

吸着現象

KENZOU

2023.06.17 (梅雨の晴れ間の真夏日)

§ 1.

Short History

- キャサリン：こんにちわ，Kさん。いよいよ蒸し暑く感じられる今日この頃だけど，ことしの梅雨入りは随分と早いわね。寒暖差も激しく体調管理に気を使うワ～。
- K氏：Oh！ キャサリン，久しぶりだね，元気そうじゃないか。
- キャサリン：ありがとう，元気だけは大事にしないとね。この前，仲間数人と渓谷にキャンプに行ってきたの。川の水を木炭で濾して飲料水にしたり，飯盒でご飯を炊いたりして非日常生活を満喫し，楽しかったわ。飯盒の薪火をみながらふと小学生の頃，先生から『木炭は水を綺麗にする浄化作用がありますね』といわれたことを思い出した。。いまではそれは木炭の吸着作用がなせる技だと知っているけど，当時はアラ不思議と思ったものだわ。ということで，吸着現象に興味湧いてきてKさんからなにか面白い話を聞けないものかとお伺いした次第なの。
- K氏：そうなんだ。え～っと，面白い話ができるかどうかはわからないけど，吸着現象は我々の身近にあるもんだね。100均にいくと冷蔵庫や下駄箱などの消臭剤として竹炭を使ったものが売られているし，家庭用の浄水器なんかはまさに吸着パワーを活用したものだ。歴史を紐解くと太古の昔から人類は経験知として吸着現象を活用しているね。ところが，これが学問的に扱われはじめたのは18世紀後半に入ってからとなる。スウェーデンの化学者で薬学者でもあったC.W.Shaeple (1742-1786) が1773年に木炭がガスを吸うことを初めて科学的に観察したことが始まりとされている。ちょうど，Isaac Newton (1642-1727) の没後50年目に当たる。そしてShaepleの発見から約50年後の1814年，スイスの植物生理学者であったN.T.de Saussure (1767-1845) により吸着現象の学問的基盤が固まったとされる。かれは吸着現象を次のように総合している。

“より多孔性の固体ほどよく気体を吸い，凝縮しやすい気体ほどよく吸われる。吸うという現象は，固体の表面に気体が凝縮する現象である。”

Saussureは「吸う」現象に発熱が伴うこと，吸着量が圧力の対数に比例することまで確認しているんだね。これは，いまでいう Freundlich の吸着等温式に当たる。

「吸う」という用語が「吸着」と呼ばれるようになったのは分光学分野で著名なドイツの物理学者H.Kayser (1853-1940) が1881年に「吸着」(独: Adsorption) という新語を造ったことに始まるとされている。「吸う (serbo)」を「吸収 (absorption)」と「吸着 (adsorption)」とに分類したわけだ。serboとはラテン語で吸うという意味。それまでは，AbsorptionとAdsorptionの現象は共にAbsorptionと呼ばれていたんだね。

米国のGeneral Electric Co., の研究所でタングステン電球の改良に取り組んでいたアメリカ合

衆国の化学者・物理学者であった I.Langmuir (1881-1957) は各種封入ガスの白熱電球寿命に与える効果の研究を通して, 1918 年に有名な Langmuir の吸着等温式を米国化学会誌に発表している (“ The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum ”, J.Am.Chem.Soc., Vol.40 (1918) pp.1361-1403)。ご承知のように Langmuir は 1932 年に「界面化学の分野における優れた諸発見と諸発明」という業績でアメリカ人として 2 人目のノーベル賞を受賞した。いずれにしても, 欧米では 1920 年代, わが国では 1930 年代から吸着現象が科学として体系化されはじめ, 吸着の研究が盛んに行われるようになったんだね。我が国では欧米留学直後の新進気鋭の物理化学者鮫島実三郎 (1890-1973) の研究がそのスタートラインを切ったとされている。

- キャサリン: そうなんだ。歴史を紐解くと先人の苦闘が忍ばれるわね。
- K 氏: それでは歴史はこれくらいにして本論に入っていこうか。
- キャサリン: よろしくおねがいします。わかりやすく頼みます。

§ 2.

吸着現象とは

- K 氏: まず, 吸着と吸収はどう違うのかを簡単にみておこう。吸着というのは, 読んで字のごとく, 液相や気相から溶質や気体分子が固体表面に吸い付けられ付着する現象のこと。一方, 吸収は表面への付着を乗り越えて固体内部に収められるという現象だね。吸着と吸収が同時に起こるのもあり, この現象を収着 (sorption) と呼んでいる。

吸着される物質を吸着質 (adsorbate), 吸着する物質を吸着剤とか吸着媒 (adsorbent) と呼んでいる。最初, 吸着質は吸着剤にどんどん吸着していくが (当然表面から離脱する分子もあるが, 吸着する分子の数が圧倒的に多い), 時間が経てばそれ以上吸着しなくなり, 平衡状態に達する。このような状態を吸着平衡 (adsorption equilibrium) という。ちょうど吸着量と離脱量が時間平均的に等しい状態なんだね。当然, 温度や圧力など条件を変えてやると, その新たな条件下での吸着平衡に向けての吸着・離脱が起こる。

さて, 吸着量を v とすると, v は温度 T , 気体の分圧 P (溶液であれば溶質濃度 C) に依存し

$$v = f(P, T), \quad v = g(C, T) \quad (2.1)$$

と表せる。この関係式を吸着式と呼んでいる。まあ, うるさいことをいえば吸着質と吸着剤との間の相互作用ポテンシャルも関係するが, これは不問としよう。温度 T 一定とした場合, 吸着量 v は分圧 P または濃度 C だけの関数となり, この関係を吸着等温線 (adsorption isotherm), 関係式を吸着等温式という。分圧 P 一定における吸着量 v と温度 T との関係を吸着等圧線 (adsorption isobar) といい, 吸着量 v 一定における温度 T と分圧 P (または濃度 C) との関係を吸着等量線 (adsorption isostere) と呼んでいる。

- キャサリン: いろいろと名前があるようだけど, 要するに縦軸, 横軸の組合せによっているわけね。
- K 氏: そうだね。え~っと, 吸着質を吸着時と同一条件で脱着させた場合をみてみよう。脱着量が吸着量と同じとなるのを可逆吸着 (reversible adsorption), そうでないのを不可逆吸着とか非可逆吸着 (irreversible adsorption) と呼んでいる。これらは吸着界面での吸着相互作用が反映しているわけだね。

- キャサリン：ゆるい吸着と強い吸着ということかしら。

- K 氏：うん，そのようなイメージだね。

さて，先述したように，Saussure は，“吸着は常に発熱を伴う”ことを見いだしたことをいったね。これを熱力学的に説明すると次のようになる。乱雑に動き回っていた分子が表面に吸着されある程度の秩序状態になるのでエントロピーは減少する。つまりエントロピーの変化分は $\Delta S < 0$ 。吸着が自発的に進行し平衡状態に向かっていくことは，熱力学によれば系の自由エネルギーが最小に向かうことだった。温度 T と体積 V 一定の場合，Helmholtz の自由エネルギー F が，また，温度 T 及び圧力 P が一定の場合では Gibbs の自由エネルギー G がそれぞれ最小に向かうわけだね。したがって

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S < 0 \quad (2.2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

でなければならない。 ΔE , ΔH は内部エネルギーとエンタルピーの変化量だ。いま， $\Delta S < 0$ であるので，(2.2) が成り立つためには ΔE または ΔH が常に負でなければならない。これらは変化に伴う熱の出入り量なので，常に負ということは吸着に伴い熱を放出，すなわち発熱することになるわけだね。

- キャサリン：なるほど。。。吸着熱は吸着質と吸着剤とのやり取りというか相互作用に起因しているのね。

- K 氏：そうだね。吸着量 1mol あたりの吸着熱として積分吸着熱 (integral heat of adsorption) と微分吸着熱 (differential heat of adsorption) の 2 種類が定義されている。

- キャサリン：ナッ！なに，ソレ～！?

