

分子吸着による 固体表面ナノ構造解析

千葉大学理学部教授

金子 克美



1. はじめに

身の回りの固体物質は必ず表面を介して異物質に接している。その表面は金属

光沢を示すものから、光を乱反射して白っぽく見えるものまで様々である。私達の印象による判断では、つやつやと光っている表面は滑らかであるが、散乱が著しい場合には表面は粗い。しかしながら、光に対するこれらの特性はあくまでも可視光の波長の大きさ、つまり100nmのオーダーであり、固体表面を十分に捉えているとは言えない。固体の表面は当然ながら原子配列から成っているので、必ず0.1nmオーダーの凹凸構造を持っているはずである。このことは走査トンネル顕微鏡等（STM）を用いて確認されている。例えば、グラファイトは広く工業にも利用されている炭素材であるが、その基底面は理想的な平坦表面のモデルとして表面科学の基礎研究に使用されている。しかし、そのグラファイトの基底面ですら、STMによると表面の電子励起状態に由来する規則的凹凸構造が見えてくる。従って粉体と言われている微粒子集合体の微粒子表面はnmオーダーでは極めて粗い構造からなっている。場合によっては気相の水蒸気あるいはCO₂を化学吸着して水酸化物あるいは炭酸塩が表面に成長して、表面の形状と化学組成をも変えていることがある。表面層にある粗さ構造が分子の大きさの程度であると著しく強い分子ポテンシャル場を生じており、水蒸気分子を物理吸着して、固体表面の性質を変えていることがある。

本稿では超高真空を用いる表面科学手法では見えてこない実在表面のナノ構造を高分解能の気体物理吸着で探れることを述べる。もちろん、種々な表面分析法を駆使できる場合には、各々の表面分析法によって異なる表面情報を集め、総合的に表面のナノ構造を理解するのが望ましい。著者も研究上は分子吸着法以外の手法を取り入れてい

るが、分子吸着法には他の方法にはない優れたメリットがあるので、それらに触れながら、分子吸着とナノ表面構造との関係を説明したい。

2. 平坦表面への分子物理吸着のシミュレーション

先程のグラファイト面の微細な亀の子構造を無視して完全な平坦表面とした場合の分子吸着を統計力学的手法によってシミュレーションできる。完全平坦表面モデルではSteeleの10-4-3ポテンシャルで分子表面間相互作用を表せばよい。一方、分子間相互作用をLennard-Jonesポテンシャルで表せば、グランドカノニカルモンテカルロ（GCMC）法で吸着等温線が電子計算機で計算可能である。このような計算を分子シミュレーションと呼ぶ。つまり、温度を一定にして特定の化学ポテンシャル、つまり気体圧力下で、表面上に許される気体分子数（吸着量）を統計力学原理で決定する。次々に圧力を変えながら吸着量を求めると吸着等温線が得られる。図1には77Kにおける平坦グラファイト表面上へのN₂吸着等温線と、各相対圧力P/P₀における吸着の様子を示す¹⁾。ここで相対圧は気体の平衡圧力と飽和蒸気圧との比を意味する。またN₂分子を球形近似している。この吸着等温線はIUPACの型であり、P/P₀の増加につれてグラファイト表面上に吸着層が形成されていく様子がわかる。P/P₀ = 10⁻³の時には、ほぼ吸着第一層が完成しており、その後多分子層が次第に生成する。こ

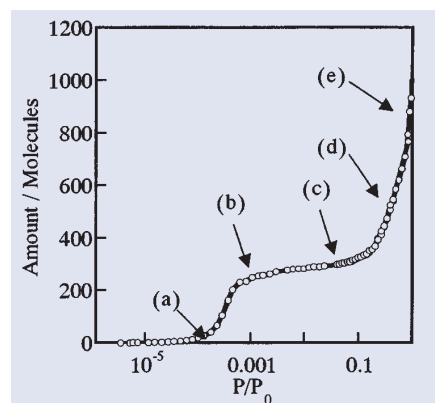


図1 77Kにおけるグランドカノニカルモンテカルロ法によるグラファイト表面への窒素吸着等温線

著者略歴

1969年 横浜国立大学工学部応用化学科卒業
1971年 東京大学大学院理学研究科修士課程 化学専攻修了
1978年 理学博士（東京大学）
1971年 千葉大学理学部文部技官、助手、講師、助教授
1992年 千葉大学理学部教授

