

解説

吸着熱および分光学的測定による 粉体表面上の吸着現象の解明

長尾真彦

(受取日：1998年12月18日，受理日：1999年1月9日)

Calorimetric and Spectroscopic Study of Adsorption on Powder Surfaces

Mahiko Nagao

(Received December 18, 1998; Accepted January 9, 1999)

The adsorption phenomena taking place on the powdered solid surfaces have been elucidated by the measurement of heat of adsorption and the spectroscopic observation. As to the interaction between the metal-oxide surface and water molecules, metal oxides exhibit either an energetically homogeneous nature or heterogeneous nature; ZnO, Cr₂O₃, and SnO₂ belong to the former type, and TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and SiO₂ to the latter type. Two-dimensional condensation of water occurs on the hydroxylated surfaces of ZnO, Cr₂O₃, and SrF₂, which is due to the strong and lateral interaction of water molecules adsorbed on the homogeneous solid surface. In this review the peculiar adsorption found in the zeolite-dinitrogen system is also described and the process of investigating its mechanism is introduced by showing the data of adsorption heat and spectroscopic observation such as IR, XAFS (including EXAFS and XANES), and emission spectra. The copper ion species ion-exchanged in mordenite or CuZSM-5-type zeolite act as effective sites for dinitrogen adsorption at room temperature. The monovalent copper ion species (Cu⁺) that produced by the heat treatment at high temperature in vacuo is responsible for the strong adsorption of dinitrogen. Usefulness of combining the adsorption calorimetry and spectroscopic observation is also described in this review.

1. はじめに

固体の表面は、化学結合が切断されて配位が不飽和な状態になっているため、化学的に活性な場所である。特に粉体のように微粒子化された固体では、比表面積の増加だけでなく、稜や隅のような配位の不飽和度の大きな場所も増

えるために、そこに蓄えられるエネルギーは膨大なものとなる。固体が気体や液体と接触すると、その界面で相互作用が起り吸着という現象を生じる。このとき発生する熱が吸着熱である。この吸着熱は固体表面のエネルギー状態を直接反映するものであり、固体の表面物性を理解するうえで極めて重要な物理量である。しかしながら、原子間あ

岡山大学理学部附属界面科学研究施設：〒700-8530 岡山市津島中3-1-1

Research Laboratory for Surface Science, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan

© 1999 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

るいはイオン間の個々の相互作用を熱的に捉えることは不可能であり、その取り扱いにはマクロ的にならざるを得ない。一方、近年、赤外分光法やX線光電子分光法など各種の分光法の急速な発達によりミクロな表面分析も可能になってきた。吸着現象の解明において、吸着熱測定だけでも有用な知見が得られるが、吸着種の状態や吸着サイトの状態、吸着機構など原子・分子のレベルで明らかにするためには分光学的測定も必要であると思われる。

吸着熱は固体表面と吸着種との相互作用エネルギーに基づくものであって、固体表面そのものがもつ表面エネルギーではない。同じ表面であっても、選択的な吸着が起こるような場合は相互作用する吸着種の種類によって異なるので一概にはいえないが、一般的には吸着熱は表面エネルギーを反映した形で現れる。

ここでは、粉体表面における吸着現象を吸着熱の観点から捉え、金属酸化物-水系における粉体表面のエネルギー特性について述べるとともに、ゼオライト-窒素系における特異な吸着現象を吸着熱測定と各種の分光学的測定とを併用して解明した過程について紹介する。

2. 気相からの吸着熱

2.1 吸着熱の測定

粉体表面に対する気相からの吸着熱を求める方法にはいろいろあるが、^{1,2)} 間接的な方法と直接的な方法の二通りに大別される。気相吸着でよく行われているのは、温度を変えて測定した吸着等温線からClausius-Clapeyron式を用いて計算によって間接的に求める方法である（これによって得られる吸着熱は特に等量吸着熱とよばれる）。また、定量性は劣るが、ガスクロマトグラフィーによる吸着データを用いたり、^{3,4)} IRスペクトル^{5,6)} やNMR⁷⁾ のバンド強度から求める方法もある。昇温速度を変えたときのTPD（昇温脱離）の脱離ピークの温度変化からCvetanovic-Amenomiya式を用いて計算する方法も間接的な方法である。⁸⁻¹⁰⁾ この場合得られる熱は脱離の活性化エネルギーであるが、一般に吸着の活性化エネルギーはほとんどゼロとみなせるので、これを吸着熱とすることができる。間接的な方法は簡便ではあるが、吸着熱を算出する過程において条件・仮定が含まれる場合が多い。吸着等温線法では対象が物理吸着に限られ、固体表面の状態が最も強く反映される低被覆率での値に信頼性が欠ける。また、TPD法では対象となるのは化学吸着である。このような間接的な方法に対して、熱量計を用いての直接測定では条件や仮定も少なく、また化学吸着から物理吸着にわたって広範囲に吸着熱を求めることができるので、吸着現象の解明には有力な手法となり得る。ただし、この方法では熱量だけでなく吸着量についても精度よい測定が要求されるので、必ずしも手軽な方法とはい

えない。一般的には、比表面積の大きな粉体試料では比較的精度よく測定できるが、小表面積の粉体については精度が低下する。

吸着熱には気相吸着における吸着熱と液相吸着における吸着熱がある。浸漬熱は不溶性固体（粉体）を純粋液体に浸漬したとき発生する熱で吸着熱に相当するものであるが、吸着量が何らかの方法でわかれば、浸漬熱から気相吸着熱を求めることもできる。¹¹⁻¹³⁾ 溶液からの吸着では溶質だけでなく溶媒の吸着も起こり、現象が複雑である。ここでは気相からの吸着熱に限定して述べる。

2.2 吸着熱量計

吸着熱測定に用いられる熱量計には断熱型、等温型、示差熱流型（双字型）などいろいろなタイプのものがある。^{1,2)} 筆者らが吸着熱測定に用いている熱量計をFig.1に示す。^{14,15)} これは四重壁構造の断熱型熱量計で、吸着熱と吸着量の同時測定が可能である。試料の前処理は、試料セルのみにして真空ラインに接続したまま電気炉中で行う。873Kまでの真空熱処理ができる。前処理後、熱検出用のサーミスター、校正用ヒーター、温度制御のための熱電対、シールドなどを装着して熱量計に組み上げる。熱検出は金めっきした銅製の試料セルの外側に密着させたサーミスターで行い、これを可変抵抗と標準抵抗を組み合わせたホイートストン・ブリッジの一辺に組み込んで、ロックイン・アンプで非平衡信号として取り出す。また、熱量計内は試料セルの温度を基準にして各シールドに巻いてあるヒーターを作用させて温度制御ができるようになっている。吸着気体を少量ずつ加えていき、その都度吸着熱と吸着量とを測定する。この熱量計を用いて $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度で吸着熱を測定することができる。

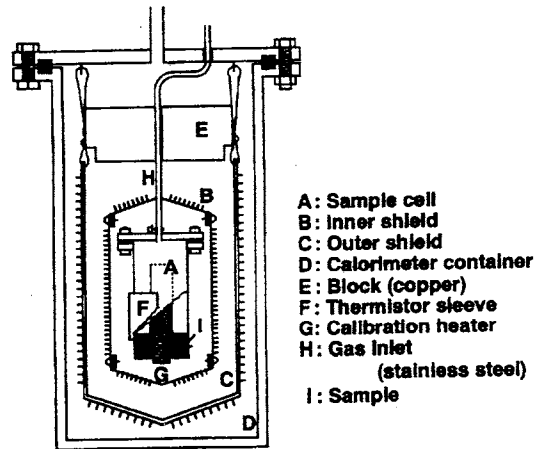


Fig.1 Adsorption calorimeter.

