



KYUSHU UNIVERSITY 2011
100th Anniversary

表面との相互作用と吸着

九州大学 先導物質化学研究所
宮脇 仁

miyawaki@cm.kyushu-u.ac.jp



KYUSHU UNIVERSITY

バルク \longleftrightarrow 表面

気体(真空)

異なる組成・構造・物性



どこまでが表面？

表面エネルギー

考慮する物性に依る

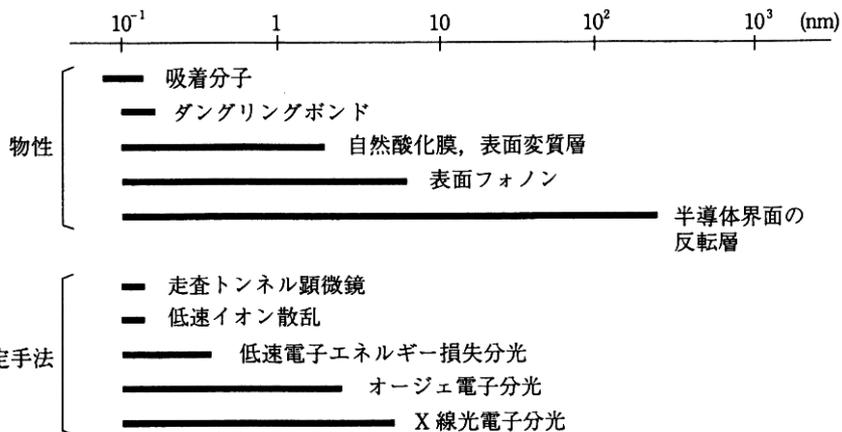
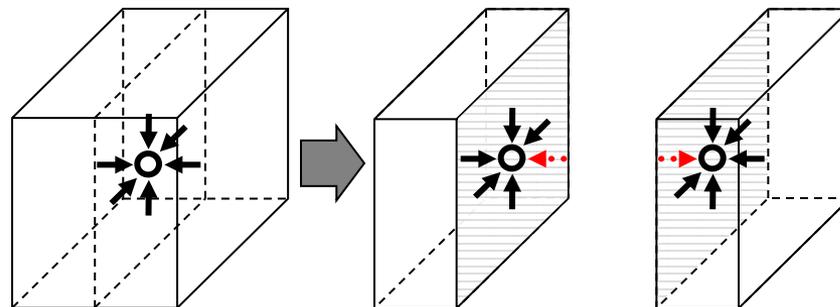
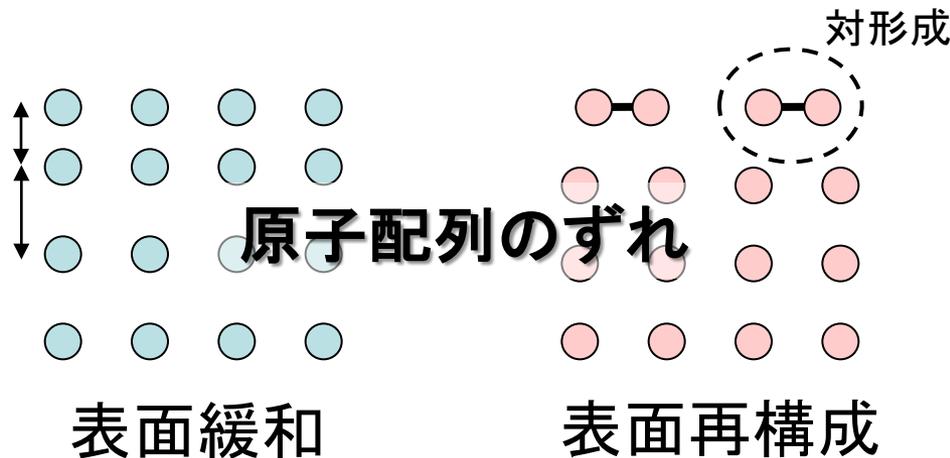


図1-1 表面に関連した長さ

Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).



原子配列のずれ

表面緩和

表面再構成

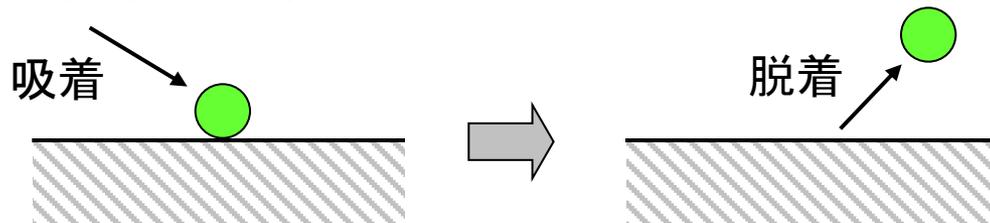
収着 (sorption)

〔 吸収 (absorption)
吸着 (adsorption) 〕

界面における吸着質の濃度が
バルクと異なる状態

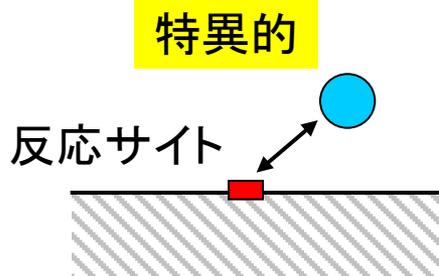


- 物理吸着 (physisorption) 電子の授受なし



元の物性を保持

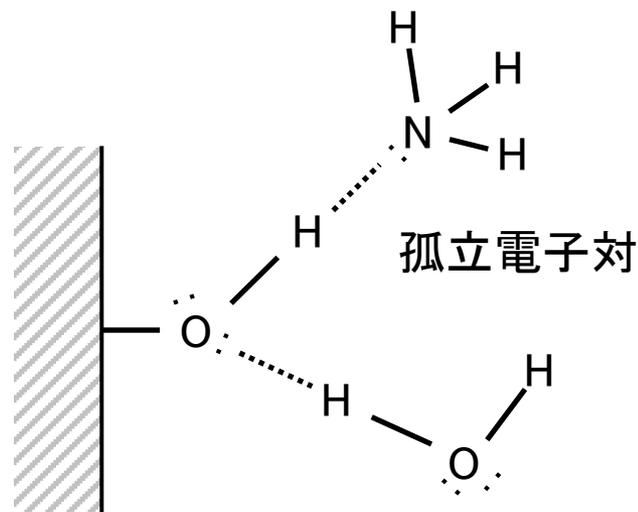
- 化学吸着 (chemisorption) 電子の授受あり



単分子層形成以下

	物理吸着	化学吸着
相互作用	van der Waals力	化学結合
吸着質	非選択的	選択的
吸着様式	単分子層吸着以上 (多分子層形成)	単分子層吸着以下
吸着熱	小 (凝縮熱と同程度)	大 (反応熱と同程度)
吸着速度	速い	遅い
脱着	真空引きで可 (可逆)	加熱が必要 (不可逆の場合あり)
温度	低温で吸着量大	比較的高い温度 (活性化エネルギーあり)

- イオン間相互作用
- 水素結合
- 双極子相互作用 (永久双極子-永久双極子)
- van der Waals力
 - London分散力 (誘起多極子-誘起多極子)
 - 永久双極子-誘起双極子
 - 四極子-四極子
 - 四極子-誘起双極子



✓ London分散力

- 誘起双極子-誘起双極子 (C₁項)
- 誘起双極子-誘起四極子 (C₂項)
- 誘起四極子-誘起四極子 (C₃項)

✓ 永久双極子-誘起双極子

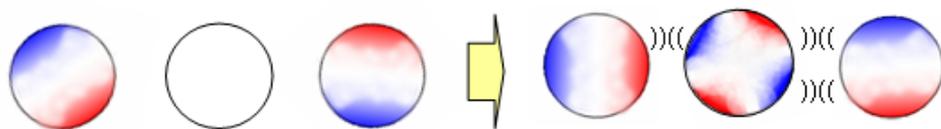
✓ 四極子-四極子

✓ 四極子-誘起双極子

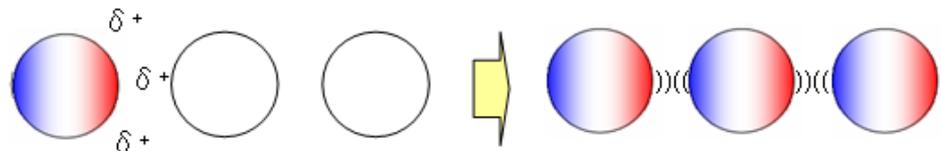
$$\Phi(r) = -\frac{C_1}{r^6} - \frac{C_2}{r^6} - \frac{C_3}{r^6}$$

N₂やO₂の場合、C₂項、C₃項の寄与率は13~20%、1~2%

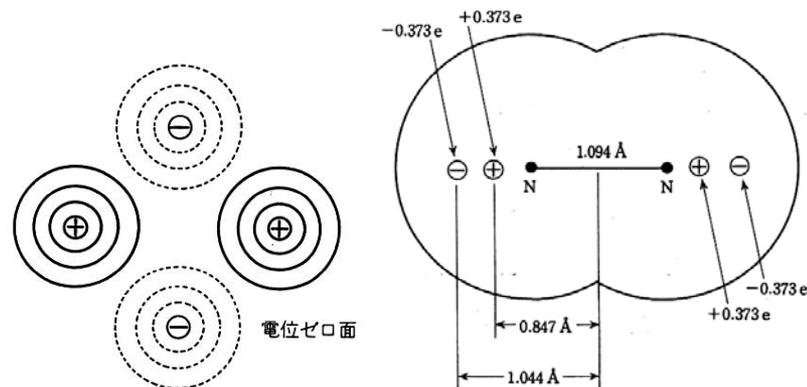
1) 電子の量子論的挙動による自発的分極(ロンドン分散力)



2) 外部電荷による分極(誘起双極子)



Ref.) Wikipedia



表面四極子のモデル

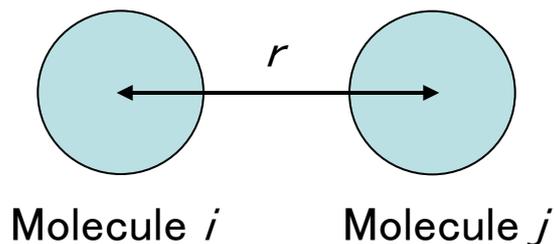
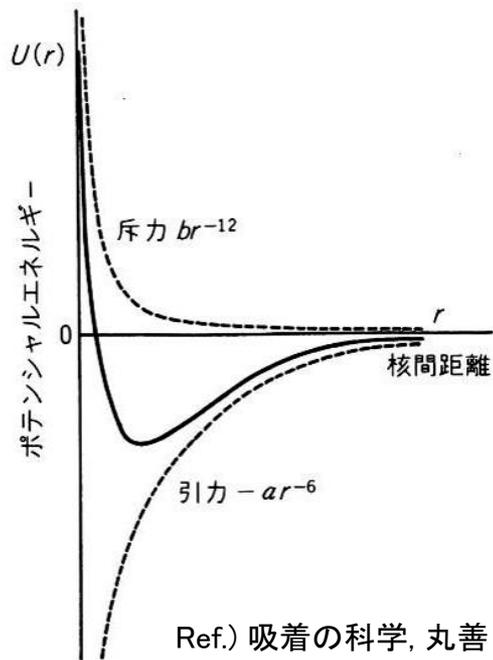
N₂分子の四極子モデル

Ref.) 吸着の科学, 丸善 (1991).

Ref.) 表面における理論II, 丸善 (1994).

四極子モーメント (x10⁻²⁶ esu)

N₂: -4.9, O₂: -1.33, CO₂: -14.9

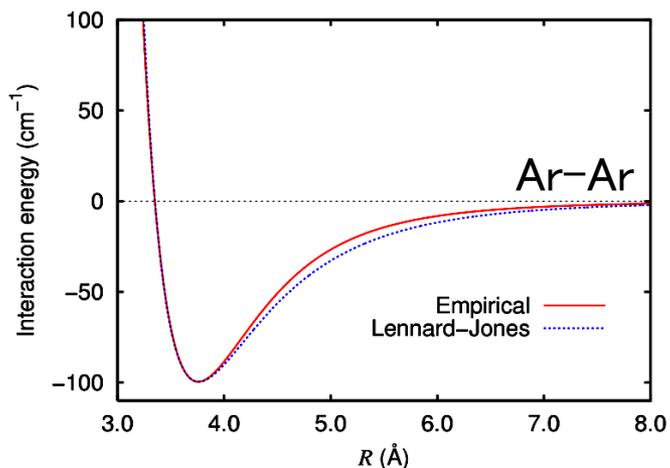


LJ 12-6 potential

$$\Phi_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]$$

斥力項

引力項
(London分散力)



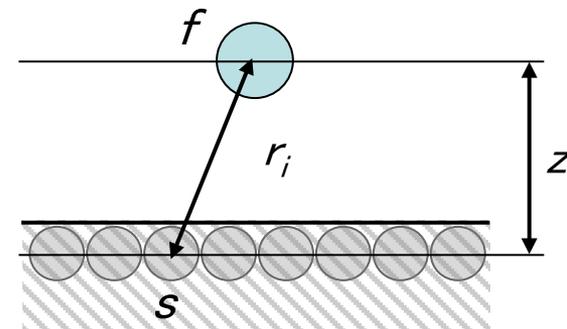
	ε_{ij}/k (K)	σ_{ij} (nm)
He	10.41	0.2602
Ar	141.6	0.3350
N ₂	104.2	0.3632
O ₂	126.3	0.3382
CO ₂	245.3	0.3762
CH ₄	161.3	0.3721

