

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【窒素吸着】

BET 比表面積って、どんな原理で、どのように算出しているの？

作成日： 2018 年 4 月 10 日

担当者： 堀之内 理紗

BET 法とは、 N_2 などの、ガス一分子一個の占める試料表面積が既知である不活性気体を低温で固体粒子表面に物理吸着させて、吸着質の分子断面積と吸着量から表面積を求める方法です。BET 理論は Brunauer, Emmett および Teller が、単分子層吸着説である Langmuir 理論を、多分子層に応用して出した、II 型等温線を示す多分子層の吸着理論です。Langmuir 理論では 1 つの吸着サイトは 1 つの吸着分子としか結合せず、表面に単層しか生成しないと仮定していますが、BET 理論ではさらにその上に数層分の分子が吸着すると仮定しています。

Fig.1 に示すような、表面に分子が多分子層に吸着するサイトがあるモデルを用いて考えます。このとき、第 1 層には、固体表面と第 1 層間の吸着相互作用エネルギー E_1 が働きますが、2 層目以降には固体表面からの相互作用は働かず、第 n 層と第 $(n+1)$ 層間の相互作用エネルギー E_n のみが働くと仮定します。

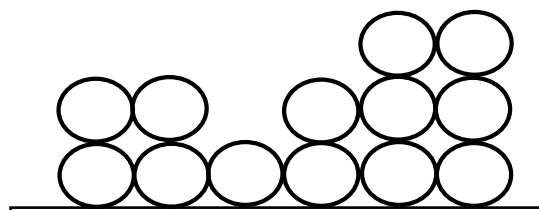


Fig.1 多分子層吸着モデル

$0, 1, 2, \dots, i$ 層の吸着分子を吸着しているサイト数を、それぞれ $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ とします。まず 1 層目では、吸着平衡では、分子が吸着していないサイトへの吸着速度と、1 層目からの脱着速度は等しいので、

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 \exp(-E_1/RT) \quad \dots (1)$$

となります。ここで、 a_1, b_1 は定数、 p は吸着質の平衡圧、 E_1 は 1 層目の吸着熱、 R は気体定数、 T は温度である。ただし、 E_1 と a_1, b_1 は 1 層目に吸着している分子の数に依存せず、表面の吸着サイトはエネルギー的に常に等しいと仮定します。

2 層目の吸着平衡は、1 層目上への凝縮速度（吸着速度）と、2 層目からの蒸発速度（脱着速度）は等しいとすると、次式が得られます。

$$a_2 p s_1 = b_2 s_2 \exp(-E_2/RT) \quad \dots (2)$$

同様にして、 $(i-1)$ 層目と i 層目では次式が得られます。

$$a_i p s_{i-1} = b_i s_i \exp(-E_i/RT) \quad \dots (3)$$

全吸着量 v は $i s_i$ をすべて足したもので、次式で与えられます。

$$v = \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad \dots (4)$$

また、 s_i をすべて足したものが全サイト数 v_m （単分子層吸着量）になり、次式で与えられます。

$$v_m = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad \dots (5)$$

ここで、 $v/v_m = \theta$ とおくと、式(4)と(5)より次式が得られます。

$$\theta = v/v_m = \sum_{i=0}^{\infty} i s_i / \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad \dots (6)$$

θ は $\theta \leq 1$ の時は表面被覆率となり、 $\theta \geq 1$ の時は平均の吸着層数となり、等温吸着式を求めるには θ を求める必要があります。

ここで計算を簡単にさせるために以下のように仮定します。2層目以上に吸着した分子の吸着熱 $E_2, E_3, \dots$ は、液体の蒸発または凝縮熱 E_L に等しいと仮定します。

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \quad \dots (7)$$

また、2層目以上では、固体表面からの吸着相互作用は1層目よりも小さく、主に吸着分子間の相互によって吸着するため、定数 a_i, b_i の比は2層目以上では一定であり、これを g と置きます。

$$b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots = b_i/a_i = g = \text{定数} \quad \dots (8)$$

さらに、次のように置きます。

$$(p/g)\exp(E_L/RT) = x \quad \dots (9)$$

$$(a_1 g/b_1)\exp[(E_1 - E_L)/RT] = c \quad \dots (10)$$

これらを用いて θ を求め、式(6)に代入すると次式が得られます。

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad \dots (11)$$

吸着階数が無限大になるまで吸着が可能な表面では吸着質の飽和蒸気圧 p_0 において、吸着量が無限大になります。式(11)で吸着量が無限大 ($v = \theta$) になるには、 $x = 1$ でなければなりません。したがって式(11)に $x = 1, p = p_0$ と置くと、次式が得られます。

$$(p_0/g)\exp(E_L/RT) = 1 \quad \dots (12)$$

この式と式(9)の比より

$$x = p/p_0 \quad \dots (13)$$

が得られます。これを式(11)に代入すると、等温吸着式として次式が得られます。

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p)[1 + (c - 1)(p/p_0)]} \quad \dots (14)$$

これが BET 吸着等温式であり、II 型等温線を与えます。

測定された吸着等温線に BET 式が当てはまるか確かめするためには、式(14)を次のように変形します。

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \dots (15)$$

$p/v(p_0 - p)$ を相対圧 p/p_0 に対してプロットしたときに、直線が得られれば BET 式が成り立つことになります。得られた直線の傾き $(c - 1)/v_m c$ および切片 $1/v_m c$ より定数 c と単原子層吸着量 v_m が求められます。一般に BET 式が成り立つ範囲は $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$ であり、このとき $\theta = v/v_m$ は約 0.5~1.5 になります。

求められた v_m から比表面積 A_s を次式より計算することができます。

$$A_s = \left(\frac{v_m N a_m}{M} \right) \times 10^{-18} \quad \dots (16)$$

ここで、 $A_s[m^2/g]$ は比表面積、 v_m の単位は単位吸着剤質量当たりの吸着質の質量で g/g 、 N はアボガドロ数 6.022×10^{23} 、 $a_m[nm^2]$ は吸着質分子が試料表面で占める面積（分子占有断面積）、 M は吸着質の分子量です。

a_m は、吸着層がバルク液体と同じ構造を持っていると仮定し、吸着分子が球形であり、吸着温度の液体状態で分子が六方最密充填しているとして、分子1個の占有容積 $1.091(M/dN)^{2/3}$ から求めた値を a_m に等しいと仮定します。ここで、 d は吸着質の吸着温度の液体状態での密度です。77Kでの窒素分子の場合、 d を0.808とすると $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$ となります。

参考文献

- [1] 第2班 吸着の化学
- [2] 第4版 実験化学講座