

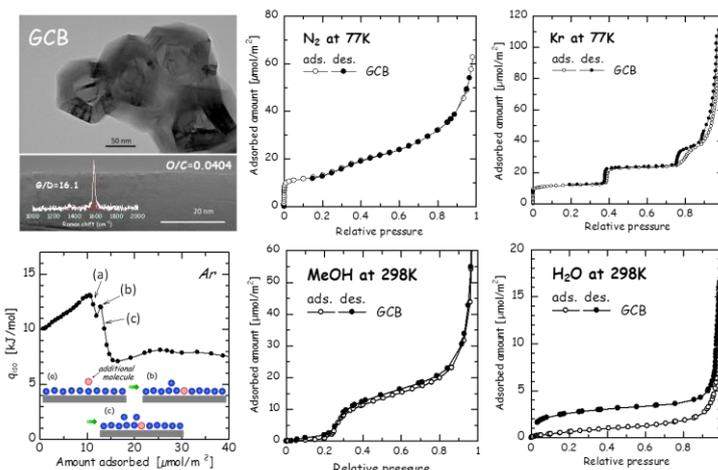
Accounts of Materials & Surface Research

Gas Adsorption on Graphite Surfaces

Toshihide Horikawa*

Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, The University of Tokushima
2-1 Minamijosanjima, Tokushima, Tokushima 770-8506, Japan
horikawa@tokushima-u.ac.jp

In this review, the adsorption of non-polar and polar molecules on highly graphitized carbon black (GCB) which has a very homogeneous flat carbon surface is introduced along with the adsorption isotherms and the isosteric heats. There are two different adsorption mechanisms; (1) molecular layering adsorption on carbon surface, and (2) molecular clustering on very strong sites such as functional groups whose affinity is much greater than that of the carbon surface. Since the difference between the mechanisms give the difference to the uptake of isotherms and the isosteric heats, each example of gas adsorption is shown and the details of the mechanisms are explained. For simple gases, e.g. argon, nitrogen, and krypton adsorption proceeds by molecular layering on the carbon surface. Particularly, in adsorption at temperatures below the bulk triple point, the stepwise adsorption isotherm, type VI according to IUPAC classification, is observed due to the layering adsorption mechanism. On the other hands, for polar gas especially water molecules adsorb by clustering on the functional groups of GCB due to the hydrogen bonding, but do not adsorb on the carbon surface. The polar molecules weaker in polarity than water, e.g. methanol, and ammonia, adsorb by both layering and clustering mechanisms on GCB (called spill-over phenomenon).



Keyword: Gas adsorption, Graphite, Isosteric heats

Toshihide Horikawa earned his B.Eng., M.Eng.(Hons), and PhD at Kansai University in 2004. He joined The University of Tokushima 2004 as an Assistant Professor and was promoted to Associate Professor in 2008. He was a visiting researcher at High Technology Research Center, Kansai University from 2004 to 2010. He has spent in Prof Do's groups at The University of Queensland (Australia) as a visiting Associate Professor for one year, March 2010 – Feb. 2011, by Excellent Young Researcher Overseas Visit Program, Japan Society for the Promotion of Science (JSPS). One of the current his projects is to understand the fundamentals of adsorption and desorption of gases on carbonized or graphitized porous materials. Especially, the research is focused on the water adsorption phenomena on various carbon materials recently. Find his works in more details at <http://orcid.org/0000-0002-6991-4885>.



グラファイト表面への気体吸着

堀河 俊英

徳島大学 大学院社会産業理工学部 理工学域 応用化学系

徳島市南常三島町 2-1, 〒770-8506

horikawa@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

気体分子の固体表面、多孔体への吸着現象の研究は、1773年に Scheele (スウェーデン)、1775年に Priestley (イギリス)、1777年に Fontana (イタリア) がそれぞれ個別に石炭に大量の気体が吸われていることを発見し、定量的に取り扱ったことから始まった¹。その後多くの研究者により吸着に関する様々な研究が行われ、吸着科学の基礎、そして吸着現象を利用した様々な応用技術が確立され今日に至っている。

工業的に吸着現象は PSA (Pressure Swing Adsorption) 法のガス分離・精製や、環境浄化プロセスに利用されている。それらプロセスには一般的に多孔体が吸着剤として適用されるが、多孔体への吸着分子の吸着では、多孔体が有する表面積、細孔径分布、細孔表面の粗さ、また細孔表面の化学特性などと吸着分子の相互作用が複雑に絡みあって吸着が進行するため、その吸着挙動から吸着の基礎的な物理を理解することは非常に困難である。

それゆえ、吸着現象の基礎的物理の詳細を把握するために、均一な表面を有する固体と希ガスのような単原子分子を吸着質とした系を用いて研究が行われてきた。このようなシンプルな系を用いることで、吸着剤と吸着分子の吸着に係る相互作用の因子を大幅に減らすことが可能となり、吸着剤固体表面に対する吸着分子の相互作用のみによる理想系に限りなく近づけることができる。このような系を適用することで得られる吸着挙動の知見は吸着の物理をつぶさに示し、様々な吸着現象の物理・本質を明らかにしてきた。また、近年の吸着測定装置の高精度化、コンピュータシミュレーションの発展もあり、さらに詳細な吸着現象の理解が深まっている。

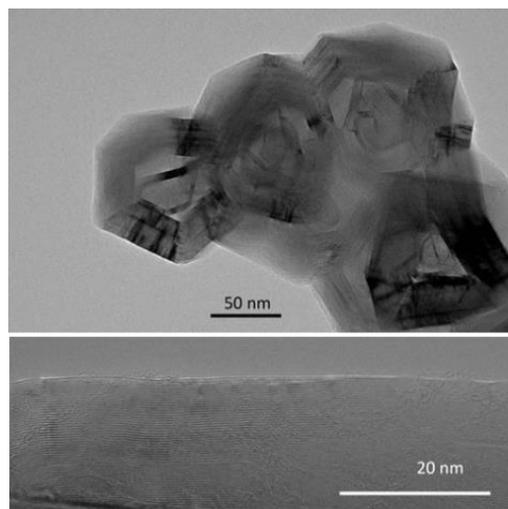


Figure 1. Typical TEM image of GCB.

