

# 新・基礎粉体工学講座

## 第1章 粒子の性質と測定

### 1.6 粒子の表面・界面物性

#### 1.6.2 吸着(物理吸着, 化学吸着), 吸着平衡と吸着速度

## 1. Particle Characteristics and Measurement

### 1.6 Characteristics of Particle Interface and Surface

#### 1.6.2 Adsorption (Physisorption and Chemisorption), Adsorption Equilibrium and Adsorption Rate

田中 秀和

島根大学大学院 総合理工学研究科 物質化学領域

〒690-8504 松江市西川津町 1060

TEL&FAX 0852-32-6823

E-mail: [hidekazu@riko.shimane-u.ac.jp](mailto:hidekazu@riko.shimane-u.ac.jp)

Hidekazu Tanaka

Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Shimane  
University

Nishikawatsu 1060, Matsue, Shimane, 690-8504

TEL&FAX 0852-32-6823

E-mail: [hidekazu@riko.shimane-u.ac.jp](mailto:hidekazu@riko.shimane-u.ac.jp)

## 1.5.2 粒子の表面・界面物性と吸着特性

### 1.5.2.1 物理吸着と化学吸着

吸着 (Adsorption) とは、二つの異なる相 (固相-気相, 固相-液相, 液相-気相, 液相-液相, など) の界面で、いずれかの相の物質の密度, または, その相に溶解している溶質の濃度がバルク相と異なる状態である。このとき, 界面での濃度がバルク相の濃度より高くなることを正吸着 (Positive adsorption), 低くなることを負吸着 (Negative adsorption) とよぶ。また, 吸着する物質を吸着質 (Adsorbate), 吸着される物質を吸着媒 (Adsorbent) という。粉体工学分野においては, 吸着質として気相あるいは液相が, 吸着媒として固体 (粉体) が選ばれることが多い。

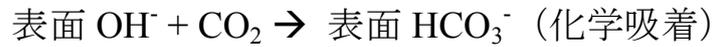
固体表面に気体分子が吸着するとき, その機構により物理吸着 (Physisorption) と化学吸着 (Chemisorption) に分類することができる。気体分子がファンデルワールス (van der Waals) 力のような比較的弱い相互作用力で固体表面に束縛されている状態を物理吸着, 一方, 気体分子が固体表面と反応し, 化学結合を形成する状態を化学吸着という。図 1.6.13 に 2 原子から成る等核気体分子 ( $A_2$ ) が固体表面 (M) に近づき, 物理吸着を経て化学吸着するときのポテンシ

ルエネルギー変化を示す。気体分子が固体表面に近づき、ある一定の距離に達すると、ファンデルワールス力により固体表面に引き寄せられ、安定な状態（物理吸着）に達する。その際、凝縮熱程度の物理吸着熱  $Q_p$  が生じる。吸着は自発過程であるため、ギブスの自由エネルギー変化  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  は負である。また、吸着は気体分子が固体表面に束縛される状態であるため、エントロピー変化  $\Delta S$  も負となる。したがって、吸着エンタルピー  $\Delta H$  は負となるため、吸着過程は発熱現象である。また、物理吸着では吸着による分子構造の変化はほとんど見られず、温度が高くなると分子運動が活発になるため吸着量は減少する。解離を伴う化学吸着では、吸着分子が物理吸着状態から活性化エネルギー  $E_a$  を越え、遷移状態を経由することにより化学吸着状態に移行する。その結果、物理吸着より安定な吸着状態となり、同時に反応熱と同程度の化学吸着熱  $Q_c$  が生じる。これら、物理吸着と化学吸着の特徴を表 1.6.7 に示す。一方、ある気体分子が固体表面に物理吸着しているか、化学吸着しているかを明確に判断することは困難であるが、二次吸着等温線測定と様々な分析手法を組み合わせることで総合的に決定することができる。例えば、赤外分光法で吸着分子の固体表面への結合状態を、昇温脱離法によ

り吸着分子の脱離過程とその活性化エネルギーを調べる。また、二次吸着等温線は以下のように測定する。物理吸着と化学吸着の両方が起こる温度で一次吸着等温線を測定し、測定後、物理吸着成分のみを脱気により脱離させる。その後、同じ温度で二次吸着等温線を測定する。一次吸着等温線の吸着量には物理吸着成分と化学吸着成分が含まれているが、二次吸着等温線は物理吸着成分のみである。

したがって、これらの吸着等温線 (Adsorption isotherm) の吸着量の差は、化学吸着量 (不可逆吸着量) を示している。一例として、図 1.6.14 にカルシウムアパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ : HAp) ナノ粒子表面 (比表面積:  $95 \text{ m}^2/\text{g}$ ) への炭酸ガスの一次および二次吸着等温線を示す<sup>1-3)</sup>。なお、測定は  $25^\circ\text{C}$  で行った。また、吸着等温線の縦軸は吸着媒単位重量あたりの炭酸ガス吸着量を表し、 $0^\circ\text{C}$ ,  $101.3 \text{ kPa}$ , すなわち、標準温度と圧力 (Standard Temperature and Pressure: STP) における体積に換算している。いずれの吸着等温線もラングミュアー (Langmuir) 型を示し、 $200 \text{ Torr}$  以上では一次と二次の吸着量の差はほぼ一定であることがわかる。この差から化学吸着量を求めることができる。さらに、 $\text{CO}_2$  の吸着機構を *in situ* IR 測定した結果、 $\text{CO}_2$  は以下のように HAp の表面 P-OH 基と物理吸着するが、表面 OH