- K 氏：うん，吸着熱を Q ，吸着分子の全モル数を n_a モルとしよう。積分吸着熱を q_{int} とすると

$$q_{int} = \frac{Q}{n_a} \quad (2.3)$$

で定義される。定圧・定温下での吸着熱 Q を吸着分子の全モル量に割り振ったものだね。一方，微分吸着熱 q_d は

$$q_{dif} = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_a} \right)_T \quad (2.4)$$

で定義され，これは吸着分子が 1 モル変化したとき Q がどれくらい変化するかを示すいわゆる部分モル量だね。吸着熱は直接的な熱量測定によって求められるが，吸着等量線での圧力の温度勾配から，その吸着量における吸着熱を求めることができる。この吸着熱は等量微分吸着熱 q_{iso} (isometric differential heat of adsorption) と呼ばれ，真の微分吸着熱 q_{dif} より RT だけ大きい関係にあることが熱力学的に知られている。

$$q_{iso} = q_{dif} + RT \quad (R: \text{気体定数}) \quad (2.5)$$

- キャサリン：え～っと，吸着等量線での圧力の温度勾配云々の下りを具体的に説明していただける。

- K 氏：そうだね。熱力学で Clapeyron-Clausius の式というのを習っただろう。これは共存する α, β 2 相間の相平衡状態における温度 T の変化と圧力 P の変化の関係式で

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_\beta - V_\alpha)} \quad (2.6)$$

と表される。 ΔH は相 β と相 α 間のエンタルピーの差 ($\Delta H = H_\beta - H_\alpha$) , V_β, V_α はそれぞれ相 β, α におけるモル体積だ。いま, 気相と吸着相が吸着平衡にあるとして (2.6) を適用しよう。 $V_\alpha \gg V_\beta$ なので V_β は無視できるね。また, ΔH は気体の吸着に伴うエンタルピーの変化なので, これから吸着熱 Q を求めることができる筈だ。 $V_\beta \sim 0$ とし, 相 α の気体を理想気体とみなして状態方程式 $PV_\alpha = RT$ を使えば (2.6) から ΔH が次のように求められるね。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_\alpha} \rightarrow \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT, \quad \therefore \Delta H = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_v \quad (2.7)$$

吸着等量線での自然対数スケールでプロットした圧力の温度勾配 ($d \ln P / dt$) から, その吸着量における吸着熱 (ΔH) が得られるわけだ。 $\Delta H < 0$ だから等量微分吸着熱 $q_{iso} (> 0)$ は $q_{iso} = -\Delta H$ として

$$q_{iso} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_v \quad (2.8)$$

と求められる。また, (2.7) を積分すれば

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}, \quad \therefore \ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

となるので, これから

$$q_{iso} = -\Delta H = -R \left(\frac{\ln P_1 - \ln P_2}{1/T_1 - 1/T_2} \right)_v \quad (2.9)$$

が得られる。こうして吸着等量線から q_{iso} を求めることができる。ただし, うるさいことをいうと導出過程からもわかるように可逆吸着かつ理想気体とみなせる場合に適用できるということだね。

- キャサリン：了解したわ。

§ 3.

吸着力について

- K 氏：吸着現象というのは吸着質と吸着媒との分子間相互作用により生じる。この相互作用は両者の組合せによっていろいろなものがあり簡単にレビューしておこう。

- London 分散力 ドイツの物理学者 F.W.London (1900-1954) が見出した非分極分子間 (無極性分子間) に働く引力で, 分子間距離を r とすると分散力の大きさは概略 r^{-6} に比例する。相互作用ポテンシャル $U(r)$ は量子力学でお馴染みと思うが Leonard-Jones ポテンシャルで表され, a を分散力の係数, b を物質同士の重なり斥力の係数として次式で表される。

$$U(r) = -ar^{-6} + br^{-12} \quad (3.1)$$

- 双極子相互作用 吸着質分子と吸着剤分子の双極子相互作用で r^{-3} に比例する。永久双極子を持つ有極性分子と無極性分子の場合, 無極性分子には双極子が誘起させて弱い吸着相互作用が生じる。
- 四重極相互作用 大きさが等しく向きが反対の電気双極子 2 個が近接したものを電気四重極というが, 吸着質分子がこれと同様な四重極モーメントをもつ場合には四重極同士の吸着相互作用が発生する。四重極, 双極子相互作用もあるが, いずれも双極子相互作用より弱い。
- 静電引力 いわずと知れたクーロン力。
- 水素結合 水素原子が仲立ちとなって電気陰性度の大きい酸素, 窒素, リン, 硫黄, フッ素や塩素 (ハロゲン) などの 2 つの原子の弱い結合だね。水素結合の強さは上述したものに比べ

てかなり大きい。このため容易に脱着しないので準可逆吸着といえるね。

- キャサリン：吸着力にもいろいろな分子間相互作用が関係しているのね。ところで吸着には物理吸着と化学吸着の2種類があるのをどこかで聞いたことがあるけど、ご説明いただける。
- K氏：了解。化学吸着というのは吸着剤の表面と吸着質が化学反応して化学結合する。化学反応だから相手を選ぶ。また吸着層は吸着質が表面を覆ったらその層の上から化学吸着しないので単分子吸着層となるね。化学反応による吸着なので、低温では反応速度が遅くなり、吸着速度は遅くなる。また、吸着は不可逆的だ。吸着熱は結合エネルギー程度（数十～数百 kcal/mol）と大きい。身近な例として脱臭用活性炭などを使った消臭剤があるが、これは活性炭の表面を化学反応しやすいように特殊な表面処理をしていて、吸いとった臭いを逃さないようにしているんだね。

一方、物理吸着は吸着力が van der Waals 引力で、これは先程の London 分散力や双極子相互作用力などの総称だが、化学吸着に比べて吸着力はうんと弱く吸着熱は大体数 kcal/mol 程度、気体の凝縮熱（蒸発熱）と同程度の大きさね。引っ付きやすいものは離れやすいの通り可逆吸着となるね。吸着層の上に van der Waals 引力で吸着層が形成されるなど多層になる。低温になれば飛び回っている気体分子の運動はおとなしくなるので、van der Waals 引力に引き寄せられて吸着量は増えるといった特長がある。参考までに表 1、表 2 に吸着熱の一例を載せておこう（熊谷寛夫，富長五郎「真空の物理と応用」，裳華房，S.56 より）。

表 1: 物理吸着の吸着熱 (kcal/mol)

吸着質 ()	He	H ₂	N ₂	Ne	Ar	Kr	Xe
多孔質ガラス	0.68	1.97	4.26	1.54	3.78		
サラン活性炭	0.63	1.87	3.70	1.28	2.66		
アルミナ					2.80	3.46	
タングステン					~1.9	~4.5	8~9
モリブデン							~8
凝縮熱 (kcal/mol)	0.02	0.22	1.34	0.43	1.56	2.16	3.02

表 2: 化学吸着の吸着熱と化合物の生成熱

組合せ	吸着熱 (kcal/mol)	固相	生成熱 (kcal/mol)
W-O ₂	194	WO ₂	134
W-O ₂	85	W ₂ N	34.4
Mo-O ₂	172	MoO ₂	140
Pt-O ₂	37	Pt ₃₄	20.4
Ni-O ₂	115	NiO	115
Si-O ₂	230	SiO ₂	210

- キャサリン：ナルホド。化学吸着は単分子吸着層，物理吸着は多層吸着層を形成するということね。ところで、吸着量は吸着剤の表面積に比例するわね。多孔質（ポーラス）な吸着剤ほどいい吸着剤になるといわれるけど。
- K氏：うん、このあたりのことを定量的に議論するのに比表面積（specific surface）が使われる。比表面積とは密度 ρ ，体積 V ，全表面積 A の物体の単位質量あたりの表面積のことで、それを A_s

で表せば

$$A_s = \frac{A}{\rho V} \quad (3.2)$$

と書ける。密度 ρ , 半径 r の球状粒子を考えると, A_s は

$$A_s = \frac{4\pi r^2}{\rho \times (4/3)\pi r^3} = \frac{3}{\rho r} \quad (3.3)$$

と表わせ, 粒径 r に反比例して増加することがわかる。また, 1 辺が L の立方体なら $A_s = 6L^2/\rho \times L^3 = 6/\rho L$ となり, 1 辺の長さに反比例する。細くなるほど比表面積は増加し, したがって吸着量は増えるということだね。

吸着剤には多孔体 (porous material) といって粒子の表面が微細な凹凸を持つ物質が使われている。お菓子の防湿剤としてよくお目にかかるシリカゲルは直径が 2 ~ 50nm の細孔をもちその比表面積は 200 ~ 700m²/g といわれているね。また, 活性炭では 0.4 ~ 4 nm の細孔をもち比表面積は 800 ~ 2000m²/g に達する。甲子園球場のグラウンド面積が約 13,000m² だからその広さがよく分かるね。

- キャサリン：う～ん, すごいわね。
- K 氏：ついでにしておくけど, 凹凸の深さが孔径よりも大きい孔を細孔 (pore) といい, また, 中間を意味する接頭語メソ (meso) を用いて孔径が 2 ~ 50 nm の孔をメソ孔といっている。孔径が 0.5 nm 以下の孔をウルトラマイクロ孔, 0.5 ~ 2.0nm の孔をスーパーマイクロ孔, 50 nm 以上の孔をマクロ孔と呼んでいて, 細孔を持たない物質を非多孔体 (nonporous material) という。
- K 氏：そうなんだ。

§ 4.