本稿では、そのようなシンプルな系として、固体に Fig. 1 に示す均一炭素表面を有する高炭素化グラファイト (GCB) を適用した種々の気体吸着挙動について概説する。GCB の物性値等は7節に纏めて掲載する。

2. グラファイトへの窒素・アルゴン吸着

一般的に、気体吸着により材料特性を評価するとき、大気圧下の窒素の沸点 77 K における窒素吸着等温線、または、アルゴンの沸点 87 K におけるアルゴン吸着等温線を適用することが多い。その理由として、高純度の窒素、アルゴンガス、および液体窒素、液体アルゴンが比較的容易にかつ低コストで入手可能であり、その汎用性の高さから好まれて使用される。液体窒素、液体アルゴンなどの寒剤を適用せず様々な吸着温度を設定するためには、クライオスタットのような高精度冷凍機を準備する必要があるが、材料特性評価のみでよい場合にはコストと生産性が見合わないこともあり、クライオスタットを導入して吸着等温線を測定しているのは吸着の基

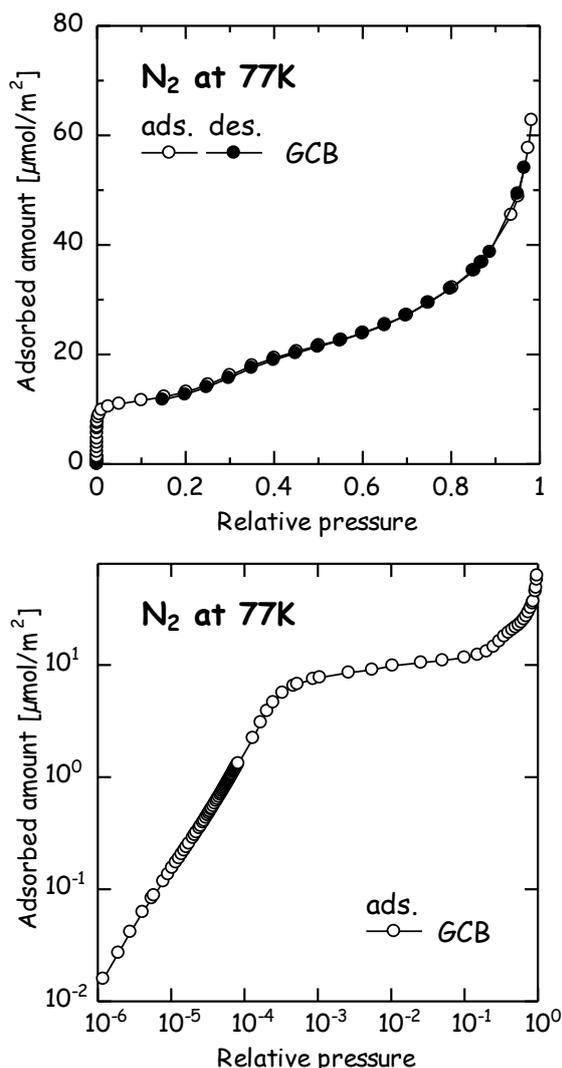


Figure 2. The nitrogen adsorption isotherm on GCB at 77 K in the linear and log-log plots.

礎研究を推進する研究グループが多い。

均一炭素表面を有する高炭素化グラファイト (GCB) の 77 K における窒素吸着等温線を Fig. 2 に示す。縦軸は同試料の BET 面積 ($4.9 \text{ m}^2/\text{g}$) で規格化し、単位面積当たりの吸着量として示している。GCB への窒素吸着等温線は IUPAC の II 型 (または VI 型に近い) 形状を示し²、吸着初期の相対圧 0 近傍において単位面積あたり約 $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ の吸着量まで急激な立ち上がりを示す。その後、相対圧の増加にしたがって吸着量が徐々に増加する。相対圧 0 近傍における急激な吸着等温線の立ち上がりは、log-log プロットすることにより、吸着初期から圧力の増加と共に吸着量が比例的に増加していることから、低圧部における GCB 表面への窒素の初期吸着

が Henry 則に従うことがわかる。このような極低圧部における高精度吸着データの取り扱いが可能となったのは最近である。そして、相対圧 10^{-3} 、吸着量 $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に達すると、相対圧 10^{-1} まで吸着等温線は吸着量に大きな変化を示さず水平に移行し、さらに圧力が増加すると吸着量がさらに増加する。この吸着量 $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 程度までの吸着等温線は窒素分子が GCB 表面へ単分子層吸着する過程における吸着量変化を示し、そして、それ以上の吸着量についての吸着は多分子層吸着の過程を表す。GCB への 87 K におけるアルゴン吸着も同様の挙動を示す³⁻⁵。

より詳細な吸着挙動の理解のために、吸着過程における吸着熱の情報は非常に有用である。1947 年には Beebe らによってカロリメーターを使用した窒素、アルゴンの種々の (高炭素化されていない) カーボンブラックへの吸着における吸着熱の測定結果が報告されている⁶。ここでは、異なる吸着温度にて測定した吸着等温線データから Clausius-Clapeyron (CC) 式を適用して算出した吸着熱を Fig. 3 に示す⁴。窒素、アルゴン共に 77 K および 87 K にて測定した吸着等温線データを用いた。窒素吸着、アルゴン吸着共に、吸着初期の吸着熱は窒素、アルゴンの凝縮熱 ($5.6 \text{ kJ}/\text{mol}$, $6.4 \text{ kJ}/\text{mol}$) より高い $10 \text{ kJ}/\text{mol}$ 程度を示す。圧力が増加し単分子層吸着が進行するにつれてその吸着熱は比例的に増加し、最大を示した後に減少する。さらに吸着量が増加すると再度吸着熱が増加した後に $7 \text{ kJ}/\text{mol}$ 程度まで吸着熱が減少する。

Fig. 3 に示す窒素の吸着熱には、シミュレーションにより得られた吸着熱 (実線: 吸着熱の総和、破線: GCB 表面と吸着質の相互作用により得られる吸着熱、一点鎖線: 吸着質間の相互作用により得られる吸着熱) を併せて示している³⁻⁴。CC 式を適用した実験により得られた吸着熱とシミュレーションで得られた吸着熱の総和はよく一致することがわかる。実験により得られる吸着熱は分子が表面に吸着する際の全ての相互作用による全吸着熱が与えられるが、シミュレーションにより得られる吸着熱は、各相互作用 (GCB 表面-吸着分子間、吸着分子-吸着分子間) に係