イオンとは化学吸着することが明らかになっている<sup>1-3)</sup>。



物理吸着はファンデルワールス力が主体となり、加えて電気双極子や四重極子などの静電的相互作用も加わる。そのポテンシャルエネルギー $E_p$ は、以下のエネルギーの総和として求められる<sup>4,5)</sup>。

(1) ロンドン (London) 分散力相互作用エネルギー ( $E_1$ )

(2) 表面電場により吸着分子内に誘起された双極子と表面電場との間の相互作用エネルギー ( $E_2$ )

(3) 吸着質がもつ双極子と表面電場との相互作用エネルギー ( $E_3$ )

(4) 吸着質がもつ四重極子と表面電場との相互作用エネルギー ( $E_4$ )

(5) 反発エネルギー ( $E_5$ )

(6) その他 (水素結合, 吸着電荷移動錯体) に基づくエネルギー

( $E_6$ )

$$E_p = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + E_6 \quad (1.6.17)$$

$$E_1 = -\frac{C}{r^6} \quad C = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{h\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (1.6.18)$$

$$E_2 = -\frac{1}{2} \alpha_1 F^2 \quad (1.6.19)$$

$$E_3 = -\mu F \cos\theta_a \quad (1.6.20)$$

$$E_4 = -\frac{1}{2} Q \frac{\partial^2 P}{\partial t_q^2} \quad (1.6.21)$$

$$E_5 = Br^{-m} \quad (1.6.22)$$

( $\alpha_1, \alpha_2$  : 原子あるいは分子 1, 2 の分極率 (吸着質の分極率 :  $\alpha_1$ ),  
 $\nu_1, \nu_2$  : 原子あるいは分子 1, 2 の特性振動数,  $h$  : プランク定数,  $F$  :  
表面電場,  $\mu$  : 双極子モーメント,  $r$  : 原子間距離,  $\theta_a$  : 双極子と電場  
とのなす角度,  $Q$  : 四重極子モーメント,  $P$  : 不均一電場内のポテン  
シヤル,  $t_q$  : 四重極子の対称軸に沿う座標,  $B, m$  : 定数)

したがって、固体表面への気体分子の物理吸着では、固体表面を構成する原子や分子の分極率、表面電場、さらに、気体分子の分極率、極性、四重極子モーメントに強く依存する。一方、実際の粉体の表面構造は、酸化皮膜の形成や電荷密度の偏り、表面再配列、空気中の水蒸気や炭酸ガスの吸着などにより、理想表面（単結晶を切断することで得られる完全に規則的で平滑な表面）と異なる。そのため、結晶学的モデルから求めた理想表面から吸着機構を考察することは困難である。さらに、気体分子の吸着サイトや吸着相互作用をより詳細に調査するためには、粉体表面に強く吸着している水分子などを除去しなければならない。そこで、吸着媒としての試料粉体の前処理として加熱排気が行われている。しかし、加熱排気は粒子の表面構造や細孔構造を変化させることがある。加熱排気温度の上昇に伴う表面構造の変化を *in situ* IR 測定し、前処理温度、前処理時間を

決定することが必要である。

### 1.5.2.2 吸着平衡と吸着速度

固体表面への気体の吸着量  $V$  は、温度  $T$ 、気体の平衡圧  $p$ 、固体—気体間の吸着相互作用ポテンシャル  $E$  に依存する。

$$V = f(T, p, E) \quad (1.6.23)$$

吸着量の測定は温度  $T$  一定の下で行われ、固体と気体が決まれば固体—気体間の吸着相互作用ポテンシャル  $E$  はほぼ一定であるとする。吸着量  $V$  は気体の平衡圧  $p$  のみの関数となり、これは吸着等温線とよばれる。

$$V = f(p)_{T, E} \quad (1.6.24)$$

また、気体の平衡圧  $p$  一定下での吸着量  $V$  と温度  $T$  の関係 ( $V = f(T)_{p, E}$ ) を吸着等圧線 (Adsorption isobar)、吸着量  $V$  一定下での圧力  $p$  と温度  $T$  の関係 ( $p = f(T)_{V, E}$ ) を吸着等量線 (Adsorption isostere) という。

吸着等温線は、縦軸に気体の吸着量 (標準状態に換算) を、横軸に気体の平衡圧  $p$  または平衡相対圧  $p/p^0$  ( $p^0$ : 吸着温度での吸着質気体の飽和蒸気圧) をプロットすることで得られる。図 1.6.15 に種々のタイプの吸着等温線を示す。中でも、Brunauer, Deming, Deming および Teller は様々な固体表面への気体分子の吸着測定を行い、吸着

