

《 解 説 》

規則性メソ多孔体内での毛管凝縮

森重國光

岡山理科大学理学部化学科

シリンダー状、連結球状および連結シリンダー状細孔を有する規則性メソ多孔体内での気体の毛管凝縮メカニズムに関する最近の実験的進展状況を、著者たちの研究を中心に解説する。形状の明確な細孔内の毛管凝縮に基づく吸着ヒステリシスを広い温度領域にわたって測定することにより、吸着ヒステリシスの性質を明らかにすることができた。これらの結果に基づいて、気体吸着法から細孔径分布を求める際の注意点を述べる。

1. はじめに

気体の物理吸着等温線を測定する目的は、二つに大別することができる。第一に、目的とする吸着剤-気体の組み合わせにおける吸着剤の吸着能力や吸着状態などの情報を得ることである。第二に、吸着等温線から表面積や細孔径分布など吸着剤の評価を行うことが挙げられる。気体の物理吸着等温線はBDDTの分類によりI~V型の5種類に分類される。この分類に、グラファイトの基底面のような均一な表面をもつ吸着剤に対して見られる階段状の吸着等温線を加え、VI型とすることが一般的である²⁾。これらの吸着等温線を解析することにより、微粒子の表面や多孔性材料の細孔構造に関していろいろな情報を得ることができる。メソ孔（細孔径：2~50 nm）を有する微粒子ではIVまたはV型の等温線を与え、気体の毛管凝縮による顕著なヒステリシス（吸着ヒステリシス）を生じる場合が多い。吸着ヒステリシスとは、圧力を増しながら測定した吸着等温線が、圧力を低下させながら測定した吸着等温線より、特定の圧力領域で高圧側にずれる現象を指す。吸着ヒステリシスの機構を解明することは、界面科学分野における長年の課題であり、また吸着等温線測定からより正確な細孔径分布を得る上でも重要である。ところが、通常使われる多孔体は非

常に複雑な細孔構造を有するため、細孔の形状や大きさと吸着ヒステリシスとの明確な関係を構築することができない。

この十数年ほどの間に、界面活性剤を利用した規則性メソ多孔体の合成が盛んに行われるようになった。この多孔体は細孔構造に規則性を有しており、しかも細孔の形状をシリンダー状、連結シリンダー状、連結球状と変化させ、大きさも細かく制御できる。したがって、気体の毛管凝縮を研究するためのモデル吸着剤として最適な材料である。本解説では、規則性メソ多孔体の合成研究の進展に合わせて進めてきた、われわれの研究室における気体の毛管凝縮に関する一連の研究を紹介する。特に、吸着ヒステリシスの機構についてどこまで分かっているか、また、吸着等温線から細孔構造がどこまで分かるかに重点をおいて紹介する。

2. 実験

規則性メソ多孔体シリカは各種文献に基づき合成した。吸着等温線の温度依存性は、自作の半自動低温高圧吸着装置により測定した。

3. 結果と考察

3.1 シリンダー状細孔

MCM-41³⁾およびSBA-15⁴⁾はシリンダー状細孔が²次元六方配列した細孔構造を有する。界面活性剤の種類や合成条件を変化させることで、細孔直径を2~10 nmの範囲で制御できる。理論およびシミュレーションにより最も盛んに研究されている細孔形状のひとつである。