- 分子 f と距離 r_i 離れた固体表面原子 s とのLJパラメーター

$$\varphi_{fs}(r_i) = 4\varepsilon_{fs} \left[\left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^6 \right]$$

Lorentz-Berthelot結合則

$$\sigma_{fs} = \frac{\sigma_{ff} + \sigma_{ss}}{2} \quad \varepsilon_{fs} = (\varepsilon_{ff} \varepsilon_{ss})^{1/2}$$



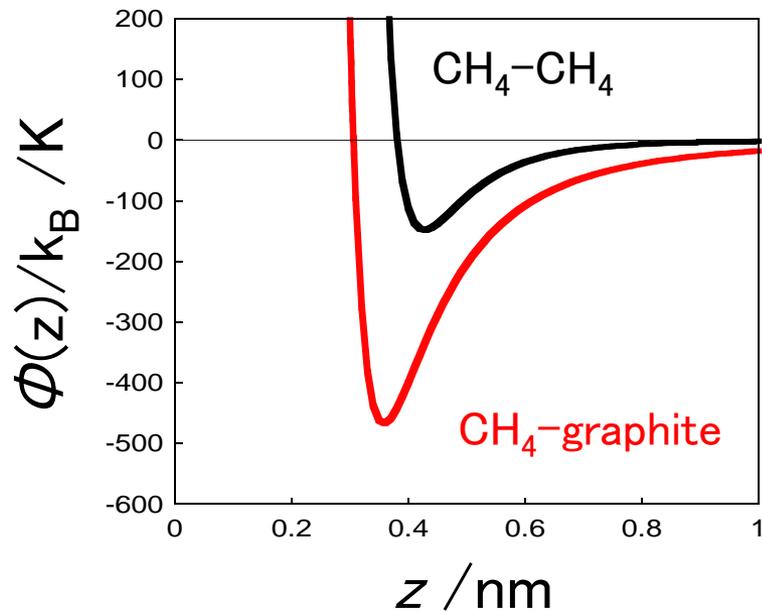
For carbon,
 $\varepsilon_{ss}/k = 28.3 \text{ K}$
 $\sigma_{ss} = 0.34 \text{ nm}$

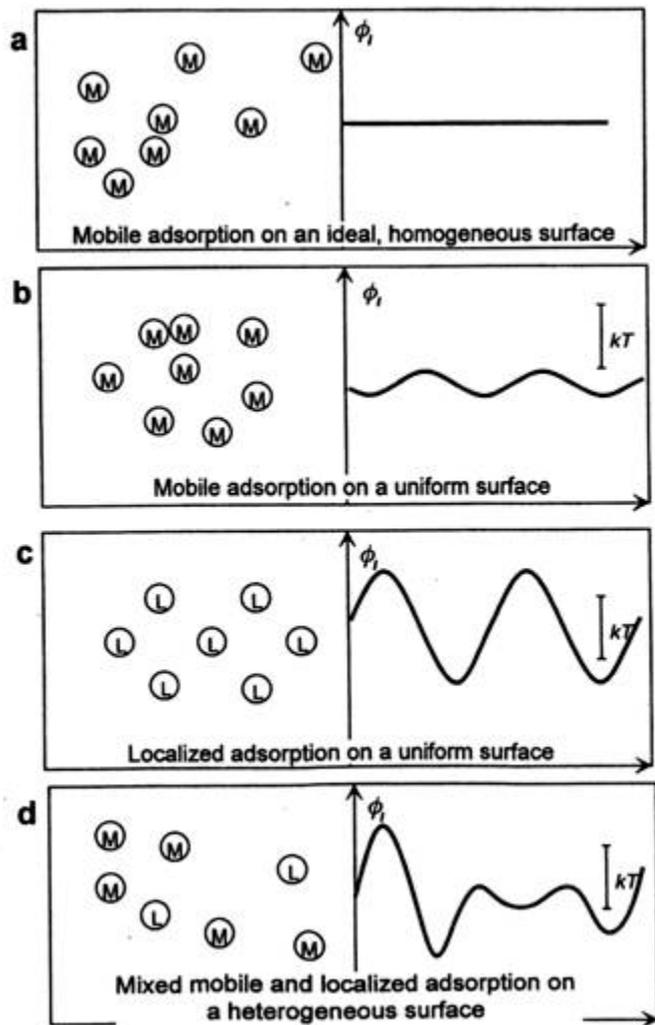
- 分子 f と各固体原子 とのLJパラメーター

$$\Phi_{fs} = \sum_i \varphi_{fs}(r_i)$$

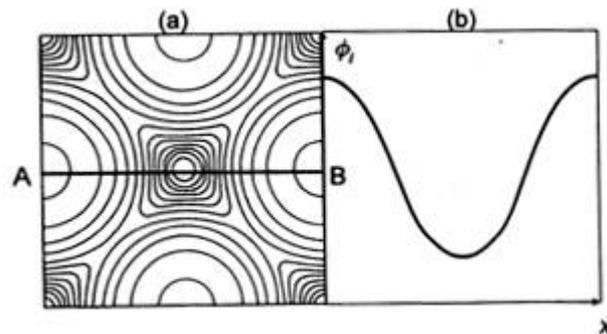
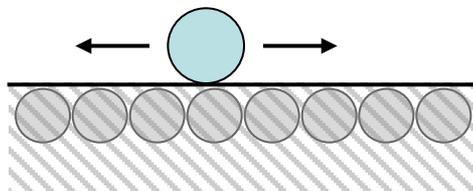
$$\Phi_{fs}(z) = \frac{2}{3} \pi \rho \sigma_{fs}^3 \varepsilon_{fs} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^3 \right]$$

ρ : 固体原子の数密度

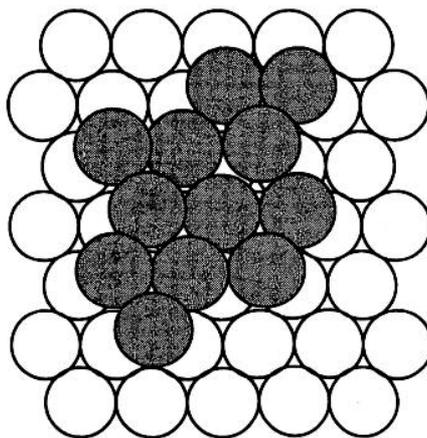




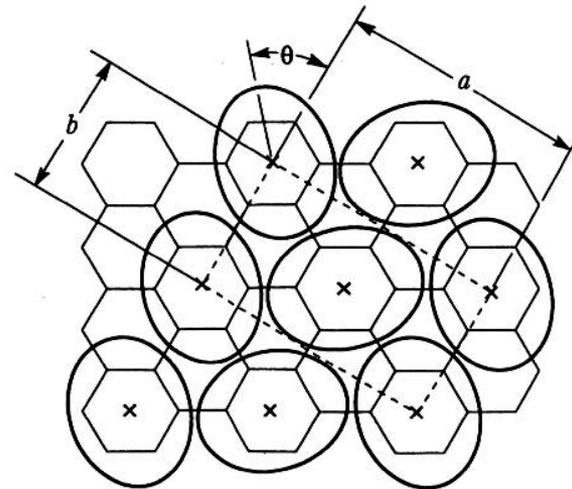
Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).



Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).



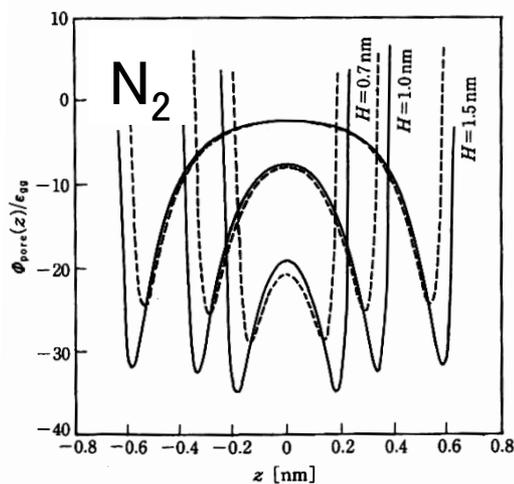
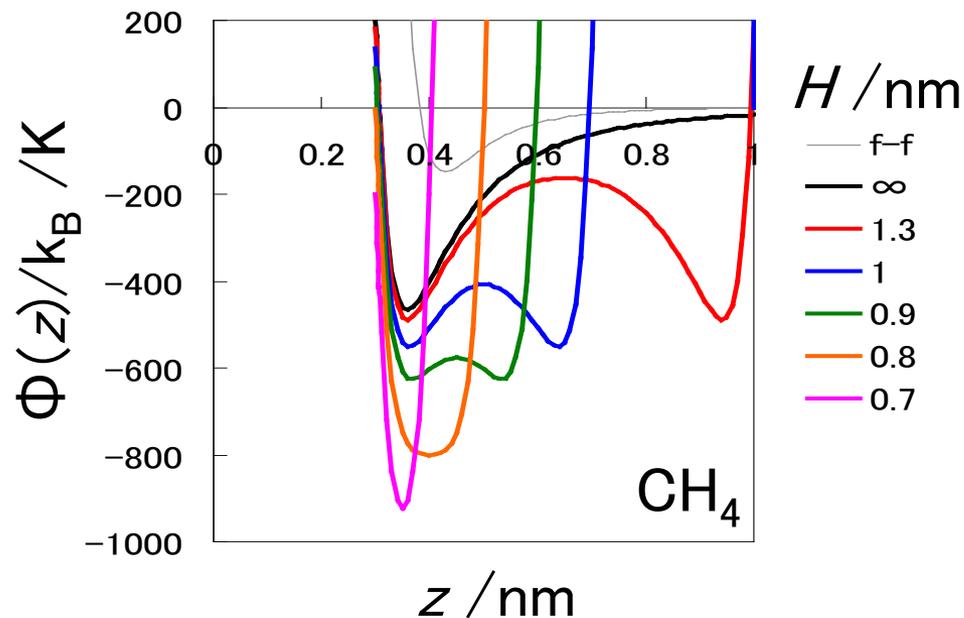
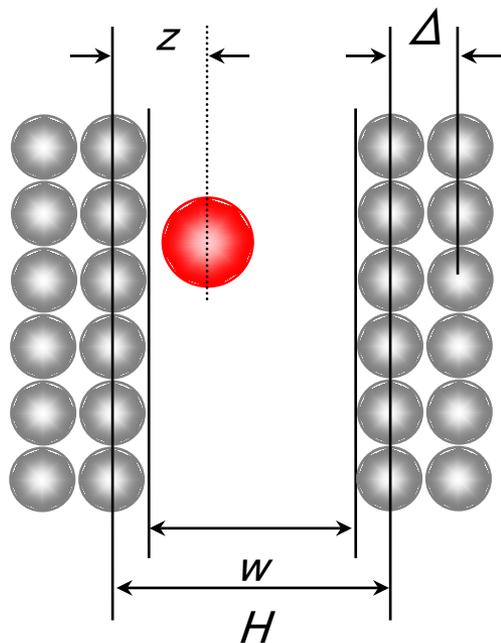
(a)



(b)

図2-15 (a) Ru(0001) 面上の PF_3 分子の吸着モデル. $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (文献 17 より). (b) グラファイト上の N_2 の吸着構造モデル. $\sqrt{3} \times 3$ (文献 18 より).

Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).



Steele's 10-4-3 potential

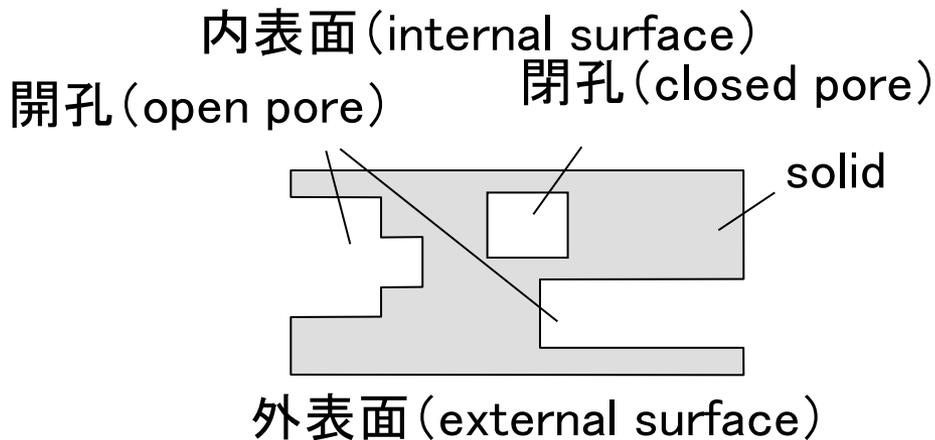
$$\Phi(z) = 2\pi\rho_c \epsilon_{sf}^2 \Delta \left\{ \left(\frac{2}{5} \right) \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(0.61\Delta + z)^3} \right\}$$

$$\Phi(z)_{\text{pore}} = \Phi(z) + \Phi(H-z)$$

$$H = w + 2z_0 - \sigma_{ff}$$

$$w = H - 0.24 \text{ (nm) for } N_2\text{-graphite system}$$

Ref.) 表面における理論II, 丸善 (1994).



