

キーワード：細孔、細孔分布、多孔体、比表面積、ガス吸着

概要

細孔分布測定装置(ガス吸着方式)は、主として窒素ガスを試料に吸着させることにより、直径10 から300 の範囲における細孔分布を測定する装置です。細孔について説明をした後、多孔質アルミナの顆粒の細孔分布測定例について説明します。

細孔について

細孔は開口部の大きさにより表1のように分類されることがあります。ただ明確な境界があるわけではなく、使用する人によって異なる場合があります。

表1 開口部のサイズによる細孔の分類

分類	開口部サイズ
ミクロポア	20Å以下
メソポア	20Å～500Å
マクロポア	500Å以上

細孔には外部に入り口が開いている開孔(open pore)と外部に開口していない閉孔(closed pore)があります。開孔は吸着、分離、触媒などの機能を果たす場所になり、閉孔は断熱、吸音、材料の軽量化で重要となります。

多孔体について

多孔体はその中に隙間や孔が多数存在しているため、外形寸法から計算される表面積より真の表面積は非常に大きくなります。単位重量あたりの表面積を比表面積といい、普通は単位 m^2/g であらわします。ミクロポアを有する活性炭では比表面積は $1000m^2/g$ 程度の表面積を有しますので、脱臭剤として使用されています。分子ふるいとして用いられているゼオライトは結晶構造中にオンゲストローム単位の大きさの空隙が存在します。そのためこの空間に他の化学種が出入りして化学反応を起こしたり、分離機能の場になったりします。合成するゼオライトの

空隙の大きさを制御することにより機能設計が可能となります。このように、細孔構造を有する多孔材料は物理的機能だけでなく、触媒そのものあるいは触媒担体(固定化酵素担体を含む)として、反応工学や生物工学の分野にも用途が拡大されています。

図1にセラミック多孔体とその細孔径を示します。細孔の大きさにより材料の機能が異なります。そのため細孔の大きさおよびその分布を調べるのが重要となってきます。

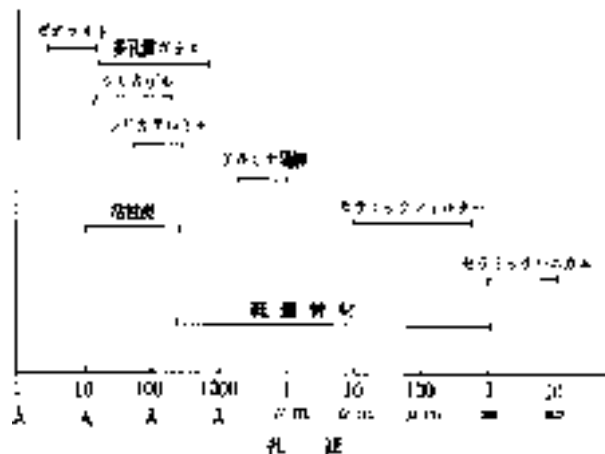


図1 セラミック多孔体とその細孔径

細孔分布の測定方法

電子顕微鏡もしくは光学顕微鏡により試料の観察を行い、画像処理により細孔の大きさ、分布を求める方法があります。これは細孔を直接的に測定する方法です。

ガス吸着方式による細孔分布測定装置は、主に窒素ガスを使用して10 から300 の範囲における細孔分布の測定を行います。試料を所定のサンプルセルに入れた後、真空引きを行い水分などの吸着ガスを取り除き、液体窒素温度(77K)で窒素ガスを吸着させます。最初は液体窒素温度での窒素ガスの飽和蒸気圧(101kPa, 760mmHg)の0.025倍程度の圧力にて窒素ガスをサンプルセルに導入します。試料が窒素ガスを

吸着するとサンプルセル内の圧力が減少します。しばらくおいておくと、圧力が一定となり、吸着の起こらない平衡状態に達します。そのときのサンプルセル内の圧力を測定し、窒素ガスの吸着量を求めます。導入する窒素ガスの圧力を飽和蒸気圧まで変えて各圧力における吸着量を求めます。以上の操作はパーソナルコンピュータで制御を行います。データはパーソナルコンピュータに取り込み、孔の形状はすべて円筒形と仮定したBJH法により解析を行います。比表面積の算出にはBET理論を用います。ここではBJH法およびBET理論の詳細な説明はいたしません。低い圧力における窒素ガスの吸着は小さな細孔に、飽和蒸気圧に近い圧力の窒素ガスの吸着は大きな細孔に対応すると考えてください。

