

《 解 説 》

ガス吸着法による細孔構造解析の進展

宮澤浩司, Matthias Thommes*, 森本昌文

ユアサアイオニクス株式会社, *Quantachrome Instruments

ガス吸着法は比表面積, 細孔分布, 細孔容積等, 多孔材料の幅広い特性を知る上で重要な方法である。しかしながら, この方法は表面積や細孔径を解析する上で, 吸着現象や細孔内部での流体の挙動や吸着等温線のヒステリシス等の基本的な理解が必要となってくる。マクロスコピックな解析手法(古典熱力学)は, 細孔モデルへガス分子が満たされていく現象を仮定していることが前提である。例えば, BJH法のようなケルビン式に基づく解析方法は, 細孔への毛管凝集に関連している。これらはメソ細孔領域の解析には適用できるが, ミクロ細孔へガス分子が満たされていく現象やメソ細孔でも小さな領域では正確に評価することができない。他の古典的な理論としてはHK法やSF法等があり, ミクロ細孔への解析には適しているが, メソ細孔への適用は不適切である。したがって従来はミクロ細孔とメソ細孔の両方を有する2元細孔体のような材料には, 異なる二つの理論を適用しないと評価ができなかった。一方, DFTやMC法は従来のマクロスコピックな取扱いは異なり, ミクロスコピックな分子吸着現象を理解することが可能となり, ミクロ~メソ細孔の幅広い領域に渡って一つの理論で解析することが可能となっている。

1. はじめに

物質の構成要素としての原子, イオンおよび分子の大きさはサブナノメートルの領域であり, 材料の特性を理解し, 機能性を付与するためには, 分子レベルあるいは原子レベルの物性が見方が必要とされるようになってきた。もともとナノ構造そのものは特別新しい見方ではないが, 近年の走査型トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)などのナノスコープの発達により, ナノメートルレベルの世界が非常に身近になり, 物質を直接原子あるいは分子で取り扱おうと言った夢のような技術が確立されてきた。

このような技術が発達してくると, 新たな科学技術が次々と生み出されることが期待される。また, 身近になったナノ構造レベルで物質を理解するなかで, 細孔(ポア)の実体が明らかにされつつある。そもそも細孔もしくは空隙は材料の不均一性を増大させ, 材料が本来有する特性を低下させる要因とし

て, その理解は重要なものである。一方で無数の細孔を持つ多孔材料もまた, これまでの多くの産業に役立ってきた。中でも規則性のある細孔構造と, それに基づく非常に大きな比表面積を有するメソポーラス物質は, その独特の構造・性質が明らかにされるようになって以来, シリカ系から遷移金属酸化物, 炭素, 金属系へと発展し, 触媒や吸着関連分野はもとより, ホストゲスト化学に関連して機能ゲスト種をドープしたメソポーラス物質の活用や, 高度な構造制御技術に基づくデバイス開発が期待されている。

また, ミクロならびにマクロ構造の規則性を備えたメソポーラス物質は, キャラクターゼーション技術の進歩をもたらした。従来, 細孔内部の直接SEMあるいはTEM観察, XRD解析では, 細孔構造の決定が困難な一面があったが, 新しいガス吸着理論であるDFT法, MC法による細孔構造解析技術が発展し, ナノ構造研究分野のキャラクターゼーション法として有用な方法の一つになってきた。

2. 細孔の分類

固体中に存在する細孔を表現する場合, IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)では次に述べるの条件を満たした場合のみ細孔と定

義している。細孔の構造としては幾つかあげられるが、ここでは図1に示す活性炭等に見られるスリット状とゼオライト等に見られる円筒状の場合について述べる。この場合、スリット幅と円筒の直径がそれぞれ w に対応し、細孔の深さ方向が w 値に対して十分大きい場合にのみ細孔と呼んでいる。

