

吸着熱から見たナノ空間

堤 和 男

豊橋技術科学大学物質工学系 豊441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

(1993年7月12日受理)

Analysis of Nano-Space by Means of Adsorption Calorimetry

Kazuo TSUTSUMI

Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology
Tempaku-cho, Toyohashi 441

(Received July 12, 1993)

吸着熱の熱力学的定義および吸着熱の直接測定によるナノ空間の特性化について解説した。ナノ空間表面の状態および空間内での吸着分子の挙動が、吸着熱の値からエネルギー的に解析しうることを示した。

1. 緒 言

固体が化学反応に関与する場合、多くは不均一系においてであり、このため固体表面の特性化が重要な課題となる。結晶質固体や金属では規則的バルク組成を有するため、その表面状態もまた比較的規則的である。このためこれらの表面の研究は、理論的には結晶場理論などの固体物理的研究によりかなり明らかにされ、また実験的にも近年の表面分析機器の発展に伴い大きな進歩をとげた。しかしながら固体物質が工業材料として用いられる場合は粉体や非晶質固体の場合が多い。粉体の場合、個々の粒子は小さい粒径をもつため、その比表面積が大きくなり、さらに表面の活性も高くなっている。また非晶質固体は結晶質固体に比べ不安定な結合状態にあり、一般にその表面はより高い活性を有する。そのため、これらの固体材料は触媒、触媒担体、吸着剤、さらには複合材料の充填剤として多用されてきた。一方、固体が細孔を有する場合には粒子の微細化を伴わずにその表面積（いわゆる内部表面積）は著しく大きくなる。特に、細孔が分子の径に近いナノメートルオーダーのものでは、内部表面積が外部表面積の100倍以上になることが多く、その活性はすべて細孔内（ここではナノ空間と呼ぶ）の活性に支配されることになる。このような空間内にある吸着分子は周囲のあらゆる壁のポテンシャル場

あるため、非特異的吸着分子でも特異的な吸着状態をとることがある。

このような固体材料表面の特性化は材料の新しい用途の開発や新材料のデザインには不可欠な要素である。しかし、多孔性固体や粉体の場合にはきわめて複雑な表面を有するため、その表面の定量的取り扱いには結晶性固体などに比べ遅れている。今日まで行われてきた特性化は吸着現象を用いるのが主で、吸着種をIR、UV、NMR、ESRなどにより解析している。またESCA、AESなどの開発により0.5~5nmぐらゐのきわめて浅い表面層の解析も可能になった。

しかしながら、表面のエネルギー的特性は表面活性を知るうえで重要な要素でありながら、直接測定した例は少ない。このエネルギー的特性に応じて、固体は他の物質との相互作用をする場合に必ず熱の出入りを伴う。そして、その大小が相互作用解明の手段のひとつである。しかし、固体表面の現象に限っていえば、その歴史の割にいまだに解明し難い部分があるのは、装置の精密化が比較的近年になって行われたことゆえばかりでなく、相互作用の種類は多くの場合複数であり、熱測定ではこれらが同時に検知されてしまうこともその一因であろう。Kiselev¹⁾は、相互作用を普遍的な分散力に基づく非特異的相互作用とその他の特異的相互作用に分け、固体およびそれと相互作用する分子に応じて分類を行った。こ

これらの相互作用をエネルギー的に検知するには、固体-吸着質の吸着熱の測定が有効である。

本稿では、筆者らの研究を中心にナノ空間における吸着分子の吸着熱により表面をいかに特性化するかを述べる。

2. 吸着熱の定義

2.1 積分吸着熱

いま、二つのセルを有する閉じた系を考え、これがすべて等温熱量計内にあるものとする。初期状態では、セルAは真空下で一定重量の吸着剤を有し、セルBには吸着質が圧力 P だけ存在する。A-B 間を開き、吸着が起き Q_{int} が発生すると、圧力は P_f に変化する。初期状態と最終状態での系の物理量は表1ようになる。積分吸着熱 q_{int} は

$$q_{\text{int}} = Q_{\text{int}}/N_a \quad (1)$$

で示される。外部との仕事の交換がなければ、系の内部エネルギーの変化は

$$E_f - E_i = Q_{\text{int}} \quad (2)$$

に従う。この内部エネルギーの変化は

$$\begin{aligned} E_f - E_i &= (N - N_a)e_g + N_a e_a - N e_g \\ &= N_a(e_a - e_g) \end{aligned} \quad (3)$$