吸着等温線

- K 氏：話もいよいよ佳境に入ってきたね。吸着等温線というのは一定の温度下での吸着量 v と圧 P の関係を示すものだった。吸着等温線は図 1 に示すような 6 種類のタイプに分類できるんだ。

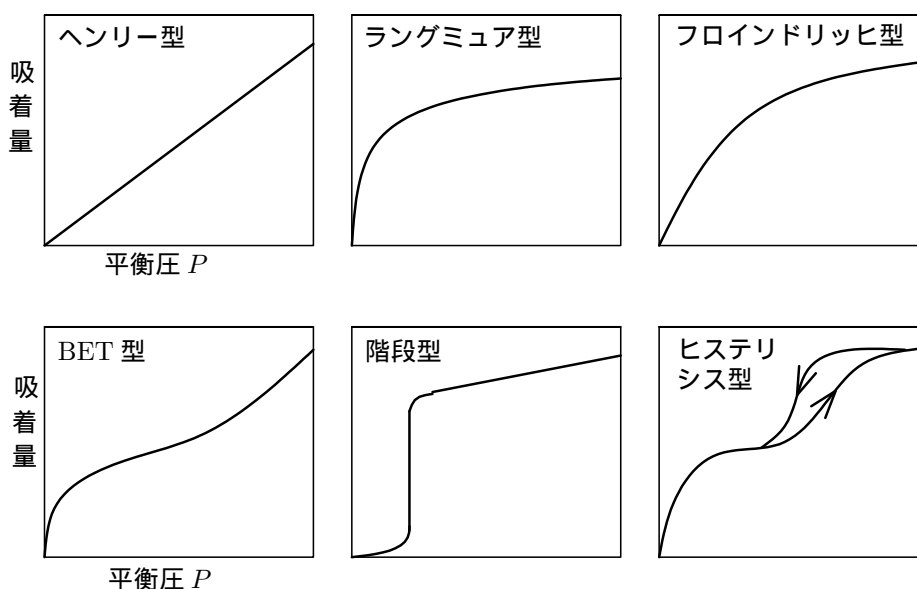


図 1: 吸着等温線の典型

- キャサリン：変わった挙動を示すものもあるのね。
- K 氏：そうだね。理論的な説明は別途やるとして以下に概略をみておこう。

・ Henry 型：吸着量を v ，平衡圧を P とすると吸着量 v は平衡圧 P （あるいは平衡濃度 C ）に正比例するというもので

$$v = aP, \quad v = aC \quad (4.1)$$

で表される。

- キャサリン：そういえばむかし高校生の頃，学園祭で炭酸水を作って展示を見にきた人に振る舞ってみようとしたことがあって，砂糖水にクエン酸と重曹を混ぜるだけだけど，炭酸ガスを充填する方法もあるのね。そのとき，溶媒に溶ける気体の量は掛ける圧力に比例するという Henry の法則というのを少し勉強したことがあるわ。これから Henry 型と呼ぶわけね。
- K 氏：そうなんだ。Henry の法則はイングランドの化学者 William Henry (1775-1836) が 1803 年に発表している。そのことは兎も角として，Henry 型は非常に素直な型だね。この型で記述できるのは低圧領域での非常に微量な吸着のケースに限られることが知られている。

・ Langmuir 型：吸着の基本型といわれるね。表面は均一な面として，吸着剤には N_s 個の吸着サイトがあり，1 つの吸着サイトには 1 個の吸着分子が占め，単分子吸着層を形成するというタイプだ。気体の分圧 P ，温度 T で吸着量 N_a は増減なしの吸着平衡になっている。尤も吸着平衡だからといって静的なものではなく，気体分子は絶えず表面に衝突し，ある分子は跳ね返り，ある分子は吸着するという動的プロセスが展開されている。このあたりをイメージできればいいと思う。

- キャサリン：単分子吸着層を形成するということは化学吸着がメインということかしら。
- K 氏：うん，そうだね。ただ，物理吸着でも多分子吸着層が形成できないようなケースもあるので少しややこしい。例えば活性炭やゼオライトなどの細孔径の小さい吸着剤への吸着では多分子吸着層が形成できない，このようなケースでは Langmuir 型で記述できたりするので要注意といったところだね。Langmuir 型の吸着等温式で次式で表される。

$$v = \frac{abP}{1 + aP} \quad (4.2)$$

v は単分子吸着量， a は吸着平衡定数と呼ばれ，吸着の強さを表す定数だ。 $P \rightarrow \infty$ とすれば $v \rightarrow b$ となるだろう。このことからわかるように b は飽和吸着量を表す。また， $P \rightarrow 0$ と圧が十分に小さいときは，(4.2) の分母は 1 に近似できるので Henry 型となる。つまり，Langmuir 型は Henry 型を含んでいることになる。

さて，(4.2) は

$$\frac{P}{v} = \frac{P}{b} + \frac{1}{ab} \quad (4.3)$$

と変形できる。これは縦軸を P/v ，横軸を P とする傾き $1/b$ ，切片 $1/ab$ の直線の式を表すね。測定した実験データをプロットし，この直線上に乗れば Langmuir 型となる。この方法を Langmuir プロットと呼んでいて，直線の傾きから飽和吸着量 b が，切片から吸着力の強さを表す a を求めることができる。Langmuir 型の一例として木炭への CO の吸着をみてみよう。表 3 はその実験結果だ。

表 3: 木炭に対する CO の吸着量

分圧 P (mmHg)	100	200	300	400	500	600	700
吸着量 v (cm ³)	10.2	18.6	25.5	31.4	36.9	41.6	46.1
P/v (mmHg/cm ³)	9.804	10.753	11.765	12.739	13.550	14.423	15.184

Langmuir プロットすると、傾き $1/b = 0.009$ [cm⁻³]、切片 $1/ab = 8.993$ [mmHg·cm⁻³] の直線上に乗ることが分かる。この近似直線は Excel ですぐ求められるね。

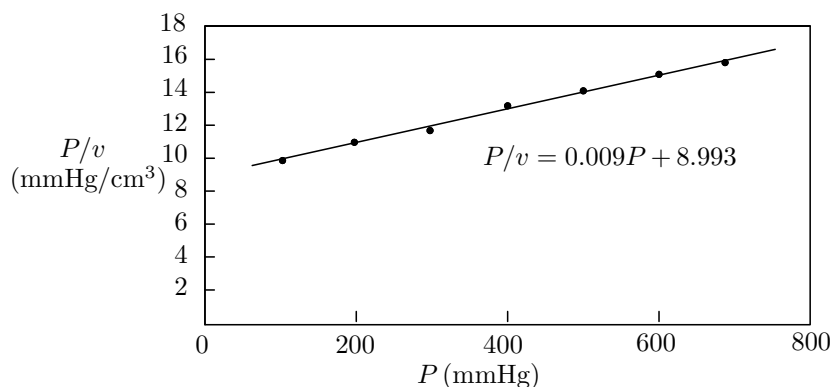


図 2: Langmuir プロット

(4.3) は

$$P/v = 0.009P + 8.993 \quad (4.4)$$

となり、これから $a = 0.001\text{mmHg}^{-1}$ 、 $b = 111.1\text{cm}^3$ を得る。

・ Freundlich 型：吸着平衡圧 P での吸着量 v が

$$v = aP^{1/n} \quad (4.5)$$

で表される経験式で、Freundlich の吸着等温式の名で呼ばれる。尤も、この式は Freundlich (ドイツの物理化学者、1880-1941) が発見したものではなく、§1 で登場した de Saussure がすでに 1814 年に見いだしている。Freundlich のお弟子さんたちがそう呼んでいたの、いつの間にかその呼称が定着したとのことだ。このようなことは歴史的にはよく散見されるね。例えば Heisenberg の運動方程式も本来は最初に発見した Dirac の運動方程式と呼ばれるべきだが、Dirac は Heisenberg の功績をたたえて遠慮したとか。たまには歴史を紐解くのも面白いね。

さて、話を戻して、(4.5) の指数 n は実験的には $1 < n < 10$ となる場合が多く、不均一表面への化学吸着を含む非常に多くの系で成立することが確認されている。 a は吸着の強さを表し吸着係数、 n は吸着指数と呼ばれることもある。圧力に依らない定数だね。経験式だから n の物理的な意味は明確ではない。

(4.5) の両辺の自然対数を取ると

$$\ln v = \ln a + (1/n) \ln P \quad (4.6)$$

したがって、縦軸に $\ln v$ 、横軸に $\ln P$ をとって実験データが直線上に乗れば Freundlich 型となるわけだね。

- キャサリン：図 1 の Freundlich 型の吸着等温線線を見ると Langmuir 型に似ているけど、吸着層

は単分子吸着層を想定しているのかしら。

- K氏: するどい(笑い)! たしかに Langmuir 型の中間部分(中間領域の圧力)は常に Freundlich 型で近似できることが知られている。また, Freundlich 型の吸着等温式は経験式だけど, 不均一表面への吸着現象の理論的考察から (4.5) と同型の式が得られていて, ここに一つの理論的根拠をもつことになったことを付け加えておこう。

- BET 型 S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller による多分子層吸着理論で, 米国化学会の雑誌 J.Amer.Chem.Soc., Vol.60(1938) に発表された。それぞれ 3 人の頭文字をとって BET 型と呼ばれる。このモデルは Langmuir の単分子層吸着理論を多分子層吸着に拡張したもので, 単分子吸着層の上にファンデルワールス力によって第二層, 第三層 … が形成されると考える。この型は多くの吸着剤のガス吸着にみられ, 等温吸着線は次式で表される。

$$v = \frac{v_m c x}{(1-x)(1-x+cx)}, \quad \text{ただし } x = P/P_0 \quad (4.7)$$

P_0 は吸着温度におけるガスの飽和蒸気圧, v_m は吸着剤の表面を単分子層で覆うのに必要な単分子層吸着量, c は吸着熱に関する定数。一般に BET の式が成り立つ範囲は $x(=P/P_0)$ が 0.05 ~ 0.35 の範囲といわれている。(4.7) を次のように書き直しておくとも実験データの整理に都合が良い。

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P_0} \quad (4.8)$$

この式は縦軸を $P/v(P_0 - P)$, 横軸を P/P_0 にとると, 傾きが $(c-1)/v_m c$, 切片が $1/v_m c$ の直線の式となるね。したがって, データがこの直線上に乗れば BET 型の吸着と考えられるわけだ。このプロットを BET プロットと呼んでいて, 切片と傾きから v_m と c が求められる。