また、IUPACでは細孔の大きさを大きく三つに分類している(表1)。特に2 nm以下のマイクロ細孔においては吸着現象の挙動から、0.7 nmを境にスーパーマイクロ細孔とウルトラマイクロ細孔と分けている。分子の吸着過程では、マクロ細孔が細孔内部と外界との導入孔として働き、マイクロ細孔とメソ細孔が分子あるいはイオンに対する優れた機能性を生み出している。ここでは、吸着・触媒特性を発揮するマイクロ細孔とメソ細孔をナノ細孔と呼ぶことにする。細孔の大きさを求めるには、それぞれ定義される細孔の大きさにより適用できる解析理論が限定されることに注意する必要がある。

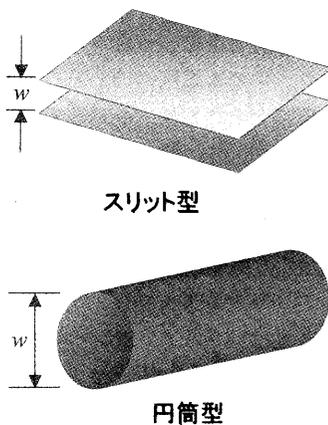


図1 スリット状細孔と円筒状細孔モデル

表1 IUPACによる細孔の分類

細孔の種類	細孔径
マクロ細孔	$w > 50 \text{ nm}$
メソ細孔	$2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$
マイクロ細孔	$w < 2 \text{ nm}$
スーパーマイクロ細孔	$0.7 \text{ nm} < w < 2 \text{ nm}$
ウルトラマイクロ細孔	$w < 0.7 \text{ nm}$

3. 新しい細孔構造解析

3.1 従来の解析技術と問題点

ガスの物理吸着によって得られる吸着等温線からは、物質の比表面積、細孔容積および細孔径分布など様々な情報を得ることが出来る。これは多孔体の細孔構造を直接反映していることに起因している。

一般に多孔体の吸着等温線の解析手法としては、BET法による比表面積解析およびBJH法による細孔径分布解析がよく用いられている。BJH法はケルビン式に基づく吸着モデルを仮定している。ケルビン式は古典熱力学から導かれており、“表面張力が定義されていること”および“気相が理想状態であること”を仮定しているため、圧力が飽和蒸気圧(P_0)に近づくほど成立するが、ケルビン式は凝縮に先立って細孔壁面に吸着形成される単分子層の厚みを考慮に入れていないため、低圧部の細孔径が小さくなるほどこれらの仮定は不適切になってくる。

多孔体の多くは細孔径分布が約2~10 nm程度であり、これは窒素分子に換算するとおよそ6~28個分に相当している。特に吸着分子が数個分に相当するマイクロ細孔から小さなメソ細孔への吸着現象に対して、古典的なケルビン式による毛管凝縮モデルではマクロ的な吸着モデルとしてズレが生じてくる。これは小さな細孔で吸着層間の相互作用が強くなる上、細孔壁のポテンシャル場の重なりから生じる固体-流体(ガス分子)の引力が増大することから吸着が促進される現象、マイクロポアフィリングが起きているためである。

ケルビン式に基づく吸着モデルは、吸着層へ凝縮し始める圧力を過小評価してしまうため、実際の細孔径よりも小さい細孔径分布を導いてしまう。いろいろなシミュレーション計算によると古典的熱力学理論から信頼して適用しうる細孔径の下限は約2 nmであると推定されており、これ以下の大きさの細孔径分布は、ケルビン式を用いない他の理論(HK法、SF法、DFT等)を用いる必要がある。

活性炭やゼオライト等のマイクロ細孔を有する多孔体の細孔の大きさを求める理論としてはHK法やSF法がある。HK法は活性炭等のスリット状の細孔を有する多孔体に、SF法はゼオライト等の円筒状の細孔を有する多孔体によく用いられており、いずれの解析理論も吸着分子同士の相互作用および吸着分子と細孔壁の表面に存在する原子との静電的な引力/