受賞歴

1990年 日本吸着学会賞
1998年 日本炭素材料学会論文賞
1999年 日本化学会学術賞

専門

ナノ空間の分子科学，ナノ細孔体設計化学，
気体吸着科学，炭素構造科学

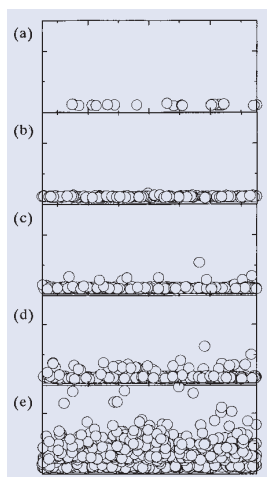


図2 77Kにおけるグラフトカノニカルモンテカルロ法によるグラファイト表面への吸着等温線の各相対圧における窒素吸着状態

の吸着機構は古くから Brunauer-Emmett-Teller (BET) の多分子層吸着と呼ばれ、吸着第一層の吸着量 (単分子容量 n_m) を用いて表面積が決められている。いわゆる BET 表面積である。図2には図1の異なる相対圧における分子の吸着状態を示すスナップショットである。従来は図2に示すような吸着様式を明瞭に示せなかったが、分子シミュレーションは実像を示すことができるために、現象を理解しやすい。従来は $P/P_0 = 0.1$ 付近で単分子層が完成すると言われていたが、そこはどうかや2分子層ができる領域である。BET表面積の決定は $P/P_0 = 0.1 \sim 0.3$ の吸着データを利用しているが、正しくは単分子層が完成する付近のデータを用いるべきであるが、後に述べる細孔性固体でない場合には $P/P_0 = 0.1 \sim 0.3$ のデータでも大きな差異は見られない。BET表面積は n_m に N_2 分子の占有面積 (N_2) (0.162 nm^2) を乗じて求められている。

3. フラクタル表面への気体吸着

はしがきで述べたように実在の表面に完全平坦なものはなく、表面に凹凸がある。つまり実在表面は2次元ではなく、3次元空間へと突き出している。このため、空間を1, 2, および3次元のように簡略化して表現するのではなく、フラクタル次元を用いるべきである。例えば、図3のように異なる大きさの分子による単分子吸着状態を考えよう。分子間を直線でつないでみると、小分子である程に表面を表す曲線に近い。この時、単分子吸

着量 (分子数) と分子占有面積との間には (1) 式の成立が認められる。

$$n_m \propto \frac{D_s}{2} \quad (1)$$

ここで D_s は表面フラクタル次元と呼ばれ、AvnirとPfeiferにより導入された概念である²⁾。 $D_s = 2$ は完全平坦表面を、 $D_s = 3$ は表面が3次元立体構造をとることを意味する。 D_s を決定するには異なる分子について吸着等温線を求め n_m と D_s のプロットを得ればよい。例えば、 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微細結晶と有機分子鎖を持つチタネート ($\text{ROTi}(\text{-COR}')^3$) で修飾した $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の D_s を求めると、もとの $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では $D_s = 2.4$ 、チタネート修飾 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では $D_s = 3.0$ である。従って、チタネート処理すると、表面に分子オーダーの凹凸ができることが理解される³⁾。

また後に述べるミクロ孔の発達した活性炭素繊維ACFのミクロ孔壁の粗さをも、この分子プローブによる方法で見積もることができる。ACFをアルゴン中高温で前処理し、ミクロ孔壁の構造を変えて、表面フラクタル次元を測定すると、処理無しの場合に $D=2.7$ であったものが、1673Kでの処理により、 $D=2.3$ へと低下する。アルゴン処理によってミクロ孔の細孔壁が平坦化、つまりグラファイト様に変化していることを示している⁴⁾。

4. 比較プロットと表面ナノ構造

図3に表面の粗さ構造を示したが、表面の凹み構造の深さが分子サイズより十分に大きい時、その構造は細孔と呼ばれる。IUPACでは、細孔の種類を細孔径 w に応じて、ミクロ孔 ($w < 2 \text{ nm}$)、メソ孔 ($2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$) およびマクロ孔 ($w > 50 \text{ nm}$) と呼んでいる。ミクロ孔は更にウルトラミクロ孔 ($w < 0.7 \text{ nm}$) とスーパーミクロ孔 ($0.7 \text{ nm} < w < 2 \text{ nm}$) とに分類さ

