

ラングミュアとフロインドリッヒ 吸着等温式の導出*

昭和大学 教養部 加納 文晶

大阪市立工業研究所 安部 郁夫

ユタ大学 医学部 釜谷比羅志・上田 一作

(1990 年 5 月 受付)

1. はじめに

溶液中の有機化合物の固体（具体的には活性炭の微粒子を考える）への吸着に関し吸着等温式として経験的に知られているフロインドリッヒ式を半現象論的に求め、さらにそこに現れる係数について考察した。吸着等温式を導くために行なった主要なことは、活性炭の表面の不規則性のため吸着に利用できない表面領域を表すパラメータを持ち込んだことである。

活性炭などの固体吸着剤の入った水溶液に吸着分子を入れて長い時間かき混ぜてやると、吸着剤への吸着量が一定の値に落ちつく。この吸着量と溶液の平衡濃度との関係を表すのが吸着等温式と呼ばれるものである。吸着等温式としてよく知られているのがラングミュア式で、吸着の際 1 個の吸着サイトに 1 個の分子がくっつくというモデルで説明されている。吸着に関係する力はファンデアワールス力と考えられるので、単純な平面上の 1 つのサイトに 1 個の分子が吸着するという状況は実際上ありえず、吸着平面上のなんらかのへこみなどに吸着するものと思われる。吸着剤の表面とはそういう不規則な構造を持っているのである。

実験の解析にラングミュア式と並んでよく用いられる吸着等温式が次に示すフロインドリッヒ式である。

$$(1.1) \quad W = KC^{1/d}$$

ここで W は 1 g の活性炭に吸着した溶媒分子の質量 (mg/g)、 C は溶液の平衡濃度 (mg/liter) である。また K と d は係数である。活性炭との親和性の高い分子ではこの 2 つの係数がより大きな値をとって吸着曲線はラングミュア型に対して鋭い立ち上がりを見せる。

活性炭に対する有機化合物の水溶液からの吸着等温線はフロインドリッヒ式やラングミュア式で整理されることが多いが、一般にフロインドリッヒ式の方が実験のデータをよく近似できる。ラングミュア式では吸着量の逆数が濃度の逆数に比例するが、フロインドリッヒ式では吸着量の対数をとったものが濃度の対数をとったものと比例する。またラングミュア式では濃度の上昇にともなって吸着量は飽和してゆくが、フロインドリッヒ式は式 (1.1) から明らかのように飽和しない形となっている。しかし飽和しない吸着というのはいずれも、その意味でフロインドリッヒ式は適度に濃度の低い領域で実験値を近似できる式なのである。他に BET 式という吸着等温式が知られているが、これはラングミュア式を多層吸着の場合に拡張したもので

* 本稿は、統計数理研究所 共同研究 (1-共会-51) における発表に基づくものである。

ある。

Abe et al. (1982) は非常に多くの分子を1種類の活性炭に吸着させその結果を解析して、式(1.1)で整理したとき係数 K と d の間に次のような関係を見いだした。

$$(1.2) \quad \frac{1}{d} = -a \log K + b \quad (a > 0, b > 0)$$

本稿ではラングミュア式と比較しながら飽和のある形でフロイドリッヒ吸着等温式を導き、式(1.2)に対応する係数間の関係についても議論する。

2. 吸着等温式

先に述べたように活性炭は凸凹な構造をとっており、またその表面積 A はその質量 M に比例するものと考えられる。

$$(2.1) \quad A \propto M$$

活性炭微粒子のモデルとしては、例えばくしゃくしゃに丸めた状態の紙を考えればよいだろう。そこに吸着分子がくっついてくる。くしゃくしゃにする前に紙の表面を吸着分子の断面積の大きさの格子に分けておくとしよう。丸める前の紙の表面積を A とし、吸着に関して分子を特徴づける面積(分子の断面積あるいは表面積)を a_0 とすると、格子点の総数 L は