- キャサリン: え~っと, 吸着層の数は考えなくていいのかしら?
- K氏: いい質問だ。それについてはなにも触れていないというか, 無限の層数を暗黙裡に仮定しているんだね。このことから (4.7) は B.E.T の無限層吸着式と呼ばれることもあり, 実験的には狭い圧力範囲 $0.05 < x < 0.35$ での成立が確認されている。それでは有限層の場合は? と気になるだろう。B.E.T らは次の式を提出している。

$$v = \frac{v_m c x \{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}\}}{(1-x)\{1 + (c-1)x - cx^{n+1}\}}, \quad x = P/P_0 (\text{相対圧}) \quad (4.9)$$

この式は n 層 BET 吸着等温式と呼ばれ, $x \leq 0.7$ 程度の広い圧力範囲で成立することが知られている。相対圧 x は $0 < x < 1$ なので (4.9) で $n \rightarrow \infty$ とおけば無限層吸着式 (4.7) がでてくる。 n は吸着層数という意味を与えられているが明確ではない。

- キャサリン: そうなんだ。ちなみに (4.9) で $n=1$ とおくと

$$v = \frac{v_m c P}{cP + P_0} = \frac{(c/P_0)v_m P}{1 + (c/P_0)P} \quad (4.10)$$

となるけど, これは (4.2) の Langmuir 型となるわね。

- K氏: そうだね。BET 型は Langmuir 型の拡張版だから $n=1$ で一致するんだね。ところで, 吸着層が増えていくとどんな吸着等温線を描くか気にならないかい。

- キャサリン：そういわれれば気になるわね。
- K氏：了解。(4.9)で仮に $v_m = 0.5, c = 50$ とおいて $n = 1, 3, 8, \infty$ とした場合の $v - x$ 曲線を描くと図3のようになる。

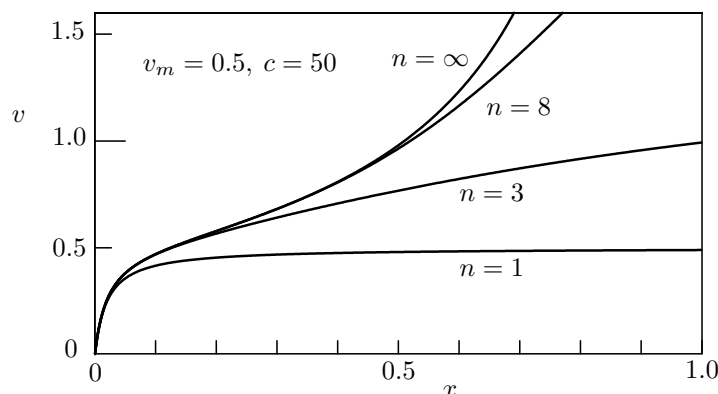


図 3: n 層 BET 吸着等温式

- キャサリン：そうなんだ。大体のイメージはつかめたわ。
- K氏：さて、最後に残りの2つ、階段状型とヒステリシス型をみておこう。
 - ・ 階段状型 (step-wise isotherm): これはグラファイト(六角板状結晶)化したカーボンへの N_2, Ar, Kr の吸着や、微結晶 $NaCl$ への Kr, CH_4 (メタン) の吸着のように、無極性の吸着質が均一表面に多分子層吸着する場合に多く見られるとこのとだ。二次元的な秩序構造をもつ1層目が完成したあと、第1層目に影響された秩序構造を持つ第2層目への吸着が起るために等温線は階段状になるとされ、また、吸着層の分子配列の相変化が起る場合にもみられるとのことだ。
 - ・ ヒステリシス型 (hysteresis isotherm): 圧を増加させつつ描いた等温線と熱を下げつつ描いた等温線が中間部で一致しないんだね。シリカゲルへの水蒸気吸着はその典型的なものといわれる。ヒステリシスが現れる原因についての理論的研究はいろいろなされているが省略する。興味があれば調べてみて。

§ 5.

吸着の理論

- K氏：さて、Langmuir や BET の吸着等温式を適当な仮定をして導出していこう。適当とってモいい加減ということではなく、適切・妥当な仮定という意味だからね。
- キャサリン：了解してるわよ。できるだけわかりやすく願いますわね。
- K氏：心得た。

(1) Langmuir の吸着理論

- K氏：Langmuir の吸着理論は次の仮定をおいてモデルを簡単化している。

(1) 固体表面の吸着サイトは有限個で、1つの吸着サイトには1個の吸着分子が吸着する。

- (2) 吸着サイトは一様に分布していて，各サイトの吸着エネルギーは同じ。
- (3) 吸着分子間の相互作用はない。
- (4) 吸着分子は単分子層となるが表面を移動せず一定の速度で脱離する。
- (5) 吸着平衡では，吸着および脱離過程が定常となる。

吸着サイトの総数を N_s 個とし，圧 P ，温度 T で気体分子が N_a 個吸着して吸着平衡になっているとしよう。毎秒の吸着分子数を v_a ，着脱分子数を v_d とする。なお，添字の a と d は absorb (吸着)，desorb (脱着) の頭文字からとった。吸着分子同士の相互作用は考えないので， v_a は吸着分子の P と未吸着の吸着サイト ($N_s - N_a$) に衝突した分子数に比例するとして

$$v_a = kP(N_s - N_a) \quad (5.1)$$

とおける。一方，毎秒離脱する分子数 v_d は吸着分子数 N_a に比例すると考えられるので

$$v_d = k'N_a \quad (5.2)$$

k, k' は吸・脱着の速度定数で， k の単位は圧力単位の逆数， k' は無次元。吸着平衡状態では毎秒の吸着数と離脱数が同じになるので $v_a = v_d$ が成立し，これから

$$kP(N_s - N_a) = k'N_a, \quad \therefore N_a = \frac{N_s(k/k')P}{1 + (k/k')P} \longrightarrow v = \frac{abP}{1 + aP} \quad (5.3)$$

を得る。ここで $N_a \equiv v$, $N_s \equiv b$, $(k/k') \equiv a$ とおけば Langmuir 型の (4.2) が得られるね。

さて，吸着平衡状態では反応式的に書けば次式が成立している。



質量作用の法則 (law of mass action) より平衡定数 K は

$$K = \frac{N_a}{P \cdot (N_s - N_a)} = \frac{v}{P \cdot (b - v)} \quad [\text{mmHg}^{-1}] \quad (5.5)$$

で与えられる。これから吸着量 v は

$$v = \frac{KbP}{1 + KP} \quad (5.6)$$

と表せるね。ここで $K \equiv a (= k/k')$ とおくと Langmuir の吸着等温式 (5.3) が得られるね。 K が大きいということは (5.4) が右に片寄りやすいということだから，吸着の強さを表す a が平衡定数という意味をもつこともうなずけると思う。

飽和吸着量 b を基準にして，吸着量を吸着率 (あるいは被覆率) $\theta = v/b$ で表すと，(5.3) は

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = aP \quad \text{or} \quad \theta = \frac{aP}{1 + aP} \quad (5.7)$$

と書ける。 $\theta \ll 1$ のときは $\theta \simeq aP$ となり Henry 型となるね。吸着量 v を一定，いいかえると θ 一定として等量微分吸着熱 q_{iso} を求めてみよう。これは (2.8) より求めることができ

$$q_{iso} = -\Delta H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta = -RT^2 \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_\theta = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T} \right)_\theta \quad (5.8)$$

となる。これから a は

$$a = a_0 e^{q_{iso}/RT} = a_0 e^{-\Delta H/RT} \quad (a_0: \text{定数}) \quad (5.9)$$

の形をしていることが分かる。 a は温度 T だけの関数で q_{iso} が大きければ a も大きい。 a は吸着力の強さを表すといった意味がこれからも分かるだろう。

- キャサリン：(5.8) は定圧下における平衡定数 K の温度に対する変化率を表す van 't Hoff の式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (P: \text{一定}) \quad (5.10)$$

と同形ね。

- K 氏：その通り。速度定数 k, k' はいわゆる Arrhenius の式で表される。

$$\begin{cases} \text{吸着: } k = A_a \exp(-E_a/RT) \\ \text{脱着: } k' = A_d \exp(-E_d/RT) \end{cases} \quad (5.11)$$

E_a, E_d は吸着, 脱着の活性化エネルギー, A_a, A_d は吸着, 離脱過程の頻度因子。したがって a は

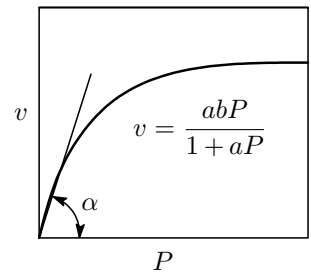
$$a = \frac{k}{k'} = \frac{A_a}{A_d} \exp\left(\frac{E_d - E_a}{RT}\right) = a_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (a_0 = A_a/A_d) \quad (5.12)$$

と表せるね。

さて, Langmuir の吸着等温式で $P \rightarrow 0$ のとき $v = abP$ と近似できる。吸着等温線の初期勾配を $\tan \alpha$ とすると, 右図に示すように

$$\tan \alpha = \left(\frac{v}{P}\right)_{P \rightarrow 0} = ab \quad (5.13)$$

と, ab の積で表される。いま 2 つの試料があり, その飽和吸着量 b が同じとした場合, a の大きい方が吸着等温線の低圧部での立ち上がりは大きい。したがって, この勾配を比較することで吸着力の強さを定性的に比較することができる。



