

初心者のためのカロリメトリー

XIII. 吸着カロリメトリー

堤 和 男*

1. 緒 言

固体が化学反応に関与する場合、多くは不均一系においてであり、このため固体表面のキャラクタリゼーションが重要な課題となる。結晶質固体や金属では規則的バルク組成を有するため、その表面状態もまた比較的規則的である。このためこれらの表面の研究は、理論的には結晶場理論などの固体物理的研究によりかなり明らかにされ、また実験的にも近年の表面分析機器の発展に伴い大きな進歩をとげた。しかしながら固体物質が工業材料として用いられる場合は粉体や非晶質固体の場合が多い。粉体の場合、個々の粒子は小さい粒径を持つため、その比表面積が大きくなり、さらに表面の活性も高くなっている。また非晶質固体は結晶質固体に比べ不安定な結合状態にあり、一般にその表面はより高い活性を有する。このため、これらの固体材料は触媒、触媒担体、吸着剤、さらには複合材料の充填剤として多用されてきた。このような固体材料表面のキャラクタリゼーションは材料の新しい用途の開発や新材料のデザインには不可欠な要素である。しかし粉体や非晶質固体の場合には極めて複雑な表面を有するため、その表面の定量的取り扱いには結晶性固体などに比べ遅れている。今日まで行われてきた粉体表面のキャラクタリゼーションは吸着現象を用いるのが主で、吸着種を IR, UV, NMR, ESR などにより解析している。また ESCA, AES などの開発により 5 ~ 50 Å くらいの極めて浅い表面層の解析も可能になった。しかしながら、固体表面のエネルギーの特性は表面活性を知る上で重要な要素でありながら、直接測定した例は少ない。このエネルギーの特性に応じて、固体は他の物質との相互作用をする場合に必ず熱の出入りを伴う。そして、その大小が相互作用に対応するとすれば、熱測定は最も直接的な相互作用解明の手段の一つである。しかし、固体表面の現象に限っていえば、その歴史の割に未だに解明し難い部分があるのは、装置の精密化が比較的近年になって行われたことゆえばかりでなく、相互作用の種類は多くの場合複数であり、熱測定ではこれらが同

時に検知されてしまうこともその一因であろう。

Kiselev は、相互作用を普遍的な分散力に基づく非特異的相互作用とその他の特異的相互作用に分け、固体およびそれと相互作用する分子に応じて Table 1 のような分類を行った¹⁾。これらの相互作用をエネルギー的に検知するには、固体-吸着質の吸着熱の測定が有効である^{2~7)}。

2. 熱量の定義

2.1 積分吸着熱

いま、二つのセルを有する閉じた系を考え、これが全て等温熱量計内にあるものとする⁸⁾。初期状態では、セル A は真空下で一定重量の吸着剤を有し、セル B には吸着質が圧力 P だけ存在する。A-B 間を開き、吸着が起き Q_{int} が発生すると、圧力は P_f に変化する。初期状態と最終状態での系の物理量は Table 2 のようになる。積分吸着熱 q_{int} は

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

で示される。外部との仕事の交換が無ければ、系の内部エネルギーの変化は

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

に従う。この内部エネルギーの変化は

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

となる。(2), (3) より

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

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

なお、内部エネルギー変化の代りに、エンタルピーの変化

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

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

2.2 微分吸着熱

微分吸着熱 q_d は次式で定義される。

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

したがって

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

実験的には、 Q_{int} が N_a の関数として十分な圧力範囲に亘り測定され、 N_a の各変化量が十分小さければ q_d は計算される。試料重量 M_s で単位重量当りの吸着モル数 α ,

* 豊橋技術科学大学物質工学系：豊橋市天伯町雲雀ヶ丘
1-1 〒440

Table 1 Classification of molecules and adsorbents according to their capacity for non-specific and specific molecular interactions.

groups of adsorbate molecules	types of adsorbents		
	I. Carrying neither ions, nor active groups (graphitized carbon blacks, BN, surfaces carrying only saturated groups)	II. Carrying concentrated positive charges (acid hydroxyls, exchange cations of small radius)	III. Carrying concentrated negative charges (ether, nitrile, carbonyl groups, exchange anions of small radius)
(a) With spherical symmetrical shells or π -bonds (noble gases, saturated hydrocarbons)	non-specific interactions depending mainly on dispersion forces		
(b) With electron density locally concentrated on the peripheries of bonds and links: π -bonds (N_2 , unsaturated and aromatic hydrocarbons), and lone electron pairs (ethers, ketones, tertiary amines, nitriles, pyridine).	non-specific interactions	non-specific + specific interactions	
(c) With positive charges locally concentrated on the peripheries of links (e.g., certain organometallic compounds)	non-specific interactions	non-specific + specific interactions	
(d) With functional groups with both electron density and a positive charge concentrated on the peripheries of their individual links (molecules with OH or NH groups)	non-specific interactions	non-specific + specific interactions	

Table 2 Physical constants of the system.

	Initial	Final
Temperature	T	T
Total Number of Gas Molecules	N	$N - N_a$
Total Number of Adsorbed Molecules	0	N_a
Pressure of A	0	P_f
Pressure of B	P	P_f
Molar Internal Energy of Gas phase	e_g	e_g
Average Molar Internal Energy of Adsorbed Phase	/	e_a
Total Internal Energy of the System	E_i	E_f

単位重量当りの単分子層吸着モル数 α_m (被覆率 $\theta = \alpha / \alpha_m$) とすると

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

または

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

が成立つ。

2.3 浸漬熱

浸漬熱の内容は、固体を液体中に浸漬した際の固体表面の消失と同時に固-液界面の生成に伴うエネルギー変化である。すなわち、初期状態(1)は固体と液体が分離して存在し、最終状態(2)は固体が液体に浸漬している状態である。いま、浸漬過程を二つの経路について考え

てみる。まず経路1として、清浄固体を直接液体に浸漬する時、系に発生する熱を Q_{I_0} とすると、系が受ける仕事は全容積の変化が無視できるなら零となるので、内部エネルギーの変化が Q_{I_0} に相当する。

$$Q_{I_0} = E_2 - E_1 \quad (11)$$

第2の経路は、次の段階で成立する。まず、 N_a モルの液体が蒸発、その時の内部エネルギー変化 $N_a(e_g - e_l)$ 、次いで N_a モルの気体が吸着剤に吸着、その時の内部エネルギー変化 $N_a(e_a - e_g)$ 、さらに N_a モルの気体が被覆された固体が浸漬、その時の内部エネルギー変化 Q_1 とする。全内部エネルギーの変化は

$$E_2 - E_1 = N_a(e_g - e_l) + N_a(e_a - e_g) + Q_1 \quad (11), (12) \text{より}$$

$$N_a(e_a - e_g) = Q_{I_0} - Q_1 - N_a(e_g - e_l) \quad (13)$$

$$Q_{int} = Q_{I_0} - Q_1 - N_a(e_g - e_l) \quad (14)$$

$$e_g - e_l = \Delta e_{vap} \quad (15)$$

ゆえに、(14)、(15)より

$$q_{int} = 1/N_a (Q_{I_0} - Q_1) - \Delta e_{vap} \quad (16)$$

また、

$$\Delta e_{vap} = \Delta h_{vap} - RT \quad (17)$$

ゆえに、

$$q_{\text{int}} = 1/N_a(Q_{I_0} - Q_I) - \Delta h_{\text{vap}} + RT \quad (18)$$

