

吸脱着等温線 (isotherm)

吸着 (adsorption) とは、ガス分子が気相から固体表面に取り去られる現象であり、その原因から、物理吸着 (physisorption) と化学吸着 (chemisorption) に分類することができます。物理吸着は、低温での分子間力による吸着で、一般に可逆変化となります。一方、化学吸着は高温での化学的作用に基づく吸着で、一般に不可逆変化となります。主に比表面積や細孔分布測定法として利用されるのは、前者の物理吸着の方であり、金属触媒の金属分散度などの測定には後者の化学吸着の方が利用されています。但しこの両方が混在する吸着現象もあるので注意する必要があります。なお、一般的には、吸着温度が一定であれば、吸着するガス分子の数は、圧力にのみ依存し単調性を有しています。(図 1)

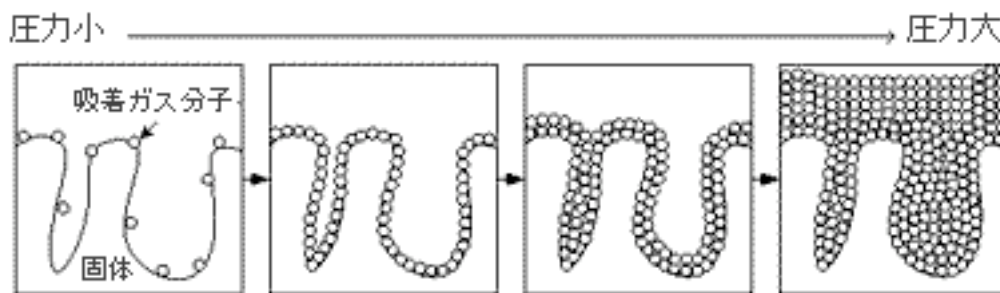


図1 物理吸着プロセス Physical Adsorption Process

吸着している分子が気相に戻ることを脱着 (desorption) と言います。一定圧力で吸着の進行が止まったように見える状態 (吸着分子数=脱着分子数) を吸着平衡 (状態) と言い、そのときの圧力を吸着平衡圧と言います。また、吸着平衡圧と飽和蒸気圧の比のことを相対圧 (relative pressure) と言います。この相対圧は、0~1の値をとります。圧力を変化させ、そのときの吸着量を測定し、その結果を、横軸に相対圧、縦軸に吸着した量をとってプロットしたものを等温線 (isotherm) と言います。特に圧力増加の方を吸着側等温線、圧力減少の方を脱着側等温線というように区別します。等温線は、細孔の有無やその大きさ、吸着エネルギーの大小などによりその形が変わります。

図 2 に IUPAC の等温線分類 1) を示します。

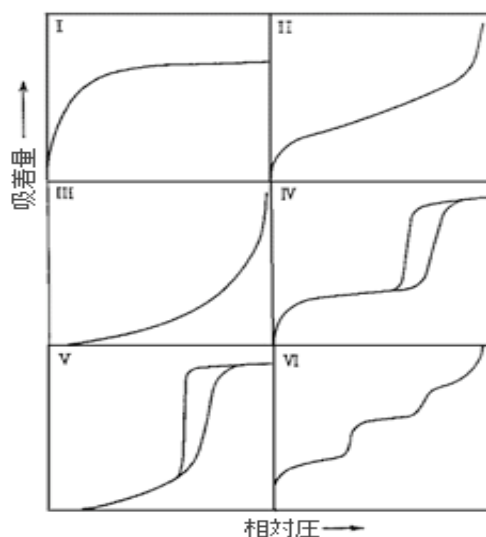


図2 吸脱着等温線のIUPAC分類

Adsorption/Desorption Isotherm Classifications

I型はマイクロポア (2nm以下の細孔) の存在の可能性を示し、IV型とV型はメソポア (2~50nmの細孔) の存在の可能性を示しています。II型とIII型は細孔が存在しないかまたはマクロポア (50nm以上の細孔) の存在の可能性を示しています。VI型は稀なタイプで、細孔の無い平滑表面への段階的な多分子層吸着を示します。III型とV型は、ガス分子と固体表面の相互作用が (ガス分子同士の相互作用と比べて) 弱い場合で、比表面積や細孔分布の測定には不向きであると言われています。