となる。(2), (3)より

$$Q_{\text{int}} = N_a(e_a - e_g) \quad (4)$$

$$q_{\text{int}} = e_a - e_g \quad (5)$$

なお、内部エネルギー変化の代りに、エンタルピーの变化

$$Q'_{\text{int}} = H_f - H_i \quad (6)$$

を吸着熱と定義することもあるが、厳密には、これは吸着のエンタルピーと区別されるべきである。

2.2 微分吸着熱

微分吸着熱 q_d は次式で定義される。

$$q_d = (\partial Q_{\text{int}} / \partial N_a)_T \quad (7)$$

表 1 系の物理定数

	Initial	Final
Temperature	T	T
Total number of gas molecules	N	$N - N_a$
Total number of adsorbed molecules	0	N_a
Pressure of A	0	P_f
Pressure of B	P	P_f
Molar internal energy of gas phase	e_g	e_g
Average molar internal energy of adsorbed phase	/	e_a
Total internal energy of the system	E_i	E_f

したがって

$$q_d = e_a - e_g + N_a(\partial e_a / \partial N_a)_T \quad (8)$$

実験的には、 Q_{int} が N_a の関数として十分な圧力範囲にわたり測定され、 N_a の各変化量が十分小さければ q_d は計算される。試料重量 M 、で単位重量当たりの吸着モル数 α 、単位重量当たりの単分子層吸着モル数 α_m (被覆率 $\theta = \alpha / \alpha_m$) とすると

$$\begin{aligned} q_d &= (1/M_s)(\partial Q_{\text{int}} / \partial \alpha)_T \\ &= (1/M_s \alpha_m)(\partial Q_{\text{int}} / \partial \theta) \end{aligned} \quad (9)$$

または

$$q_d = e_a - e_g + \theta(\partial e_a / \partial \theta)_T \quad (10)$$

が成り立つ。なお、測定例で吸着熱という表現を用いた場合、特にことわりのない場合は微分吸着熱を示す。

2.3 等量吸着熱

間接的な熱量測定としては、表面状態に関連してしばしば登場する等量吸着熱がある。これは、吸着を容量法、重量法、あるいはクロマトグラフィーにより測定し、その温度変化に、Clausius-Clapeyron の式を適用して求めるものである。

$$q_f = (v_a - v_g)T(\partial P / \partial T)_f \quad (11)$$

ここで、 f は $(\partial P / \partial T)$ を計算するとき一定に保つ因子である。 $v_a \ll v_g$ で、また、理想気体なら

$$v_g = RT/P \quad (12)$$

であるから

$$q_f = -RT^2(\partial \ln P / \partial T)_f \quad (13)$$

となる。吸着平衡の状態では、 P は T およびその他の一つの因子、たとえば、 N_a 、 θ あるいは Γ (単位面積当たりの吸着モル数) の関数である。したがって、等量吸着熱は

$$q_{s,i} = -RT^2(\partial \ln P / \partial T)N_a(\Gamma, \theta) \quad (14)$$

で、示される。熱力学的には $q_{s,i}$ と q_d とは

$$q_{s,i} = q_d - RT \quad (15)$$

となる。ここで、Clausius-Clapeyron の式は (可逆) 平衡においてのみ成立することに留意しなければならない。したがって、活性なサイトの存在、あるいは吸着ヒステリシスを起こすようなナノ細孔がある系での吸着に対しては誤った情報をあたえる。

3. 測定方法²⁾

吸着熱は前述のように直接熱量計により測定する方法と他のデータから計算して間接的に求める方法とがある。間接的方法是計算途中にいくつかの仮定が入ってくるので、直接測定法より信頼性が落ちる。特に、ナノメーターの細孔を有する径では吸着のヒステリシスがあるため、直接測定が要求される。しかし、間接的方法是簡便であること、また直接測定法はほとんど静的方法で