$$(2.2) \quad L = \frac{A}{a_0}$$

となる。さて紙を丸めて分子を吸着させ、その吸着した点に印をつけておき、その後で紙をひろげてみることにしよう。それを見てきたように描いたのが図1である。図1の(a)と(b)のどちらの場合も同数の分子が吸着した状況とする。分子が吸着したために他の分子がくっつくことのできなくなった格子点全部に●印がつけられている。(a)の場合にはくっついた点やそれによって吸着に使えなくなった点がランダムに散らばっている。一方(b)では他の分子の吸着に使えない部分が局在化している。直感的に言うと(a)の方が表面の不規則性は高いと言えるだろう。(b)は細孔のような部分に分子がはまり込んだ状況と言ってよい。あるいはまた同じ表面だとしたら、(a)の場合に比べ(b)の方には形がより球形に近い分子が吸着していると考

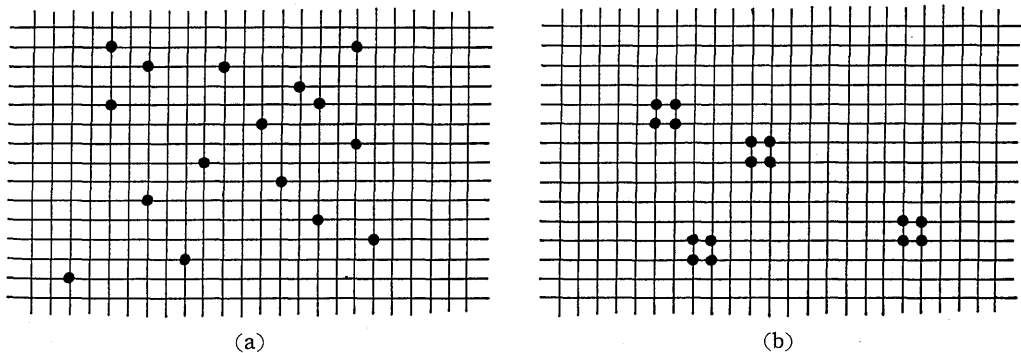


図1. 吸着表面の概念図。分子によって占められたり、あるいは他の分子の近づけない格子点を●で示した。(a)表面の不規則性が大きいか、あるいは吸着分子の形が球形からより遠い場合。●がランダムに散らばっている。(b)表面の不規則性が小さいか、あるいは分子の形がより球形に近い場合。●が局在化している。

えることができる。

各々の場合の吸着等温式を導こう。(a)の場合はどうなるか。ここでは表面の不規則性が大きいために1個の分子が吸着するとその周囲に他の分子の吸着が阻害される格子点がランダムに分布している。 N 個の分子が吸着したとき各1個の分子によって他が排除される格子点が、引き伸ばした紙の上で n_i 個($i=1, 2, \dots, N$)だとすると、吸着表面のカノニカル集団の分配関数は

$$Z(N) = \binom{L}{s} q^N$$

と書ける。ただし吸着分子の間の相互作用は考えない。また

$$s \equiv \sum_{i=1}^N n_i \geq N$$

で、 q は吸着表面における分子の内部自由度に起因する分配関数である。よってこの系の大分配関数は

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(T, L, \mu) &= \sum_N Z(N) \lambda^N = \sum_{s=1}^L \binom{L}{s} (q\lambda)^N \\ &= \sum_{s=1}^L \binom{L}{s} (q\lambda)^{s/n} = [1 + (q\lambda)^{1/n}]^L \end{aligned}$$

となる。ただし λ は絶対活動度で分子の化学ポテンシャル μ と次の関係にある。

$$\lambda = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。また計算を簡単にするために以下のような n_i の平均量 n を使った。

$$(2.3) \quad n \equiv \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{N} = \frac{s}{N}$$