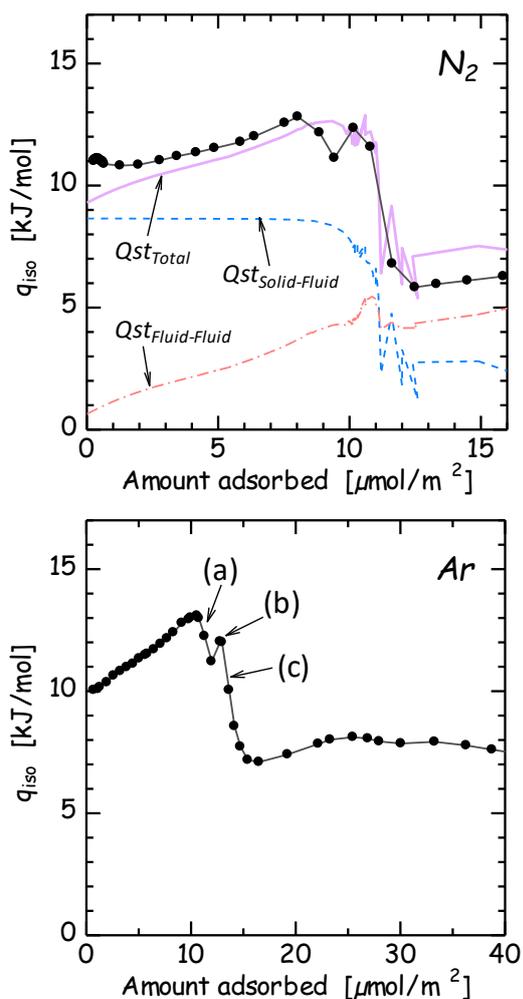


Figure 3. The isosteric heats of nitrogen and argon adsorption on GCB.

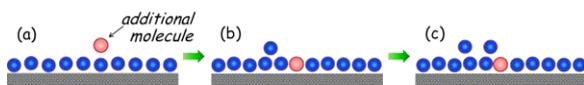


Figure 4. The schematic configuration of (a) adding one molecule just prior the spike, (b) at the spike and (c) just after the spike.

る吸着熱にそれぞれ分けることが可能である。
 GCB 表面と吸着分子間の相互作用により生じる吸着熱(破線)は単分子層が形成するまで 9 kJ/mol 程度で一定となる。この GCB 表面と吸着分子間の相互作用のために、吸着初期に凝縮熱よりも高い吸着熱が放出される。そして、第二層目の吸着開始と同時に 3 kJ/mol 程度まで大きく減少する。これは第二層目に吸着した分子が形成された第一層目の上に吸着するため、GCB 表面と吸着分子の距離が単純に一分子分

遠く離れることに起因する。

次に、吸着質間の相互作用により生じる吸着熱は吸着量の増加に伴い一吸着分子周りの吸着分子数が増加するため比例的に増加し、第二層目の吸着に移行すると固体-吸着質間の熱と同様に減少する。ただし、第二層目の吸着分子は第一層目の吸着分子上に吸着するため、分子が二層目に吸着しても第一層目の吸着分子との相互作用があり、固体-吸着分子間の吸着熱ほど大きな減少とならない。このように、単分子層吸着過程における吸着熱は吸着量増加に伴う吸着質間の相互作用により増加し、そして、第二層目の吸着が開始されると GCB 表面と吸着分子間の相互作用が小さくなるため吸着熱が減少すると説明できる。

さらに、Fig. 3 に示す窒素、アルゴンの吸着熱共に、第一層目から第二層目の吸着にかけて吸着熱が減少して再度吸着熱がパルス的に増加するヒートスパイクが観られる。このヒートスパイクは次のように Fig. 4 の図と共に説明できる (Fig. 4a-c は、Fig. 3 のアルゴン吸着熱の図中に示す a-c に対応する)^{4,7}。

- (a) 第一層目を形成後、第一層目の上に第二層目の吸着が開始する。その結果、吸着熱が減少する。
- (b) ケミカルポテンシャル(圧力)の増加により、第二層目に吸着した分子が第一層目に押し込まれ、それに伴い第一層目に吸着していた全分子がさらに高密度に再配列される。
 (i) 押し込まれた分子が GCB 表面へ近づく
 (ii) 吸着分子間の相互作用が増加
 (iii) 第一層目の全ての吸着分子が再配列
 この (i) から (iii) の結果、高いパルス的な吸着熱を放出する。
- (c) 第二層目の吸着が進行する。

この吸着熱のヒートスパイクは炭素化度の高い GCB (均一) 表面への吸着では顕著に観察できるが、炭素化度が低い GCB (不均一) 表面への吸着ではこのヒートスパイクは観られない⁴。

Beebe ら⁸⁻⁹、Pace ら¹⁰⁻¹¹ によって測定された吸着熱研究初期の結果では Fig. 3 に観られるようなヒートスパイクは観察されておらず、わずかな吸着熱の増加すら得られていない。それから 20

年後に Rouquerol らがカロリメーターを用いた吸着熱測定で同様のヒートスパイクを初めて報告した¹²。このように吸着熱測定でヒートスパイクが観察できる・できないという点には、(1) GCB の炭素化度、(2) 測定精度・温度差の 2 つの要因が考えられる。Beebe ら⁹は炭素化度の異なる 4 種の GCB に対して吸着熱を測定し、その中で最も高温 (2700 °C) で処理した GCB へのアルゴン吸着に係る吸着熱においてもヒートスパイクが観られないことから、後者のカロリメーターによる測定精度の低さが主たる要因であると考えられる。また、本稿 Fig. 3 で示したヒートスパイクは Rouquerol らがカロリメーターを用いて得た吸着熱に観られるヒートスパイクよりも小さい値であった。この要因が(1)・(2)のどちらの要因によるものかは非常に判断し難い。前述の通り炭素化度が高いほど顕著にヒートスパイクが観られることから⁴、本稿で使用した GCB よりも炭素化度の高い GCB を Rouquerol らが使用した可能性がある。また、本稿の吸着熱はカロリメーターではなく 77 K と 87 K の異なる温度で測定した吸着等温線から CC 式を適用して求めるため、この 10 K の温度差があることにより吸着挙動から直接熱測定可能なカロリメーターを用いる方法よりも熱挙動を丸めてしまうことも考えられる。クライオスタートを適用し温度差が小さくなるよう測定した等温線データを用いればカロリメーターから得られる吸着熱と同等の吸着熱が得られる可能性があるが、温度差が小さくなるほど、より高精度な吸着等温線データが求められるため非常に困難である。この CC 式に適用する吸着等温線の温度差による吸着熱への影響については今後更に検討する必要がある。

また近年、我々の共同研究グループが GCB へのアルゴン吸着に関するコンピュータシミュレーションによって同様のヒートスパイクを再現しており³、このヒートスパイクの値は Rouquerol らが示した値に近いことがわかっている。

3. グラファイト上での二次元相転移

前節で示した吸着等温線は IUPAC の II 型であったが、測定温度を三重点温度よりも低温に設定すると VI 型の吸着等温線が観られる^{3, 13-18}。

三重点よりも十分に低い温度における吸着の明らかな層形成機構は非常に興味深く実験的・理論的な研究が数多く行われている^{13-15, 19-31}。ここでは GCB への 77 K におけるクリプトン (沸点: 119.9 K, 三重点: 115.8 K) の吸着等温線を用いて説明する (Fig. 5)。ちなみに、クリプトンの 77 K 吸着は低表面積を有する固体の表面積評価の際に好んで用いられる。

