

ガス系における吸着剤粒子内の表面拡散と 超ミクロ孔内の拡散のメカニズム

その(1) 表面拡散について

Review on Mechanism of Surface Diffusion and Intracrystalline
Diffusion in Adsorbent Particles in Gaseous Phase
Part (1) Surface Diffusion

茅原 一之*・鈴木 基之*・河添 邦太郎*

Kazuyuki CHIHARA, Motoyuki SUZUKI and Kunitaro KAWAZOE

1. 緒

吸着剤や触媒等の多孔質体内部の細孔における分子や原子の拡散に関しては、吸着操作や反応操作におけるその重要性のため、多くの研究が行なわれている。

多孔質内の拡散のメカニズムは、次の三つに分けられる。

- (1) 細孔内の気相拡散
- (2) 細孔内壁に吸着した状態での表面拡散
- (3) 超ミクロ孔内の拡散

(1)に関しては、いわゆる分子拡散もしくは Knudsen 拡散として従来より数多くの研究があり、大略の予測が可能な程度に解明されている^{K-1) K-2)}。

(2)の表面拡散とは、固体の表面を構成する結晶格子と吸着分子の分子間力によって固体表面に吸着された分子の、その表面のポテンシャルエネルギーの場の中での、二次元的な移動に起因するものである。

(3)の結晶内ミクロ孔拡散とは、活性炭の構成微粒子内の半径20Å以下のミクロ孔、ゼオライトの結晶内の網目構造のミクロ孔(数Å～十数Å)、あるいは、分子ふるいカーボンのグラファイト化した結晶内のスリット状のミクロ孔(4～7Å)等の中に入りこんだ分子、つまり周囲の結晶格子によるポテンシャルエネルギーの場の中であって一種の吸着状態の分子の、その場の中での移動である。

ここでは、(2)表面拡散及び(3)結晶内ミクロ孔拡散について既往のいくつかのモデル及び実測値を比較整理するのを目的としている。

(2)及び(3)の型の拡散についても通常の分子拡散と同様に、分子の random walk が考えられて、Einstein の式で定義される拡散係数 D について

$$D = C \frac{\lambda^2}{\tau} \quad (1)$$

で記述される。分子の直線的な一回の移動について、そ

の2乗平均移動距離が λ^2 、平均の必要時間が τ であり、 C は分子の移動方向の次元数で決まる定数である。 λ 及び τ は、考えている分子のおかれた種々の条件において変化しました意味も異なってくる。

拡散の flux は、(1)の型では気相濃度の勾配を推進力として考えるが、(2)ないし(3)の型においては、一般に便宜的に吸着量の勾配を推進力として考えた Fick の式で表現される。

$$N = -D \frac{dq}{dx} \quad (2)$$

ここで、 N は拡散の flux [mole·cm/g·sec] q は吸着量 [mole/g]、 D は拡散係数 [cm²/sec]であり、この D (表面拡散では D_s と表す)がどのような値となるのか、さらには種々の条件でどう変化するものなのかを明らかにすることが重要となる。

2. 表面 拡 散

細孔内壁に吸着した分子は、吸着状態のまま表面を移動する。図1-bに模式的に示すように、固体表面には吸着分子に対する二次元的なポテンシャルエネルギーの分布がある。表面に衝突した分子は、エネルギー E_a

(吸着熱)を失って、ポテンシャルエネルギーの谷である吸着 site に吸着する。吸着分子は site 間のエネルギー壁 E_s を越えるエネルギーを得て、site から site へと移動する。 E_a を越えるエネルギーを得た吸着分子は脱着する。吸着状態のまま近接吸着 site へ移動するまでのその site における分子の平均滞留時間 τ_d 及びバルク相へ脱着するまでの平均滞留時間 τ については、次式により表される。

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT) \quad (3)$$

$$\tau_d = \tau_{d0} \exp(E_s/RT) \quad (4)$$

$E_a > E_s$ であるので、吸着分子は脱着するまでに、非常に多くの回数の site 間の移動つまり表面拡散が生ずる。 τ_0 及び τ_{d0} は吸着分子の振動の特定数で相等しいと考えられる。

図1-aに示すように、二次元的な並進運動エネルギー

* 東京大学生産技術研究所 第4部

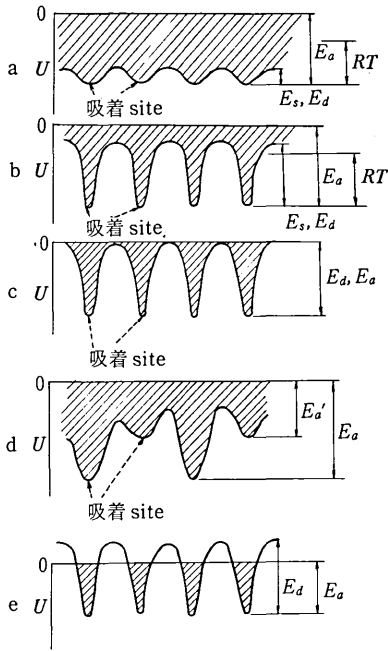


図1 固体表面における吸着分子に対する二次元的なポテンシャルエネルギー分布の断面図

RT が、 E_s より大きくかつ E_a より小さい場合には、吸着分子は site に局在 (localize) することなく、吸着状態のまま自由に固体表面を並進運動することによって、表面拡散が生ずる。

このように、吸着量が比較的少ない単分子層以下の場合については、二つのメカニズムが考えられる。さらに吸着量の増加により、単分子層から多分子層へと吸着層が変化した状態での拡散は、表面圧の勾配や化学ポテンシャルの勾配により生ずるとして説明されている。

先に述べたように、表面拡散は吸着量の勾配を推進力として、Fick の式 (2) により記述すると、このように定義された表面拡散係数 D_s は、吸着剤-吸着質の系によって大きく異なり、また同じ系でも、温度及び吸着量によって変化する。