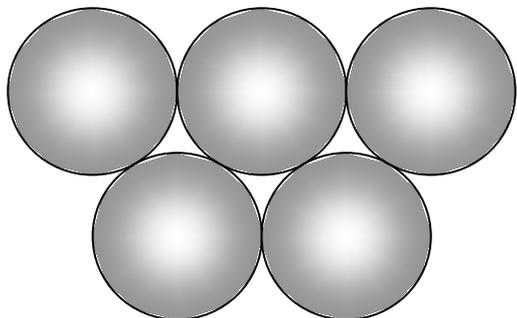
シリンダー状細孔



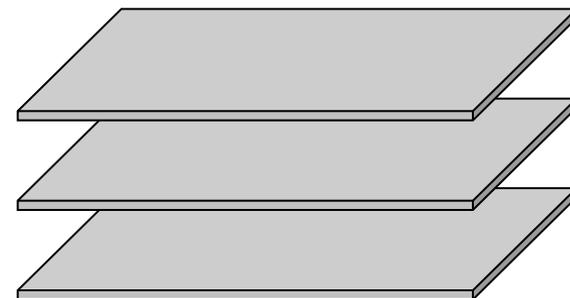
スリット状細孔



ミクロ孔 (micropore)	< 2 nm
ウルトラミクロ孔 (ultra-micropore)	< 0.7 nm
スーパーミクロ孔 (super-micropore)	0.7–2 nm
メソ孔 (mesopore)	2–50 nm
マクロ孔 (macropore)	> 50 nm

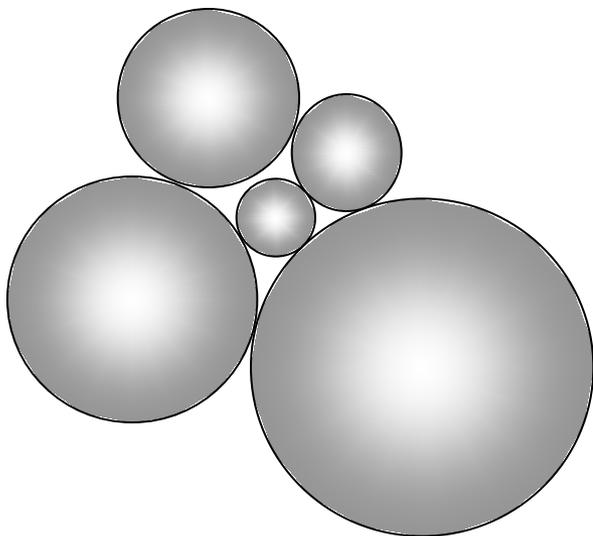
球形

Primary particles

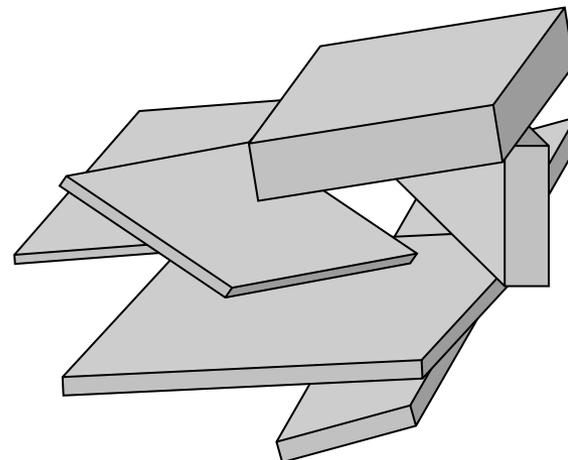
平板状

Secondary particle

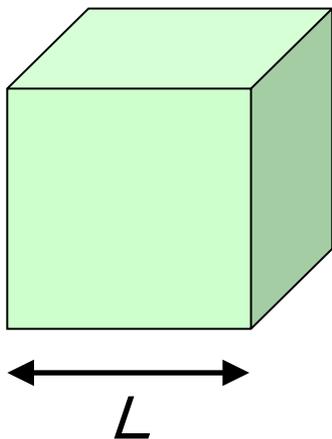
シリンダー状細孔



スリット状細孔



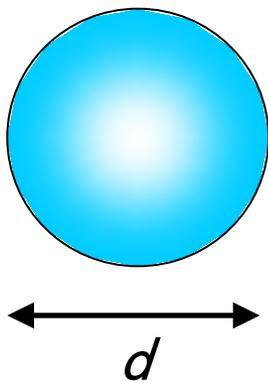
Specific surface area: a
(surface area of 1 g of sample)



$$a = 6L^2$$

$$V = L^3 = \frac{1}{\rho}$$

$$\therefore a = \frac{6}{\rho L}$$



$$a = \frac{6}{\rho d}$$

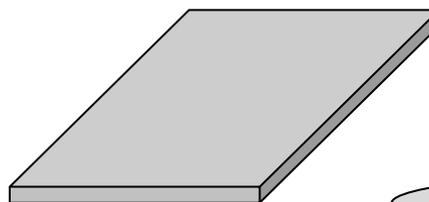
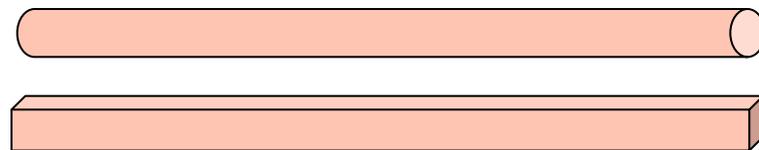
If $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ and $L = 1 \mu\text{m}$,

$$a = 3 \text{ m}^2/\text{g}$$

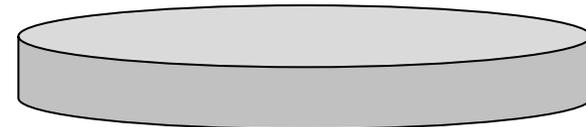
If $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ and $L = 10 \text{ nm}$,

$$a = 300 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$a \approx \frac{4}{\rho d}$$



$$a \approx \frac{2}{\rho d}$$



確率密度

Gaussian distribution

$$y = \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(l - \bar{l})^2}{2\sigma_n^2}\right\}$$

Log-normal distribution

$$y = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln l - \ln \bar{l})^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right\}$$

数標準偏差

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum (l - \bar{l})^2 n_i}{N}}$$

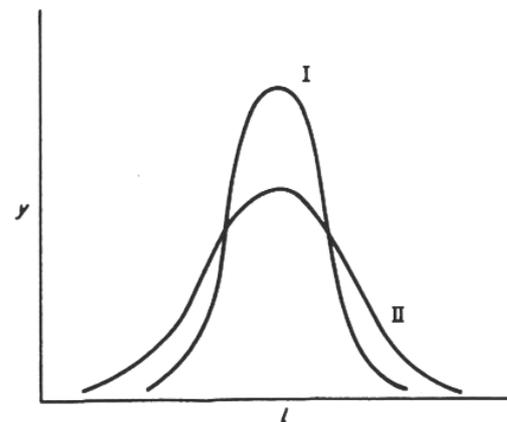
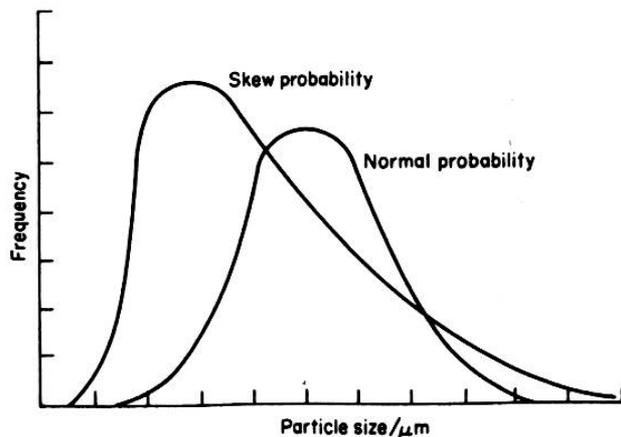


Fig. 1.14 Normal and skew probability functions. (Courtesy DallaValle⁶⁰)

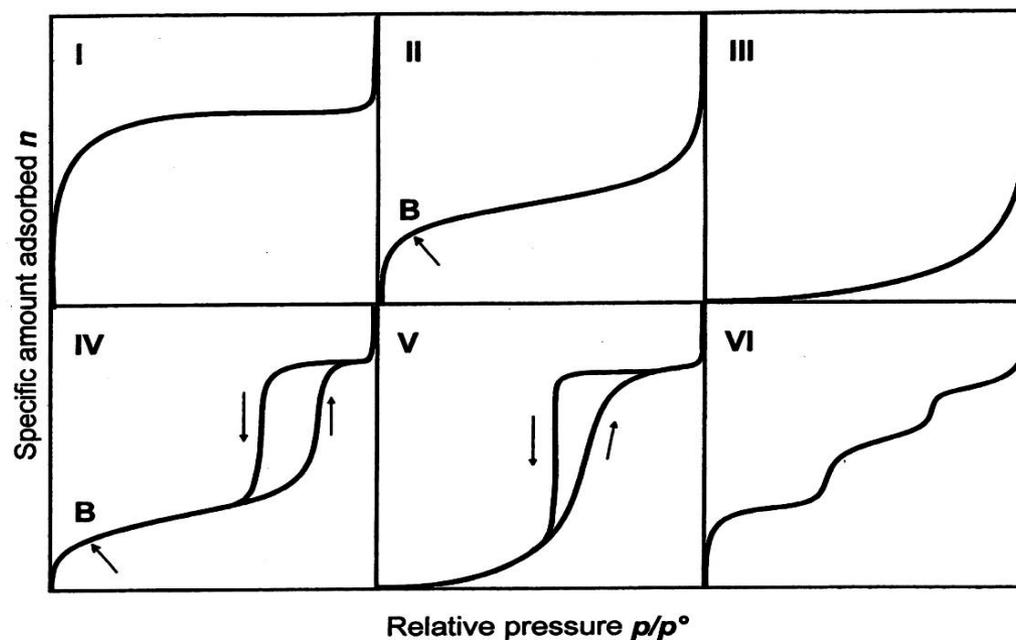
Fig. 1.13 Gaussian particle size distributions. Curve I represents a more uniform size distribution than does curve II.

$$W = f(p, T, \text{solid}, \text{gas})$$

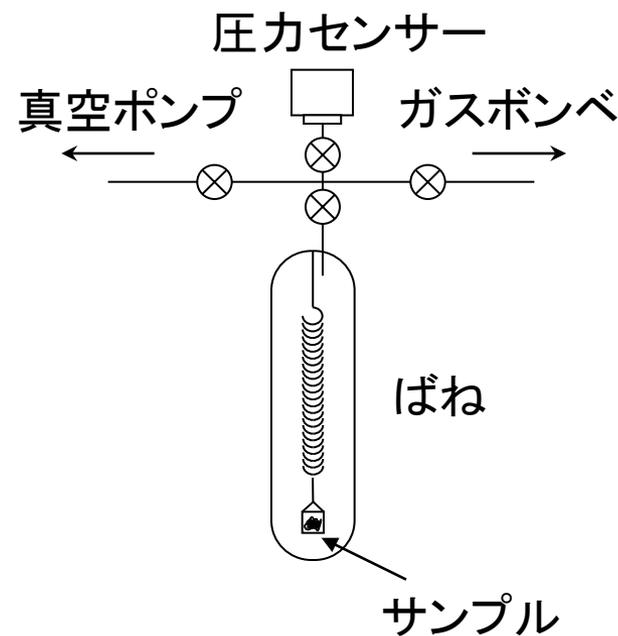
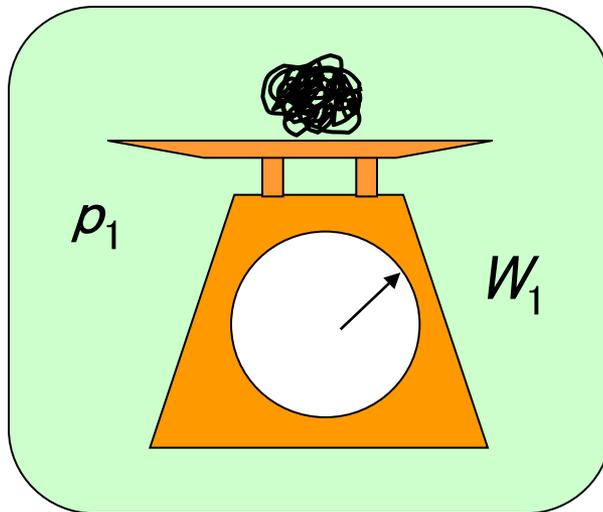
吸着等温線 (adsorption isotherm): $W = f(p)_{T, \phi}$

吸着等圧線 (adsorption isobar): $W = f(T)_{p, \phi}$

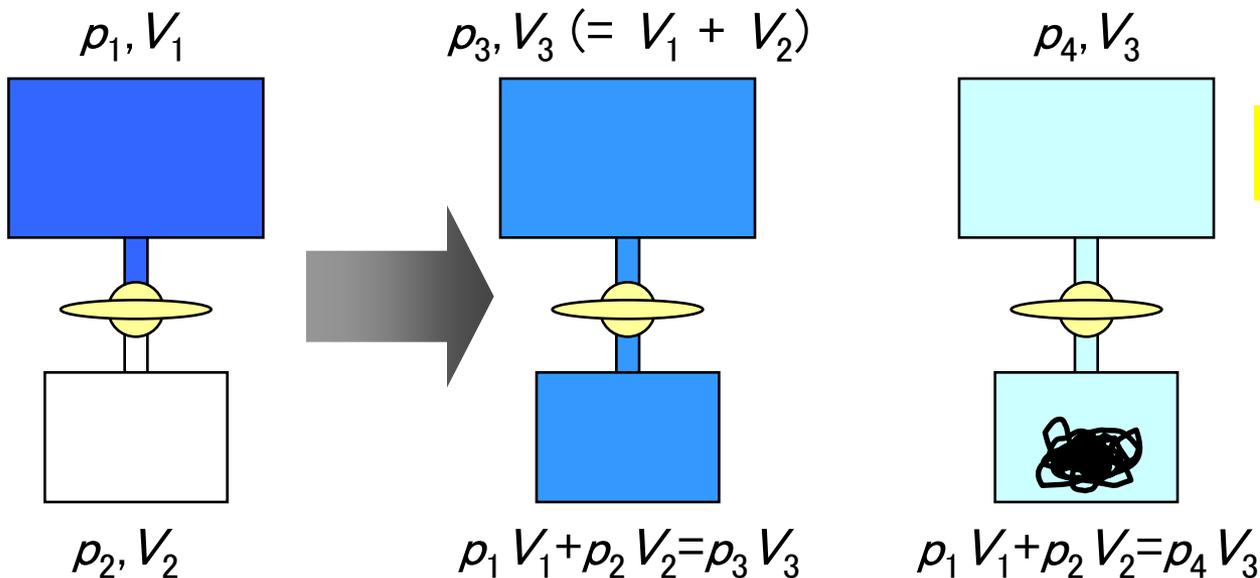
吸着等量線 (adsorption isostere): $p = f(T)_{W, \phi}$



