



ORIST

クリプトンガスを用いた比表面積の測定

キーワード：比表面積、クリプトン、窒素、フィルム、ビーズ

緒言

比表面積とは試料が持つ単位質量あたりの表面積のことを指し、触媒や吸着材などの多孔性材料における重要な評価指標となります。弊所テクニカルシート(No.19-10)¹⁾では、窒素(N₂)ガスを用いた比表面積測定と細孔系分布の評価について基礎原理、保有機器の特徴を解説しました。また、測定事例として、数ナノメートルの細孔を有する材料の評価についても紹介しました。

一方で、フィルム、ビーズなど、装置の試料管内に導入した試料の持つ表面積が小さくなる場合はN₂ガスを用いた測定が困難になります。本稿では、上記のような試料の比表面積を測定できる、クリプトン(Kr)ガスを用いた測定の原理および事例を紹介します。

原理

比表面積測定の原理については、弊所テクニカルシート¹⁾で紹介している通りです。吸着ガスとして、一般的にはN₂ガスを用い、液体窒素温度下における相対圧(吸着平衡圧力/飽和蒸気圧)と吸着量の関係を表す吸着等温線を測定します。この吸着等温線をBET法²⁾で解析することにより比表面積が得られます。

測定中、測定系の温度は液体窒素温度で保たれ、試料管内の体積は一定のため、導入されたガス分子数は試料管内の圧力から求めることができま

す。したがって、吸着量は吸着前後の圧力変化から算出します。

ここで、図1のように、目的相対圧を0.3とした際の吸着量測定を考えます。この時、試料は同一物質を、同一質量だけ用いるものとします。ガス種によって飽和蒸気圧は異なるため、ガス種を変えると同じ相対圧において導入するガスの圧力も変化します。例えば、液体窒素温度における飽和蒸気圧は、N₂で 1.013×10^5 Pa、Krで331 Paであり、KrはN₂の約300分の1の値となります。測定中の体積および温度は一定のため、試料管内の圧力およびガス分子の量もKrの場合はN₂の約300分の1となります。

今回の試料は相対圧0.3において1 Pa分のガスが吸着すると仮定します。KrとN₂で吸着量を同じとした理由は、いずれのガスも不活性ガスであり、同じ相対圧における吸着量は大きく変わらないためです。相対圧0.3における試料管内の圧力はN₂とKrでそれぞれ 3.0×10^4 Pa、99.3 Paとなります。この状態で1 Pa分のガスが吸着すると、吸着後の管内の圧力はそれぞれ 2.9999×10^4 Pa、98.3 Paです。吸着前後の圧力変化を%で表すと、それぞれ0.0033%、1.0%となり、N₂はKrと比べて吸着時の圧力変化が小さくなります。図1では1 Pa分のガスが吸着すると仮定しましたが、実際に吸着するガスの量は試料管内の試料が持つ表面積(試料の質量×比表面積)に依存します。

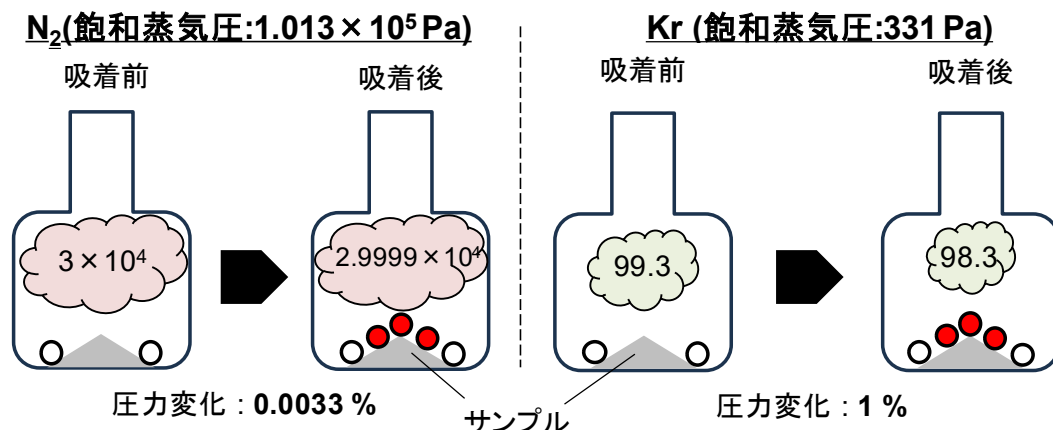


図1 相対圧0.3におけるN₂とKrガスの吸着

試料管内に導入できる試料の最大量は試料管の容積分のため、試料のかさ密度が試料導入量に影響します。したがって、試料管内に導入できる表面積の最大値は試料管の容積、試料のかさ密度および比表面積の乗算から求めることができます。この試料管内の試料が持つ表面積が小さい時、ガス吸着量も少なくなります。このような試料の比表面積を測定する場合、吸着に伴う圧力変化の大きいKrガスを用いることでより精度良く測定することができます。