ここでは、まず吸着量によって大別し、単分子層以下の吸着量の場合と多分子層の吸着層の場合について、拡散の機構がどのように異なるのかを中心に述べ、更に、拡散係数の温度依存性に関して、活性化エネルギーと密接に関連する吸着熱が系によって大きく異なり、それが拡散係数の値を決定する大きな要素であることを示す。

2.1 単分子層以下の吸着量における表面拡散

a) 吸着分子のmobility

吸着分子の mobility は吸着分子の二次元的な並進運動エネルギー $-RT$ と E_a 及び E_s の相対的な大ききで、区別される^{H-1)}。

$E_a > RT > E_s$ となる場合 (図 1-a) には、吸着分子は固体表面で二次元気体のように挙動する。そして

脱着は表面の任意の点で起こる。これを mobile な吸着と呼ぶ。この場合の表面拡散係数として、次式が与えられている^{H-1)}。

$$D_s = \frac{1}{2} l \bar{v} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2d\sigma} \right) \left(\frac{\pi kT}{2M} \right)^{1/2} \quad (5)$$

ここで、 l は分子の平均自由行程で、分子径 d 及び吸着量 σ で決まる。 \bar{v} は分子の平均速度で $(\pi kT/2M)^{1/2}$ で表され、 M は分子の質量である。

実際には、このケースにあてはまる例の報告は少なく^{B-1)}、実用的にあまり問題とならないためであろう。

$E_a > E_s > RT$ となる場合 (図 1-b) には、吸着分子はポテンシャルの谷に局在する。つまり吸着 site に吸着して、時に E_s を超えたエネルギーを得て、他の吸着 site へ jump する。これは活性化拡散の一種であり、次に述べる hopping 理論でモデル化される表面拡散の一般的なケースである。

$E_a = E_s$ となる場合 (図 1-c) には、もはや表面拡散は存在せず、吸着分子は site に局在した状態からバルク相に飛び出し、分子の拡散はバルク相で生ずる。

b) hopping model

吸着 site に吸着した分子が活性化エネルギー E_s を得て、他の吸着 site に hop する状態は random walk と見做すことができ、Einstein の式によって表される。そして (1) 式で表面拡散係数が表される^{H-1)}。hopping モデルにおいては、 λ が hop する距離であり、 τ は site での滞留時間であり、 C は site の配列による定数であり、平面に吸着 site の正方形格子を考えた場合には $1/4$ となる。

hop の距離 λ 及び site での滞留時間 τ は、吸着量、温度及び表面の不均一性等に依存しており、その依存性について、多くの研究がなされている。

表面拡散の flux は近似的には Fick の式で表現されるが、Smith & Metzner^{S-1)} は hopping モデルに基づいて、表面拡散の flux を考える際に、 λ 及び τ の吸着量による変化、すなわち拡散方向の位置による変化をも含み得る次式を、吸着面における分子の飛び出し方向の randomness を仮定して導いている。

$$N_s = - \frac{1}{\pi} \left[\frac{\lambda}{\tau} q \frac{d\lambda}{dx} + \frac{\pi \lambda^2}{4} \frac{d}{dx} \left(\frac{q}{\tau} \right) \right] \quad (6)$$

ここで、高次の微分は省略されている。(6) 式において、 λ 及び τ が位置 x によらず、すなわち吸着量によらず一定とすれば Fick の式となる。

hop する頻度

site での滞留時間 τ の逆数が hop する頻度であり、Eyring の絶対速度論によれば^{G-3) H-1)}

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2kT}{h} \frac{F_s^* q_x^* q_z^* \exp(-E_s/RT)}{F_s q_x q_y q_z} \quad (7)$$

ここで、 F_s は表面の吸着分子の内部分配関数、 q_x, q_y, q_z は x, y, z 方向の吸着分子の振動の分配関数、 h は

Planck 定数, k は Boltzman 定数, F_s^* , q_7^* , q_z^* は活性化状態における分配関数である.

$F_s^* = F_s$, $q_7^* = q_y$, $q_z^* = q_z$ 及び $q_x = kT/h\nu_x$ として^{H-2)}

$$\frac{1}{\tau} = 2 \nu_x \exp(-E_s/RT) \quad (8)$$

ここで ν_x は吸着分子の振動数である. ν_x の値としては $3 \times 10^{11}/\text{sec}^{\text{H-2)}$, $10^{13}/\text{sec}^{\text{D-1)}$, $1.5 \times 10^{12}/\text{sec}^{\text{B-1)}$ 程度とされている. また, ν_x は分子量の $1/2$ 乗に逆比例するとしているものもある^{B-1)}.

上式は, 吸着分子の希薄な場合であるが, 吸着量が増加した場合, 隣の吸着 site が空いていないための τ の吸着量変化があることを, 考慮する必要がある.

東ら^{H-3)}は, hop した分子は空の吸着 site を見つけるまで random に hop し続けるとして, その際必要な hopping の数として, 被覆率 θ を用いて

$$n(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} k(1-\theta)\theta^{k-1} = \frac{1}{1-\theta} \quad (9)$$

を導き 1 つの単位 hop に有効な頻度として $1/\tau$ の代わりに $1/(1-\theta)\tau$ を用いて, 単分子層以下のデータの吸着量依存性をよく説明している.

活性化エネルギー E_s については de Boer^{D-1)} 以来吸着熱 E_a の一定の割合となると考えて

$$E_s = \alpha E_a \quad (10)$$

としている例が多い. de Boer は簡単な格子配列の考察で $\alpha = 1/3 \sim 1/2$ としている. また(10)式は, 表面の不均一性のあるような場合 (図 1-d) についても, 吸着量による微分吸着熱の変化によって hop する頻度が変化する可能性があるが, これを説明するためにも用いられる^{S-1) R-1) G-1)}.