等温線を5つの型に分類した<sup>6)</sup>。これは、Brunauer, Deming, Deming and Teller にちなみ (BDDT) の分類とよばれている。さらに、Sing はステップ型吸着等温線を VI 型吸着等温線と定義した<sup>7)</sup>。これらの分類は、現在、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry : 国際純正・応用化学連合) でも採用されている。

### I 型吸着等温線

このタイプの吸着等温線は、固体表面の吸着サイトの反応活性が高く、単分子層吸着エネルギーが極めて大きい化学吸着のときに見られる。この吸着等温線はラングミュアー型といわれ、後に述べるラングミュアー式から吸着サイト数を求めることができる。また、活性炭やゼオライトのようなマイクロ孔 (直径 0.5–2 nm の細孔) をもち、細孔内表面積が外表面積より圧倒的に高い固体でもこのタイプの吸着等温線が得られる。低圧部の急激な立ち上がりは、吸着質のマイクロ孔内への充填 (マイクロポアフィリング) が進行するため、これはマイクロ孔内の吸着ポテンシャルが著しく大きいことに起因する。また、吸着等温線の平らな部分では外表面への吸着が起こる。

### II 型吸着等温線

非多孔質またはマクロ孔（直径 50 nm 以上の細孔）をもつ固体表面での多分子層吸着で，固体表面と吸着質との相互作用が高いときに見られる。相対圧  $p/p^0 = 0.1 - 0.2$  付近の吸着等温線が凸に曲がったところで第 1 層目の吸着層が完成し，相対圧がさらに上昇すると第 2 層目以上が形成され，飽和蒸気圧付近 ( $p/p^0 \approx 1.0$ ) では層数は無限大になる。

### III 型吸着等温線

非多孔質またはマクロ孔をもつ固体表面での多分子層吸着で，固体表面と吸着質との相互作用が低いときに見られる。

### IV 型吸着等温線

メソ孔（直径 2–50 nm の細孔）をもつ固体表面での多分子層吸着で，固体表面と吸着質との相互作用が高いときに見られる。相対圧  $p/p^0 = 0.4$  以上では吸着質の毛細管凝縮により吸着等温線は急激に立ち上がる。

### V 型吸着等温線

メソ孔をもつ固体表面での多分子層吸着で，固体表面と吸着質との相互作用が低いときに見られる。IV 型吸着等温線と同様に，相対圧  $p/p^0 = 0.4$  以上では吸着質の毛細管凝縮により吸着等温線は急激に

立ち上がる。

## VI 型吸着等温線

階段型吸着等温線といわれ、無極性の吸着質が物理的、化学的に均一な表面をもつ非多孔質固体の平滑表面へ段階的に多分子層吸着をするときに見られる。

これらの吸着等温線を解析することで、固体－吸着質の相互作用を解明し、固体表面と吸着質分子との親和性や反応性を評価することができる。以下に、代表的な吸着等温式を示す。

### ① ヘンリー (Henry) 型吸着等温式

ヘンリーの法則（温度が一定のとき、一定量の液体に溶解する気体の質量はその気体の圧力（分圧）に比例する）が、吸着量にも適用できると考えた吸着等温式である。吸着量  $V$  は気体の平衡圧  $p$  に比例する。

$$V = k_H p \quad (k_H : \text{定数}) \quad (1.6.25)$$

どの型の吸着等温線も低圧部や吸着量の少ないところでは、ほぼ直線であることから、この式が近似的に成立していることがわかる。

### ② フロインドリッヒ (Freundlich) 型吸着等温式

フロインドリッヒは、一定温度下、様々な吸着媒と吸着質を組み

合わせ、吸着等温線を測定したところ、(1.6.26)式を見いだした。

$$V = k_F p^{1/n} \quad (1.6.26)$$

この式は経験的に導出された式であるため、定数  $k_F$ ,  $n$  の物理的意味は明確でないが、 $n$  は吸着相互作用の強さ、 $k_F$  は吸着相互作用と吸着量に関するパラメータと解釈されている。この式の両辺の対数をとると、

$$\log V = \log k_F + (1/n)\log p \quad (1.6.27)$$

となり、 $\log p$  に対して  $\log V$  をプロットすると、直線関係が得られ、ここから定数  $k_F$ ,  $n$  を求めることができる。

## ② ラングミュアー型吸着等温式

ラングミュアーは、吸着媒表面に原子あるいは分子が図 1.6.16 のように単分子層吸着するときの吸着等温式を、次の 1) - 3) の仮定に基づき理論的に導いた<sup>8)</sup>。

1) 固体表面は均一で、分子や原子の吸着サイトが存在し、それらはいずれも等価である。

2) 固体表面に吸着した原子あるいは分子同士は互いに影響しない。

3) 原子あるいは分子により吸着サイトが占有されると、吸着能力はなくなり、多分子層吸着は起こらない。

吸着平衡では、単位時間あたりに吸着サイトに入る分子数（吸着速

度)  $v_{ad}$  は単位時間あたりに吸着サイトから出る分子数 (脱着速度)  $v_d$  と等しい。気体の吸着速度  $v_{ad}$  について考えると, 気体の示す圧力は気体分子が壁に衝突することで生じる。気体分子運動論から, 単位面積, 単位時間あたりに衝突する気体分子の物質質量  $\mu_c$  は, (1.6.28) 式のようになる。

$$\mu_c = \frac{p}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (1.6.28)$$