これから吸着している分子の平均の個数は次のように求まる。

$$(2.4) \quad \langle N \rangle = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{E}}{\partial \ln \lambda} \right)_{T, A} = \frac{L}{n} \frac{(q\lambda)^{1/n}}{[1 + (q\lambda)^{1/n}]} = \frac{L}{n} \frac{\alpha C^{1/n}}{[1 + \alpha C^{1/n}]}$$

ここで

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv (\beta q / q_s)^{1/n} \\ \beta &\equiv (1/1000 \gamma) M' / M \end{aligned}$$

である。 γ は溶液の密度(g/liter)、 q_s は溶液中における分子の分配関数、さらに M, M' はそれぞれ吸着分子と水の分子量である。 γ はおおよそ1000なので、 β は 10^{-6} 程度の値をとることになる。式(2.4)の最後の形の導出には付録Aと付録Bを参照されたい。

ここで活性炭の単位質量当りの飽和吸着体積 V_{\max} が吸着分子の種類に余り依らないという実験事実を使おう。つまり

$$V_{\max} \equiv \frac{\langle N \rangle_{\max} v_0}{M} = \frac{L v_0}{n M} = \text{const.}$$

ということである。 v_0 は分子1個の体積である。式(2.1)と(2.2)を使うと

$$\frac{Lv_0}{nM} \propto \frac{v_0}{na_0}$$

となるから

$$(2.5) \quad n \propto \frac{v_0}{a_0}$$

という関係が出てくる。

実験で求められた量 W に対応する量 X' を考えると定義から

$$X' \propto \frac{\langle N \rangle \rho v_0}{M}$$

である。ここに ρ は吸着分子の密度である（ただし、ここで扱っている分子では ρ の分子種依存性はほとんど無い）。式 (2.1), (2.2) と (2.5) を使うと

$$X' \propto \frac{\langle N \rangle \rho v_0}{a_0 L} \propto \frac{\langle N \rangle \rho n}{L}$$

となる。よって W に対応する量は式 (2.4) により

$$(2.6) \quad X' = \phi \frac{aC^{1/n}}{[1 + aC^{1/n}]}$$

である。ここに ϕ は n に依らない定数で、飽和吸着量を表す。

濃度が小さいときには式 (2.6) は次のようになる。

$$(2.7) \quad X' = \phi(\beta q/q_s)^{1/n} C^{1/n} = K' C^{1/n}$$

これはフロイドリッヒ式に他ならない。ただし

$$(2.8) \quad K' \equiv \phi(\beta q/q_s)^{1/n}$$

と置いた。

一方、(b) の場合は、1 個の分子が費やす格子点の平均の数を n_L とすると、格子の選び方の場合の数は単に全格子点 L を n_L で割った数から吸着分子数 N_L を選ぶそれになるので、カノニカル集団の分配関数は

$$Z(N_L) = \binom{L/n_L}{N_L} q^{N_L}$$

と変わる。よって系の大分配関数は

$$E(T, L, \mu) = \sum_{N_L=1}^{L/n_L} Z(N_L) \lambda^{N_L} = [1 + q\lambda]^{L/n_L}$$

となり、これから吸着している分子の平均数は次のように求まる。

$$(2.9) \quad \langle N_L \rangle = \frac{L}{n_L} \frac{\alpha C}{[1 + \alpha C]}$$

これはラングミュア式である。

3. 結果と議論

吸着表面の不規則性を他の分子の吸着できない領域を表すパラメータ n あるいは n_L を用いて表し 2 つの吸着等温式を導いた。これまでは単に吸着の強度に関係するとししか認識されていなかった (Adamson (1982)) パラメータ d が、ここに具体的な意味を与えられた。このことは実験で d が 1 より大きい数であることから支持されよう (Abe et al. (1983))。