つまり

$$1/\tau = 2\nu_x \exp(-\alpha E_a/RT) \quad (11)$$

とし, E_a の分布に対応する $1/\tau$ の分布を組み込んで行こうとするものである. しかし(10)式はあくまでも経験的なものであり, 厳密には, 表面と吸着分子間のポテンシャルエネルギー計算に基づく E_s の推算が必要である.

hop する距離

hop する距離 λ に関しては, 結晶格子定数が用いられてきたが, 吸着量依存性を考慮した研究もある. 例えば, Smith & Metzner^{S-1)} は, 吸着量の増加は hop する site の数を減らし, 又, 吸着 site 間にポテンシャルエネルギーの不均一性が存在する場合には, 低いポテンシャルエネルギーの site が先に覆われて固体表面との分子間力が, 吸着量増加に伴い弱まる. つまり λ は吸着量と共に増加すると考え, 近似的にホップする面積 $\pi\lambda^2$ が, 吸着量に比例するとした.

Weaver & Metzner^{W-1)} は, 活性化エネルギーが吸

着熱の $1/2$ 程度の固体表面について, それをポテンシャルエネルギー分布が平滑な面と考え, その表面上を hop する分子について hop する距離の吸着量依存性を考察している. 図 2 に示すように, 分子は固体表面上の平衡

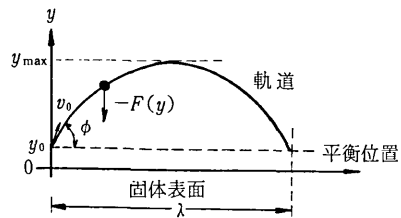


図 2 hop する分子の軌道^{W-1)}

位置 y_0 から Maxwell-Boltzman 分布による初速 v_0 で, 任意の角度 ϕ に飛び出す. 飛行中は Lennard-Jones 式に従う力 $F(y)$ を受けて, 放物線型軌道を描いて表面に引き戻される. $F(y)$ は次式で表される.

$$F(y) = 5\pi\epsilon N y_0^2 \left[\left(\frac{y_0}{y}\right)^4 - \left(\frac{y_0}{y}\right)^{10} \right] \quad (12)$$

ここで, y は表面からの距離, N は固体の原子密度で, ϵ は hop 分子と固体表面 (吸着された分子を含む) の間の分子間力パラメーターで, 吸着量の増加に伴い減少すると考えられる. 計算の結果, λ^2 が圧力 (吸着量) の増加に伴い増大する結果が得られている.

Roybal & Sandler^{R-1)} は, 固体表面での分子の hopping について, 計算機を用いモンテカルロ法によりシミュレーションを行なった. 固体表面に 2500 個の site の正方格子を考え, ある被覆率 θ について適当な数の吸着分子を site に random に分散させる. hop する分子を random に選んで, その周囲の決められた範囲 (格子間隔の 4 倍) 内の空の site に random に hop させる. ただし, hop する距離により, その hop の確率は, 指数関数的に減少する. このような方法で, 5000~15000 回の hop を行ない, λ^2 の平均値を求めた. 図 3 には, 表面被

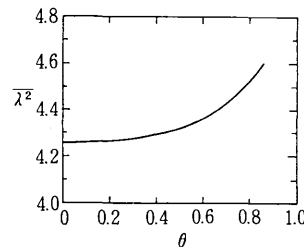


図 3 被覆率 θ による hop する距離の 2 乗平均の変化^{R-1)} (格子間隔が λ の単位)

覆率 θ に対する λ^2 の変化を示す. λ の単位は格子間隔である. 格子間隔 a は, 次式によって求める.

$$a^2 = \left[\frac{S}{q_m 6.023 \times 10^{16}} \right] \quad (13)$$

ここで, S は BET 表面積, q_m は BET の単分子吸着量

である。

2.2 単分子層から多分子層に致る吸着量の場合

吸着分子が希薄な場合に、吸着分子が mobile であっても localize していようと、その系で吸着量が増加して、多層吸着となった時には、二次元の凝縮が起こり二次元の液体状態となる^{H-4)}。

このような単分子層吸着から多分子層吸着に致るまで説明する取扱いとして、表面圧を用いるものと^{G-2)}化学ポテンシャルを用いるものがある。

表面圧 ϕ とは、三次元の気体での圧力に対応する二次元の吸着層の圧力で、単位長さ当りの力として考えられる。固体表面と吸着層の剪断応力が、吸着分子の平均移動速度 u に比例するとして、

$$-u C_R dx = d\phi \tag{14}$$

x が移動方向の距離で、 C_R は抵抗係数と呼ばれる。拡散の flux は

$$N_s = q \cdot u \tag{15}$$

となる。気相と吸着層の局所的な平衡関係から

$$A_m d\phi = \frac{V}{n} dP \tag{16}$$

である。ここで、 A_m は吸着分子 1 個当りの占有面積で、表面積 S を吸着量 q で割ったものである。 V/n はモル容積である。

$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$ の関係から上式は $RT d \ln P$ に等しく、したがって $d\mu$ (μ は化学ポテンシャル) に等しい。(2)式における D としては

$$D_s = \frac{qRT}{C_R S} \frac{\partial \ln c}{\partial \ln q} \tag{17}$$

となる。 c は気相濃度である。

一方、化学ポテンシャルの勾配を、表面拡散の推進力とする取扱いもある^{A-1)}。flux は

$$N_s = -B \cdot q \frac{d\mu}{dx} \tag{18}$$

ここで、 B は吸着分子の mobility を表す。拡散係数 D としては Fick 式との対応から

$$D_s = BRT \frac{d \ln c}{d \ln q} \tag{19}$$

を得る。 B は温度及び吸着量に依存する量である。

ここにあげた表面圧及び化学ポテンシャルを用いた取扱いは共に、平衡関係の非直線性に基づく ($\partial \ln c / \partial \ln q$) を含み、そのために拡散係数が吸着量依存性を有することを示している。