- キャサリン：ナルホド。
- K 氏：おまけというわけでもないけど, Langmuir の吸着等温式を気体分子運動論より導いておこう。気体分子運動論によれば表面 1cm^2 に毎秒衝突する気体分子の数 J は Hertz-Knudsen の式より

$$J = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (5.14)$$

で与えられる。 P は気体の分圧, m, M は気体分子の質量, 分子量, k_B はボルツマン定数, R は気体定数。いま, 表面に N_s 個の吸着サイトがあり, そのうちの N_a 個にはすでに分子が吸着しているとする。表面に衝突した分子はすべてが吸着するわけではなく, 跳ね返る分子もある。吸着率 (被覆率) を θ , 単位面積当たりの吸着速度を v_a とすると, v_a は衝突頻度 J と空席サイトの割合 $(1 - \theta)$ に比例するので

$$v_a = \alpha J(1 - \theta) \quad (5.15)$$

とおける。 α は衝突した分子が吸着する確率。一方, 吸着している分子が離脱する速度を v_d とすると, これは吸着率 θ に比例すると考えられるので

$$v_d = \beta \theta \quad (5.16)$$

β は離脱確率。吸着平衡では $v_a = v_d$ であるので, 上の両式から Langmuir の式がでてくる。

$$\alpha J(1 - \theta) = \beta \theta, \quad \therefore \frac{\theta}{1 - \theta} = aP, \quad a = \frac{\alpha}{\beta \sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (5.17)$$

- キャサリン：う～ん, いろいろな観点・立場からでてくるのね。いずれも各空席サイトの吸着エネルギーは同じで違いはない, ということを仮定しているのね。

- K氏：そうだね。吸着面は均一面ということにしている。それじゃ不均一表面では？と思うので、定性的に手短かに触れておこう。
- キャサリン：わかりやすくお願いするわ。
- K氏：不均一面というのは吸着サイトの吸着エネルギーが均一でなく不均一に分布している面のことだね。いま、吸着エネルギーが E と $E + dE$ の間にある吸着サイトの数を $N_s(E)$ とし、最大、最小の吸着エネルギーをそれぞれ E_m, E_l としよう。そうすると吸着サイトの総数 N_s は $N_s(E)$ の E を下限、上限の範囲で加えた合わせたものだから

$$N_s = \int_{E_l}^{E_m} N_s(E) dE \quad (5.18)$$

となるね。ここで、同じ E の吸着サイトについては Langmuir の式が成立すると仮定しよう。そうすると、吸着量 $N_a(E)$ は (5.3) と (5.12) より

$$N_a(E) = \frac{N_s(E) a_0 e^{E/RT} P}{1 + a_0 e^{E/RT} P}, \quad (E_l \leq E \leq E_m) \quad (5.19)$$

と表せるだろう。これを (5.18) に入れば、全吸着分子数 N_a は

$$N_a = \int_{E_l}^{E_m} N_a(E) dE = \int_{E_l}^{E_m} \frac{N_s(E) a_0 e^{E/RT} P}{1 + a_0 e^{E/RT} P} dE \quad (5.20)$$

と求められる。ただし、この積分の実行には $N_s(E)$ の分布関数を見つけておく必要があり、これ以上の深追いはやめておく。

吸着エネルギー E のサイトが占められている割合を $\theta(E)$ とすると、(5.19) より

$$\theta(E) = \frac{N_a(E)}{N_s(E)} = \frac{a_0 e^{E/RT} P}{1 + a_0 e^{E/RT} P} \quad (5.21)$$

となるね。 $\theta(E)$ は T 一定のもとで P に対する単調増加関数となる。 P, T 一定の下では、 E の大きなサイトは $\theta(E)$ が大きく、 E の小さなサイトでは $\theta(E)$ が小さい。 E の大きなサイトへの吸着は小さなサイトへの吸着に比べて a が大きいので P に対する θ の立ち上がりが早く、低圧下でも吸着が進むことになる。

- キャサリン：つまり、吸着エネルギーが大きいサイトから吸着が起こりはじめるということね。例えば2種類の吸着サイトが混在しているようなシンプルなケースの場合はどうなるかしら。
- K氏：実は Langmuir は前掲した 1918 年の論文で、その場合の吸着等温式を導いているんだね。全吸着点の数を N_s 、2種類の吸着サイトの数をそれぞれ N_{s1}, N_{s2} とする。各吸着サイトへの吸着は Langmuir 説に従うと仮定して

$$N_{A1} = \frac{N_{s1} a_1 P}{1 + a_1 P}, \quad N_{A2} = \frac{N_{s2} a_2 P}{1 + a_2 P} \quad (5.22)$$

となる。全吸着量 v は $v = N_{A1} + N_{A2}$ だね。 N_{s1}, N_{s2} をそれぞれ b_1, b_2 と書けば v は

$$v = N_{A1} + N_{A2} = \frac{b_1 a_1 P}{1 + a_1 P} + \frac{b_2 a_2 P}{1 + a_2 P} \quad (5.23)$$

と表せるだろう。例えば1で示される吸着サイトが2で示される吸着サイトよりうんと吸着力が大きい場合には $a_1 \gg a_2$ として (5.23) は

$$v = \frac{b_1 P}{1/a_1 + P} + \frac{b_2 a_2 P}{1 + a_2 P} \simeq b_1 + \frac{b_2 a_2 P}{1 + a_2 P} \quad (5.24)$$

となる。ただし、この理論が正しいかどうかは実験が決めるわけだ。果して実験の結果 (5.23) は 90°K における白雲母への CH_4 ガス吸着等温曲線をよく表し、(5.24) はガラスへの CO 、 CH_4 吸着をよく表したとのことだね。

- キャサリン：Langmuir は喜んだことでしょうね。
- K 氏：だろうね。ただ、悲喜交々^{こもごも}ということは長い人生の中でよくあることで、実は、吸着ガスとして Ar 、 O_2 、 N_2 などを用いた場合は吸着点が 1 種類の Langmuir 式で説明できる。このことから先程の結果が必ずしも 2 種類の吸着点をもつ表面への吸着が起こっている根拠とはならないんだね。しかし、表面不均一説の最初のものとしてのパイオニア的意義が大きいとされる。
- キャサリン：なかなか一筋縄ではいかないものね。
- K 氏：タフでないかね。。

(2) B.E.T の吸着理論

- K 氏：さて、Brunauer, Emmett, Teller の 3 人が 1938 年に Langmuir 理論を多分子分子の拡張した BET 理論の話題に入ろう。その前にチョット息抜きに余談を少し。。

Paul Hugh Emmet (1900-1985: 米国の化学者) は、ノーベル化学賞・平和賞と 2 度受賞した Linus Pauling (1901-1994: 米国の量子化学者、生化学者) と親友の間柄にあったそう。Stephen Brunauer (1903-1986: ハンガリー生まれの米国の化学者) は Edward Teller (1908-2003: ハンガリー生まれの米国の理論物理学者) の元で学んでいる。後年、ニューヨークのクラークソン大学・表面化学研究所の初代所長を勤めた。Edward Teller はマンハッタン計画の初期のメンバーで、後に「水素原爆の父」と呼ばれているが、若い頃 Sommerfeld や Heisenberg のもとで物理学を学び、原子核物理学、分子物理学、表面科学など多岐にわたって優れた業績をあげている。BET 法は実験を担当した Brunauer, 実験を主導した Emmett, そして理論を担当した Brunauer の同郷の Teller の 3 人のチームワークで開発されたとのことだ。

- キャサリン：歴史を紐解くといろいろなドラマがあるのね。
- K 氏：そうだね。さて、余談はこれくらいにして本論に戻ろう。BET 理論は吸着各層に対して Langmuir 式が成立するとして、次の仮定をおいている。

- (1) 気体分子は層状に積み重なって無限に吸着しうるものとする。
- (2) 2 層目以上の吸着エネルギーはすべて凝縮 (気体 液体) エネルギー E_L に等しい。
- (3) 吸着サイトはすべて等価である。
- (4) 吸着分子同士には相互作用がない。

いま、図 4・左に示すように多分子層吸着が行われて吸着平衡になっていたとしよう。固体の全表面積を A とし、1 層目の吸着層の上に 2 層目が重なり、 \dots ($i-1$) 層の吸着層の上に i 層の吸着層が形成されるという具合にして多分子吸着層が形成されると考える。黒丸は第 i 層の分子を明示するために黒く塗り潰した。分かりやすく整理したのが図 4・右で、吸着分子を一方に寄せ集めている。裸の部分、第 1 層で占められている部分、第 2 層で占められている部分、等々を

