

## 《解説》

無機有機複合ゼオライトの合成、  
構造、ガス吸着

前田 和之，水上富士夫

物質工学工業技術研究所機能表面化学部

ゼオライト同様の三次元酸化物骨格を有する初めての無機有機複合ゼオライトである AlMepO- $\alpha$  及び - $\beta$  について紹介する。両化合物は共に擬ペーマイト，メチルホスホン酸，及び適当な添加物から水熱合成法により得られるが，AlMepO- $\beta$  は無添加，及び酸性，中性の添加物の場合に得られるのに対し，AlMepO- $\alpha$  は無添加物の原料混合物の無攪拌静置，またはグリコール溶媒の場合に生成する。塩基性添加物の場合は層状構造の AlMepO- $\zeta$  が得られた。こうした合成条件の違いによるマイクロポーラス化合物の生成メカニズムについても考察を行った。

AlMepO- $\alpha$  及び - $\beta$  が共にメチル基で覆われた一次元チャンネルを有し，その断面は三角形である。さらに骨格構造の違いについて解説した。またネオペンタンが細孔内に吸着できることより，両化合物とも細孔径は 6.2 Å 以上とかなり大きい。両化合物の窒素及び水蒸気吸着等温線は異なった特徴を有しており，その理由を細孔の形状の違いと関連させて考察した。

## 1. はじめに

ゼオライトとは狭義には天然に産出するアルミノシリケートを意味するが，新しい物質の登場と共にその概念が拡大されてきた。広義にはメタロシリケートやアルミノホスフェート (AlPO<sub>4</sub>)<sup>1, 2)</sup> のような化合物群も含む。とはいっても，三次元的な骨格構造を有するマイクロポーラスクリスタルはつい最近までほとんど酸化物(あるいは無機化合物)に限られていた。即ち，細孔の壁を形成しているのは酸素原子や骨格外に存在するカチオンであり，細孔の大きさや形状は基本的に壁を構成する酸素原子の配列により決定され，親水性，疎水性といった性質も酸素原子の極性に起因する。筆者らはこうした分子ふるい細孔の構造や特性を自由に制御するために，細孔の壁面が有機基で覆われたマイクロポーラスクリスタルをつくることのできないかと考えた。酸化物骨格への有機基の導入により，自在な設計が可能な有機材料と構造性に優れた無機材料の長所を合わせ持つ新しいタイプの材料が得られることが期待される。そこで，リン酸の OH の 1 つをメチル基に置換したメチルホスホン酸(図 1)を用いてアルミニウム塩の合成を試みた。一般にホスホン酸金属塩は相当するリン酸塩の構造と関係があることが知られており，多くの有機ホスホン酸の金属塩の構造はリン酸塩の

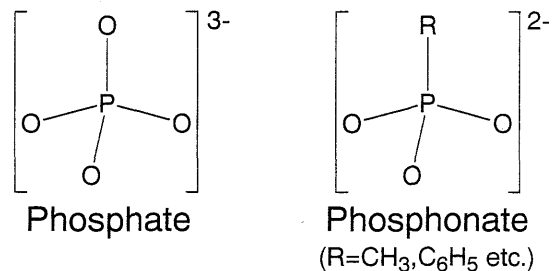


図 1 リン酸とホスホン酸の構造

構造と同様の層状構造である<sup>3, 4)</sup>。特に Zr や V 等のホスホン酸塩は層状構造をとりやすいので，層間を自在に有機修飾した無機有機複合体をつくることができ，新しい物性を有する複合材料として期待されている<sup>5~9)</sup>。また，層間にジホスホン酸を利用して有機架橋することによりマイクロポーラス材料とする試みも行われている<sup>10)</sup>。一方で AlPO<sub>4</sub> が種々のオープンフレームワーク構造をとることから，アルミニウムのホスホン酸塩を合成することにより，AlPO<sub>4</sub> のような三次元酸化物骨格を有するマイクロポーラス無機有機複合体が得られるのではないかと考えられる。本稿では，このようにして見出された無機有機複合ゼオライト (organo-zeolite) とも言うべき新しいマイクロポーラスクリスタルであるメチルホ