あるのに対し間接測定法は動的に求める場合もあり、より広い応用範囲をもつこともありうる。

4. 吸着熱による表面解析

4.1 表面極性

表面にイオンあるいは電荷が存在すると電場が形成され表面は極性になる。その結果、双極子あるいは四極子を有する吸着質は表面と特異的相互作用を行うようになって、吸着熱が大きくなる。図1は Na-A 型ゼオライトを Ca 交換したものの (数値は交換率) への、各種吸着質の吸着熱 (吸着質間の相互作用を無視できるように低被覆率での値をとった) の分極率依存性を示す^{3,4)}。水素、アルゴン、メタンについては直線が得られ、固体-気体相互作用が分散および誘起効果だけで決まることを示している。一方、窒素および一酸化炭素では直線性からずれ、その度合いは Ca 交換率の高いものほど大きい。ゼオライトの電場は骨格中の $(\text{AlO}_4)^-$ を補うカチオンが存在するために形成され、その強度は多価イオンほど、また交換率が高いほど大きい^{5,6)}。窒素の場合はその四極子と電場勾配との相互作用、一酸化炭素ではさらに双極子-電場相互作用が加わる。前者の相互作用は、

$$q_F - q = -(1/2)Q_m(\partial F/\partial r) \quad (16)$$

で示される。 F は静電場強度、 $(\partial F/\partial r)$ は四極子の対称軸に沿った電場勾配、 Q_m は四極子能率を示す。直線からのずれから電場勾配を計算すると、イオン結晶モデルで計算した F - r 相関性とよく一致する⁷⁾。双極子-電場相互作用は、

$$q_D - F = -\mu F \quad (17)$$

で示される。ただし μ は双極子モーメントである。しか

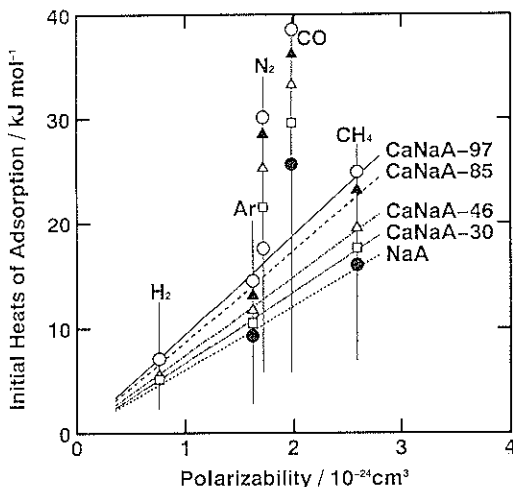


図1 A型ゼオライトへの各種吸着質の初期吸着熱

し、その寄与は吸着熱全体に対してはあまり大きくなかった。

4.2 酸-塩基性

固体酸はしばしば固体触媒の活性点になる。酸点の数および強さはアンモニア、ピリジン、ピペリジンなどの塩基の吸着測定から、前者は吸着量、後者は吸着熱により解析できる⁸⁾。図2は種々の Si/Al 比を有するモルデナイトへの 200°C でのアンモニアの吸着熱を示す⁹⁾。Na 型は吸着熱の吸着量依存性がほとんど見られないのに対し、プロトン型は熱の吸着量による変化が明白に2段階に分かれる。最初の段階の熱は高くその値は Si/Al 比の増加に従い大きくなり、また対応する吸着量は構造中のプロトン量に合致する。したがって、この熱はアンモニアが酸点と相互作用したもので、酸強度はプロトンへの

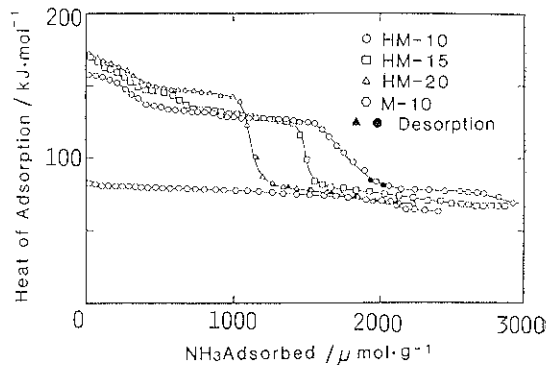
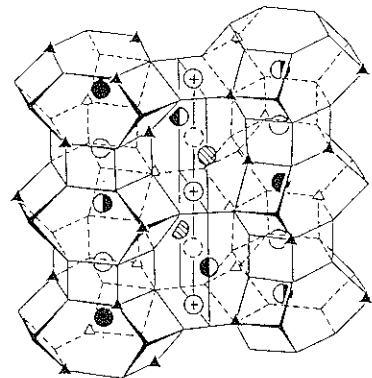


図2 ナトリウム (M) およびプロトン (HM) 型モルデナイトへの 473 K でのアンモニア吸着熱
Si/Al; 10: 4.9, 15: 7.5, 20: 10