式 (2.3) で定義し式 (2.5) で分子の形と結びつけられた n を実験で検討してみよう。 n に対応する実験値 d を 19 種の糖類 (A 種) と親水基を 1 個持った 42 種の有機物 (B 種) について図示したものが図 2 である。ここでは分子の大きさを特徴づける長さとして分子量 (M_w) の $1/3$ 乗を採って、この量に対する d の依存性を見た。A 種と B 種のどちらも鎖状構造のものや環状構造のものが含まれていて、全体としては 1 つの曲線にはのらない。しかしそれぞれが傾きのほぼ等しい直線にのることは興味深い。このような扱いは形や性質の似ている分子種の中で比較すべきなのかもしれない、あるいはまた分子を特徴づけるさらに良いパラメータを見つける必

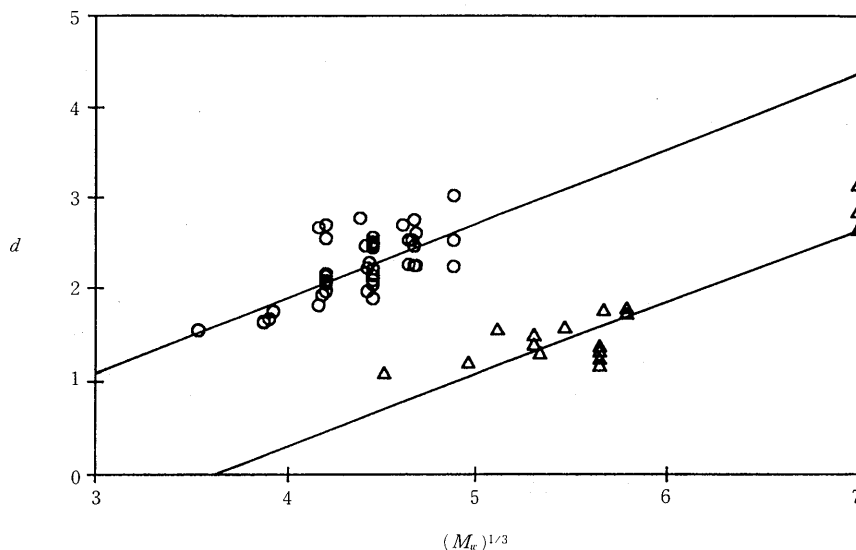


図 2. フロイドリッヒ式のパラメータ d を分子の大きさに対して採ったグラフ。データは Abe et al. (1982, 1983) から採った。ここで考慮された分子の密度はほぼ等しいので、分子の大きさ r としては分子量 M_w の $1/3$ 乗を採った。 Δ と \circ で示したのがそれぞれ A 種と B 種である。図にあるように各々の分子種で最小 2 乗法で直線で近似 ($d = \nu (M_w)^{1/3} + \xi$) したところ A と B では傾きと切片がそれぞれ $\nu_A = 0.828$, $\xi_A = -1.379$ および $\nu_B = 0.794$, $\xi_B = -2.840$ であった。

次の化合物が A 種である： Glycerol, meso-Erythritol, D-Xylitol, D-(-)-Mannitol, D-(+)-Xylose, D-(-)-Arabinose, D-(-)-2-Deoxyribose, D-(+)-Glucose, D-(+)-Mannose, D-(-)-Fructose, D-(+)-Galactose, L-(+)-Rhamnose, α -Methyl-D-(+)-glucoside, α -Methyl-D-(-)-mannoside, D-(+)-Maltose, D-(+)-Sucrose, D-(+)-Lactose.

以下が B 種である： 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Butanol, 2-Methyl-2-propanol, 3-Methyl-1-butanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2, 2-Dimethyl-1-propanol, 2-Methyl-2-butanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-2-butanol, Acetaldehyde, Propionaldehyde, Butyraldehyde, Valeraldehyde, Propylamine, Butylamine, Pentylamine, Hexylamine, Methyl acetate, Ethyl acetate, Propyl acetate, Butyl acetate, Isopropyl acetate, Isobutyl acetate, Diethyl ether, Dipropyl ether, Acetone, 2-Butanone, 2-Pentanone, 2-Hexanone, Cyclopentanone, Cyclohexanone, Propionic acid, Butyric acid, Valeric acid, Hexanoic acid.