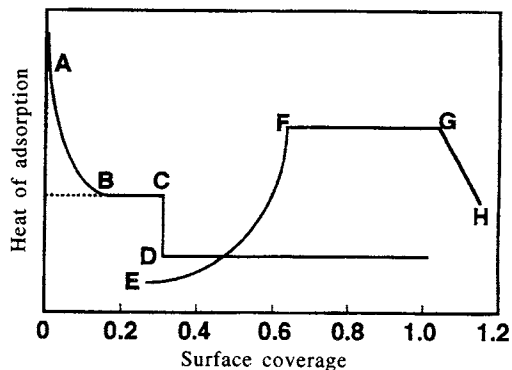


Fig. 2 Heat of adsorption as a function of surface coverage. The meaning of each line is given in the text.

2.3 吸着熱曲線

吸着熱と表面被覆率（吸着量）との関係を表す吸着熱曲線は、Fig. 2に示されるような様々な寄与の合わさったものとして得られる。¹⁶⁾ ABは表面被覆率の増大とともに吸着熱が指数関数的に減少するもので不均一表面への吸着を表している。これに対して、均一表面で吸着が起これば、BCで表されるように吸着熱が表面被覆率によらず一定の値を示す。ある程度吸着が進んだところで吸着分子による反発が強く作用すれば吸着熱はCDに沿って一気に減少する。また、吸着分子間で横の相互作用がはたらくと、吸着熱はEFで表されるように増大する。そして吸着分子が二次元凝縮を起こすとFGのように吸着熱は一定になる。GHは第二層目の吸着を表す。実際、測定によって得られる吸着熱曲線はこれらの成分が複雑に組み合わせられたものであり、また吸着質や固体表面そのものの性質だけでなく、その組み合わせにも依存して様々な形の吸着熱曲線が得られる。

3. 金属酸化物粉体表面への水蒸気吸着

3.1 酸化チタンおよび酸化亜鉛への水蒸気吸着

723 Kで真空熱処理したTiO₂（ルチル型）とZnOについて301 Kで測定した水蒸気の微分吸着熱と吸着等温線をFig. 3に示す。ここで、一次吸着は熱処理した直後の試料に対する吸着を表し、また二次吸着は、一次吸着の後301 Kで排気した試料に対する吸着を表す。金属酸化物-水系のような場合、通常、一次吸着では物理吸着と化学吸着の両者が起こるのに対して、二次吸着では物理吸着のみが起こる。このようにして一次吸着と二次吸着を行うことによって、吸着を化学吸着と物理吸着とに定量的に分けることができる。一次吸着と二次吸着の吸着量の差が化学吸着量に相当する（Fig. 4）。

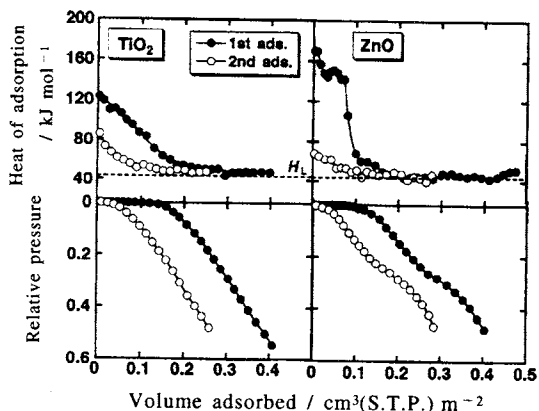


Fig. 3 Heats of adsorption and adsorption isotherms of water vapor on TiO₂ and ZnO.

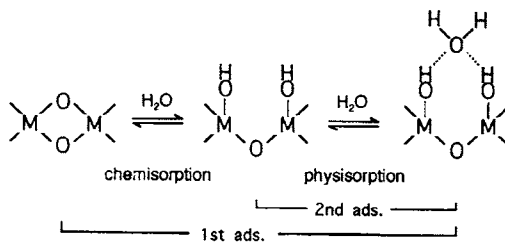


Fig. 4 Water adsorption on metal-oxide surface.

この化学吸着過程は、吸着等温線上ではTiO₂、ZnOいずれについても相対圧ゼロでの単なる吸着量の増加として現れるだけであるが、微分吸着熱には大きな違いがあることがわかる。TiO₂では吸着量の増加とともに吸着熱は単調に減少しており、この表面がエネルギー的に不均一であることを表している。一方、ZnOでは、約150 kJ mol⁻¹という吸着熱の大きなところでほぼ一定の値を示し、表面の均一性のよいことを表している。ここで用いたような金属亜鉛の燃焼によってつくったZnOではウルツァイト型構造の(10 $\bar{1}$ 0)面がよく発達していて、その面上で水の解離化学吸着によってできた表面水酸基は互いに水素結合を形成してエネルギー的にも安定化されていることが報告されているが、^{11,17)}ここに示す吸着熱もそのことを実証している。このような表面水酸基層が完成すると、表面水酸基とその上に来る水分子との相互作用は起こりにくく、したがって吸着熱も一気に低下する。すなわち、ZnOでは水の化学吸着と物理吸着とがエネルギー的にもはっきり区別できるのである。実際、物理吸着のみを表すと考えられる二次吸着の吸着熱は小さい。これに対して、TiO₂では、化学吸着の弱い部分と物理吸着の強い部分とがオーバーラップして、吸

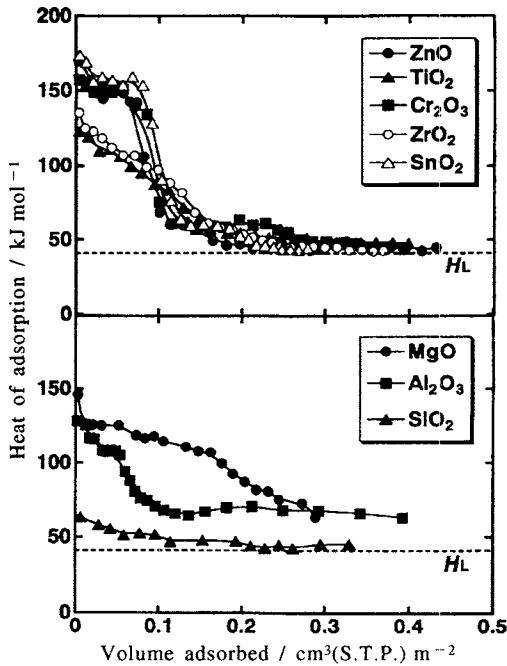


Fig.5 Heats of adsorption of water vapor on metal oxides.