( $T$ : 絶対温度,  $p$ : 気体の平衡圧,  $M$ : 気体の分子量,  $R$ : 気体定数)

ここで, 表面に衝突する分子は全て吸着するのではなく, 一部が吸着すると考え, その割合を  $\beta$  とする。ただし,  $\beta$  は 1 に近い。よって, 気体の吸着速度  $v_{ad}$  は  $\beta\mu_c$  に比例する。また,  $v_{ad}$  は全吸着サイトに対する分子が吸着していないサイト (空サイト) の割合  $\theta_0$  にも比例する。したがって, 吸着速度定数を  $k_{ad}$  とすると, 吸着速度  $v_{ad}$  は (1.6.29) 式で表される。

$$v_{ad} = k_{ad}\beta\theta_0\mu_c \quad (1.6.29)$$

一方, 脱着速度  $v_d$  は脱着している分子数に比例するため, 全吸着サイトに対する分子が吸着しているサイトの割合 (被覆率) を  $\theta$ , 脱着速度定数を  $k_d$  とすると,  $v_d$  は (1.6.30) 式のように表される。

$$v_d = k_d\theta \quad (1.6.30)$$

吸着平衡では, 吸着速度  $v_{ad}$  と脱着速度  $v_d$  は等しいため, (1.6.31)

式のようになる。

$$k_{ad}\beta\theta_0\mu_c = k_d\theta \quad (1.6.31)$$

また、 $\theta_0 + \theta = 1$  であるので、(1.6.31) 式は、(1.6.32) 式のようになる。

$$\theta = \frac{k_{ad}\beta\mu_c}{k_d + k_{ad}\beta\mu_c} \quad (1.6.32)$$

ここで、単位面積あたりの全吸着サイト数を  $N_0$  とすると、吸着が単分子層でのみで起こるときは、吸着分子数は  $N_0$  を超えることはない。単位面積に吸着している分子数を  $N$  とすると、被覆率  $\theta = NN_0$  となる。したがって、(1.6.28) 式と (1.6.32) 式から (1.6.33) 式が得られる。

$$\theta = \frac{N}{N_0} = \frac{k_{ad}\beta p}{k_d(2\pi MRT)^{1/2} + k_{ad}\beta p} \quad (1.6.33)$$

ここで、 $N = V$ 、 $k_{ad}\beta/k_d(2\pi MRT)^{1/2} = a$ 、 $N_0 = b$  とすると、(1.6.33) 式は、(1.6.34) 式のようになる。

$$V = \frac{abp}{(1+ap)} \quad (1.6.34)$$

この式は、ラングミュアの吸着等温式とよばれる。定数  $b$  は全吸着サイト数、すなわち、飽和吸着量に相当する。気体の平衡圧  $p$  が大きくなると、吸着量  $V$  は飽和吸着量  $b$  に近づく。また、 $p$  が非常に小さいときは、(1.6.34) 式は  $V = apb$  と見なすことができ、ヘンリー型吸着等温式と一致する。得られた吸着等温線がラングミュア式に当てはまるかどうかを調べるときは、(1.6.34) 式を (1.6.35) 式の

ように変形し、

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{b} \quad (1.6.35)$$

図 1.6.17 のように横軸に  $p$  を、縦軸に  $p/V$  をプロットする。このとき、直線関係を示せば、ラングミュアー式が成立し、気体分子は固体表面に単分子層吸着していることがわかる。さらに、直線の傾きと切片から飽和吸着量  $b$  を求めることができる。また、定数  $a$  については、速度論的取扱いによれば、(1.6.36) 式のように表すことができる。

$$a = k \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (1.6.36)$$

( $k$ : 定数,  $E_d$ : 脱着の活性化エネルギー)

### ③ BET 型吸着等温式

Brunauer, Emmet および Teller はラングミュアーの単分子層吸着理論を、図 1.6.16 のような多分子層吸着に拡張し、次の 1) – 5) の仮定に基づいて吸着等温式を導いた<sup>9)</sup>。

- 1) 固体表面は均一で、原子あるいは分子の吸着サイトはいずれも等価で独立している。
- 2) 吸着した原子あるいは分子同士の間には相互作用は存在しない。
- 3) 二分子層以上の吸着において、吸着熱は測定温度における吸着

質の液化熱に等しい。

4) 第 1 層～第  $n$  層の各吸着層に対し，ラングミュアの吸着等温式が成立する。

5) 吸着質分子は多分子層に無限に吸着できる。

したがって，固体表面に気体分子は吸着し，第一層目の吸着層を形成するが，第二層目の吸着サイトは第一層目に吸着した分子，第三層目の吸着サイトは第二層目に吸着した分子，を繰り返すことで多分子層が形成されていく。このようにして，(1.6.37) 式が導かれる。

$$V = \frac{V_m C p}{(p^0 - p)[1 + (C - 1)(p/p^0)]} \quad (1.6.37)$$

( $V$  : 吸着量,  $V_m$  : 単分子吸着容量,  $p$  : 気体の平衡圧,  $p^0$  : 吸着温度での吸着質気体の飽和蒸気圧,  $C$  : 定数)