Gravimetric method



Volumetric method



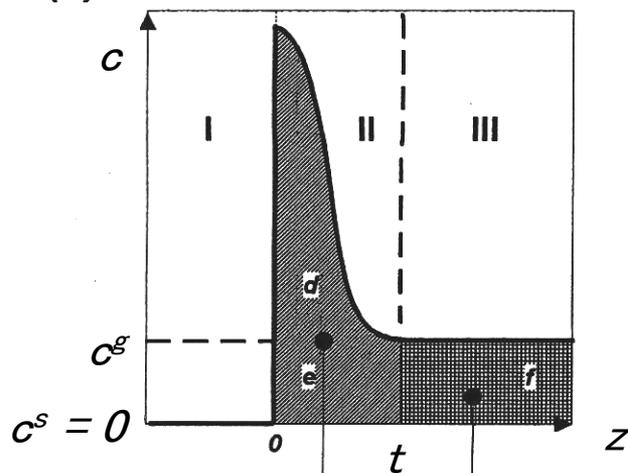
$p_4 < p_3$

$$W = \frac{(p_3 - p_4) V_3 M}{RT}$$

Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).



(a) LAYER MODEL



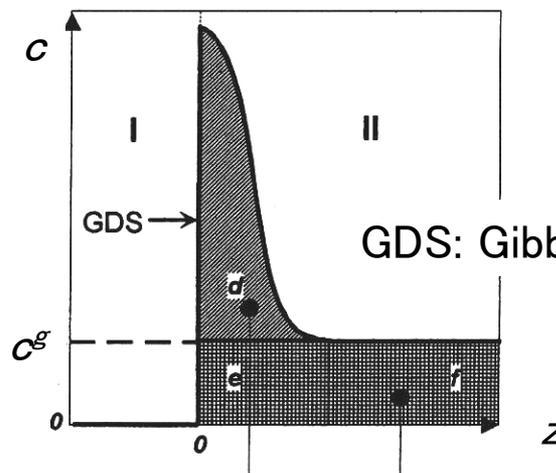
絶対吸着量 W_{ab}

$$W_{ab} = (d+e+f) - f$$

$$= n - c^g V^g$$

amount remaining in the gas phase

(b) GIBBS REPRESENTATION



表面過剰量 W_{ex}

$$W_{ex} = (d+e+f) - (d+f)$$

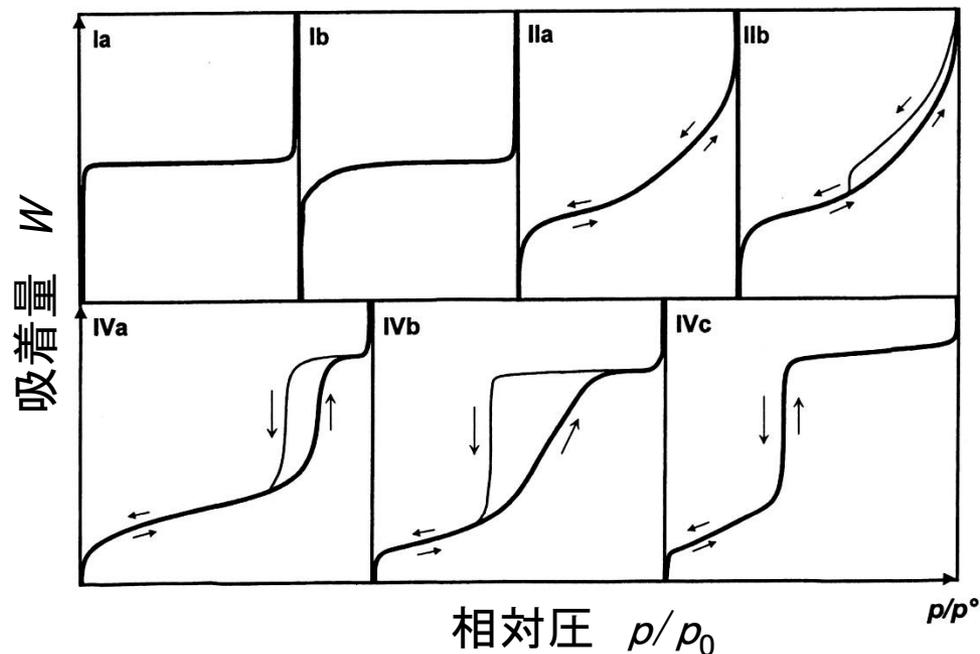
$$= n - c^g V^g \text{ (dead space)}$$

amount counted in the gas phase

n : 系内にある全吸着質量

$$W_{ab} = a \int_0^t c(z) dz = W_{ex} + c^g V_{ad}$$

a : 表面積



Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).

- Ia: ミクロポアフィリング (micropore filling)
- Ib: ミクロポアフィリング+共同充填 (cooperative filling)
- IIa: 多分子層吸着
- IIb: 非剛体のスリット状細孔やプレート状粒子凝集体への吸着
- IVa: メソ孔における毛管凝縮
(均一な球状粒子の凝集体や圧縮体への吸着)
- IVb: メソ孔における毛管凝縮
(粒子サイズが不揃いで細孔径に分布がある系への吸着)

1. Henry's law

$$W = k_H p$$

2. Freundlich eq.

$$W = k p^{1/n}$$

virial展開



$$\ln\left(\frac{W}{p}\right) = K_1 + K_2 W + K_3 W^2 + \dots$$

$$k_H = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{W}{p}\right)$$

3. Langmuir eq.

单分子層吸着

$$W = \frac{abp}{1 + ap}$$

$$\rightarrow \frac{p}{W} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{b}$$

$a \equiv k_a/k_b =$ 吸着平衡定数 / 吸着相互作用
 $b \equiv N_s =$ 飽和吸着量

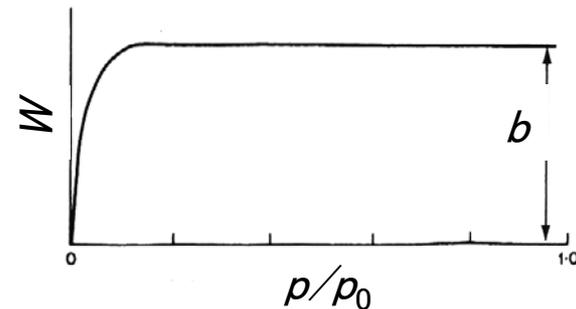
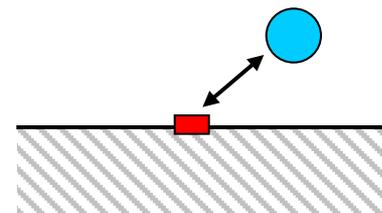
吸着平衡

吸着速度 $v_a =$ 脱着速度 v_d

$$v_a = k_a p (N_s - N_a)$$

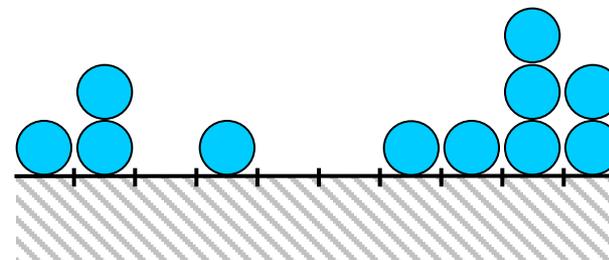
$$v_d = k_d N_a$$

k_a, k_d : 速度定数
 N_s : 総吸着サイト数
 N_a : 既吸着サイトの数
 μ : 衝突頻度



4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) eq.

多分子層吸着



仮定

- ・2層目以降の吸着熱は凝縮熱と等しい
- ・横の分子間相互作用はない

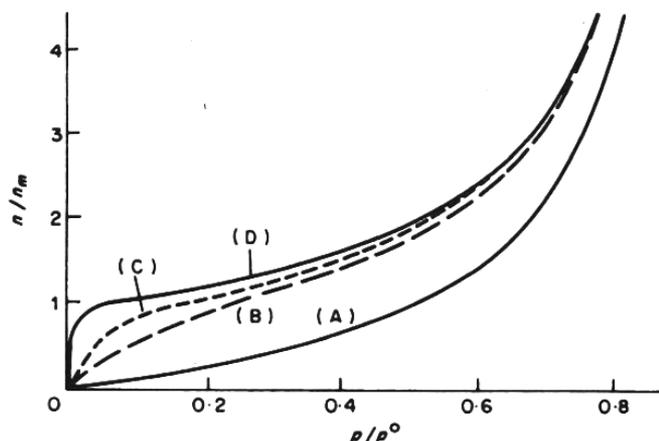


Fig. 2.1 Curves of n/n_m against p/p_0 , calculated from the BET equation (2.12) for different values of c : (A) $c = 1$; (B) $c = 11$; (C) $c = 100$; (D) $c = 10000$.

Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).

$$W = \frac{v_m C p}{(p_0 - p) \{1 + (C - 1)(p/p_0)\}}$$

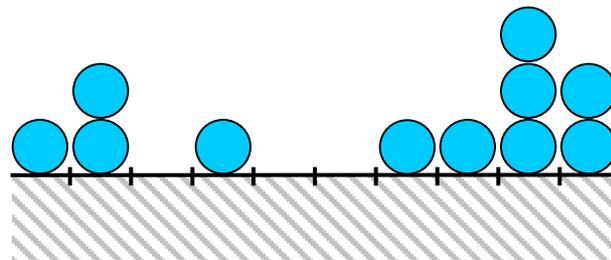
$p \ll p_0$ のとき、Langmuir eq. となる

C は吸着相互作用を反映 (> 0)

$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

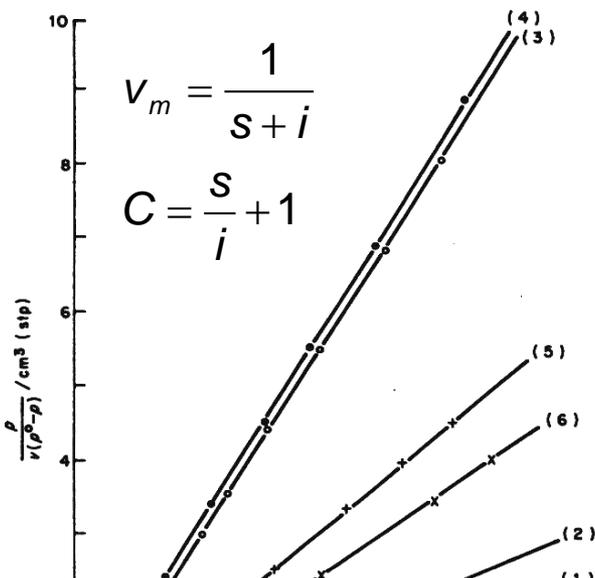
4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) eq.

