

メソポーラスシリカの水蒸気吸着に関する研究

96733 山浦 利雄
指導教員 大宮司 啓文 准教授

Water vapor adsorption properties of 1% Zr-doped mesoporous silica templated by C18TAC (C18TAC-Zr1%) were investigated for its application to desiccant systems. The adsorption-desorption isotherms of water vapor on C18Zr1%, had well-ordered cylindrical pores with ca. 3.2 nm, were measured in the temperature range from 263 to 283 K. As other option of adsorbents, synthesized mesoporous silica SBA-15, had well-ordered cylindrical pores with ca. 9.3 nm, were also investigated with the isotherm measurement. The measured adsorption isotherms of water vapor at 263 and 273 K indicated that water confined in the mesopores did not freeze at any relative pressure. Furthermore, all the measured adsorption isotherms of water vapor had a steep curve resulted from capillary condensation and a pronounced hysteresis. The capillary condensation was dependent on temperature below 273 K without obeying Kelvin equation. The desorption branch proceeded along with thermodynamic equilibrium.

Key words: Mesoporous Silica, Adsorption, Capillary Condensation, Kelvin Equation

1 緒言

近年、温度と湿度の両方を制御することができるデシカント空調システムが注目されている。デシカント空調システムは快適な空間を作り出すばかりでなく、夏季のノンドレイン運転と冬季のノンフロスト運転を実現することにより、環境負荷が小さく、省エネルギー性の高い次世代空調システムを構築することができると考えられる。

デシカント空調システムに用いられる吸着材は、耐久性、安定した吸着特性に加え、低温排熱による再生が可能であること、特定の相対湿度範囲で大きな吸着量を持つことなどの特性が求められる。従来の代表的な吸着材として、シリカゲルやゼオライト等が挙げられるが、これらの吸着材の吸着特性は、必ずしもデシカント空調システムの仕様を満足するものではない。

近年、これらの吸着材に代わり、空調システムにより適した吸着材として、規則的に配列したメソ細孔を持つ規則性メソポーラスシリカが注目を集めている。このメソ孔内では、細孔径による特定の相対湿度において毛管凝縮が起こり、急激に吸着が進む。また、脱着再生温度も 50 °C 程度と低温なため、低温再生が可能である。空調システムの稼働温度域は 25 °C から -5 °C を想定しており、この温度域での吸着性能を検証する必要があるが、低温域での細孔水の挙動については未だ不明な点が多く、吸着特性との関係について解明する必要がある。

吸着特性を評価する上で、吸着等温線は重要な指標となる。IUPAC により等温線の分類がなされ、その形状は吸着質と吸着材によって様々な形状に変化する¹⁾。物理的及び化学的相互作用を端的に表すため、一般的に吸着性能の指標に用いられるが、メソポーラスシリカの水蒸気吸着等温線に関する報告は数が少なく、特に常温(25 °C)以下の低温での水蒸気吸着等温線は未だ測定事例がない。

空調システムの応用に向けた吸着材という観点からは、より優れた吸着材として大きな吸着量を持つメソポーラスシリカの検討も必要である。また、吸着等温線で見られる吸着現象は密閉系での平衡状態を示す静特性であるが、実際のシステムである質量の流入を許す開放系でもメソポーラスシリカの吸着特性を追う必要がある。

これらの研究背景より、本研究では、メソポーラスシリカの低温での水蒸気吸着特性、特に、氷点下の吸着特性を明らかにすることを目的とする。

2 吸着測定実験

2.1 測定試料

本研究では、吸着等温線測定実験、及び吸着速度測定実験について規則性メソポーラスシリカとして C18TAC-Zr1% を用いた。C18TAC-Zr1% はアルキル基の炭素数が 18 の界面活性剤 (C18TAC) を使用したメソポーラスシリカで、強度向上のためジルコニウムを 1% 添加している。また、より空調システムに適した吸着材としてより広い細孔径を持つ SBA-15 の合成を水熱合成法で行い、同様に吸着等温線測定実験に用いた。

2.2 吸着等温線測定実験方法

高精度比表面積・細孔分布測定装置 BELSORP-max (日本ベル社製) を用いて上記の試料について水蒸気吸脱着測定、及び窒素吸脱着測定を行った。測定前に真空加熱前処理を窒素吸着時に 300 °C、8 時間、水蒸気吸着時は 300 °C 8 時間真空加熱した試料について一度吸脱着測定を行い適切に親水化させ、さらに 140 °C、8 時間真空加熱処理を行った。水蒸気吸着測定は 25、5、0、-5、-10 °C の吸着温度について測定し、窒素吸着測定は液体窒素温度 (-196 °C) で測定した。水蒸気吸着測定は、Inagaki らの繰り返し測定の特性を参考に、測定を 2 回行った²⁾。