着熱はだだらと低下すると解釈される。このことは二次吸着における初期の吸着熱の大きいことからわかる。

3.2 吸着熱による表面の均一性・不均一性の評価

数種の金属酸化物粉末について、723Kで真空熱処理した後301Kで水蒸気吸着を行い(一次吸着)、吸着熱と吸着等温線の同時測定により得られた微分吸着熱を吸着量に対してプロットしたものをFig.5に示す。金属酸化物の種類によって微分吸着熱曲線の形も異なり、大別して二つのグループに分けられる。TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂に見られるように、吸着量の増加とともに吸着熱が単調に減少するもので、表面がエネルギー的に不均一であることを表している。これに対して、ZnO、Cr₂O₃、SnO₂では、吸着量の少ない領域で吸着熱はほぼ一定値を示し、さらに吸着量が増えると急速に低下して凝縮熱(H₁)に達する。すなわち、これらの表面はエネルギー的に均一であり、また、化学吸着熱と物理吸着熱との差が大きいことを表している。

このような表面では、水の化学吸着によって生成された表面水酸基の間で水素結合が形成されやすく、化学吸着熱には表面水酸基の生成熱に加えて水酸基どうしの水素結合による相互作用エネルギーが余分にプラスされるため結果的に大きな吸着熱を示したものと解釈できる。¹¹⁾ こうしてできた表面水酸基層はエネルギー的にも安定化されているので、その上への水分子の物理吸着が起こりにくいことは

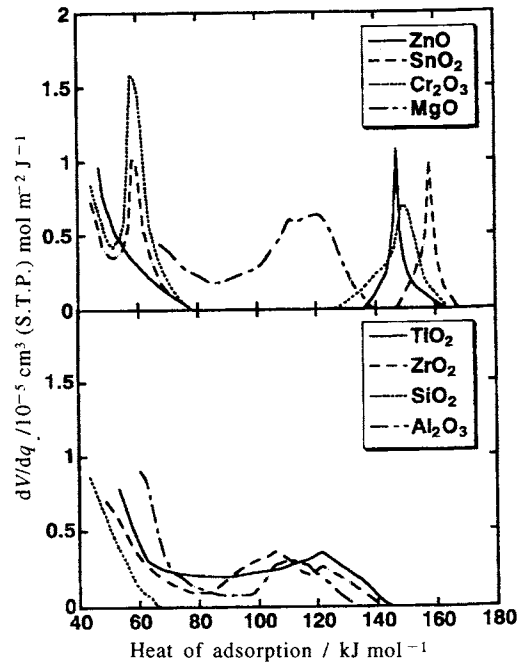


Fig.6 Site energy distribution for the metal oxide-water systems.

容易に理解できる。MgOでは、吸着熱は吸着量の広い範囲にわたって大きな値を示しているが、これはMgOの表面の均一性がよいうえに、水に対する親和性が非常に高いことを示唆している。また、SiO₂について吸着熱が小さいことは、この表面の水に対する親和性の低さを表している。

この微分吸着熱曲線を基にして、吸着量を吸着熱で微分すると、吸着サイトのエネルギー分布が得られる。Fig.5を基にして得られた吸着サイトのエネルギー分布をFig.6に示す。前にも述べたとおり、吸着熱は相互作用する系に強く依存しており、固体表面そのもののエネルギー状態を表しているものではない。したがって、この図に示されているサイトエネルギー分布は水分子に対するものであって、同じ表面でも吸着質が異なればこれとは違ったエネルギー分布が得られる。

3.3 粉体表面における水の吸着異常：水の二次元凝縮

粉体は多結晶体の集まりであることから、一般にその表面は構造的にもエネルギー的にも不均一である。そのような粉体表面に対する吸着等温線では、圧力の増加とともに吸着量は単調に増加する。しかし、ZnO-H₂O系にも見られるように(Fig.3)、ある圧力のところから吸着量の著しい増加を示すものもある。この現象は、よく発達したZnOの(10 $\bar{1}$ 0)面上で水の化学吸着によって生成された表面水酸基が互いに水素結合して"closed hydrogen bonding structure"

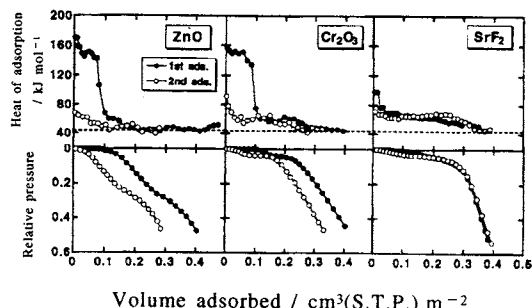


Fig.7 Heats of adsorption and adsorption isotherms of water on ZnO, Cr₂O₃, and SrF₂.

を形成し、物理吸着サイトとして作用しなくなる結果、その上で水分子が二次元凝縮を起こすためであると解釈されている。¹⁷⁾ Cr₂O₃やSnO₂でもZnOと同様な現象が見られている。¹⁸⁾ イオン性結晶のSrF₂粉体に対する水蒸気吸着でも、水分子の二次元凝縮が起こる。^{19,20)} ZnO, Cr₂O₃, SrF₂についての水蒸気の吸着熱と吸着等温線をまとめてFig.7に示す。²⁰⁾ SrF₂の場合、金属酸化物に比べてより低い相対圧のところで吸着等温線の立ち上がりが見られる。これらはいずれも表面の結晶性や均一性のよいことに起因するものである。このような均一な表面では、表面と吸着質分子との相互作用よりもむしろ吸着分子間の横の相互作用が強いはたらいっていると考えられる。これらの吸着熱データより水分子と表面の均一部分との相互作用エネルギーを見積もると、ZnO, Cr₂O₃, SrF₂について、それぞれ46, 55, 58 kJ mol⁻¹、また、吸着水分子間の横の相互作用エネルギーは、それぞれ8.8, 9.8, 8.2 kJ mol⁻¹であった。²⁰⁾

4. 銅イオン交換ゼオライトの吸着特性

4.1 銅イオン交換モルデナイトへの窒素吸着

モルデナイトは天然に存在するゼオライトの中でもSi/Al比の高いものの一つであり、通常交換性陽イオンとしてナトリウムを含んでいる。このナトリウム型モルデナイト(NaM)およびナトリウムイオンを銅イオンでイオン交換したモルデナイト(CuM)について、873 Kで真空熱処理した後298 Kで測定された窒素の吸着等温線をFig.8に示す。²¹⁾ 一次吸着と二次吸着については前述したとおりであるが、この図に示されている系では一次、二次とも物理吸着である。NaMについてはヘンリー型の吸着等温線になり、吸着量も少ない。一方、CuM-150(ここで、イオン交換はCuCl₂溶液で行ったが、1価のナトリウムイオン2個が2価の銅イオン1個でイオン交換されるとしてイオン交換率を求め、それを%で試料名の後に付記してある;イオン交換率150%)では、圧力の低いところで吸着量の著しい増

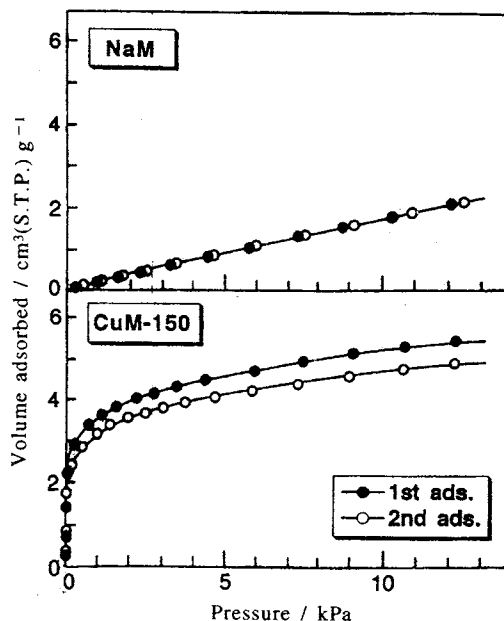


Fig.8 Adsorption isotherms of N₂ on NaM and CuM-150 at 298 K.

