

《 解 説 》

吸着熱測定による多孔性固体表面の解析

松本明彦

豊橋技術科学大学 工学部 物質工学系

固体表面に分子が濃縮される「吸着」は本質的に発熱過程であり、そのとき発生する熱は吸着熱として観測される。吸着熱の大きさは分子と固体表面の相互作用によって決まり、吸着熱の解析により固体表面の化学的、幾何学的構造についての知見を得ることが出来る。ここでは、吸着熱の原因となる固体表面-吸着質間相互作用、吸着熱ならびに微量熱量計を用いた吸着熱測定 の原理について概説する。また、吸着熱測定を用いた固体表面の特性化の例を紹介する。

1. はじめに

ゼオライトやメソポーラスシリカなどの多孔性固体表面への分子吸着、化学反応は表面と吸着質間の相互作用によるものであり、相互作用の強さは表面の化学的性質、幾何学的構造ならびに吸着質分子の化学的性質が大きく影響する。固体表面での吸着、反応は一般に赤外分光、紫外・可視分光、核磁気共鳴などの分光測定により解析されている。これらは吸着分子や表面の状態を微視的に捉えることができ、吸着・反応機構について有用な知見を与える。しかし、吸着・反応などを支配する重要な要因である固体表面のエネルギー的特性については十分な情報を与えない。

固体表面-吸着質分子間で相互作用がある場合はそのエネルギー的特性の大小に応じて必ず熱の出入りが起こる^{1,2)}。例えば、気体と固体表面からなる系で物理吸着が起こる場合³⁾、吸着は自発過程であるから系の自由エネルギーは減少する。このとき吸着質は表面に束縛されて自由度が減少するために、系全体のエントロピー変化 (ΔS) は負になる。従ってエンタルピー変化 (ΔH) あるいは内部エネルギー変化 (ΔU) は常に負となり、 ΔH あるいは ΔU が発熱として観測される。また化学吸着の場合は化学反応エンタルピー変化が熱の出入りとして観察される。

このときの熱の出入りは固体表面-吸着質分子間の相互作用の大小あるいは化学反応の種類に対応するから、吸着に伴う熱の出入り (吸着熱) を測定できれば相互作用や表面の化学構造についての情報を直接的に得ることができる。

2. 固体表面-吸着質間相互作用と分子間相互作用

固体表面-吸着質間の相互作用は、固体表面を構成する各原子⁴⁾と吸着質分子間の求引的な相互作用に基づく。分子間に働く求引相互作用には、あらゆる分子 (あるいは原子) について普遍的に作用する非特異的相互作用と、静電的な相互作用に基づく特異的相互作用がある⁵⁾。表面と吸着質分子の性質に基づく相互作用の種類を表1に示す⁵⁾。この表ではカチオンサイトを有するゼオライトは吸着媒のIIに分類される。

多くの原子から構成される表面では、各吸着質分子が表面を構成する原子やイオンなどと相互作用する¹⁾。従って表面と吸着質の相互作用はこれら個々の相互作用の総和で近似される。ゼオライトのようなマイクロ細孔内では、細孔壁を構成する各原子からのポテンシャルの重畳によるポテンシャル場の強調や、カチオンサイトの数や配置の違いによりポテンシャル関数は複雑になるが²⁾、基本的には吸着質分子と固体を構成する原子、イオンとの個々の相互作用に基づく。従って、固体表面を構成する原子やイオンと吸着質分子間の相互作用を考慮し、その大きさを見積ることで吸着の強さあるいは吸着熱の大きさが予測できる。また、逆に吸着熱の値から表面化

表1 非特異的および特異的相互作用の有無による吸着質分子と吸着媒の分類²

吸着質分子の種類	吸着媒の型		
	I. イオン, 活性官能基を持たない。 (グラファイト, BN, 飽和官能基のみからなる表面等)	II. 正電荷の集中した部分を持つ。 (酸性水酸基, イオン半径の小さい交換性カチオン等)	III. 負電荷の集中した部分を持つ。(エーテル, ニトリル, カルボニル基, イオン半径の小さい交換性アニオン等)
(a) 球対称の電子殻あるいはσ結合を持つ。(希ガス, アルカン)	主として分散力による非特異的相互作用		
(b) 結合, 結合鎖上に局在電子を持つ。 π結合 (N ₂ , 不飽和・芳香族炭化水素), 孤立電子対 (エーテル, ケトン, 3級アミン, ニトリル, ピリジン等)	非特異的相互作用	非特異的相互作用+特異的相互作用	
(c) 結合鎖上に局在する正電荷を持つ。 (有機金属化合物)	非特異的相互作用	非特異的相互作用+特異的相互作用	
(d) 分子内に高い電子密度を有する部位と正電荷の集中した部位を持つ。	非特異的相互作用	非特異的相互作用+特異的相互作用	