GCB への 77 K におけるクリプトンの吸着等温線は GCB 表面上へクリプトンが層形成しながら階段状に吸着量が増加する IUPAC の VI 型を示す。低圧部の第一・二層の吸着に対応する一段目、二段目の吸着において、気相から液相、液相から固相への二次元 (2D) 相転移に伴う垂直な立ち上がりが観られる。この第一層目、第二層目に観られる 2D 相転移は 1955 年に Clark によって初めて観察され²⁸、その後多くの研究者らが報告している^{13, 19-20, 23}。log-log プロットをみると、極低圧部において前節で示した窒素の吸着と同様に Henry 則に従う直線的な吸着量の増加を示した後に、急激な相転移に伴う吸着量増加を示していることがわかる。このように GCB 表面への吸着で観られる 2D 相転移はクリプトン吸着に限って観られる現象ではなく、Ne³²、Ar³、Xe^{13, 20-21, 33}、そして CH₄^{13, 20, 34-35} の吸着においても観られる。

Fig. 6 にクリプトンの吸着過程における吸着熱を示す。吸着初期の吸着熱は、GCB 表面とクリプトン間およびクリプトン-クリプトン間の相互作用から計算で得られる吸着熱 12 kJ/mol と一致している³⁶。第一層形成途中の過程では 16 kJ/mol 程度まで増加した後に、相転移に伴いクリプトンが GCB 表面でほぼ完全な最密充填構造を形成することで 24 kJ/mol まで急激な吸着熱増加を示す^{18, 29-30}。相転移に至る初期からの 12 kJ/mol の吸着熱の増加は、前節の GCB への窒素、アルゴン吸着と同様に、1つのクリプトン周りに 6つのクリプトンが配置されることに伴うクリプトン-クリプトン間の相互作用により放出される熱である。そして、吸着熱は二層目の吸着の開始と同時に急激に減少する。

この間の現象の詳細をまとめると、相対圧 3×10^{-4} までの吸着は、先に示した 77 K における N₂ 吸着と同じ単分子層形成過程であり Henry 則に従う。77 K という吸着温度はクリプトンの三重点よりも十分に低い温度であることから、77 K における N₂ 吸着では観られない急激な立ち上がりが

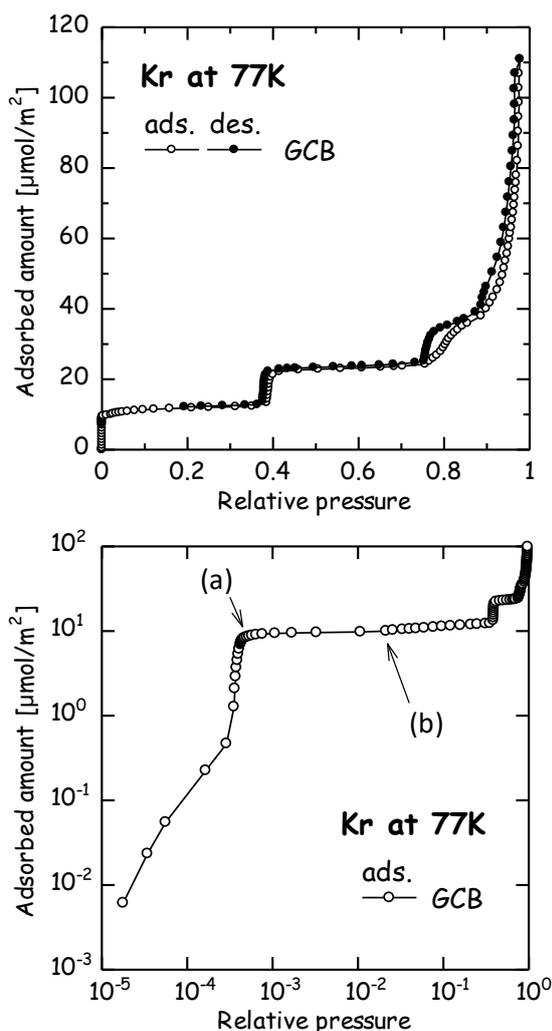


Figure 5. The krypton adsorption isotherm on GCB at 77 K in the linear and log-log plots.

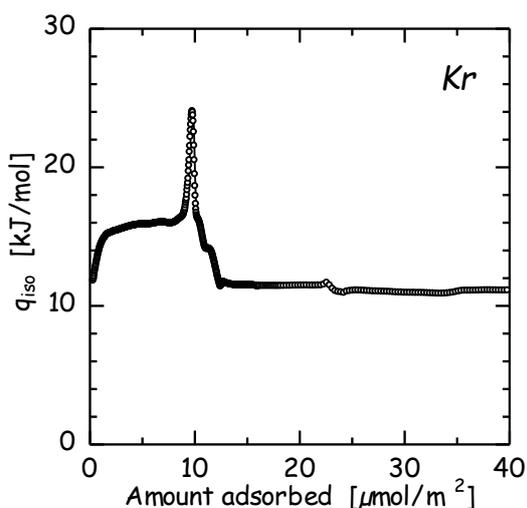


Figure 6. The isosteric heats of krypton adsorption on GCB.

相対圧 3×10^{-4} 付近に観られ、これは気相から液相への 2D 相転移を示し、その後直ちに液相から固相への 2D 相転移を示す。ただし、この連続した相転移を本稿に掲載した図から判断することは極めて難しい。この 2D 相転移直後に形成した第一層目は固体様(solid-like)な吸着層であるが、まだ第一層目の吸着は完結していない。