(7), (14), (15), (17)より

$$q_d = \partial(Q_{I_0} - Q_I)/\partial N_a - \Delta h_{\text{vap}} + RT \quad (19)$$

となり、 Q_{I_0} および Q_I の測定により、積分吸着熱および微分吸着熱が計算できる。

以上が固体表面に関する直接熱測定の主要なものだが、実際の系はこのような理想的な系とは限らないので、測定される熱量には、他の物理量が含まれることに注意しなければならない。例えば、吸着熱測定では、吸着質が系に持ち込む内部エネルギー、浸漬熱測定では、アンプルの破壊による機械的エネルギー、液の蒸発による熱量などがあるので、使用する熱量計に応じて適切な補正項を必要とする。なお、測定例で吸着熱($|q|$)という表現を用いた場合、特にことわりのない場合は微分吸着熱を示す。

2.4 等量吸着熱

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

$$q_f = (v_a - v_g) T (\partial P / \partial T)_f \quad (20)$$

ここで、 f は $(\partial P / \partial T)$ を計算する時に一定に保つ因子である。 $v_a \ll v_g$ で、また、理想気体なら

$$v_g = RT/P \quad (21)$$

であるから

$$q_f = -RT^2 (\partial \ln P / \partial T)_f \quad (22)$$

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

$$q_{st} = -RT^2 (\partial \ln P / \partial T) N_a(\Gamma, \theta) \quad (23)$$

で、等量吸着熱は示される。熱力学的には q_{st} と q_d とは

$$q_{st} = q_d - RT \quad (24)$$

となる。ここで、Clausius-Clapeyronの式は可逆平衡においてのみ成立することに留意しなければならない。したがって、活性なサイトの存在、あるいはヒステリシスを起すような細孔がある系での吸着に対しては誤った情報を与える⁹⁾。

3. 測定方法

吸着熱は前述のように直接熱量計により測定する方法と他のデータから計算して間接的に求める方法とがある。間接的方法是計算途中にいくつかの仮定が入ってくるので、直接測定法より信頼性が落ちる。しかし、間接的方法是簡便であること、また直接測定法はほとんど静的方法であるのに対し間接測定法は動的に求める場合もあり、

より広い応用範囲をもつこともあり得る。以下に、間接測定法を簡単に紹介した後、直接測定法についてその装置なども含めて述べる。

3.1 間接測定法

3.1.1 吸着等温線による方法

等量吸着熱は吸着に伴うエンタルピー変化により定義され、(23)式で示される。いま、等量吸着熱(q_{st})がある温度範囲内で吸着温度に依存せず一定であると仮定すれば、温度差の小さい二つ以上の温度(T_1 , T_2 , ...)での吸着等温線を求め、これから等吸着量における平衡圧(P_1 , P_2 , ...)を得れば(23)式を用いて q_{st} を求めることができる。この方法を用いた測定例は数多くある¹⁰⁾。

3.1.2 ガスクロマトグラフィーによる方法

カラムに吸着剤を充填し、ヘリウムのような非吸着性キャリアーガスを一定速度で流しておき、これに吸着性ガスを導入する。このとき、吸着剤と吸着性ガスの間にHenry則が成り立つような低濃度領域でクロマトグラムを得ると、その保持容量(死容積、気体の圧縮率の補正を行う) V_g と q_{st} は(25)式のような関係にある。

$$\ln V_g = -q_{st}/RT + c \quad (25)$$

ここで、 c は定数である。種々の温度で保持容量を求めれば q_{st} が得られる。この方法による測定も数多く報告されている¹¹⁾。

3.1.3 吸脱着の動力学的測定

吸着、脱離の速度は次式により表すことができる。

$$v_a = k_a f(m) \cdot P^n \cdot \exp(-H_a/RT) \quad (26)$$

$$v_d = k_d g(m) \cdot \exp(-H_d/RT) \quad (27)$$

ここで、 H_a , H_d は吸着および脱離の活性化エンタルピー、 k_a , k_d は吸着および脱離の速度定数、 $f(m)$, $g(m)$ は吸着分子数(m)に依存する関数、 n は定数である。動力学的測定から、 H_a , H_d が求められれば(28)式に

$$q_{st} = H_a - H_d \quad (28)$$

より等量吸着熱が求められる。動力学的データは主として気相の圧力変化から得る場合が多い。中でも、フラッシュ脱離法は一定速度の昇温に伴う吸着気体の脱離を測定する方法である。吸着の活性化エンタルピーが無視できる場合は、脱離の活性化エンタルピーのみ求めれば良い。この方法についてはEhrlichの解説に詳しい¹²⁾。電界放射顕微鏡(FEM)は古くから表面観察や吸着の研究に用いられているが、吸着分子が特徴的な像を与えると、この像に着目しその出現時間の温度依存性を調べArrheniusプロットをとれば脱離の活性化エンタルピーが求められる。FEMによる吸着熱測定はBecker¹³⁾が初めて行い、その後もいくつかの測定例が報告された¹⁴⁾。

3.1.4 浸漬熱法

本方法は熱量測定としては直接測定法に属するが、得

られる浸漬熱を基にして計算により吸着熱を得るので、ここでは間接法の一種とする。

前章で示すように、清浄固体および浸漬液体の吸着膜を有す固体の液体への浸漬熱の測定から、吸着熱を計算する。この方法を初めて系統的に行ったのは Zettlemoyer¹⁵⁾で、彼らはアスベストへの水の吸着熱を浸漬熱測定から求めた。さらに、クラッキング触媒のブチルアミンへの浸漬熱測定を行い酸強度との対比を行った¹⁶⁾。またPierceら¹⁷⁾もグラファイトのベンゼンへの浸漬熱について同様の取り扱いをした。Morimotoら^{18,19)}はこの考え方をさらに発展させ二酸化炭素を前吸着させた酸化亜鉛の水への浸漬熱測定から二酸化炭素の吸着熱を求めている。