また，式 (1.6.37) は，式 (1.6.38) のようにも表現できる。

$$V/V_m = \frac{C(p/p^0)}{(1 - p/p^0)[1 - (p/p^0) + C(p/p^0)]} \quad (1.6.38)$$

この式は，Brunauer, Emmet および Teller にちなみ，BET 式とよばれ，II 型の吸着等温線を与える。相対圧 ( $p/p_0$ ) が低い ( $p \ll p^0$ ) とき，

(1.6.38) 式は

$$V = \frac{V_m C p}{(p/p^0 + 1)} \quad (1.6.39)$$

となり，(1.6.34) 式のラングミュア式と同じ形になる。さらに，

( 1.6.37 ) 式を ( 1.6.40 ) 式のように変形し，

$$\frac{p}{[V(p^0-p)]} = \frac{(C-1)}{V_m C} (p/p^0) + \frac{1}{V_m C} \quad (1.6.40)$$

図 1.6.18 のように横軸に相対圧 ( $p/p^0$ )，縦軸に  $p/[V(p^0-p)]$  をプロットする。このとき，直線関係が得られると BET 式が成立しており，傾きと切片から単分子吸着容量  $V_m$  と定数  $C$  を決定することができる。なお，一般に BET 式が成立する範囲は， $p/p^0 = 0.05 - 0.35$  で，このとき，被覆率  $\theta = V/V_m$  は  $0.5 - 1.5$  となる。また，定数  $C$  は，第 1 層と第 2 層以降の吸着熱の差を示すパラメータである。さらに BET 式から得られた吸着媒単位質量当たりの吸着質の単分子吸着容量  $V_m$  [g/g] から，比表面積  $A_s$  を (1.6.41) 式のように求めることができる。

$$A_s = (V_m N_A a_m / M) \times 10^{-18} \quad (1.6.41)$$

( $a_m$  : 分子占有面積 (吸着質 1 分子が占める面積)， $N_A$  : アボガドロ数 ( $6.022 \times 10^{23}$ )， $M$  : 吸着質の分子量)

なお，容量法により単分子吸着容量を吸着質気体の体積 [mLSTP/g] で求めたときは，(1.6.42) 式のようになる。

$$A_s = (V_m N_A a_m / 22400) \times 10^{-18} \quad (1.6.42)$$

この比表面積の決定には，吸着質の分子占有面積  $a_m$  が重要になる。 $a_m$  は吸着層がバルク液体と同じ構造，吸着分子は球状，吸着温度の

液化状態では分子は六方最密充填している，と仮定すると，一分子の占有面積は (1.6.43) 式のようになる<sup>10)</sup>。

$$a_m = f(M/\rho N_A)^{2/3} \quad (1.6.43)$$

( $f$ : 原子充填率 (=1.091),  $\rho$ : 吸着温度での吸着質液体の密度)

表 1.6.8 に比表面積の決定に用いられている代表的な吸着質の  $a_m$  を示す<sup>11,12)</sup>。例えば，77K で測定した窒素吸着等温線から比表面積を求めるときは， $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$ ,  $M = 28.01$  より， $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$  となる。

これまでは，一定温度，圧力下で固体表面に吸着質が吸着するときの吸着平衡論，すなわち，静的吸着について述べてきた。一方，工業化学においては，例えば，ガスの乾燥，溶剤の回収，溶液の精製，石油溜分の分離，類似化合物の精密分離など，吸着は広く利用されており，ある吸着量に達するにはどのくらいの時間が必要か，というような動的吸着も非常に重要である。ラングミュアーは圧力一定下での正味の吸着速度は吸着速度と脱着速度の差であるとして，(1.6.44) 式のような吸着速度式を導いた。

$$dV_t/dt = k_{ad}(V_m - V_t) - k_d V_t = (k_{ad} + k_d)(V_e - V_t) \quad (1.6.44)$$

( $t$ : 時間,  $V_t$ : 時間  $t$  における吸着量,  $V_m$ : 単分子吸着容量,  $k_{ad}$ : 吸着速度定数,  $k_d$ : 脱着速度定数,  $V_e$ : 平衡吸着量)

また，(1.6.44) 式を積分すると，(1.6.45) 式のようになる。

$$V_t/V_e = 1 - e^{-(k_{ad}+k_d)t} \quad (1.6.45)$$

さらに、(1.6.45) 式の対数をとると、(1.6.46) 式のようになる。

$$\ln[V_e/(V_e - V_t)] = (k_{ad} + k_d)t \quad (1.6.46)$$

これらの式は、例えば、金属面のような平滑表面に吸着質気体が吸着するときのように、吸着分子が何の妨害もなく吸着サイトに直接吸着するとき成立する。

以上、物理吸着と化学吸着、吸着等温線、吸着等温式、吸着速度について述べてきた。より詳細については、幾つかの成書<sup>4~6,12~17)</sup>に纏められているので、そちらを参照して頂きたい。