受理日：2008年3月5日

〒700-0005 岡山市理大町1-1

岡山理科大学理学部化学科

e-mail: morishi@chem.ous.ac.jp

3.1.1 毛管凝縮は必ずヒステリシスを伴うのか？

液体窒素温度 (77 K) において多孔体の窒素吸着等温線を測定すると、細孔径が減少するとともに、毛管凝縮による吸着ステップの位置が低圧力側に移動する。そして、細孔径の比較的小さな試料で吸着ヒステリシスが消失する。メソ孔内での気体の毛管凝縮は必ずヒステリシスを伴うと考えられてきたので、一時この現象は問題になった。現在では、以下に示すように、細孔径とヒステリシス現象との関係が確立されており、現象論的には解決されている。図1は、窒素のバルク相の3重点 (63 K) から臨界温度 (126 K) の間の非常に広い温度領域で測定した、細孔直径4.4 nmのMCM-41の吸着等温線を示す⁵⁾。吸着等温線は約2 K間隔で測定したが、見やすくするため、図1ではその半分以上を省いてある。図1に示すように、低温側で明瞭なヒステリシスが見られ、吸着温度の上昇とともにヒステリシスが狭くなり、やがて79 Kで消失した。この温度をヒステリシス臨界温度 (T_{ch}) と呼ぶ。さらに、温度が上昇すると、吸着ステップの高さが小さくなり、最終的におよそ104 Kでステップの傾きが緩やかになっていった。毛管凝縮は、細孔内の吸着相の密度が希薄な状態 (気体) から凝縮状態 (液体) への相転移 (1次相転移) であるから、明らかに高温側で気液相転移が消失していることがわかる。細孔内においては臨界温度が低下するという理論的予言がなされており⁶⁾、細孔径4.4 nmのMCM-41の場合、細孔内の臨界温度 (細孔臨界温度, T_{cp}) はおよそ104 Kと推定できる。 T_{cp} 以上の温度においては、気体の毛管凝縮は起きず、細孔内への吸着は圧力の増大とともに順次進行するようになる (細孔充填機構)。すなわち、吸着温度 (T) の上昇とともに、ヒステリシスを伴う毛管凝縮 ($T < T_{ch}$)、ヒステリシスを伴わない毛管凝縮 ($T_{ch} < T < T_{cp}$)、そして細孔充填 ($T_{cp} < T$) による吸着が、順次細孔内で起きるようになる。細孔径の異なる他の試料についても同様な測定を行うことにより、吸着機構の細孔サイズ・温度依存性を解明できた^{5,7,8)}。液体窒素の沸点 (77 K) での測定を想定すると、細孔直径がおよそ2 nm以下のマイクロ孔に対しては、細孔充填機構で吸着が進行し、吸着ステップがゆるやかである。細孔直径が2~4 nmのメソ孔では、ヒステリシスを伴わない毛管凝縮が起こり、細孔直径4 nm以上のメソ孔内でヒステリシスを伴う毛管凝縮が生じる。一定の吸着温度で次第に細孔径を小さくし

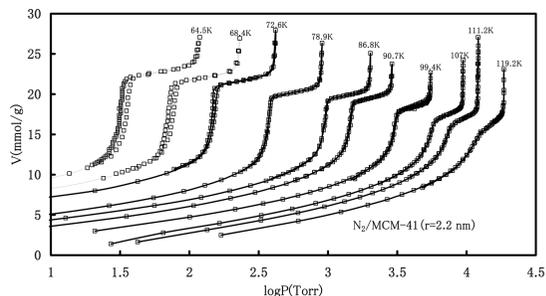


図1 MCM-41上の窒素吸着等温線

ていった時に、吸着ヒステリシスが現れなくなる限界の細孔径をヒステリシス臨界直径と呼ぶことがある。吸着温度の上昇は吸着ヒステリシスの消失を引き起こすので、細孔径の減少と同じ効果を吸着ヒステリシスに与える。つまり、吸着温度の上昇に伴い、ヒステリシス臨界直径は増大する。シリンダー状細孔内におけるヒステリシス臨界直径やヒステリシス臨界温度を説明しようとする試みが数多くなされているが、まだ十分に満足できるものはない⁹⁻¹¹⁾。

3.1.2 細孔径分布の解析に使うのは吸着あるいは脱離枝のいずれがよいか？

77 Kで測定した窒素吸着等温線を用いて多孔体の細孔径分布を見積もることがよく行われる。そのとき、毛管凝縮による吸着枝を用いるか、毛管蒸発による脱離枝を用いるかが問題になる。

毛管凝縮圧は細孔内の気液メニスカスの曲率と関連して、次のケルビン式によって説明されることが多い。

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{V_m \gamma}{RT} \frac{1}{r_m}$$

ここで、 V_m と γ は、それぞれ吸着質の液体状態のモル体積と表面張力、 r_m は液面の平均曲率半径を示す。 R は気体定数である。この式は、液体の示す飽和蒸気圧が液面の平均曲率 $1/r_m$ に依存すると考えて提出されたものである。半径 r の毛細管中に液体があり、その液体が管壁を完全に濡らす時、液面は半球状のメニスカスを形成する (図2)。この場合、メニスカスの平均曲率は $1/r$ となる。一方、毛細管壁上に円筒状に多分子層吸着膜が形成される時、そのメニスカスの平均曲率は $1/(2r)$ となる。シリンダー状細孔内での毛管凝縮は細孔壁上の多分子層吸着膜のシリンダー状メニスカ



