



ORIST

ガス吸着測定による比表面積、細孔径分布の評価

キーワード：ガス吸着、比表面積、細孔径分布

ガス／蒸気吸着測定について

触媒、吸着剤、および電池材料などの性能は、それらの比表面積や細孔特性に大きく依存します。ガス吸着測定では、固体試料の比表面積、細孔容積、および細孔径分布などの細孔特性を評価できます。また、各種蒸気を吸着質に用いることで、水蒸気や揮発性有機化合物に対する吸着能などの評価も可能となります。

2018年に当研究所(和泉センター)に「高精度ガス／蒸気吸着測定装置(写真1)」を導入しました。本稿では、本装置の仕様や特長についてご紹介するとともに、最も一般的な吸着質である窒素を用いたガス吸着測定および解析例をご紹介します。

窒素吸脱着測定について

図1に本装置の測定系の概念図を示します。標準的な窒素吸脱着測定では、まず試料管の死容積(フリースペース)を測定します。次に、測定系を排気し、容積既知の基準容積部に窒素を充填します。その後、基準容積部と試料管の間に位置するバルブを開放し、液体窒素温度(77 K)において窒素を試料表面に物理吸着させます。得られた測定系の容積および圧力変化から、気体の状態方程式を基に窒素吸着量を算出します。さらに、窒素の導入圧を変えて吸着量を測定することで、窒素吸脱着等温線が得られます(図2)。

ここで、試料の細孔はマイクロ孔(~2 nm)、メソ

孔(2~50 nm)、およびマクロ孔(50 nm~)の3つに大別されます。窒素は優先的に小さな細孔から吸着するため、窒素吸脱着等温線の低相対圧領域からはマイクロ孔、より高相対圧領域からはメソ・マクロ孔に関する情報が得られます。窒素吸脱着等温線を測定することで、比表面積や細孔径分布などの重要な細孔特性の解析が可能となります。

当研究所(和泉センター) 保有機器の特長

高精度ガス／蒸気吸着測定装置の仕様を表1に示します。本装置は吸着前後の圧力変化から吸着量を求める定容量法を採用しています。そのため、信頼性の高いデータを得るためには、死容積の精密測定が必要です。一方で、液体窒素は測定

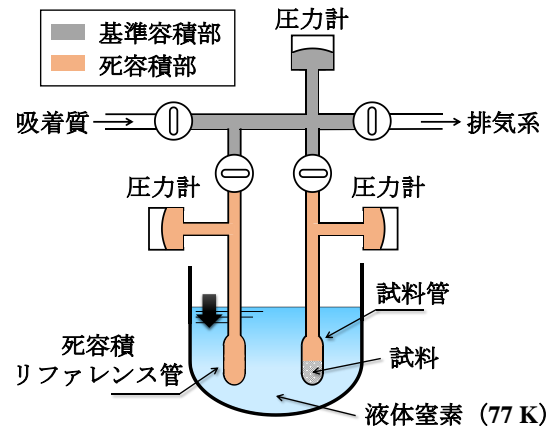


図1 本装置の測定系の概念図



写真1 高精度ガス／蒸気吸着測定装置

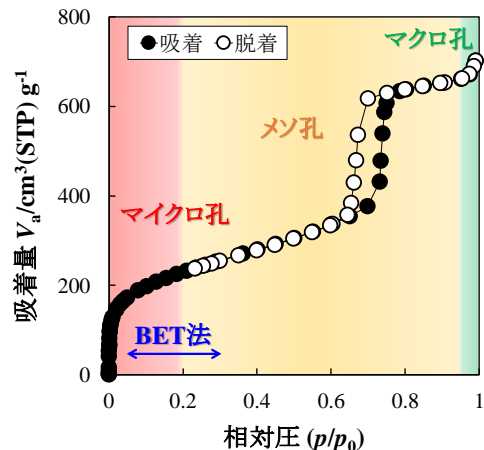


図2 多孔質シリカの窒素吸脱着等温線

表 1 高精度ガス/蒸気吸着測定装置の仕様

機種名	BELSORP-maxII (マイクロトラック・ベル株式会社製)
測定原理	定容量式ガス吸着法 (フリースペース連続測定方式)
測定検体数	高精度モード:3 検体
吸着ガス/蒸気	N ₂ 、その他非腐食性ガス/ H ₂ O、その他非腐食性蒸気
測定範囲 (比表面積)	0.01 m ² /g 以上 (N ₂)、 0.0005 m ² /g 以上 (Kr)
測定範囲 (細孔径分布)	0.35 nm~500 nm(直径)
前処理ヒーター	~450 °C
循環水槽 (蒸気吸着)	-10 °C~70 °C