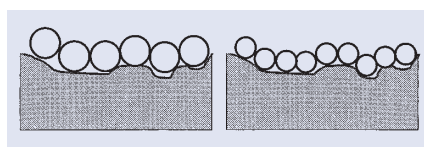


図3 凹凸のある固体表面への大きさの異なる分子の単分子吸着状態

れることがある。ここで細孔径 w は細孔空間の3次元パラメーターにおける最小値であり、スリット型細孔ではスリット幅、円筒型細孔の場合には直径を言う。さて、簡単のために2枚のグラファイトが互いに平行に配置して、スリット細孔をなしている場合を考えよう。この場合にはスリット細孔中の分子は両側のグラファイトとの相互作用を受ける。つまり、平坦表面からの相互作用ポテンシャルを2枚分加算しなければならない。このようにするとグラファイトスリット孔と N_2 分子との相互作用ポテンシャルは図4のようになる⁵⁾。図4は w が変化するにつれて、相互作用ポテンシャルがどのように変わるかを示している。 w が 0.6 nm より大きいと、両側の表面に接する位置にポテンシャル極小がある。しかし、 w が 0.6 nm より小さくなると両極小が融合してポテンシャル井戸が著しく深くなる。平坦表面の場合のポテンシャル極小は 1100 K (9.1 kJ/mol) であるが、 $w = 0.6 \text{ nm}$ では 1530 K (12.7 kJ/mol) である。従って引力が分散相互作用にのみによるにしても $w = 0.6 \text{ nm}$ の系での分子の受ける安定化は弱い水素結合なみとなる。このようなミクロ孔への N_2 吸着は平坦表面と比べて、どのように異なるであろうか。このような差異を見るのに都合のよい方法は比較プロット法である。代表的比較プロットには t - および ρ_s - プロットがある。ここではミクロ孔への適用性がある ρ_s - プロットを示す。

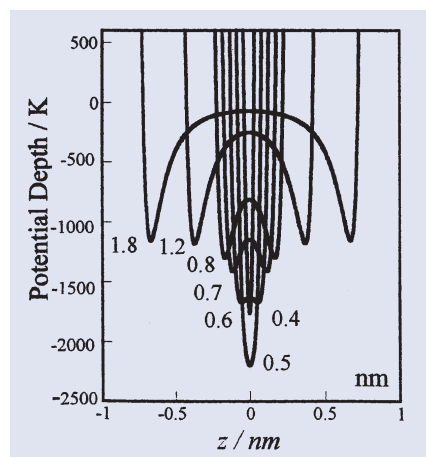


図4 グラファイトスリット細孔と窒素分子との相互作用ポテンシャルの細孔径による変化

α_s 値は $P/P_0 = 0.4$ の吸着量 $n_{0.4}$ に対する任意の相対圧における吸着量 n との比, $n/n_{0.4}$ ($= \alpha_s$) として得られる. このようにすると吸着等温線の差異を表しやすい.

さて, 細孔がなく表面組成が研究対象に似ている物質について 77K での N_2 吸着を測定して, P/P_0 と α_s の対照表を作成する. 次にこの対照表によって未知試料の N_2 吸着等温線を吸着量 n vs. α_s の関係に変換する. これが α_s -プロットと呼ばれる⁶⁾. 細孔のない平坦表面への吸着等温線を基準にしているのでもしマイクロ孔とメソ孔がなければ直線プロットが得られ, その勾配が表面積に比例する. 予め比例係数を求めておくと, 表面積が正確に決められる. Sing 等は極めて低圧からの N_2 吸着等温線を対象としなかったため, 金子らは分子シミュレーションと実験とから, ミクロ孔の解析用に α_s -プロットを高分解能にした^{7,8)}. これらの検討によれば, 前述のようにミクロ孔の強いポテンシャル場への吸着では, 平坦表面よりも著しく低圧で細孔壁への単分子吸着が起こるために, $\alpha_s = 0.5$ 以下で上方へのずれ (f-スイング) がみられる. また, 更に単分子層に覆われた残りの細孔空間には, 予め吸着した単分子層からの分子間力の作用も手伝って, 平坦表面に比べて分子が吸着されやすい. このため $0.5 < \alpha_s < 1$ の間にも上方へのずれ (c-スイング) が生ずる. これら両スイングを生ずる