図2 Cohan によって考えられたシリンダー状細孔内の2種類の液面メニスカス

スを経由して生じ、一方毛管蒸発は細孔両端に形成される半球状メニスカスから生じる。つまり、毛管凝縮と毛管蒸発の過程でメニスカスの平均曲率が異なるため、対応する蒸気圧も異なり、吸着ヒステリシスが生じる。この考えを最初に提唱したのはCohan¹²⁾であり、最新の理論およびシミュレーションにおいても基本的にこの考えが採用されている。細孔両端の半球状メニスカスは平衡状態において形成されるため、毛管蒸発は細孔内の気液相転移が示す平衡圧力（平衡相転移圧）で起こる。一方、毛管凝縮は準安定な多分子層吸着膜から起こるため、その圧力は平衡相転移圧より高くなると予想される。

ところが、実際に測定を行ったところ、そのようにならなかった。図3は、いろいろな細孔径のシリンダー状細孔を有するMCM-41とSBA-15に対して、窒素の毛管凝縮圧と蒸発圧の温度依存性を調べた結果である¹³⁾。この図の縦軸の $T \ln(P/P_0)$ は、毛管凝縮および毛管蒸発が生じるときの相対圧 (P/P_0) を、温度単位で表した化学ポテンシャルの形に変換したものである。この値に気体定数をかければ、通常のエネルギ単位で表した化学ポテンシャルになる。平坦な表面をもつ通常の液体の化学ポテンシャルを基準にして測定した値であるので、細孔内の液体が細孔外の液体の状態に近づく、 $T \ln(P/P_0)$ は0に近づく。 T_{ch} 以上で測定された等温線はヒステリシスが存在せず可逆的であるので、その凝縮圧は平衡状態の量である。ヒステリシスが現れる温度領域での気液平衡圧力は、より高温側で測定した可逆的な吸着等温線が示す平衡圧力の温度変化を、低温のヒステリシス温度領域に外挿することによって得られるはずである。細孔径の比較的小さな2種類の試料 ($R=2.2$ nm, 3.0 nm) の場合、より高温側で測定された細孔内の気液平衡圧の温度変化は、ヒステリシス領域における毛管凝縮圧の温度変化とほぼ一致しており、その一方で、ヒステリシス領域の毛管蒸発圧の温度変化とは一致しなかった。したがって、

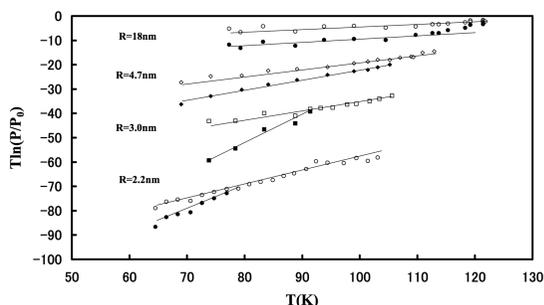


図3 細孔直径 (R) が異なるシリンダー状細孔内における窒素の毛管凝縮圧 (白抜き記号) と毛管蒸発圧 (塗りつぶし記号) の温度依存性

この結果は上述のCohanの考えと合わない。我々の実験データは、脱離側での平衡相転移圧からのずれが吸着側に比べて大きいことを示す。著者は、規則性メソ多孔体シリカのシリンダー状細孔が実際には完全なシリンダー状ではなく、細孔軸に沿って細孔径が変化するため、このような結果が得られたものと考えている。細孔の狭くなった場所は、インクボトル型細孔で見られるものと同じ効果を毛管凝縮現象に与える。後ほど連結球状細孔のところで述べるように、毛管蒸発圧は細孔の狭くなった部分に大きく影響される。したがって、吸着等温線から細孔径を求める際は、毛管凝縮による吸着側の圧力から、平衡凝縮圧—細孔径の関係曲線を使って細孔径を求めるのが無難である。

3.1.3 細孔径分布曲線はどこまで信頼できるのか？

77 Kでの窒素の吸着等温線から細孔径分布曲線を求める際は、細孔形状をシリンダー状と仮定して、それに対して報告されている細孔径と毛管凝縮・蒸発圧との関係を使って解析を行うのが普通である。理論的に得られた数多くの関係曲線が報告されているが、規則性メソ多孔体が開発されるまでは、その正確さを実験的に評価する手段がなかった。メソ孔の大きさを気体吸着法とは独立して正確に決めることができなかったからである。しかし、規則性メソ多孔体の開発によって、理論の妥当性を実験で検証できるようになった。

規則性メソ多孔体の粉末X線回折パターンは、細孔構造の規則性を反映して、数本の回折ピークを示す。Krukらは回折ピーク位置の情報を利用して、MCM-41シリカのシリンダー状細孔の大きさを求め、細孔径—凝縮圧の関係式を得た¹⁴⁾。我々はさらに、回折ピーク強度の情報も取り入れて、MCM-41より大き