2.3 吸着速度測定実験方法

磁気浮遊式吸着測定装置 MSB-Flow-SPT (日本ベル社製) を用いて、試料 C18TAC-Zr1% について動特性を調べるため、水蒸気吸脱着速度測定を行った。測定前に、BELSORP-max で水蒸気吸脱着測定を 1 回のみ行って適度に親水化させた試料について、真空加熱前処理を 140 °C、8 時間行った。測定は、一定時間ごとに導入する流体の湿度を変化させ、水蒸気導入に伴う試料の質量変化を時系列で追うことにより、吸着量の時間変化を測定した。吸着質流体の湿度は、乾燥 He ガスと濡れ He ガスの流量混合比を変化させることで調整した。湿度変化による吸着動特性を調査するため、吸着等温線で見られる吸着プロセスの違いに従い、30、57、95% RH と変化させて与えた。

3 結果と考察

3.1 C18TAC-Zr1% と SBA-15 の窒素吸着特性

Fig. 1 に C18TAC-Zr1% の窒素吸脱着等温線および細孔径分布図を示した。窒素吸脱着等温線は、黒塗りの測定

点が吸着過程、白抜ききの測定点が脱着過程を示す。等温線は IUPAC 分類IV型等温線を示し、ヒステリシスはみられなかった。低相対圧部では細孔表面で単層-多層吸着が進み、吸着量が増加した。相対圧 $P/P_0 = 0.3$ 付近で現れる吸着量の立ち上がりはメソ細孔の毛管凝縮によるもので、それ以降は細孔外部表面への吸着により、吸着量は線形に増加した。脱着過程は吸着過程と同じ経過をたどり、大きなヒステリシスは見られなかった。相対圧 0.6-0.9 で見られる微小なヒステリシスは、粒子間の隙間への吸着が影響したものである³⁾。

測定試料の細孔構造を調べるため、Fig. 1 の等温線について解析を進めた。C18TAC-Zr1%の細孔構造物性値として、BET 法により BET 比表面積が $1086 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、 α -plot 法により細孔容積が $0.81 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ と求まり、NLDFT 法により細孔径分布が Fig. 1 中の小図のように求まった。小図ではピークが細孔半径 1.58 nm に現れたことから、試料の平均細孔直径は 3.17 nm と評価した。これらの解析より、仮定されていたようにおよそ 3 nm に細孔径が揃ったシリンダ状細孔が規則的に配置されていることがわかった。

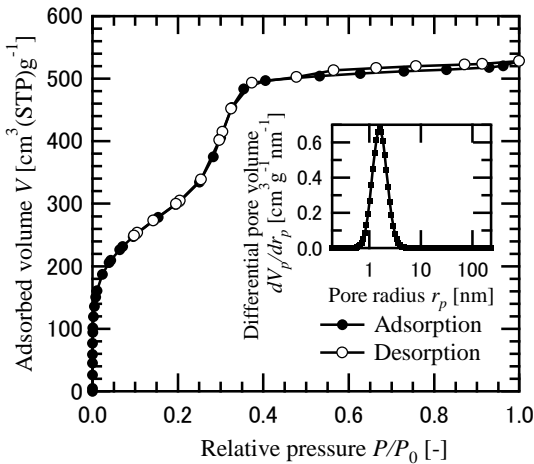


Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of C18TAC-Zr1%.

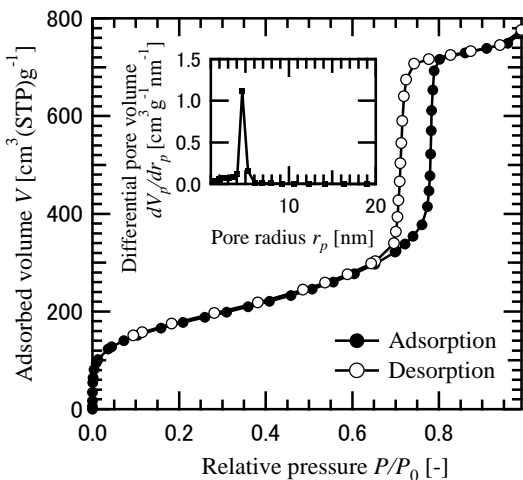


Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of synthesized SBA-15.

