

用語解説(23)

『基礎理論(7)』

—吸着の理論—

辻 井 薫

花王(株)和歌山研究所

〒640 和歌山市湊 1334

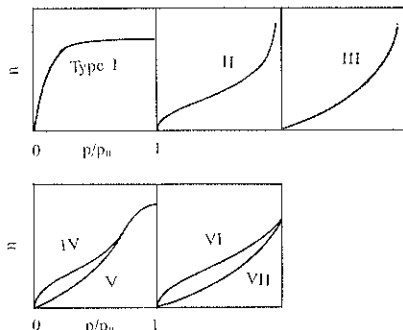
吸着等温線 (Adsorption Isotherms)

固体や液体の表面(界面)に、それと接する溶液や気相中からある物質が吸着する際、その物質の吸着量と濃度(気体や蒸気の場合は圧力)の関係を温度一定の条件の下で求めたものが吸着等温線である。学問的にも実用的にも、吸着に関する問題においてはこの関係が最も重要であり、吸着の理論はすべてこの関係を求めることに帰着するといっても過言ではない。この関係を、どのようなモデルと論理によって理論的に予測するかについて記す前に、実験的に知られている吸着等温線のいくつかの典型的な型について述べておこう。図に7つの型を示したが、初めの5つは Brunauer によって提唱されたもので、後の2つは Adamson によって付け加えられたものである。次に各々の型の特徴について述べよう。

I型: 圧力の増加とともに、初めは急激に吸着量が増すが、次第に増加の程度が鈍くなり、遂には飽和してしまう型である。基質表面と吸着質分子との間に相互作用(引力)が働き、かつ1層のみの吸着が可能な時にこの型が現われる。

II型: 吸着量の増加が次第に鈍くなるころまではI型と同じであるが、更に圧力を増すと再び吸着量は上昇し、その気体の飽和蒸気圧において遂に無限大に達する型で、固体表面上への気体の物理吸着において最もよく現われる。この型はI型の吸着層の上に更に多層の吸着が可能な場合に起こる。

III型: I型とは逆に、圧力の低い時には吸着量の増加



が小さく、飽和蒸気圧に近づくに従って急激に大きくなる型で、気体分子と基質表面との相互作用が、吸着した気体分子同志の相互作用より小さい場合に起こる。

IV型及びV型: 多孔質の基質の場合に現われる型で、孔の中への気体分子の凝縮が起こっている。

VI型及びVII型: 多層吸着して基質上で凝縮した液相が基質を完全に濡らさない場合(接触角が0でない場合)に現われる吸着等温線で、II型及びIII型の変形である。

1) A. W. Adamson: "Physical Chemistry of Surfaces" 4th ed. (Academic Press, New York 1982) p. 534-535.

Langmuir の吸着等温式 (The Langmuir Adsorption Isotherm)

吸着等温式の中で、Gibbs の式(後述)とともに最もよく利用される理論式である。この理論では次の2つが仮定される。

i) 基質(一般には固体)表面には吸着座席(サイト)があり、その座席には1個の吸着質(一般には気体)分子だけが吸着できる。

ii) 吸着質分子と基質表面との間に相互作用(引力)は存在するが、吸着質分子間には相互作用はない。

この2つの仮定によって、吸着は必然的に1層だけしか起こらないことになる。Langmuir の取り扱いでは、吸着平衡を速度論から導き出す。今吸着座席の数を S とし、そのうち既に吸着質分子によって占められている座席の数を S_1 とする。基質表面への吸着速度 v_a は、まだ吸着されていない空の座席の数 $(S - S_1)$ と気体の圧力 P とに比例するであろう。従って $v_a = k_a(S - S_1)P$ 。一方、吸着している分子の表面からの脱着速度 v_d は既に吸着している座席の数に比例する。つまり $v_d = k_d S_1$ 。平衡状態においては $v_a = v_d$ のはずであるから、 $k_a(S - S_1)P = k_d S_1$ 。被覆率 $\theta = S_1/S$ であるから、 $\theta = bP/(1 + bP)$...① が得られる。ここで $b = k_a/k_d$ である。①式は Langmuir の吸着等温式と呼ばれ、この式に従って θ を P に対してプロットすると、前項で述べた等温線の中のI型の曲線を極めてよく再現する。①式をもう少し変形してみよう。被覆率 θ を吸着量(吸着質分子のモル数/1gの吸着媒)で表わすと n/n_m (n : 吸着量, n_m : 飽和吸着量)となるから、①式は $n = n_m bP/(1 + bP)$ となる。この式を変形して $P/n = 1/n_m b + P/n_m$ を得る。 P と n は測定できる量であるから、 P/n を P に対してプロットするとその勾配と切片から n_m と b を求めることができる。 n_m からは吸着媒(固体)の比表面積を、また b からは吸着質分子と表面との相互作用の強さを見積ることができる。