学構造を考察することが出来る。

非特異的相互作用は分散相互作用のことである。分散相互作用の起源は量子力学で説明されるが, 定性的には次のように理解できる^{1,2)}。すなわち, 分子内の電子は常に運動しており, ある瞬間の電子と原子核の配置の違いにより, 瞬間的に多重極子モーメント (双極子, 四重極子等) を生じる⁶⁾。これが, 近傍の分子に共鳴モーメントを誘起する結果, 瞬間的多重極子間に求引的な相互作用 (双極子-双極子, 双極子-四重極子, 四重極-四重極などの各相互作用) が生じる。これが分散相互作用である。この相互作用ポテンシャル (分散エネルギー, U_{dis}) の中では瞬間的双極子間相互作用の寄与が一番大きいため, 通常その他の瞬間多重極子のかかわる相互作用は省略され,

$$U_{dis} = C_{dis} r^{-6} \quad (1)$$

と表される。 C_{dis} は瞬間双極子間相互作用に関する定数であり, さまざまな形で表される。例えば London によると,

$$C_{dis} = -(3/2)(\alpha_A \alpha_B) I_A I_B / \{ (4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)^2 (I_A + I_B) \} \quad (2)$$

となる⁷⁾。ここで, α は分極率, I はイオン化エネルギー, ϵ_0 は真空の誘電率, ϵ_r は媒質の比誘電率であり, 添字 A, B は分子 A, B の値であることを示す。この U_{dis} に基づく引力が分散力 (London力) である。

ゼオライトの場合は細孔内にカチオンサイトが存

在し, それによって静電場が形成される。このため, 細孔内にある分子は分極して誘起双極子を生じ, 電荷-誘起双極子相互作用に基づくポテンシャル (U_p) が生じる⁷⁻⁹⁾。 U_p は

$$U_p = -(1/2)\alpha E^2 \quad (3)$$

で表され, α は吸着質の分極率, E は静電場強度である。イオンなどの電荷 ze (z は価数, e は電気素量) から r だけ離れたところの E は

$$E = ze / (4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2) \quad (4)$$

であるから, U_p は r^{-4} に比例する。

吸着分子が永久双極子 μ を持つ場合は, 静電場-永久双極子相互作用が発生し, そのポテンシャル $U_{E\mu}$ は, 電場方向と双極子の軸のなす角度を θ として

$$U_{E\mu} = -\mu E \cos \theta \quad (5)$$

で表される。さらに, 二酸化炭素 ($O^{\delta-} = \delta + C^{\delta+} = \delta - O$) のように分子が直線的な四重極子 (一軸性四重極子) Q を持つ場合は, 電場中で電場勾配-四重極子相互作用によるポテンシャル (U_{EQ})

$$U_{EQ} = (1/2)Q(\partial^2 V / \partial t^2) = -(1/2)Q(\partial E / \partial t) = -Qze(3\cos^2\theta - 1) / \{4r^3(4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)\} \quad (6)$$

を持つ^{1,7-9)}。 V は静電場のポテンシャル, t は四重極子の対称軸に沿った座標であり, 四重極子の対称軸と電場方向が同じときは t は r に一致する。 θ は t

と r のなす角度である。

この他に、電気的に陰性な原子 (F, O, N, Cl) と、これらの原子に共有結合した水素原子との間に働く水素結合がある。水素結合は一種の静電的相互作用であり、水素結合エネルギー (U_{HH}) は大体10~40 kJ/molの大きさを持つ¹⁰⁾。

以上のエネルギーは全て求引ポテンシャルであるが、分子が表面に非常に接近すると、電子雲の重なりに基づく反撥ポテンシャルが顕著になる。反撥ポテンシャル (U_R) は、 a, B を定数として

$$U_R = B \exp(-ar) \quad (7)$$

の一般形で表されるが、分散ポテンシャルとあわせて計算する際の簡便さから

$$U_R = Br^{-m} \quad (8)$$

のべき関数で表されることが多い。 B は経験定数である。 m は1対の原子に対しては通常12を割り当てる⁷⁾。

以上をまとめると、物理吸着に關与する相互作用エネルギー (U_{ads}) は次のようになる。

$$U_{ads} = U_{dis} + U_P + U_{E\mu} + U_{EQ} + U_{HH} + U_R \quad (9)$$

このうち、非特異的相互作用の項は第1項、特異的相互作用が2~5項に対応する。また厳密には、吸着の進行につれて表面上に分子が密に吸着するようになると、吸着質同士の相互作用も U_{ads} に加わってくる。相互作用のポテンシャルエネルギー井戸が深いほど吸着熱が大きくなる。

一方、表面に物理吸着した気体分子と表面との間で化学反応が起こり、化学結合が生じる化学吸着では、その化学反応エンタルピー、反応の活性化エネルギーならびに物理吸着熱などの総和が吸着熱として観察される⁸⁾。