Fig. 2 に合成した SBA-15 の窒素吸脱着等温線と細孔径分布図を示した。等温線は IUPAC 分類IV型等温線を示し、H1 型のヒステリシスが見られた。相対圧 0.8 付近で見られる吸着量の立ち上がりはメソ細孔の毛管凝縮によるもので、相対圧 0.7 付近で見られる吸着量降下は毛管蒸発によるものである。合成した SBA-15 の細孔構造を調べるため同様の解析を行うと、BET 比表面積が $637 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、細孔容積が $1.16 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ と求まり、BJH 法により細孔径分布が Fig. 2 の小図のように求まった。小図ではピークが細孔半径 4.63 nm に表れたことから、SBA-15 の平均細孔直径は 9.26 nm と評価した。これらの解析より、合成した SBA-15 はおよそ 9.3 nm に細孔直径が均一に揃ったシリンダ状細孔構造を持つことがわかった。

3.2 C18TAC-Zr1%の水蒸気吸着特性

Fig. 3 に C18TAC-Zr1%の 10、5、0、-5、-10 °C における水蒸気吸着等温線を示した。等温線は V 型を示し、H1 型の大きなヒステリシスが見られた。色塗りの丸が吸着線、白抜ききの丸が脱着線を示す。0、-5、-10 °C の氷点下でも問題なく吸脱着測定が行えた点から、細孔内に吸着した細孔水の凝固は観測されず、氷点下でも水蒸気吸着性能を発揮することを確認した。各温度における全吸着量は 10、5、0、-5、-10 °C の順にそれぞれ 890、893、889、868、899 $\text{cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$ となり、全吸着量に温度依存性は見られず、およそ $890 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$ 付近で約 2 %ばらつきがみられる結果となった。低圧部 ($P/P_0 < 0.4$) では全ての吸着線が一致し、単層-多層吸着進行には温度依存性が見られなかった。凝縮部 ($0.4 < P/P_0 < 0.6$) ではメソ孔内の毛管凝縮による急激な吸着量増加が見られ、温度による傾きの変化が観測された。高圧部 ($0.6 < P/P_0$) では主に吸着量が線形に増加し、再び温度によらず吸着線が重なった。脱着線は全体的に吸着線よりも高く位置し、毛管蒸発による吸着量降下の開始圧が毛管凝縮開始圧よりも低くなり、ヒステリシスとなって現れた。また、毛管蒸発開始相対圧に、低温になる程低圧化する温度依存性を確認した。

Fig. 4 に Fig. 3 で示した吸着等温線の拡大図を示す。10、5 °C は重なっているが、0 °C 以下低温になるにつれ毛管凝縮開始相対圧は高圧化する傾向になった。また、吸着等温線は傾きを持ち、低温になる程緩やかになる傾向となった。

3.3 SBA-15 の水蒸気吸着特性

Fig. 5 に SBA-15 の 10、0、-10 °C における水蒸気吸着等温線を示した。等温線はいずれも V 型を示し、H1 型のヒステリシスが見られた。0、-10 °C の氷点下でも問題なく吸脱着測定が行えた点から、細孔径が 9.3 nm とやや大きい SBA-15 でも氷点下で吸着性能が発揮されることがわかった。各温度における全吸着量は 10、0、-10 °C の順にそれぞれ、1359、1318、1309 $\text{cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$ となり、C18TACZr1%より約 1.5 倍大きい吸着量を持つが、-10 °C の全吸着量は 10 °C の時の約 4 %ほど低下した。また、毛管凝縮開始相対圧に低温になる程高圧化する温度依存性、毛管蒸発に低温になる程低圧化する温度依存性が見られた。

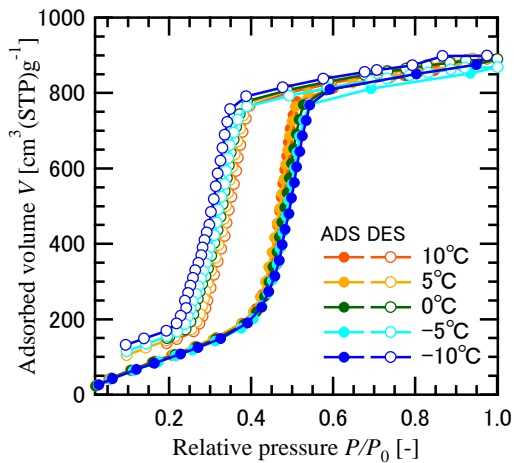


Fig.3 The second water vapor adsorption-desorption isotherms on C18TAC-Zr1% at 10, 5, 0, -5, and -10 °C.

