

表面ラフネスを考慮した

シリカナノ細孔モデルによる吸着ヒステリシス機構の解明

(京大院工) ○平塚 龍将・西山 奈津美・森 健吾・田中 秀樹・宮原 稔

【緒言】 MCM-41 に代表される規則性シリカメソ多孔体は、毛管凝縮によりしばしば H1 型の吸着ヒステリシスを示すが、細孔径が小さくなるにつれ、また系の温度が高くなるにつれ、ヒステリシス幅が狭くなることが知られている。しかし、そのメカニズムについては、MCM-41 の登場から 20 年を経てもなお明らかにされていない。この問題が未解決となっている理由としては、従来、細孔表面が滑らかなシリンダー型細孔モデルによって現象の理解が試みられてきたことや、多分子層吸着状態から毛管凝縮状態への遷移過程に関する理解の欠如などが挙げられる。そこで本研究では、細孔径の異なる MCM-41(細孔径 3.2, 4.0 nm)を対象に、X 線回折測定により得られた細孔壁電子密度分布をもとに、細孔壁ラフネスを有する Atomistic シリカ細孔モデルを構築し、分子シミュレーションと吸着実験との比較検討を行うことで上述の問題の解明を試みた。

【シミュレーション】 計算機上に構築したアモルファスシリカに対して、設定した電子密度分布に一致するようにランダムに Si, O 原子を取り除くことで、細孔壁ラフネスを有する Atomistic シリカ細孔モデルを構築した。吸着分子には Lennard-Jones Ar および N₂ を採用し、GCMC 法および Gauge Cell 法により Atomistic シリカ細孔モデルへの Ar, N₂ 吸着等温線を計算した。化学ポテンシャル μ において、多分子層吸着状態(吸着量 N_1)から毛管凝縮状態(吸着量 N_2)への状態変化に要する仕事 ΔW は、Gauge Cell 法により得られる S 字型の吸着等温線 $\mu_s(N)$ を積分することにより、以下のように計算することができる。

$$\Delta W = \left(\frac{1}{N_{FL} k_B T} \right) \int_{N_1}^{N_2} \mu_s(N) dN - \mu(N_2 - N_1) \quad (1)$$

ここで、 N_{FL} は $\mu_s(N)$ から求まる、毛管凝縮に必要な粒子数のゆらぎである。

【結果と考察】 MCM-41(細孔径 4.0 nm)への Ar 吸着等温線を Fig. 1 に示す。ラフネスを導入することで、GCMC 法による吸着等温線が実験結果を良好に再現し、かつ、各温度においてシミュレーションにより予測される熱力学的平衡点 P_{eq} が脱着枝に正確に一致することがわかった。Fig. 2 は式(1)により計算した多分子層吸着状態 α から毛管凝縮状態 β への状態変化に要する仕事 ΔW である。これによると、毛管凝縮はエネルギー的に不安定な遷移状態を経て生じることがわかり、そのエネルギー障壁 $E_a(P)$ は P_{eq} より P_{ad} の場合の方が低い。つまり、系が P_{eq} で障壁を超える熱ゆらぎを持たない場合、 P_{ad} になって初めて障壁を乗り越え、毛管凝縮が起こる。これが、吸着ヒステリシスが生じるメカニズムである。温度 75 K における吸着等温線から求めた $E_a(P_{ad})$ は 0.16 であり、これを系の持つ熱ゆらぎ E_{FL} であると見做して、温度 80, 87 K における P_{ad} を予測したところ、実験結果と良好に一致した(Fig. 1)。また、 $E_{FL} = 0.16$ を用いて異なる細孔径や吸着分子(N₂)でも同様に P_{ad} が予測可能であり、吸着ヒステリシスの挙動を説明することができた。以上の様に、規則シリカ多孔体における吸着ヒステリシスの温度、細孔径、吸着分子依存性の定量的な議論に成功した。

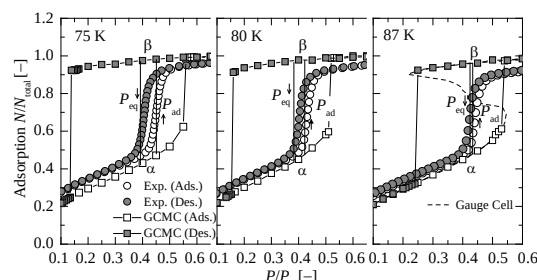


Fig. 1 A comparison between simulated and experimental adsorption isotherms of Ar on MCM-41

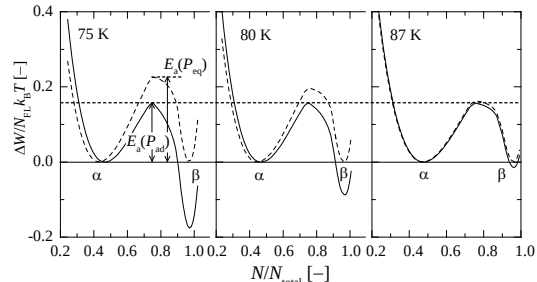


Fig. 2 Changes in Landau free energy ΔW calculated by Eq. (1) with reference to W at point α

Understanding Mechanism of Adsorption Hysteresis by Silica Nanopore Model with Surface Roughness

T. HIRATSUKA, N. NISHIYAMA, K. MORI, H. TANAKA, M. T. MIYAHARA

(Kyoto Univ., miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp)

To understand mechanism of adsorption hysteresis, we constructed an atomistic silica pore model mimicking MCM-41, which has molecular-level surface roughness, and obtained adsorption isotherms of Lennard-Jones Ar and N₂ on this model by grand canonical Monte Carlo (GCMC) method and the gauge cell MC method. The GCMC isotherms of Ar and N₂ on the atomistic MCM-41 model were in good agreement with the experimental data. Then, the simulated equilibrium capillary condensation pressures give close agreement with the experimental desorption branches, which indicates that the experimental desorption branch comes from thermodynamic equilibrium vapor-liquid transition. We also calculated changes in Landau free energy ΔW , which provides a work required for the capillary condensation, and determined energy fluctuation of the system, $E_{FL} = 0.16$. The profiles of ΔW show that the spontaneous capillary condensation occurs when the energy barrier becomes less than $E_{FL} = 0.16$, and the obtained E_{FL} value enables one to predict the spontaneous condensation pressures of Ar and N₂ on MCM-41 samples (pore diameter: 3.2 nm and 4.0 nm) at all temperatures.