1) 青沼孝正: "応用界面化学" 桜井, 玉井編(朝倉書店, 東京, 1967) p. 179.

BET の吸着等温式 (The BET Adsorption Isotherm)

Langmuir の吸着等温式では、前述のように1層のみの吸着を取り扱っているが、それを多層吸着にまで拡張したのが BET の理論である。BET とは本理論の提唱者である Brunauer, Emmett, Teller の3人の研究者の

頭文字を連ねたものである。この理論も吸着と脱着の速度論をもとに組み立てられており、Langmuir の取り扱いを多層吸着の各層について適用したものである。吸着質分子が i 層吸着している座席の数を S_i とすると、まず S_0 に対して $a_1 P S_0 = b_1 S_1 \exp(-Q_1/RT) \cdots \textcircled{1}$ が成り立つ。なぜなら空の座席へ 1 層目が吸着して S_0 が消える速度と 1 層吸着している座席から脱着して S_0 が出来る速度がつり合って S_0 の平衡が成り立つからである。従って、これを各層に適用して $a_i P S_{i-1} = b_i S_i \exp(-Q_i/RT) \cdots \textcircled{2}$ が成立する。ここで Q_i は i 層目を作る時の吸着熱で、 $Q_1 \approx Q_2 = Q_3 = \cdots = Q_i$ (Q_i : 液体相への凝縮熱) と仮定する。Langmuir 吸着の場合は相互作用 (吸着熱) の寄与を示す指数項は脱着速度定数 k_d の中に内包されてしまっていたが、今回は 1 層目と 2 層目以降の値は異なるため顕わな形で書き表わされている。さて $\textcircled{2}$ 式の速度定数 a_i, b_i についても $a_1 \approx a_2 = a_3 = \cdots = a$, $b_1 \approx b_2 = b_3 = \cdots = b$ と仮定することは自然であろう。そうすると $S_1 = \gamma S_0$, $S_i = x S_{i-1} = x^{i-1} S_1 = \gamma x^{i-1} S_0$ となる。ここで $\gamma = a_1 P \exp(Q_1/RT)/b_1$, $x = a P \exp(Q_i/RT)/b$ である。更に $c = \gamma/x$ とおけば、 $S_i = c x^i S_0 \cdots \textcircled{3}$ と書ける。さて、吸着量は $n = \sum_{i=1}^{\infty} i S_i$ であり、1 層目の

飽和吸着量は $n_m = \sum_{i=0}^{\infty} S_i$ であるから、 $\textcircled{3}$ 式を使って級数の和を求めると、 $n/n_m = cx/(1-x) \{1 + (c-1)x\} \cdots \textcircled{4}$ となる。 $P = P_0$ (P_0 : 飽和蒸気圧) で $n = \infty$ となるが、そのためには $x=1$ でなければならない。この条件と x の定義式より $x = P/P_0$ であることがわかる。 $\textcircled{4}$ 式は BET の吸着等温式と呼ばれ、II 型と III 型の等温線をよく説明する。また吸着の層の数を無限にとらず、有限で止めると VI 型と VII 型の等温線を再現することができる。Langmuir 式の場合と同様に $\textcircled{4}$ 式を変形して $\textcircled{5}$ 式を得る。 $x/n(1-x) = 1/cn_m + (c-1)x/cn_m \cdots \textcircled{5}$ 。 $\textcircled{5}$ 式の左辺を x に対してプロットすることにより、その勾配と切片から n_m と c を算出することができる。 n_m は 1 層だけ飽和吸着した時の吸着量であり、この値から粉体の比表面積を求めることができる。

- 1) A. W. Adamson: "Physical Chemistry of Surfaces" 4th ed. (Academic Press, New York 1982) p. 533-539.