図中のIV型とV型で見られるような、吸着側と脱着側の不一致 (ヒステリシス) についてもいくつかのバリエーションがあります。比表面積や細孔分布の測定を行う際に最もよく使用されるのが、液体窒素温度における窒素ガスの吸着です。この窒素吸着では殆どの場合、I型、II型、IV型のいずれかの形

になります。

いずれにせよ、ガス吸着法で試料のキャラクタライズを行う場合は、等温線を測定することが基本となります。比較的高圧領域の挙動からメソポアやマクロポアの情報が得られ、低圧領域の挙動からマイクロポアもしくは比表面積に関する情報が得られます。つまり、等温線の全域あるいは目的に応じた部分を測定すれば、後は数値解析により各種物性を導き出すことができるわけです。

図1に示した IUPAC による吸脱着等温線の分類¹⁾のうち、特に IV 型、V 型の等温線では吸着と脱着のプロセスが一致しない現象が特徴的に見られます。これがヒステリシスと呼ばれています。このヒステリシスは、主としてメソポア領域での毛管凝縮と密接に関連するといわれています。

細孔の形状としては、円柱、スリット、インク瓶型、球形粒子の凝集によって生じた空隙など、様々なモデルを仮定することができます。その個々の細孔形状のモデルが、どのような凝縮と蒸発の不可逆なプロセス、すなわちヒステリシスのパターンを描くかについて多くの研究がなされています。²⁾ これらの研究成果を用いれば、逆にヒステリシスのパターンから細孔の形状や構造を類推する手掛かりを得ることができるわけです。ただし、ヒステリシスのパターンは多種多様であり、これを細孔の形状や構造と関連付けることは、簡単な作業ではありません。

通常、吸脱着等温線の低圧部では、吸着と脱着のプロセスが一致し、ヒステリシスがループを描きます。このヒステリシスループの閉じる点(図1参照)における相対圧が吸着温度と吸着ガスの組み合わせによって決まるという現象(tensile strength effect、液体窒素温度での窒素吸着の場合、相対圧0.42付近)²⁾など興味深い学説も多く提唱されています。

また、閉じる点がないようなヒステリシスパターンも例外的にあり、これは低圧ヒステリシス(low pressure hysteresis)と呼ばれます。

ヒステリシスパターンの分類として、IUPACの分類¹⁾を図2に示します。破線で示したのが低圧ヒステリシスの場合です。

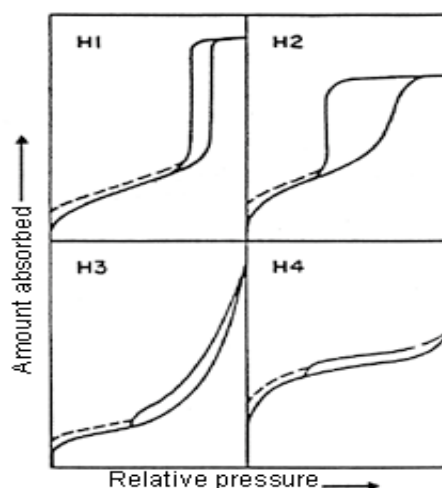


図2 ヒステリシスパターンの分類
Hysteresis Classifications

H1型の場合は吸着側と脱着側が殆ど鉛直な平行線を描いています。H4型の場合は吸着側と脱着側が殆ど水平な平行線を描きます。H2型、H3型の場合はH1型とH4型の間中間的なパターンを示すものになっています。

H1型は、大きさの揃った球形粒子の凝集体(あるいはその塊)の場合に見られるヒステリシスパターンです。H2型は、シリカゲルなどの例で見られるものですが、細孔径や細孔形状を特定することがが難しいヒステリシスパターンとなっています。H3型あるいはH4型は、スリット型細孔の存在を示すヒステリシスパターンです。H3型は平板状粒子の凝集体などにも見られるヒステリシスパターンです。H4型は等温線のI型同様マイクロポアが存在する場合に見られることがあります。

このように、吸脱着等温線におけるヒステリシスパターンは、細孔の形状や構造を究明する為の重要な情報源になっているわけです。

1) K.S.W.Sing et al: Pure Appl. Chem., 57, 603 (1985)

2) S.J.Gregg, K.S.W.Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 2nd edition (1982)