多分子層吸着



仮定

- ・2層目以降の吸着熱は凝縮熱と等しい
- ・横の分子間相互作用はない



$$v_m = \frac{1}{s+i}$$

$$C = \frac{s}{i} + 1$$

$$W = \frac{v_m C p}{(p_0 - p) \{1 + (C - 1)(p / p_0)\}}$$

$p \ll p_0$ のとき、Langmuir eq. となる

C は吸着相互作用を反映 (> 0)

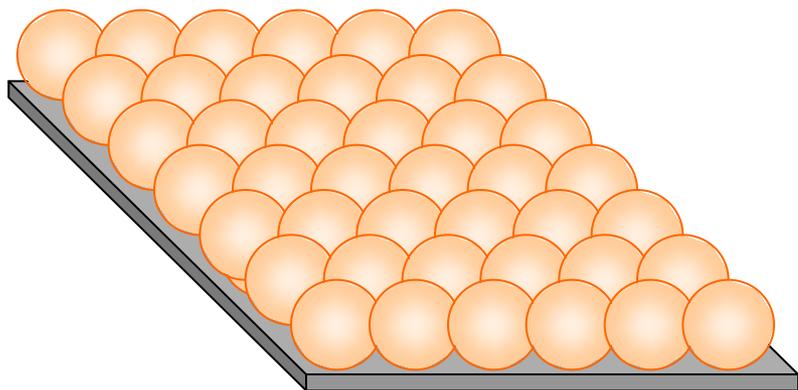
$C \gg 1$ のとき

$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$



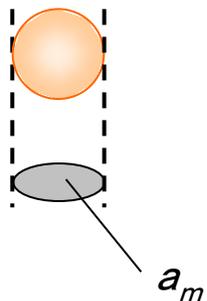
$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

切片 i 傾き s



比表面積 a (m^2/g)

$$a = \frac{v_m a_m L}{M} \times 10^{-20}$$



Emmett and Brunauerの a_m 算出式

$$a_m = 1.091 \left(\frac{M}{\rho_L L} \right)^{2/3}$$

ρ_L : 測定温度における吸着質の液体密度

v_m : 単分子層吸着量 (g/g)

a_m : 分子占有面積 (\AA^2)

L : Avogadro数

M : 吸着質の分子量 (g/mol)

v_m を $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ で求めたときは

$$a = \frac{v_m a_m L}{22414} \times 10^{-20}$$

ガスの種類	温度(°C)	飽和蒸気(mmHg)	分子断面積(Å ²)
N ₂	-196(液体窒素温度)	760	16.2
	-183(液体アルゴン温度)	250	17.0
Ar	-183(液体アルゴン温度)	760	13.8
Kr	-196(液体窒素温度)	3	18.5
CO ₂	-78(ドライアイス/エタノールスラリー温度)	1,000	19.5
O ₂	-183(液体アルゴン温度)	760	14.6
CH ₄	-183(液体アルゴン温度)	82	16.0
H ₂ O	25	24	10.8
n-C ₄ H ₁₀	0	810	32.1

Ref.) http://www.yuasa-ionics.co.jp/powder/term_powder/sokutei_genri.html

5. Polanyiの吸着ポテンシャル理論

・多分子吸着層の体積 ϕ

$$\phi = \frac{W}{\rho}$$

多分子層吸着
 仮定
 吸着分子は液体状態

・吸着ポテンシャル (adsorption potential) ε
 (気相から吸着層へ吸着質を移動する仕事)

$$\varepsilon = RT \ln(p_0 / p)$$

特性曲線 (characteristic curve)

吸着剤固有であり、温度に依存しない



Dubinin-Radushkevich (DR) plot

Micropore volume filling model

仮定

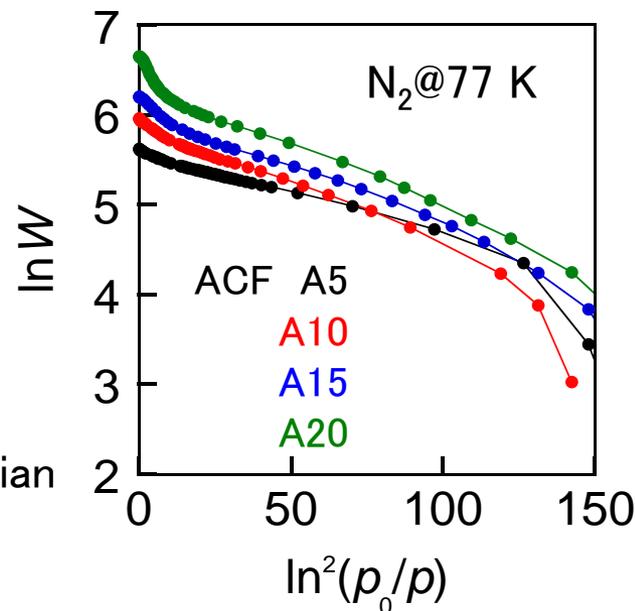
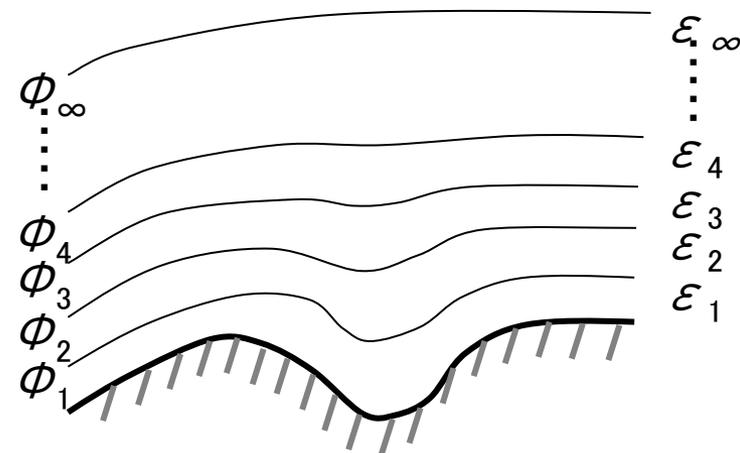
細孔径分布はGaussian

$$\ln W = - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2(p_0 / p) + \ln W_0$$

ミクロ孔容量

親和係数 (吸着質依存) 特性吸着エネルギー (吸着剤依存)

吸着引力場 = 吸着空間



標準吸着等温線 (standard isotherm)

規格化単位
(吸着層数など)

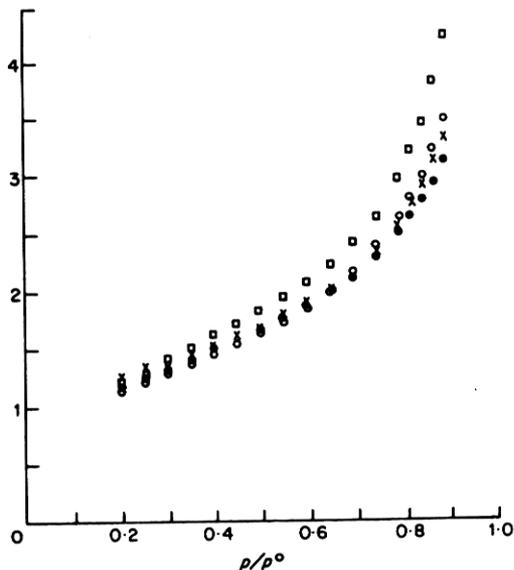


Fig. 2.26 Comparison of a number of standard isotherms of nitrogen at 77 K, plotted as n/n_m against p/p° . O, Shull;¹²⁵ x, Pierce;¹²⁴ □, de Boer *et al.*;¹⁰⁹ ●, Cranston and Inkley.¹²⁷

Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).

• t-plot method

$$t = \frac{W}{V_m} \sigma$$

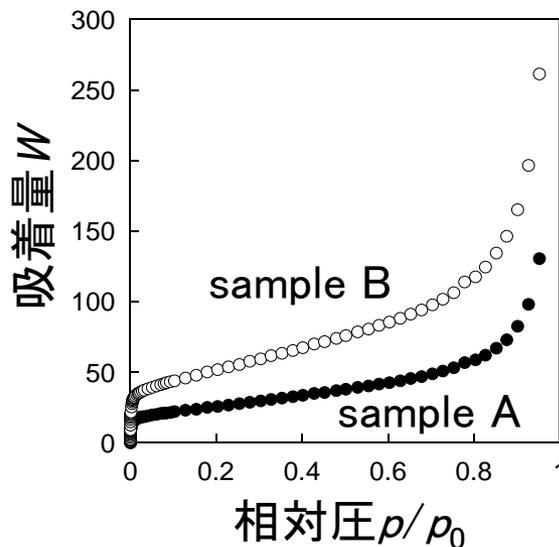
単分子層の厚さ σ
(N₂: 0.354 nm)

→ slope = v_m / σ

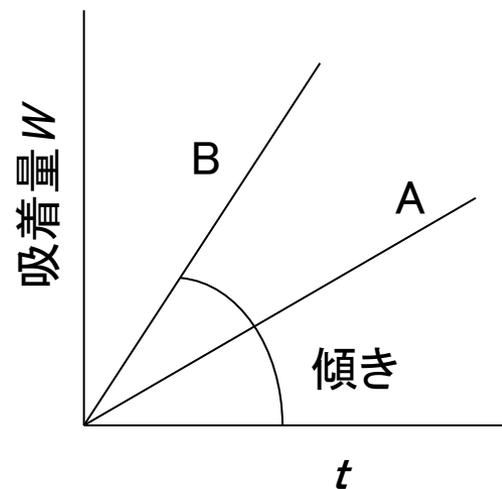
比表面積 $a = a_m v_m L$

∴ $a = a_m \sigma L \times (\text{slope})$

Adsorption isotherms



t-plots

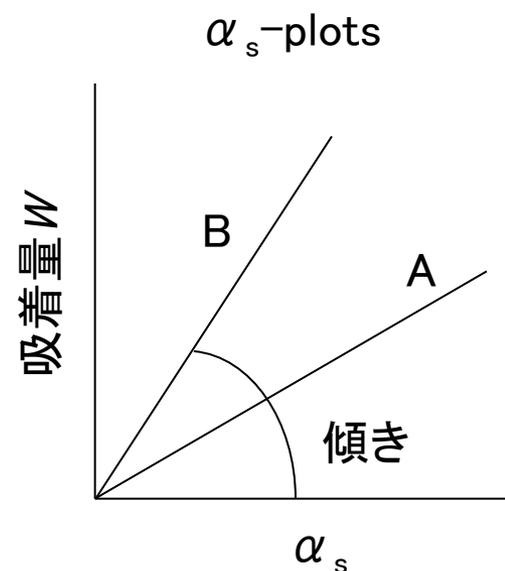
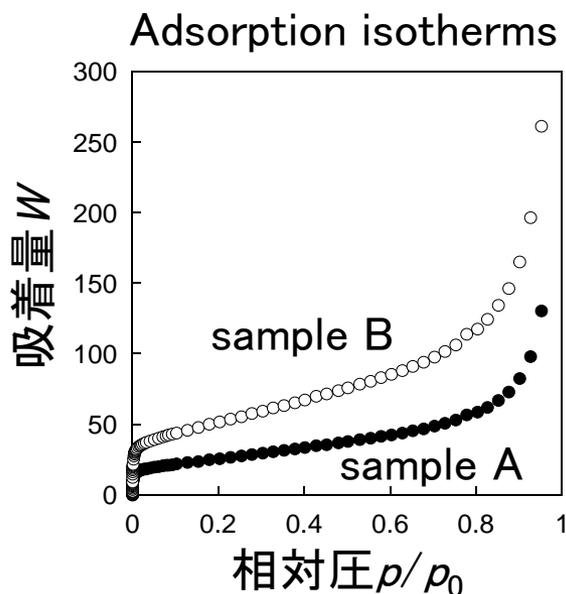


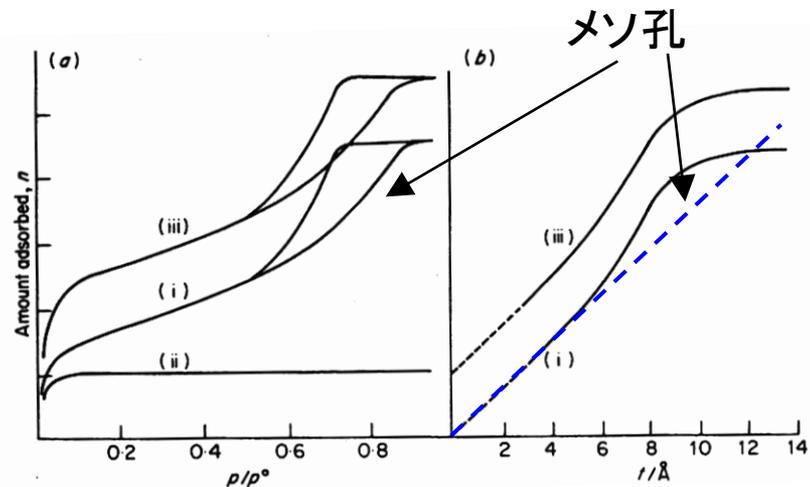
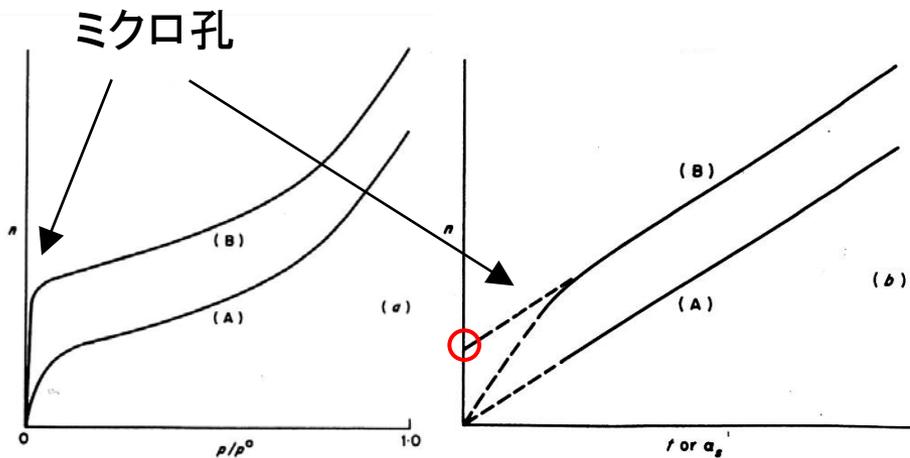
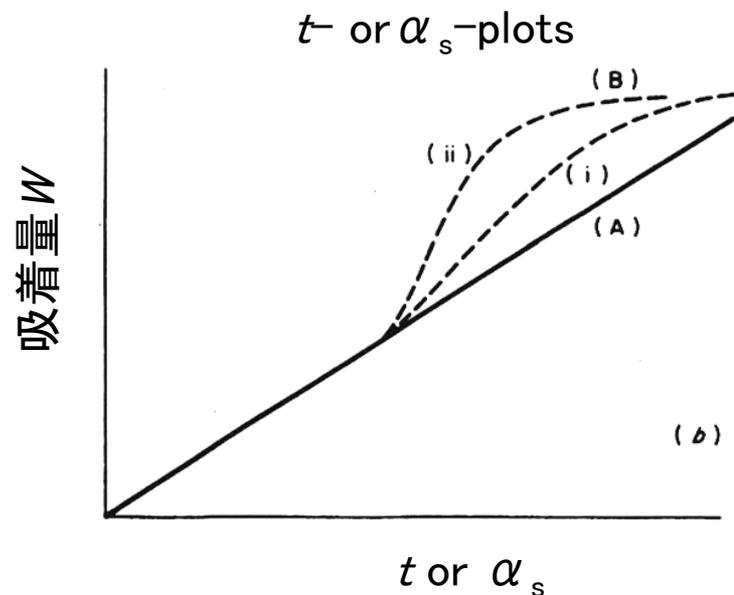
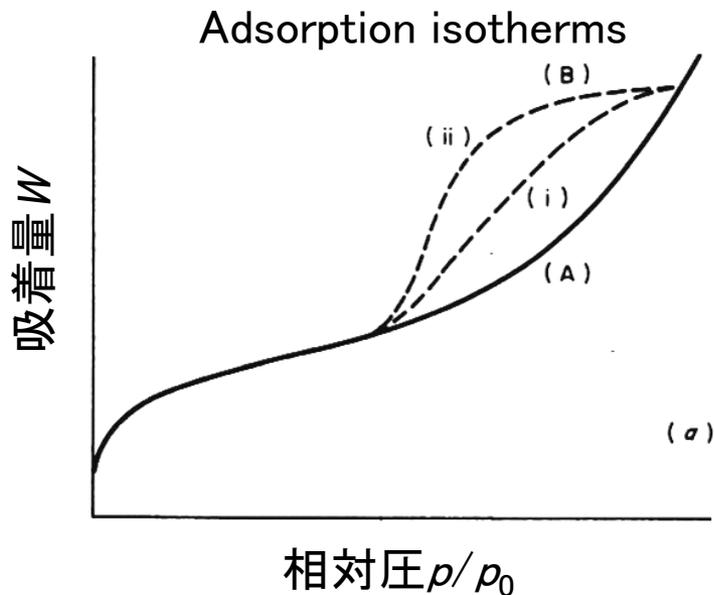
▪ α_s -plot method