反発の相互作用の半経験的な計算から細孔径分布を評価する方法である。HK法やSF法はマイクロ細孔への解析には適しているが、メソ細孔への適用は不適切である。従って、マイクロ細孔とメソ細孔の両方を有する2元細孔体のような材料には、異なる二つの理論を適用しないと評価が出来なかった。また、従来のマクロスコピックな解釈では、細孔内の液体の性質はバルク液体と同じであると仮定していたが、実際の細孔内での液体の性質はバルク液体とはかなり異なる事が実験的にも示されてきた¹⁻³⁾。したがって、新たな吸着モデルの構築と、細孔構造解析手法の開発が望まれてきた。

一方、密度汎関数理論 (DFT) やモンテカルロシミュレーション (MC) は、従来のマクロスコピックな取扱いは異なり、ミクロスコピックな分子吸着現象を理解することが可能となり⁴⁻⁷⁾、マイクロ～メソ細孔の幅広い領域に渡って一つの理論で解析することが可能となった⁸⁻¹²⁾。当初は予測が困難である吸着質-吸着剤間あるいは吸着質-吸着剤間の複雑な相互作用パラメータを必要とするため、定量的な計算は幾つかの物質 (主としてカーボン系材料) に限定されていたが、最近になって様々なパラメータが導入・最適化されたことやコンピュータ処理能力が著しく向上したため、その適用範囲もカーボン系材料以外のシリカ系材料にも広がってきている (NLDFT)。この様なことからナノ細孔の機能と可能性を構造的に理解できるようになってきた。ここでは、将来的には古典的な解析手法に取って代わるであろう密度汎関数理論法 (NLDFT) によるゼオライト系ナノ細孔への適用について紹介する。

3.2 NLDFT および GCMC 法と古典的解析法

(BJH法, SF法等) との比較

図2にスリット状細孔内で気体と液体が共存した状態における流体の密度プロファイルを示す¹³⁾。この気体 (○) と液体 (□) が共存した密度プロファイルは細孔壁からの距離の関数として表している。細孔壁に近づくにつれて流体密度が大きくなっていく事は、固体表面上で多層吸着が起きている事を反映している。また、ガス流体密度は細孔の壁からの離れるにつれて減少する。密度プロファイルは図からも分かるように、細孔内での凝縮は細孔の中心付近で起きている、したがってある程度大きいメソ細孔では、細孔の中心領域において密度プロファイルの振幅が一

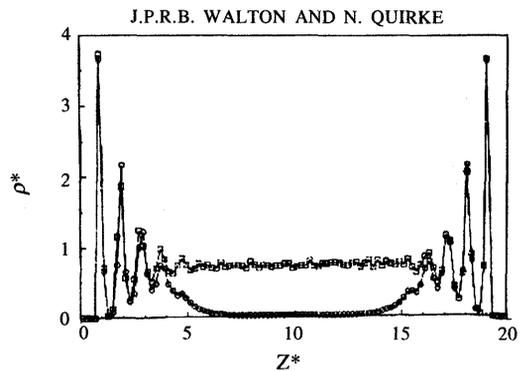


図2 スリット状細孔内におけるガス (○) と液体 (□) の共存状態の密度プロファイル (スリット幅=20分子)

定である事からバルク液体の様な挙動をしている。

Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) および Grand Canonical Monte Carlo simulation (GCMC) は固体の壁近傍の局所的な流体の構造を正確に記述することができる。すなわちモデルとなる細孔の吸着等温線は、流体-流体間あるいは固体-流体間の分子間ポテンシャルに基づいて表現できる。細孔を有する固体において、ミクロスコピックなアプローチにより求められる理想等温線 (ここでは、シミュレーション計算から得られる等温線を理想等温線とする) と実験で得られる吸着等温線の相関は、理想等温線を表現する関係式 Generalized Adsorption Isotherm (GAI) によって解析することができる。

$$N(P/P_0) = \int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N(P/P_0, W) f(W) dW$$