Fig. 5 の log-log プロットには固体様な第一層目が形成した a 点から第二層目の 2D 相転移が観られる相対圧 0.39 に至るまでの b 点で僅かな吸着量増加を示すサブステップが観られる。この a 点と b 点における吸着したクリプトンの GCB 上の構造は GCB 特有の構造が大きく寄与していることが分かっている。Fig. 7a に示すように GCB 表面は炭素原子 6 個が成す正六角形セルの集合体で構成されており、その六角形の中心が最も安定な吸着サイトとなる。クリプトン吸着の場合、2D 相転移直後の第一吸着層の構造は Fig. 7b のように六角形の中心にクリプトンが吸着した Commensurate (C) 構造をとる。さらに系内の圧力が増加すると b 点において C 構造から Fig. 7c のような六角形の中心からずれてさらに密度の高い Incommensurate (IC) 構造となる。この C 構造から IC 構造への吸着層の構造転移は、 N_2 、 CH_4 ^{13,20}でも観られる。また、Xe は 2D 相転移後に IC 構造を取ってから C 構造へ構造転移することが知られている^{13,20-21}。これは GCB 表面の六角形ユニットセルサイズと吸着分子直径に依って決定される。 σ_{ff} が吸着分子直径、 L_{c-c} がユニットセルを構成する炭素間距離を表すとき、アルゴンのように $3L_{c-c}$ と比較して分子間ポテンシャルが極小となる $2^{1/6} \sigma_{ff}$ が小さいときアルゴンの相転移は液相から C 構造を経由せず IC 構造へ相転移する³。クリプトン、窒素、メタンのように $3L_{c-c}$ と $2^{1/6} \sigma_{ff}$ が程よく近いとき、C 構造から IC 構造への相転移となる。さらに、 $3L_{c-c}$ よりも $2^{1/6} \sigma_{ff}$ が大きいキセノンでは IC 構造から C 構造へと相転移する³⁷。

通常、平滑平面への吸着-脱着等温線は Fig. 2 で示した窒素吸着等温線のように可逆となるが、Fig. 5 で示したクリプトン吸着等温線ではヒステリシスが観られる。Kosugi らはクリプトン、キセノン、メタン吸着で同様のヒステリシスを観察している¹⁷。これらヒステリシスの形成メカニズムについて、コンピュータシミュレーション¹⁸とスキニングカーブを用いた実験³⁸から次のように説明できる。第一層目で形成された吸着層が形成する IC 構造は圧力の増加と共に第二層、三層と多層を形成するにしたがって、より緻密な最密

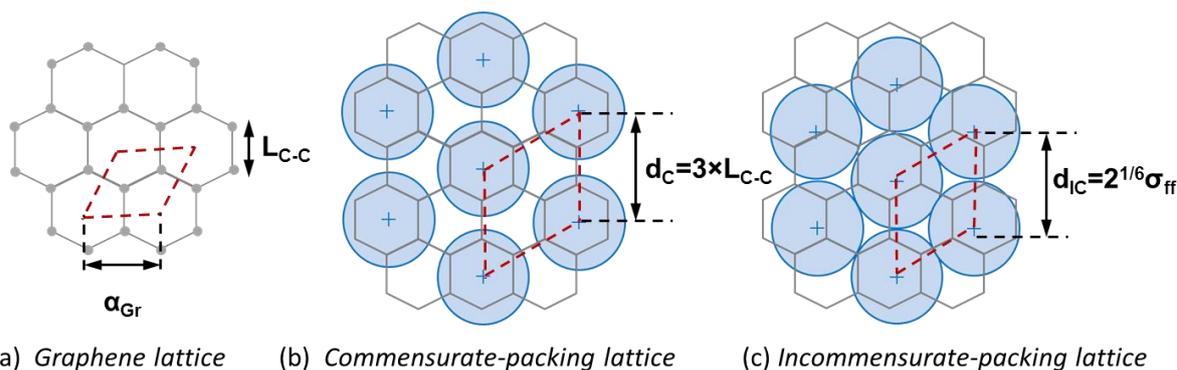


Figure 7. The schematic images of (a) Graphene lattice showing the 2D unit cell, and (b) Commensurate (C) and (c) Incommensurate (IC) packing of adsorbates on a graphite surface.

充填構造をとる。第一層目から第二層目に吸着が開始された点における第一層目の吸着量よりも多層吸着後の第一層目の吸着量がより多く、密度がより高くなる。これらから第一層目、第二層目が完全な最密充填構造を成すのはそれぞれの上位層が形成されてからとなる。したがって、この吸着過程において多層形成時に吸着が進行する層が下層をさらに圧縮することで、各層の2D蒸発(脱着)圧力における脱着量が吸着量と一致しないことが原因でヒステリシスが生じることが近年わかった。

まとめると、C構造からIC構造への相転移は固体様な第一層目の構造の相転移であり、IC構造に相転移した後でなお、第一層目は完全な最密充填構造を形成していない。完全固相となる最密充填構造を第一層目が形成するためには、より大きな圧力を要する。

4. 極性分子の吸着挙動

水蒸気、メタノール、アンモニアなど極性分子のGCBへの吸着挙動は、これまでに紹介した非極性分子に観られる層形成機構とは異なる^{4-5, 39-42}。それは極性分子が一分子内で分極し、その分極により指向性を有する結合“水素結合”を形成するためである。それら極性分子の中でもユニークな特徴⁴³を有する水が最も魅力的な吸着質であろう。

Fig. 8にGCBへの298 Kにおける水蒸気吸着等温線を示す⁴。吸着等温線はIUPACのV型²に近い形状を示し、吸着初期から相対圧0.9付近まで圧力の増加に伴い比例的に吸着量が徐々に増加する。相対圧0.9を超えると吸着量が急激に増加する。同じGCBに対して水蒸気の吸着量が約 $15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であるのに対して、

Fig. 2で示した窒素の吸着量は約 $60 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であることから、水蒸気が窒素と比較して4分の1程度しか吸着していないことがわかる。さらに、水蒸気脱着等温線に注目すると、脱着初期は吸着等温線に沿って脱着しているが、相対圧0.95付近から低圧部では吸着等温線を大きく逸脱してヒステリシスが生じている。そのヒステリシスは相対圧0.01まで圧力を下げても閉じない。このように非極性分子の吸着とは大きく様相が異なることがわかる。

次に、水蒸気吸着に係る吸着熱をFig. 9に示す。吸着熱の算出には、吸着温度298 Kおよび283 Kの水蒸気吸着等温線データを用いCC式を適用した。水蒸気の吸着過程では、吸着初期に $25 \text{kJ}/\text{mol}$ 程度の高い熱が放出され、その後吸着量が増加すると吸着熱が $10 \text{kJ}/\text{mol}$ 程度まで減少して最小となり、さらに吸着量が増加すると最終的に水の凝縮熱に到達する。

前述した通り、水分子は極性を有し、水一分子内の酸素原子と水素原子間で生じる分極のため指向性を有する“結合”をする。本系において、水分子はGCBのエッジ部に存在する表面官能基と最も強く相互作用し、次いで水分子間、そして、GCB表面と最も弱い相互作用を示す⁴⁴。GCBは高温にて炭素化処理が施されているが、数at%の酸素を有しており表面官能基がGCBエッジ部に存在する⁴¹。したがって、吸着の初期段階において水分子は水素結合によりGCBの官能基上に吸着する。官能基がカルボキシル基である場合、水分子が官能基に吸着して放出される吸着熱は $39 \text{kJ}/\text{mol}$ と統計熱力学的に算出でき⁴⁵、Fig. 9aの吸着初期に観られた大きな吸

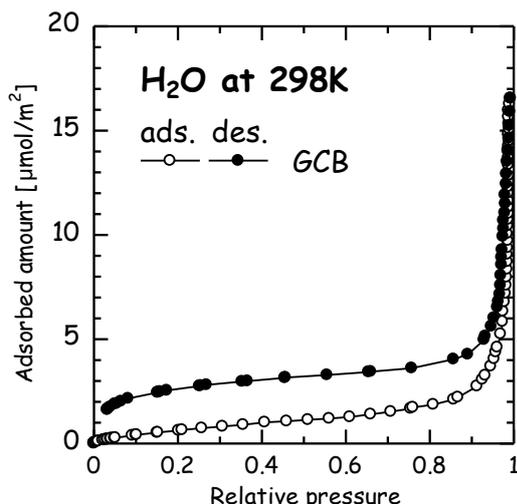


Figure 8. The water adsorption isotherm on GCB at 298 K.