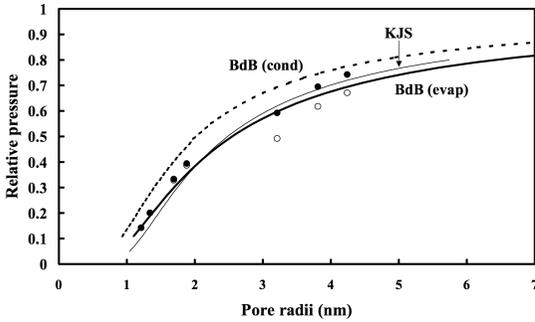


図4 X線回折により決められた細孔径と77 Kにおける窒素の毛管凝縮圧 (●) および毛管蒸発圧 (○) の関係とKJSの半経験的關係式, BdBの理論的關係曲線との比較

な細孔径のSBA-15も含めた規則性シリカの細孔径を決定して、関係曲線を得ることができた¹⁵⁾。SBA-15の場合、細孔壁にマイクロ孔が存在するため、Krukらの方法によっては細孔径を決めることができない。図4は、実験的に決められた細孔径と毛管凝縮・蒸発圧の関係をKrukらの半経験的な関係式(KJS)¹⁴⁾およびBroekhoffとde Boerの理論的な関係式(BdB)^{16,17)}と比較したものである。BdB (cond)は吸着に際して準安定な多分子層吸着膜が不安定になる圧力に、BdB (evap)は平衡相転移圧に対応する。BdBの理論では、Cohanモデルに従い、毛管蒸発が平衡状態で生じると考えているためである。理論曲線が正しければ、実験的に決められた可逆的な毛管凝縮圧と細孔径の関係(○と●が一致するプロット)はBdB (evap)曲線上に乗り、ヒステリシス領域では、毛管凝縮圧はBdB (evap)とBdB (cond)曲線の間に位置するはずである。そして、毛管蒸発圧はBdB (evap)曲線より低い圧力側になる。図4より、BdBの理論的關係はかなり良く実験データと一致することが分かる。これに反して、細孔径分布解析によく使われるBarrett-Joyner-Halenda¹⁸⁾やCranton-Inkley¹⁹⁾およびDollimore-Heal²⁰⁾の關係曲線は規則性メソ多孔体で求めたものに合わず、細孔径は実際よりも小さく評価されていることが分かった。ただし、通常の多孔体の細孔形状は必ずしもシリンダー状ではないので、細孔径の値がもつ意味は曖昧である。KJSの關係式は毛管凝縮のみを取り扱っている。我々の発表直後に、JaroniecとSolovyovが同じ手法によって、細孔径=毛管凝縮圧曲線を報告してい

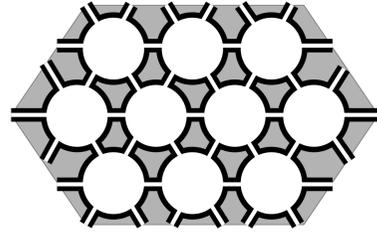


図5 ケージ状細孔のモデル

る²¹⁾。

3.2 連結球状細孔

SBA-16⁴⁾, KIT-5²²⁾, SBA-12²³⁾, SBA-1²⁴⁾などのケージ状細孔を有する規則性メソ多孔体は、ほぼ球状の空洞が狭いネック部を通して3次的に連結した規則性細孔構造をとる(図5)。この構造は、吸着ヒステリシスを説明するために古くから用いられているインクボトル型細孔に相当する。毛管凝縮は内部の大きな空洞で生じ、一方、大きな空洞内に毛管凝縮した液体の蒸発は、途中の狭い通路(ネック部)内の液体が蒸発するまで起きない(図6)。これは細孔閉塞効果と呼ばれ、さまざまな大きさのネック部が粒子内でランダムに分布している場合、この毛管蒸発現象はボンド過程のパーコレーション(浸透)の問題として取り扱うことができる。大きな球状空洞内の液体は、圧力を少し下げただけで準安定な状態になり、蒸発しようとする。しかし、その液体と外部の気体をつなぐネック部の液体が蒸発しないため、空洞内の液体も塞がれた状態で蒸発できない。ネック部の液体が圧力のさらなる低下によって脱離すると、閉じ込められていた空洞内の液体も同時に蒸発する。このような蒸発現象が、外部の気体と接する表面近くの細孔から次第に内部の細孔へと伝播していく。この様子は、蒸発の進行に伴って、外部の気体が多孔体の表面から次第に内部の細孔内へと浸透していく過程ととらえることができる。多孔性ガラスなどの不規則性のメソ多孔体内からの毛管蒸発をパーコレーションによって説明しようとする数多くの研究がこれまでに報告されている^{25,26)}。

3.2.1 キャビテーションによる脱離とは?