ここで $N(P/P_0)$ は実験により得られる吸着等温線 (実等温線)、 W は細孔径、 $N(P/P_0, W)$ は細孔径 W の単一細孔からなる等温線 (理論等温線)、 $f(W)$ は細孔分布関数である。この関係式は異なる細孔径を有する個々の等温線が集まったものから形成されているという仮定からなっている。NLDFT および GCMC のいずれも、理論等温線は吸着質と吸着剤の組み合わせから与えられる計算カーネルから得られる。細孔径分布を求めるには、上記の関係式を最小自乗法で解くことで求めることができる¹⁴⁻¹⁷⁾。

NLDFT および GCMC により得られる解析結果の正当性は、XRD や TEM 等で予め細孔の大きさが分

かっているMCM-41を用いて確認する事ができる。MCM-41は独立したストレートチャンネルを有する規則性多孔材料で、細孔内へのガスの吸着現象をモデル化するのに適した多孔材料である。一方、マクロスコピックあるは熱力学的な方法から求められる解析手法 (BJH法, SF法等) は前の項でも述べたようにマイクロ細孔および小さなメソ細孔領域において、細孔径と細孔内へガス分子が満たされていく圧力の相関が正確に表現できない。77 Kにおける窒素吸着のそれぞれの解析理論から導かれる細孔径と圧力との相関関係を図3と図4に示す⁸⁻⁹⁾。

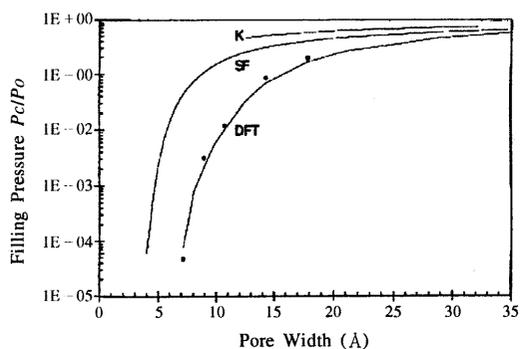


図3 各解析理論から予想される77Kにおける窒素吸着の円筒状細孔の細孔径とフィリング圧力の関係。DFT, Saito-Foley(SF), ケルビン式(K), モンテカルロシミュレーション (●)

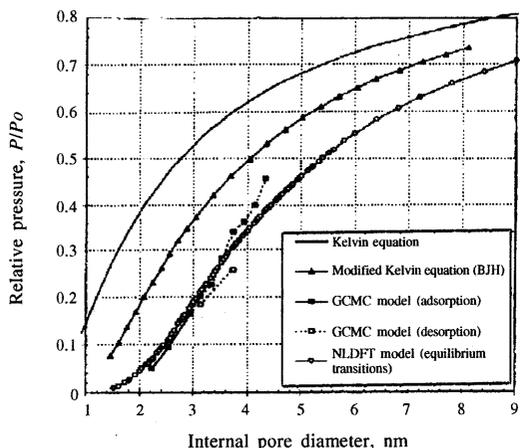


図4 円筒状細孔の77Kにおける窒素吸着による各解析理論の相対圧力と細孔径の関係

図3中の“K”はケルビン式から導き出された相関, “SF”はSaito-Foley法から導き出された相関, “DFT”はDensity Functional Theoryから導き出された相関, “●”記号がモンテカルロシミュレーションから導き出された相関をそれぞれ表している。図3と図4に示される結果から、古典的な解析手法から求められる値は、NLDFTおよびGCMCから求められる値よりも約20%程過小評価してしまうことが分かる。

同様な比較例を図5と図6に示す。図5はMCM-41の液体窒素温度 (77 K) での窒素吸着等温線と、NLDFTより求められる理論等温線のシミュレーション解析結果ををフィッティングしたものである。