要が求められるかもしれない。

さて上で導いたフロイドリッヒ式 (2.7) の場合にも、実験で得られた関係式 (1.2) に対応するものが得られる。式 (2.8) より

$$\frac{1}{n} = -a' \log K' + b'$$

となる。ここに

$$(3.1) \quad a' \equiv 1/\log(q_s/\beta q),$$

$$(3.2) \quad b' \equiv \log(\phi)/\log(q_s/\beta q).$$

これらの量の分母は q_s , q と β の関数なので吸着分子の種類に依る。しかし対数の中にあるのでその依存性は小さなものである。だから a' は活性炭にも吸着分子の種類にも余り依らないと言える。 b' はその他に ϕ にも依るが、上と同じく対数の中にあるのでその依存性は大きくはない。安部 (1984) によれば実験ではパラメータ a は吸着剤の種類にも吸着分子の種類にも依らないとされ、またパラメータ b は吸着剤の種類に依存する。実際、吸着剤の細孔径が大きいと b が異なる。以上の事実は上で求めた係数 a' , b' の内容とよく対応していると思われる。

そこで Abe et al. (1982) が求めた a , b の値をそれぞれ a' と b' に等しいと置いてみる。すなわち

$$a' = a (= 0.186), \quad b' = b (= 0.572)$$

とすると式 (3.1) と (3.2) より

$$\phi = 1190 \text{ (mg/g)}, \quad q\beta/q_s = 4.2 \times 10^{-6} \text{ (liter/g)}$$

となって、それぞれ意味のある値に落ちついているのがわかる。実際 1g の活性炭への飽和吸着量はおよそ 1g であり、また β は 10^{-6} 程度、 q/q_s は 1 程度であるからである。

n の表式 (2.5) によればこの量は分子の大きさ程度のパラメータである。この量が大きいほど分子の活性炭へのアフィニティが大きいことがわかる。また K' は式 (2.8) に見られるように ϕ に大きく依るので、活性炭の吸着空間と分子の活性炭へのアフィニティの両方に依存するパラメータであることも明らかである。

吸着表面の不規則性が、ある分解能の範囲で不変な場合、不規則性の度合はフラクタル次元 D という量で記述できる可能性が Avnir et al. (1984) によって指摘されている。その定義は飽和吸着量と吸着分子の大きさを特徴づける長さ r を用いて

$$(3.3) \quad \langle N \rangle_{\max} \propto r^{-D}$$

と表される。 D が大きければ大きいほど表面の不規則さは大きい。彼らは活性炭を含め多くの吸着剤のフラクタル次元を求めた。それらは $2 \leq D < 3$ にある。式 (3.3) はラングミュア式 (あるいは BET 式) で解析されているので式 (2.9) と (2.2) より

$$n_L \propto r^{D-2}$$

を意味することになる (ただし $a_0 \sim r^2$ と置いた)。こうして表面の不規則性を表すものとしてここで提出した量 n や n_L には D と同等の重みを持つパラメータである可能性がある。

図 2 に見られるように分子の大きさが小さくなれば d は 1 に近づく。 d に対応する n を 1 に近づければ式 (2.4) は形の上ではラングミュア式になる。すると吸着飽和量が n に依存しなくなる。第 1 章に述べた吸着に対する考察から一般にはラングミュア型では n が 1 とは限らないだろう。ここで論じたようにラングミュア型とフロイドリッヒ型では分子の吸着表面の覆い