表1 種々の有機添加物による生成物への影響

添加物	生成物	添加物	生成物	添加物	生成物
no additive	$\beta > \zeta$	1-BuOH	$\beta$	NH <sub>3</sub>	$\zeta$
AcOH	$\beta > \zeta$	2-BuOH	$\beta > \zeta$	NH <sub>3</sub> (1.5)	$\zeta$
AcOH (1.0)	$\beta > \zeta$	t-BuOH	$\beta > \zeta$	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]OH	$\zeta$
PhCOOH	$\beta$	Ethylene glycol	$\beta > \zeta$	[N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]OH	$\zeta > \text{Uk}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	$\beta$	1,4-HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	$\beta > \zeta$	[N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> ]OH	$\zeta$
HOCH <sub>2</sub> COOH	$\zeta, \text{Uk}$	Dioxane	$\beta$	[N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ]OH	$\zeta$
(COOH) <sub>2</sub> (0.25)	Am	Dioxane (1.5)	$\beta$	[N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ]Br	$\beta$

Am: アモルファス, Uk: 未同定

スホン酸アルミニウム, AlMepO- $\alpha$ 及びAlMepO- $\beta$ について紹介する<sup>11~15)</sup>。

## 2. 合成<sup>14)</sup>

ホスホン酸イオンは3価のリン酸イオンと異なり2価であるので、中性のホスホン酸アルミニウム塩フレームワークを得るためにはP/Alは1.5でなければならない。その他の合成条件はAlPO<sub>4</sub>のものを参考にした<sup>14)</sup>。

擬ベーマイト及びメチルホスホン酸を水に分散させ、適当な有機添加物を加えて1時間室温でかきまぜて出発原料 (Al:P:添加物:H<sub>2</sub>O=1.0:1.5:0.5:40) とし、ステンレス製のオートクレーブ中、静置状態で160℃、48時間反応させた際の生成物を表1に示す。有機添加物を使用せずに上記の条件で反応を行った場合、針状結晶が得られ、そのXRDは図2aに示すように $d=12.3\text{Å}$ に強い回折線を与える回折パターンを示した。このマイクロポーラス生成物をAlMepO- $\beta$ と称した。AlMepO- $\beta$ はAl<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・ $n$ H<sub>2</sub>O ( $n=0\sim 1$ )で表される組成を有し、予想されたように中性のフレームワークである。カルボン酸、塩酸等の酸性添加物やアルコール、ジオキサン等の中性添加物を使用したときもほとんどの場合AlMepO- $\beta$ が主生成物であった。これらの添加物は生成物の種類には影響を与えないものの、結晶化過程には大きな影響がある。無添加で合成された試料に比べ、添加物を加えた場合は概して結晶が大きくなった(図3)。特に、ジオキサンの添加による結晶の大型化の効果はめざましく、図3bに示すように約10倍の大きさの長さ約3mmの針状結晶が容易に得られた。

アンモニア、四級アンモニウム水酸化物、水酸化ナトリウム等の塩基性添加物ではすべてAl(OH)(O<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>Oの組成を与える板状結晶のAlMepO- $\zeta$ (図2b)が生成し、いずれのカチオンも骨格中に

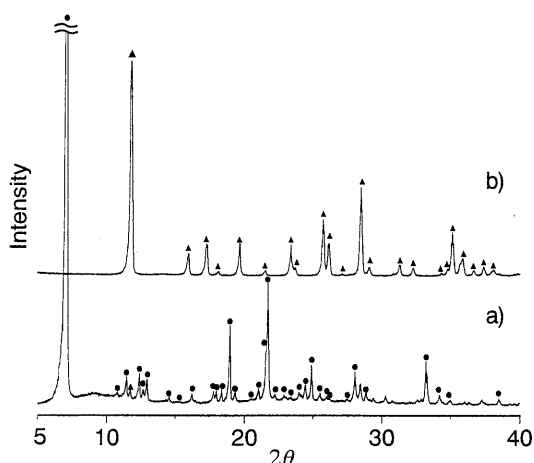


図2 無添加(a)及びアンモニア添加(b)による生成物のXRD<sup>14)</sup>

●: AlMepO- $\beta$ , ▲: AlMepO- $\zeta$

は取り込まれていなかった。Sawyerら<sup>16)</sup>と我々<sup>17)</sup>が独立に行った結晶構造解析より、AlMepO- $\zeta$ はメチル基が層間に突き出した層状化合物であることが明らかにされている。また、四級アンモニウムハロゲン化物の添加ではAlMepO- $\beta$ が生成するのみであった。メチルホスホン酸アルミニウム化合物の生成過程はAlPO<sub>4</sub>とはかなり異なっており、結晶化は常に弱酸性領域で起こっている。この場合、四級アンモニウム塩はテンプレート剤(構造誘導剤)として働くのではなく、骨格形成に用いられるメチルホスホン酸を塩基として奪っている。マイクロポーラス化合物であるAlMepO- $\beta$ は水溶媒中で何ら添加物を加えなくとも生成することから、後述するメチル基で覆われたチャンネルの生成の原動力はメチル基同士の疎水的水和であると考えられる。従って、酸性及び中性添加物もゼオライトやAlPO<sub>4</sub>合成における意味でのテンプレート剤とは異なる。ジオキサンを添加した試料の場合、生成物をよく水洗した