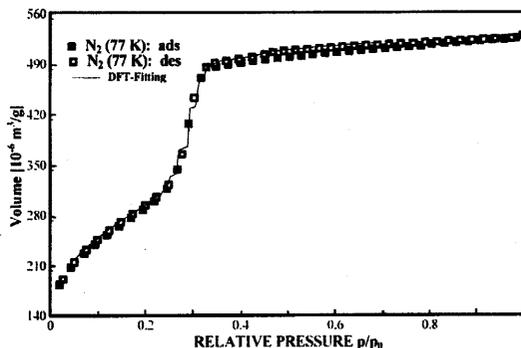


図5 MCM-41への77Kにおける窒素吸着の実験から得られる吸着等温線とNLDFTから得られる吸着等温線の比較

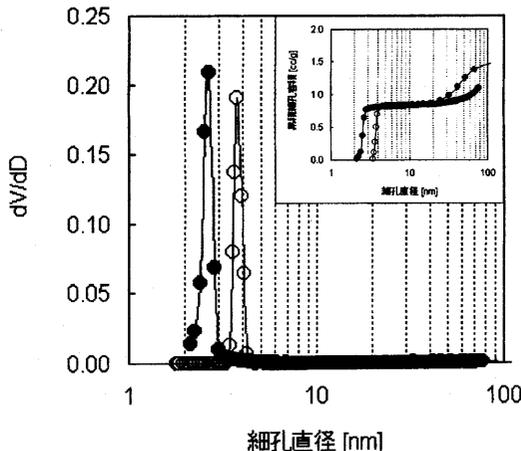


図6 MCM-41の窒素吸着等温線から求めたBJH (●) とNLDFT (○) の細孔径分布の違い

相対圧力が低いところから高いところまで実験から得られる等温線とシミュレーションから得られる等温線が非常に良く一致していることが分かる。また、この窒素吸着等温線を用いて古典的な解析手法であるBJHとNLDFTから求められる細孔径分布を図6に示す。どちらの細孔径分布も分布曲線の形状はよく類似しているが、得られた細孔径（モード径）はBJHの方がNLDFTよりも約1 nm程度過小評価していることが分かる。

3.3 ミクロ～メソ領域のNLDFT法およびGCMC法の評価

先に述べたように、NLDFTとGCMCの大きな利点はミクロ～メソ領域の解析を一つの理論で解析できることである。その一例を図7に示す。図7はZSM-5、MCM-41、ZSM-5/MCM-41混合物（50：50）の87 Kでのアルゴン吸着等温線である。ZSM5/MCM-41混合物はミクロ細孔とメソ細孔を併せ持つ2元多孔材料の細孔モデルとして見なすことができる。

細孔分布の解析に当たっては、Quantachrome社製の解析ソフトに含まれるAr-zeolite/silica at 87 Kの計算カーネルを使用している。この計算カーネルは細孔径が0.35～100 nmの範囲で解析することが可能となっている。すなわち、これはミクロ細孔～メソ細孔の幅広い範囲に渡って一つの理論で解析できることを示している。

図8はZSM-5/MCM-41混合物の実験により得られた吸着等温線とNLDFTより得られた理想等温線

をフィッティングした結果である。実等温線と理論等温線が相対圧力の低いところから高いところまで実験値と非常に良く一致していることが分かる。このZSM-5/MCM-41混合物の吸着等温線からNLDFTによる細孔分布を求めると図9のようになる。細孔分布は大きさの異なる二つの分布に分けられ、小さい細孔径の方はZSM-5に由来する分布で、大きい細孔径の方はMCM-41に由来する分布である。ZSM-5の骨格構造を考慮した平均細孔径が0.51～0.55 nmであることから、NLDFTより得られるミクロ細孔領域の解析結果は非常に良く一致している。また、MCM-41のXRDから得られる細孔径が3.2 nmであることから、こちらの値も非常に良く一致した結果となっている。