$$\alpha_s = \frac{W}{W(p/p_0 = 0.4)}$$

$$\frac{\text{slope}(\text{sample})}{\text{slope}(\text{standard})} = \frac{W_{0.4}(\text{sample})}{W_{0.4}(\text{standard})} = \frac{a(\text{sample})}{a(\text{standard})}$$

$$a(\text{sample}) = \frac{\text{slope}(\text{sample})}{\text{slope}(\text{standard})} \times a(\text{standard})$$





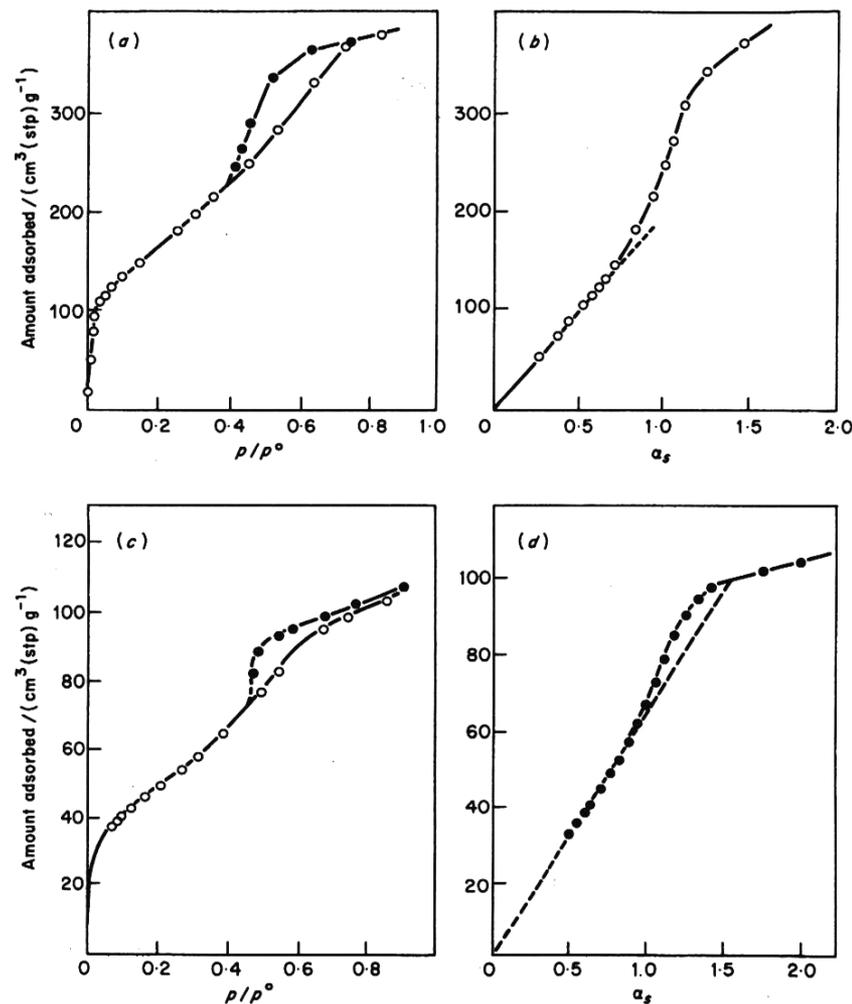
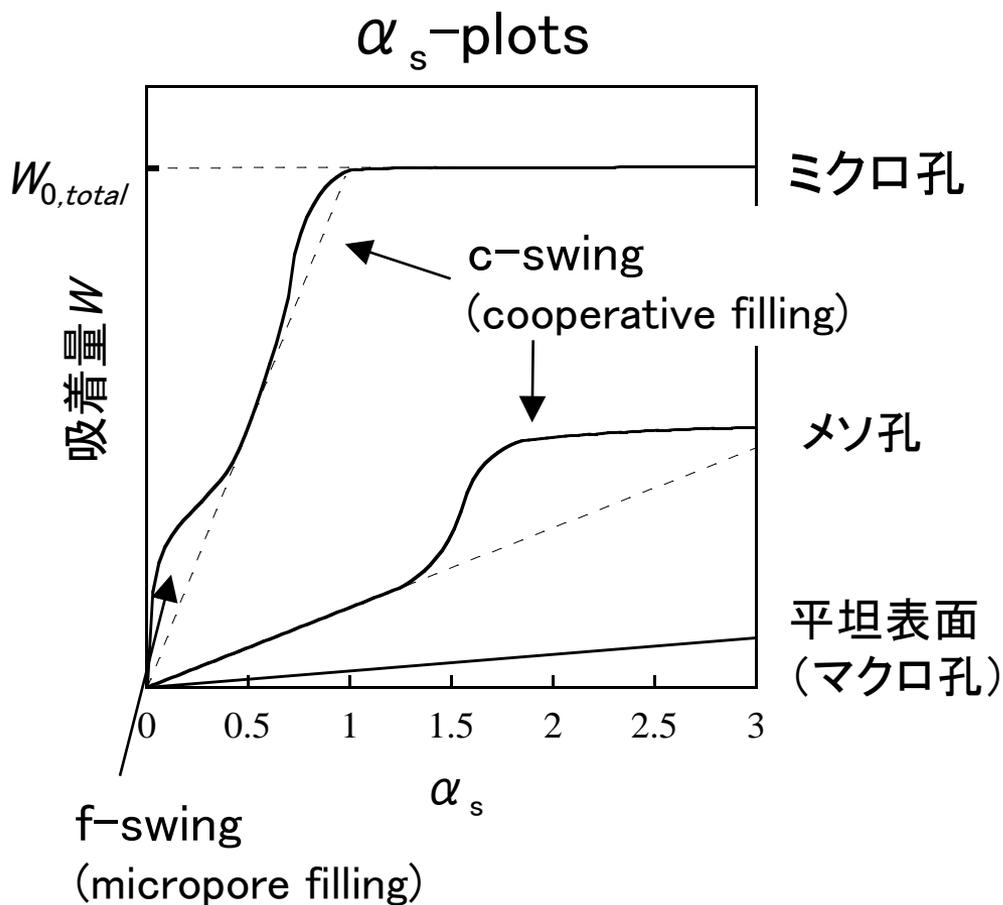
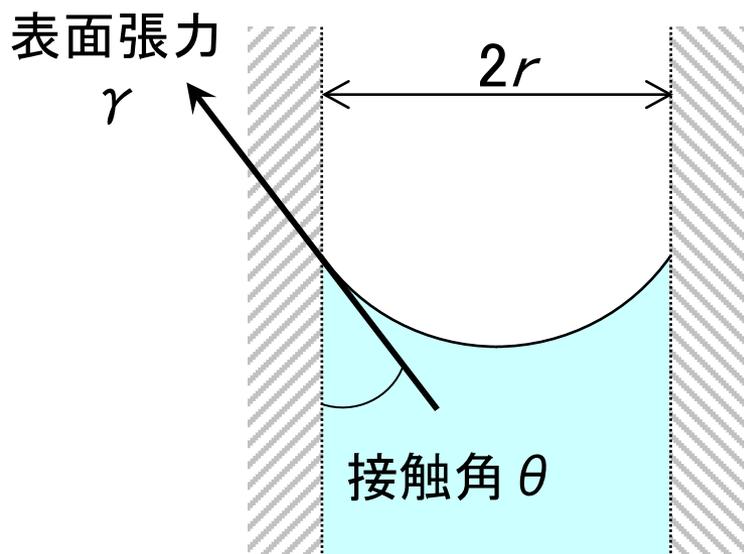


Fig. 3.25 (a) Nitrogen adsorption isotherm and (b) α_s -plot for mesoporous silica gel³² F. The α_s -plot is based on the α_s -data given in Table 2.14. (c) Nitrogen adsorption isotherm and (d) α_s -plot for chromium oxide gel B2 heated in air at 280°C for 27 h.⁷³ The reference substance for the α_s -plot was a chromium oxide gel which had been heated at 880°C and aged.



細孔内の液体の飽和蒸気圧

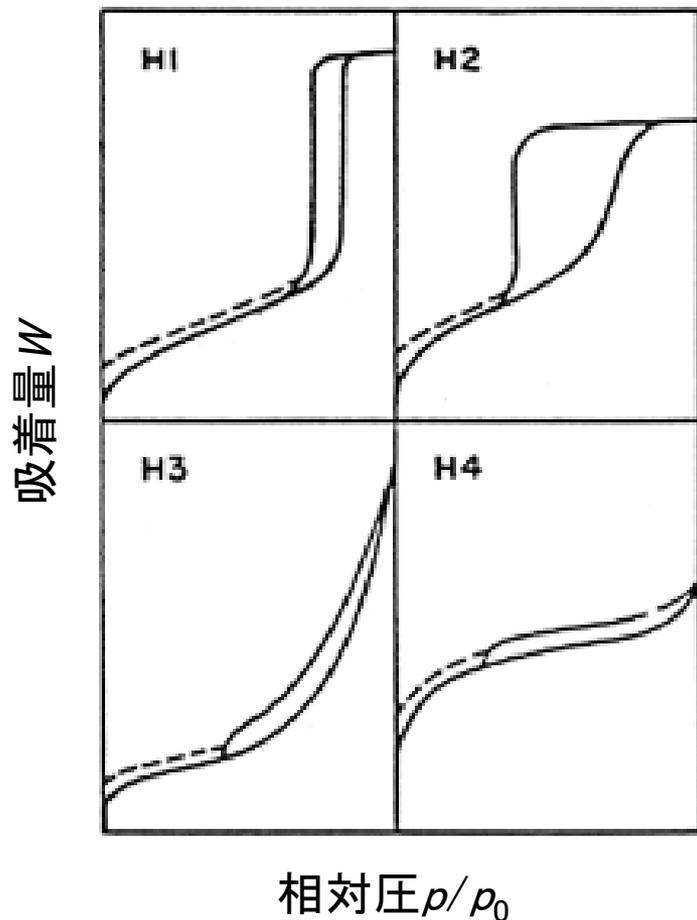
Kelvin式

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{r_m} \cos\theta$$

平面での飽和蒸気圧

V_m : モル体積

$0^\circ < \theta < 90^\circ$ なので、毛細管中の液面は平らな液面より飽和蒸気圧が低い。



H1: 両端開放のシリンダー状細孔、
均一な球形粒子の集合体による細孔、
インク瓶状の細孔

H2: H1タイプの細孔で、細孔径に分布が
ある場合

H3: スリット状やプレート状細孔

H4: H3タイプにミクロ孔が共存している場合

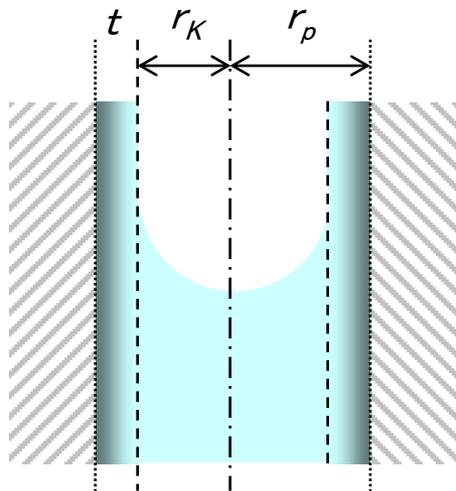
メソ孔領域

BJH法 (Barrett-Joyner-Halenda)

CI法 (Cranston-Inkley)

DH法 (Dollimore-Heal)