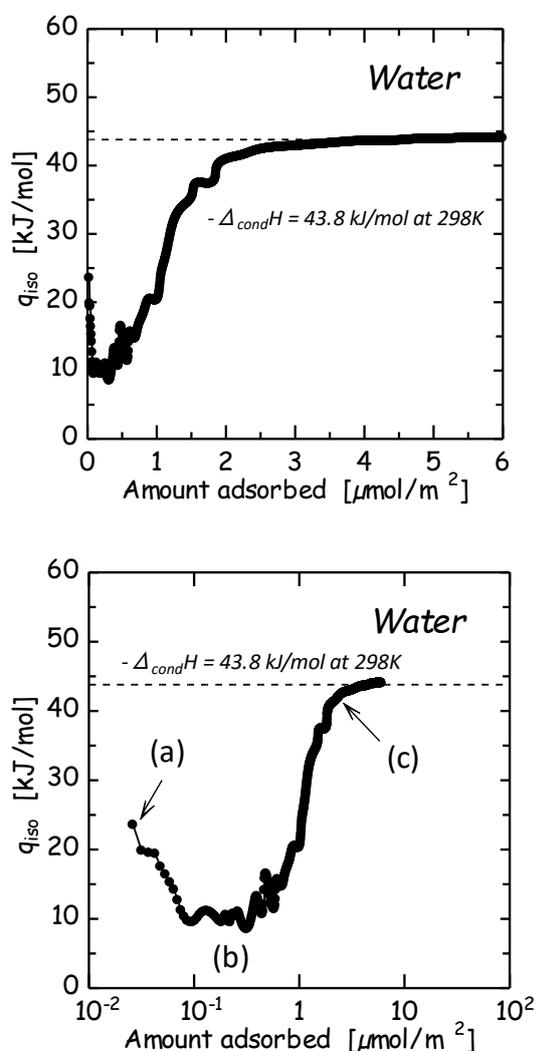


Figure 9. The isosteric heats of water adsorption on GCB in the linear and semi-log plots.

着熱の理由が官能基と水分子間の強い相互作用によるものであると示唆される。次に、官能基に吸着した水分子と新たな水分子が水素結合により吸着することで小さなクラスターを形成し、このとき吸着熱は 9 kJ/mol 程度となる (Fig. 9b)。さらに水分子間の相互作用によるクラスター同士の合一とクラスター成長に伴いバルク水の凝縮熱に等しい吸着熱が得られる (Fig. 9c)。

したがって、GCB への水蒸気吸着は表面官能基に水素結合により水分子が吸着、さらに水分子間の水素結合でクラスター成長とクラスターの合一により吸着が進行する。この結果は、コンピュータシミュレーション結果からも明らかであり、水分子は GCB 表面との相互作用が小さいため表面官能基部分以外の均一 GCB 表面には吸着しないことが分かった⁴⁶。また、Dubinin らが 1969 年に異なる割合で水蒸気を吸着させた GCB に対してアルゴン吸着測定を行った結果によると、水蒸気の吸着量に関係なくアルゴンの吸着量は清浄な GCB に対する吸着量とほぼ等しくなることを報告している⁴⁷。この結果から、先に述べたようにアルゴンは GCB 表面へ、水蒸気は GCB エッジに存在する表面官能基へとそれぞれ異なる吸着サイトへ異なる吸着機構で吸着することが明らかである。

極性分子でもメチル基と水酸基をそれぞれ一つ有するメタノール分子の GCB への吸着挙動は水とアルゴンの吸着挙動をそれぞれ足し合わせたような挙動を示す⁴⁵。Fig. 10 に 298 K における GCB へのメタノール吸着等温線、Fig. 11 にメタノールの吸着熱を示す。吸着熱は水蒸気吸着熱と同様に 298 K および 283 K の吸着等温線データに CC 式を適用して算出した⁴。

Fig. 10 に示すメタノールの吸着等温線は、吸着初期から相対圧 0.2 まで圧力の増加に伴い比例的に吸着量がわずかながら増加し、相対圧 0.2 から 0.3 にかけて急激な立ち上がりが見られる。その後、圧力の増加に伴い徐々に吸着量が増加し、相対圧 0.9 からさらに吸着量が増加する。

Fig. 11 に示す GCB へのメタノールの吸着熱は、1950 年に Pierce と Smith が報告した吸着熱と良く一致している⁴⁸。しかしながら、Pierce らの

吸着熱には吸着初期の熱挙動は報告されていない。その理由は、彼らの時代には吸着熱算出に用いる吸着等温線測定において、極低圧部における信頼できる等温線データの取得が装置の制約上できなかつたためであると容易に推測できる。

吸着熱は吸着初期に 32 kJ/mol を示し (Fig. 11a)、メタノール分子が系内に導入されて吸着が進むと 15 kJ/mol まで大きく低下する (Fig. 11b)。そして、吸着量の増加に伴い吸着熱は最大の 49 kJ/mol まで急激に増加する (Fig. 11c)。さらに吸着量が増加すると吸着熱は 43 kJ/mol に低下し (Fig. 11d)、吸着量 $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に到達するまではほぼ一定で推移する (Fig. 11e)。そして、さらに吸着が進むと、最終的にメタノールの凝縮熱に漸近する (Fig. 11f)。