加が見られ、ラングミュア型の吸着等温線になる。ナトリウム型から銅型に変化したことによりこのように窒素に対する吸着挙動が著しく変わることから、モルデナイト中のイオン交換された銅イオンと窒素との間で強い相互作用が起こっていることが推測される。一般に窒素のような不活性分子は固体表面には吸着されにくく、その沸点(77 K)付近の極めて低い温度で物理吸着が起こるだけである。それが、銅イオン交換したモルデナイトを真空熱処理したもので、室温付近の温度でも起こるのであるから、この現象は特異的であるといえる。

銅イオン交換モルデナイトと窒素分子との間で強い相互作用が起こっていることはFig.9に示すようにIRスペクトルにおいても確認される。²¹⁾ CuM-150では窒素の吸着により2299 cm⁻¹に非常にシャープな吸収バンドが現れる。このバンドは室温で真空引きすると消失することから物理吸着であると考えられる。NaMではこのような吸収バンドは観測されない。窒素は通常の状態、すなわち気体状態では赤外不活性(ラマン活性で、2331 cm⁻¹に吸収バンドをもつ)であるが、吸着により赤外活性になったということは、銅イオンと窒素分子との間で強い相互作用が起こっていることを表している。

この相互作用エネルギーを実測したものがFig.10に示す微分吸着熱である。²¹⁾ ここには吸着熱と同時に測定した吸着等温線も示してある。この図からもわかるように、銅型

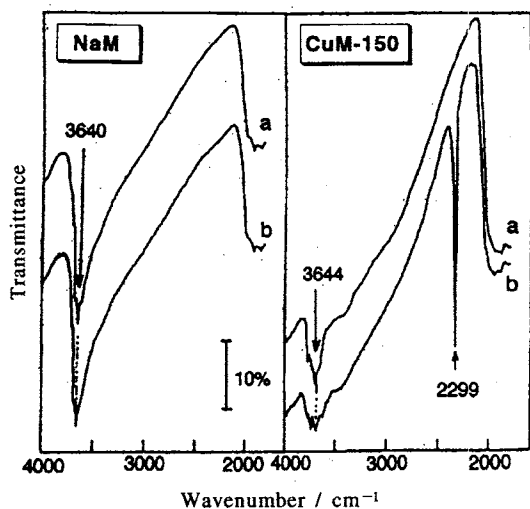


Fig.9 IR spectra of NaM and CuM-150: (a) after heat treatment at 873 K in vacuo; (b) after N₂ adsorption.

とナトリウム型とで窒素に対する相互作用エネルギーにも大きな違いがある。CuM-150では、吸着初期で約60 kJ mol⁻¹の吸着熱を与え、その後は吸着量の増加とともに減少し、単分子層完成付近 [吸着量: 1.97 cm³(S.T.P.) g⁻¹] では約30 kJ mol⁻¹となる。これに対して、NaMでは吸着熱は約30 kJ mol⁻¹のはほぼ一定した値を与えている。これまでに報告されている値 - Ni/SiO₂,²²⁾ ZnO,²³⁾ TiO₂,²⁴⁾ Rh/Al₂O₃²⁵⁾ について窒素の初期吸着熱でそれぞれ50, 19, 11, 9 kJ mol⁻¹と比べても、CuMについての吸着熱が著しく大きいことがわかる。これらの吸着熱から吸着分子の微分エントロピーを求めると、CuMに吸着された窒素について初期吸着領域で約60 J K⁻¹ mol⁻¹となり、固体窒素のエントロピー、57.0 J K⁻¹ mol⁻¹ (at 63.14 K), に近い値である。一方、NaMに吸着された窒素については130 J K⁻¹ mol⁻¹で、液体窒素のエントロピー 79.8 J K⁻¹ mol⁻¹ (at 77.32 K), より大きく、気体の窒素のエントロピー、191.5 J K⁻¹ mol⁻¹ (at 298.15 K), より小さく、吸着窒素は液体と気体の中間の状態にあると考えられる。これらのデータからもCuMと窒素との強い相互作用が窺える。

X線吸収微細構造解析 [XAFS; 広域X線吸収微細構造 (EXAFS) とX線吸収端近傍構造 (XANES) を含む] により、特定のイオンの周りの局所構造や電子状態に関する情報が得られる。イオン交換率の異なるCuM試料についてのEXAFSスペクトルをフーリエ変換したものをFig.11に示す。²¹⁾ ここで、参照試料としてはCuOおよびCu(OH)₂を用いている。これからわかるように、すべてのCuMについ

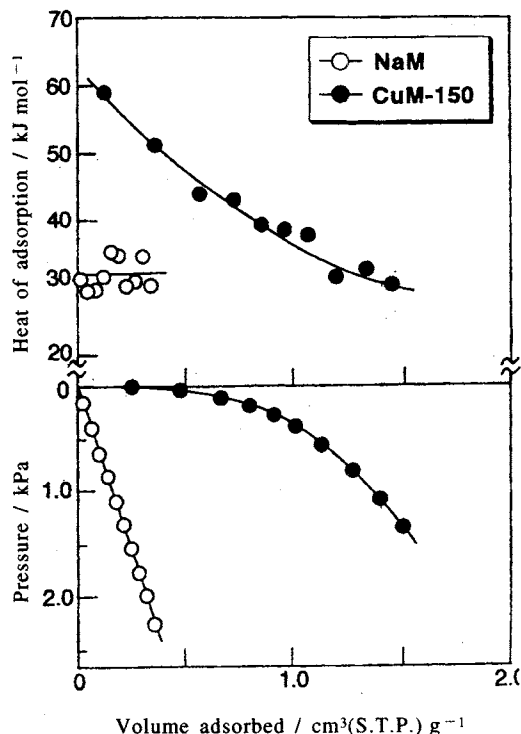


Fig.10 Heats of adsorption and adsorption isotherms of N₂ on NaM and CuM-150 at 301 K.