ような吸着をマイクロアフィリングと呼んでいる. f-スイングと c-スイングのあるなしと, スイングの相対的な大きさは細孔径の大きさと分布とに依存する. 例えば, 分子シミュレーションで平坦グラファイト面への 77K の N_2 吸着等温線を基準として, 細孔分布と α_s -プロットの形状との関係をみたものが図 5 である. これによるとサブナノからナノメートル領域での細孔構造が α_s -プロットによく対応していることがわかる. また, この $\alpha_s = 0.5$ と原点を結んだ直線の勾配から表面積 a_s が求まり, かつ $\alpha_s = 1$ より大きい所の直線を $\alpha_s = 0$ に外挿して細孔容積 V が得られる. このことから平均スリット幅, つまり細孔径 w が $2V/a_s$ として求められる. このようにして決められる w 値は BET 法に比べて信頼できる. なぜならば, スーパーミクロ孔では BET 法は大きい場合で表面積を 50% も過大評価してしまう. 一方, ウルトラミクロ孔の場合には BET 法は表面積を過小評価する. このように, ミクロ孔性固体での表面積の決定には, BET 法は適さない. 信用できる平均細孔径と表面積の実験的決定法は, 上述の高分解能 α_s -プロットを用いる方法である. この方法ではミクロ孔の強いポテンシャル場の効果を取り除いているので Subtracting Pore Effect (SPE) 法と呼び, 正確さが高い. ミクロ孔の細孔分布の決定にはまだ議論があるが, 有力なのが密度汎関数理論 (DFT) によるものである^{9,10)}.

さて, メソ孔の場合はどうか. メソ孔の細孔壁に多分子層吸着が進行し, 特定の細孔径で決まる相対圧に達すると, 毛管凝縮が生じ, 気相と吸着層との界面にメニスカスができる. このメニスカスの平均曲率半径がメソ孔中の吸着層の安定性に関係している. これを定量的に表したものが Kelvin 式である. Kelvin 式によればメニスカスの曲率半径が小さい程, 吸着凝縮層の蒸気圧が小さい. 吸着と脱着時のメニスカスが異なると, 吸着ヒステリシスを生ずる.

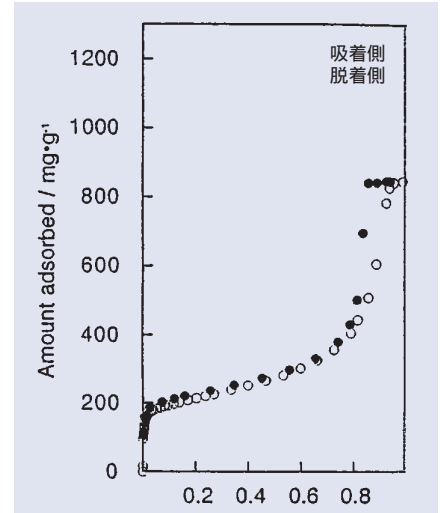


図6 カーボンアエロゲルの77Kでの窒素吸着等温線の吸着等温線

メソ孔では毛管凝縮の前に多分子層吸着が生ずるので図6のような形状となる. この図はメソ孔体として知られるカーボンアエロゲルの吸着等温線で明瞭なヒステリシスがある¹¹⁾. カーボンアエロゲルは約 20nm のカーボン小球体が互いに化学結合で凝集し, それら粒子が作る高次構造の空隙が均一なメソ孔を与えている. この場合の α_s -プロットはミクロ孔の場合と異なる. 実はメソ孔の場合には必ず $P/P_0 = 0.4$ より大きいところで, 吸着等温線が立ち上がるので, α_s -プロットでも $\alpha_s = 1$ より大きいところで上にずれる. 従って α_s -プロットをみて, どの部分で直線性からずれがあるかをみると, ミクロ孔かメソ孔かの区別ができる. 更に綿密な解析をすると細孔容積と表面積が得られ, ミクロ孔とメソ孔が共にある時には, 分離して各々の細孔容積と表面積が得られる. メソ孔の細孔径分布は Kelvin 式に基づいて決定されるので, 既に解析ソフトとして利用されている. ただし, 規則的構造を持つメソ細孔シリカについての研究から, Kelvin 式の不十分さが明らかになった¹²⁾. つまり, ミクロ孔とメソ孔の境界領域 (細孔径 = 1.5nm ~ 5nm) での吸着は, Kelvin 式で表すことができず, 固体表面と分子との相互作用項を明らかに組み込んだ理論が必要であり, 現在も研究されている.