3. 吸着熱

気体分子が吸着媒へ物理吸着あるいは化学吸着するとき発生する熱のことを広義に吸着熱という。通常は熱力学的関数と関連付けるため、可逆的な物理吸着が起きるときに発生する熱をさす。物理吸着熱の場合でも等温過程と断熱過程では吸着熱の熱力学的な内容が異なるが、吸着媒、吸着質からなる系で、等温で物理吸着が起きて吸着平衡に達する過程で発生する熱を吸着熱とすることが多い。吸着熱を熱力学的に表現すると次のようになる^{11,12)}。

いま、温度 T の等温過程における固体表面への気体吸着を考える。図1に示すように、バルブを介して連結された二つの容器AおよびBを、無限の熱容量を持つ恒温体 (ヒートシンク) で囲んだ孤立系があるとす。始状態では、バルブが閉じた状態で、容器Aには圧力 $P = P_1$ で n molの気体が入れてあり、容器Bは吸着媒 (固体) を入れて真空にしてある。いまバルブを開けると容器A内の気体がBに拡散して試料への吸着が起こり、新たな圧力 P_2 で平衡になったとする (終状態)。このとき、始状態と終状態の各熱力学的数値を表2のように表すとす。この吸着によって、気体分子 n_a molが試料に吸着して q^{int} の熱が発生し周囲の恒温相に移ったとすると、 q^{int} を積分吸着熱と定義する。

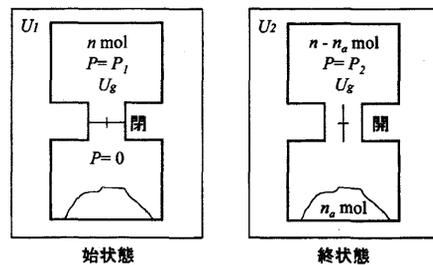


図1 孤立系での等温吸着過程のダイヤグラム

表2 吸着前後での熱力学的状態

始状態	終状態
気体のモル内部エネルギー = U_g (J/mol)	吸着質のモル内部エネルギー* = U_a (J/mol)
恒温体のエネルギー = U_1 (J/mol)	恒温体のエネルギー = U_2 (J/mol)
温度 = T (K)	温度 = T (K)
$P = P_1$ における気体のモル数 n (mol)	$P = P_2$ における気体のモル数 $(n - n_a)$ (mol)
吸着量 = 0 (mol)	吸着量 = n_a (mol)

* 厳密には (dU_a/dn_a) は吸着量 n_a によって変化するので、“平均”モル内部エネルギーである。

孤立系であるから、始状態と終状態の系の全エネルギーは等しい。つまり、

$$U_1 + nU_g = U_2 + (n - n_a)U_g + n_a U_a \quad (10)$$

熱力学第1法則より

$$q^{\text{int}} = (U_2 - U_1) + w \quad (11)$$

ここで、系の体積は一定であるから仕事 $w=0$ となり、

$$q^{\text{int}} = U_2 - U_1 = n_a(U_g - U_a) \quad (12)$$

よって、モル積分吸着熱は

$$q^{\text{int}}/n_a = U_g - U_a \quad (13)$$

となる¹³⁾。また、固体の単分子吸着量を $n_{a,m}$ とすると、吸着分子の被覆率 $\theta = n_a/n_{a,m}$ であるから、(12)式は

$$q^{\text{int}} = n_{a,m}\theta(U_g - U_a) \quad (14)$$

となる。

微分吸着熱 q^{diff} は次式によって定義される。

$$q^{\text{diff}} = (\partial q^{\text{int}}/\partial n_a)_{T,\Sigma} = (1/n_{a,m})(\partial q^{\text{int}}/\partial \theta)_{T,\Sigma} \quad (15)$$

ここで Σ は固体の比表面積を示す。

従って、(15)式に(12)式あるいは(14)式を代入すれば

$$q^{\text{diff}} = (U_g - U_a) - n_a(\partial U_a/\partial n_a)_{T,\Sigma} = (U_g - U_a) - \theta(\partial U_a/\partial \theta)_{T,\Sigma} \quad (16)$$

となる。(16)式から次式が導かれる。

$$q^{\text{diff}} = U_g - n_a[\partial(n_a U_a)/\partial n_a]_{T,\Sigma} \quad (17)$$

通常、微分吸着熱はこの形の q^{diff} を指す。ここで、右辺第2項は吸着した気体の微分モル内部エネルギーである¹⁴⁾。

4. 伝導熱量計の原理と吸着熱の測定^{12,15)}

吸着熱の測定では、微小な熱の発生を短時間から長時間にわたり精度良く検出する必要がある。このために一般に伝導型熱量計が利用される。図2に常温付近の温度領域での熱測定に用いる伝導型熱量計の原理図を示す。伝導熱量計では、容量法吸着測定ラインに直結した試料セルを流動パラフィンが入ったセル容器に浸漬し、セル容器は熱伝導体を兼ねた