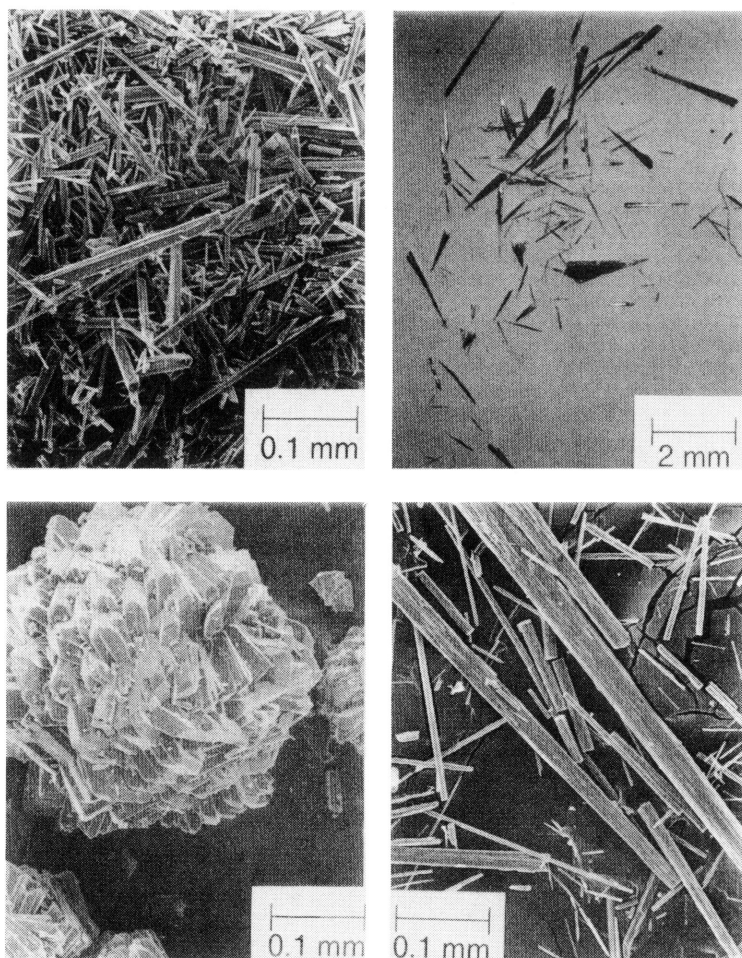


図3 得られた試料のSEM像<sup>14)</sup>

左上: AlMepO- $\beta$  (無添加), 右上: AlMepO- $\beta$  (ジオキサン添加),  
左下: AlMepO- $\gamma$ , 右下: AlMepO- $\alpha$

後もかなり多量のジオキサンが試料中に残存していることが元素分析より明らかになった。これはジオキサンがチャンネル中に入り込んでいるものと考えられる。ジオキサン分子はチャンネルの大きさとちょうどフィットしていると考えられ、チャンネル構造の形成、及び結晶成長を促進しているものと考えられる。

これまで述べた合成手順では原料をかきまぜて分散させた後に水熱反応を行ったが、原料をかきまぜずに24~48時間静置した後に水熱反応を行った場合は別のマイクロポーラス化合物であるAlMepO- $\alpha$ が主生成物となった(図4)。AlMepO- $\alpha$ の外見はAlMepO- $\beta$ とよく似た針状結晶である。また、水の代わりにアルコール類、特にエチレングリコー

ル、グリセリンを溶媒として用いることにより、他の条件では得るのが困難なAlMepO- $\alpha$ がほぼ単一相で得られた。以上の実験結果より概してAlMepO- $\alpha$ はAl源である擬ペーライトの分散が十分でない場合に生成しやすいと考えられる。さらに最近、AlMepO- $\beta$ が500°Cでのスチーミング処理によりAlMepO- $\alpha$ への相転移を起こすことが見出され、純度の高いAlMepO- $\alpha$ を得る方法として有効であることがわかった<sup>18)</sup>。即ち、AlMepO- $\beta$ は速度論的には生成しやすいものの、熱力学的にはAlMepO- $\alpha$ の方が安定であると考えられる。

