

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23574

研究課題名（和文）低圧領域における高精度吸着測定手法の確立

研究課題名（英文）Improvement of accuracy of adsorption isotherm measurement in low-pressure region

研究代表者

平出 翔太郎（Hiraide, Shotaro）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：60853207

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：低圧領域での吸着等温線測定の精度に悪影響を及ぼしている系内の圧力上昇について調査した。吸着測定装置と四重極型質量分析計を組み合わせた装置を開発し、ブランクセルにおける圧力上昇の原因として窒素および酸素が支配的であり、二酸化炭素および水も少量含まれることを明らかとした。一方でY型ゼオライトを封入した条件では、圧力上昇はほぼ窒素のみによって引き起こされていた。つまり、吸着測定時の圧力上昇の要因は外気のリークが支配的であることが分かった。そこで、吸着測定時の経時データからリークガス分圧を解析することで真の平衡圧を求めるプログラムを作成し、低圧領域の吸着等温線が合理的に補正されることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

吸着分子サイズの細孔径を有する多孔体は、吸着分子と強く相互作用するために、低圧環境においても吸着が進行する。裏を返せば、低圧領域における吸着挙動にこそ、その材料の特性が色濃く出るはずであり、本研究で構築した吸着等温線の高精度測定プロトコルによって、より詳細に、かつ再現性よく材料の細孔状態を議論できるようになる。そのため、昨今脚光を浴びている、ターゲットとなる吸着ガスに適した細孔をもつ多孔体を分子レベルで機能設計する研究がより活発となり、吸着や膜分離といった多孔性材料を用いた手法の高効率化、ひいては産業全体におけるエネルギー消費の約半分を占める分離工程の刷新に繋がる成果であると考えている。

研究成果の概要（英文）：The pressure increase in the low-pressure region, which adversely affects the accuracy of adsorption isotherm measurement, was investigated by combining an adsorption measurement system with a quadrupole mass spectrometer. It was found that nitrogen and oxygen were the dominant causes of the pressure increase in the blank cell, with a small amount of carbon dioxide and water also included. On the other hand, when Y-type zeolites was placed in the sample cell, the pressure increase was caused almost exclusively by nitrogen. In other words, the pressure increase during the adsorption measurement was mainly caused by the leakage of outside air. A program was developed to calculate the true equilibrium pressure by analyzing the partial pressure of the leaked gas from the trend data during the adsorption measurement, and it was shown that the adsorption isotherm in the low-pressure region could be reasonably corrected.

研究分野：吸着工学

キーワード：吸着等温線 高精度測定 真空 リーク

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の実現のために、産業全体におけるエネルギー消費の約半分を占める分離工程の刷新は急務であり、蒸留に代わる省エネルギーな分離技術として、吸着や膜分離といった多孔性材料を用いた手法の高効率化が求められている。しかし、これらの手法が蒸留の代替となるには、いまだ多くの課題が残されており、特に材料そのものの高機能化が必要不可欠である。そのため昨今では、ターゲットとなる吸着質に適した細孔をもつ多孔体を、分子レベルで機能設計する研究が脚光を浴びている。

吸着分子サイズの細孔径を有する多孔体は、吸着分子と強く相互作用するために、低圧環境においても吸着が進行する。裏を返せば、低圧領域における吸着挙動にこそ、その材料の特性が色濃く出るはずであり、分子レベルでの機能デザインが主流になるに連れ、低圧域データの重要度は増していくことが予想される。しかしながら、現在、 10^{-8} 相対圧からの測定を可能とする吸着測定装置は出回っているものの、低圧領域の吸着等温線の信頼性は低いと考えられる。なぜなら、低圧領域の測定は非常にシビアであり、種々の外乱の影響を顕著に受けるからである。実際に、世に公表されている吸着等温線の低圧領域のデータは信憑性に疑念が残るものが多い。例えば、図1は5報の論文で報告されているLTA4Aゼオライトの水吸着等温線を比較したものであるが[Castillo *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17374 (2013)], 同一条件での測定にも関わらず、低圧部において吸着平衡圧力が100倍以上も異なっている。これらの違いは得てして、合成条件の違いや粒子形状の違いとして説明されるが証拠に乏しく、むしろ測定面に根本的な問題があるのではないかと考えたのが本研究の背景である。