前述の議論は基本的にはスーパーミ

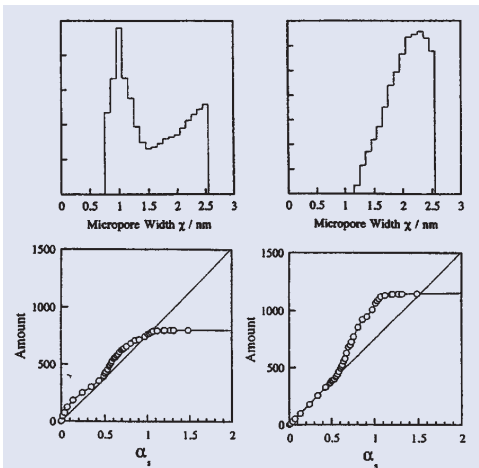


図5 異なる細孔径分布を持つ炭素系細孔体に対する窒素吸着等温線の α_s プロット. 上の図は細孔径分布を, それに対応する α_s プロットを下に示す.

クロ孔までに適用できるものである。つまり、通常の方法では、ウルトラミクロ孔についての77Kにおける N_2 吸着測定は困難である。著者らは最近 $P/P_0 = 10^{-9}$ から吸着等温線を測定できるようにした。この方法により従来は、細孔がないとみられていたカーボンブラックにも総吸着量の10%程の容量を持つミクロ孔の存在が明らかにされた¹³⁾。ただし、この測定はどこでもできるわけではない。そこで次に、一般のところでの適用が可能なウルトラミクロ孔の決定法を紹介する。

5. GCMCシミュレーションに支援されたウルトラミクロ孔構造決定

室温における N_2 と O_2 の吸着速度の差異を利用して、空気から両者を分離するのに分子篩カーボンが用いられている。この例のように有用な気体あるいは除去したい気体の分離を行うために高性能の分子篩カーボンが求められている。サイズの異なる分子吸着などから分子篩カーボンの細孔はウルトラミクロ孔であり、 $w < 0.6\text{nm}$ のものが多くとみられている。先にも述べたように $w < 0.6\text{nm}$ であると分子ポテンシャル場は著しく強いので、 N_2 気体を室温でも相当吸着する。そこで303Kでの N_2 吸着等温線を測定し、GCMCシミュレーションからの計算等温線と比較すれば分子篩カーボンの細孔径を厳密に決定できるであろう。ただし、GCMCシミュレーションの吸着量を実測値と比較するためには、試料のウルトラミクロ孔の細孔容積が必要である。そのため水蒸気がウルトラミクロ孔にも吸着される性質を利用して、ウルトラミクロ孔容積を決めている。このようにして図7のように、GCMCシミュレーション等温線と実測等温線の比較をして、重なる時の細孔径をウルトラミクロ孔部分の細孔径とする¹⁴⁾。更に、完全球形のArを用いた実験も併用すると信頼性の高い w 値が得られる。分子ポテンシャルと w との関係によると、可能な w 値は二通りある場合がある。この場合には、77Kでの N_2 吸着、303Kでの水蒸気吸着、密度な