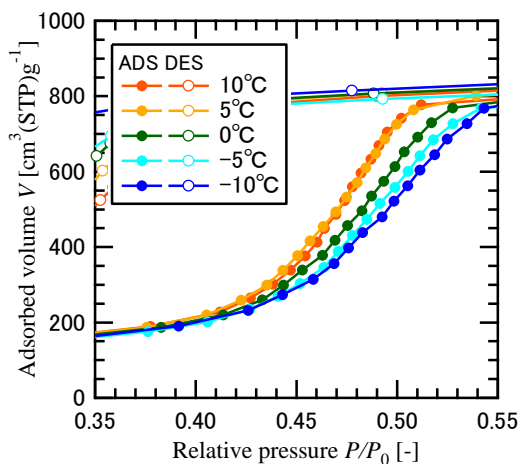


Fig.4 Enlargement of the adsorption isotherm shown in Fig.3.

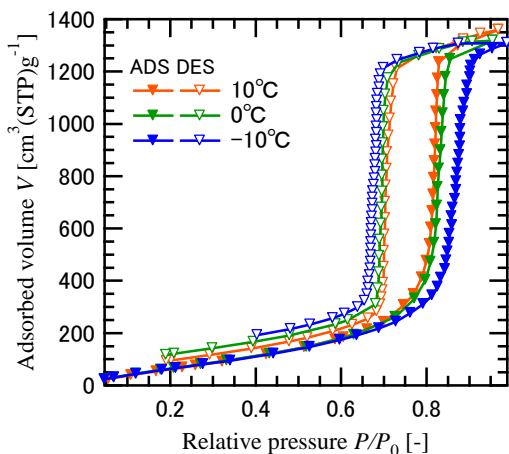


Fig.5 The second water vapor adsorption-desorption isotherms on synthesized SBA-15 at 10, 0, -10 °C.

3.4 C18TAC-Zr1%とSBA-15の比較

Fig. 3とFig. 4で示したC18TAC-Zr1%とFig. 5で示したSBA-15の水蒸気吸着等温線を比較すると、全吸着量はSBA-15の方が大きくなり、毛管凝縮及び毛管蒸発開始圧は高圧化した。毛管凝縮及び毛管蒸発は、一般的に以下のKelvin式で表せる。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2V_m\gamma}{RT\rho} \quad (1)$$

ここで、 p_0 はバルクの飽和蒸気圧、 p は細孔内の凝縮した吸着質が示す圧力、 V_m は凝縮した吸着質のモル体積、 γ は表面張力、 ρ は液体メニスカスの曲率半径、 R は気体定数、 T は吸着温度を表す。メニスカスの曲率半径 ρ は、細孔壁とメニスカスとの接触角 θ と細孔コア半径 r_k から、 $\rho = r_k / \cos\theta$ と与えられる。このKelvin式によると、曲率半径が大きければ凝縮開始相対圧は高圧化するので、両試料の細孔径の違いによる毛管凝縮開始相対圧の差は、Kelvin式の傾向と一致していることがわかる。

毛管蒸発の温度依存性、毛管凝縮の氷点下での温度依存性は、細孔径によらず同様の傾向を示すことがわかる。

(1)式によれば、低温になる程凝縮、蒸発開始相対圧は共に低圧化するはずである。毛管蒸発はKelvin式に従う傾向となったが、氷点下の凝縮開始相対圧はKelvin式に従わず、両方の試料で高圧化する逆の傾向を確認した。

3.5 熱力学平衡

C18TAC-Zr1%、SBA-15の両試料で確認した毛管凝縮、毛管蒸発について熱力学的に考察するため、吸着等温線について化学ポテンシャル変化の傾向を観察した。(2)式に吸着質と吸着材が吸着現象を起こし、相互で熱力学的に平衡状態にある時の化学ポテンシャル差を示す。

$$\Delta\mu \equiv \Delta\mu_g - \Delta\mu_l = 0 \quad (2)$$

$\Delta\mu_g$ は、飽和蒸気圧から平衡圧に気相の状態が変化した時の気相化学ポテンシャル変化、 $\Delta\mu_l$ はバルクの状態から細孔内に閉じ込められた時の液相化学ポテンシャル変化を表し、それぞれ(3)式で与えられる。

$$\Delta\mu_g = RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right), \Delta\mu_l = -V_m \left(\frac{2\gamma}{\rho}\right) \quad (3)$$

