

## 天然ガスを室温近傍で高密度貯蔵可能な新規吸着材料の創出

## Novel Adsorbents for High-Density Storage of Natural Gas around Room Temperature

大久保達也

Tatsuya OKUBO

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

The University of Tokyo

We prepared several microporous and mesoporous materials, and performed the methane adsorption experiments near room temperature. In order to elucidate the structure-property relationship, *in-situ* FT-IR, nitrogen and argon adsorption, and molecular simulation were carried out. The introduction of polarity within the pore was effective to enhance the enthalpy of the adsorption; however, the effect did not directly result in the increase in the amount adsorbed. Based on the thermodynamic consideration, we revealed that entropy effect is as predominant as that of enthalpy in the case of adsorption of supercritical methane. We have to design the adsorbents based not only on the enthalpy effect but also on the entropy effect. This guideline will be applicable to the general supercritical gases.

## 1. 研究目的

分子サイズの細孔を有する材料は、吸着貯蔵材料や吸着分離材料、触媒および触媒担持体として用いられている。吸着貯蔵材料においては、細孔内の吸着分子密度が性能を決める重要な因子である。我々はこれまで、材料細孔内の吸着密度に着目し、材料にどのような特性を持たせれば高い吸着密度が得られるかを検討してきた。応用として特にメタンの貯蔵を考え、常温・高圧（～5000 kPa）におけるメタンの吸着密度に焦点を絞っている。

既往の研究から、マイクロ孔（～2nm）内ではメタン 1 分子と相互作用する材料構成原子の数が多くなり、平坦面に比べて分散力が大きくなることがわかっている。具体的には吸着分子 3 分子程度、つまり 1 nm 以下の細孔内で分散力が増加し、その増加の度合いは細孔サイズに依存する。しかしながら、細孔サイズ以外の材料特性の影響は十分に調べられていない。そこで、細孔サイズ以外の特性によって吸着密度が上がるのか、特に酸・塩基性や細孔内電場による影響を検討した。

メタン貯蔵材料として現在最も実用に近いと考えられているのは炭素材料である。しかしこれに酸・塩基性や電場を付与する手法は確立されていない。仮に付与できたとしても、炭素材料は結晶性でない、分光法が使えないなどの理由により、その評価が難しい。また、近年有望な材料として開発されている配位高分子錯体<sup>1</sup>は、炭素材料より特性の制御が容易と考えられるが、材料自体が新しくまだ材料の選択肢が少ない。

このような理由から、酸・塩基性や静電場の異なる材料が知られており、その効果を調べることが比較的容易なモデル材料として、メソポーラスシリカやゼオライトなどの多孔性シリカ材料、およびマイクロ孔性チタノシリケートを選んだ。ただしこれらの材料は重量や体積あたりの細孔容量が小さく、低圧下では鋭い立ち上がりを示すが、天然ガス貯蔵など比較的高圧下での貯蔵の目的には、容量の点で他の材料に劣る。現状では、酸・塩基性や静電場の効果を明らかにした後、その知見を実用的な材料に還元する必要がある。

表 1 各種材料のメタン吸着量\* (3500 kPa, 298 K)

	重量あたりの メタン吸着量 [mg / g]	体積**あたりの メタン吸着量 [v / v]
炭素材料 <sup>2, 3</sup>	110, no data	170, 180
配位高分子錯体 <sup>1</sup>	100	170
zeolite 5A	55	90

\*報告されている、比較的大きい値を載せた。

\*\*炭素材料は粒子間の空隙を含む。他は結晶学的値による。

## 2. 研究経過と研究成果

2-1. 有機官能基を導入したメソポーラスシリカのメタン吸着等温線測定と解析<sup>4</sup>

メソポーラスシリカは表面に官能基を導入することによって特性を変えられることができる。そこで、塩基性をもつアミノ基など様々な官能基を導入し、その影響を調べた。

**実験** 1 次元細孔を有するメソポーラスシリカ MCM-41 を合成し、鑄型とした界面活性剤を焼成により除去した後、細孔内表面にアミノ基・メルカプト基・プロピル基を導入した。これらのメタン吸着測定 (298 K 付近)、窒素吸着測定 (77 K) を行い、窒素吸着等温線から求まる BET 面積を用いてメタンの吸着密度等温線を得た。また、3500 kPa までの圧力範囲でメタンを吸着させた。