2.3 表面拡散の実測値

表面拡散係数の実測値を表 1 に示す。

a) 二次元気体としての取扱い例

(5)式が成立すると、吸着量一定で、 $D_s \sqrt{M/T}$ は温度変化に対して一定となるはずである。表 2 に示す He, H₂ 及び Ne-Carbolac carbon 系において、その

ガス	吸着剤	測定温度 範囲 ℃	D_s, D_{s0} 及び活性化エネルギーを求めた被覆率 (-)
nC ₇ H ₁₆	charcoal	unknown	0.1
nC ₇ H ₁₆	silica gel	"	0.1
CH ₃ OH	silica gel	"	0.1
C ₆ H ₅ ·CH ₃	silica gel	"	0.1
CF ₂ Cl ₂	silica	-33.1, -21.5	0.3
SO ₂	silica	-10, 0	0.3
CF ₂ Cl ₂	carbon black	-33.1 ~ 20	0.3
CO ₂	carbon black	-33.1 ~ 20	0.3
O ₂	Glass	19 - 70	L
N ₂	"	"	"
Ar	"	"	"
Kr	"	"	"
CH ₄	"	"	"
C ₂ H ₆	"	"	"
nC ₄ H ₁₀	Linde silica	unknown	0.95
"	"	"	0.95
Ar	Carbolac carbon $\epsilon = 0.64$	0 - 50	0
"	" $\epsilon = 0.37$	"	0
N ₂	" $\epsilon = 0.64$	"	0
"	" $\epsilon = 0.37$	"	0
Kr	" $\epsilon = 0.64$	"	0
"	" $\epsilon = 0.37$	"	0
He	" $\epsilon = 0.64$	0 - 25	
"	" $\epsilon = 0.37$	"	
Ne	" $\epsilon = 0.64$	0 - 50	
"	" $\epsilon = 0.37$	"	
H ₂	" $\epsilon = 0.64$	"	
"	" $\epsilon = 0.37$	"	
C ₂ H ₄	Glass	unknown	unknown
C ₃ H ₆	Glass	"	"
iC ₄ H ₁₀	Glass	"	"
nC ₄ H ₁₀	Spheron 6 carbon black	30, 41.7	0.25
CH ₄	Silica-Alumina	0 - 180	0
"	"	"	0
"	"	"	0
"	"	"	0
C ₂ H ₆	"	103 - 180	0
"	"	"	0
"	"	"	0
"	"	"	0
C ₃ H ₆	"	103 - 180	0
"	"	"	0
SO ₂	Carbon	-34 - 0	unknown
C ₆ H ₆	Activated Carbon	17 ~ 35	0.20
C ₃ H ₈	Silica gel	50 - 125	< 1
nC ₄ H ₁₀	"	50 - 150	< 1
CH ₄	Silica-Alumina	-79 - -50	"
C ₂ H ₆	"	-35 - -9	"
C ₃ H ₈	"	-15 - 10	"
nC ₄ H ₁₀	"	10 - 35	"
C ₂ H ₄	"	-10 - 10	"
CO ₂	Glass	-50, -78	0.4 ~ 1.3
SO ₂	Glass	15, 30	0.3 ~ 0.9
NH ₃	Glass	25, 40	0.8 ~ 1.3