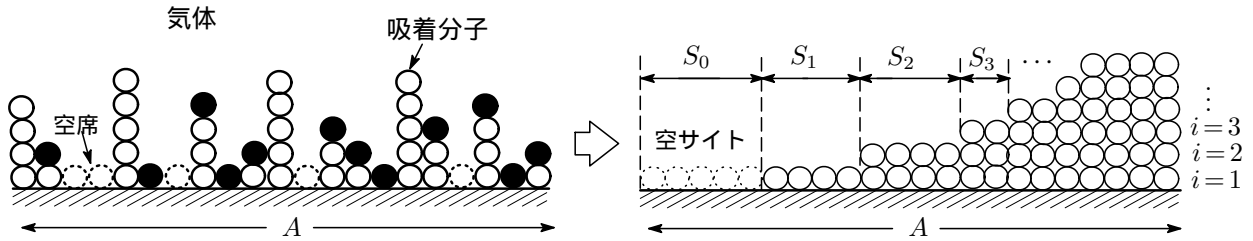


図 4: BET 吸着モデル

S_0, S_1, S_2, \dots としよう。平衡状態では $S_i (i = 0, 1, 2, \dots)$ は一定となるね。

第 1 層目では，分子が吸着していない空サイトへの吸着速度は 1 層目からの脱着速度に等しいので

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-E_1/RT}, \quad \therefore S_0 = \frac{b_1}{a_1} \frac{1}{P} S_1 e^{-E_1/RT} \quad (5.25)$$

とおける。ここで P は気体の平衡圧， E_1 は第 1 層目の吸着熱， a_1 と b_1 は定数。第 2 層目は第 1 層目への吸着速度と第 2 層目からの離脱速度が等しいとにおいて

$$a_2 P S_1 = b_2 S_2 e^{-E_2/RT}, \quad \therefore S_1 = \frac{b_2}{a_2} \frac{1}{P} S_2 e^{-E_2/RT} \quad (5.26)$$

ここで E_2 は第 2 層目への吸着熱。これは仮定 (2) より気体の凝縮エネルギーで $E_2 = E_L < E_1$ 。以下，同様にして $(i-1)$ 層と i 層では

$$a_i P S_{i-1} = b_i S_i e^{-E_i/RT}, \quad \therefore S_{i-1} = \frac{b_i}{a_i} \frac{1}{P} S_i e^{-E_i/RT} \quad (5.27)$$

となるだろう。全吸着量 v は各層の吸着量の和で， S_1 は 1 層， S_2 は 2 層重ね， S_3 は 3 層重ね… なので， v はこれらの $i \times S_i$ をすべて加えたものとなるので

$$v = \sum_{i=0}^{\infty} i S_i \quad (5.28)$$

と表せるね。 S_i をすべて加えたものは単分子飽和吸着量で，これを v_m とすると

$$v_m = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (5.29)$$

ここで $v/v_m = \theta$ とおくと， θ は次式で表される。

$$\theta = v/v_m = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (5.30)$$

なお， $\theta < 1$ のときは Langmuir 式と同様に表面被覆率とも呼ばれるが， $\theta \geq 1$ 以上では平均吸着層数を意味するものとなるね。

- キャサリン：エ～っと， E_1 は結合エネルギーに当たり， E_2 はファンデルワールズエネルギーに当たるのね。これは仮定により $E_2 = E_3 = \dots = E_L$ と考えるわけね。
- K 氏：そうだね。そして，定数 a_i, b_i だが 2 層目以上の吸着は気体の凝縮とみなせるので定数 a_i, b_i の比は 2 層目以上では変わらずすべて同等と考え

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} \dots = g = \text{定数} \quad (5.31)$$

と仮定するんだ。さて，これらのことを踏まえて BET の吸着等温式の導出に取りかかろうか。ま

ず事前準備として (5.25)~(5.27) を

$$\begin{aligned} S_1 &= yS_0, & y &= (a_1/b_1)Pe^{E_1/RT} \\ S_2 &= xS_1, & x &= (P/g)e^{E_L/RT} \end{aligned} \quad (5.32)$$

と書き換えておく。そうすると S_i は

$$\begin{cases} S_2 = xS_1 = cx^2S_0, & c = y/x = (a_1/b_1)ge^{(E_1-E_L)/RT} \\ S_3 = xS_2 = x^2S_1 = cx^3S_0 \\ \vdots \\ S_i = xS_{i-1} = x^{i-1}S_1 = cx^iS_0 \end{cases} \quad (5.33)$$

と書けるね。 c は吸着熱に関する定数で、第 1 層目の吸着熱を反映している。(5.33) を (5.30) に入れると

$$\frac{v}{v_m} = \frac{S_1 + 2S_2 + 3S_3 + \dots}{S_0 + S_1 + S_2 + \dots} = \frac{cxS_0 + 2cx^2S_0 + \dots}{S_0 + cxS_0 + cx^2S_0 + \dots} = \frac{cS_0(x + 2x^2 + \dots)}{S_0\{1 + c(x + x^2 + \dots)\}} \quad (5.34)$$

となる。ここで分子、分母の無限級数の和は

$$\begin{aligned} x + x^2 + \dots &= \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \quad (\text{ただし } x < 1) \\ x + 2x^2 + \dots &= \sum_{i=1}^{\infty} ix^i = x \frac{d}{dx}(x + x^2 + \dots) = x \frac{d}{dx} \left(\frac{x}{1-x} \right) = \frac{x}{(1-x)^2} \end{aligned} \quad (5.35)$$

と表せるので、(5.34) は次のようにスッキリした式となる。

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (5.36)$$

これが BET の吸着等温式と呼ばれるものなんだ。しかし、 x を含んでいて意味がつかみにくいので、もう少し詳しくみていこう。

- キャサリン：ウーン。。 ちょっと待って。(5.35) のように無限等比級数の和が得られるのは $x < 1$ を仮定しているわけで、(5.32) からそのようなことがいえるのかしら？この点が少し引っかかるんだけど。
- K 氏：仰るとおりだ。。。(汗；) エ～ット、 x は分圧 P/P_0 だから $x < 1$ だけどいまの段階では (5.32) から $x < 1$ ということを宣言するのは難しいね。ただ、このあとすぐ判明するのでいまは目を瞑って頂戴。気体の飽和蒸気圧を P_0 とすると、 $P = P_0$ のときは気体の凝縮がドンドン起こり吸着量は無限大 ($v \rightarrow \infty$) になる。このとき (5.36) より $x = 1$ だね。従って x は

$$x = (P/g)e^{E_L/RT}, \quad 1 = (P_0/g)e^{E_L/RT} \quad (5.37)$$

となり、両式の比をとれば $x = P/P_0$ であることが分かる。飽和蒸気圧 P_0 に対する相対圧が x ということなので $x < 1$ となるわけだね。ということで、(5.37) を (5.36) に代入して整理すると次式が得られる。

$$v = \frac{v_m c P}{(P_0 - P)\{1 + (c - 1)(P/P_0)\}} \quad (5.38)$$

これが有名な BET 吸着等温式と呼ばれるものだね。

- キャサリン：了解したわ。ところで、この式は (4.7) で登場した BET の無限層吸着式と呼ばれるものね。 i を n までの有限範囲に留めると n 層 BET 吸着等温式となるハズね。

- K氏：その通り，やってみるか。
- キャサリン：折角だから挑戦してみようかしら。適当にフォローしてね。サテと。。先程の級数の和を有限項までとると

$$\varphi_1 = x + x^2 + \cdots + x^n = \frac{x(1-x^n)}{1-x}$$

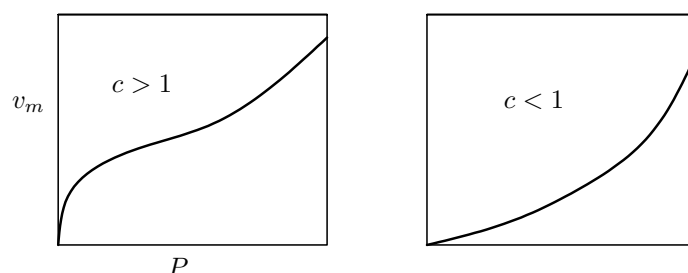
$$\varphi_2 = x + 2x^2 + \cdots + nx^n = x \frac{d}{dx} \varphi_1 = \frac{x\{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}\}}{(1-x)^2}$$

となるわね。これを (5.34) に入れて整理すると

$$v = \frac{v_m c x}{(1-x)} \left[\frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \right] \quad (5.39)$$

となり，(4.9) がでてくるわね。 $n = 1$ とすれば Langmuir 型となるわね。

- K氏：よくできました。Langmuir 型では吸着の強さを表す a が大きければ $v - P$ カーブの低圧部での立ち上がりが急になったね。BET 型でも同様に吸着熱に関する定数 c が大きければ低圧部での立ち上がりが急になる。イメージ的には下図のようだね。



§ 6.