▲: Al 原子, △: 見えない位置の Al 原子, ○: サイト A, ●: サイト B', ⊙: サイト B'', ⊕: サイト C, ⊗: サイト D', ⊖: サイト D'', ○: サイト E

図3 ゼオライト L のカチオンサイト

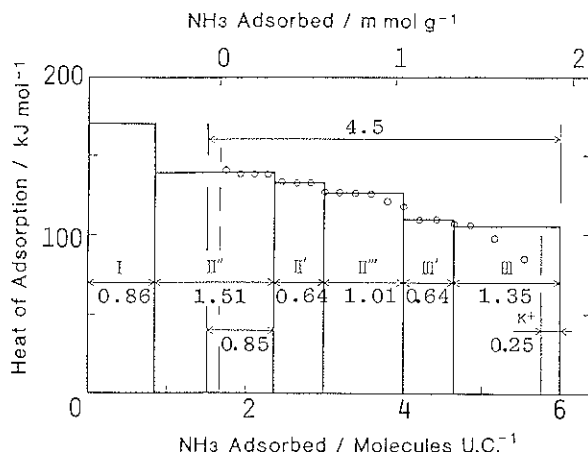


図4 ゼオライトL ($H_{7.25}K_{2.25}$ -L) へのアンモニア吸着熱 (623 K) と構造から推定されるカチオンサイトの量とエネルギーレベル (ローマ数字は8員酸素環中のアルミニウムの数を示す)

骨格のアニオンシールドが小さいゼオライト (すなわち, Si/Al 比の大きいもの) ほど高くなるわけである。図3はゼオライトLの構造モデルを示すが、プロトン型にした場合反応に関与するプロトンは8員酸素環よりなるポート面に位置する。ゼオライト中には一般に Si あるいは Al の分布または酸素の配置などに欠陥または不整が存在する¹⁰⁾。そのため、理想的なゼオライトLではポート中に1または3個のアルミニウムが存在するのに対し、実際のLでは種々のアルミニウム配置と分布がある。プロトン型ゼオライトLのアルミニウムの配置と分布を MAS-NMR 法により解析し、アンモニアの高温吸着熱を測定した。ポートには6種類があり、そのうち5種類がこの試料で存在する。吸着熱は吸着量にたいして図4のような段階的变化をし、各段階での吸着量は各ポートの存在量の計算値とよく合う。吸着熱はポート内にアルミニウムが少ないものほど大きくなり、やはりアニオンのシールド効果を示している¹¹⁾。

4.3 表面のエネルギー的不均一性

吸着熱の吸着量依存性から表面の吸着サイトのエネルギー分布を導出できる¹²⁻¹⁴⁾。一般に、異なった吸着エネルギー分布を有すサイトへの吸着はボルツマン分布に従って起こり、必ずしもエネルギーの高いサイトから順に吸着が起こるとは限らない。Langmuir の単分子吸着のモデルを不均一なエネルギー分布を有す系に適用し、繰返し計算によって吸着熱曲線からエネルギー分布曲線を導出した。固体表面の吸着サイトを I 個のエネルギーレベルに分割し、エネルギー ε_i および ε_{i+1} のレベルの被覆率をそれぞれ θ_i , θ_{i+1} と定義する。各レベルで気相と吸着相が平衡であり、Langmuir の式が成立するなら

ば、(18)式が導かれる。

$$\theta_{i+1} = 1 / [\exp(-\varepsilon_i + \varepsilon_{i+1} / RT) \cdot (1/\theta_i - 1) + 1] \quad (18)$$

エネルギー分布と吸着温度を与えれば、(18)式を基本として吸着熱曲線は一義的に求まるが、その逆の計算は(18)式に基づく繰返し計算によってもっとも確からしいエネルギー分布曲線を求めることになる。Na-Y ゼオライトに 373 K でアンモニアを吸着すると図5のような吸着熱曲線が得られる。これよりエネルギー分布曲線を求めると図6のように、59 および 46 kJ/mol にプラトーを有す分布となる。Na-Y の Na イオンは、単位胞のうち 29.5 個はラージキャビティー内で最も吸着分子と反応しやすいサイトにあり、19.1 個はついで反応性の高いサイトにある。図6の分布はこれらがそのプラトー域に対応することを示している。

