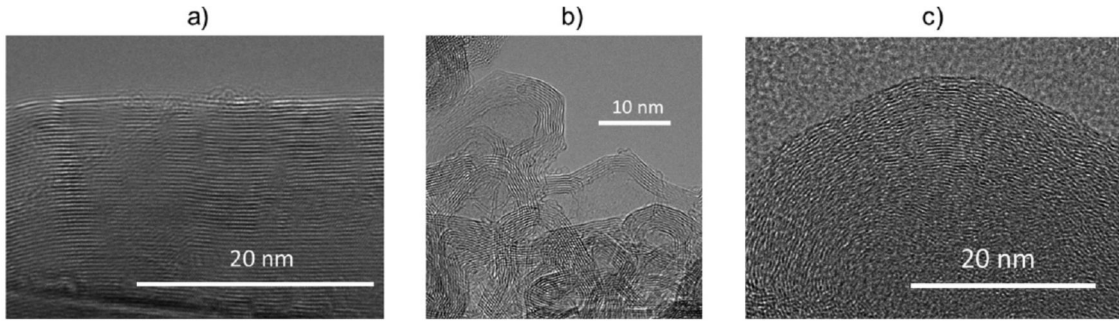


Fig. 1 TEM images of (a) Carbopack F, (b) Carbopack B and (c) Cabot BP280.

アルゴン吸着等温線@77K

77 K における Carbopack F, Carbopack B, BP280 へのアルゴン吸着等温線を Fig. 3 に示す。この温度はアルゴンの三重点温度より 6 K 低い温度である。

Carbopack F への極低圧部の吸着等温線は両対数プロットにおいて傾きが 1 であり Henry 則に従い、相対圧 0.3 付近には層形成吸着に伴う挙動が観られることから、非常に均一なグラファイト表面を有することがこの等温線からも明らかである。一方、Carbopack B, BP280 は極低圧部の両対数プロットの等温線の傾きが 1 以上で急激に増加している。これは両試料が有するウルトラマイクロ孔への吸着に起因する。その後、傾きは 1 よりも小さくなり吸着サイトとの相互作用が小さくなることからわかる。相対圧 1 付近における吸着量は、Carbopack F と B は非常に近いが、Carbopack B への等温線では層形成に伴うステップは完全消失している。BP280 は吸着量 $40 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ から急激に増加するが、この増加は吸着に伴うものではなく吸着測定試料室内にアルゴンが凝縮して液化しているためである。したがって、BP280 への飽和吸着量は $40 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であり、Carbopack F と B の吸着量の半分以下であることがわかる。

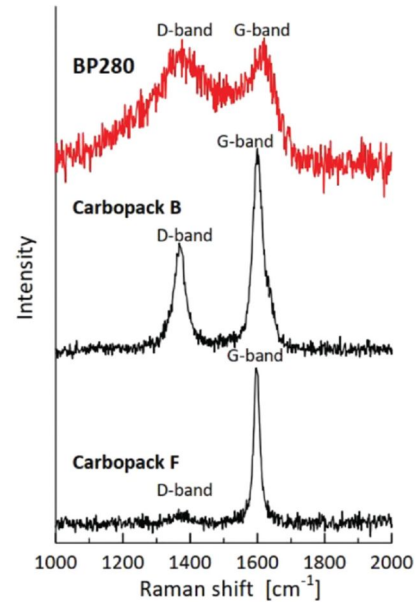


Fig. 2 Raman spectra of the carbon samples.

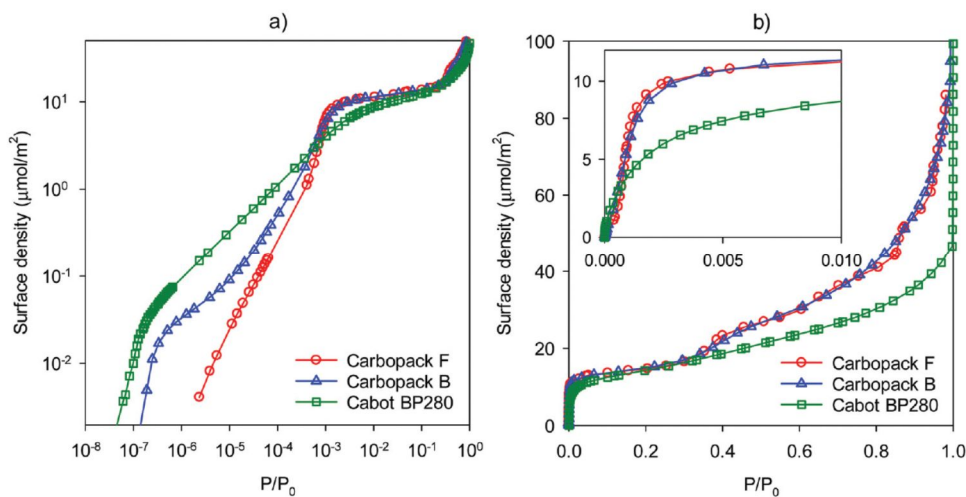


Fig. 3 Isotherms for Ar adsorption at 77 K on Carbopack F, Carbopack B, and BP280.