## 引用文献

- 1) Cheng, Z. H., A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, "FTIR study on incorporation of CO<sub>2</sub> into calcium hydroxyapatite", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 1501-1505 (1998)
- 2) Cheng, Z. H., A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, "FTIR study of adsorption of CO<sub>2</sub> on nonstoichiometric calcium hydroxyapatite", *Langmuir*, **14**, 6681-6686 (1998)
- 3) Ishikawa, T., A. Teramachi, H. Tanaka, A. Yasukawa and K. Kandori, "Fourier transform infrared spectroscopy study of deuteration of calcium hydroxyapatite particles", *Langmuir*, **16**, 10221-10226 (2000)
- 4) Yong, D. M., and A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London (1962)
- 5) 高石哲男：“物理吸着の基礎 (1)”，*真空*, **9**, 175-182 (1966)
- 6) Brunauer, S., L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, "On a theory of the van der Waals adsorption of gases", *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723-1732 (1940)
- 7) Gregg, S. J., and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface area, and Porosity" Academic press, London (1982), p. 1-4

- 8) Langmuir, I., “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403 (1918)
- 9) Brunauer, S., P. H. Emmett and E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938)
- 10) Emmett, P. H., and S. Brunauer, “The use of low temperature van der Waals adsorption isotherms in determining the surface areas of various adsorbents”, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1553-1564 (1937)
- 11) McClellan, A. L., and H. F. Harnsberger, “Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces”, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577-599 (1967)
- 12) 近澤正敏, 田嶋和夫 : “界面化学”, 丸善 (2001), p. 117-119
- 13) 慶伊富長 : “吸着 (共立全書 157) ”, 共立出版 (1965)
- 14) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫 : “吸着の科学”, 丸善 (1991)
- 15) Masel, R. I., “Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces”, Wiley & Sons, New York (1996)
- 16) Rouquerol, J., F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. W. Sing, “Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition), Principles, Methodology and Applications”, Academic Press, London

(2013)

17) 粉体工学会編：“粉体工学ハンドブック”，朝倉書店 (2014)