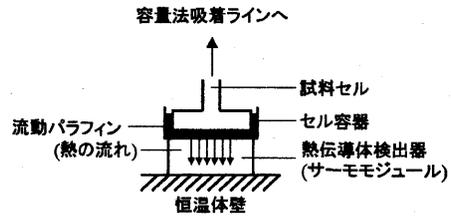


図2 伝導熱量計の構造

感熱素子(サーモモジュール)を介して熱容量の大きな恒温体(ヒートシンク)に熱的に接触させる。吸着に伴う試料の発熱は、試料セル壁→流動パラフィン→セル容器→サーモモジュール→ヒートシンクの順に伝導する。この伝導する熱をセル容器とヒートシンクの温度差としてサーモモジュールで測定する。測定はセル容器部分と恒温体との間の微小な温度差を測定するため、恒温体は温度が $\pm 10^{-2}$ K 程度で一定に保たれている恒温槽に入れてある。特に、吸着熱測定のように微小な温度変化を測定する場合は双子型伝導熱量計が使われる。双子型熱量計は測定用の熱量計と同一構造の熱量計を参照用とし、これら2台の熱量計を恒温体上に対称的に配置し、各熱量計の感熱体出力部を差動的に接続したものである。これにより外温の変動、ノイズなどの試料側、参照側双方の熱量計に共通する影響を相殺でき、高精度な測定ができるようになる。

試料セル内に気体を拡散させて、試料に吸着が起こり熱が発生すると、恒温体と試料容器の間に温度差 (ΔT) が生じる。 ΔT をサーモモジュールで電気信号として検出し、その経時変化を記録する(サーモグラム、図3)。このとき、微小時間 dt での温度差を $d(\Delta T)$ とすると、試料容器に出入りする熱量 dq/dt は Tian の式

$$dq/dt = c d(\Delta T)/dt + \sigma \Delta T \quad (18)$$

で表される。 c は試料および熱伝導体の有効熱容量であり、 σ は見かけの熱伝導係数¹⁶⁾である。

従って熱量は(18)式を時間について積分することで求められる。

$$q = c[\Delta T]_0^\infty + \sigma \int_0^\infty \Delta T dt \quad (19)$$

ここで、吸着前 ($t=0$) と吸着平衡に達した後 ($t=\infty$) で $\Delta T=0$ だから、(18)式の右辺第2項が熱

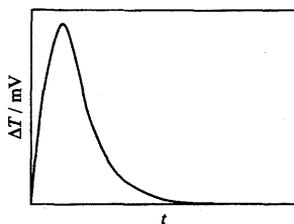


図3 熱量測定における温度差-時間曲線の概念図 (サーモグラム)

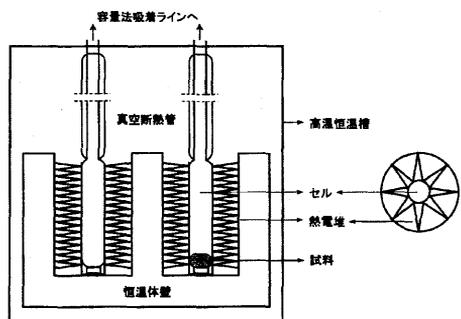


図4 高温伝導熱量計の構造。側面図 (左) および上面図 (右)

量になる。つまり、右辺第2項が、図3に示したサーモグラムの面積に比例する。サーモジュールに温度係数の小さい抵抗体を取り付けることでジュール熱を供給出来るようにしておき、このジュール熱の大きさとサーモグラムの面積との関係を調べておけば、吸着により得られるサーモグラムから吸着熱量が計算できる。

ゼオライトの酸点への塩基吸着の場合、常温付近では塩基は酸点に選択的に吸着せず、非酸点にも物理吸着する。また、細孔入口付近に吸着した分子が吸着分子の細孔内拡散を妨げる^{12,17)}。このような場合は吸着温度を高温にして、塩基分子の運動エネルギーを高めることで、相互作用の弱い非酸点への物理吸着の頻度が減少し、酸点への化学吸着が優先的に起こるようになる。また、吸着質分子の細孔内拡散が容易になり、細孔内部の酸点にも塩基が拡散・吸着しやすくなるために、塩基吸着量からの酸点量の定量性が向上する。後で述べるように、堤らはモルデナイトのアンモニア吸着熱測定を473~523 Kで行い良好な結果を得ている¹⁷⁾。

高温での測定には高温伝導熱量計を用いる。図4に示すように、高温熱量計は常温熱量計の場合と構

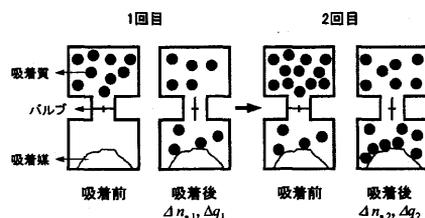


図5a 熱量測定の原理

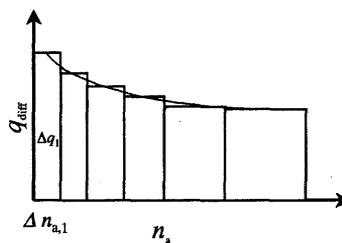


図5b 微分吸着熱曲線の概念図

造が異なり、試料セルを恒温壁に直接接触させ、試料セル周囲に配置した熱電堆により温度変化を検出する。高温熱量計では、測定セルとは別に白金測温抵抗体を入れたセルを用いてジュール熱を発生させ、得られるサーモグラムから基準熱量を計算する。