シミュレーションによるアルゴン吸着等温線@77K

Fig. 4 に Carbopack F, Carbopack B, BP280 に対応するシミュレーションで適用した吸着剤モデル、および、それらを適用して GCMC から得られた等温線を示す。提案のモデルを適用した GCMC により得られた等温線は、実験により得られた等温線を上手く再現した。高黒鉛化炭素で非常に均一なグラファイト表面を有する Carbopack F と均一表面モデルを適用した GCMC シミュレーションの吸着量はどちらも $90 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であったのに対し、非晶質炭素であり表面が不均一な BP280 とウルトラマイクロ孔とクレバス状欠陥を表面に有するモデルを適用した GCMC シ

ミュレーションの吸着量は $40 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ となり不均一表面上へのアルゴン吸着量が小さい。このような違いを及ぼす影響は吸着剤表面の不均一性が要因である。Fig. 5 に相対圧 1 のときにおける、均一モデル、不均一モデル表面へのアルゴン吸着シミュレーションより得られたスナップショットを示す。均一モデルでは、吸着質であるアルゴンは綺麗に層を形成しているが、不均一モデルでは、表面のクレバス状欠陥の存在により、吸着層の形成が不均一になっていることがわかる。この不均一表面における層形成が不均一になる理由は、アルゴンがクレバス状欠陥から吸着して、その後表面に吸着するため、均一表面への吸着層形成と異なり、吸着相と気相を隔てる界面の原子配列が不規則になることから、界面と吸着質間の相互作用が弱くなり吸着層が乱れ最終的な吸着量が減少する結果となった。

これらの結果から、三重点以下の温度における吸着等温線を測定することにより、その吸着等温線が示す相対圧 1 における吸着量から、吸着剤表面における欠陥の定量に応用できる可能性が見いだせた。

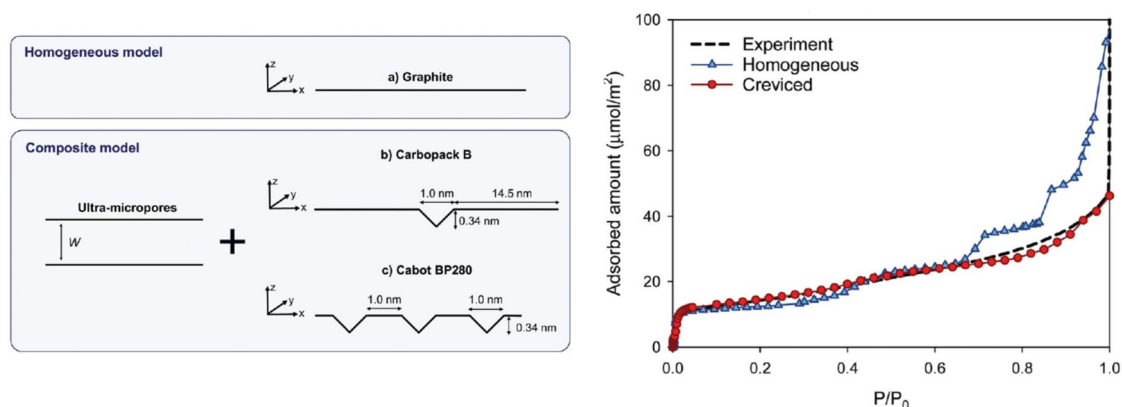


Fig. 4 (LFS) Schematic diagram of the adsorbent models for (a) highly graphitized Carbopack F; (b) partially graphitized Carbopack B and (c) non-graphitized Cabot BP280. The composite model is a combination of ultra-micropores and the creviced basal plane. (RHS) Experimental isotherm for argon adsorption at 77 K on BP280 (black dashed), the simulated isotherms for the composite model (red circles) and for the homogeneous model (blue triangles). Simulation