いずれもシリンダー型細孔についてKelvin式に基づいて算出。
これら理論の違いは、吸着層の厚み t の計算による違いであり、
主に適用外の2 nm以下の細孔にてその差は顕著。



$$r_p = r_K + t$$

Kelvin式

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

γ : 表面張力
 V_m : モル体積

$$r_K = r_m \text{ と仮定すると、 } r_m = \frac{0.953}{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}$$

ミクロ孔領域

MP法

t -plotの傾きから算出。

HK法 (Horvath-Kawazoe)

Lennard-Jones関数を用いて求めた**スリット状細孔**内の平均ポテンシャルから算出。

SF法 (Saito-Foley)

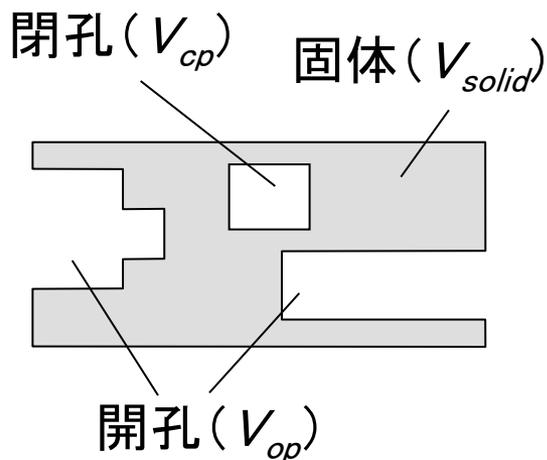
平均ポテンシャル考察を**シリンダー状細孔**に拡張。

ミクロ孔領域～メソ孔領域

DFT (Density functional theory, 密度汎関数) 法

GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) 法

理論式またはシミュレーションにより様々な細孔径の吸着等温線を得ておき、実験データを吸着等温線のデータセットを用いてフィッティングして算出。



真密度
(固体密度)

$$\rho_t = \frac{m}{V_{solid}}$$

粒子密度

$$\rho_p = \frac{m}{V_{solid} + V_{cp}}$$

みかけ粒子密度

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V_{solid} + V_{cp} + V_{op}}$$

m : サンプル質量

・実測吸着量

$$W_{exp} = W_{ad} + W_{buo}$$

表面過剰量

(試料の排除体積による)
浮力効果分

負の値

・実測重量変化vsガス圧力の傾き

$$(\text{slope}) = \frac{dW_{exp}}{dP} = \frac{d}{dP} \{ W_{ex} - \rho_{bulk} (V_{solid} + V_{cp}) \}$$

$$\rho_{bulk} = \frac{M}{RT} P$$

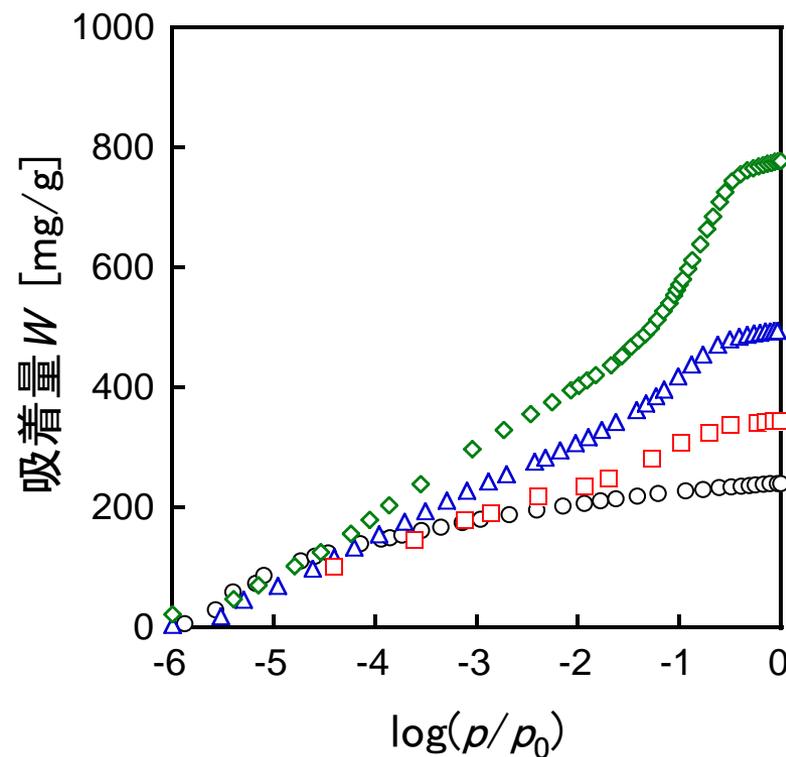
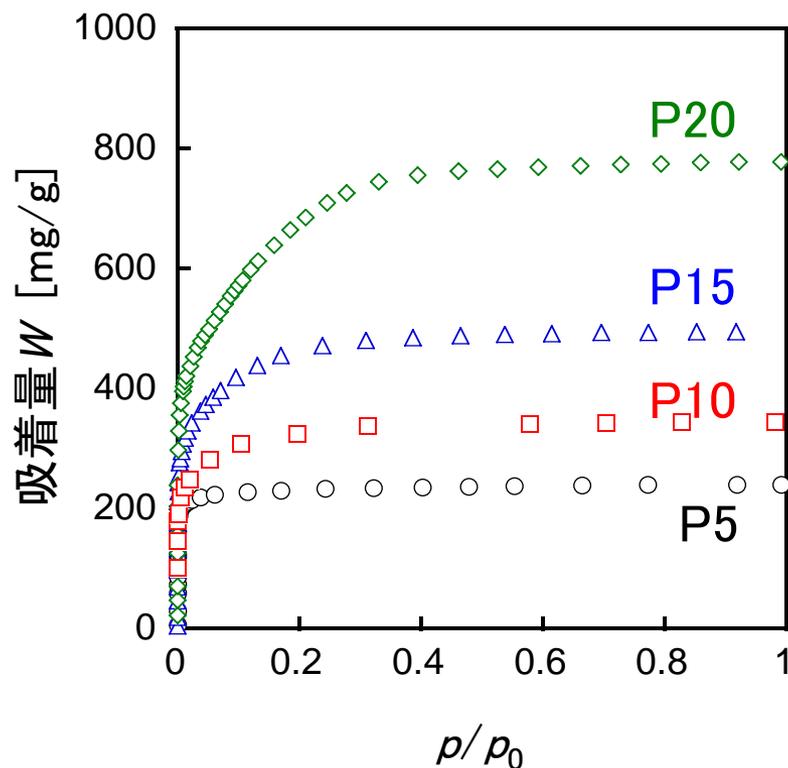
M : ガスの分子量

(dW_{ex}/dP)が無視できるほど小さい時、

$$(\text{slope}) = -\frac{M}{RT} (V_{solid} + V_{cp})$$

$$\therefore \rho_p = -\frac{M}{RT} \frac{1}{(\text{slope})}$$

N₂ adsorption isotherms at 77 K for pitch-based activated carbon fibers (ACFs)



試料: ピッチ系活性炭素繊維 (Adol Co.)

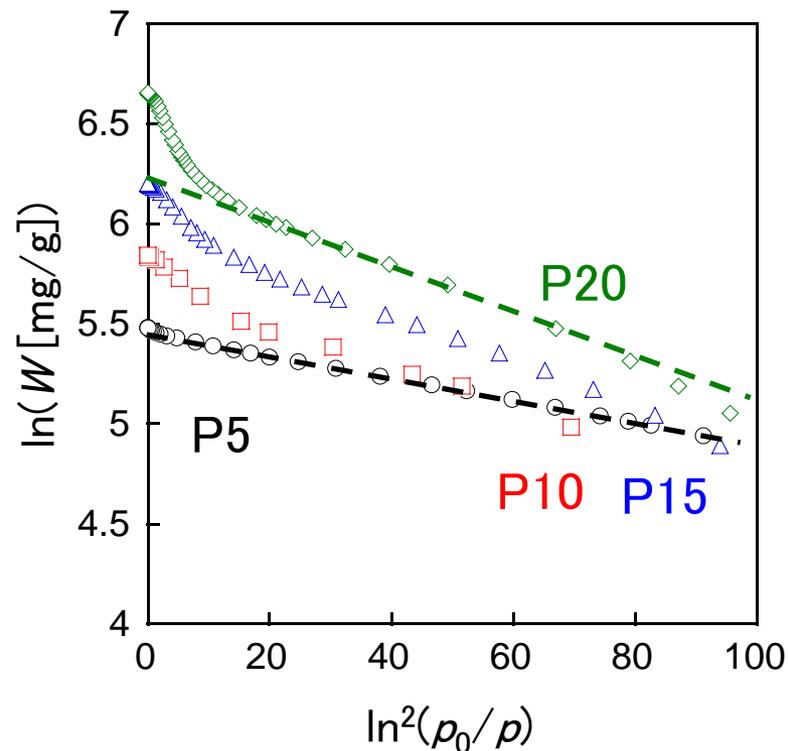
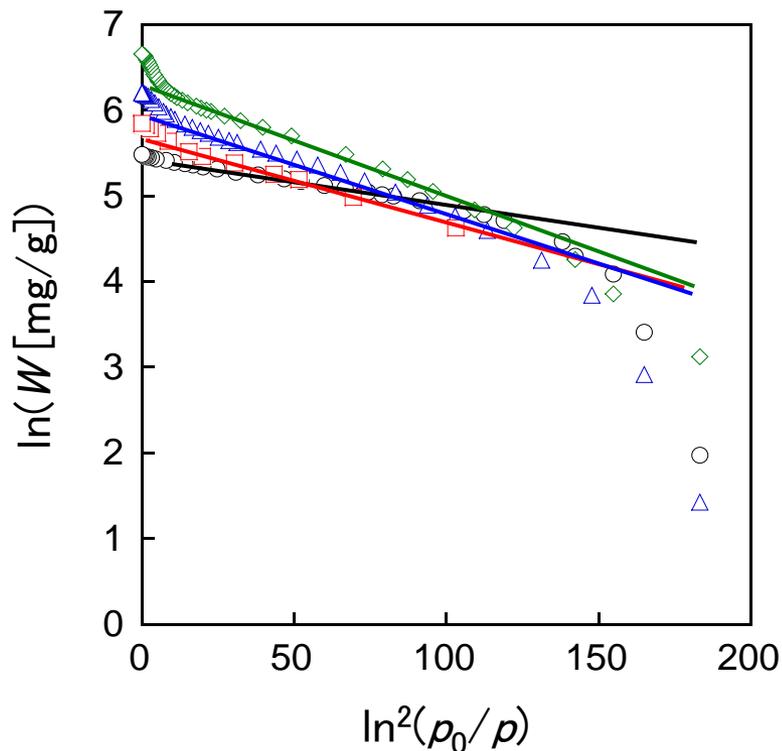
DR plots

$$\ln W = - \underbrace{\left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2}_{\text{傾き}} \ln^2(p_0/p) + \underbrace{\ln W_0}_{\text{切片}}$$

親和係数 β
(N_2 : 0.33)

傾き

切片



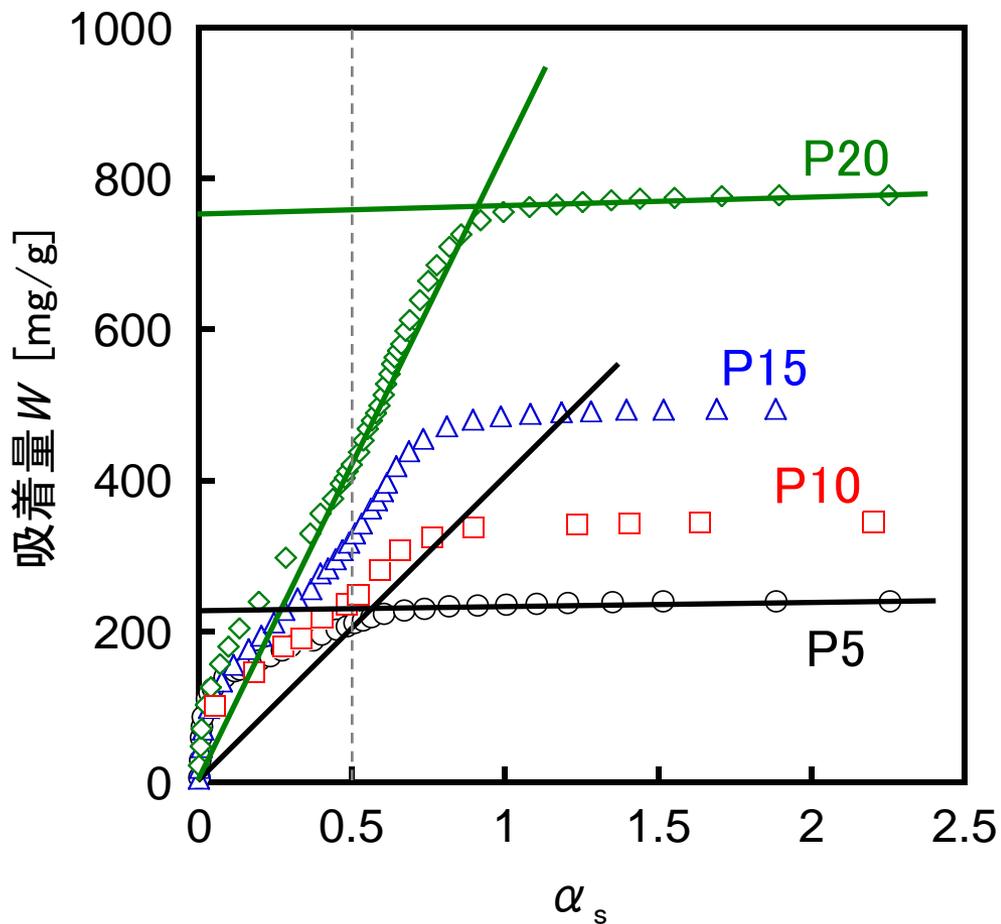
DR plots

$$\ln W = - \underbrace{\left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2}_{\text{傾き}} \ln^2(p_0 / p) + \underbrace{\ln W_0}_{\text{切片}}$$