L: 直線平衡関係が成立する範囲内 PS: 定常状態での透過 PU: 非定常流れの測定, データは Barrer の time lag method

表 1 表面拡散係数の実測値

D_s cm ² /sec	D_{s0} cm ² /sec	活性化 エネルギー E_a (Kcal/mol)	等量吸着熱 E_a Kcal/mol	α (E_s/E_a) (-)	測定法	測定者	文献 番号	年代
1.9×10^{-6} (-50°C)	(1.2×10^4)	10	13	(0.77)	PS	Haul	H-6)	(1950)
1.1×10^{-6} (-50°C)	(2.1×10^4)	10.5	13	(0.81)	"	"	"	"
2.4×10^{-6} (-50°C)	(1.6×10^3)	9	16	(0.56)	"	"	"	"
0.3×10^{-6} (-50°C)	(1.7×10^6)	13	15	(0.87)	"	"	"	"
9.0×10^{-6} (-50°C)	(2.4×10^{-2})	3.5	6.7	(0.52)	PS	Carman & Raal	C-1)	(1951)
9.6×10^{-6} (-50°C)	(8.8×10^{-4})	2	7.5	(0.27)	"	"	"	"
4.2×10^{-6} (-50°C)	(9.1×10^{-3})	3.4	8.3	(0.41)	"	"	"	"
4.3×10^{-5} (-50°C)	(8.3×10^{-2})	3.35	5.8	(0.58)	"	"	"	"
	2.8×10^{-2}	1.8	3.0	(0.60)	PS	Barrer & Barrie	B-2)	(1952)
	2.4×10^{-2}	1.6	3.2	(0.50)	"	"	"	"
	1.4×10^{-2}	1.4	2.6	(0.54)	"	"	"	"
	1.1×10^{-2}	1.8	3.3	(0.55)	"	"	"	"
	1.6×10^{-2}	1.5	3.0	(0.5)	"	"	"	"
	6.2×10^{-2}	3.2	5.3	(0.60)	"	"	"	"
9.3×10^{-5} (-14°C)	(2.2×10^{-1})	4.0	(6.1)	0.66	PS	Haul	H-5)	(1954)
5.4×10^{-5} (-14°C)	(1.5×10^{-2})	2.9	(6.0)	0.48	"	"	"	"
	9.4×10^{-3}	1.7	3.2	0.53	PS	Barrer & Strachan	B-1)	(1955)
	4.4×10^{-3}	1.95	3.3	0.59	"	"	"	"
	1.26×10^{-2}	1.8	3.5	0.52	"	"	"	"
	1.03×10^{-2}	2.3	3.85	0.60	"	"	"	"
	1.57×10^{-2}	2.85	4.6	0.62	"	"	"	"
	4.5×10^{-3}	2.65	4.4	0.60	"	"	"	"
2.4×10^{-3} (0°C)					"	"	"	"
2.7×10^{-3} (25°C)					"	"	"	"
1.67×10^{-3} (0°C)					"	"	"	"
1.74×10^{-3} (25°C)					"	"	"	"
1.6×10^{-3} (25°C)		0.30			"	"	"	"
1.05×10^{-3} (25°C)		0.35			"	"	"	"
4.23×10^{-3} (25°C)		0.70			"	"	"	"
2.86×10^{-3} (25°C)		0.90			"	"	"	"
	1.15	(4.3-5.7)	5.3-7.0	0.81	PS, G	Russell	R-2)	(1953)
	1.20	(4.7-5.6)	6.3-7.5	0.75	"	"	"	"
	2.5×10^{-2}	(2.7-3.3)	5.9-7.1	0.46	"	"	"	"
1.6×10^{-5} (30°C)	(2.8×10^{-2})	4.5	8.0	0.56	PS	Ross & Good	R-3)	(1956)
	1.69×10^{-2}	2.25	2.88	0.78	PU	Barrer & Gabor	B-3)	(1960)
	1.16×10^{-1}	2.58	2.88	0.90	"	"	"	"
	9.2×10^{-3} (= D_0/β)	2.36	2.88	0.82	PS	"	"	"
	6.1×10^{-2} (= D_0/β)	3.10	2.88	1.08	"	"	"	"
	3.04×10^{-2}	3.43	4.18	0.82	PU	"	"	"
	2.58×10^{-1}	4.19	4.18	1.00	"	"	"	"
	7.1×10^{-3} (= D_0/β)	2.94	4.18	0.70	PS	"	"	"
	3.48×10^{-2} (= D_0/β)	3.33	4.18	0.80	"	"	"	"
	3.48×10^{-2}	3.29	5.58	0.59	PU	"	"	"
	1.39×10^{-1} (= D_0/β)	5.00	5.58	0.90	PS	"	"	"
	2.2×10^{-1}	(2.9-3.8)	6.7-8.8	0.43	PS, G	Pope	P-2)	(1961)
2.5×10^{-6} (24°C)	4.0×10^{-4}	3.0	11.5	0.26	PS	河添	K-3)	(1965)
1.5×10^{-5} (50°C)	(1.7×10^{-2})	4.5	(5.9)	0.76	C	Schneider & Smith	S-3)	(1968)
7.3×10^{-6} (50°C)	(7.0×10^{-3})	4.4	(7.9)	0.56	"	"	"	"
	1.9	0.86	2.68	0.32	B	三谷 & 浜井	M-1)	(1972)
	3.5	1.64	5.15	0.32	"	"	"	"
	3.8	2.05	6.03	0.34	"	"	"	"
	2.6	2.11	7.38	0.29	"	"	"	"
	31.	3.16	7.63	0.42	"	"	"	"
	3.7×10^{-2}	(2.0-3.0)	4.1-6.3	0.48	PS, G	Gilliland et al.	G-1)	(1974)
	1.8×10^{-2}	(2.6-3.6)	5.5-7.7	0.47	"	"	"	"
	2.0×10^{-1}	(3.9-5.3)	6.5-8.8	0.6	"	"	"	"

過率の測定 PS, G; 定常状態での透過率の測定. データは Gilliland の相関式で整理 (G-1) で整理 (B-4) C; クロマト法を用いモーメントより計算 B; 破過曲線より計算

表2 $D_s \sqrt{M/T}$ の実験値 B-1)

carbon plug	gas	$10^3 \times D_s \sqrt{(M/T)}$		
		273 °K	298 °K	323 °K
$\epsilon = 0.37$ (cm^3/cm^3)	He	0.20	0.20	—
	H ₂	0.19	0.23	0.23
	Ne	0.26	0.27	0.26
$\epsilon = 0.64$ (cm^3/cm^3)	He	0.30	0.31	—
	H ₂	0.32	0.35	0.34
	Ne	0.43	0.43	0.43

ような結果となっている^{B-1)} H₂について見かけの活性化エネルギーを求めると300-350cal/mol, Neについて700~900 cal/molであり, RTより小さい。

b) hopping モデルに関して

東ら^{H-3)}は, (9)式を用いて, 拡散係数として次式を与えている。

$$D_s = \frac{1}{1-\theta} D_{s0} \exp[-E_s/RT] \quad (2)$$

(2)式に基づいて, 図4に示すように, D_s vs $1/(1-\theta)$ のプロットにより, 直線関係を得ており, 吸着量依存性が説明されている。

Roybal & Sandler^{R-1)}は, (6)式を用い, λ^2 の吸着量依存性に関しては図3を用い, また, 図5-aに示すような吸着量による吸着熱の変化, つまり表面の不均一

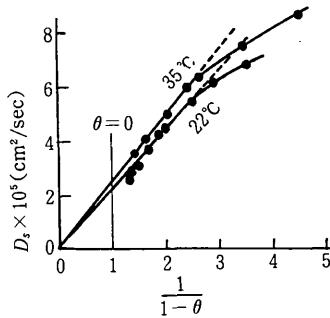


図4-a 多孔性ガラス-プロパン系について D_s 対 $1/(1-\theta)$ のプロット H-3)