最近、単一のインクボトル型細孔内での毛管凝縮・蒸発過程をシミュレーションによって調べた研究が出されるようになった^{27,28)}。それによると、毛管蒸発が細孔閉塞効果ではなく、キャビテーションによっ

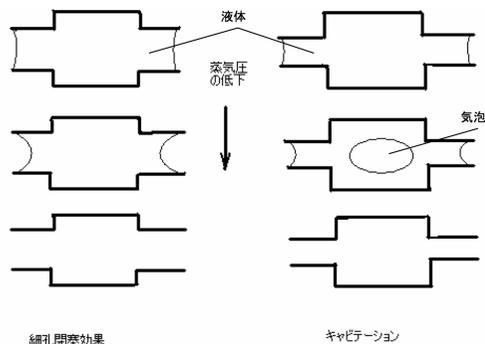


図6 インクボトル型細孔内の液体の蒸発に際して生じる2種類の脱離機構の概念図

て進行する場合があることが分かってきた。図6は、インクボトル型細孔内で起きるとされる2種類の毛管蒸発機構を説明するための概念図である。ネック部の大きさがある臨界値以下になると、内部の大きな空洞内の液体は、ネック部の液体が残っている状態で脱離する。つまり、脱離側で圧力が低下すると、ケルビン式に従ってネック部を塞ぐ液体の液面の平均曲率が急速に増大して、細孔内の液体に引張り力（負圧）が働くようになる。引張り力の大きさは容易に数百気圧にも達する。その結果、空洞内の液体が機械的に崩壊する。すなわち、大きな空洞内の液体は均質核生成による沸騰を起すようになるが、ネック部の液体は細孔壁の強い引力の働きで沸騰しない。空洞内で気化した気体分子は拡散によりネック部に移動して、ネック部から蒸発する分子の補給をする。これが、キャビテーションと呼ばれる蒸発現象である。液体窒素温度下で細孔内に凝縮した窒素がキャビテーションにより蒸発するためには、ネック部の大きさが約4 nm以下であることが必要だとされている。

SBA-16は、直径9.2 nmの球状細孔が直径2.3 nmの狭い通路を通して、体心立方配列した細孔構造を有することが電子顕微鏡の詳細な観察から示されている²⁹⁾。ネック部の大きさから、球状細孔内の液体窒素はキャビテーションを経由して蒸発することが期待できる。図7は、SBA-16に対する窒素の吸着等温線を示す³⁰⁾。低温側で非常に大きなヒステリシスが観察された。このヒステリシスの形はIUPACの分類³¹⁾のH2型であり、シリンダー状細孔に対して見られるH1型とは吸着枝の形が異なる。温度上昇に伴って、ヒステリシスは急速に縮小して、最終的に消失した。

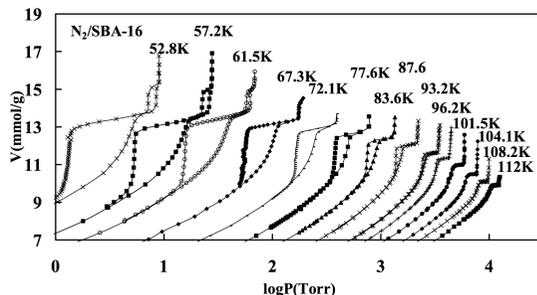


図7 SBA-16上の窒素吸着等温線

酸素、アルゴン、二酸化炭素に対しても同様な吸着ヒステリシスが観察された³²⁾。これら各気体の毛管凝縮・蒸発圧を相対圧 (P/P_0) で表し、温度を換算温度に変換してプロットすると、毛管凝縮圧と毛管蒸発圧の温度依存性は、ともに気体の種類によらず、ほぼ一本の曲線になった。毛管蒸発がキャビテーションにより起こり、毛管凝縮が逆の過程で起きるとして、現象論的モデルにしたがって準安定な状態から安定状態へのエネルギー障壁を系のグランドポテンシャル変化によって求め、そのエネルギー障壁と核生成速度を結びつける均質核生成理論によって毛管凝縮圧と毛管蒸発圧を計算した。その結果、実測値が理論値によってよく再現できることが分かった。したがって、吸着ヒステリシスが生じる原因は、凝縮した液体内部での蒸気のナノ気泡の形成（毛管蒸発）および消滅（毛管凝縮）に対してエネルギー障壁が存在することにあると結論できる。ヒステリシスが消失する温度、すなわちヒステリシス臨界温度 (T_{ch}) において、球状細孔内で気体と液体間の相転移はまだ生じている。準安定状態と安定状態間のエネルギー障壁が熱エネルギーと比べて小さくなったため、毛管凝縮が可逆的になったに過ぎない。したがって、ヒステリシス臨界温度は細孔臨界温度 (T_{cp}) と直接には関係しないことが明らかである。