### 3. 結晶構造

AlMepO- $\alpha$ <sup>18)</sup>及び- $\beta$ <sup>12)</sup>について良好な単結晶

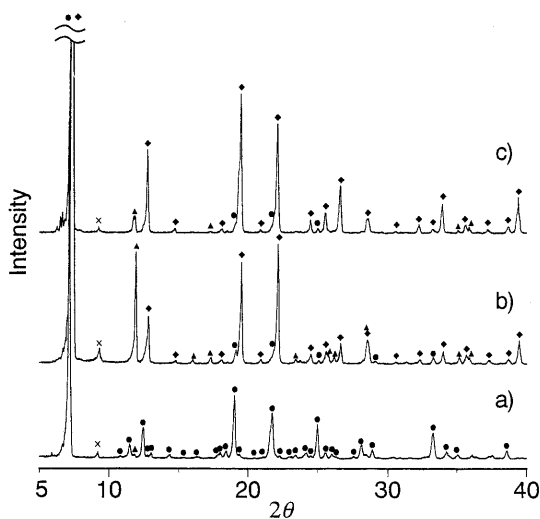


図4 原料混合物を静置して得られた生成物のXRD<sup>14)</sup>

静置時間: a) 0h, b) 24h, c) 48h, ◆: AlMeO- $\beta$ , ●: AlMepO- $\beta$ , ×: AlMepO- $\delta$ , ▲: AlMeO- $\gamma$

が得られる条件が見い出されたので、単結晶X線構造解析を行った。AlMepO- $\alpha$ は三方晶系 P 31c,  $a=13.9949$  (13),  $c=8.5311$  (16),  $Z=6$ , AlMepO- $\beta$ は三方晶系 R 3c,  $a=24.650$  (2),  $c=25.299$  (5),  $Z=18$ の格子定数を与えた。いずれも  $c$  軸は針状結晶の長軸方向と一致した。構造は、全て  $[TO_4]$  ( $T=Al, P$ ) からなる  $AlPO_4$  とは異なり、AlMepO- $\alpha$  及び  $-\beta$  では  $[Al_{Td}O_4]$  四面体 ( $Al_{Td}$ : 4 配位 Al) 及び  $[Al_{Oh}O_6]$  八面体 ( $Al_{Oh}$ : 6 配位 Al) が  $[CH_3PO_3]$  四面体と頂点酸素を共有して図5に示すような構造

単位 ( $[Al_{Td}O_4]: [Al_{Oh}O_6]: [CH_3PO_3]=3:1:6$ ) を形成している。両化合物での構造単位の違いは、AlMepO- $\alpha$  では  $Al_{Oh}$  を中心とする 3 回回転軸の周りに 3 つの 4 員環が縮合しているのに対し、AlMepO- $\beta$  では対称性が低く、2 つの 4 員環が縮合しているのみで、もう一つの 4 員環は  $Al_{Oh}$  を介して反対側にある。図6にその骨格構造を示すが、いずれも  $c$  軸に平行な一次元のストレートチャンネルを有する。 $Al_{Oh}$  の配置は両化合物で似ており、1 つの  $Al_{Oh}$  は  $c$  軸方向の上下 2 つの  $Al_{Oh}$  及び細孔壁に沿って 6 つの  $Al_{Oh}$  と隣接している。AlMepO- $\alpha$  では  $c$  軸方向に  $6^3 4^3$  配位多面体が  $Al_{Oh}$  を共有して積層している。これに対し AlMepO- $\beta$  では、それぞれの  $Al_{Oh}$  と  $c$  軸方向の隣接する 2 つの  $Al_{Oh}$  及び細孔壁沿いの隣接する 2 つの  $Al_{Oh}$  との間は直線的に縮合した 3 つの 4 員環により連結されている。両化合物とも 1 次元チャンネルの断面を構成しているのは大細孔径のアルミノホスフェートである VPI-5<sup>19)</sup> と同じく、Al 及び P から成る 18 員環である。チャンネルの内壁はメチル基で覆われており、その断面は AlMepO- $\alpha$  ではほぼ正三角形で、その一辺は約  $7.0 \text{ \AA}$  である (図7)。AlMepO- $\beta$  でもほぼ同じ大きさの三角形であるがやや丸みを帯びている。 $AlPO_4$  と異なり壁面を構成しているのがメチル基であり、チャンネル形状も単純ではないため、細孔径を正確に見積もることが困難である。なお、両化合物の  $^{13}C$ ,  $^{27}Al$ ,  $^{31}P$  MAS-NMR はいずれも得られた結晶構造を支持した。特に、 $^{31}P$  MAS-NMR については結晶学的に独立な P サイトと同じ数のピークがほぼ分離して得られた。そこで環構造の違いを利用してピークの帰属を行っ