**結果と考察** BET 面積あたりの吸着密度はアミノ基を導入した材料において 10%程度の増加が見られ、その他の官能基では変化が見られなかった。しかし、等量吸着エンタルピーや吸着状態の赤外分光による観察を行った結果、アミノ基とメタンが特異的相互作用していることは確認できなかった。吸着密度の変化は相互作用の変化ではなく測定温度 (メタン吸着: 298 K, BET 面積評価のための窒素吸着: 77 K) による表面官能基の幾何学的な変化によるものと考えているが、詳細な機構の解明は今後の課題である。

## 2-2. ETS-10、ゼオライトのメタン吸着等温線測定と解

析

アミノ基のような弱い塩基点をメソ孔に導入するだけでは顕著な影響が見られなかったことから、強い塩基性触媒作用を示すことが知られている<sup>5</sup>マイクロ孔性材料 ETS-10 に着目した。また、やはり塩基性が報告されている X 型ゼオライトについても検討した。これらの塩基性触媒作用は Cs-ETS-10 > Na-ETS-10 > CsX > NaX の順である<sup>5</sup>。参照試料としてカチオンのない pure silica ゼオライト silicalite-1 と Beta を用いた。更に USY、5A の測定も行い、これらの比較によって塩基性・静電場の影響を検討している。

**実験** ETS-10、silicalite-1 は合成し、X、USY、5A は東ソーより、Beta は Prof. Mark E. Davis より提供されたものを用いた。必要に応じてイオン交換を行った。これらのメタン吸着測定 (298 K)、アルゴン吸着測定 (77 K) を行い、アルゴン吸着等温線から求まる細孔容量を用いてメタンの吸着密度等温線を得た。

**結果と考察** 細孔容量あたりのメタン吸着密度等温線を図 1 に示す。材料によって吸着密度にも、等温線の形状にも違いが見られた。これらを直接比較することは難しいため、特性値として、解析式の適用により求まる吸着エンタルピーと飽和吸着密度、および実用的な圧力である 3500 kPa における吸着密度を選んだ。解析式としては、均一なポテンシャルを仮定した Langmuir 式、ポテンシャル理論に基づいた半経験的な Dubinin-Astakhov 式 (D-A 式) を用いた。2 パラメータの Langmuir 式より 3 パラメータの D-A 式の方が相関はよかったが、得られた特性値の傾向に大きな違いはなかった。

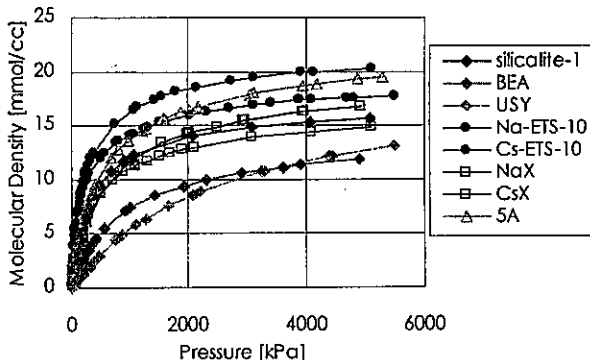


図 1 種々のゼオライトのメタン吸着等温線 (298 K)  
Fig. 1. Isotherms of molecular density of methane in various types of zeolites (298 K)

細孔サイズの影響を考慮するため、アルゴン吸着等温線から Horvath-Kawazoe 法を用いて各材料の有効細孔径を求め、これに対して特性値をプロットした。

吸着エンタルピーと相関のある Langmuir 式の  $K$  値および D-A 式の  $E$  値は、有効細孔径に対してプロットするとほぼ直線関係を示した。特性値と有効細孔径の相関係数  $r$  はそれぞれ -0.83、-0.9 であった。マクロな視点

から見ると細孔内のポテンシャルは主に細孔サイズに依存することが言える。また、飽和吸着密度では明確な傾向が見られなかった ( $r_{Langmuir} : -0.44$ 、 $r_{D-A} : -0.35$ )。3500 kPa における吸着密度 (図 2) では吸着エンタルピーと同様直線関係が見られ ( $r : -0.83$ )、細孔サイズが密度を決める支配的な特性であり、同じ細孔サイズでは極性がある場合のほうが、吸着密度が大きくなる傾向があることがわかる。

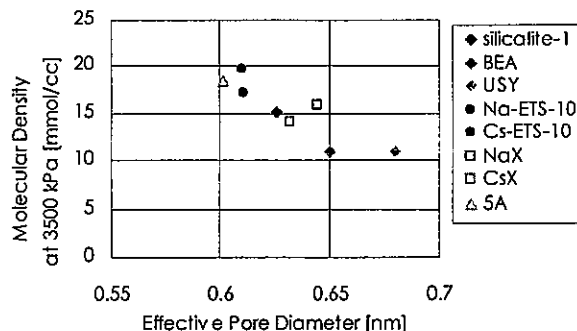


図 2 有効細孔径と 3500 kPa における吸着密度の関係  
Fig. 2. Relationship between molecular density of methane at 3500 kPa and effective pore diameter of adsorbents