3.2 直接測定法

吸着熱の直接測定は、熱量計による熱量測定と吸着量の測定により行われる。

3.2.1 熱量計

熱量計は基本的には恒温槽、熱量計本体、検出器、既知熱量供給装置から成り、吸着熱測定の場合にはさらに吸着量の測定系が付属する。本体としては大別して、断熱型熱量計、恒温壁熱量計、伝導型熱量計がある。しかし、吸着熱を対象とした熱量計では以下のような基本的に要求される条件がある。

1. 熱の発生または吸収の過程は必ずしも短時間で完了しないので、長時間に亘り精度良く検出できなければならない。
2. 試料セルを真空系に連結して排気および加熱処理をすることができ、減圧状態のままで熱量計に設置できること。
3. 熱量計に設置した試料セルにそのままの状態で吸着気体を導入あるいは排気できること、その際の熱の出入はできるだけ少なくし、かつ、適当に補正しなければならない。
4. 吸着量の測定が可能であること。
5. 熱的に反応速度を追跡しようとする場合、時定数が小さいこと。
6. 連続的な気体の導入が可能であることが望ましい。これは動的測定などの結果との比較の時に重要である。
7. 測定温度の変化が容易であること。

断熱型熱量計では、熱のリークをできるだけ小さくする必要上、3の条件をみとすことが困難であり、6も不可能である。また、系の熱容量を知ることがこの型の熱量計では不可欠だが、吸着により変ることがある。たとえば、液体窒素温度での物理吸着の場合、細孔物質に毛管凝縮があるとその熱容量は吸着前に較べて約40%も高いといわれている²⁰⁾。さらに、精度良い測定を行うため

に十分な温度変化を起すには、吸着剤、吸着質ともに大量に必要なことがあり、吸着質の拡散、移動の問題が生じる。

恒温壁熱量計は従来最も多く使われており、短時間の反応には有効だが、長時間に亘る熱の出入は追跡できない。反応が2分から30分になると、誤差が5~10倍になるといわれている²¹⁾。もっとも、熱補償を与える方式をとればこの難点を解決できないこともない。

伝導型熱量計は、内容器と熱容量の大きい恒温体が熱伝導体により連結されている。熱量は熱伝導体の両端、つまり容器と恒温体との温度差の時間変化より計算される。この型のものとしては、Tian-Calvet型が古くからあり、それによる触媒表面の研究が近年数多く行われている^{4,6,7)}。筆者らが(株)東京理工と共同で開発したものの²²⁾は双子型であり、吸着量測定のために真空系を直結している。双子型なので外温による影響や吸着気体の導入による断熱膨張の現象を相殺できるので高精度の測定が可能である。比較的短時間の反応ならmJの測定は十分に可能である。しかし、これに相当する吸着量を圧力変化で測定しようとするなら0.1 Pa以下で精度良く検出しなければならないので、キャパシタンスマネーターを用いて、器壁などへの吸着の補正を要する²³⁾。

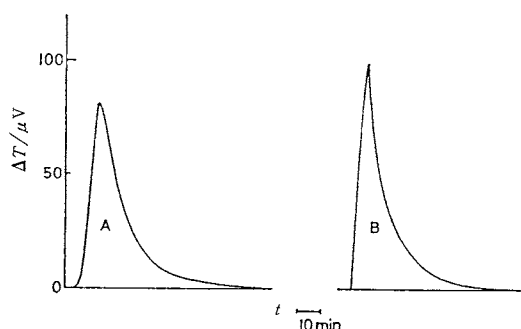
伝導型熱量計を用いて、気体を連続的に流通させながら熱量を測定することが行われており、比較的平衡に達するのが早い吸着系では記録される曲線がそのまま微分吸着熱曲線に対応する²⁴⁾、触媒表面での反応により生成する熱量のサーモグラムから反応機構の解析への糸口が得られる^{25,26)}。

いずれの熱量計の場合でも、装置の精度の判定が必要だが、固一液系の場合には基準物質の溶解熱を測定すれば可能である。しかし、固一気では適当な基準物質がない。そこで筆者らは²²⁾、試料に粉体を選択してその中に一定の抵抗値を有するヒーターを埋め込み、あるジュール熱を与え、それと装置の基準ヒーターによる発熱量とを比較して精度を判定した(Fig.1)。

伝導型熱量計では、Tianの式を基にして熱量を算出する。

$$dQ/dt = c \cdot d(\Delta T)/dt + \sigma \cdot \Delta T \quad (29)$$

dQ/dt はセル内での単位時間の熱の出入り、 c はセルおよび検出器の熱容量、 ΔT はセルと恒温体の温度差、 σ は見掛けの熱伝導係数である。したがって、セル内で発生または吸収した熱量は検出器を通して恒温体に伝導することが要求される。そのためにはあるジュール熱を連続供給し飽和平衡時の ΔT と供給パワーが直線関係になることを確認しなければいけない。なお、時定数は(29)式の $dQ/dt=0$ とおき、積分すれば


 Fig. 1 Representation of $\Delta T-t$ curve.

A: curve recorded at the measurement

B: calibration curve by a standard electric heater

$$\Delta T_t = \Delta T_s \exp[-(\sigma/c)t] \quad (30)$$

となるから、 $\Delta T_t / \Delta T_s = 1/e$ になる時間より求められる。 ΔT_s は平衡時の温度差、 ΔT_t は平衡後熱の供給を中止してから時間 t における温度差である。熱量は (29) 式の積分より

$$Q = c[\Delta T]_0^{+\infty} + \sigma \int_0^{+\infty} \Delta T dt \quad (31)$$

となる。第1項に関して、 ΔT は測定前(すなわち時間0)、後(+ ∞)ともに0であるから、第2項のみがきいてくる。第2項は Fig.1 のサーモグラムの面積に比例するものであるから、基準熱量のサーモグラムと試料に関するサーモグラムの面積の比から熱量が求まる。

吸着熱の測定手順は次のようになる。セルに適当量の試料をとり必要な加熱排気処理を行う。コック操作により真空のままに熱量計にセットし、熱平衡になったら吸着質を導入し吸着熱を測定すると共に吸着量も測定する。一般に、吸着熱は吸着量の小さい所で変化が大きいため、初期は1回の吸着量をできるだけ少量として次第に増していく。吸着熱を吸着質1モル当りに換算し、試料単位重量当りの吸着量(V)に対してヒストグラムを描くと

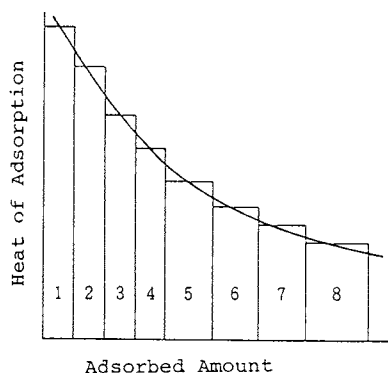


Fig. 2 Adsorbed amount vs heat of adsorption histogram.