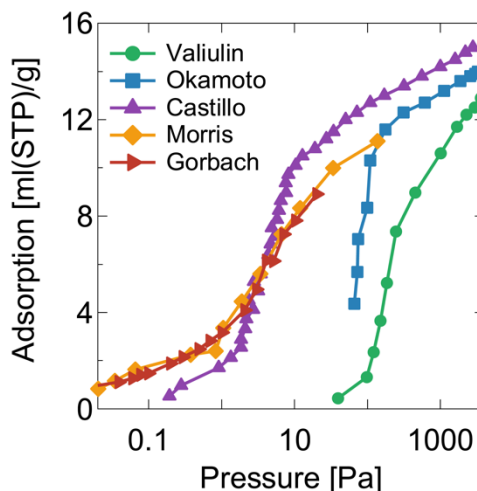


図1 LTA4Aの水吸着等温線(298 K)

2. 研究の目的

本研究で特に着目するのは、低圧領域における系内の圧力上昇である。理想的には、十分に真空排気を行ったサンプルセルを密閉したとき、セル内の圧力はゼロで一定となるべきであるが、実際には時間の経過とともに圧力は徐々に上昇していく。これは、吸着測定中に対象の吸着ガス以外のガス成分が混入してしまっていることを意味しており、測定結果に何かしらの影響を及ぼすのは間違いない。例えば、Microtrac BEL社のBELSORP-maxでは圧力上昇速度が 10^{-2} Pa/min以下を正常に測定できる基準値としており、吸着測定前にその確認のルーチンが(オプションで)入るようになっている。この値は、一見非常に小さな値に見えるが、低圧測定においては多大な影響力を持つ。なぜなら、0.1 Paの吸着平衡点を想定した場合、単純計算で、平衡待ちに10分かかれば100%、1時間かかれば600%の誤差を生じるからである。このように低圧領域の測定では、大気圧近傍での測定では問題とならない外乱にも注意が要求される。そこで本研究では、低圧領域における吸着等温線の精度向上を目指し、圧力上昇を引き起こす要因の除去、ないしはそれらが吸着等温線に与える影響を理論的に補正する方法の開発を行う。

3. 研究の方法

まず、議論すべき圧力上昇を明確にするために、定容式吸着測定のルーチンを概説する。吸着測定装置は大きくわけて2つの閉空間からなり、図2中のバルブV1,V2およびV3で区切られた空間をマニホール部、V3で区切られた空間をサンプル部と呼ぶ。マニホール部の体積は既知であり、圧力と温度が分かれば、気体の状態方程式からマニホール部内にある気体分子のモル数が計算できる。つまり、V3を開けたとき、サンプル部に導入された気体分子のモル数がわかるため、十分吸着平衡に達した後にサンプル部に気体として残っている分子数を状態方程式から求めれば、その差から吸着量が計算可能である。このように、マニホール部およびサンプル部での圧力上昇両方が、吸着測定の結果に影響を与え得るが、本研究で用いるBELSORP-maxでは、サンプル部へ導入するガス圧力を調整するルーチンの直前に、マニホールの真空排気が必ず行われるため、マニホール部での圧力上昇が測定結果に及ぼす影響は無視小である。よって、本研究ではサンプル部での圧力上昇のみに着目する。