比表面積を求める

- K氏：ポーラスな吸着剤や固体触媒等の表面積を知ることが，コロイド化学分野や触媒化学の分野では大変重要なことだ。表面積は吸着剤の表面を単分子層で覆うに必要な吸着量 v_m より算出することができることは今まで見てきたとおりだね。 v_m を求める方法としては，吸着法，湿潤熱法，反応法，透過法などいろいろな方法があり，その詳細は適当なテキストを参照してもらおうとして，ここでは吸着法について簡単に触れておこう。

v_m を求めるのに最もポピュラーな方法が BET 法といわれている。BET の吸着等温式は

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P_0} \quad (6.1)$$

で表されたね。いま，対象としている系で， $c \gg 1$ と大きい場合を見てみよう。このような場合には次の簡便な方法がよく使われる。BET プロットの切片は $1/v_m c$ なので， c が大きいと切片は 0 と見なせる。そうすると上式の右辺第 1 項は消えて式は

$$\frac{1}{v(P_0/P - 1)} = \frac{1}{v_m(P_0/P)} \left(1 - \frac{1}{c} \right) \simeq \frac{1}{v_m(P_0/P)}$$

と簡単化され，これから v_m はすぐに求められて

$$v_m = v(1 - P/P_0) \quad (6.2)$$

となる。したがって，ある平衡圧 P での吸着量 v を測定すれば単分子層吸着量 v_m を求めること

ができるね。BET プロット線上の1点 (P, v) の値から求めているので、この方法を1点法と呼んでいる。ただしこの方法は簡便だが、(6.1) の右辺第1項を落としているので求めた v_m は実際の値を常に過小評価している。このことを留意しておく必要はあるね。

v_m が求まると比表面積 A_s を算出できる。算出方法として、吸着量を「重さ」で測るか、「容量」で測るかによって重量法と容量法があり、測定原理については文献1などを参照してほしい。ここでは比表面積の算出法を紹介しておく。

- ・重量法：吸着による重量増加を直接秤で測って吸着量を求める方法で、 A_s は次式より算定する。

$$A_s = \frac{v_m \sigma N_A}{M} \times 10^{-18} \text{ [m}^2/\text{g]} \left\{ \begin{array}{l} v_m : \text{吸着質の質量 [g/g]} \\ \sigma : \text{分子断面積 [nm}^2\text{]} \\ N_A : \text{アボガドロ数 } 6.022 \times 10^{23} \\ M : \text{吸着質の分子量} \end{array} \right. \quad (6.3)$$

σ は分子占有断面積で、分子の投影面積をイメージしておけばいいだろう。

- ・容量法：吸着した気体の容積変化を測定する方法。この方法は、吸着気体の容積を一定に保ち吸着により生じる圧力変化を吸着量として測定する「定容法 (constant volume method)」と、これとは別に一定圧に吸着気体を保ち吸着により生じる容積変化から吸着量を測定する「定圧法 (constant pressure method)」の2つがある。 v_m を吸着剤単位質量当たりの標準状態の吸着質の容積 [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$] で求めた場合、 A_s は次式より算定する。

$$A_s = \frac{v_m \sigma N_A}{22414} \times 10^{-18} \text{ [m}^2/\text{g]} \quad (6.4)$$

なお、STP は Standard Temperature and Pressure の略で、 0°C 、1気圧における1molの理想気体の体積は22.414ℓだね。

- キャサリン：分子断面積 σ というのがでてきたけど、これは表面で吸着分子1つが占める面積のようなものね。 σ も測定しないとイケないんじゃないの？
- K氏：うん、たしかにそうなんだ。そしてややこしいことに σ は同じ分子でも表面での吸着状態によってその値は変わるし、吸着温度、固体の表面物性によって異なってくる。とはいえ、通常は A.L.McClellan と H.F.Harnsberger によってまとめられた σ の値が用いられるね。表4にその一例を示しておくよ。

表4: 分子断面積

吸着質	N ₂	←	Ar	←	Kr	O ₂	CO	CO ₂	←
吸着温度 [°C]	-195.8	-183	-183	-196	-195	-183	-183	-56.5	-78
σ [nm ²]	0.162	0.170	0.144	0.138	0.185	0.141	0.168	0.170	0.195

さて、比表面積を具体的に求めていこう。表5は液体窒素温度 (-196°C) における吸着剤シリカゲル (0.298g) への N₂ ガス吸着により得られた実験データで、BET プロット用にデータを整理したのが表6だね。液体窒素温度におけるシリカゲルへの窒素吸着の c の値は普通 $c > 50$ といわれているので、先程の1点法を使って v_m を求めていこう。

表 5: シリカゲルへの N_2 ガス吸着 ($P_0 = 750\text{mmHg}$, $T = -195^\circ\text{C}$)

P (cmHg)	0.79	2.62	4.20	5.87	7.27	11.43	20.21
v (cc.S.T.P)	34.2	42.0	45.8	48.5	50.7	55.7	64.4

表 6: BET プロット

P (cmHg)	0.79	2.62	4.20	5.87	7.27	11.43	20.21
$x/v(1-x)(\times 10^3)$	0.311	0.862	1.295	1.751	2.117	3.228	5.728
$x(= P/P_0)$	0.011	0.035	0.056	0.078	0.097	0.152	0.269

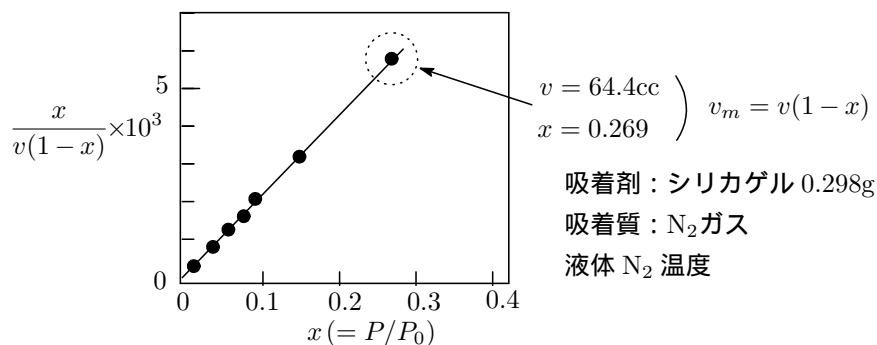


図 5: BET プロット

図 5 は BET プロットした結果だ。 x の値は BET プロット直線近似の範囲内であるべく大きい値を採用する方がよい近似を与えるので、 $v = 64.4$, $x = 0.269$ の値をとろう。そうすると (6.2) より

$$v_m = v(1-x) = 64.4 \times (1-0.269) = 47.05$$

と得られる。シリカゲル 1g 当りに換算すると $v_m = 47.05/0.298 = 157.9 \text{cc/g}$ となるね。 N_2 の分子断面積を $\sigma = 0.162 \text{nm}^2$ として、比表面積は (6.4) から

$$A_s = \frac{v_m \sigma N_A}{22414} \times 10^{-18} = \frac{157.9 \times 0.162 \times 6.022 \times 10^{23}}{22414} \times 10^{-18} = 687 \text{m}^2/\text{g}$$

と求められる。

- キャサリン: ナルホドね。ところで先程 x の値は大きいほうが良い近似を与えるということを仰ったけど、そういう根拠はなにかしら。
- K 氏: うん、それは (5.36) で $v_m =$ という式に書き直すと自ずから分かんと思う。
- キャサリン: 乗りかかった船ね、やってみるわ。(5.36) より v_m を求めると

$$v_m = v(1-x) \left(\frac{1-x+cx}{cx} \right) = v(1-x) \left(1 - \frac{1}{c} + \frac{1}{cx} \right) \quad (6.5)$$

となるわね...なるほど、ここで大きな値の x をとると右辺 2 つ目の括弧内の値は 1 で近似できるわね。だからそのような x をとれば $v_m \doteq v(1-x)$ の近似精度は上がるというわけね。了解したわ。ところで、粉体や触媒などの表面積を求めるには吸着ガスをうまく選択することがポイントの一つかしら。

- K 氏: そうだね。通常液体窒素温度における窒素ガス吸着法が一般的のようだね。さて、次のセクションでは吸着速度論について簡単に触れておこう。

- K氏：吸着速度とは、吸着平衡に向かう吸着増加量の時間的変化のことで、吸着を動的にみていこうというわけだね。
- キャサリン：ファンデルワールズ力による物理吸着や化学結合による化学吸着があったけど、吸着速度は物理吸着のほうが速いのかしら？
- K氏：うん、そう思えるけど、例えば多孔性吸着剤への物理吸着では分子が細孔へ拡散して入っていくのに時間がかかり、吸着速度がものすごく遅くなったりする。だから一概にはいえないんだね。もっとも平滑面であればキャサリンのいうとおりだよ。
- キャサリン：そうなんだ。細長い洞窟を探索すると絶えず壁にぶつかったり、身体がなんとか通る細いホールを通り抜けたりと進行に結構時間がかかるものだけ。。それと似たようなものね。
- K氏：そうだね。表面がツルツルに見えても拡大してみると結構ポラスだったり、表面構造はいろいろ複雑なものがあるね。さて、吸着速度式はいろいろな式が提案されているので、詳しいことは文献1などを参照してもらおうとして、ここでは定圧下での代表的な速度式を紹介しておこう。

Langmuir 速度式

- K氏：(5.1), (5.2) を思いだしてほしい。それは

$$\text{吸着速度} : v_a = kP(N_s - N_a) \quad (7.1)$$

$$\text{離脱速度} : v_d = k'N_a$$

というものだったね。いま、圧力一定のもとで速度測定をしましょう。 N_a は吸着量 v , N_s は飽和吸着量 b に相当するので、吸着速度を dv/dt とすると

$$\frac{dv}{dt} = v_a - v_d = k_1(b - v) - k_2v \quad (7.2)$$

と書ける。吸着平衡状態では $dv/dt = 0$ となるね。その時の吸着量を v_e とすると

$$0 = k_1(b - v_e) - k_2v_e, \quad \therefore v_e = \frac{k_1b}{k_1 + k_2}, \quad b = \frac{(k_1 + k_2)}{k_1}v_e \quad (7.3)$$

これを (7.2) に入れると

$$\frac{dv}{dt} = (k_1 + k_2)(v_e - v) \quad (7.4)$$

を得る。これを積分すると

$$\int \frac{dv}{v_e - v} = \int (k_1 + k_2) dt \rightarrow \therefore \ln(v_e - v) = (k_1 + k_2)t + C \quad (C : \text{積分定数}) \quad (7.5)$$