実験的に微分吸着熱を求めるには、図5aに示すように吸着媒を等温に保っておき、吸着質の圧力を少しずつ変えては順次吸着させ、その都度発生する熱量を熱量計で測定する。 $\Delta n_{a,i}$ (mol) 吸着したときに Δq_i の熱が発生するとき、 $\Delta q_i/\Delta n_{a,i}$ (J/mol) は積分吸着熱に対応するが、 $\Delta n_{a,i}$ を小さくして測定したときの $\Delta q_i/\Delta n_{a,i}$ を近似的に微分吸着熱と考える。こうして、図5b示すように $\Delta q_i/\Delta n_{a,i}$ と $\Sigma \Delta n_{a,i}$ の関係を示すヒストグラムを作成し、各柱状グラフの上部の中間点を連結した曲線を微分吸着熱曲線とする。柱状グラフ上部の中間点を連結するのは、その柱状グラフの幅の吸着量での微分吸着熱の平均値をとるという物理的意味を持つ。従って、吸着量 n_a のときの積分吸着熱は微分吸着熱曲線を吸着量0から n_a まで図積分することにより求めることが出来る。

5. 吸着熱測定による多孔性固体表面の特性化

5.1 分子-固体表面間の相互作用

ゼオライトの細孔内に拡散した分子は、細孔壁を形成する原子と非特異的相互作用をするとともに、

永久多重極子あるいは誘起双極子を有する場合はカチオンサイトによって形成される静電場と特異的相互作用をする。従って、吸着質分子の分極率 α 、双極子モーメント μ 、カチオンの価数 z および吸着質分子半径とイオン半径の和(r)などが吸着の強さ、吸着熱の大きさに関係する。

Barrerは吸着熱から吸着における $(U_{dis} + U_P + U_R)$ と $(U_{E\mu} + U_{EQ})$ の寄与を以下の手法で見積った¹⁸⁾。つまり、希ガスやアルカンのような非極性分子では、 $(U_{dis} + U_P + U_R)$ のみが吸着に関与する。 U_{dis} 、 U_P とも分極率 α を係数に持つから、吸着媒が一定なら、非極性分子の吸着初期における吸着熱 $(U_{dis} + U_P + U_R)$ は α の増加に伴い増大する(図6)⁸⁾。吸着初期の吸着熱を比較するのは、この領域では吸着質が表面に離散的に吸着し、吸着質間相互作用が無視でき

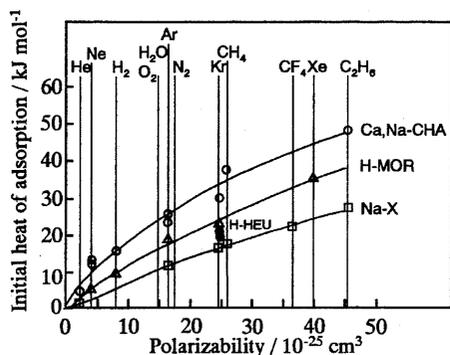


図6 吸着質の分極率と各種ゼオライトへの初期吸着熱の関係

表3 ゼオライトへの分子吸着における各相互作用の寄与

ゼオライト	吸着質	初期吸着熱 / kJ mol ⁻¹	初期吸着熱に対する各相互作用の寄与 / kJ mol ⁻¹	
			$-(U_{dis} + U_P + U_R)$	$-(U_{E\mu} + U_{EQ})$
CHA	N ₂	37.6	27.0	10.7
	N ₂ O	64.0	38.0	25.9
	NH ₃	132	31.4	100*
H-MOR	N ₂	25.9	18.8	7.1
	CO ₂	46.4	28.2	18.2
Na-MOR	N ₂	29.3	18.8	10.5
	CO ₂	65.5	28.2	37.4
Na-X	H ₂ O	c.142	11.1	c.131**

* 物理吸着だけでなく、化学吸着の寄与も含んでいる。

** Na⁺への水和熱を含んでいる。

ると考えられるからである。こうして初期吸着熱と α の関係の求めた後、 α 既知の極性分子の初期吸着熱をこの初期吸着熱- α 曲線上にプロットする。極性分子の場合、 $(U_{E\mu} + U_{EQ})$ の寄与があるため、吸着熱の値は非極性分子の場合より大きくなる。このときの非極性分子の吸着熱との差が $(U_{E\mu} + U_{EQ})$ に相当する。この方法を用いると各種ゼオライトの初期吸着熱において $(U_{dis} + U_P + U_R)$ と $(U_{E\mu} + U_{EQ})$ の寄与は表3に示すように分離され、極性分子の場合には全吸着熱に対する特性相互作用の寄与が大きいことがわかる。