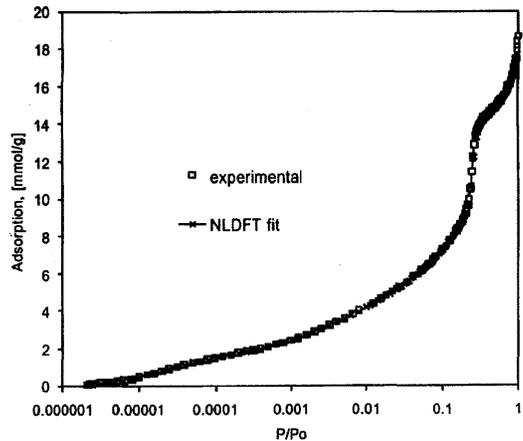


図8 ZSM-5/MCM-41混合物の吸着等温線へのNLDFTフィッティング

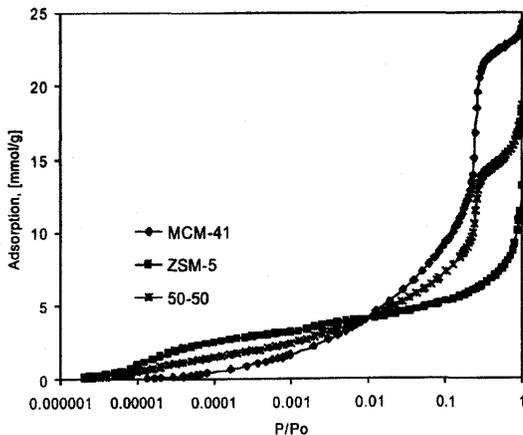


図7 MCM-41, ZSM-5, 混合物 (MCM-41:ZSM-5=50:50) の87Kにおけるアルゴン吸着等温線

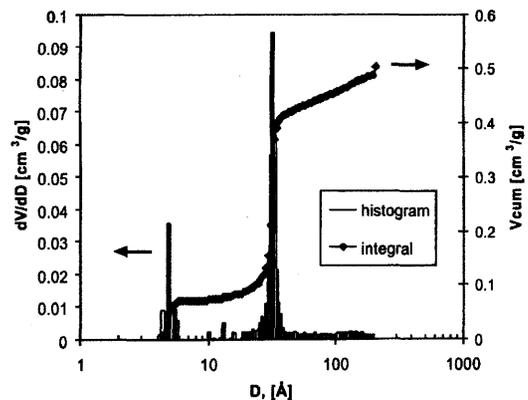


図9 ZSM-5/MCM-41混合物のNLDFT細孔径分布

表2 NLDFT/GCMCシミュレーション解析一覧

NLDFT Kernel	解析範囲 (nm)
N ₂ silica at 77 K based on a cylindrical pore model	1.8 ~ 100
Ar zeolite/silica at 87 K based on a cylindrical pore model	0.35 ~ 8
N ₂ carbon at 77 K based on a slit pore model	0.35 ~ 100
Ar carbon at 77 K based on a slit pore model	0.35 ~ 8
CO ₂ carbon at 273 K based on a slit pore model	0.35 ~ 1.5
GCMC Kernel	
CO ₂ carbon at 273 K based on a slit pore model	0.35 ~ 1.5

4. おわりに

Quantachrome社は、カーボン材料ならびにゼオライト/シリカ材料のマイクロ～メソ細孔領域に渡って解析可能なNLDFTならびにGCMC解析を包括的に含んだデータ解析ソフトを提供している。Quantachrome社とTRI Princeton (USA)のProf. A. V. Neimarkらとの積極的な共同研究により得られた解析理論は、Quantachrome社製ガス吸着測定装置Autosorbに付属するデータ解析ソフトであるAS1WINに導入されている。これらの理論NLDFTおよびGCMCは、市販のDFT解析ソフトとは異なり、窒素-カーボン、アルゴン-カーボン、二酸化炭素-カーボン、窒素-シリカ、アルゴン-ゼオライト/シリカの組み合わせから得られる理論等温線の計算カーネル(表2)が元になっている。表2に示す吸着質と吸着剤の組み合わせが成立する場合であれば、複雑なパラメータの設定が不要で、誰でも簡単にDFT解析ができる。NLDFTならびにGCMC解析が適用できる組み合わせは、今現在決して豊富ではないが、上記したようにProf. A. V. Neimarkらとの共同研究により、適用範囲は今後急速に広がってくるものと期待している。