キャビテーションによる場合、液体窒素温度での窒素の脱離は相対圧0.4の付近で生じる。したがって、このようなヒステリシスが観察された場合、粒子内部の細孔は狭い通路（およそ直径4 nm以下）を通して粒子表面につながっていることが推定できる。 $(P/P_0)=0.4$ で急激に吸着量が減少する脱離枝を使って細孔径分布曲線を求めると、内部の空洞部の大きさを得ることはできない。また、キャビテーションはネッ

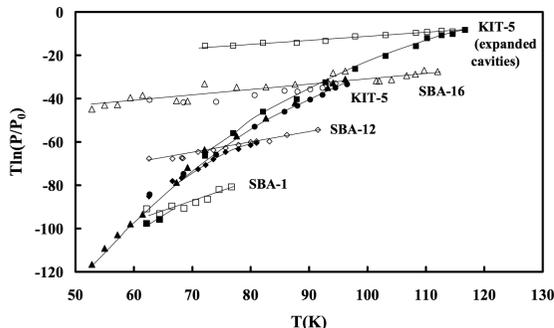


図8 連結球状細孔内における窒素の毛管凝縮圧（白抜き記号）および毛管蒸発圧（塗りつぶし記号）の温度依存性

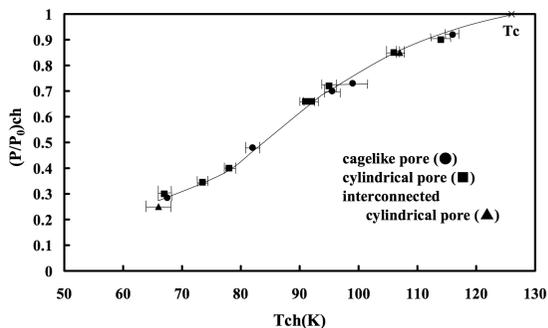


図9 連結球状細孔内での窒素のヒステリシス臨界点とシリンダー状および連結シリンダー状細孔内でのヒステリシス臨界点との比較

ク部が4 nm 以下であれば生じるので、ネック部の細孔径分布についての正確な情報も与えない。

3.2.2 キャビテーションは他の形状の細孔内でも生じるのか？

図8は、窒素の毛管凝縮・蒸発圧の温度依存性をいろいろなケージ状多孔体についてまとめたものである³³⁾。球状空洞の大きさは、SBA-1 < SBA-12 < KIT-5 ≅ SBA-16 < KIT-5 (expanded cavities) の順に大きくなる。一定温度で比較すると、空洞部が大きい多孔体ほど、毛管蒸発はわずかに高い圧力で起きた。キャビテーションは液体の性質により決まり、細孔壁の影響をあまり受けないものと考えられるが、この結果は、細孔壁と窒素分子間の引力が影響していることを示唆する。キャビテーションに基づく毛管蒸発圧の温度依存性は、シリンダー状細孔（図3参照）に対するものと比較すると、著しく大きい。一方、毛管凝縮圧の温度依存性はシリンダー状細孔に対するものと同じであった。これは、毛管凝縮が細孔形状に関係なく、細孔壁上の多分子吸着膜から生じるためであると思われる。

脱離（毛管蒸発）に際してキャビテーションが生じる場合、ヒステリシス臨界温度 (T_{ch}) は準安定状態と安定状態間のエネルギー障壁の大きさに依存する。ヒステリシス臨界点は、ヒステリシス臨界温度とその時の毛管凝縮圧力によって定義される。連結球状細孔に対するヒステリシス臨界温度と毛管凝縮圧の関係はシリンダー状および連結シリンダー状細孔の場合と比較した結果、細孔形状に関係なく、それらの点は温度-圧力図の中で一本の曲線上に乗ることが分かった（図9）³³⁾。このことは、ヒステリシス臨界点が共通の

起源を有することを示唆する。すなわち、ヒステリシス臨界温度近傍においては、シリンダー状および連結シリンダー状細孔内からの毛管蒸発は、連結球状細孔と同様にキャビテーションを経由して生じると考えられる。キャビテーションは、細孔の狭くなったところで内部の液体が閉じ込められることによって生じるから、完全な形状のシリンダー状細孔内からの毛管蒸発がキャビテーションを経由して生じることはありえない。このため、MCM-41 や SBA-15 でキャビテーションを経由して毛管蒸発が進行するということが、シリンダー状細孔を有すると考えられている MCM-41 や SBA-15 の細孔が必ずしも理想的なシリンダー状ではないことを示すものと考えられる。