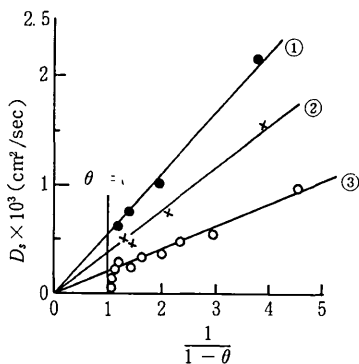


図4-b Spheron 6 (2,700°)-ガス系について D_s 対 $1/(1-\theta)$ のプロット H-3)

- ① n-butane, 41.7 °C
- ② n-butane, 30 °C
- ③ N₂ 液体空気温度

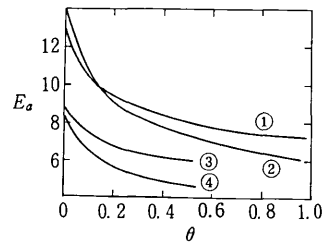


図5-a 被覆率 θ による吸着熱 E_a [Kcal/g.mole] の変化 R-1)

- ① iso butane-glass
- ② SO₂-glass
- ③ CF₂Cl₂-silica
- ④ iso butane-glass

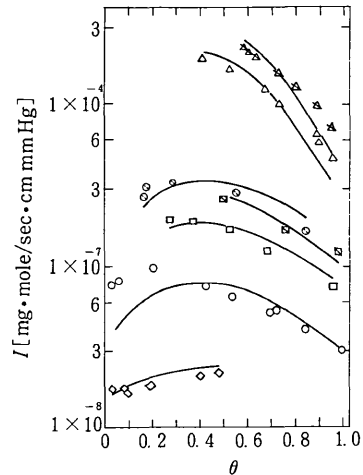


図5-b 被覆率による透過率の変化 R-1) 実線は推算値

- , ⊙: iso butane-glass 25 °C, 0 °C
- △, ⊔: SO₂-glass 30 °C, 15 °C
- , ⊞: CF₂Cl₂-silica -21.5 °C, -33.1 °C
- ◇, ⊠: iso butane-glass 25 °C

性について(1)式を用い考慮に入れ, 図5-bに示す透過率 I の吸着量依存性を得ている。 I は, 見かけ密度 ρ_p として

$$I = \frac{\rho_p N_s}{-(dP/dx)} = \rho_p D_s \left(\frac{dq}{dP} \right) \quad (2)$$

であり, 吸着量の増加に伴ない D_s が大きくなり (dq/dP) は小さくなり, 図に示す傾向となる。また, (1)式の α の値としては 0.2~0.4 を得ている。

Gilliland^{G-1)} らは, (6)式において, 吸着量による λ の変化はないと考え, 活性化エネルギーについては, (10)式を用い

$$D_s = D_0 \exp(-\alpha E_a/RT) \quad (2)$$

として, 図6に示すように D_s vs (E_a/RT) のプロットを行なった。いずれも良好な直線関係となり, 単分子層の範囲を越えて多分子層域までも含んでいるのは興味深い。

更に Sladek^{S-2)} らは, (2)式を化学吸着の範囲にまで適用し, 次式によって吸着熱と D_s の相関を示している

(図7) .

$$\log D_s = 1.8 - 0.20 E_a/mRT \quad (2)$$

ここで、 m は系によって1, 2及び3の値をとる. 表3

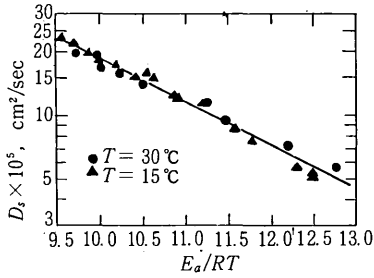


図6-a 表面拡散係数 D_s 対 $(E_a/RT)^{G-1}$
SO₂ - glass

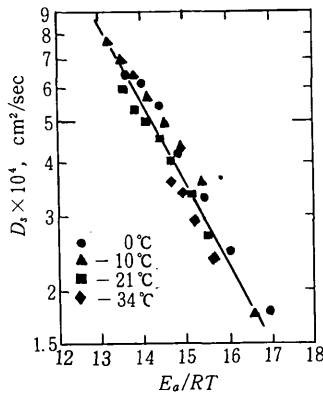


図6-b 表面拡散係数 D_s 対 $(E_a/RT)^{G-1}$
SO₂ -多孔性カーボン

表3 吸着分子の結合方式によるmの値 S-2)

結合	固体	m	利用できる表面拡散の例
ファンデルワールス	極性被吸着物質	導体	2 SO ₂ -カーボン
		絶縁体	1 SO ₂ , NH ₃ -ガラス
非極性	非極性	導体	1 Ar-W, N ₂ -カーボン
		絶縁体	1 Kr, C ₂ H ₄ -ガラス
イオン	イオン	導体	2 Cs, Ba-W
		絶縁体	1 -
共有	共有	導体	3 H-金属, O-W
		絶縁体	1 -

に示すように、ファンデルワールス力による結合で、極性分子が導体の固体表面に吸着している場合には、 m は2となり、絶縁体の固体表面に吸着している場合には m は1となる。同じファンデルワールス力による結合でも非極性分子が導体の固体表面に吸着している場合には、 m は1となり、絶縁体の固体表面に吸着している場合には、 m は1である。また、イオン結合の場合に導体の固体表面で m は2、共有結合で導体の固体表面では m は3となる。

三谷ら^{M-1)}は、吸着のHenry定数 k_s を次式で定義した。

$$k_s = \frac{\tau n}{N_1} = \frac{\text{(単位表面積当りの吸着分子数)}}{\text{(流体単位容積中の分子数)}} \quad (2)$$