親和係数 β
(N_2 : 0.33)

DR解析より求めたピッチ系活性炭素繊維の細孔構造パラメーター

	ミクロ孔容量 W_0 (cm^3/g)	特性吸着エネルギー (kJ/mol)
P5	0.279	26.5
P10	0.344	19.9
P15	0.499	17.9
P20	0.640	17.4

α_s -plots


標準試料: non-porous carbon #32B

 傾き \propto 比表面積 (a)

平均細孔径

全細孔容量

$$W = \frac{2W_0}{a_{total} - a_{external}}$$

スリット状細孔



α_s -plots

	全比表面積 a_{total} (m^2/g)	外表面積 $a_{external}$ (m^2/g)	全細孔容量 $W_{0,total}$ (cm^3/g)	平均細孔径 w (nm)
P5	884	3	0.294	0.67
P10	958	8	0.407	0.86
P15	1310	30	0.599	0.94
P20	1803	18	0.946	1.1

スリット状細孔



カーボンナノホーン

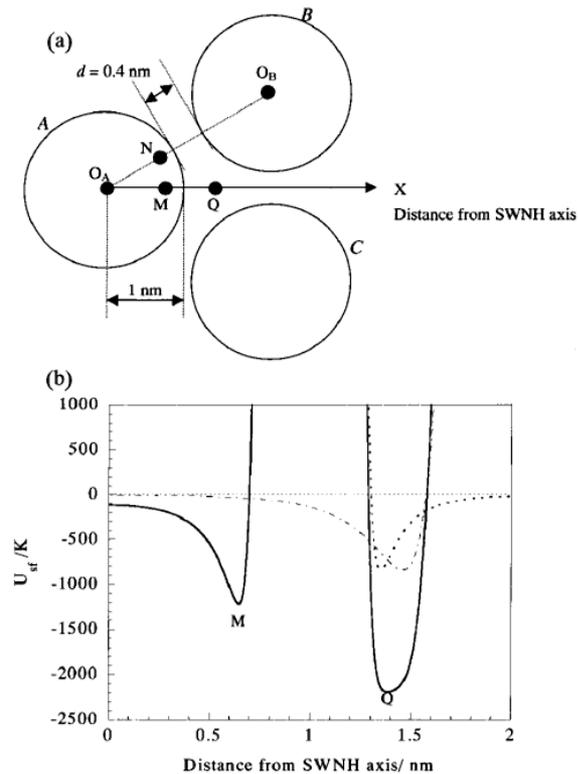
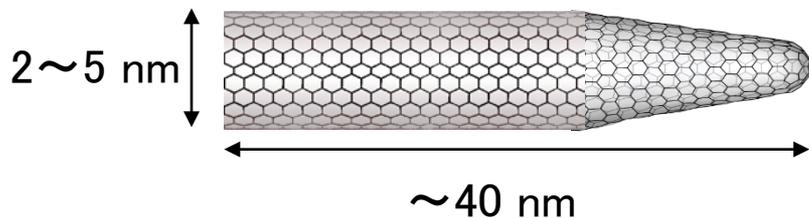
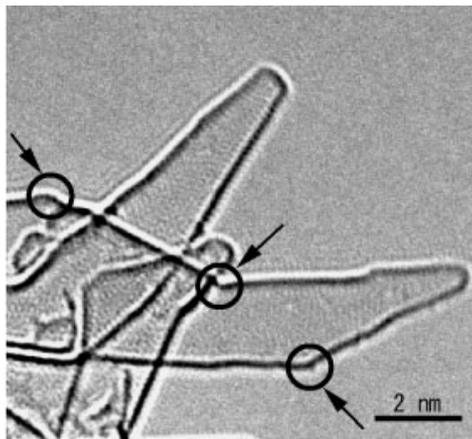
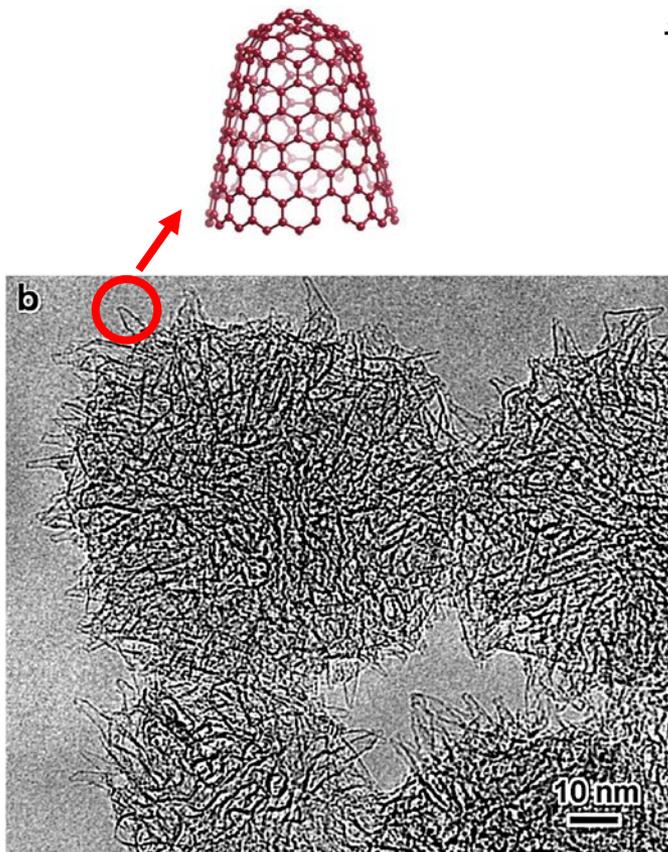
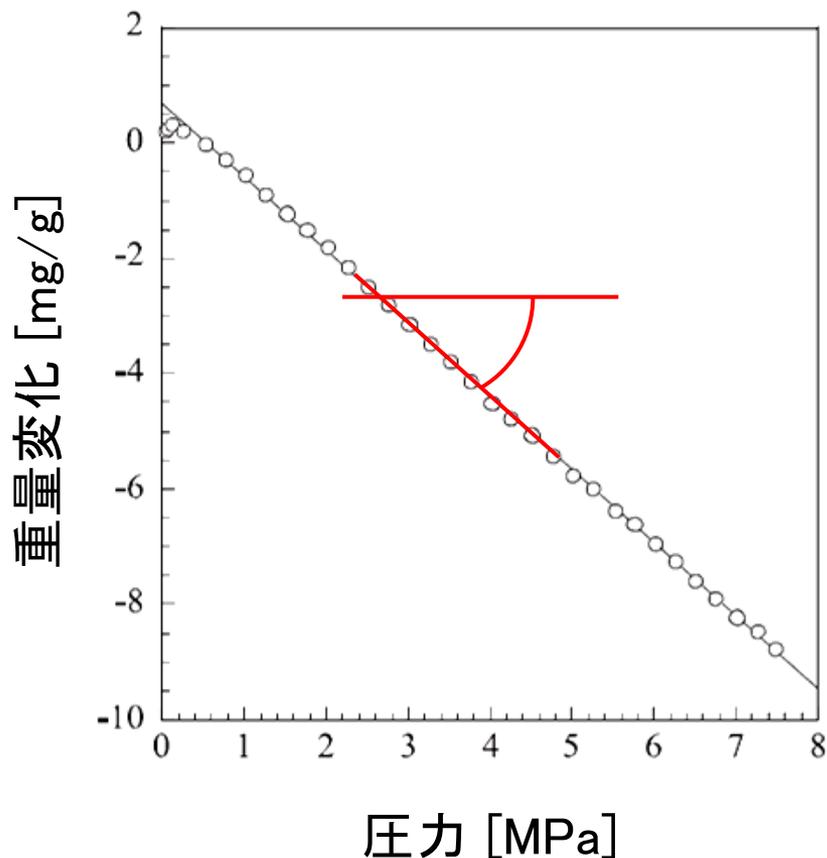


Figure 2. Interaction molecular potential. (a) Illustration of arrangement of SWNHs; (b) Potential curves of nitrogen-SWNH (•••) SWNH A; (•-) SWNH B; (-) SWNH assembly.

Ref.) *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 165 (1999).
J. Phys. Chem. B, **105**, 10210 (2001).
Adv. Mater., **16**, 397 (2004).

高圧ヘリウム浮力等温線

Buoyancy change of SWNH with He pressure at 303 K



粒子密度

$$\rho_p = \frac{m}{V_{solid} + V_{cp}} = -\frac{M}{RT} \frac{1}{\text{slope}}$$

$$= 1.25 \text{ g/cm}^3$$

真密度

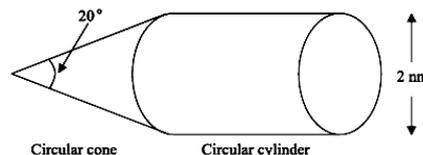
(固体密度)

グラファイトの密度: 2.27 g/cm^3

$$\rho_t = \frac{m}{V_{solid}}$$

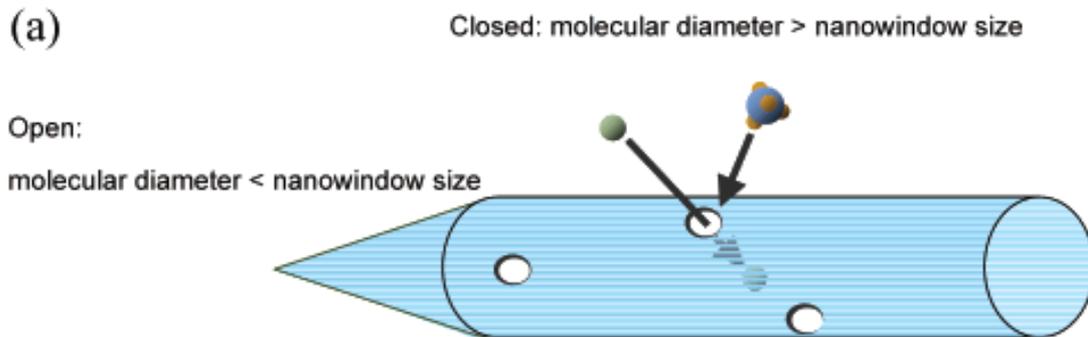


閉孔体積: $V_{cp} = 0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$



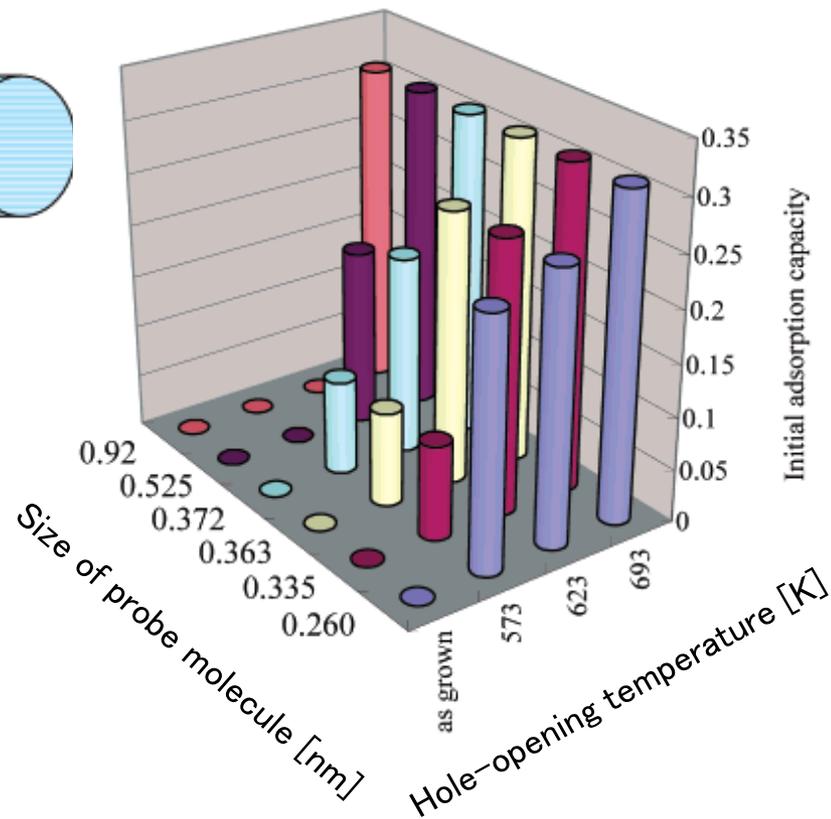
幾何学計算密度
 1.45 g/cm^3

分子篩効果



(b)

temperature	closed pore	initial adsorption capacity					
		He	Ar	N ₂	CH ₄	SF ₆	C ₆₀
		0.2602	0.335	0.3632	0.3721	0.525	0.92
		(nm)					
K	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹
as grown	0.36	0	0	0	0	0	0
573	0.12	0.24	0.09	0.09	0.09	0	0
623	0.10	0.26	0.26	0.26	0.19	0.17	0
693	0.05	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31



Ref.) *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12668 (2002).

- ガス吸着法により比表面積、細孔容量、細孔径、細孔径分布など、各種の細孔構造パラメーターを決定することができる。
- しかしながら、正しい解析法を適応することが肝要である。
- 更に、他の分析手法の併用により、多角的な検討が望ましい。