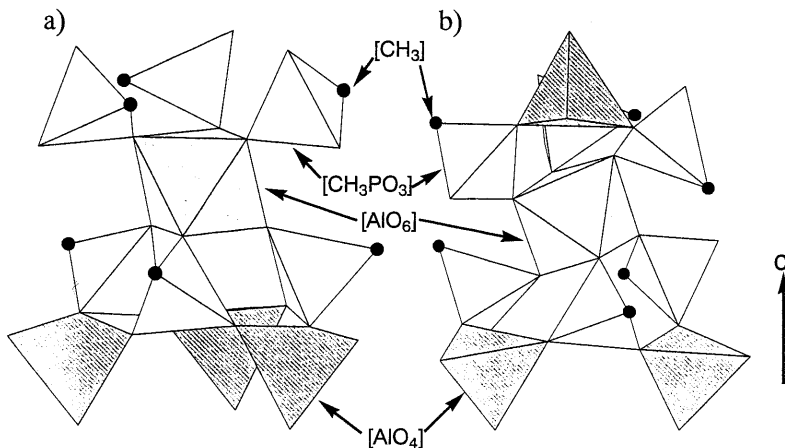


図5 AlMepO- $\alpha$  (a) 及び  $-\beta$  (b) の構造単位

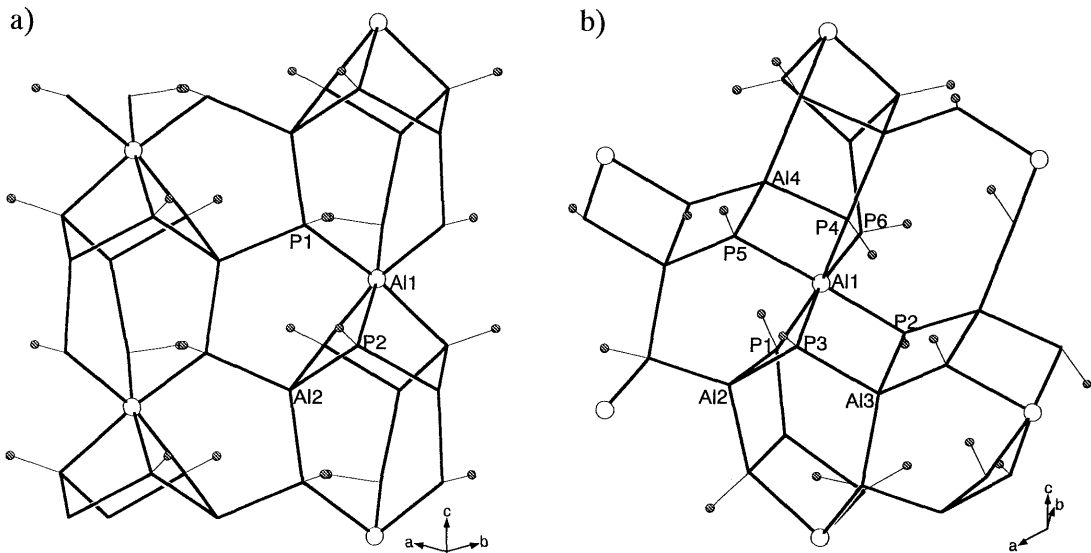


図6 AlMepO- $\alpha$  (a)及び- $\beta$  (b)の骨格構造<sup>14)</sup>

○: Al<sub>OH</sub>, ●: メチル基, 酸素は省略した。

たところ、結晶構造から得られたPの周りの平均Al-O-P結合角と帰属された化学シフトとの間に良好な直線相関関係が見出された<sup>15)</sup>。また、二次元<sup>27</sup>Al MAS-NMRを用いることによりAlMepO- $\beta$ の全てのピークを分離することができ、ピークの帰属ができることがRochaらにより報告されている<sup>20)</sup>。

同様の一次元チャンネルを有するホスホン酸塩である $\beta$ -Cu(O<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>)<sup>21)</sup>及びZn(O<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sup>22)</sup>がフランスのグループにより我々と同時期に報告された。しかしながらこれらの化合物においてはチャンネル断面を構成しているのはそれぞれ12員環及び8員環(骨格中の金属原子の数)であり、チャンネル内部に突き出たメチル基の大きさを考えると窒素程度の大きさの分子を吸着できるスペースは存在しない。

#### 4. ガス吸着特性

ガス吸着測定は容量法にて行った<sup>15)</sup>。AlMepO- $\alpha$ の試料はエチレングリコールを溶媒とし、AlMepO- $\beta$ の試料はジオキサンを添加して合成されたものを用いた。吸着質として使用したガスは、窒素、炭化水素、水蒸気である。