ここで、 n は単位時間に単位固体表面に致達する分子数で、分子の平均速度 \bar{u} を用いて、

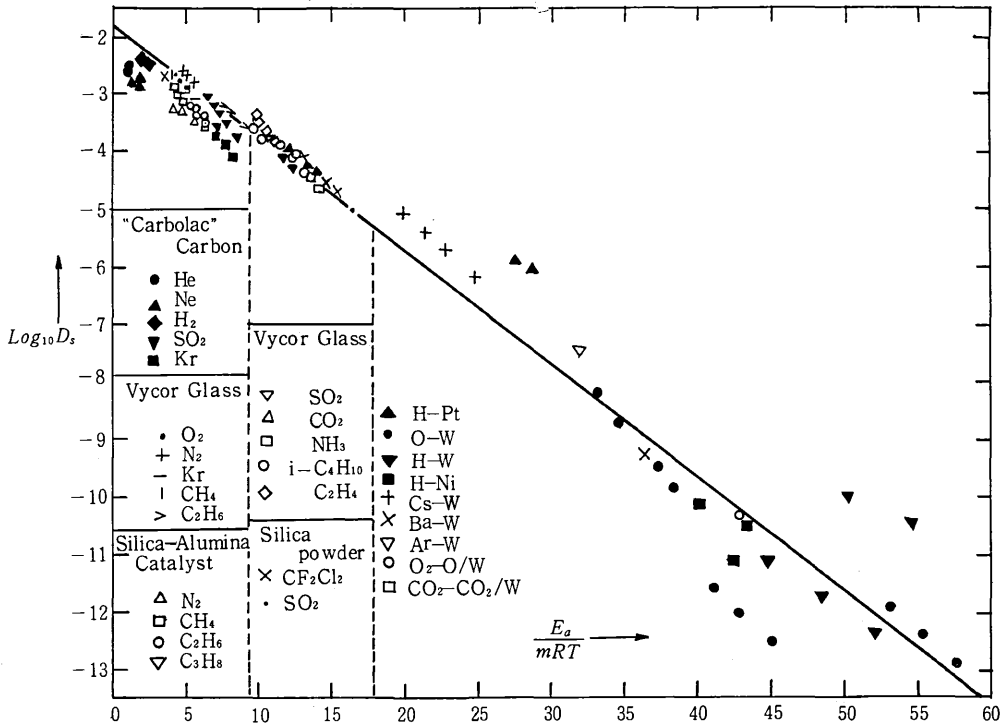


図7 表面拡散係数 D_s 対 $(E_a/mRT)^{S-2}$

$$n = \frac{1}{4} N_1 \bar{u} = \frac{1}{4} N_1 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (29)$$

更に、(3)式(4)式及び random walk の仮定に基づいて、

$$D_s = \frac{\lambda^2}{2\tau d_0} \left(\tau_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \right)^{E_s/E_a} \cdot k_s^{-E_s/E_a} \quad (30)$$

を得ている。図8は D_s と k_s をプロットしたもので、図に示すいくつかの系について、(30)式が成立していることがわかる。活性化エネルギーと吸着熱の比 (E_s/E_a)

は、 $1/3 \sim 1$ 程度であることがわかる。

c) その他のモデルについて

Gillilandら^{G-2)} は、表面圧を用いて拡散 flux を説明しているが、図9-aは、彼らの実測値と理論曲線である。(37)式によれば、 D_s は平衡関係の非直線性に依存していることがわかる。図9-bに示すような Isotherm であるので、 D_s の吸着量変化が、逆S字型となる。

Pope^{P-1)} は、化学ポテンシャルによる拡散 flux の説

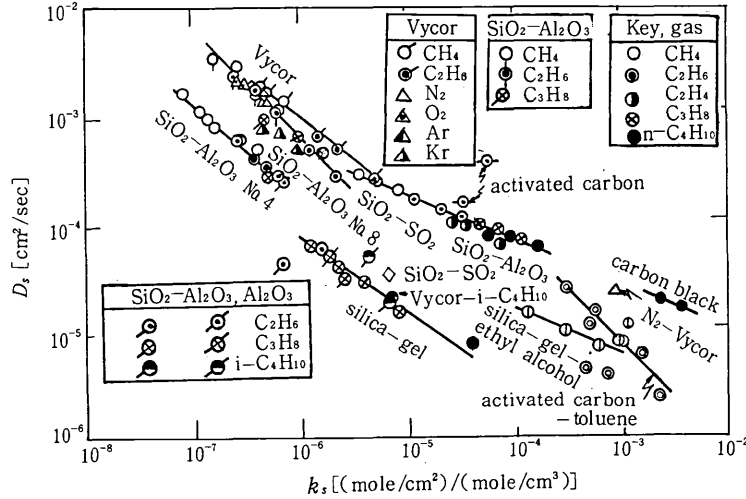


図8 表面拡散係数 D_s 対 k_s (M^{-1})

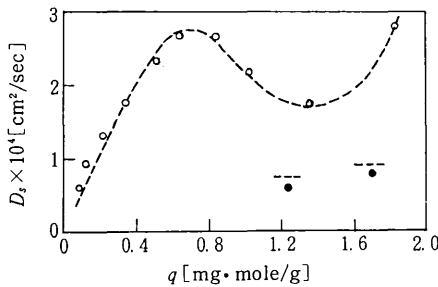


図9-a 表面拡散係数 D_s 対吸着量 q ($G-2$)
iso-butane-Vycor glass, 0°C
○ 吸着 ● 脱着 ... 推算値

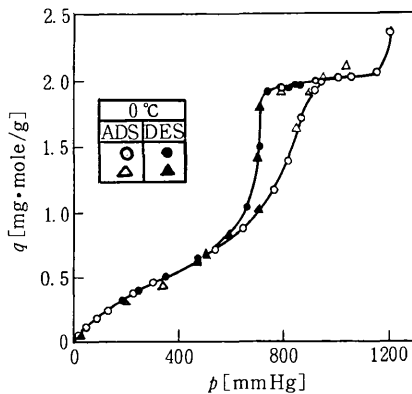


図9-b iso-butane-Vycor glass
系の吸着平衡関係 ($G-2$)