Gibbs の吸着等温式 (The Gibbs Adsorption Isotherm)

Langmuir, BET の吸着式が、いずれも主として固体表面への気体の吸着を取り扱っていたのに対し、Gibbs の理論は溶液の表面への bulk からの吸着を取り扱っている。また前二者が速度論を理論の中心に据えているのに対して、後者は純粋に熱力学から導かれている点でも対照的である。さて、Gibbs の吸着式の誘導は次の $\textcircled{1}$ 式から出発するのが普通である。 $d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \cdots \textcircled{1}$ 、ここで γ は溶液の表面張力、 Γ_1, Γ_2 は成分 1 及び 2 の表面への吸着量、 μ_1, μ_2 は成分 1 及び 2 の bulk 溶液中の化学ポテンシャルである。 $d\mu_i = RT d \ln a_i$ である

から、 $\textcircled{1}$ 式は $d\gamma = -RT(\Gamma_1 d \ln a_1 + \Gamma_2 d \ln a_2) \cdots \textcircled{2}$ となる。 $\textcircled{2}$ 式の意味するところは次の通りである。溶液中の成分 i の活量 (濃度) が変化した時、溶液の表面張力の変化が大きい程 i の表面への吸着量が大きい。さて、Gibbs の理論においては成分 1 と 2 のうち溶媒 (例えば成分 1 とする) の吸着量 Γ_1 が 0 になる様に表面を選ぶことになっている。従って、溶質 (成分 2) の吸着量は $\Gamma_2 = -(1/RT) \cdot d\gamma/d \ln a_2 \approx -(1/RT) \cdot d\gamma/d \ln C$ (C : 溶質の濃度) $\cdots \textcircled{3}$ となる。溶質濃度を変えて表面張力を測定し、 γ と $\ln C$ の曲線を作るとその勾配から吸着量が求まる。濃度の増加とともに表面張力の下がる様な場合には $\Gamma_2 > 0$ となり、bulk よりも表面の方が溶質濃度が高くなる。それは溶質が表面にくることによって表面張力が下がり、系の自由エネルギーが下がる場合に溶質が表面に集まると考えれば極めて自然なことである。この様な場合を正吸着と言うが、その典型的な例が界面活性剤の水溶液である。界面活性剤濃度が 10^{-3} mol/l 程度の変化で水の表面張力は $20 \sim 30$ dyn/cm 程度下がり、大変吸着量が大きくなる。これとは逆に、溶質が溶けることによって表面張力が上昇する場合がある。無機塩の水溶液がそうである。この場合には $\textcircled{3}$ 式より $\Gamma_2 < 0$ となり、bulk よりも表面濃度が低くなる。これを負吸着と言うが、この負吸着の考えから逆浸透膜という大きな発明が生まれたことはよく知られている。負吸着の場合、表面の極く薄い層 (数 Å 程度の厚さ) は純水になっていると考えられる。もしこの薄層のみを取り出すことができれば塩水から真水を作ることができるであろう。水溶液表面からこの薄層を取り出すことは難しいが、ポリマー表面に出来た純水層ならこのポリマーに極めて細かい孔をあければその層だけを膜の反対側に取り出せるかもしれない。この様な大胆な考えが遂に逆浸透膜を生んだのである。

- 1) 池田勝一: 表面 15, 592 (1977).
- 2) A. W. Adamson: "Physical Chemistry of Surfaces", 4th ed. (Academic Press, New York, 1982) p. 70

Freundlich の吸着等温式 (The Freundlich Adsorption Isotherm)

Langmuir の吸着式においては吸着質分子 (気体) と基質表面との相互作用の強さは常に一定と仮定されていた。しかし現実の固体表面は不均一であり、相互作用の程度の異なる座席がいろいろ存在するであろう。この様な場合には相互作用の強い座席は圧力 (や濃度) の低い時から早々と占拠されるため、Langmuir 式よりも早く飽和に達する曲線になるだろうと予測される。Freundlich の式は $\theta = a P^{1/n}$ ($n > 1$) と書かれるが、この式を Langmuir 式の P の小さい時の近似式 $\theta = bP$ と比較すると、確かに早く飽和に達することがわかる。Freundlich の式は溶液から固体表面への吸着の場合にも利用されるが、その場合には圧力の代りに濃度を用いることは言うまでもない。