ゼオライト細孔内のカチオンサイトの価数、イオン半径ならびに分布が変われば、静電場強度、電場勾配が変化し、特異的相互作用の大きさに影響する。図7はNa型LTAを系統的にCa²⁺でイオン交換した試料の各種気体の吸着初期における吸着熱と分極率の関係である¹⁹⁾。水素、アルゴン、メタンの場合についてみると、吸着熱は分極率の増加と共にほぼ直線的に増加する。つまり、これらの分子吸着は、分極率の大きさがかわる U_{dis} と U_P の寄与で決まることを示している。これに対して窒素は比較的大きな四重極子モーメント $(-4.9 \times 10^{-40} \text{ C m}^2)$ を持つために U_{EQ} の寄与が加わり、一酸化炭素では四重極子モーメント $(-8.2 \times 10^{-40} \text{ C m}^2)$ と双極子モーメント (0.112 D) を持つために $(U_{E\mu} + U_{EQ})$ が寄与するため初期吸着熱が大きくなる。また、分極率が同じ分子の場合、Ca交換率が高いゼオライトほど静電場強度が大きくなるために²⁰⁾、吸着熱が大きくなる。

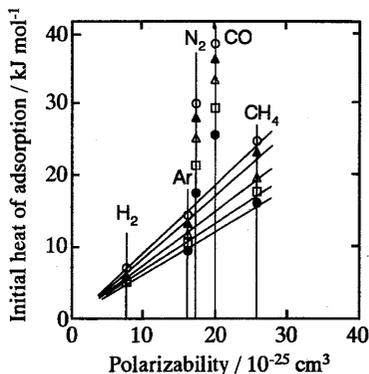


図7 Ca 置換したNa-LTAへの各種吸着質の初期吸着熱。
Ca交換率：○ 97 %；▲ 85 %；△ 46 %；□ 30 %；● 0 %

5.2 酸-塩基相互作用

H型ゼオライトは酸点を有し固体触媒として用いられている。触媒反応においては酸点の数と強度が触媒活性に影響する。酸点のこれらの特性はアンモニアなどの塩基吸着によって解析でき、酸点数は吸着量から、酸強度は吸着熱の大きさからそれぞれ明らかにできる。

Si/Al比が異なるモルデナイトへの473 Kにおけるアンモニアの微分吸着熱曲線を図8に示す¹⁷⁾。Na型MOR(NaM-10)ではアンモニアは化学吸着せず、Na⁺とNH₃の非特異的および特異的相互作用による物理吸着するため、吸着量によらず吸着熱はほぼ80 kJ/mol程度である。しかし、H型MOR(HM-*n*, *n*はSiO₂/Al₂O₃比)の微分吸着熱曲線には明確なステップが観察され、吸着量が低い領域では140~175 kJ/molとなり、吸着量が増大すると80 kJ/mol程度に急激に減少する。また、吸着初期の吸着熱はSi/Al比が高いH-MORほど高い。低吸着量領域の高い発熱はアンモニアと酸点の酸-塩基相互作用によるもので、高い発熱が終了した時の吸着量は化学組成から求めた酸点の量にほぼ一致する。また、Si/Al比が高いH-MORほど初期吸着熱が高いのは、骨格のAlO₂⁻が離散的に分布する結果、近接するAlO₂⁻による酸点の遮蔽効果(アニオンシールド)が減少することによる。これに対して80 kJ/mol程度の低い吸着熱を示す領域では非酸点(カチオンサイト)への非特異的、特異的相互作用に基づく物理吸着が起きている。

5.3 表面化学構造と吸着性

メソ多孔性シリカの表面は合成・か焼直後は疎水的であるが、水蒸気吸着により親水的に変化する。この表面の疎/親水性変化は吸着等温線ならびに微分吸着熱の変化から調べることができる²¹⁾。合成・か焼直後のFSM-16の水吸着量は相対圧(P/Po)0.5以下では低く、0.5 < P/Po < 0.6で毛管凝縮により急激に増加する(図9)。このとき微分吸着熱は、吸着初期で20 kJ/mol程度であり、吸着量の増加と共に漸次増大して、毛管凝縮が起こりはじめるときに水の凝縮熱(44 kJ/mol)に近づく(図10)。吸着初期の微分吸着熱はシロキサンからシラノールへのヒドロキシル化の熱(19.5 kJ/mol)²²⁾にほぼ等しいことから、水は疎水性表面に吸着しつつ表面を加水分解してシラノールを生成し、ここに多分子層吸着して