## Figure captions

図 1.6.13 吸着ポテンシャル曲線

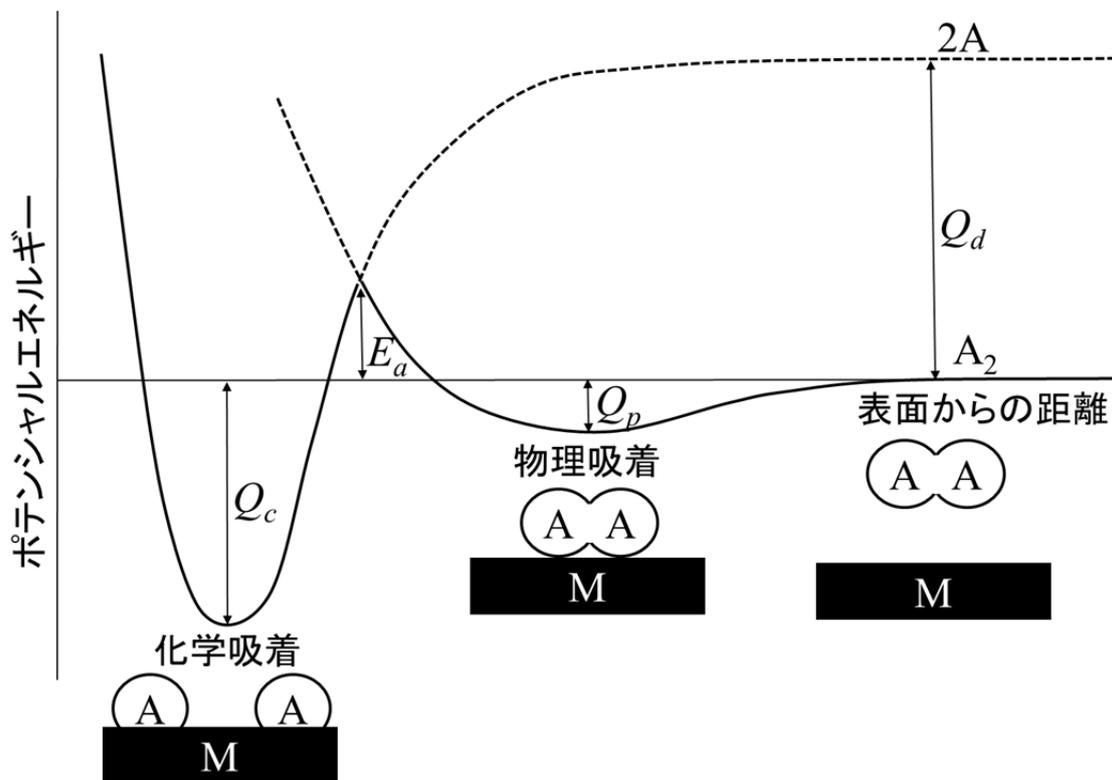
図 1.6.14 HAp 粒子への炭酸ガス一次および二次吸着等温線

図 1.6.15 吸着等温線の分類

図 1.6.16 単分子層および多分子層吸着モデル

図 1.6.17 Langmuir プロット

図 1.6.18 BET プロット



$Q_c$ : 化学吸着熱,  $Q_p$ : 物理吸着熱,  $Q_d$ : 気体の解離熱  
 $E_a$ : 化学吸着の活性化エネルギー

図 1.6.13 吸着ポテンシャル曲線

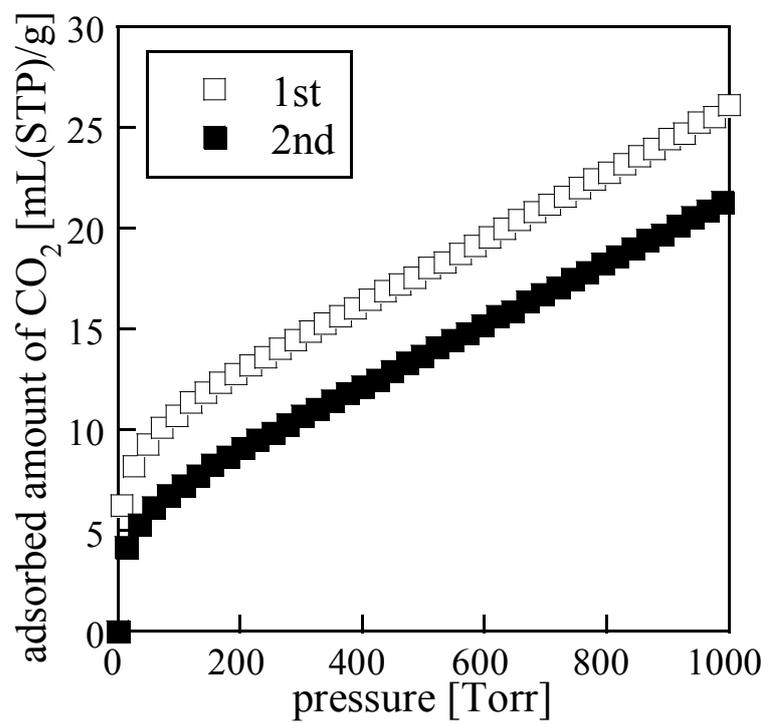


図 1.6.14 HAp 粒子への炭酸ガス一次および二次吸着等温線

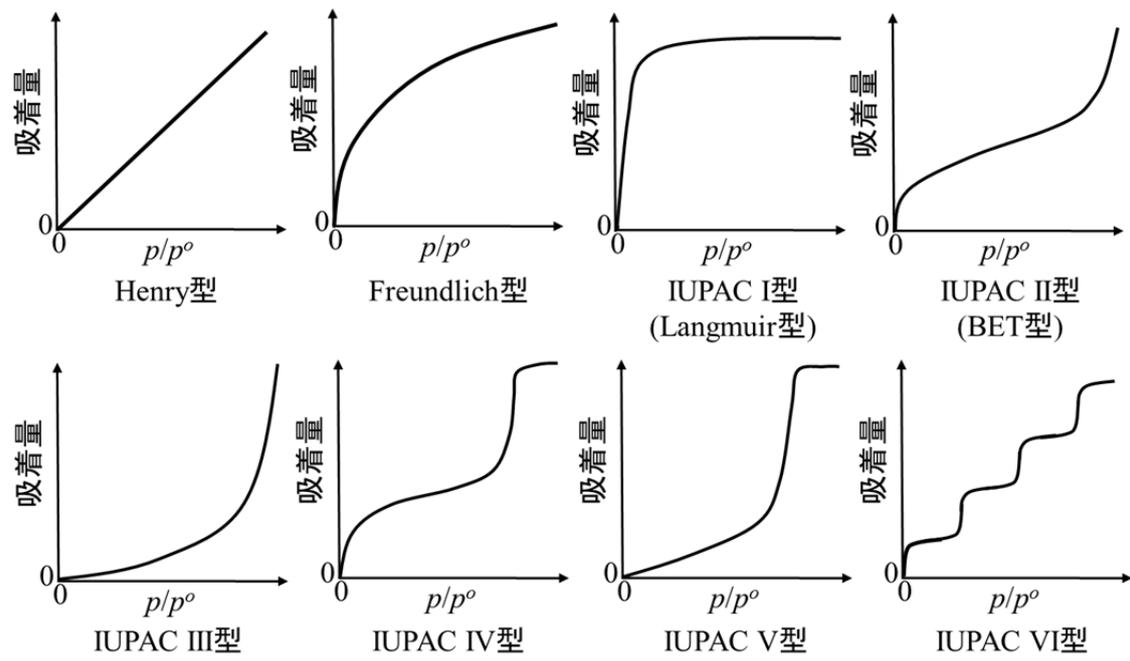


図 1.6.15 吸着等温線の分類

単分子層吸着



多分子層吸着

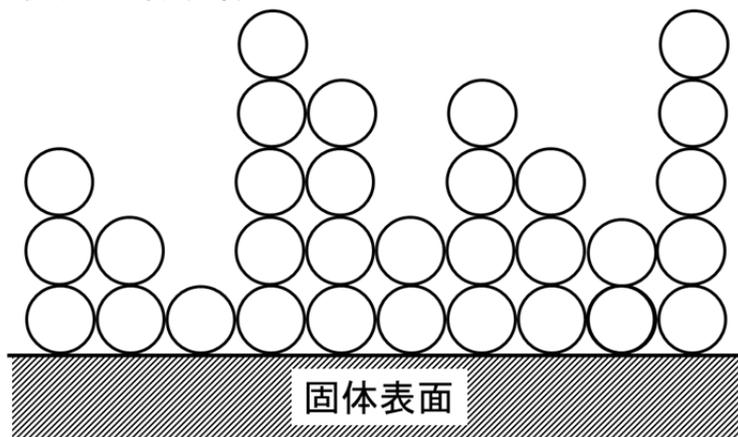


図 1.6.16 単分子層および多分子層吸着モデル

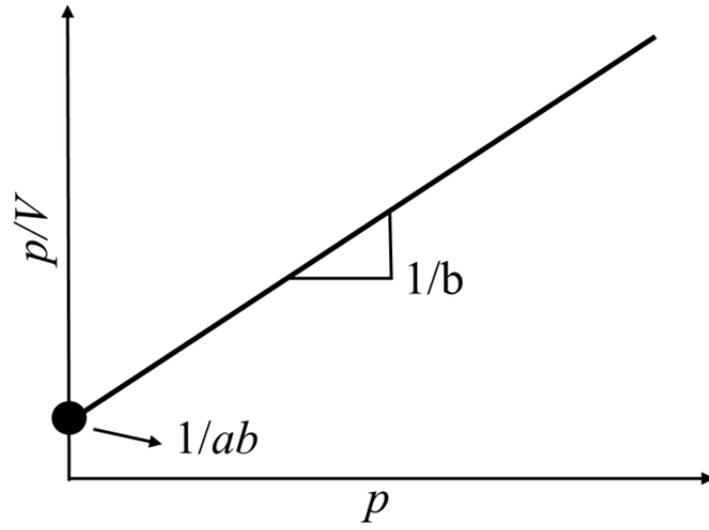


図 1.6.17 Langmuir プロット

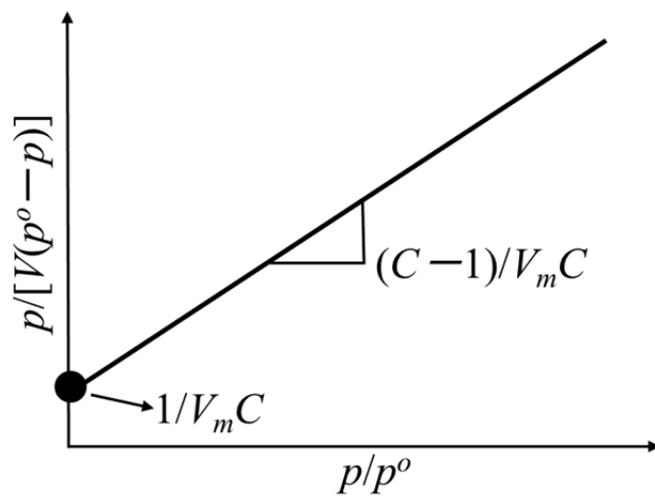


図 1.6.18 BET プロット

表 1.6.7 物理吸着と化学吸着

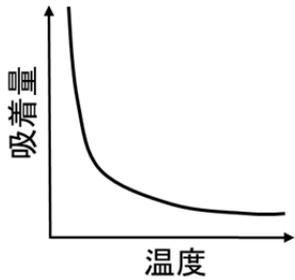