AlMepO- $\beta$ の窒素吸着等温線はいずれの温度で脱気したサンプルもI型であり、マイクロポーラス構造を支持した。細孔内に残存している有機物や水が除かれるに伴って500℃まで細孔容量が増加するが、

550℃以上で加熱するとメチル基が離脱するとともに結晶構造が壊れ、窒素吸着量が減少した。一方、AlMepO- $\alpha$ では図8に示すように2段の鋭い立ち上がりを示す窒素吸着等温線を与えた。吸着量は450℃で最大となり、それ以上の温度での熱処理により結晶構造が崩壊していくが、等温線の形は基本的には変化しなかった。このような2段の窒素吸着等温線は、結晶サイズの揃ったZSM-5で見出されており窒素分子のパッキングの変化によるものと考えられている。吸着量が最大の試料(前処理温度450℃)で、単位格子(チャンネル1本を含む、c軸方向8.53Å)当りの吸着窒素分子数は、DRプロットより1段目で1.8、2段目で4.5と求められた。同様にAlMepO- $\beta$ (前処理温度500℃)でも単位格子(チャンネル3本を含む、c軸方向25.3Å)の1/9当りの分子数が5.2と求められた。AlMepO- $\beta$ ではチャンネル断面の三角形の形状に合わせて1層当り窒素3分子が充填されているのに対し、より鉛角的な三角形のAlMepO- $\alpha$ では低圧部では窒素分子がこのような充填を取りにくく、より高圧部で密なパッキングに相転移するものと現在のところ考えている。また、プロパン、イソブタン、ネオペンタンの吸着等温線はいずれもI型で、ネオペンタンを吸着できることから最大細孔径はいずれも6.2Å以上であることが確認された。ジオキサンを添加して合成したAlMepO- $\beta$ の試料は窒素や炭化水素の吸着容