液体窒素温度下で測定した窒素吸着等温線に対して、吸着ヒステリシスの低圧側閉鎖点は決して相対圧で0.4以下にならないことが長年にわたり知られていながら、その原因については未解明であった²⁾。図9で示される窒素のヒステリシス臨界温度と毛管凝縮圧の関係曲線は、キャビテーションによる毛管蒸発と逆過程の毛管凝縮が、ヒステリシスを伴わない可逆的な吸着等温線を与える温度と圧力の境界を表しており、その圧力はちょうど吸着ヒステリシスの低圧側閉鎖点の圧力と一致した。すなわち、ヒステリシスの低圧側閉鎖点の圧力が、それ以下で可逆的なキャビテーションの起きる境界の圧力と一致する。このことは、長年にわたり未解明であった、吸着ヒステリシスの低圧側閉鎖点の相対圧が0.4以下にならないという現象が、メソ孔に凝縮した液体中のキャビテーションの発生によるものであることを示している。

3.2.3 細孔閉塞効果は実際に起きるのか？

単一モデル細孔内の毛管凝縮・蒸発過程のシミュレーションから、ネック部の大きさや温度の変化により、インクボトル型細孔内からの毛管蒸発がキャピテーションから細孔閉塞効果に変化する可能性があることが示されている²⁸⁾。そこで、実際の多孔体において、毛管蒸発機構の変化が温度変化により起きるのかを調べた。窒素の吸着測定は、球状細孔が面心立方配列した連結球状細孔構造を有するKIT-5シリカを使って行った。合成時に有機膨潤剤としてベンゼンを添加することによって球状空洞部を拡大させ、さらに120℃での水熱処理時間を伸ばすことによってネック部の大きさを拡張した。図10は、水熱処理を一週間行って得た試料に対する窒素の吸着等温線の温度変化を示す³⁴⁾。低温側では、脱離が非常にゆっくりと起きている。吸着温度が上昇するとともに、脱離枝がシャープになった。明らかに、脱離の機構が変化していることを示している。高温側で脱離が急激に起きるようになる時の毛管蒸発圧は、キャピテーションが観察された時の毛管蒸発圧と一致し、また温度依存性も同じであった。したがって、この試料からの毛管蒸発は、高温側でキャピテーションにより進行することが分かる。低温側での毛管蒸発圧の温度依存性は、シリンダー状細孔に対して観察されたものに似ていた。吸着温度の低下により毛管蒸発の機構がキャピテーションから細孔閉塞効果に変化しているものと思われる。ネック部の凝縮液体が示す毛管蒸発圧の温度依存性は、空洞部の液体のキャピテーション圧と比べてかなり小さいため、温度変化による蒸発機構の転換が生じる。その転換温度は、ネック部が小さくなれば低下して、液体窒素温度以下になる。すなわち、液体窒素の沸点で測定した窒素吸着等温線中に、 $P/P_0=0.4$ 付近でキャピテーションの発生による急激な脱離が見られるようになる。

3.3 連結シリンダー状細孔

MCM-48およびKIT-6シリカの細孔壁は極小曲面に沿って広がっており、一つの粒子中には、二つの互いに独立した鏡映対称にある3次元的に連結した細孔が存在する³⁵⁾。細孔軸に垂直な断面は、楕円形で、その平均直径とはほぼ同じ間隔で細孔は互いに連結している。このため、吸着分子が細孔壁から受ける引力は、細孔軸に沿って周期的に変動する。単一シリンダー状

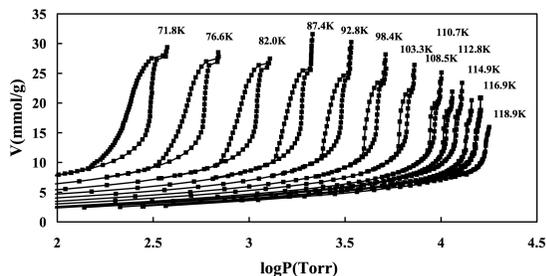


図10 120℃で7日間の水熱処理により合成したKIT-5上での窒素の吸着等温線

や連結球状細孔の場合、毛管凝縮を引き起こす細孔の大きさを明確に定義することができる。一方、連結シリンダー状細孔の場合、毛管凝縮を引き起こす細孔の大きさとしてどの部分を考えればよいか、またその大きさをどのように表現すればよいのか、不明である。また、連結球状細孔と異なり、連結シリンダー状細孔においては細孔内のある一箇所で起きた凝縮は同じ微粒子内の他の細孔へと瞬時に伝播することができる。したがって、単一のシリンダー状細孔と連結シリンダー状細孔との間で吸着等温線やその温度依存性に違いが生じると期待されたが、実際は吸着ヒステリシスの温度依存性にはっきりとした違いが見られなかった³⁶⁾。吸着等温線から粒子内ではほぼ同じ大きさの細孔が互いに連結しているかどうかを判定することは不可能であることが分かる。