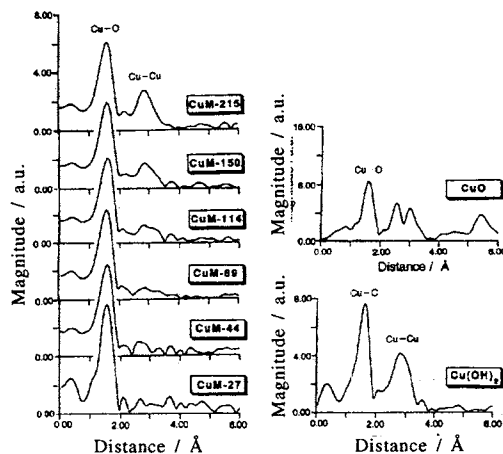


Fig.11 EXAFS data for CuM-X and reference samples. X indicates an extent of ion exchange in %. (1 Å = 1 × 10⁻¹⁰ m)

て1.5 Å (位相シフト補正なし) にバンドが観測される。また、銅イオンの交換率が100%を超えた試料では2.8 Åにもバンドが現れており、交換率が大きくなるとともにその強

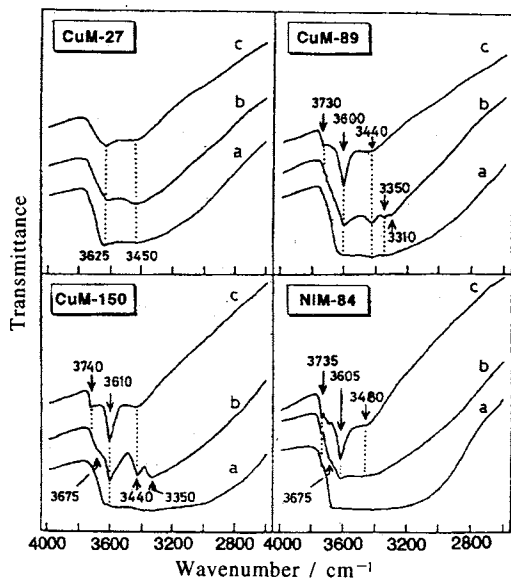


Fig.12 IR spectra of CuM and NiM samples evacuated at various temperatures: (a) 303 K; (b) 423 K; (c) 623 K.

度も増加している。参照試料との比較から、これらのバンドはそれぞれCu-OおよびCu-Cuによる後方散乱に起因するものである。EXAFSパラメーターを用いてモルデナイト中の銅イオンの配位数を求めると、いずれの試料についてもほぼ4であった。さらに、XANESデータの解析により、銅イオンは2価イオン(Cu²⁺)の状態で見出されていることもわかった。

銅イオン交換率の異なるCuMおよび比較試料として2価のニッケルイオンでイオン交換したモルデナイト(NiM)について、303, 423, 623 Kの各温度で真空熱処理したときのIRスペクトルの変化をFig.12に示す。²⁶⁾ 3740-3730 cm⁻¹の吸収バンドはシリカタイプの末端OH基の伸縮振動、3675-3600 cm⁻¹のバンドはブレンステッド酸タイプの酸点のOH伸縮振動による吸収、また、3480-3440 cm⁻¹のバンドは物理吸着水のOH伸縮振動に帰属される。3350 cm⁻¹と3310 cm⁻¹の吸収は銅イオン交換率の高いCuMにのみ観測される。OH基で架橋された錯体のOH伸縮振動による吸収が3400-3300 cm⁻¹に現れることを考慮すると、²⁷⁾ これら二つのバンドは架橋したOH基による吸収であると考えられる。同じCuM試料について低波数領域(930 cm⁻¹付近)に[Cu_n(OH)_m]^{(2n-m)+}種中のCuOHの変角振動²⁷⁾に帰属されるバンドが観測され、このバンドの熱処理による消失は3350 cm⁻¹と3310 cm⁻¹のバンドの消失とよく対応していた。また、これらの試料についての熱重量分析(TG)の

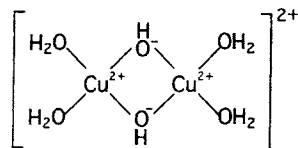


Fig.13 Cu²⁺-dimer species exchanged in mordenite.

結果、段階的な水の脱離が認められた。

以上の実験事実より、化学量論的に予想される量よりも多量(イオン交換率が100%を超える)にイオン交換された銅イオンは、二つのCu²⁺がOH基で橋かけされた[Cu_n(OH)_m]^{(2n-m)+}の形をしていると推測される。さらに、銅イオン周りの配位数が4であるというEXAFSのデータを考慮すると、Fig.13に示すような銅イオンの状態が考えられる。このようなイオン種の形成が銅イオンで交換した場合の高い交換率の原因となっているようである。²⁶⁾

このようにして、銅イオン交換したモルデナイトの室温における窒素の特異的な吸着には交換した銅イオンが関与していることがわかったが、この吸着現象が高温で熱処理した試料についてのみ見られることから、熱処理によって銅イオンの状態が変化していることが推測される。この熱処理効果をみるために、298~873 Kの間の種々の温度で真空熱処理したCuM試料についてEXAFS測定を行った。その結果、参照試料としてのCuOとの比較から、高温(673 K以上)で処理した試料には1価の銅イオン種(Cu⁺)が存在することがわかった。²¹⁾ このことはイオン交換された2価の銅イオンが、その後の試料の真空熱処理によって1価の銅イオンに還元されたことを表している。因みに、873 K処理試料について最近接酸素原子からの後方散乱から求めた配位数は2.5であった。このような熱処理による銅イオンの状態の変化はESRスペクトルの測定からも確認された。また、Cu⁺種の存在は873 K処理試料についてのXANESスペクトルにおいてより明瞭に確認できた。さらに、この試料のCu K-吸収端XANESスペクトルにおいてCu⁺種に特有な1s→4p遷移によるピーク²⁸⁾が2本に分裂して現れ、Cu⁺種が直線状または平面状構造をとっていることが示唆された。

Fig.14に、種々の温度で真空熱処理したCuM-150について、室温で測定した発光スペクトルを示す。²¹⁾ この図からもわかるように、高温で熱処理した試料では発光スペクトルが観測される。この発光はCu⁺種の3d⁹4s¹→3d¹⁰遷移に帰属されるもので、²⁹⁾ 真空熱処理によってCu²⁺がCu⁺に還元されたことがわかる。しかも、発光バンドが2本観測されることは、タイプの異なる少なくとも2種類のCu⁺種が存在していることを示唆している。これらのバンドは窒

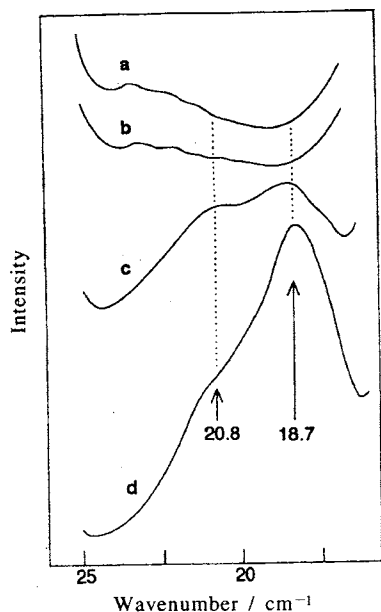


Fig.14 Emission spectra of CuM-150 sample evacuated at various temperatures: (a) 298 K; (b) 473 K; (c) 673 K; (d) 873 K.