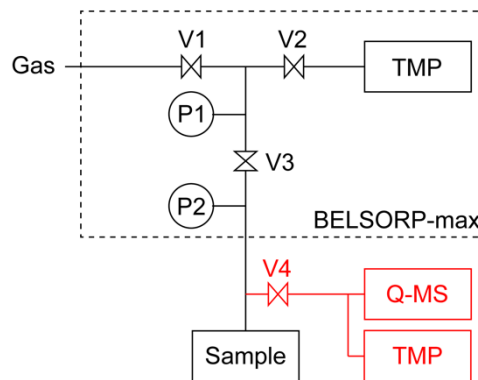


図2 開発した測定装置の概略図

圧力上昇と一口に言っても、その原因は外気侵入（リーク）、配管壁面からの脱着ガスおよびサンプルからの脱着ガスと複数考えられ、そのガス成分によって取るべき対策は変わる。そこで本研究では、図2の赤線で示したように、サンプル部につながる配管を分岐させ、四重極型質量分析計（Q-MS）を接続した測定装置を開発し、以下の手順で実験を実施した。①種々の条件でサンプルセルの真空・加熱処理を行った後、V3、V4バルブを閉じサンプル部を密閉した。②サンプル部における圧力上昇を圧力計P2（最大レンジ0.1 Torr）で測定した。この際、バルブV3、V4からのリークを排除するため、マニホールド部、Q-MS部は真空排気状態を維持した。③密閉から2.5 h以上経過した後、V4を開けることで、サンプル部に蓄積したガス成分をQ-MSによって分析した。④上記実験をブランクセル（吸着剤なし）とY型ゼオライト（HSZ-320HOA、東ソー）を封入した条件について実施した。

4. 研究成果

4. 1 ブランクセルでの測定

真空加熱処理は、 x [°C]でのターボ分子ポンプ（TMP）による y [h]の真空排気（昇温時間含）に、サンプル部放熱のための z [h]の真空排気を追加した操作 $H(x, y, z)$ を基本とし、 x, y, z および回数を変化させたときの圧力上昇速度を検討した。また、サンプル部内の環境をセル取り付け時の状態、すなわち大気環境に戻す際は、吸着ガス導入ポート（図2中V1の上流）から空気を導入し、サンプルセル接続部のリーク環境が変わらないように留意した。図3に $H(\text{RT}, 5 \text{ h}, 0)$ 、 $H(\text{RT}, 12 \text{ h}, 0)$ 、 $H(\text{RT}, 20 \text{ h}, 0)$ および $H(400 \text{ }^\circ\text{C}, 14 \text{ h}, 6 \text{ h})$ で前処理を行った後の圧力上昇を示す。ここでRTは室温（約22 °C）であり、加熱を行っていないことを表す。まず、 $H(\text{RT}, 5 \text{ h}, 0)$ 、 $H(\text{RT}, 12 \text{ h}, 0)$ および $H(\text{RT}, 20 \text{ h}, 0)$ について比較すると、真空排気時間が長くなるにつれ圧力上昇速度が小さくなることが分かった。また、興味深いことに $H(\text{RT}, 20 \text{ h}, 0)$ と $H(400 \text{ }^\circ\text{C}, 14 \text{ h}, 6 \text{ h})$ では、圧力上昇速度に大きな差は見られなかった。これは、丸1日に近い真空排気時間を設ければ、加熱処理を行わずとも圧力上昇が最も小さくなる状態を達成できることを意味している。また、 $H(\text{RT}, 5 \text{ h}, 0)$ 、 $H(\text{RT}, 12 \text{ h}, 0)$ および $H(400 \text{ }^\circ\text{C}, 14 \text{ h}, 6 \text{ h})$ において圧力上昇をもたらしたガスの成分解析を行い、有意なシグナルを示した成分についての結果を図4に示す。ここで、Q-MSによる分析は、サンプル部に蓄積したガスをTMPで吸引しながら分析しているため、吸引しづらいガス成分ほど遅れて検出される。まず、どの条件においても主成分は N_2 と O_2 であり、これらはおよそ空気の組成比と同等であることから、配管接続部からのリークが圧力上昇の主要因であることが明らかとなった。また、 $H(\text{RT}, 5 \text{ h}, 0)$ と $H(\text{RT}, 12 \text{ h}, 0)$ では H_2O の組成比に、 $H(\text{RT}, 12 \text{ h}, 0)$ と $H(400 \text{ }^\circ\text{C}, 14 \text{ h}, 6 \text{ h})$ では CO_2 と H_2 の組成比に主な変化が見られた。これらは高真空チャンバーでの残留ガスの主成分であり、 $H(400 \text{ }^\circ\text{C}, 14 \text{ h}, 6 \text{ h})$ でも僅かではあるがこれらの成分が検出された。より高真空になると、 H_2 以外は検出されない状態に達することが知られているが、 $H(400 \text{ }^\circ\text{C}, 14 \text{ h}, 6 \text{ h})$ での前処理を連続で2回行っても圧力上昇速度および検出組成に変化は見られなかった。400 °Cがサンプルセルであるパイレックスガラスの最高使用温度（490 °C）間近であることを踏まえ、これ以上のベーキングを行うことは難しく、図4cが通常の吸着測定装置で到達可能な最高の真空状態であると言える。