4.4 吸着への立体効果

図7はモルデナイトへのアンモニア吸着熱の温度依存性を示す。吸着状態の赤外スペクトルのデータともあわせて考察すると、低温では酸性サイトへの選択的な吸着が起こらない。ボルツマン分布にしたがった吸着が起こるとすれば低温ほど選択性が高くなるはずだが、この場合はモルデナイトの細孔が小さいことおよび1次元であることによる吸着拡散の阻害効果が示される⁹⁾。

4.5 吸着状態

ナノメーター空間内では吸着分子が通常の固体表面とは異なった吸着ポテンシャル場にあり、また吸着分子間の相互作用も特異性を示す。図8は疎水性のゼオライト ZSM-5 への水の吸着熱を示す。熱曲線は三つの領域よりなる。初期の高い吸着熱とその低下、ついでプラトー

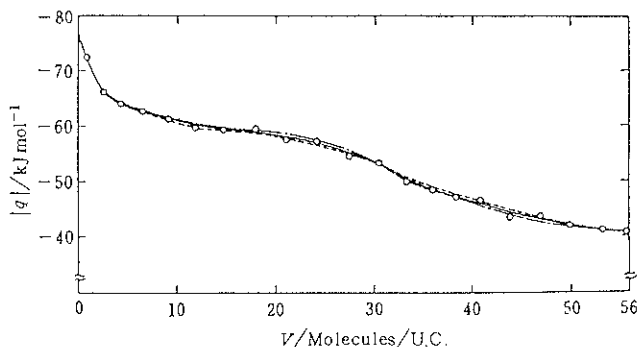


図 5 Na-Cs-Y へのアンモニア吸着熱 (373 K)

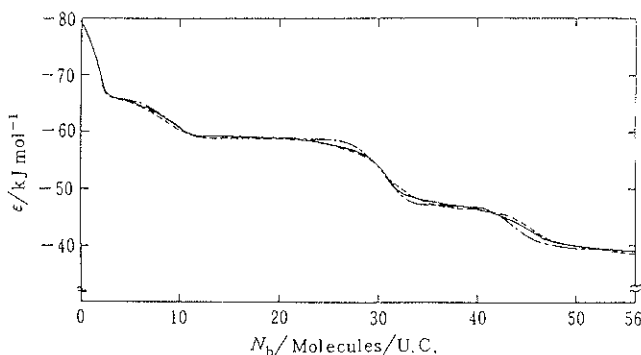


図 6 図 5 より導出される Na-Cs-Y の吸着エネルギーレベル

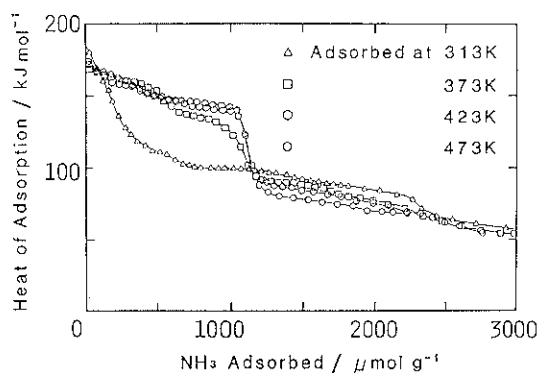
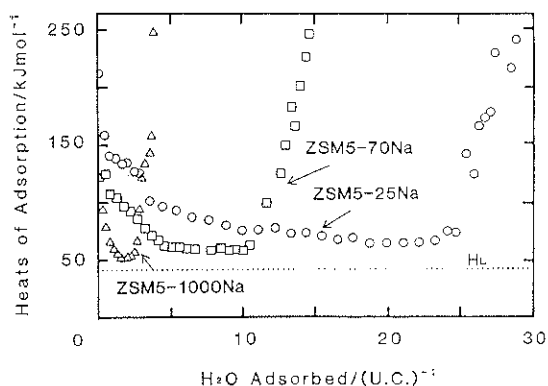


図 7 HM-20 モルデナイトへのアンモニア吸着熱の温度依存性

図 8 Na-ZSM-5 への水の吸着熱
Si/Al; 25:12.9, 70:46.3, 1000:685

領域、最後に吸着熱の急激な増加である¹⁵⁾。第1の段階では水の双極子とカチオン—骨格アニオンで作る電場との相互作用を示し、吸着分子の数はカチオン数に対応している。吸着エントロピーおよび吸着水の DSC との結果から、プラトー領域での吸着水はゼオライト表面からの束縛は小さく自由水のような挙動をする。第3の吸着熱の急激な立ち上がりはゼオライト細孔内での吸着水の