Fig.2 のようになる。各柱状グラフの上部中点を結んだ実線は微分吸着熱(q_d)に近似できる。こうして得られた曲線を微分吸着熱曲線と呼ぶ。

4. 測定例

吸着熱の直接測定により、固体と気体の相互作用を解析した例として、主として筆者らの仕事を以下に述べる。

4.1 非特異的相互作用

固体表面と気体あるいは液体の間では、分散、反撓及び誘起効果による相互作用が普遍的に存在し、それには固体表面及び気体または液体の幾何学的配置、イオン化電位、分極率などが重要である。固体表面にイオン、官能基など活性基の存在しない場合、あるいはこれら活性基を有する固体でも不活性気体や飽和炭化水素などの相互作用がこの場合に相当する。

A型ゼオライトはその表面にイオンを有するが、吸着質として例えばメタンを用いて吸着熱を測定すると吸着量に対して余り変化しない²⁷⁾。このように吸着熱-被覆率の関係が比較的単調になるのがこの相互作用の特徴である。特に初期吸着熱は吸着質間の横の相互作用を考えなくて良いので、水素、アルゴン、メタンについて初期吸着熱を吸着質の分極率(α)に対してプロットすると Fig.3 のように各ゼオライトについて直線が得られる。すなわち、固体-吸着質相互作用が分散、反撓及び誘起効果だけで主として規定されることを示している。これは吸着質の性質に依存した例だが、黒鉛、テフロンなどの各種溶媒への浸漬熱が溶媒の双極子能率に依存しない

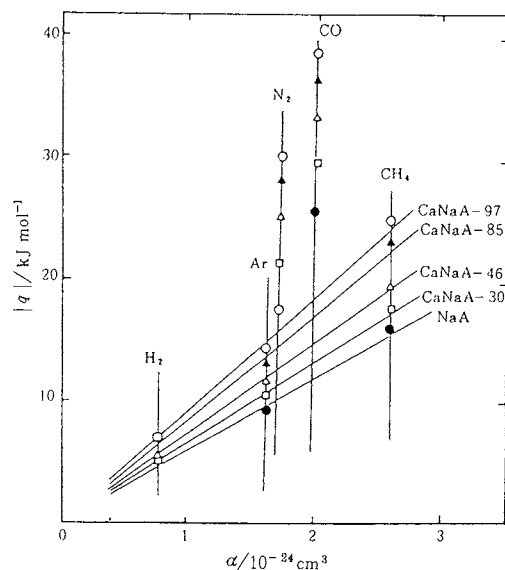


Fig. 3 Characteristic curves of the initial heats of adsorption vs polarizability.

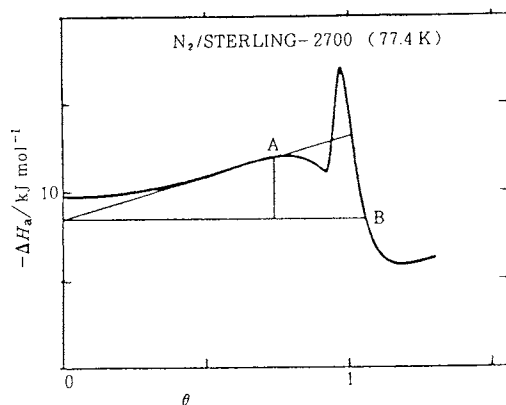


Fig. 4 Enthalpy of adsorption of N_2 /Sterling system vs coverage (θ).

のは固体表面に由来する場合である^{28, 29)}。

前述のように低被覆の所では吸着質間の相互作用を考えなくても良いが、高被覆になると固体-吸着質間に非特異的な相互作用のみが存在する場合でも吸着質間の相互作用により熱曲線に異常性が現れる。グラフォイル(黒鉛の一種)上の窒素が78 Kで単分子層完結と同時に二次元の結晶化を起こすことが中性子回折により観察されているが^{30, 31)}, RouquerolらはBeebeら³²⁾の先駆的な熱測定を更に精密化して、カーボンブラックを種々の温度で黒鉛化した試料について、窒素、アルゴンの二次元凝縮を熱測定により明らかにした³³⁾。吸着エンタルピー(ΔH_a)を被覆率(θ)に対してプロットすると、Fig. 4のように2700℃で黒鉛化した試料では、単分子層付近で急激に大きくなる。しかし、2000℃以下で処理し黒鉛化度の低いものでは、被覆率に対しピークがない。すなわち、窒素の二次元凝縮は黒鉛の径とエッジによる影響を受ける。一方、アルゴンは1500℃処理の場合にも吸着エンタルピーにピークがみられ、アルゴンの二次元凝縮が黒鉛からの本質的影響を受けないことを示している。

4.2 特異的相互作用

4.2.1 静電的相互作用

Fig. 5でみられるように、ゼオライトへの窒素の吸着熱は被覆率依存性があり特にナトリウムからカルシウムへの交換率の高いもの程著しい²⁷⁾。吸着熱-分極率の関係をみるとFig. 3のように窒素及び一酸化炭素が直線性から外れており、StoneらがY型ゼオライトへの吸着熱が $CO > N_2 > Ar$ の順になり、前2分子に於て非特異的な相互作用の存在を示したことも一致する³⁴⁾。これは、窒素の場合は四極子相互作用、一酸化炭素の場合には更に双極子相互作用が加わっているためである。四極子と固体表面の電場勾配との相互作用は

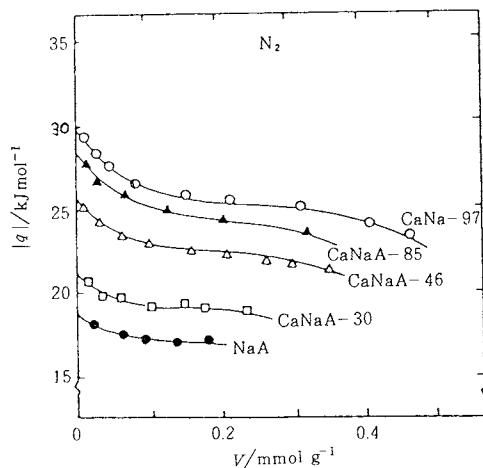


Fig. 5 Changes of heats of adsorption with the amount adsorbed.

$$q_F - Q = -1/2 \cdot Q_m (\partial F / \partial r) \quad (32)$$

で示される。 F は表面電場の強さ、 $\partial F / \partial r$ は四極子の対称軸に沿った電場勾配を示し、 Q_m は四極子能率を示す。

$q_F - Q$ としてFig. 3の分極率との相関性での直線からのずれの値を採るとA型ゼオライトの電場勾配は、カルシウム交換により増加する。Na-A及びCaNa-85についての勾配、 $0.53, 1.04 \text{ V \AA}^{-2}$ をCohen de Laraらがイオン結晶モデルで計算した $F-r$ の相関性³⁵⁾と比較すると、窒素分子はゼオライトキャビティーの中心から $3.3 \sim 3.5 \text{ \AA}$ の所に存在することになり、これはゼオライト結晶の配置からみて妥当な値である。