素を吸着させると現れなくなり、また窒素を吸着した試料を室温で真空引きすると再び出現することから、窒素と強く相互作用しているサイトはモルデナイト中のCu⁺種であると考えられる。18700 cm⁻¹ (535 nm) 付近に発光を示すCu⁺種がこれにあたる。このCu⁺種はCu²⁺-dimer種から形成されたものと考えられる。モルデナイト中でイオン交換された銅イオンが窒素の吸着サイトとして作用するCu⁺種を形成する過程はFig.15のように表される。

4.2 銅イオン交換ZSM-5型ゼオライトへの窒素および一酸化炭素の吸着

合成ゼオライトの一種であるZSM-5型ゼオライトはSi/Al比の異なる試料を得やすいので、ゼオライトの吸着特性や触媒作用の研究によく用いられている。銅イオン交換したモルデナイトに対する窒素の特異な吸着現象をさらに詳細に解明する目的で、ZSM-5型ゼオライトを用いて同様の研究を行った。ナトリウム型ZSM-5ゼオライト(NaZSM-5)のナトリウムイオンを銅イオンで交換したものをを用いた[CuZSM-5-X; Xはイオン交換率(%)を表す]。873 Kで前処理したCuZSM-5-141およびNaZSM-5についての301 Kにおける窒素の微分吸着熱をFig.16に示す。³⁰⁾ モルデナイトの場合と同様に、銅イオン交換したゼオライトでは窒素との強い相互作用が起こっていることがわかる。この窒素に対する吸着サイトとしては1価の銅イオン種が関与していることは明らかである。

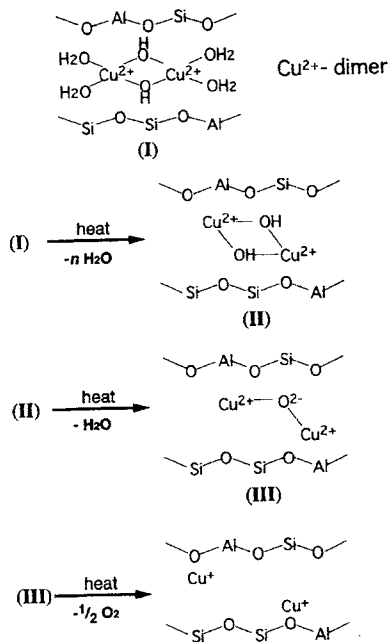


Fig.15 Cu⁺ species formed by heat treatment in vacuo.

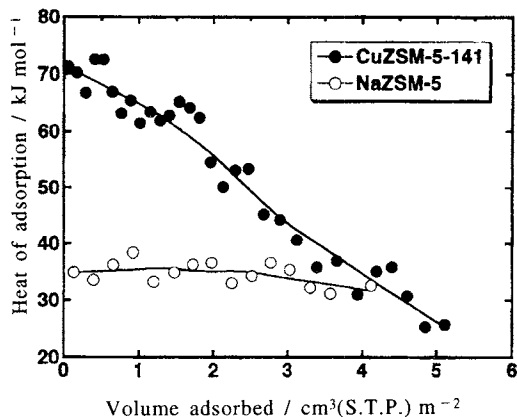


Fig.16 Heats of adsorption of N₂ on CuZSM-5-141 and NaZSM-5 at 301 K.

ここで、一酸化炭素分子(CO)はCu⁺種と強く相互作用することが知られているので、このCOをプローブ分子として用いて窒素と強く相互作用する吸着サイトの状態についてさらに詳しく調べた。Fig.17に723 Kで前処理したCuZSM-5-141およびNaZSM-5についての301 KにおけるCOの微分吸着熱を示す。³¹⁾ NaZSM-5では一次と二次の吸着過程はまったく同じでCOとの相互作用も弱い。一方、CuZSM-5-141では、一次と二次の吸着に大きな差異があ

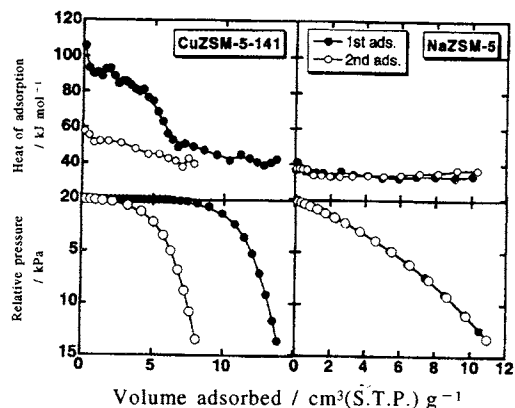


Fig.17 Heats of adsorption and adsorption isotherms of CO on CuZSM-5-141 and NaZSM-5 at 301 K.

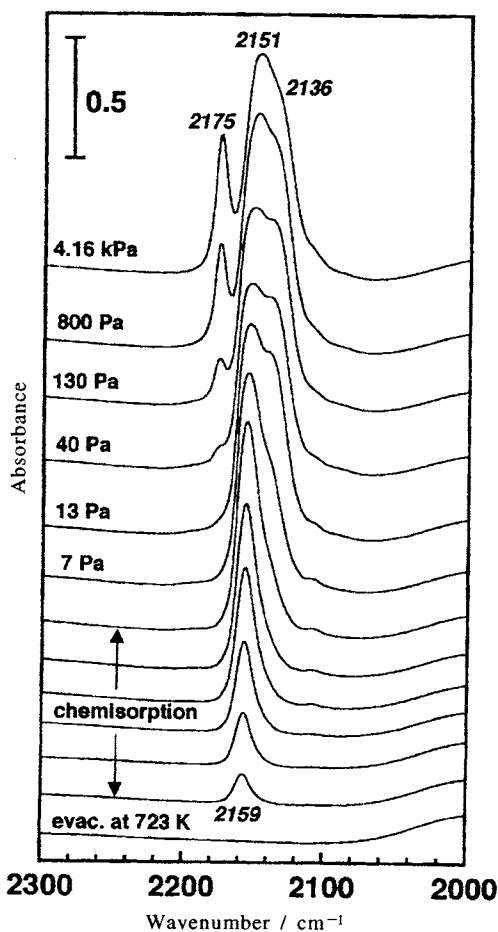


Fig.18 IR spectra during CO adsorption on CuZSM-5-141.

り、COの強い吸着が起こっていることを表している。この一次吸着について、吸着量による微分吸着熱の変化を詳しくみると、90および80 kJ mol⁻¹付近で吸着熱が一定になる領域、70 kJ mol⁻¹付近の吸着熱の減少の著しい領域、さらに二次吸着過程（物理吸着）でも再現される60~40 kJ mol⁻¹の大別して四つの領域に分けられる。これは、この微分吸着熱曲線を微分して得られた吸着サイトのエネルギー分布によって確認することができ、COと強く相互作用する吸着サイト—この場合Cu+種—が少なくとも2種類存在することがわかった。

このCOの吸着過程をIRスペクトルで追跡した結果をFig.18に示す。³¹⁾ なお、気体CO分子についてC-O伸縮振動に帰属されるIRバンドは2143 cm⁻¹に現れる。CuZSM-5-141を723 Kで前処理した後301 KでCOを吸着させると、まず2159 cm⁻¹に吸収バンドが現れる。COの圧力を増すと、このバンドの強度が増すとともに、2136 cm⁻¹に小さなショルダーを伴って2151 cm⁻¹に大きなバンドが現れる。これらのバンドは吸着されたCOによるものであることは明らかである。COの圧力の高いところで現れる2175 cm⁻¹の吸収バンドはdicarbonyl種のC-Oの対称および非対称伸縮振動による吸収がそれぞれ2175 cm⁻¹と2151 cm⁻¹に現れることから、^{32,33)} dicarbonyl種の形で物理吸着したCO分子によるものであると考えられる。このIRスペクトルの変化とCOの吸着熱の変化とを対応させると、約90 kJ mol⁻¹の吸着熱を与えるCO種はIRスペクトルにおいては2159 cm⁻¹に吸収バンドを与え、また80 kJ mol⁻¹の吸着熱を示すCO種は2151 cm⁻¹に、さらに、70 kJ mol⁻¹の吸着熱を示すCO種は2136 cm⁻¹にIRバンドを与えているものに対応する。吸着したCOを脱離する過程で、2136 cm⁻¹および2151 cm⁻¹のバンドはそれぞれ373 K、473 Kでの真空引きで消失し、2159 cm⁻¹のバンドは573 Kでの真空引きで消失することがわかった。一方、これに対して、NaZSM-5に対するCO吸着では、COの圧力がかなり高くなったところで2175 cm⁻¹に吸収バンドが観測されるのみであった。すなわち、この試料に対するCO吸着は弱い物理吸着のみである。