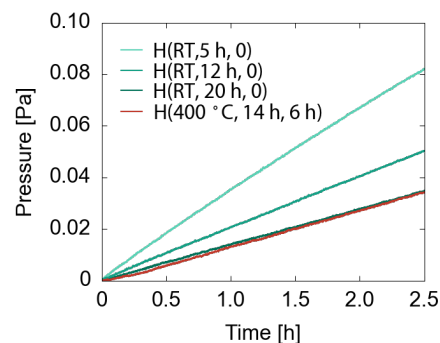


図3 ブランクセルにおける圧力上昇

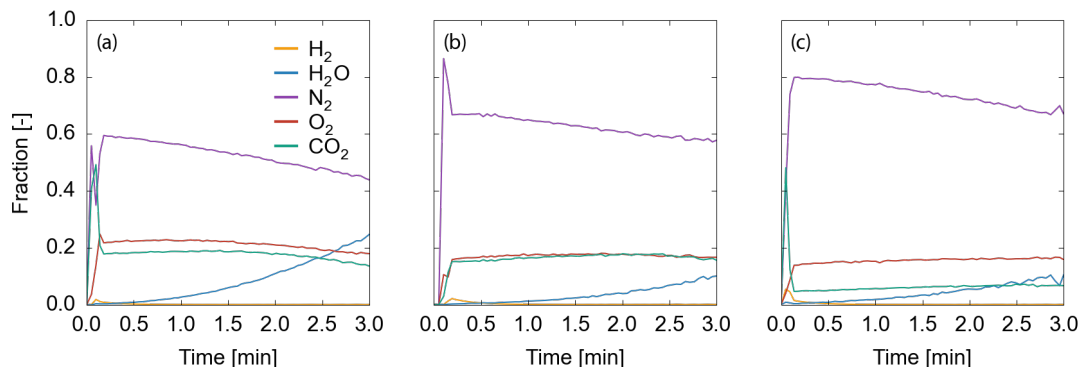


図4 $H(\text{RT}, 5 \text{ h}, 0)$ 、 $H(\text{RT}, 12 \text{ h}, 0)$ および $H(400 \text{ }^\circ\text{C}, 14 \text{ h}, 6 \text{ h})$ でのガス成分解析結果

4. 2 ゼオライト封入条件での測定

4.1と同様の検討を、Y型ゼオライト封入条件についても実施した。図5に $H(400 \text{ }^\circ\text{C}, 14 \text{ h}, 6 \text{ h})$ を連続で1回、2回、3回および4回実施したときの圧力上昇を示す。ブランクセルにおいては、 $H(400 \text{ }^\circ\text{C}, 14 \text{ h}, 6 \text{ h})$ ないしは $H(\text{RT}, 12 \text{ h}, 0)$ を1回行えば十分な真空状態に至ったが、Y型ゼ