ところで、一酸化炭素の場合には前述のように四極子相互作用のほかに双極子相互作用が存在する。これは一酸化炭素の双極子と表面電場との相互作用に由来するものであり、分子の双極子能率 μ を用いて(33)式

$$q_D - F = -\mu F \quad (33)$$

で示される。しかし、その寄与は吸着熱全体に対しては余り小さくなく、これは酸化二窒素についても同様で³⁶⁾, N_2 , CO , N_2O はゼオライト内ではほぼ同じ挙動で吸着するものと思われる。

4.2.2 酸-塩基相互作用

表面のキャラクタリゼーションとして熱測定が最も有力な手段の一つになっているものとして酸-塩基相互作用の解析がある³⁾。従来、固体酸あるいは塩基の酸性度、塩基性度の解析は、適当な指示薬を用いた液相での滴定、赤外線吸収法、昇温脱離法などが汎用とされているが^{37, 38)}、滴定法では滴定試薬の径、色の变化の確認法、吸着平衡までの時間、測定強度の範囲などに由来する短

所が指摘され、IR法は測定の際の煩雑さ、対象の限界があり、昇温法は酸強度に対するイメージが不明瞭で定量性に欠ける点がある。一方、塩基の吸着熱測定による方法は、強度がエネルギーの形で表されるし、酸点の数については吸着量で表現されるので定量性が高く測定上の問題点も少ない。

固体酸点の解析には主としてアンモニアが塩基として用いられ、Hsieh, Stoneらの測定以来、ゼオライト、アルミナ、シリカアルミナ、シリカなどについて吸着熱と酸性度の関係が明らかにされている^{22,39~41}。

吸着熱から酸点の数及び酸強度を求める場合にはFig. 6のように吸着熱-吸着量の関係とそれより求めた吸着熱分布の関係を用いると便利である。Fig. 7は種々のシリカアルミナへのアンモニアの吸着熱を示したものであり、 110 kJ mol^{-1} にプラトー領域があって多数の酸点の存在を示し、事実分布曲線はそこで極大を示す⁴²。アンモニアを前吸着させるとほぼ 70 kJ mol^{-1} 以上の吸着熱を有するサイトが 298 K での排気でも脱離せず、吸着熱曲線は強酸点の存在しないシリカと類似したものになり、強酸点の塩基による被毒効果が明らかである。

酸点にはブレンシュエッド酸(B酸)とルイス酸(L酸)があることが知られ、一般には吸着ピリジンのIRスペクトルより同定する。シリカアルミナをナトリウムプロパノレートによりナトリウム交換してその酸強度分布をアンモニア吸着熱により調べると付着ナトリウムの増加と共に特に 110 kJ mol^{-1} 付近の極大分布が減少してくる。そしてB酸活性であるキュメン分解反応への触媒活性も低下し吸着ピリジンのIRスペクトルもB酸点の減少を示している⁴³。一方、シリカアルミナをトリフェニルクロメタンで処理するとL酸が被毒され、その酸強度分布は 115 kJ mol^{-1} 以上のサイトが完全に消失する。これらの選択被毒による結果から、シリカアルミナのB酸点、L酸点が各々、 110 kJ mol^{-1} 付近及び 115 kJ mol^{-1}

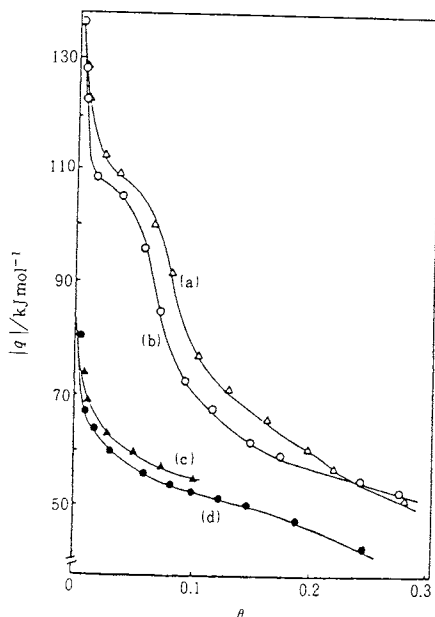


Fig. 7 Heats of adsorption of ammonia on silica-alumina and silica at 298 K . (a): SA-28, (b): SA-13, (c): NH_3 -preadsorbed SA-13, (d): silica.

以上に主として分布することが明らかであり、この強度差が吸着ピリジンの昇温脱離に対する安定性にも反映される⁴⁴。なお、トリフェニルクロメタンの吸着熱より求めたL酸量は、 4.7×10^{12} 個/ cm^2 であり⁴⁵、Hallらが分光法で求めたもの⁴⁶とよく一致する。

近年、飽和炭化水素を室温でさえ分解する触媒として固体超強酸が知られているが、これは酸強度が100%硫酸より強いとされている。シリカアルミナを加熱後、五弗化アンチモンで処理してその吸着熱を測定するとFig. 8のようにアンチモン量の増加と共に 130 kJ mol^{-1} 以上の酸点が直線的に増加していく。分布はアンチモン量に関係なく約 137 kJ mol^{-1} に極大を有し比較的均一であり、アンチモン置換がいわゆる超強酸生成の要因になっていることが判る⁴⁷。

以上のように、熱測定では酸強度がエネルギーの単位で表現されるが、汎用されているハメット関数 H_0 と比較するために、ハメット指示薬を吸着させた試料にアンモニアを吸着させ指示薬の色の変化を見ながら同時に吸着熱を測定し、指示薬とアンモニアの競争吸着による置換反応などによる効果を補正して、Table 3を得た⁴⁸。この関係を更に q の高い値に外挿して前述のアンチモン処理したシリカアルミナで得られた値 137 kJ mol^{-1} に適用すると H_0 値としては-14に匹敵しTanabeらが同じ試料について指示薬法により定性的に求めた酸強度と

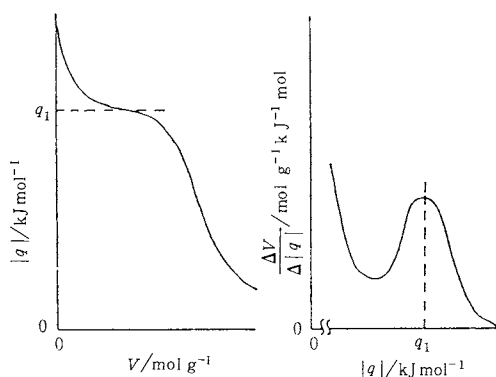


Fig. 6 A differential heat curve and a corresponding adsorption energy distribution curve.