文 献

- L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinski-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.*, **62**, 1573 (1999).
- M. Thommes and G. H. Findenegg, *Langmuir*, **10**, 4270 (1994).
- M. Thommes, R. Koehn, and M. Froeba, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7933 (2000).
- T. Ohba, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Carbon*, **38**, 1892 (2000).
- T. Ohba, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 158 (2000).
- M. El-Merraoui, M. Aoshima, and K. Kaneko, *Langmuir*, **16**, 4300 (2000).
- K. Murata, M. El-Merraoui, and K. Kaneko, *J. Chem. Phys.*, **114**, 4196 (2001).
- K. E. Gubbins, in J. Fraissard (ed), *Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications*, Kluwer Academic Publisher (1997).
- C. Lastoskie, K. E. Gubbins, and N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4786 (1993).
- A. V. Neimark and P. I. Ravikovitch, *Microporous and Mesoporous Materials*, **44-45**, 697 (2001).
- A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, M. Grun, F. Schuth, and K. K. Unger, *Coll. Interface Sci.*, **207**, 159 (1998).
- A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, and A. Neimark, *Langmuir*, **15**, 8736 (1999).
- J. P. R. B. Walton and N. Quirke, *Mol. Simul.*, **2**, 361 (1989).
- J. P. Olivier, *J. Porous Materials*, **2**, 9 (1995).
- P. I. Ravikovitch, S. C. O Domhnail, A. V. Neimark, F. Schuth, and K. K. Unger, *Langmuir*, **11**, 4765 (1995).
- P. I. Ravikovitch, G. L. Haller, and A. V. Neimark, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **76-77**, 203 (1998).
- P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, and A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3671 (1997).

Pore Size Analysis by Gas Adsorption

Kohji Miyazawa, Matthias Thommes*, and Masafumi Morimoto
Yuasa Ionics Co.,Ltd., *Quantachrome Instruments

Gas adsorption is a prominent method to obtain a comprehensive characterization of porous materials with respect to the specific surface area, pore size distribution and porosity. This requires, however, a detailed understanding of the fundamental processes associated with the sorption and phase behavior of fluids in porous materials and their influence on the shape of sorption isotherm, which serves as a basis for surface and pore size analysis.

So-called classical macroscopic, thermodynamic concepts are based on the assumption of a certain pore filling mechanism. Methods based on the Kelvin equation (e.g. BJH method) are linked to the pore condensation phenomena, i.e., they are applicable for mesopore size analysis, but they fail to describe the pore filling of micropores and even narrow mesopores in a correct way. Other classical theories, like for instance the Dubinin-Radushkevich approach, and semi empirical treatments such those of Horvath-Kawazoe(HK), and Saito-Foley(SF) are dedicated to describe micropore filling but cannot be applied for mesopore size analysis. Hence, in case of a materials consist both micro- and mesopores, at least two different methods have to be used to obtain the pore size distributions from such an adsorption/desorption isotherm.

Non-Local Density Functional Theory(NLDFT) and Grand Canonical Monte Carlo simulation(GCMC) methods provide a microscopic and accurate description of fluids in confined geometries in contrast to macroscopic, thermodynamic approaches like the methods of Barrett-Joyner-Halenda, Dubinin-Radushkevich etc. In contrast to the classical, macroscopic approaches, the NLDFT and GCMC methods allow to obtain a more accurate pore size analysis for narrow micro- and mesopores. No assumptions are necessary concerning the nature of pore filling. The equilibration density profiles of the confined fluid at given temperature and pressure can be directly obtained by NLDFT and GCMC calculations. NLDFT and GCMC methods can be applied to obtain a pore size analysis over the complete micro- and mesopore diameter range by using a single method.

Keywords: NLDFT, GCMC, microporous, mesoporous, simulation