これらの式より、 $\Delta\mu$ が0になるところを熱力学平衡点とし、曲率半径 ρ をパラメータとしてフィッティングした。Fig. 3で示したC18TAC-Zr1%の水蒸気吸脱着等温線、及びFig. 5で示したSBA-15の吸脱着等温線について、フィッティングした結果をFig. 6に示す。横軸に(2)式の $\Delta\mu$ を取り、縦軸に各試料の全吸着量を100%とした吸着量を取り、C18TAC-Zr1%について、 ρ として細孔半径に近い値である1.52 nmを与え、SBA-15について、 ρ として細孔コア半径に近い値である4.5 nmをそれぞれ与えた。まず脱着線に着目すると、いずれの試料でも脱着線が温度によらず一線に重なり、脱着線の蒸発部が、 $\Delta\mu$ が0のところで一致する結果となった。これより、脱着過程は細孔径によらず熱力学平衡に従って進行することが判明した。一方吸着線の凝縮は、いずれの試料でも熱力学平衡状態からずれたところで起こっているのがわかる。全て $\Delta\mu$ が過剰となったが、両方の試料において低温になる程過剰ポテンシャル差が大きくなる傾向になった。それぞれの試料で、吸着量が50%となる時の $\Delta\mu$ について、氷点下での温度依存性を評価すると、SBA-15が13 J/mol K、C18TAC-Zr1%が16 J/mol Kとなった。これより、細孔内で毛管凝縮が起こるにはポテンシャルバリアが存在し、氷点下で温度依存性があることがわかった。

毛管凝縮について、 $\Delta\mu$ が 0 と一致する時の ρ を求めると、C18TAC-Zr1% の場合は測定 1 回目、2 回目共に 2.25 nm を与えると 10 °C の等温線と最も良く一致し、SBA-15 の場合は測定 1 回目の時に 7.60 nm、2 回目の時に 5.73 nm を与えると最も良く一致した。Cohan によると、両端のシリンダ状細孔を考える時、毛管蒸発が起きるときには半球状のメニスカスを取るが、毛管凝縮では円筒状のメニスカスを取るため、凝縮時の ρ は蒸発時の 2 倍となる⁴⁾。SBA-15 の 1 回目のフィッティング結果はこの Cohan の説明に一致するものとなったが、C18TAC-Zr1% と SBA-15 の 2 回目の結果はこれとは異なり、いずれも蒸発時の約 1.5 倍となった。この点より、シリンダ孔における毛管凝縮は必ずしも Kelvin 式とは一致せず、細孔径の 2 倍よりも小さい 1.5 倍で起こることが判明した。

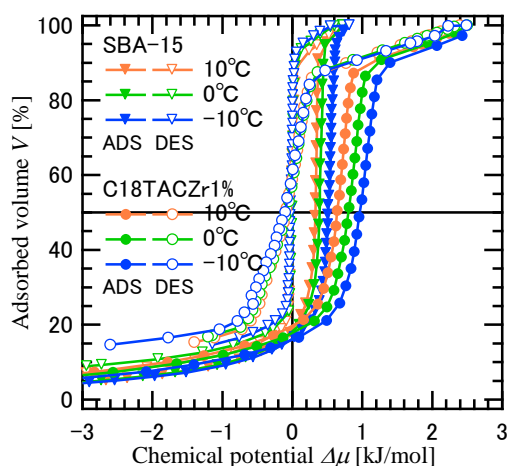


Fig.6 The second water vapor adsorption-desorption isotherms on SBA-15 and C18TAC-Zr1% with chemical potential as horizontal axis.