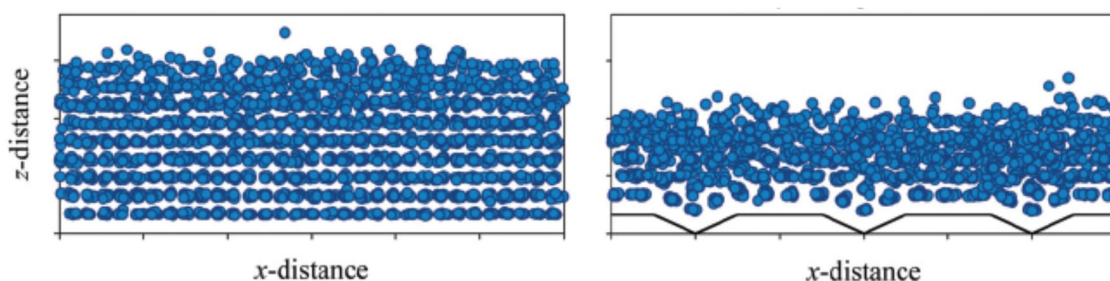


Fig. 5 The configuration snapshots at $P/P_0 = 1$ for the homogenous and creviced models are shown in (LHS) and (RHS).

本研究では、この他の吸着質における吸着層形成の違いについても調査したが、本報告ではその詳細は割愛する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Luisa Prasetyo, Toshihide Horikawa, Naoki Takashima, D. D. Do, D. Nicholson	4. 巻 21
2. 論文標題 On the Transition from Partial Wetting to Complete Wetting of Methanol on Graphite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 26219-26231
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CP05118J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Quang K. Loi, Toshihide Horikawa, Shiliang (Johnathan) Tan, Luisa Prasetyo, D. D. Do, D. Nicholson	4. 巻 293
2. 論文標題 Characterization of Cabot BP280 with argon and nitrogen adsorption at temperatures above and below the triple point - Energetic vs Structural Heterogeneities -	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 109762
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.micromeso.2019.109762	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 堀河 俊英	4. 巻 33
2. 論文標題 炭素表面および細孔内への水蒸気吸着に関する基礎的研究	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Adsorption News	6. 最初と最後の頁 12-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Loi Quang K., Horikawa Toshihide, Do D. D., Nicholson D.	4. 巻 23
2. 論文標題 Characterization of non-graphitized carbon blacks: a model with surface crevices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 12569 ~ 12581
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CP01631H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Horikawa Toshihide, Yuasa Ryuto, Yoshida Ken, Do D.D.	4. 巻 183
2. 論文標題 Temperature dependence of water cluster on functionalized graphite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 380 ~ 389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.07.024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計6件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Toshihide Horikawa and Do D.D.
2. 発表標題 Water Adsorption Mechanism on Porous Carbon Materials
3. 学会等名 EMN Meeting on Porous Materials 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshihide Horikawa, Takashima Naoki, Xu Hui, Prasetyo Luisa, Do D. D. and Ken-Ichiro Sotowa
2. 発表標題 On the loading-dependent hysteresis in water adsorption on graphitized carbon black
3. 学会等名 The 13th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Loi K. Quang, Prasetyo Luisa, Tan Shiliang, Nakai Kazuyuki, Toshihide Horikawa, Do D.D. and Nicholson D.
2. 発表標題 On the Non-Wetting/Wetting transition of Argon Adsorption on Teflon A Computer simulation and Experimental Study
3. 学会等名 The 13th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Luisa Prasetyo, Toshihide Horikawa, QuangK. Loi, Shiliang Tan, D.D. Do and D. Nicholson
2. 発表標題 On The Wetting Behaviour of Methanol Adsorption on Graphite: Effect of Surface Morphology
3. 学会等名 The 13th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀河 俊英, 高島 尚希, Luisa Prasetyo, D. D. Do
2. 発表標題 高炭素化グラファイトへのメタノール吸着
3. 学会等名 第33回 日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 湯浅 隆人, 堀河 俊英, 外輪 健一郎
2. 発表標題 炭素系粒子への水蒸気吸着における粒子サイズの寄与
3. 学会等名 第13回中四国若手CE合宿
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 監修 西山 憲和, 堀河 俊英 (第10章担当), 他章30名分担執筆	4. 発行年 2019年
2. 出版社 株式会社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 206
3. 書名 ポラスカーボン材料の合成と応用 (第10章 多孔質炭素材料への水蒸気吸着)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

化学プロセス工学C-2講座
<https://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C2/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
オーストラリア	クイーンズランド大学			