### 2-3. ETS-10 における吸着メタンの赤外分光測定

塩基点や静電場とメタンとの相互作用について、赤外分光法によって調べた。低温用 *in situ* セルを用い、メタン、CO 単成分およびメタンと CO の 2 成分を吸着させ、透過法により 113 K にて赤外分光測定を行った。CO を用いる理由は、永久双極子を持つ CO が電場のあるサイトでメタンより強く吸着するため、2 成分吸着を行うことによりメタンの吸着サイトを推定できることと、CO が塩基点とは相互作用しないため静電場のみの情報が得られることである<sup>6</sup>。メタンのピークシフト幅  $\Delta \nu_{1,CH_4}$  と静電場強度  $E$  との関係を表す以下の式が Yamazaki らによって提案されている<sup>7</sup>。

$$\Delta \nu_{1,CH_4} [\text{cm}^{-1}] = -6.139 \times 10^{-19} E^2 \quad (E [\text{V/m}]) \quad (1)$$

CO については、ピークシフトと静電場強度が比例するとの報告がある<sup>8</sup>が、比例定数は明らかでない。

**結果と考察** 測定結果はガス導入前の試料のみのスペクトルを導入後のスペクトルから差し引いた差スペクトルを示す。

\*メタン単成分吸着 Na-ETS-10 にメタンを導入したときのスペクトルを図 3(a) に示す。メタンの導入初期には  $2885 \text{ cm}^{-1}$  にピークが見られ、導入量が増えるに従って  $2893 \text{ cm}^{-1}$  付近にもうひとつピークが現れた。このことは、メタンの吸着サイトが少なくとも 2 種類あることを示唆している。それに対して Cs-ETS-10 にメタンを導入すると (図 3(b))、ピークはひとつしか見られなかった。

\*CO 単成分吸着 Na-ETS-10、Cs-ETS-10 に CO を導入したときのスペクトルを図 4(a)、(b) に示す。Na-ETS-10 においては CO の吸着ピークがやはり 2 種類

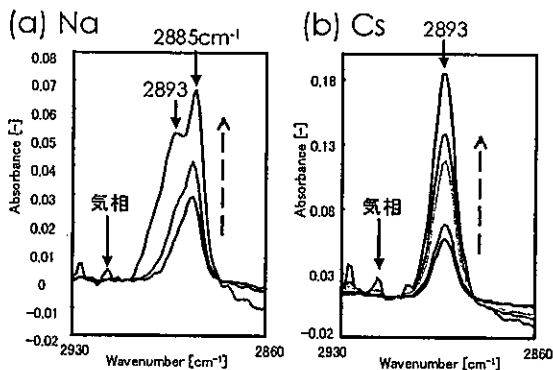


図3 (a) Na-ETS-10、(b) Cs-ETS-10 に吸着したメタンの  $\nu_{1,CH}$  の赤外吸収スペクトル  
Fig. 3. Infrared spectra of adsorbed methane in (a) Na-ETS-10 and (b) Cs-ETS-10

見られた。これはメタンと同様 2 種類のサイトがある可能性を示すが、Zecchina らはこれを 1 つのカチオンに 2 つのメタンが吸着しているためであるとしている<sup>9</sup>。Cs-ETS-10 では、ピークが 1 つ見られた。ピークシフトは Na-ETS-10 に比べて非常に小さく、Cs-ETS-10 では静電場強度が小さいことがわかった。シフト幅が静電場強度と比例するとすれば、Na-ETS-10 と Cs-ETS-10 の静電場の強度比は Na : Cs = 12 : 1 となる。これに対してメタンでは Cs-ETS-10 においても大きいシフトが見られた。骨格の酸素原子が塩基点として働き、メタンのみがこれにより分極されるためと考察できる。

\*メタンと CO の 2 成分吸着

Na-ETS-10 において、先にメタンが吸着している状態で CO を導入すると、CO の導入に従って  $\Delta \nu_{1,CH}$  の低波数側のピークが導入前の半分以下まで小さくなり、低波数側に対応するサイトでは CO の相互作用がメタンに比べて大きいことがわかった。

塩基性触媒作用の大きさは Cs-ETS-10 > Na-ETS-10 と報告されているが、これに対応すると考えられる 2 つのサイトによるメタンの分極の度合いはほぼ等しかった。報告されている塩基性触媒作用の大きさは反応生成物の選択率で決められているが、これは塩基点における相互作用の大きさによって決まるのではなく、Na-ETS-10 の Na イオンサイトが Lewis 酸点として働き、塩基点による反応の選択率を落としている可能性が示唆された。