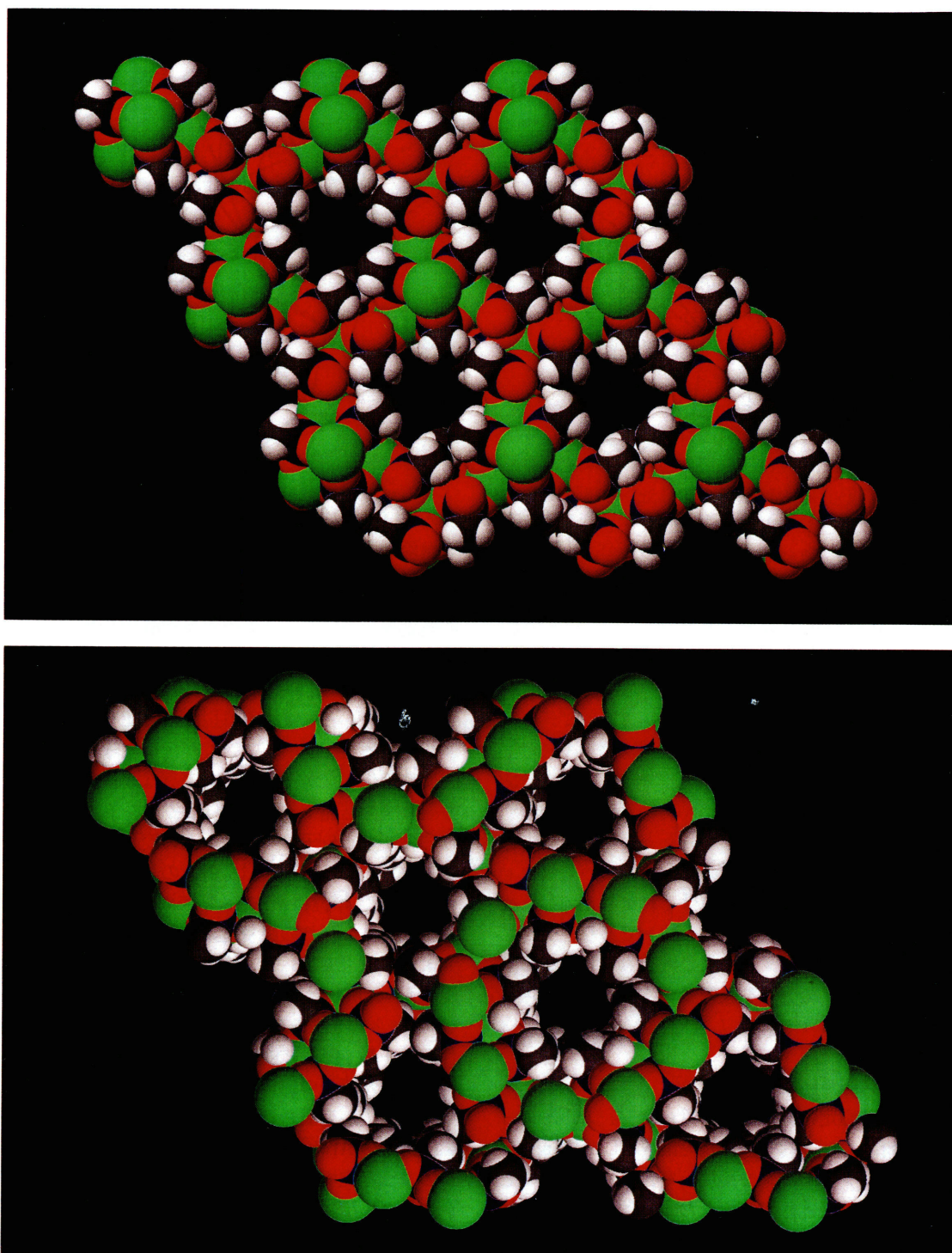


図7 AlMepO- $\alpha$ (上)及び- $\beta$ (下)の一次元チャンネル

緑：Al, 青：P, 赤：O, 灰：C, 白：H

両化合物ともc軸方向にメチル基で覆われた一次元チャンネルを有する。  
特にAlMepO- $\alpha$ では断面が正三角形をなしており、その一辺は約7Åである。

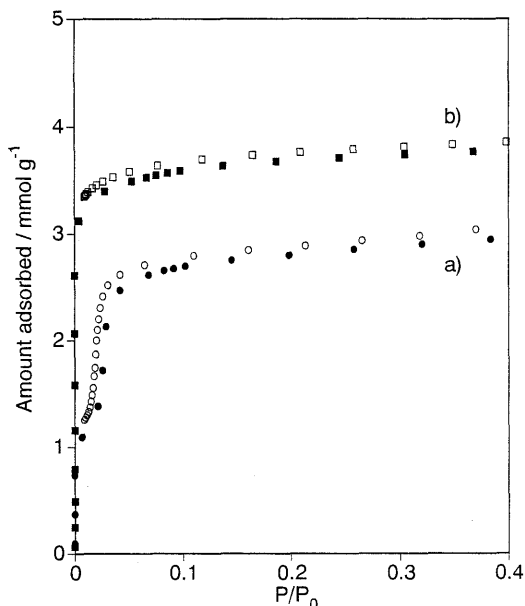


図8 AlMepO- $\alpha$  (a) 及び- $\beta$  (b) の窒素吸着等温線

量が無添加の試料に比べ2倍近く大きい。前者では合成時にジオキサンがチャンネル内に取り込まれているのに対し、後者ではチャンネル内に水とともに少量の酸化物オリゴマーが残るために、熱処理後も一次元チャンネルを部分的に塞いでいるためと考えられる。また同様に、エチレングリコールを溶媒として得られた AlMepO- $\alpha$  の試料の方が無添加の試料より吸着容量が大きかった。

図9に水蒸気吸着等温線を示す。AlMepO- $\beta$  では低圧部では吸着量が少ないが、相対圧0.8付近で等温線の急激な立ち上がりが見られた。一方、AlMepO- $\alpha$  では同様の等温線の立ち上がりは見られなかった。水分子と細孔表面の相互作用が小さいとき、水が細孔内に充填されるためには相互作用が充分大きい水分子クラスターが形成される必要がある。従って、AlMepO- $\beta$  では相対圧の高いところで水分子が細孔内に水素結合ネットワークを形成して吸着するが、AlMepO- $\alpha$  では細孔の形状が大きな水分子クラスターの侵入を防いでいるものと考えられる。両化合物ともヒステリシスループが閉じないのは、外表面もしくは細孔内の欠陥サイトに残存する末端水酸基によるものと考えられ、DRIFTスペクトルでもその存在が確認された。