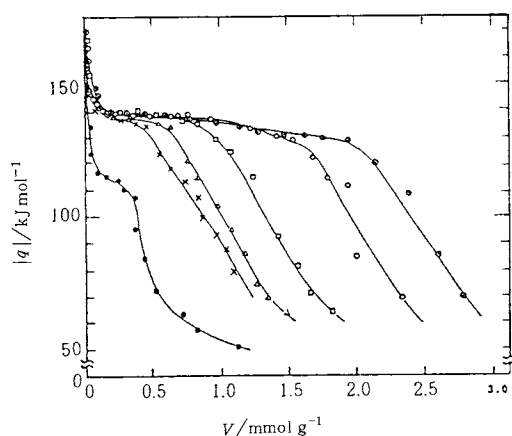


Fig. 8 Heats of adsorption of ammonia on solid super acids evacuated at 298 K and SA-13 evacuated at 773 K.

●: original SA-13, ×: Sb content, 0.69 mmol g⁻¹, △: 0.94, □: 1.31, ○: 1.72, ⊙: 2.22

Table 3 Relationship between heat of adsorption of ammonia (q) and Hammett function.

$ q /\text{kJ mol}^{-1}$	76.1	65.6	61.8	55.1
H_0	≤ -5.6	≤ -3.0	$\leq +1.5$	$\leq +3.3$

一致する⁴⁹⁾。

4.2.3 水素結合

固体特に酸化物系のものはその表面にしばしば水酸基が存在する。そのため酸素、窒素、硫黄などを含む吸着質は水酸基と水素結合を形成する。

Rossら⁵⁰⁾は、シリカゲルへのプロピレンオキシドの吸着熱を測定し、初期の高い吸着熱をシラノールからプロピレンオキシドへのプロトン移動に帰し、その後の熱は水素結合で説明している。フラン、テトラヒドロフランのシリカ、アルミナへの吸着も水酸基で説明され⁵¹⁾、Sを含む化合物は表面水酸基とS原子との水素結合による熱が寄与し、Sの誘起効果の相異により吸着熱は



の順になることが、シリカ⁵²⁾、アルミナ⁵³⁾について観察される。Kiselevらは、シリカゲルを473 K前処理したもの(水酸化シリカゲル)および1373 K前処理したもの(脱水酸基シリカゲル)について、種々の物質の吸着熱を測定し、被覆率0.5での両試料の熱の差を水素結合生成熱とすると、水素結合によるシリカゲルの水酸基の赤外吸収スペクトルにおけるシフトおよび吸収帯の面積と良い対応があることを明らかにした⁵⁴⁾。脱水酸基したサイトも、水の吸着により水酸基の再形成に対応する高い熱量が生じることがアルミナでみられる^{55~57)}。

4.3 吸着温度の効果

吸着温度の相異が吸着熱に現れるのは、熱力学的には吸着系を形成する物質の比熱の温度変化に寄因するが⁵⁸⁾、その変化量は小さい。しかし、立体構造などが関与すると吸着温度による著しい変化がある。Fig.9は脱カチオンモルデナイト(HM-20)へのアンモニアの473 Kと313 Kでの吸着熱を示したものである⁵⁹⁾。473 Kでは明確なステップ状の曲線となっており、前半は酸点、後半は非酸点への吸着に対応する。一方、313 Kの測定では高エネルギー点と低エネルギー点の平均化した値となり、酸点への特異吸着がみられない。これを確認するために、吸着系の in-situ 赤外測定を行ったところ、Fig.10のよ

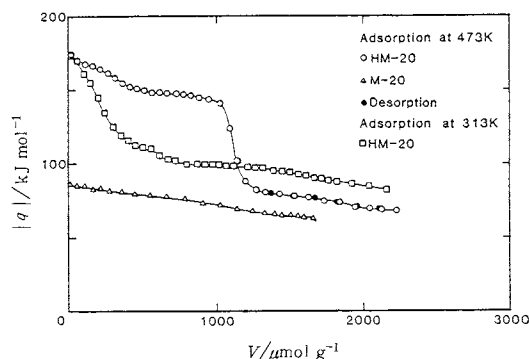


Fig. 9 Heats of adsorption of ammonia on mordenites at 473 and 313 K.

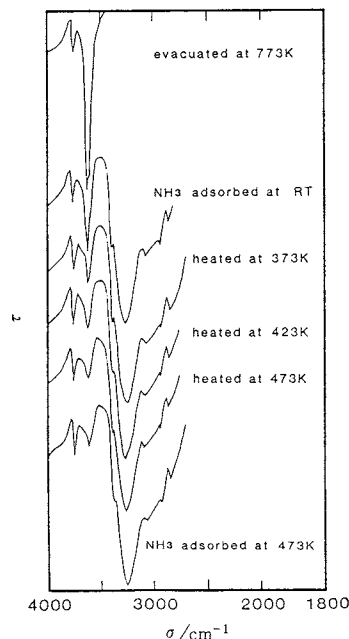


Fig. 10 In-situ infrared spectra of decationated mordenite(HM-20)-ammonia system. τ , transmission; σ , wave number.

うに室温で吸着した塩基は 3620 cm^{-1} の酸点を特異的に被毒せず、その系を加熱していくと塩基が酸点に移動していくことが示される。473 Kまで加熱すると、吸着を473 Kで行った系と同じスペクトルとなる。モルデナイトのような一次元孔路を有するものでは、拡散の影響で温度により吸着点が異なることがわかる。孔路が三次元で細孔径の大きいホージャサイトでは、より大きい塩基であるピリジンでこの現象が現れる⁶⁸⁾。このようにある種の固体では、その物性と比較するには高温での測定が不可欠の場合もある。

4.4 表面不均一性の評価

一般に固体の表面は欠陥構造、官能基の存在などによりエネルギー的に不均一になっていることが多い⁶⁰⁾。固体表面に気体が吸着する時、分子は必ずしも高エネルギー的すなわち強吸着点から選択的に吸着するとは限らない。したがって吸着実験から得られる吸着熱曲線はエネルギー分布曲線(サイトのエネルギーを大きい方から順に総サイト数に対してプロットした曲線)に必ずしも一致しないことがある。そこで実験的に得られる吸着熱曲線から真のエネルギー分布を求めることが重要になる。筆者らは、Langmuirの単分子吸着のモデルを不均一系に適用し、コンピューターによる繰り返し計算によって吸着熱曲線からエネルギー分布曲線を導出する方法を確立した^{61~63)}。固体表面の吸着サイトを I 個のエネルギーレベルに分割し、エネルギー ϵ_i および ϵ_{i+1} のレベルの被覆率をそれぞれ θ_i , θ_{i+1} と定義する。各レベルで気相と吸着相が平衡であり、Langmuirの式が成立するならば、(34)式が導かれる。

$$\theta_{i+1} = 1 / [\exp(-\epsilon_i + \epsilon_{i+1}/RT) \cdot (1/\theta_i - 1) + 1] \quad (34)$$