3.6 C18TAC-Zr1%の吸着速度測定結果

Fig. 7 に、C18TAC-Zr1% の 10 °C における水蒸気吸着測定結果を示した。横軸に時間をとり、縦軸に吸着材 1 g 当たりの質量変化を吸着量としてとった。青い実線が測定した C18TAC-Zr1% の質量変化で、赤い実線が天秤皿の質量変化を差し引いて補正したものを表す。また、黒い細線は Fig. 4 の吸着等温線より算出した、各相対湿度における平衡吸着量を表す。まず、青い実線と赤い実線に高湿度で大きな違いが見られたことから、高湿度では天秤皿自体にかなり蒸気が吸着することがわかる。C18TAC-Zr1% の吸着動特性として赤い実線を真値として見ていくと、30%RH に導入湿度を変化させると、吸着量がステップ上に立ち上がり、平衡吸着量に近い吸着量まで増加して飽和した。さらに 57%RH に導入湿度を上げると、吸着量が大幅に増大したが、その吸着量の増加傾向は 30%RH の時よりも緩やかにシフトし、平衡吸着量との差が開いたままのところまで飽和に至った。そして 95%RH に導入湿度をそのまま上げると、急激な吸着量の立ち上がりを見せ、ある一定の吸着量で飽和した。95%RH から 0%RH に切り替えると、急激な吸着量降下が見られ、初期状態の吸着量とほとんど等しくなった。なお、この吸脱着過程で温度の変化は見られず、常に一定だった。各相対湿度における吸着量飽和までの時定数を算出すると、30、57、95、0%RH の順に 8、35、8、8 分となり、毛管凝縮が起きるときに顕著な吸着速度の鈍化が見られた。

同様の測定を -10 °C でも行ったところ、湿度変化ごとに同様のステップ状の吸着量変化が見られ、30%RH では平衡吸着量に近い飽和吸着量を示した。57%RH、95%RH では吸着量の増加は見られたものの、平衡吸着量との一致は見られなかった。各相対湿度における吸着量飽和までの時定数を算出すると、30、57、95、0%RH の順に 25、157、20、67 分となり、全体的に常温よりも吸着速度は遅くなった。

4 結論

乾式デシカント空調システムの吸着材としての応用に向けた規則性メソポーラスシリカの吸着特性について、窒素吸着測定及び水蒸気吸着測定によって評価を行った。規則性メソポーラスシリカとして C18TAC-Zr1%、より大きな吸着量を示すメソポーラスシリカ SBA-15 について、10 °C から -10 °C の温度域における水蒸気吸着等温線を測定し、氷点下でも細孔水の凝固を見せず、吸着性能を発揮することを確認した。メソポーラスシリカの水蒸気吸着等温線は、脱着側が熱力学平衡状態で進行する。また、メソ細孔での毛管凝縮は必ずしも Kelvin 式に従わず、氷点下で凝縮のポテンシャルバリアに温度依存性が見られた。メソポーラスシリカの水蒸気吸着動特性として、C18TAC-Zr1% について湿度ごとの吸着速度測定を行い、平衡吸着量に近づく飽和吸着量が見られた。

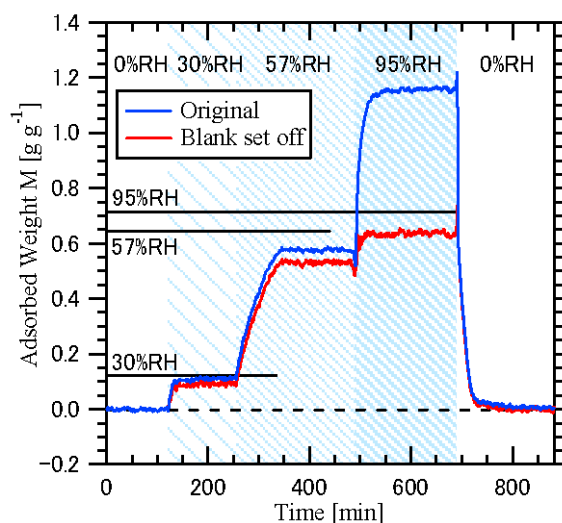


Fig.7 Water vapor adsorption on C18TACZr1% at 10°C

文献

- 1) J. Rouquerol, et al : Pure & Appl. Chem., 66, 1739 (1994).
- 2) S. Inagaki, Y Fukushima : Micropor. Mesopor. Mater., 21, 667 (1998).
- 3) R. Schmidt, et al : J. Am. Chem. Soc., 117, 4049 (1995).
- 4) L. H. Cohan : J. Am. Chem. Soc., 60, 433 (1938).

謝辞

本研究で用いた C18TAC-Zr1% は産業技術総合研究所環境化学技術研究部門、遠藤明氏より提供を受けました。ここに謝意を表します。