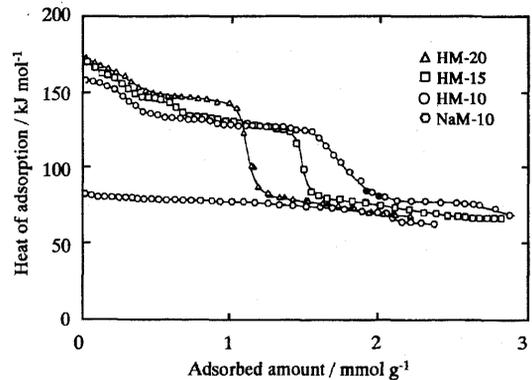


図8 モルデナイトのアンモニア微分吸着熱曲線(473 K)。
Si/Al比: 4.95 (HM-10), 7.45 (HM-15), 10.0 (HM-20), 4.9 (NaM-10)

毛管凝縮する。一方、一旦水が吸着した場合は、表面が親水化しているために水吸着性が高く、低P/Po側で毛管凝縮が起きる²³⁾。この親水化は微分吸着熱の変化に現れ、吸着初期の微分吸着熱は水-表面シラノール間の水素結合により高い値を示し、吸着の進行とともに漸次45 kJ/mol程度まで減少するようになる。

5.4 ミクロ細孔性と吸着熱の相関

細孔径が概ね1 nm以下の細孔内では、相対する細孔壁からのポテンシャルが重なり強調される結果、吸着質は強く吸着する。活性炭素繊維(ACF)は細孔壁がグラファイト基底面からなるスリット型のミクロ細孔を持つため、細孔内のポテンシャルをグラファイト-吸着質分子間の非特異的相互作用に基づくポテンシャルに近似できる。図11に示すように、細孔径が異なるACFのヘキサンの微分吸着熱曲線は細孔径が小さいACFほど吸着熱が高く、細孔径0.7 nmの場合(▲)特に顕著になる²⁴⁾。これは細孔壁ポテンシャルの重なりにより強く吸着したことによるものであり、図12で示す理論計算から求めた相互作用ポテンシャルの井戸の深さに対応する。

6. おわりに

吸着熱の理論と、吸着熱測定の原理および吸着熱測定を用いた多孔性固体表面の解析例について概説した。固体表面の吸着熱測定による解析は、1970~80年代に微少熱量計の改良、特に温度検出器と圧力

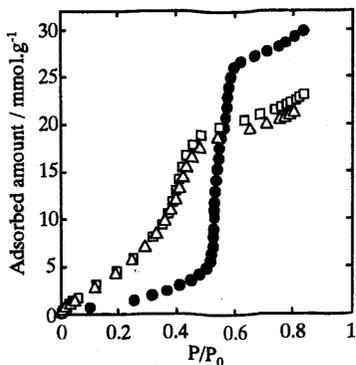


図9 FSM-16の水吸着等温線 (298 K)。
● 吸着1回目; □ 2回目; △ 3回目

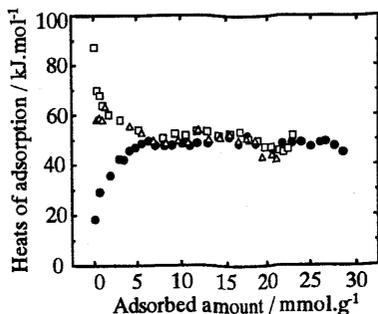


図10 FSM-16の水微分吸着熱曲線 (298 K)。
● 吸着1回目; □ 2回目; △ 3回目

検出器の精度の向上によって飛躍的に発展した。熱測定によるゼオライト表面の詳細な解析も精力的に行われ、それまで理論に基づいて考察されていた現象が、直接実験的に検証された。これらの興味ある研究は参考文献12に詳しく紹介されている。現在、吸着熱測定は吸着化学、触媒化学の分野だけでなく材料開発等の応用分野でも利用され、基礎・応用の両面で表面を解析する重要な手法となっている。

謝 辞

この解説の執筆にあたり、筆者に吸着熱測定のお機をを与え、ご指導くださった豊橋技術科学大学 堀和男教授に感謝いたします。また、(株)東京理工代表取締役 萩原清市博士には微量熱量計の構造についての多くをご教示いただきました。記して謝意を表する次第です。

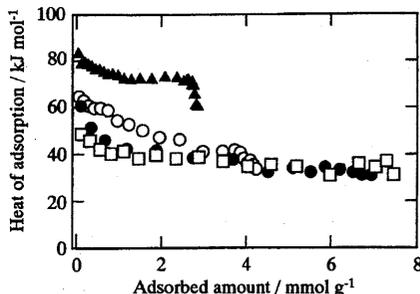


図11 細孔径が異なるACFのn-ヘキサン微分吸着熱。
細孔径: ▲ 0.7 nm, ○ 0.9 nm, ● 1.0 nm, □ 1.1 nm

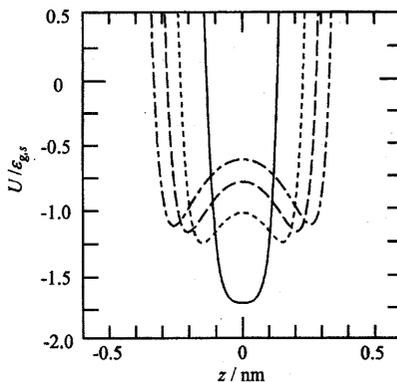


図12 n-ヘキサンとACF細孔壁の相互作用ポテンシャル曲線。zは細孔中心面からの距離を示す。ポテンシャル軸はLennard-Jonesポテンシャルのエネギーパラメータ (ε) で規格化した値。細孔径が小さくなるほどポテンシャル井戸が深くなる。細孔径: 実線; 0.7 nm, 鎖線; 0.9 nm, 破線; 1.0 nm, 一点鎖線; 1.1 nm