オライト封入条件では、同処理を最低でも3回実施しないと圧力上昇速度が最小の状態にならないことが明らかとなった。また、1回目、2回目、および3回目におけるガス成分分析結果を図6に示す。まず、前処理回数によらず、ブランクセルでは検出されていたCO₂がほとんど検出されないことが明らかとなった。CO₂は、サンプル部の壁面に残留してしまうガスであることを踏まえると、Y型ゼオライトを封入したときだけ系内に存在しなかったということは考えづらい。つまり、CO₂はブランクセルの結果と同様、壁面から脱離こそしているものの、Y型ゼオライトに吸着されることで圧力上昇の要因ガスとして検出されなかったというのが合理的な説明と考えられる。また、回数を増やすことで最も影響を受けていた成分は意外なことにO₂であった。つまり図5における圧力上昇速度の減少は、O₂の減少によって説明されることとなる。ここで、大気がリークしている以上、前処理回数に関わらず、単位時間あたりの系内へのO₂流入量は変わらないはずである。その上でO₂検出量に差が出ているということは、前処理回数の増加に伴い、一般的の前処理条件では活性化されないような、かなりポテンシャルの深い吸着サイトが活性化されることによって、室温下においてもO₂を吸着可能となったと考えざるを得ない。しかし、O₂が室温かつ低圧下にて吸着するという事実は直感的には受け入れがたく、今後分子シミュレーション等を活用したさらなる調査が必要と考えている。