Fig. 11a の高い初期吸着熱はメタノール分子がカルボキシル基と相互作用するとき得られる 38 kJ/mol の熱量⁴⁵によく一致することから、水蒸気の初期吸着時に示す吸着挙動と同様に、メタノールの水酸基と表面官能基間の相互作用 (水素結合) によるメタノール分子の官能基への吸着による吸着熱であると示唆される。メタノールが官能基へ吸着して MeOH-F 構造 (ここで F は官能基) を形成すると近隣するメタノール同士が相互作用しクラスターとなる。この際、メタノール分子間の分子間相互作用によりクラスター化されるため Fig. 11b では吸着熱が小さくなる。Fig. 11b から c でメタノール分子は形成したクラスターを起点に GCB 表面へこぼれ落ちるように吸着を始める。メタノール分子の水酸基は官能基側へメチル基は GCB 表面へと指向的な吸着をするため、水酸基-官能基間、メチル基-GCB 表面間の相互作用およびメタノール分子間の相互作用による吸着熱が放出されることで最大の 49 kJ/mol に達する。この Fig. 11c における吸着量は単分子層吸着濃度 (C_{mono}) の 5% 程度である。そして、Fig. 11d ($0.1C_{\text{mono}}$) から Fig. 11e (C_{mono}) において、メタノール-GCB 表面間とメタノール分子間の相互作用により、吸着熱が 43 kJ/mol となりメタノール分子が GCB 表面を覆い尽くすまで一定となる。この過程では、メタノール分子は水酸基を内側に向け 4, 5 個の分子が 2D クラ

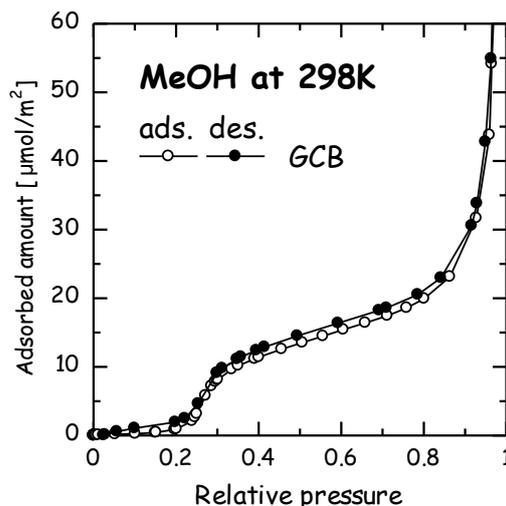


Figure 10. The methanol adsorption isotherm on GCB at 298 K.

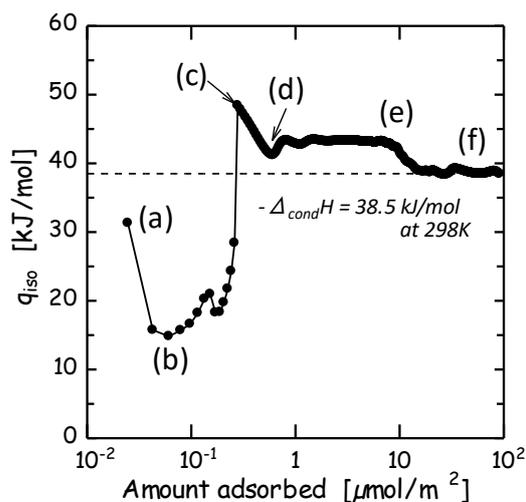
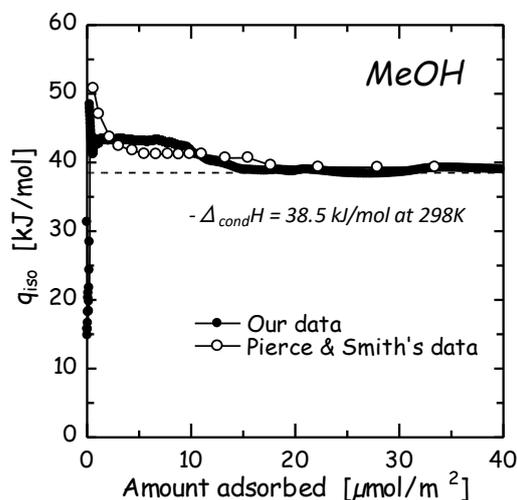


Figure 11. The isosteric heats of methanol adsorption on GCB in the linear and semi-log plots.

スターを形成することで吸着が進行する。そして、二層目さらにそれ以降の吸着が進行する。二層目以降の吸着ではメタノール分子間の相互作用が主となるため吸着に伴い放出される吸着熱はメタノールの凝縮熱に等しくなる (Fig. 11f)。

5. さいごに

本稿では、高炭素化グラファイトの均一表面への各種シンプルガス吸着について概説した。

均一表面を有する高炭素化グラファイト(固体)と単成分のシンプルな分子(気体)の吸着系でありながら、その吸着挙動は分子特性によって層形成吸着機構やクラスター形成吸着機構のように異なる吸着メカニズムを示すことなどを、我々の研究グループが測定した高精度吸着等温線、それら等温線と Clausius-Clapeyron 式を適用して求めた吸着熱を示して紹介した。

非極性分子が吸着質の場合、GCB 表面への層形成吸着機構で吸着が進行し、第一層目から第二層目の形成過程において吸着熱に観られるヒートスパイク、吸着温度が十分に低温であるときは二次元相転移現象、さらに吸着表面の影響を受けて Commensurate 構造を形成することなどを示した。

極性分子では、水蒸気とメタノールの吸着について紹介し、水蒸気吸着ではまず GCB が有する表面官能基に水素結合により水分子が吸着、さらにその水分子を起点にクラスターを形成して吸着が進行し、均一 GCB 表面には水分子が吸着しないことを説明した。さらに、メタノールでは吸着初期にクラスター形成機構によりメタノールが有する水酸基と GCB の表面官能基が水素結合により吸着し、その後メタノールが有するメチル基のため GCB 表面へ層形成機構によりメタノール吸着が進行することを示した。

1950 年以降に多くの研究者が様々な吸着の基礎研究に取り組み本稿で示したようなシンプル系における吸着科学の理解は本質、真理に近付きつつあると著者は信じている。しかし、70 年近く経った今も猶、本稿で紹介したような新しい知見が得られ、まだまだ吸着現象には秘めた奥深さがある。今後、吸着に係る基礎研究、そして、その知見を利用した応用研究の更なる発展

が期待される。

6. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費若手研究(B) 21760611, 24750146 および Australian Research Council; Discovery Projects DP160103540 の研究助成により遂行された。また、吸着科学の奥深さを学ぶ機会を与えて下さった Queensland 大学(AUS) Duong D. Do 教授、その研究留学の機会を提供して頂いた JSPS 優秀若手研究者海外派遣事業(常勤研究者)、そして、このような執筆の機会を与えて下さった信州大学金子克美教授、その他関係各位への心からの感謝の意をここに表す。