文 献・補 注

- 1) D. M. Young and A. D. Crowel, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworth, London, Chap 1,2 (1962); D. M. ヤング, A. D. クロウエル, 「ガスの物理吸着」, 産業図書, 高石, 古山訳, (1967).
- 2) 例えば, S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, London, Chapter 1 (1982); F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, Chapter 7 (1999).
- 3) 吸着質 (固体表面に吸着した物質) と吸着媒 (固体) の間で電子の授受がない (化学反応が起きない) 吸着を物理吸着, 授受が起きるものを化学吸着という。

- 4) 表面に存在する官能基やイオンなども含む。また、表面の原子だけでなく、相互作用に関与する表面より内部の原子、イオンも含める。
- 5) A. V. Kiselev, *Diss. Faraday Soc.*, **40**, 205 (1965).
- 6) ここでは「瞬間的多重極子」と呼ぶことにする。
- 7) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, pp.22-35 (1954).
- 8) R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic, London, Chapter 4 (1978).
- 9) L. E. Drain, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 650 (1953).
- 10) J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd Ed., Academic Press, New York, Chapter 4&5 (1992).
- 11) S. Ross and J. Olivier, *On Physical Adsorption*, Interscience, New York, Chapter 3 (1964).
- 12) 堤 和男, 熱測定, **13**, 213 (1986); 堤 和男, 表面科学, **14**, 520 (1993).
- 13) 通常, 積分吸着熱というモル積分吸着熱を示す場合が多い。また, 吸着に伴う系のエンタルピー変化 $H_g - H_a$ を吸着熱とする場合があるが, この場合は体積変化の仕事を含んでおり, 厳密には吸着熱と異なる。
- 14) 吸着温度が異なるいくつかの吸着等温線から, Clausius-Clapeyron 式 $q^{iso} = RT^2(\partial \ln P / \partial T)_n$ を用いて間接的に微分吸着熱 (等量微分吸着熱, q^{iso}) を算出する場合があるが, この式は可逆吸着の場合にのみ適用できる。従って, 化学吸着の場合は Clausius-Clapeyron 式が適用できない。また, ゼオライトのように吸着等温線が IUPAC Ia 型となるマイクロ多孔性固体の場合は, 温度の違いによる吸着量の変化が顕著でないことが多いので注意する必要がある。
- 15) 萩原清市, 各種熱量計の開発と材料研究への応用, 東京理工, 東京 (2001).
- 16) 「見かけの熱伝導係数」としたのは試料, セル, 流動パラフィン, セル容器等熱伝導度係数の異なるものすべてをひとつのものとして考えることによる。
- 17) K. Tsutsumi and K. Nishimiya, *Thermochimica Acta*, **143**, 299 (1989).
- 18) R. M. Barrer, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 415 (1966).
- 19) T. Masuda, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 415 (1980).
- 20) Ca^{2+} はイオン半径 (実行充填半径) が 0.099 nm であり, Na^+ のそれ (0.095 nm) に近いが, 電荷が +2 であることから静電場強度が大きくなる。
- 21) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, and K. Tsutsumi, *Langmuir*, **17**, 41 (2001).
- 22) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York, Chapter 6, (1979).
- 23) 毛管凝縮の低 P/Po シフトは, 表面での水の多分子吸着層の形成により, 実効細孔半径が減少することによる。
- 24) A. Matsumoto, J. Zhao, and K. Tsutsumi, *Langmuir*, **13**, 496 (1997).

Characterization of Porous Solid Surface by Adsorption Calorimetry

Akihiko Matsumoto

School of Materials Science, Toyohashi University of Technology

Adsorption process that connotes the condensation of gases on free surface is intrinsically an exothermic process, therefore, evolved heats are observed as adsorption heats. Since the values of adsorption heats strongly depend on the interaction between adsorbate molecules and solid surfaces, the careful measurements and analysis of the adsorption heats provide information on the chemical and geometrical aspects of the surface. In this article, the solid surface-adsorption interaction, the adsorption heat and the fundamentals of the adsorption heat measurements are briefly summarized. Several examples of the surface characterization by the adsorption calorimetry are also introduced.

Keywords: adsorption, adsorption calorimetry, adsorption heat, zeolites, acid sites