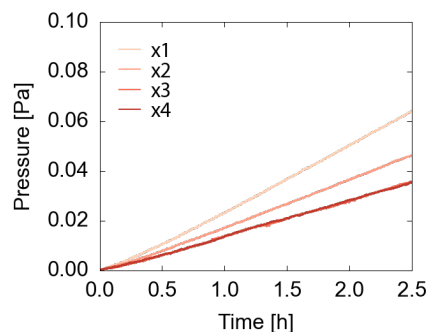


図5 Y型ゼオライト封入時における圧力上昇

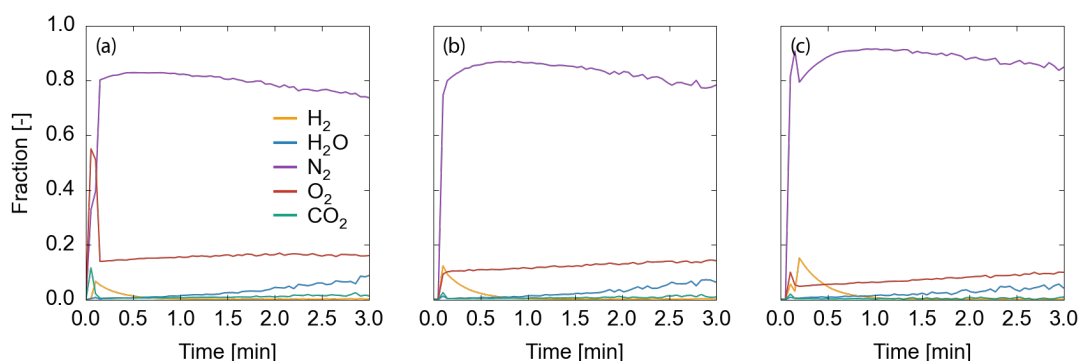


図6 H(400 °C, 14 h, 6 h)を1回、2回および3回実施した場合のガス成分解析結果

4. 3 リーク補正プログラムの開発

図4cによれば、十分な前処理後の圧力上昇の要因はほぼ窒素ガスであり、この窒素ガスは外気のリークによって生じている。例えば、室温条件下における水蒸気吸着測定では、リークガスは測定時間の経過とともにサンプル部に蓄積していき、図7のように系内の圧力を上昇させる。そして、この圧力上昇は、低圧領域の測定において、平衡吸着圧および平衡吸着圧から計算される平衡吸着量に誤差を与える原因となる。ここで、リーク速度は系内外の差圧に比例するが、リークガスの影響が顕著となる低圧領域(数Pa以下)では、外気圧(10⁵ Pa)のほうが遥かに大きいので、リーク速度は一定とみなすことが可能である。すなわち、吸着測定中は、ガス導入前の圧力上昇速度と同じ速度でリークが生じているはずであり、V3バルブ開閉に伴うマニホールド部へのリークガスの拡散に留意しながら、サンプルセルに蓄積していくリークガス分圧の経時変化を解析することで、吸着質の分圧、すなわち本来の平衡吸着圧を算出することができるはずである。実際に、圧力値およびバルブ開閉ステータスの経時データから、リーク分圧を解析したところ、図7のような結果が得られた。また、得られた真の吸着平衡圧に基づいて吸着等温線を補正したところ、図8のようになった。生データでは、吸着量が10⁻¹ ml(STP)/g付近において、吸着測定を進めるごとに圧力が低下していくという熱力学的に異常な傾向が得られていたのに対し、補正後の吸着等温線ではこのような不自然な挙動は解消された。これは、本補正方法の妥当性を示すものと考えている。また、生データと補正後のデータの同一測定点を見比べると、横軸方向の変化こそ大きいものの、縦軸方向にはほぼ変化していないことが分かった。

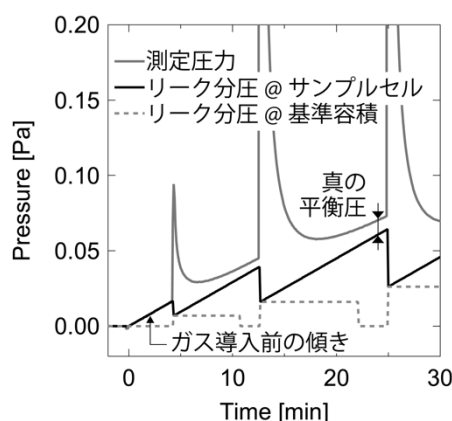


図7 経時データを用いたリーク分圧の解析例

これは、リークガスが平衡圧に与える誤差は大きいものの、その値が吸着量の計算に与える影響はほぼ無視小であることを意味している。さて、4.2において、リークガスである O_2 や、真空残留ガスの CO_2 などはゼオライトに吸着されてしまうことが明らかとなったが、これらはいずれも N_2 ガス以下の量であり、当然吸着量に与える影響も N_2 ガス以下であることが予想される。つまり、圧力上昇速度が変わらなくなるような十分な真空加熱処理 (Y 型ゼオライトでは $400^\circ C$ での真空排気を約 3 日間) を行った上で、経時データを解析しリークガス分圧を差し引くことができれば、実用上十分な精度の吸着等温線が取得できることが明らかとなった。一方で、本解析を行うにあたり『吸着測定装置のソフトウェアにおいて、リークの寄与が含まれた測定圧の変動値によって吸着平衡が判定されてしまう』という点に注意する必要がある。例えば、 x [min]間の圧力変動が y [Pa]以内といった平衡判定基準は、リークによる圧力上昇速度を r [Pa/min]とすると rx [Pa]分だけ容易に達成されてしまうため、想定していたよりもずっと平衡まち時間が短くなってしまう可能性がある。そのため、リークの寄与を考慮した値を設定するか、固定時間による平衡判定設定を行う必要がある。理想的には、吸着測定装置のソフトウェア上でリアルタイムにリークの寄与を解析し、リーク分圧を差し引いた真の圧力に基づいて平衡判定されるのが望ましく、今後メーカーに働きかけていく予定である。