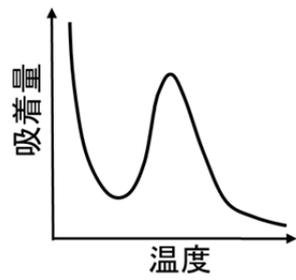
	物理吸着	化学吸着
吸着力	弱 (ファンデルワールス力)	強 (化学結合力)
活性化エネルギー	なし	あり
吸着熱	小 (凝縮熱と同程度)	大 (反応熱と同程度)
吸着選択性	なし	あり
吸着速度	速い	遅い
温度依存性	あり (低温で吸着量大)	なし
	 <p>吸着量 vs 温度</p>	 <p>吸着量 vs 温度</p>
吸着層の形成	多分子層	単分子層
吸着等温線	BET 型	Langmuir 型
可逆性	あり	なし
表面構造の変化	なし	あり

表 1.6.8 種々の吸着質の分子占有面積 ( $a_m$ )

吸着質	温度 [K]	$a_m$ [nm <sup>2</sup> ]
窒素 N <sub>2</sub>	77	0.162
クリプトン Kr	77	0.185
キセノン Xe	77	0.193
アルゴン Ar	90	0.144
酸素 O <sub>2</sub>	90	0.146
メタン CH <sub>4</sub>	90	0.160
二酸化炭素 CO <sub>2</sub>	195	0.195
水 H <sub>2</sub> O	290	0.108
<i>n</i> -ブタン C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	273	0.321
ベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	293	0.360