4. まとめ

規則性メソ多孔体をモデル吸着剤として利用することにより、気体の毛管凝縮現象の解明を飛躍的に進展させることができた。さらに、研究を発展させることにより、気体吸着法による細孔径分布解析の有用性を一層高めることができると思われる。

文 献

- 1) S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- 2) S. J. G. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd Ed., Academic Press (1982).
- 3) J. S. Beck *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 4) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
- 5) K. Morishige and M. Ito, *J. Chem. Phys.*, **117**, 8036 (2002).

- 6) R. Evans, U. M. B. Marconi, and P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2376 (1986).
- 7) K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, and D. Kinukawa, *Langmuir*, **13**, 3494 (1997).
- 8) K. Morishige and M. Shikimi, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7821 (1998).
- 9) C. G. Sonwane and S. K. Bhatia, *Langmuir*, **15**, 5347 (1999).
- 10) A. Vishnyakov and A. V. Neimark, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9755 (2003).
- 11) E. A. Ustinov and D. D. Do, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11653 (2005).
- 12) L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 433 (1938).
- 13) K. Morishige and Y. Nakamura, *Langmuir*, **20**, 4503 (2004).
- 14) M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, *Langmuir*, **13**, 6267 (1997).
- 15) K. Morishige and M. Tateishi, *Langmuir*, **22**, 4165 (2006).
- 16) J. C. P. Broekhoff and J. H. de Boer, *J. Catal.*, **9**, 15 (1967).
- 17) J. C. P. Broekhoff and J. H. de Boer, *J. Catal.*, **10**, 377 (1968).
- 18) E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- 19) R. W. Cranton and F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, **9**, 143 (1957).
- 20) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).
- 21) M. Jaroniec and L. A. Solovyov, *Langmuir*, **22**, 6757 (2006).
- 22) F. Kleitz, D. Liu, G. M. Anilkumar, I.-S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14296 (2003).
- 23) Y. Sakamoto, I. Diaz, O. Terasaki, D. Zhao, J. Pérez-Pariente, J. M. Kim, and G. D. Stucky, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3118 (2002).
- 24) M.-C. Chao, H.-P. Lin, D.-S. Wang, and C.-Y. Mou, *Chem. Lett.*, **33**, 374 (2004).
- 25) G. C. Wall and R. J. C. Brown, *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 141 (1981).
- 26) G. Mason, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **390**, 47 (1983).
- 27) L. Sarkisov, and P. A. Monson, *Langmuir*, **17**, 7600 (2001).
- 28) P. I. Ravikowitch and A. V. Neimark, *Langmuir*, **18**, 9830 (2002).
- 29) Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, M. J. Shin, and R. Ryoo, *Nature (London)*, **408**, 449 (2000).
- 30) K. Morishige, N. Tateishi, and S. Fukuma, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5177 (2003).
- 31) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- 32) K. Morishige and N. Tateishi, *J. Chem. Phys.*, **119**, 2301 (2003).
- 33) K. Morishige and M. Ishino, *Langmuir*, **23**, 11021 (2007).
- 34) K. Morishige, M. Tateishi, F. Hirose, and K. Aramaki, *Langmuir*, **22**, 9220 (2006).
- 35) M. W. Anderson, *Zeolites*, **19**, 220 (1997).
- 36) K. Morishige and N. Tarui, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 280 (2007).

Capillary Condensation in Ordered Mesoporous Materials

Kunimitsu Morishige

Department of Chemistry, Okayama University of Science

We review some recent progress in experimental studies of the adsorption hysteresis of simple molecules in ordered mesoporous silicas. We show that the nature of the adsorption hysteresis due to capillary condensation can be examined with less ambiguity by measuring the hysteresis loop for the ordered mesoporous silicas with three types of pore geometries (cylindrical, interconnected cylindrical, and interconnected spherical) over a wide temperature range. The hysteresis occurs mainly in desorption rather than adsorption, irrespective of the pore geometries.

Keywords: adsorption hysteresis, ordered mesoporous materials, capillary condensation