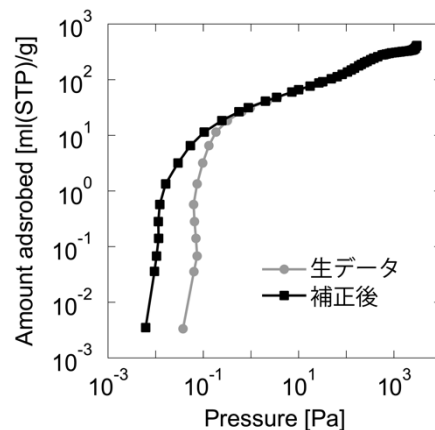


図8 リークの寄与を補正した吸着等温線 (Y 型ゼオライト, H_2O 吸着, 298 K)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hiraide Shotaro, Sakanaka Yuta, Kajiro Hiroshi, Kawaguchi Shogo, Miyahara Minoru T., Tanaka Hideki	4. 巻 11
2. 論文標題 High-throughput gas separation by flexible metal-organic frameworks with fast gating and thermal management capabilities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3867
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-020-17625-3	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 -
1. 著者名 Sakanaka Yuta, Hiraide Shotaro, Tanaka Hideki, Hiratsuka Tatsumasa, Kojima Natsuko, Yamane Yasuyuki, Miyahara Minoru T.	4. 巻 59
2. 論文標題 Efficiency of Thermal Management Using Phase-Change Material for Nonisothermal Adsorption Process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 14485 ~ 14495
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.iecr.0c02344	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 Hiraide Shotaro, Yamada Mitsuhiko, Kataoka Sho, Inagi Yuki, Endo Akira	4. 巻 583
2. 論文標題 Time evolution of the framework structure of SBA-15 during the aging process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 123807 ~ 123807
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2019.123807	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 Kawaguchi Shogo, Takemoto Michitaka, Tanaka Hideki, Hiraide Shotaro, Sugimoto Kunihisa, Kubota Yoshiki	4. 巻 27
2. 論文標題 Fast continuous measurement of synchrotron powder diffraction synchronized with controlling gas and vapour pressures at beamline BL02B2 of SPring-8	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S1600577520001599	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 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 有馬誉, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 Flexible MOF の成形加工がゲート吸着挙動に与える影響とその熱力学的考察
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂中勇太, 平出翔太郎, 平塚龍将, 田中秀樹, 小嶋夏子, 山根康之, 宮原稔
2. 発表標題 相変化材料による熱管理効果を活用した吸着分離プロセスの構築
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 有馬誉, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体が示すゲート吸着挙動の外力印加に伴う緩慢化の解析
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂中勇太, 平出翔太郎, 平塚龍将, 田中秀樹, 小嶋夏子, 山根康之, 宮原稔
2. 発表標題 相変化材料による熱補償効果を取り入れた非等温吸着カラムモデルの構築
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平出翔太郎, 坂中勇太, 田中秀樹, 上代洋, 河口彰吾, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体が示すゲート吸着挙動を活かした新規吸着分離プロセスの検討
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辻川力, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 All-silicaゼオライト膜を用いた酸性ガス分離において水分が及ぼす影響の分子論的検討
3. 学会等名 化学工学会 広島大会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山下達之, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 ゲート型吸着剤を用いた圧カスイング吸着分離システムとその新規操作論の確立
3. 学会等名 化学工学会 広島大会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shotaro Hiraide, Marie Shimomura, Masayuki Yoshida, Akira Endo
2. 発表標題 Analysis of equilibrium judgment in low-pressure region toward precise adsorption isotherm measurements
3. 学会等名 13th international conference on the fundamentals of adsorption (FOA-13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shotaro Hiraide, Marie Shimomura, Akira Endo
2. 発表標題 Identification of disturbances during N2 adsorption measurements at low pressure
3. 学会等名 13th international conference on the fundamentals of adsorption (FOA-13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平出翔太郎
2. 発表標題 Flexible MOFを活用したCO2吸着分離プロセスの可能性
3. 学会等名 第29回吸着シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平出翔太郎, 有馬誉, 谷内冬馬, 田中秀樹, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体の成形加工とゲート吸着挙動の緩慢化
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室HP http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/2koza/
--

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
---------	---------