中に気化するため、試料管の死容積は刻々と変化します。本装置では、死容積リファレンス管の圧力変化を連続的に実測することで、各測定点における試料管の死容積変化を補正できます。そのため、測定中の液体窒素液面の変動などの影響が小さく、従来よりも精度の良い測定が可能です。

また、活性炭やゼオライトなどのマイクロ孔を有する試料に対してもフルスケール 13 Pa (0.1 Torr) の圧力計を装備しており、極低相対圧 ($p/p_0 \approx 10^{-8}$) からの高精度な測定が可能です。なお、測定試料は粉体に限らず、10 mm 程度のペレットや薄膜材料などの成型体も測定できます。

多孔質シリカの窒素吸着測定・解析結果

窒素吸脱着等温線の形状は、比表面積、細孔径分布、および細孔径分布により異なります。したがって、吸脱着等温線を解析することで上記の情報が得られます。表 2 に本装置で利用できる主な解析手法を示します。

ここで、図 2 に示す窒素吸脱着等温線から多孔質シリカの比表面積を BET 法により算出しました。

通常、BET 法では相対圧 0.05~0.30 の範囲の

表 2 本装置で利用できる主な解析手法

比表面積	BET 法 [マイクロ孔を有する試料にも対応 (ISO9277)]
メソ細孔径分布	BJH、DH、CI、INNESS 法
マイクロ細孔径分布	HK、SF、MP 法
マイクロ~メソ細孔解析	t プロット、 α_s プロット法
マイクロ~メソ/マクロ細孔解析	NLDFT/GCMC (BELSim™)

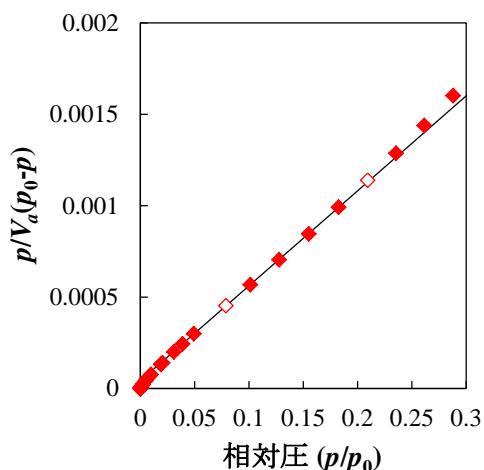


図 3 多孔質シリカの BET プロット

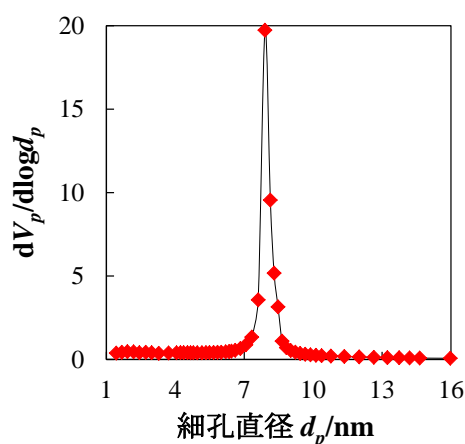


図 4 多孔質シリカのメソ細孔径分布

測定データを用い、図 3 に示す BET プロットを作成します。この BET プロットの切片と傾き、窒素分子の 77 K での占有面積 (0.162 nm²) から比表面積が得られます。その結果、本試料は 824 m²/g の比表面積を有することが分かりました。

次に、BJH 法によるメソ孔の細孔径分布の解析結果を図 4 に示します。8 nm 付近に位置する鋭いピークが見られることから、細孔径の揃ったメソ孔が多数存在していることが分かりました。

最後に

多孔質材料は種々の機能性材料の開発に有用ですが、用途に応じてその細孔特性の制御が必要です。例えば、多孔質材料を固体触媒とする場合、反応物の分子サイズよりも小さい細孔は反応場としては機能しません。一方、低分子量のガスの吸着剤には小さな細孔を有するマイクロポーラス材料が適しています。本装置では、極低相対圧から窒素吸脱着測定が可能であり、マイクロ~メソ孔領域の細孔特性を評価できます。多様な用途に向けた材料の研究開発や評価に本装置をご活用ください。

発行日 2019年10月4日

作成者 高分子機能材料研究部 生活環境材料研究室 永廣卓哉、道志 智

Phone: 0725-51-2611 E-mail: ehivot@tri-osaka.jp