300 より大きな細孔の分布測定には、水銀圧入方式の細孔分布測定装置を使用します。水銀圧入方式の細孔分布測定装置では、30 から100 μm までの範囲の細孔分布が測定できます。

窒素ガス吸着方式の細孔分布測定装置による多孔質アルミナセラミックスの細孔分布測定例

図2に圧力を変化させて測定した窒素ガスの吸着体積を示します。横軸は相対圧力となっています。基準圧力 P_0 は液体窒素温度での窒素ガスの飽和蒸気圧、圧力値 P はサンプルセル内の圧力値です。飽和蒸気圧の値は周囲の状況により測定中でも変化しますので、精度良く測定するために飽和蒸気圧との相対圧力を測定します。相対圧力 P/P_0 の値が0付近で吸着量が少なく、0.8付近で吸着量が上昇することから、メソポアの存在が予想されます。

図3にBJH法で計算された累積細孔体積分布および細孔分布を示します。BJH法では通常は細孔分布を、小さな細孔径への偏りを除外するために、細孔分布を累積細孔体積(V)を細孔直径(d)の常用対数で微分したもの($dV/d(\log d)$)で表します。(白丸)が累積細孔体積分布、(黒丸)が細孔分布です。累積

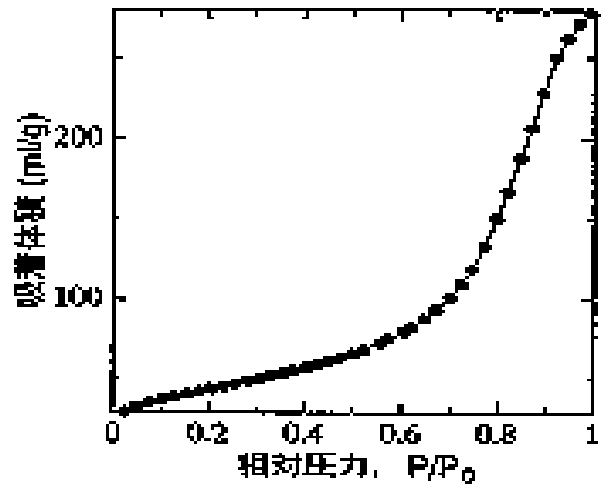


図2 窒素ガス導入圧力を変化させたときの多孔質アルミナセラミックスの窒素ガス吸着量変化

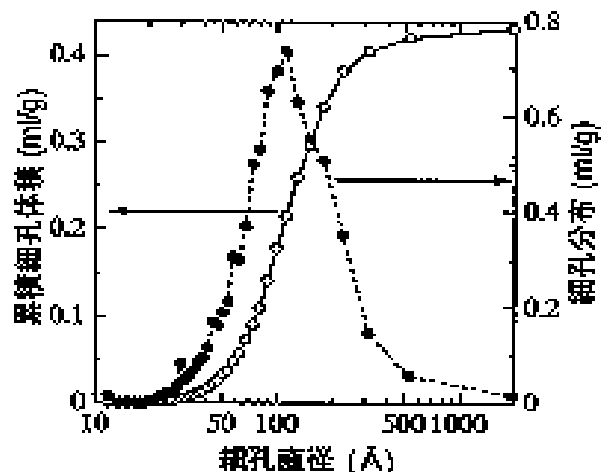


図3 多孔質アルミナセラミックスの累積細孔体積分布および細孔分布

細孔体積分布が50 付近から立ち上がり始めていること、また細孔分布が100 付近にピークを持つことがわかりました。またBET理論を用いて計算した比表面積の値は153 m^2/g でした。

参考文献

服部信, 山中昭司 監修, 多孔性セラミックの開発, 第1章 多孔性セラミックの基礎理論, (株)シーエムシー