塩基点によってメタンが分極すること、同じ ETS-10 でも Na 体と Cs 体では分子が受ける相互作用が質的にも異なること、Cs-ETS-10 細孔内の分子のポテンシャルは比較的均一であることが明らかになった。

2-4. 吸着等温線の熱力学的解析<sup>10</sup>

極性を有する材料においては、吸着密度は向上するものの、その影響は細孔サイズほど顕著ではなかった。これらの寄与を検討するために、材料のもつ種々の因

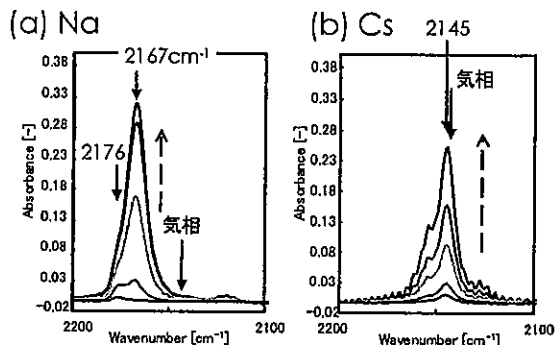


図4 (a) Na-ETS-10、(b) Cs-ETS-10 に吸着した CO の赤外吸収スペクトル  
Fig. 4. Infrared spectra of adsorbed CO in (a) Na-ETS-10 and (b) Cs-ETS-10

子 (塩基点、静電場) がどのように超臨界ガスの吸着特性に影響を及ぼすか、吸着等温線の熱力学的解析により吸着相の特性値を算出し、これらの特性値と材料のもつ因子との関係を検討した。

**解析方法** 以下のような手順を用いた。異なる温度で測定した吸着等温線から、Clausius-Clapeyron 式

$$-q_{st} = R (d \ln p / d(1/T))_p \quad (2)$$

を用いて等量微分吸着熱  $q_{st}$  を算出した。また、 $q_{st}$  と気相のモルエンタルピー  $h^g$ 、モルエントロピー  $s^g$  から、次式により吸着相の微分エネルギー  $U^s = (dU/dn^s)_{T,p}$ 、微分エントロピー  $S^s = (ds^s/dn^s)_{T,p}$  を算出した。

$$-q_{st} = U^s - h^g = T(S^s - s^g) \quad (3)$$

**結果と考察** 図5に得られた熱力学的値、図6にその細孔径依存性を示す。赤外分光から得られた結果と合わせると、以下のことが言える。

1.  $U^s$ 、 $TS^s$  とともに、細孔内分子密度依存性は小さくほぼ一定の値をとる。
2. High silica ゼオライトでは  $U^s$ 、 $TS^s$  とともに細孔径依存性があり、この細孔径領域では直線関係が見られる。
3. Cs-ETS-10 では  $U^s$ 、 $TS^s$  とともに、high silica における細孔径依存性 (直線) に近い値をとる。赤外分光の結果と合わせると、塩基点による影響はあまり顕著でない。
3. Na-ETS-10 では  $U^s$ 、 $TS^s$  とともに、high silica における細孔径依存性 (直線) から大きくはずれた値をとる。 $U^s$  は約 5 kJ/mol 安定化しているが、これは赤外分光の結果と合わせると静電場との相互作用に起因すると考えられる。一方  $TS^s$  は、約 5 kJ/mol 不安定化した。この不安定化の理由としては、次の 2 つが考えられる。

1. 静電場の存在による分子の運動の自由度の減少
  2. 強い相互作用の存在による相互作用の不均一化
- いずれの要因が効いているのかは、今後の検討課題である。

以上の結果から次のような材料因子と吸着特性の関係が結論づけられる。

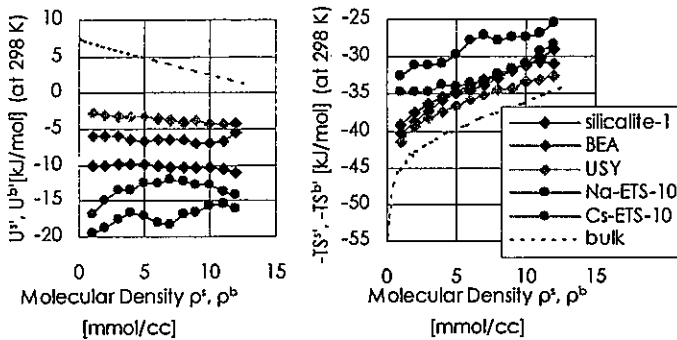


図5 熱力学特性

Fig. 5. Thermodynamic quantities of adsorbed methane at 298 K

・塩基点の影響：ETS-10のような強い塩基性触媒作用を持つものでも細孔径や静電場の影響に比べて小さい。  
 ・静電場の影響：静電場における誘起相互作用により、分子はエネルギー的には安定化するが、同時にエンタルピー的に不安定化してしまうため、全体として必ずしも安定化するとは限らない。