方が異なるのである。

付 録 A

溶媒分子の濃度 C とモル分率 y の関係を明らかにしておこう。いま

$$y = \beta C$$

と仮定する。厳密に言えば y は C には比例しない。分子量 M の溶媒 w (g) と w' (g) の水からなる溶液を考える。溶液は非常に希薄で $w' \gg w$ である。また溶媒分子が活性炭に吸着してもバルクの溶液の濃度はほとんど変化しないものとする。よって水の分子量を M' とすると

$$(A.1) \quad y = \frac{w/M}{w'/M' + w/M} \doteq \frac{w/M}{w'/M'}$$

溶液の質量、密度および体積を W_t (g), γ (g/liter) および V (liter) で表すと

$$(A.2) \quad W_t = \gamma V = w + w' \doteq w'$$

定義より

$$C = 10^3 w/V$$

となる。よって式 (A.1), (A.2) から

$$C = 1000\gamma \frac{M}{M'} y.$$

だから

$$\beta = \frac{M'}{1000M\gamma}$$

となる。

付 録 B

溶液の分配関数 Q は

$$(B.1) \quad Q(T, V, N_s, N_w) = \binom{N_t}{N_s} \binom{N_k}{N_w} q_s^{N_s} q_w^{N_w}$$

である。ここで

$$N_t \equiv \frac{V}{V_s}, \quad N_k \equiv \frac{V - N_s V_s}{V_w},$$

V : 溶液の体積,

N_s, V_s : それぞれ溶媒分子の個数と1個の体積,

N_w, V_w : それぞれ水分子の個数と1個の体積,

q_s, q_w : それぞれ内部自由度による溶媒と水分子の分配関数.

希薄な溶液では式 (B.1) は

$$Q(T, V, N_s, N_w) \doteq \binom{N_t}{N_s} q_s^{N_s} q_w^{N_w}$$

と近似できる。これから

$$\begin{aligned}\mu &= -kT(\partial \ln Q/\partial N_s)_{T,v} \doteq -kT \ln q_s + kT \ln(N_s/N_t) \\ &\doteq -kT \ln q_s + kT \ln y\end{aligned}$$

となるので

$$\lambda = \exp(\mu/kT) = y/q_s$$

を得る。

参 考 文 献

- Abe, I., Hayashi, K., Hirashima, T. and Kitagawa, M. (1982). Relationship between the Freundlich adsorption constants K and $1/N$ for hydrophobic adsorption, *Journal of American Chemical Society*, **104**, 6452-6453.
- Abe, I., Hayashi, K. and Kitagawa, M. (1983). Adsorption of saccharides from aqueous solution onto activated carbon, *Carbon*, **21**, 189-191.
- 安部郁夫 (1984). 疎水性吸着剤に対する平衡吸着量の推定法, *表面*, **22**, 568-578.
- Adamson, A.W. (1982). *Physical Chemistry of Structure*, 4th ed., Wiley, New York.
- Avnir, D., Farin, D. and Pfeifer, P. (1984). Molecular fractal surfaces, *Nature*, **308**, 261-263.

Derivation of Langmuir and Freundlich Adsorption Isotherms

Fumiaki Kano

(Department of Physics, Showa University)

Ikuo Abe

(Osaka Municipal Technical Research Institute)

Hiroshi Kamaya and Issaku Ueda

(Department of Anesthesia, University of Utah School of Medicine)

Adsorption of organic compounds in aqueous media onto activated carbon surface usually follows the empirically-derived Freundlich equation, $W = KC^{1/d}$ where W is the mass of the adsorbed solute, C is the equilibrium solute concentration, and K and d are the fitting constants. To analyze this equation, we propose a simple geometrical model for adsorption of organic compounds. Activated carbon surfaces are irregular, and the irregularity is similar at any magnifications. Because of the self-similarity in raggedness at various resolutions, adsorption of a bulky organic molecule sequesters several neighboring sites from binding. Based on this model, the Langmuir and Freundlich equations were derived. The parameter d in the Freundlich equation is related to the number of binding sites wasted by the adsorbate binding, hence, it is related to the size of the adsorbate molecule.