仕様

装置の仕様詳細は弊社テクニカルシート¹⁾の表1をご参照ください。比表面積が低い、あるいはかさ密度が小さい試料にも対応するため、ペレット試料管、大容量試料管(図2)を用意しています。

種類	用途
標準	高比表面積の粉末試料
大容量	低比表面積の粉末試料
ペレット	粗粉体、ペレット、布、繊維など



図2 試料管の種類

測定事例: ガラスビーズの比表面積測定

測定事例として、直径 0.35 mm ~ 0.5 mm のガラスビーズを試料としました。試料 8 g ~ 9 g を大容量試料管に充填し、100 °C で加熱しながら真空引きする前処理を行いました。前処理後、N₂ と Kr を吸着ガスとして測定した吸着等温線をそれぞれ図3および4に示します。

N₂ を使用した図3の場合、等温線は滑らかな曲線として得られていないことがわかります。このような等温線が得られた場合は、BET 法によって正しい比表面積を算出することができません。

一方、Kr を使用した場合、図4より測定点は滑らかにつながっています。図4の等温線を用い、BET 法で比表面積を算出すると 0.0062 m² g⁻¹ となり、サンプル質量(8.71 g)から求めた試料管内の試料が持つ表面積は 0.054 m² となりました。N₂ ガスで

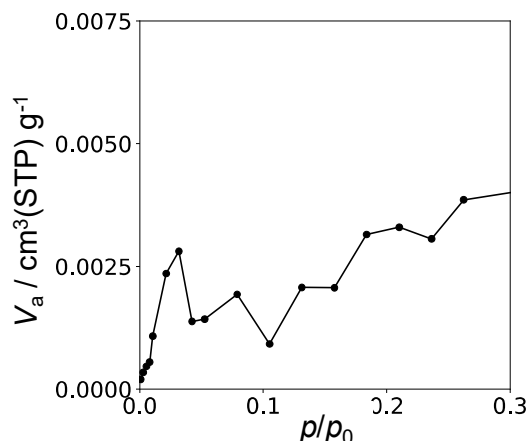


図3 N₂ ガスを用いた吸着等温線測定結果

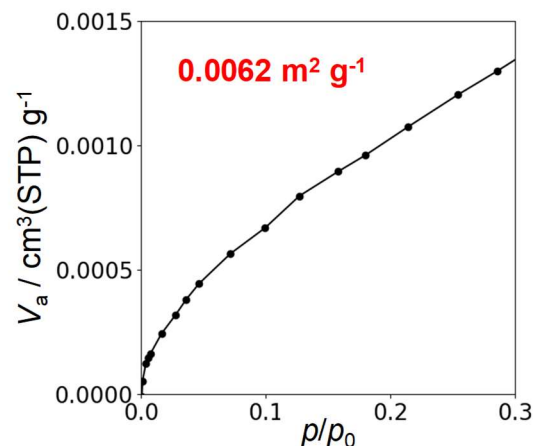


図4 Kr ガスを用いた吸着等温線測定結果

吸着等温線を測定する際に適した表面積はおよそ 10 m² 程度のため、N₂ ガスでの測定が難しい今回のような試料の場合、Kr ガスの使用が効果的です。

おわりに

今回ご紹介したガラスビーズ以外にも、フィルムや繊維、充填した際のかさ密度が小さい試料の測定に対して Kr ガスは有効です。比表面積測定に関しましては、お気軽にお問合せください。

参考文献

- 1) 永廣卓哉, 道志智, ORIST テクニカルシート, No.19-10 (2019)
- 2) S. Brunauer, P. H. Emmeto, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938)

発行日 2024年8月1日

作成者 高分子機能材料研究部 生活環境材料研究室 青戸義希、前田和紀、道志智

Phone: 0725-51-2731 E-mail: aoto@orist.jp