エネルギー分布曲線と吸着温度を与えれば、(34)式を基本とし吸着熱曲線は一義的に求まるが、その逆の計算は(34)式に基づく繰り返し計算によって最も確からしいエネルギー分布曲線を求めることになる。たとえばFig.11は吸着熱曲線からほぼ真に近いエネルギー分布曲線が計算上求まることを示す一例である。

Na-Yゼオライトに373 Kでアンモニアを吸着するとFig.12のような吸着熱曲線が得られる。これよりエネルギー分布曲線を求めるとFig.13のように、59, 46 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ にプラトーを有す分布となる⁶²⁾。Na-YのNaイオンは、単位胞のうち29.5個はラージキャビティ内で最も吸着分子

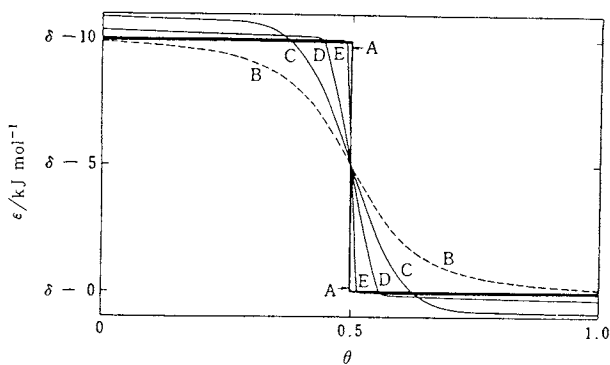


Fig. 11 Evaluation of the energy level function from heats of adsorption. A: originally assumed energy level function, B: heats of adsorption derived from A at 298 K, C,D,E: derived energy level function by iterative calculation from B (calculation times, C: 1, D: 11, E: 410)

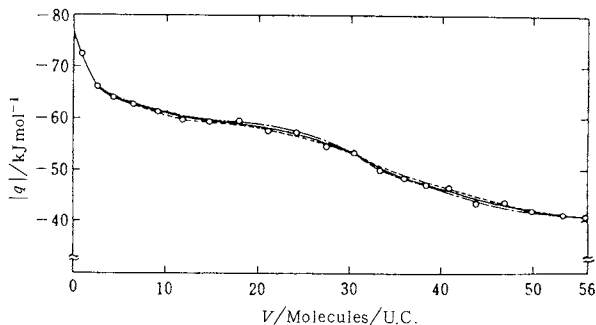


Fig. 12 Heats of adsorption of ammonia on Na-Y at 373 K.

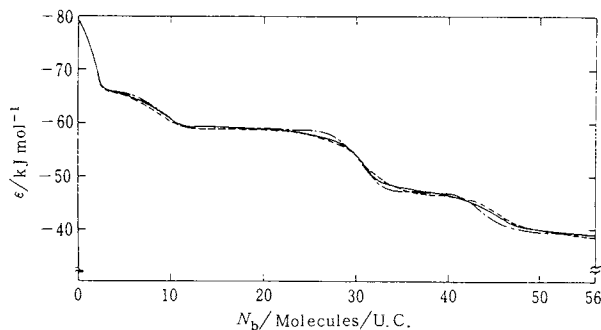


Fig. 13 Energy level function of Na-Y derived from heats of adsorption shown in figure 12. N_b , number of sites.

と反応し易いサイトにあり、19.1個は次いで反応性の高いサイトにある。Fig.13の分布はこれらがそのプラトー域に対応することを示している。

5. む す び

吸着熱による固体表面のキャラクタリゼーションについて解説した。熱力学の確立以来、熱含量を熱量測定により直接求めることは多数の先達の英知と努力の賜物であるが、固体表面を対象とした場合検知すべき熱量が極く微量のことが多いため、定量的な議論になり得たのはここ20～30年のことであろう。

物質間の相互作用は物質収支とエネルギー収支が二大課題であり、これは表面を対象とした場合も同様である。小文により、この分野に興味を抱く読者が少しでも増えれば幸甚である。