このようなCOの脱離挙動はTPD測定でも確認された。Fig.19は、723 Kで前処理した後室温でCOを吸着させ、その後301 Kで真空引きしたCuZSM-5-141試料について得られたTPDデータである。³¹⁾ カーブ解析の結果、363、442、542 Kにピークをもつ三つの成分からなっていることがわかった。

Fig.20はCOの吸着熱とIRスペクトルの吸収バンドの波数との間の対応関係を示したものである。³¹⁾ 図からもわかるように、CuZSM-5-141試料について、COの吸着熱と吸着されたCO種のC-O伸縮振動によるIRバンドの波数との

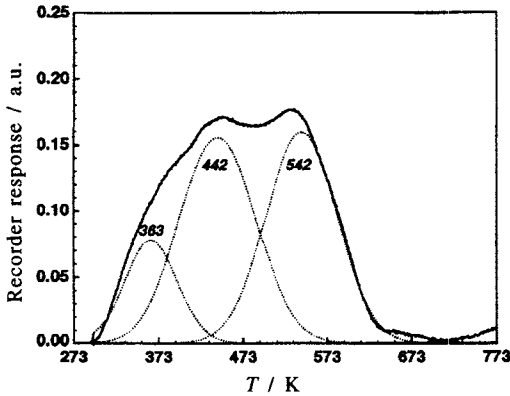


Fig.19 TPD pattern of CuZSM-5-141 sample.

間にはよい直線関係が成り立ち、その勾配は正である。この事実はいへん示唆に富んでいる。

CO分子はそのC原子を金属側、この場合Cu、に向けて吸着していると考えられる。すなわち、 $Cu^+ \leftarrow C=O$ の形で吸着している。ここで、吸着熱は Cu^+ とC間の相互作用エネルギー、すなわち、Cu-C間の結合の強さを表し、一方、IRスペクトルはCOの振動状態、すなわちC-Oの伸縮振動、換言すればC-O間の結合の強さを表すものである。こう考えると、Fig.20の直線関係は次のように解釈できる。Cu-C間の結合は σ 結合であるとすると、COのantibonding軌道にある電子が金属Cuの方へ引っ張られてCu-C間の結合が強くなる。すなわち、吸着熱は大きくなる。それによって、COのantibonding軌道にある電子が少なくなり、結果的にはC-O間の結合はCO分子でいるときよりも強くなる。これはIRスペクトルにおいてC-O伸縮振動による吸収を高エネルギー側、すなわち高波数側に生じることになる。したがって、[吸着熱] vs. [波数]の直線関係は正の勾配をもつ。もし、吸着に際してCuからCへ電子のback-donationが起これば、それはCOのantibonding軌道に入り、その結果、C-O間の結合は弱められることになる。この場合は、IRスペクトルでは低波数側に吸収を生じる。すなわち、勾配は負になるはずである。金属表面へのCOの吸着では、金属からのback-donationが起こることが報告されているが^{34,35)} 銅イオン交換したゼオライトでは事情は違うようである。

しかし、同じ銅イオン交換したゼオライトでも N_2 に対する吸着ではまた違っている。 N_2 を吸着させると、IRスペクトルにおいて、freeな状態にあるもの(ラマンで 2330 cm^{-1})よりも低波数側の、たとえば 2299 cm^{-1} に吸収バンドが現れる(Fig.9)。これは、N-N結合が気体状態よりも吸着状態にあるときの方が弱いことを表している。Cu-N間の結合

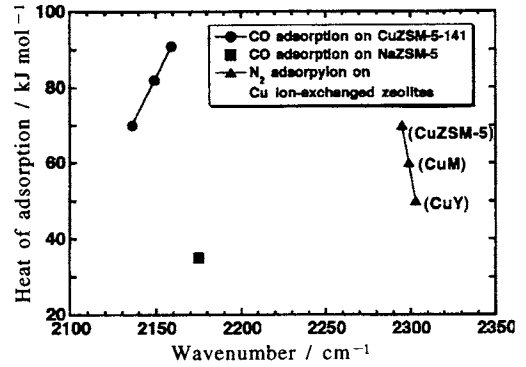


Fig.20 Relationship between the heat of adsorption and the wavenumber of IR band for the adsorption of CO and N_2 on zeolites.

はこの場合も σ 結合であるが、 N_2 分子のbonding軌道にある電子がCuの方に引っ張られるため、N-N間の結合が弱められたと考えることができる。銅イオン交換した3種のゼオライト(モルデナイト型: CuM, ZSM-5型: CuZSM-5, Y型: CuY)について、 N_2 の吸着熱(平均的な値をとって)とIRバンドの波数との関係をプロットすると、試料が異なるにもかかわらず負の勾配をもった1本の直線上にのることがわかった。³⁰⁾ このことは、 N_2 の吸着に対してCu+イオン種が効いていて、その吸着機構もゼオライトのタイプにはよらず同じであることを表している。

現在までに得られている結果から導かれる結論としては、銅イオン交換ゼオライト中にはCO吸着に対して有効な吸着サイトとして作用するCu+種が2種あり、そのうちの1種-CO吸着熱で 80 kJ mol^{-1} を与え、またIRスペクトルにおいて 2151 cm^{-1} に吸収バンドを生じるもの-が N_2 の吸着に対しても有効なサイトとしてはたらいっていることである。これら2種のCu+種がゼオライト構造中のどの位置に存在するののかについては現在研究が進められており、ゼオライト骨格中の二つの酸素原子に配位しているものと三つの酸素原子に配位しているものとがあると推測されている。³⁶⁾

5. おわりに

液相からの吸着熱や浸漬熱も本質的には気相からの吸着熱と変わらないが、粉体表面のエネルギー的特性に関しては、気相からの微分吸着熱の直接測定によって得られる情報が最も有用であると思われる。この吸着熱測定によって、従来エネルギー的に不均一なものとして考えられていた金属酸化物粉体でも均一な表面を有するものがあり、また、そのような均一表面では水の二次元凝縮が起こる場合があ