超臨界ガスの吸着においては吸着相のエンタルピー項の効果だけでなく、エンタルピー項の効果についても検討する必要があることを初めて明らかにすることができた。

## 2-5. GCMC 法による吸着等温線のシミュレーション

種々の pure silica/titania 構造を用いて、298 K のメタンの吸着量を計算した。細孔構造の違いにより、分子間相互作用の密度依存性が変わり、等温線の形状が変わると考えられる。種々の細孔構造を有する材料の計算を行い、構造の効果がどのように現れるかを明確にする。

計算の結果、同じ圧力域で立ち上がる FAU、RHO、LTA、CHA、MTW を比べると、ケージタイプの細孔をもつもの (FAU、RHO、LTA) の方が立ち上がり鋭い。一方、より細孔径の小さい MFI、TON、FER、ETS-10 では、立ち上がりは FAU、RHO、LTA と同程度に鋭くなった。ケージタイプの細孔の方が立ち上がり鋭くなる傾向にあることが示唆された。

## 3. 今後の課題と発展

ゼオライトや ETS-10 のメタン吸着等温線測定の結果から、細孔サイズが実用的な圧力における吸着密度に大きく寄与することが明確になった。今後は更に pure silica ゼオライトについてデータを増やし、この関係を定量的に示す必要がある。

赤外分光の *in situ* 観察から、メタンが ETS-10 の塩基点や静電場と相互作用することが明らかになり、吸着サイトの位置についても考察することができた。この知見と等量微分吸着エンタルピーの吸着密度依存とから、吸着密度に対する静電場や塩基性の影響、機構を

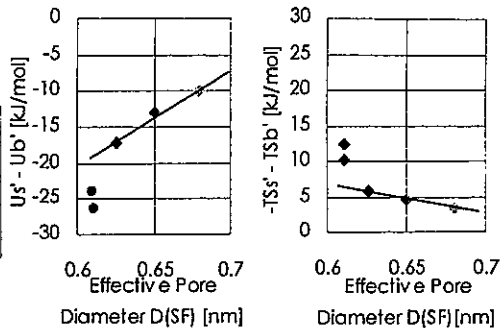


図6 熱力学特性の細孔径依存性

Fig. 6. Relationship between thermodynamic quantities and effective pore diameter of adsorbents

検討することができた。同手法は他の系にも適用可能な汎用的なものであると考える。

超臨界ガスの吸着においては吸着相のエンタルピー変化が吸着特性に大きく影響を及ぼすことを示すことができた。更にデータを積み重ねて、エンタルピー項とエンタルピー項

の寄与を定量的に取り扱える体系を構築し、新たな材料設計手法を確立することが今後の最大の課題である。

## 引用文献

- Noro, S., et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2082 (2000).
- Quinn, D. F., et al., *Amer. Chem. Soc. Preprints (Div. Fuel Chem.)*, **39**, 451 (1994).
- Menon, V. C., Komarneni, J., *Porous Materials*, **5**, 43 (1998).
- Kishima, M., Okubo, T., *Fundamentals of Adsorption 7* (2002).
- Philippou, A., et al., *Catal. Lett.*, **57**, 151 (1999).
- Knozinger, H., Huber, S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2047 (1998).
- Yamazaki, T., et al., *Chem. Lett.*, 1101 (1996).
- Ferrari, M. A., et al., *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 9292 (1997).
- Zecchina, A., et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1649 (1999).
- Kishima, M., Mizuhata, H., Ide, M., Okubo, T., *6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids* (2002).

## 外部発表

### 投稿論文

- ・引用文献 4 に同じ。
- ・引用文献 10 に同じ。

### 投稿予定論文

- ・Kishima, M., Okubo, T., in preparation
- ・Kishima, M., Mizuhata, H., Ide, M., Okubo, T., in preparation

### 学会発表

- ・化学学会第 65 年会 (2000).
- ・第 86 回触媒討論会 (2000).
- ・7th International Conference on Fundamentals of Adsorption (2001).
- ・化学学会第 34 回秋季大会 (2001).
- ・ゼオライト研究発表会 (2001).
- ・化学学会第 67 年会 (2002).
- ・6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (2002).