明をしているが、表4に示すように、 $D_s(\partial \ln q / \partial \ln c)$ が吸着量に対してはほぼ一定であるという結果を得ている。

表4 SO_2 -spheron6 における D_s と $(\partial \ln c / \partial \ln q)$

temp. (°C)	吸着量 q (cc s.t.p/g)	$D_s \times 10^4$ ($cm^2 \text{ sec}^{-1}$)	$(\frac{d \ln q}{d \ln c})$	$D_s (\frac{d \ln q}{d \ln c}) \times 10^4$ ($cm^2 \text{ sec}^{-1}$)
0	0	8*	1.00*	8*
	2	7.6	1.09	8.3
	6	7.1	1.52	10.8
	10	7.3	1.33	9.7
	14	11.9	0.88	10.4
	18	21.4	0.50	10.7
	22	19.9	0.59	11.7
10.5	0	11*	1.00*	11*
	2	9.9	1.18	11.6
	6	7.5	1.39	10.3
	10	9.9	1.23	12.2
	18	23.2	0.51	11.8

*外挿値

2.4 D_s の推算の可能性

以上まとめられたように、表面拡散の研究は、従来その表面拡散係数の吸着量依存性に重点が置かれてきた。実験結果からも、被覆率 θ が0~1の変化で、1けた程度拡散係数が変化する場合があります、吸着量依存性は無視できないし、一方、メカニズムの解明にも吸着量依存性の考察は一定の意義がある。

しかし、 D_s の推算を考えた場合より大切と思われる因子は、たとえば hopping モデルで記述されるような表面拡散の場合、式(10)は利用しやすくかつ妥当なものと思われるが、 D_0 及び α をパラメータとして実測すれば D_s の吸着量変化が推定できるということ以上に、 D_0 、 E_a 及び E_s のある程度精度よい推算が可能となることが望ましい。たしかに D_0 は λ 及び τ_{d0} から決定されるが、一例として de Boer^{D-1)} に従い τ_{d0} を 10^{-13} sec, λ を 3 \AA とすると、 D_0 値として約 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を得るが、表 1 に示す D_0 は $1 \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の範囲で大きく異なり、未だオーダーの推算も難しい段階にある。また、 E_a と E_s の関係についても、式(10)がどの範囲で成立するか、あるいはより現象を正確に記述する方法は何か等々について表面の結晶構造をも考慮した、より詳細な検討が必要と思われる将来の検討に待つ部分が大である。

(1977年2月8日受理)

参 考 文 献

- A-1) Ash, R. and R. M. Barrer; Surface Sci., 8 461 (1967)
- B-1) Barrer, R. M. & E. Strachan; Proc. Roy. Soc. A. 231, 52 (1955)
- B-2) Barrer, R. M. and J. A. Barrie; Proc. Roy. Soc. A 213 (1952)
- B-3) Barrer, R. M. and T. Gabor; Proc. Roy. Soc. A 256 (1960)
- B-4) Barrer, R. M.; J. Phys. Chem., 57 35 (1953)
- C-1) Carman, P. C. and F. A. Raal; Proc. Roy. Soc. A 209 38 (1951)
- D-1) de Boer, J. H.; "The Dynamical Character of Adsorption", Clarendon Press, Oxford, (1953)
- G-1) Gilliland, E. R., R. F. Baddour, G. P. Perkinson & K. J. Sladek; Ind. Eng. Chem., Fundam., 13 95 (1974)
- G-2) Gilliland, E. R., R. E. Baddour and J. L. Russell; AIChE J. 4 90 (1958)
- G-3) Glasstone, S., K. J. Laidler, and H. Eyring; "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill New York, (1941)
- H-1) Hill, T. L.; J. Chem. Phys, 25 730 (1956)
- H-2) Hill, T. L.; "Introduction to Statistical Thermodynamics," Addison-Wesley, Reading Mass. (1960)
- H-3) Higashi, K., H. Ito & J. Oishi; J. Atomic Energy Soc. Japan, 5 846 (1963)
- H-4) Hill, T. L.; J. Chem. Phys. 14 441 (1946)
- H-5) Haul, R. A. W.; Z. Physik, Chem., 1 153 (1954) cited from ref. S-3)
- H-6) Haul, R. A. W.; Angew. Chem, 62 10 (1950) cited from ref. C-1)
- K-1) 河添; 化学工学, 29 404 (1965)
- K-2) 河添; 触媒, 15 59 (1973)
- K-3) 河添; 博士論文 (1965)
- M-1) 三谷, 赤池, 浜井; 化学工学, 36 550 (1972)
- P-1) Pope, C. G.; Trans. Faraday Soc. 63 734 (1967)
- P-2) Pope, C. G.; Ph. D. Thesis, University of London, London, (1961) cited from ref G-1)
- R-1) Roybal, L. A. and S. I. Sandler, AIChE J. 18 39 (1972)
- R-2) Russell, J. L., Sc. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., (1955) cited from ref. G-1)
- R-3) Ross, J. W. and R. J. Good; J. Phys, Chem, 60 1167 (1956)
- S-1) Smith, R. K. and A. B. Metzner; J. Phys, Chem, 68 2741 (1964)
- S-2) Sladek, K. J., E. R. Gilliland and R. F. Baddour, Ind. Eng. Chem., Fundam., 13 100 (1974)
- S-3) Schneider, P. and J. M. Smith, AIChE J. 14 886 (1968)
- W-1) Weaver, J. A. and A. B. Metzner; AIChE J. 12 655 (1966)