文 献

- 1) A. V. Kiselev, *Disc. Faraday Soc.* **40**, 205 (1965)
- 2) 堤 和男, 表面 **20**, 697 (1982)
- 3) 堤 和男, 高橋 浩, 熱測定 **4**, 152 (1977)
- 4) P. C. Gravelle, *Adv. Cat.* **22**, 191 (1972)
- 5) S. Cerny, V. Ponec, *Cat. Rev.* **2**, 249 (1969)
- 6) P. C. Gravelle, *Cat. Rev.* **16**, 37 (1977)
- 7) P. C. Gravelle, *J. Thermal Anal.* **14**, 53 (1978)
- 8) この仮定は重要であり、もし系が開放系あるいは断熱系などの場合、熱についての導出式は異なってくる。
- 9) F. Rouquerol, S. Partyka, J. Rouquerol, "Thermochimie", ed. CNRS (1972), p. 547
- 10) 例えば, J. E. Benson, K. Ushiba, M. Boudart, *J. Cat.* **9**, 91 (1967); P. A. Elkington, G. Curthoys, *J. Phys. Chem.* **73**, 2321 (1969); Y. Delaval, E. Cohen de Lara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **77**, 879 (1981); O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, T. A. Rachmanova, *Zeolites* **4**, 389 (1984); J. Jänchen, H. Stach, *ibid.* **5**, 57 (1985)
- 11) 例えば, R. L. Gale, R. A. Beebe, *J. Phys. Chem.* **68**, 555 (1964); J. Gawdzik, M. Jaroniec, *J. Chromatograph.* **131**, 1 (1977); W. Engewald, *ibid.* **152**, 453 (1978); G. M. Dorris, D. G. Grey, *J. Phys. Chem.* **85**, 3628 (1981); Z. Kessaissia, E. Papirer, J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.* **79**, 257 (1981)
- 12) G. Ehrlich, *Adv. Cat.* **14**, 255 (1963)
- 13) J. A. Becker, *ibid.* **7**, 135 (1955)
- 14) 例えば, R. Gomer, *Disc. Faraday Soc.* **28**, 23 (1959)
- 15) A. C. Zettlemoyer, G. J. Young, J. J. Chessick, F. H. Healey, *J. Phys. Chem.* **57**, 649 (1953)
- 16) A. C. Zettlemoyer, J. J. Chessick, *ibid.* **64**, 1131 (1960)
- 17) C. Pierce, J. Mooi, R. E. Harris, *ibid.* **62**, 655 (1958)
- 18) T. Morimoto, H. Muraishi, *ibid.* **80**, 1876 (1976)
- 19) M. Nagao, M. Kiriki, H. Muraishi, T. Morimoto, *ibid.* **82**, 2561 (1978)
- 20) G. L. Kington, P. S. Smith, *J. Sci. Instr.* **41**, 145 (1964)
- 21) J. Rouquerol, "Thermochimie", ed. CNRS (1972), p. 539
- 22) K. Tsutsumi, H. Q. Koh, S. Hagiwara, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **48**, 3576 (1975)
- 23) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *ibid.* **51**, 633 (1978)
- 24) Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, *J. Colloid Interface Sci.* **70**, 239 (1979)
- 25) M. Gruia, M. Jarjoui, P. C. Gravelle, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **73**, 634 (1976)
- 26) Y. Miwa, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Zeolites* **1**, 98 (1981)
- 27) T. Masuda, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *J. Colloid Interface Sci.* **77**, 238 (1980)
- 28) A. C. Zettlemoyer, J. J. Chessick, *Adv. Cat.* **11**, 263 (1959)
- 29) J. J. Chessick, A. C. Zettlemoyer, F. H. Healey, G. J. Young, *Can. J. Chem.* **33**, 251 (1965)
- 30) J. K. Kjems, L. Passell, H. Taub, J. G. Dash, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 724 (1974)
- 31) J. K. Kjems, L. Passell, H. Taub, J. G. Dash, A. D. Novaco, *Phys. Rev.* **B13**, 1446 (1976)
- 32) R. A. Beebe, D. M. Young, *J. Phys. Chem.* **58**, 93 (1958)
- 33) Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, *J. Colloid Interface Sci.* **70**, 239 (1979)
- 34) T. A. Egerton, F. S. Stone, *ibid.* **38**, 195 (1972)
- 35) E. Cohen de Lara, T. N. Tan, *J. Phys. Chem.* **80**, 1917 (1976)
- 36) E. Cohen de Lara, J. Vincent-Geisse, *ibid.* **80**, 1922 (1976)
- 37) H. A. Benesi, B. H. C. Winquist, *Adv. Cat.* **27**, 97 (1978)
- 38) R. J. Cvetanović, Y. Amenomiya, *ibid.* **17**, 103 (1967)
- 39) P. Y. Hsieh, *J. Cat.* **2**, 211 (1963)
- 40) W. Basler, D. Clausnitzer, H. Lechert, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **79**, 527 (1975)
- 41) A. Auroux, P. Wierzbowski, P. C. Gravelle, *Thermochim. Acta* **32**, 165 (1979)
- 42) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **51**, 1965 (1978)
- 43) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, H. Taniguchi, *ibid.* **53**, 362 (1980)
- 44) J. Take, T. Ueda, Y. Yoneda, *ibid.* **51**, 1581 (1978)

- (1978)
- 45) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *ibid.* **52**, 2195 (1979)
 - 46) H. P. Leftin, W. K. Hall, *Actes Congr. Int. Cat. 2^e, Paris II*, No. 65 (1960)
 - 47) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **53**, 2463 (1980)
 - 48) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *ibid.* **51**, 1970 (1978)
 - 49) K. Tanabe, H. Hattori, *Chem. Letters* 625 (1976)
 - 50) E. Robinson, R. A. Ross, *J. Chem. Soc. (A)* 2521 (1969)
 - 51) E. Robinson, R. A. Ross, *ibid.* 84 (1970)
 - 52) R. W. Glass, R. A. Ross, *J. Phys. Chem.* **77**, 2571 (1973)
 - 53) R. W. Glass, R. A. Ross, *ibid.* **77**, 2576 (1973)
 - 54) G. Curthoys, V. Y. Davydov, A. V. Kiselev, *J. Colloid Interface Sci.* **48**, 58 (1974)
 - 55) G. D. Gatta, B. Fubini, L. Stradella, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **73**, 1040 (1977)
 - 56) B. A. Hendriksen, D. R. Pearce, R. Rudban, *J. Cat.* **24**, 82 (1972)
 - 57) G. D. Gatta, B. Fubini, G. Venturello, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **70**, 64 (1973)
 - 58) K. Tsutsumi, Y. Mitani, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **56**, 1912 (1983)
 - 59) K. Tsutsumi, K. Nishimiya, 7th Int. Conf. Zeolites, Tokyo (1986)
 - 60) 堤 和男, “物体—理論と応用第2版”, p.94 (丸善)(1979)
 - 61) K. Tsutsumi, Y. Mitani, H. Takahashi, *Colloid Polymer Sci.* **263**, 832 (1985)
 - 62) K. Tsutsumi, Y. Mitani, H. Takahashi, *ibid.* **263**, 838 (1985)
 - 63) Y. Mitani, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *ibid.* **264**, 445 (1986)

★プラスチックの熱的特性試験規格

国際標準化機構(ISO)や米国材料試験協会(ASTM)の試験法の規格には、TGやDTA、DSCを用いて、分解温度、質量増減、残分、融解・転移温度、融解・転移熱、ガラス転移温度などを測定する方法が規定されている。わが国でもこれらの試験法をJIS化する動きがあり、このための検討が(財)高分子素材センターで進められている。JIS原案作成に先立ち、20を超える公的機関や民間会社で多くの共通試料と標準物質を用いて、上記の試験法の共同試験が行われた。

この共同試験に先立って、これらの試験の実態が調査されたが〔熱測定 **13**, 50(1986)参照〕、熱容量測定もかなり実際に行われており、成形加工などの点でも必要とされることから、わが国独自のものとして熱容量測定の試験規格も検討され、共同試験が行われた。

プラスチック、ICTA-NBSの標準物質、純金属の共同試験結果は、詳しく解析され、その結果にもとづいて、JIS化のための試験法原案が作成された。この報告書は近く完成するが、高分子の熱分析に関係している人はもちろん、その他の分野の熱分析研究者にとっても有用なものと思われる。

この報告書は、今年末までに発行されるが、入手方法については詳細の分り次第次号に掲載しますので、ご留意下さい。

★第10回 IUPAC 化学熱力学国際会議

場 所 チェコスロバキア プラハ

日 時 1988年8月29日～9月2日

トピックス

- Thermodynamics of Pure Substances
- Thermodynamics of Mixtures of Non-electrolytes
- Thermodynamics of Phase Equilibria
- Statistical Thermodynamics of Fluids and Solutions
- Thermodynamics and Thermochemistry of Interphase and Surface Phenomena
- Thermodynamics of Polymer Systems
- Thermodynamics of Biological Systems
- Thermodynamics of Aqueous Systems
- Calorimetry and Other Experimental Techniques
- Data Treatment

1st Circular ご希望の方は住所、氏名を明記の上、下記住所あて請求されたい。

IUPAC Conference
P.O. Box 119
CS-160 00 Praha 6
Czechoslovakia

(阪大理 菅 宏)