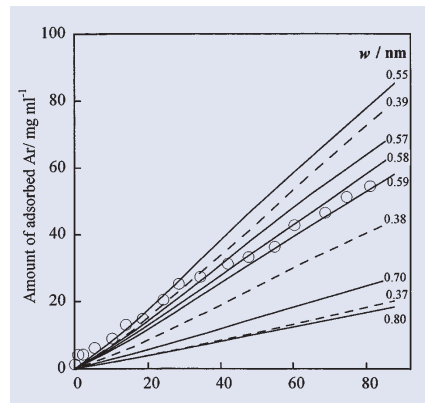


図7 303Kにおけるグランドカニカルモンテカルロ法による窒素吸着等温線と分子篩炭素の実測値との比較

どを総合的に考えると、一意に決まってくる。例えば、図7に示した分子篩カーボンでは $w = 0.58 \pm 0.01\text{nm}$ となる。

6. ナノ空間を利用する分子制御新しい化学

これまでは固体表面のナノ構造を分子吸着から明らかにできることを述べてきた。ところが、固体のナノ空間構造を制御すると、強い分子表面相互作用のために、ナノ空間中の分子が特別な分子集団構造をとることが各種分光学、X線回折、低温磁化測定の実用による著者らの研究で明らかにされている^{15,16)}。例えば、圧力を印加しないにも拘わらずに高圧反応が容易に生じ、超臨界気体でも吸着されやすくなる等の現象が生ずる。この点は世界的に注目を集めている H_2 および CH_4 貯蔵にも関連してホットな研究ターゲットであり、カーボンナノチューブとその関連物質¹⁷⁾あるいは無機・有機ハイブリッド細孔体¹⁸⁾など新規細孔体の開発とその気体吸着性の研究が世界中で展開されはじめています。ただし、ここでは分

表1 気体物理吸着から得られる情報

77Kでの窒素吸着法	表面積 (>0.03m ² /g, ただし低表面積については特殊測定), 細孔構造全般 (ミクロ孔とメソ孔の識別など), 細孔径分布 (ミクロ孔とメソ孔を対象), 細孔容積, 外表面積と細孔内表面積, 平均細孔径, 平均的吸着エネルギー, 表面フラクタル次元, メソ孔の幾何学形状 (ヒステリシスがある時)
大きさの異なる分子を用いた蒸気吸着	細孔径分布, 表面フラクタル次元, 表面の化学的親和性, 分子篩性, 細孔の深さ方向のプロファイル, 等量吸着エンタルピー, 細孔の幾何学形状
超臨界気体吸着	分子篩性, ウルトラミクロ孔の細孔容積とその分布, 等量吸着エンタルピー (温度変化測定データから)

文献

- 1) 大場友則, 千葉大学大学院自然科学研究科博士前期課程研究論文 (2001).
- 2) P. Pfeifer and D. Avnir, *J. Chem. Phys.* 79, 3558 (1983).
- 3) Y. Hotta, S. Ozeki, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Langmuir*, 7, 2649 (1991).
- 4) M. Sato, T. Sukegawa, T. Suzuki, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* 101, 1845 (1997).
- 5) T. Iiyama, T. Ohkubo, K. Kaneko, in *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes*, N. K. Kaneklopoulos Ed., Elsevier, pp. 35-66 (2000).
- 6) K. S. W. Sing, *Carbon*, 27, 5 (1989).
- 7) K. Kaneko and C. Ishii, *Colloid Surf.* 67, 203 (1992).
- 8) K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, and T. Suzuki, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76-77, 295 (1998).
- 9) A.V. Neimark and P.I. Ravikovich, *Langmuir*, 13, 5148 (1997).
- 10) M.E.-Merrauoi, M. Aoshima, and K. Kaneko, *Langmuir*, 16, 4300 (2000).
- 11) Y. Hanzawa and K. Kaneko, *Langmuir*, 13, 5802 (1997).
- 12) S. Inoue, H. Tanaka, Y. Hanzawa, S. Inagaki, Y. Fukushima, G. Buchel, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Kaneko, *Studies Surf. Sci. Catalysis*, 128, 167-176 (2000).
- 13) M. Sunaga, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Carbon*, to be submitted.
- 14) R. Kobori, T. Ohba, M. Inagaki, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* To be submitted.
- 15) K. Kaneko, *Carbon*, 38, 287 (2000).
- 16) 金子克美, *表面科学*, 21, 2 (2000).
- 17) K. Murata, K. Kaneko, F. Kokai, T. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 331, 14 (2000).
- 18) D. Liand K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* 104, 8940 (2000).

子吸着から得られる実在固体表面の情報に的をしぼって解説した。最後にここでは十分には説明していないが、気体物理吸着からえられる情報を表1に纏め、参考に供したい。