となるね。積分定数は初期条件 $t = 0 : v = 0$ より $C = \ln v_e$ となりのので、(7.5) に入れて

$$\begin{aligned} \ln \frac{v_e - v}{v_e} &= (k_1 + k_2)t \\ \therefore v &= v_e \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right] \end{aligned} \quad (7.6)$$

を得る。これは Langmuir 速度式と呼ばれる。

- キャサリン：ここにでてきた $k_1 + k_2$ は吸着と脱着の速度定数の和 $k + k'$ ということね。

- K氏：そうだね。Langmuir 吸着は化学吸着を考えているので吸着・脱着の活性化エネルギーは大きく、(5.11)に見るように $k_1 + k_2$ は大きな温度変化を示すはずだ。たしかにそういう場合もあるが、Langmuir 速度式は多孔性吸着剤へのガス吸着にも成立し、その場合はさほど大きな温度変化を示さないんだね。Langmuir 速度式は活性炭への NH_3 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_8 （プロパン）あるいはカーボンモレキュラーシーブ（CMS：分子篩炭素とも呼ばれる）への N_2 、 O_2 ガス吸着の時間変化に適用される。

Bangham 速度式

- K氏：D.H.Bangham は 1924 年に定圧下での速度式として

$$\frac{dv}{dt} = \frac{v}{mt} \quad (m > 1) \quad (7.7)$$

を提案している。これを積分して

$$v = k t^{1/m} \quad (7.8)$$

k は吸着定数と呼ばれる。この速度式は活性炭への塩素の吸着やガラ表面への CO_2 、 CO 、 SO_2 、 C_2H_2 の吸着に適用される。定数 m は 10 程度とされるが、圧力とともにわずかに増加することだ。

鮫島の速度式

- K氏：活性炭やシリカゲルのような多孔性吸着剤の場合、大きな系の細孔の奥に径の小さな細孔が分布している場合が多い。このため、初期には大きい径の細孔に吸着が起こり、その速度は速いが、後期には小さい径の細孔に対して吸着するため速度は遅くなる。鮫島は 1932 年に定圧下での吸着初期と吸着後期の 2 段階に分けた次の速度式を提出した。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{吸着初期： } v_1 \ln \left(\frac{v_1}{v_1 - v} \right) - v = mt \\ \text{吸着後期： } \frac{dv}{dt} = \frac{n}{t} \longrightarrow v = n \ln(t) + k \end{array} \right. \quad (7.9)$$

v_1 は吸着初期の最終吸着量で m, n, k は定数。この速度式は活性炭、シリカゲル、ゼオライトへの空気、 NH_3 、 CO_2 吸着やシリカゲルへの n -ヘキサン、アセトン、ベンゼンなどの吸着速度が適合するといわれる。

余談を少し。。。鮫島実三郎（1890 - 1973）は日本の物理化学者、コロイド化学者。1920 年頃、欧米留学の際、低温物理学への貢献で 1913 年にノーベル物理学を受賞した H.K.Onnes の研究室で、低温下の実験中、木炭が液体空気の温度で多量に気体を吸収することに興味を覚え、帰国後東北大で木炭の気体吸収の実験を始め、その研究室から 2 篇の論文を発表した（1922, 1923）。これが日本における吸着関係の最初の論文といわれている。多孔質固体による気体の吸着は 1930 年代にかけて鮫島研究室の研究テーマの一つとなって発展した。固体による気体吸着の研究などから界面化学の道へ進み、多くの後進を養成して、日本のコロイド、界面化学の指導的地位にあった。1952 年（昭和 27）日本学士院賞受賞した。（出典：日本油化学会「界面と界面活性剤 基礎から応用まで」）

Zelldovich-Roginsky 速度式

- K 氏：Zelldovich と Roginsky は 1934 年に定圧下での速度式として

$$\frac{dv}{dt} = me^{-nv} \quad (7.10)$$

を提案している。これを積分して

$$v = A \ln(t + t_0) + B \quad (7.11)$$

A, B, t_0 は定数で, $m = Ae^{B/A}$, $n = 1/A$ 。この式は Ni 線への H_2 , ZnO, $2MnO \cdot Cr_2O_3$ への H_2 の化学吸着などが適合するといわれている。

- キャサリン：ふ～ん, いろいろな経験式が提出されているのね。
- K 氏：だいぶん疲れてきたようだね。あともう少しで終わろう。こちらも疲れてきたので。
- キャサリン：ハイ！気合を入れ直すわ。

§ 8.

細孔内拡散

- K 氏：物理吸着でも多孔性吸着剤への吸着速度は先程もいったように著しく遅くなるが, これは細孔内での分子拡散律速によるんだね。ここの話はかなり専門的になるので聞き流す程度でいいと思う。
- キャサリン：拡散が絡んでくると偏微分方程式を解いていかなければならないわね。素直に聞き流しておくことにするわ。
- K 氏：さて, 気体分子運動論によれば, 気体の拡散は分子の平均速度を \bar{v} , 平均自由行程を λ とすると拡散係数 D [m^2/s] は

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad \lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P} \quad (\sigma: \text{分子の直径}) \quad (8.1)$$

で与えられる, このような拡散は分子拡散と呼ばれる。平均自由行程は気体分子同士が衝突せずに真直飛行する距離の平均で, $0^\circ, 1$ 気圧のとき λ は H_2 で $\lambda = 186\text{nm}$, O_2 で 106nm , CO_2 で 68nm の程度とされる。

細孔内へのガス吸着を考えると, 細孔径が λ より小さいと, 気体分子同士の衝突より細孔内壁との衝突頻度が格段に増え, 分子はランダムな方向に小刻みに移動していくことになる。このような拡散を Knudsen 拡散とか細孔内拡散 (pore diffusion) と呼んでいるね。細孔の平均半径を \bar{r} とすると, 拡散係数 D_K は

$$D_K = \frac{2}{3} \bar{v} \bar{r} = \frac{4}{3} \bar{r} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (8.2)$$

と表され, D_K を Knudsen 拡散係数と呼んでいる。 $\bar{r} \gg \lambda$ では分子拡散となるが, 2nm 程度以下 ($\bar{r} \ll \lambda$) での拡散は細孔内拡散となる。 $\bar{r} \sim \lambda$ の中間領域では通常分子拡散と細孔内拡散が並行して進む。Bosanquet は分子の random walk を考え, 分子同士の衝突と分子 - 細孔壁衝突の夫々の頻度の和を全体の衝突頻度と考え, 細孔内の有効拡散係数を D_e とし次式を導いた (C. H. Bosanquet, "Wall effects in gas-temperature measurements," British TA Report No. BR-507,

Sept.27(1944))),

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D} + \frac{1}{D_K} \quad (8.3)$$

この式は $\bar{r} \gg \lambda$ では $D_e = D$, また $\bar{r} \ll \lambda$ では $D = D_K$ となることを示している。この式はすべての領域の拡散係数の一般式として使われているようだね。

G.Damköhler (ドイツの化学者: 1908-1944) は 1935 年に定圧下での多孔性吸着剤への拡散速度式として次式を導いた。

$$v = v_e \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\alpha t} + \frac{1}{9} e^{-9\alpha t} + \frac{1}{25} e^{-25\alpha t} + \dots \right) \right], \quad (\alpha \equiv D_e \pi^2 / L) \quad (8.4)$$

この式の第 2 項までとれば

$$v = v_e \left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\alpha t} \right) \quad (8.5)$$

となり, J.W.McBain (カナダの化学者: 1882-1953) が導いた速度式

$$v = v_e (1 - a e^{-kt}) \quad (8.6)$$

と同形になる。

以上, 興に乗って随分長話となったけど, こころで終わろうか。ガス吸着の話題がメインになったけど, 溶液における吸着についてはまた別の機会にでもとりあげよう。いずれにしても, 興味が湧けば好きなところからフォローしていけばいいと思うよ。

学^{すな}びて思^{くら}わざれば 則ち^{すな}罔^{くら}し

思^{あやう}ひて学^{あやう}ばざれば 則ち^{あやう}殆^{あやう}し

これはご存知のように有名な論語の一節だ。東洋史学者の宮崎市定 (1901-1995) は「教わるばかりで自ら思索しなければ獨創がない。自分で考案するだけで教えを仰ぐことをしなければ大きな陥し穴にはまる」と訳しておられる。“学^{すな}ぶ”のは楽しいけど“思^{くら}う”のはなかなかしんどいことだよ。もっとも, 学^{すな}ばないで思^{くら}ってばかりいたのでは我見が増長するだけでこれまたよくない。。ま, マイペースで楽しみながらやっていくことが大事なことだね。オット, 説教じみで聴こえたらゴメンね, そんなつもりじゃないから。

- キャサリン: 論語の言葉は疲れた頭に染み入るわね。たいへんお疲れ様でした, わたしも cool down しないと... 梅雨はまだ明けそうにないけど, 明ければいよいよ夏ね。きょうはありがとうございました。また, よろしくネ。それじゃ失礼します。
- K 氏: 気をつけてね~。

参考文献

- [1] 慶伊富長「吸着」共立全書，1986
- [2] 近藤精一，石川達夫，安倍郁夫「吸着の科学」第2版，丸善出版，平成14年