ることもわかった。このように固体表面と吸着分子との相互作用エネルギーに基づく吸着熱はそれだけでも表面のエネルギー状態に関する重要な知見を与えてくれるが、吸着サイトや吸着種の状態に関するミクロな情報を得るにはその他の手法、例えば分光学的な測定も併用する必要がある。ここでは、銅イオン交換したゼオライトが室温でも窒素分子を強く吸着するという特異な現象を、吸着熱測定にIRやXAFS、発光スペクトルなどの分光学的測定も加えて解明していく過程を紹介した。室温のような通常の温度で窒素を強く吸着することができる物質が存在するということは、窒素の分離や固定化あるいは窒素酸化物の分解などに有効な触媒を開発するうえで大きな期待をもたせるものである。

終わりに、吸着熱測定と分光学的測定（赤外分光法）とを補完して吸着現象を解明した研究例（文献）をいくつか紹介しておく。³⁷⁻⁴²⁾

文 献

- 1) P. C. Gravelle, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **16**, 37 (1977).
- 2) P. C. Gravelle, *J. Thermal Anal.* **14**, 53 (1978).
- 3) S. A. Greene and H. Pust, *J. Phys. Chem.* **62**, 55 (1958).
- 4) J. Strnad and M. Lrivaneek, *J. Catal.* **23**, 253 (1971).
- 5) M. L. Kottke, R. G. Greeler, and H. G. Tempkins, *Surf. Sci.* **32**, 231 (1972).
- 6) M. L. Hair, *J. Colloid Interface Sci.* **59**, 532 (1977).
- 7) C. L. Kibby, V. Yu. Borovkov, and V. B. Kazansky, *J. Catal.* **46**, 275 (1977).
- 8) R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.* **17**, 103 (1967).
- 9) M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, and T. Seiyama, *J. Phys. Chem.* **85**, 4125 (1981).
- 10) J. L. Sales and G. Zgrablich, *Surf. Sci.* **187**, 1 (1987).
- 11) M. Nagao, K. Yunoki, H. Muraishi, and T. Morimoto, *J. Phys. Chem.* **82**, 1032 (1978).
- 12) M. Nagao, M. Kiriki, H. Muraishi, and T. Morimoto, *J. Phys. Chem.* **82**, 2561 (1978).
- 13) T. Morimoto, M. Kiriki, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.* **84**, 2058 (1980).
- 14) 松田 健, 植野成人, 長尾真彦, 熱測定 **19**, 57 (1992).
- 15) T. Matsuda, H. Taguchi, and M. Nagao, *J. Thermal Anal.* **38**, 1835 (1992).
- 16) S. Ross and H. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4291 (1954).
- 17) T. Morimoto and M. Nagao, *J. Phys. Chem.* **78**, 1116 (1974).
- 18) K. Morishige, S. Kittaka, and T. Morimoto, *Surf. Sci.* **109**, 291 (1981).
- 19) Y. Kuroda, T. Matsuda, and M. Nagao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 2041 (1993).
- 20) M. Nagao, R. Kumashiro, T. Matsuda, and Y. Kuroda, *Thermochim. Acta* **253**, 221 (1995).
- 21) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Konno, H. Hamada, H. Maeda, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.* **99**, 10621 (1995).
- 22) R. V. Hardeveld and A. V. Martfoort, *Surf. Sci.* **4**, 396 (1966).
- 23) C. C. Chang and R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.* **77**, 2640 (1973).
- 24) Y. Sakata, N. Kinoshita, K. Domen, and T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 2765 (1987).
- 25) H. P. Wang and J. T. Yates, *J. Phys. Chem.* **88**, 852 (1984).
- 26) Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H. Moriwaki, T. Morimoto, and M. Nagao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 1583 (1992).
- 27) J. R. Ferraro and W. R. Walker, *Inorg. Chem.* **4**, 1382 (1965).
- 28) L. -S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6433 (1987).
- 29) J. Texter, D. H. Strome, R. G. Herman, and K. Kloeer, *J. Phys. Chem.* **81**, 333 (1977).
- 30) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Emura, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.*, in press.
- 31) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6497 (1997).
- 32) G. Spoto, A. Zecchina, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Martra, G. Leofanti, and G. Petrini, *Appl. Catal. B* **3**, 151 (1994).
- 33) M. Iwamoto and Y. Hoshino, *Inorg. Chem.* **35**, 6918 (1996).
- 34) M. Moskovits and J. E. Hulse, *Surf. Sci.* **61**, 302 (1976).
- 35) K. Horn, J. Dinardo, W. Eberhardt, H. -J. Freund, and E. W. Plummer, *Surf. Sci.* **118**, 465 (1982).
- 36) R. Kumashiro, Y. Kuroda, and M. Nagao, *J. Phys. Chem. B* **103**, 89 (1999).
- 37) V. Bolis, C. Morterra, M. Volante, L. Orto, and B. Fubini, *Langmuir* **6**, 695 (1990).

- 38) D. T. Chen, L. Zhang, C. Yi, and J. A. Dumesic, *J. Catal.* **146**, 257 (1994).
 39) C. Morterra, V. Bolis, and G. Magnacca, *Langmuir* **10**, 1812 (1994).
 40) J. Shen, R. D. Cortright, C. Yi, and J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem.* **98**, 8067 (1994).
 41) G. D. Borgard, S. Molvik, P. Balaraman, T. W. Root, and J. A. Dumesic, *Langmuir* **11**, 2065 (1995).
 42) R. S. Drago, S. C. Dias, M. Torrealba, and L. de Lima, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4444 (1997).

要 旨

粉体表面で起こる吸着現象を吸着熱測定と各種の分光学的測定によって解明した。金属酸化物粉体表面に対する水の吸着熱を評価し、酸化物によってエネルギー的に均一な表面をもつものと、不均一な表面をもつものがあること

がわかった；ZnO, Cr₂O₃, SnO₂, MgOは前者に属し、TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂は後者に属する。また、水酸基化されたZnO, Cr₂O₃, およびSrF₂表面では水の二次元凝縮が起こり、これは均一表面上での吸着水分子間の強い横の相互作用によることを吸着熱データより明らかにした。さらに、銅イオン交換したゼオライトが室温で窒素を強く吸着するという特異な現象を、吸着熱測定とIRやXAFS、発光スペクトルなどの分光学的測定とを組み合わせることで解明した過程を紹介した。モルデナイトあるいはZSM-5型ゼオライト中のイオン交換された銅イオンが室温での窒素吸着の有効なサイトとしてはたっていることをつきとめ、さらに、この銅イオンはイオン交換後(2価の状態)の試料の熱処理によって1価に還元された銅イオン種(Cu⁺)であることを明らかにした。これによって、マクロ的な熱測定とミクロ的な分光法との併用の有用性を示した。

【国際会議のお知らせ】

XXVIIIth International Conference on Vacuum Microbalance Techniques

June 2-4, 1999, Kyiv, UKRAINE

Chairmen:

Prof. Dr. Yu. L. Zub
 Department of Chemistry
 University of "Kyiv-Mohyla Academy"
 2, Skovoroda Str., 254070 Kyiv, Ukraine
 e-mail: vicerec@ukma.kiev.ua

Prof. V. A. Tertykh
 Institute for Surface Chemistry of the
 National Academy of Science of Ukraine
 31, Prospect Nauky, 252022 Kyiv, Ukraine

The scientific programme will cover all aspects of mass and force determination in vacuum and controlled atmosphere including design of new balances and apparatus, as well as applications like thermogravimetry and measurement of sorption, susceptibility, surface tension etc. An instrument exhibition will be arranged during the conference.