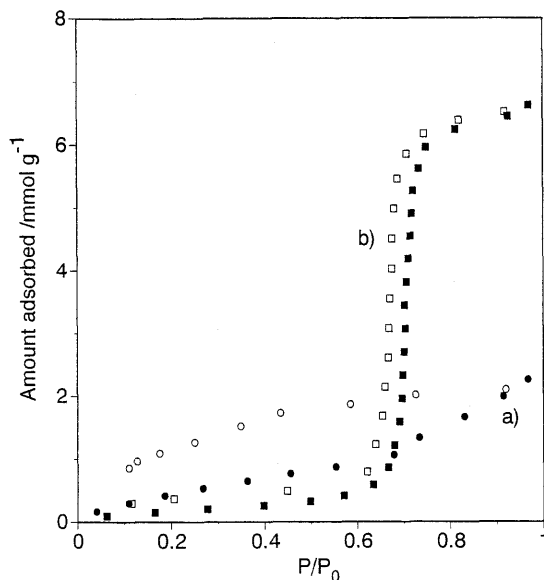


図9 AlMepO- $\alpha$  (a) 及び- $\beta$  (b) の水蒸気吸着等温線

## 5. おわりに

ゼオライトはこれまで主に実用的な見地から興味を持たれ、盛んに研究されてきた。従って、多くの本誌の読者の興味はいついこの化合物は何の役に立つのかという点であろう。もちろん、有機基で覆われた細孔ということで吸着剤としてこれまででない性質が期待できるであろうし、 $\text{AlPO}_4$ のように骨格置換により触媒として使用することもできるかもしれない。例えば $\text{C}_{60}$ のように、これまで想像できなかった物質の登場に触発されて新しい利用分野が開けることを願って止まない。

## 6. 謝 辞

本稿で述べた成果は、物質工学工業技術研究所の清住嘉道氏、秋本順二氏らとの共同研究によって得られた。また、ガス吸着等温線の解釈に関しては千葉大学理学部金子克美教授から有益なコメントを頂いた。記して謝意を表す。

## 参考文献

- 1) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
- 2) J. M. Bennett, W. J. Dytrych, J. J. Pluth, J. W. Richardson, Jr. and J. V. Smith, *Zeolites*, **6**, 349 (1986).

- 3) G. Cao, H.-G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 422 (1992).
- 4) Y. P. Zhang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, **31**, 2821 (1992).
- 5) *Design of New Materials*, A. Clearfield and D. A. Cocke Eds., Plenum Press, New York, 1986.
- 6) T. E. Mallouk and H. Lee, *J. Chem. Edu.*, **67**, 829 (1990).
- 7) D. L. King, M. D. Cooper, W. A. Sanderson, C. M. Schramm, J. D. Fellmann, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **63**, 247 (1991).
- 8) K. Segawa, N. Kihara and H. Yamamoto, *J. Mol. Catal.*, **74**, 213 (1992).
- 9) M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, **6**, 1168 (1994).
- 10) G. Alberti, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani and P. Zappelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1357 (1993).
- 11) K. Maeda, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **33**, 2335 (1994).
- 12) K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1033 (1995).
- 13) K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 1199 (1995).
- 14) K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 197 (1997).
- 15) K. Maeda, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4402 (1997).
- 16) L.-J. Sawyer, V. J. Carter, A. R. Armstrong, P. A. Wright and B. E. Gore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3159 (1996).
- 17) K. Maeda, Y. Hashiguchi, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 345 (1997).
- 18) K. Maeda, A. Sasaki, K. Watanabe, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *Chem. Lett.*, Accepted for publication.
- 19) M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, *Nature*, 1988, **331**, 698.
- 20) J. Rocha, Z. Lin, C. Fernandez, J.-P. Amoureux, *Chem. Comm.*, 2513 (1996).
- 21) J. Le Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.*, **43**, 4885 (1994).
- 22) S. Drumel, P. Janvier, D. Deniaud, B. Bujoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1051 (1995).

### Synthesis, Structure, and Gas Adsorption of Organo-zeolite

Kazuyuki MAEDA and Fujio MIZUKAMI

Department of Surface Chemistry, National Institute  
of Materials and Chemical Research

The present article describes the first "Organo-zeolites" with three-dimensional oxide skeletons, AlMepO- $\alpha$  and - $\beta$ .

AlMepO- $\beta$  crystallized on a hydrothermal reaction from an aqueous mixture of pseudo-boehmite and methylphosphonic acid without additives and with neutral and acidic ones. Basic additives always gave AlMepO- $\zeta$  with layered structure. Static mixing and standing of the starting materials or use of glycolic solvent instead of water caused to form AlMepO- $\alpha$ . Also formation mechanism of the microporous structures was discussed.

Single crystal X-ray structural analysis of AlMepO- $\alpha$  and - $\beta$  revealed that both compounds have triangular unidimensional channels lined with methyl groups, of which cross sections are triangular. The difference of the framework between both the compounds are explained. Adsorption of neopentane into the channels of both compounds confirmed that the diameter of the channel is larger than 6.2 Å. Nitrogen and water vapor isotherms of both compounds have different features. Their causes were able to related to their different channel shape.

Key words: Organo-zeolite, Aluminum methylphosphonate, Crystal structure, Gas adsorption.