7. 使用したグラファイト

本稿で示した吸着等温線は全て同じ Fig. 1 に示す Supelco 社製(USA)の高炭素化グラファイト(GCB)、Carbopack F を使用して測定した。Carbopack F は多面体構造を持つ数百 nm 程度の炭素粒子で、かつ均一グラファイト表面を有する。Raman 測定から得られた G/D 比は 16.1 であり、XPS 測定から算出した酸素原子と炭素原子の比(O/C)は 0.0404 と酸素含有量が非常に小さく、また、Boehm 滴定から得た酸性表面官能基量は 0.07 mmol/g であることから非常に炭素化度が高く、純度の高い炭素化グラファイトであるといえる。また、窒素吸着、アルゴン吸着等から算出した BET 面積は 4.9 m²/g であり、ミクロ孔、メソ孔は 0.00 ml/g(無孔)である。

参考文献

- 1) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Second Edition: Principles, Methodology and Applications; Academic Press: London, **2013**.
- 2) M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87, 1051-1069.
- 3) Y. Zeng, K. Horio, T. Horikawa, K. Nakai, D.D. Do, D. Nicholson, *Carbon* **2017**, 122,

- 622-634.
- 4) T. Horikawa, Y. Zeng, D.D. Do, K.-I. Sotowa, J.R. Alcantara Avila, *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, 439, 1-6.
 - 5) D.D. Do, S.J. Tan, Y. Zeng, C. Fan, V.T. Nguyen, T. Horikawa, D. Nicholson, *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, 446, 98-113.
 - 6) R.A. Beebe, J. Biscoe, W.R. Smith, C.B. Wendell, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 95-101.
 - 7) D.D. Do, D. Nicholson, H.D. Do, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 325, 7-22.
 - 8) R.A. Beebe, B. Millard, J. Cynarski, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75, 839-845.
 - 9) R.A. Beebe, D.M. Young, *The Journal of Physical Chemistry* **1954**, 58, 93-96.
 - 10) E.L. Pace, A.R. Siebert, *The Journal of Physical Chemistry* **1960**, 64, 961-963.
 - 11) E.L. Pace, *The Journal of Chemical Physics* **1957**, 27, 1341-1346.
 - 12) J. Rouquerol, S. Partyka, F. Rouquerol, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1977**, 73, 306-314.
 - 13) A. Thomy, X. Duval, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* **1970**, 67, 286-290.
 - 14) Y. Larher, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1974**, 70, 320-329.
 - 15) X. Duval, A. Thomy, *Carbon* **1975**, 13, 242-243.
 - 16) Y. Larher, A. Terlain, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72, 1052-1054.
 - 17) T. Kosugi, Y. Usui, I. Arakawa, *Surface Science* **1993**, 862-865.
 - 18) L. Prasetyo, T. Horikawa, P. Phadungbut, S. Tan, D.D. Do, D. Nicholson, *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, 478, 402-412.
 - 19) C.H. Amberg, W.B. Spencer, R.A. Beebe, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1955**, 33, 305-313.
 - 20) A. Thomy, X. Duval, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* **1970**, 67, 1101-1110.
 - 21) A. Thomy, X. Duval, *J. Regnier, Surface Science Reports* **1981**, 1, 1-38.
 - 22) V.R. Deitz, *Journal of Physical Chemistry* **1967**, 71, 830-837.
 - 23) N. DuPont-Pavlovsky, P. Magne, *Carbon* **1986**, 24, 203-209.
 - 24) S. Ross, W. Winkler, *Journal of Colloid Science* **1955**, 10, 330-337.
 - 25) P.W. Stephens, P. Heiney, R.J. Birgeneau, P.M. Horn, *Physical Review Letters* **1979**, 43, 47.
 - 26) D.M. Butler, J.A. Litzinger, G.A. Stewart, R.B. Griffiths, *Physical Review Letters* **1979**, 42, 1289.
 - 27) D.M. Butler, J.A. Litzinger, G.A. Stewart, *Physical Review Letters* **1980**, 44, 466.
 - 28) H. Clark, *The Journal of Physical Chemistry* **1955**, 59, 1068-1069.
 - 29) V.T. Nguyen, D.D. Do, D. Nicholson, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 22171-22180.
 - 30) Y. Wang, M. Abdul Razak, D.D. Do, T. Horikawa, K. Morishige, D. Nicholson, *Carbon* **2012**, 50, 2908-2917.
 - 31) J.M. Houlrik, D.P. Landau, S.J.K. Jensen, *Physical Review E* **1994**, 50, 2007.
 - 32) R.E. Rapp, E.P. de Souza, E. Lerner, *Physical Review B* **1981**, 24, 2196.
 - 33) J. Piper, J.A. Morrison, *Chemical Physics Letters* **1984**, 103, 323-327.
 - 34) A. Inaba, Y. Koga, J.A. Morrison, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1986**, 82, 1635-1646.
 - 35) J. Piper, J.A. Morrison, *Physical Review B* **1984**, 30, 3486-3488.
 - 36) D.D. Do, H.D. Do, A. Wongkoblap, D. Nicholson, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 7293-7303.
 - 37) S. Tan, L. Prasetyo, Y. Hong, T. Horikawa, D.D. Do, D. Nicholson, *2017 RACI Centenary Congress, Carbon2017*, **2017**.

- 38) 中島 功貴, 堀河 俊英, D.D. Do, 外輪 健一郎, J.R. Alcantara-Avila, *日本吸着学会研究発表会* **2016**.
- 39) T. Horikawa, S. Tan, D.D. Do, K.-I. Sotowa, J.R. Alcantara-Avila, D. Nicholson, *Carbon* **2017**, 124, 271-280.
- 40) T. Horikawa, M. Takenouchi, D.D. Do, K.-I. Sotowa, J.R. Alcantara-Avila, D. Nicholson, *Australian Journal of Chemistry* **2015**, 68, 1336-1341.
- 41) T. Horikawa, T. Muguruma, D. D. Do, K.-I. Sotowa, J.R. Alcantara-Avila, *Carbon* **2015**, 95, 137-143.
- 42) J.M. Holmes, R.A. Beebe, *Journal of Physical Chemistry* **1957**, 61, 1684-1686.
- 43) M. Chaplin,
http://www.lsbu.ac.uk/water/water_models.html
- 44) V.T. Nguyen, T. Horikawa, D.D. Do, D. Nicholson, *Carbon* **2013**, 61, 551-557.
- 45) D.D. Do, D. Nicholson, H.D. Do, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 324, 15-24.
- 46) V.T. Nguyen, D.D. Do, D. Nicholson, *Carbon* **2014**, 66, 629-636.
- 47) Y.F. Berezkina, M.M. Dubinin, A.I. Sarakhov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, 2653-61.
- 48) C. Pierce, R.N. Smith, *Journal of Physical and Colloid Chemistry* **1950**, 54, 354-364.