クラスター生成を示唆している。ゼオライト表面からの束縛の少ない吸着水は互いに水素結合により会合する。このような現象は、親水性ゼオライトあるいは疎水性ゼオライトでも細孔が大きいものでは観察されず、また ZSM-5 でもメタノールでは起こらない。すなわち、クラスター生成の条件は、吸着分子と表面との弱い相互作

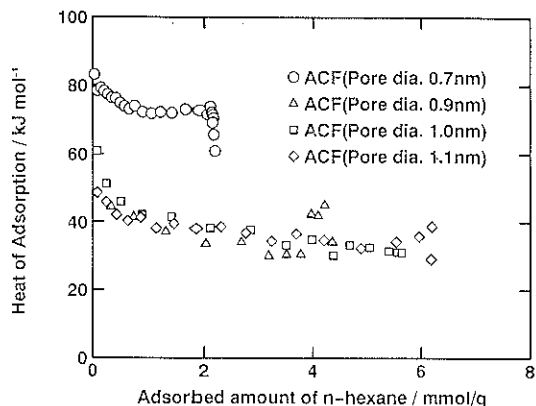


図 9 各種活性炭素繊維への n-ヘキサンの吸着熱

用（疎水性表面と水）、適度の大きさの吸着空間、および吸着分子間の強い相互作用（水における水素結合）などが考えられる。水 20 分子よりなる 5 角 12 面体のクラスターを考えると、その径はちょうど ZSM-5 の細孔径に合致する。

活性炭素繊維はゼオライトと異なりスリット型の細孔を有しているが、非晶質固体としてナノ空間を有する典型的物質である。異なるスリット（細孔）径を有す炭素繊維への n-ヘキサンの吸着熱を図 9 に示す。最も小さな (0.7 nm) 細孔を有す繊維では、初期吸着熱がより大きな細孔の繊維の約 2 倍になる。これは細孔壁の吸着ポテンシャルの重畳の典型例である¹⁶⁾。

5. おわりに

固体表面、特にナノメートルオーダーの細孔を有す空間（ナノ空間）への吸着分子のエネルギーから表面あるいは吸着分子の状態の特性化の例を挙げた。反応を支配するものは物質収支とエネルギー収支であり、これは表

面を含む系でも同様である。吸着熱の測定は後者を解析するものでありたいへん重要でありながら辛気くさいので最近の若い人には嫌われがちで、世界的にも研究者が不足気味である。小文により、この分野に興味を抱く研究者が少しでも増えれば幸甚である。

文 献

- 1) A. V. Kiselev: *Disc. Faraday Soc.* **40**, 205 (1965).
- 2) 堤 和男: *Netsu Sokutei* **13**, 213 (1986).
- 3) T. Masuda, K. Tsutsumi and H. Takahashi: *J. Colloid Interface Sci.* **77**, 232 (1980).
- 4) T. Masuda, K. Tsutsumi and H. Takahashi: *J. Colloid Interface Sci.* **77**, 238 (1980).
- 5) K. Tsutsumi and H. Takahashi: *J. Phys. Chem.* **74**, 2710 (1970).
- 6) K. Tsutsumi and H. Takahashi: *J. Phys. Chem.* **76**, 110 (1972).
- 7) E. Cohen de Lara and T. N. Tan: *J. Phys. Chem.* **80**, 1917 (1976).
- 8) 堤 和男: *表面* **20**, 697 (1982).
- 9) K. Tsutsumi and K. Nishimiya: *Thermochimica Acta* **143**, 299 (1989).
- 10) T. Takaishi: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **84**, 2967 (1986).
- 11) K. Tsutsumi, A. Shiraishi, K. Nishimiya, M. Kato and T. Takaishi: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **60**, 141 (1991).
- 12) K. Tsutsumi, Y. Mitani and H. Takahashi: *Colloid & Polymer Sci.* **263**, 832 (1985).
- 13) K. Tsutsumi, Y. Mitani and H. Takahashi: *Colloid & Polymer Sci.* **263**, 838 (1985).
- 14) K. Tsutsumi, Y. Mitani and H. Takahashi: *Colloid & Polymer Sci.* **264**, 445 (1986).
- 15) K. Tsutsumi and K. Mizoe: *Colloids & Surfaces* **37**, 29 (1989).
- 16) A. Matsumoto, J. Zhao and K. Tsutsumi: *Colloid & Polymer Sci.* 投稿中