

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】

「メソ孔容積」、「ミクロ孔容積」、「外比表面積」のようなパラメータは、どのような解析をしたら算出できますか？

作成日： 2018 年 10 月 11 日

担当者： 眞鍋 駿

SPE 法

窒素吸着を行った際、ミクロ孔では吸着分子との細孔間ポテンシャルが多いため、細孔壁への単分子層の吸着がかなり低圧で完了してしまい、実際の値とは異なる比表面積を出す恐れがある。そこでミクロ孔の影響を取り除くことで、より正確な比表面積を求める方法を SPE (Subtracting Pore Effect) 法という。

手順としては、窒素吸着等温線から得られた吸着量 V と、相対圧 $P/P_0 = 0.4$ での吸着量 $V_{0.4}$ を用いて、吸着等温線の横軸を α_s 値に変換し、 α_s プロットを作る。

$$\alpha_s = V/V_{0.4}$$

因みに、窒素吸着では試験剤以外に標準物質の測定も行い、「標準等温線」を作っておく。ここで、標準物質には試料と同じ組成かつ無孔性のもの（カーボンブラックやシリカ）を用いる。

試験剤がノンポーラスの時

プロットは原点を通る直線になる。しかし、例えばカーボンブラックと黒鉛化カーボンブラックなど、同じ組成でも親水性や疎水性が異なる吸着材同士で比較を行うと、プロットが上方または下方にゆがむことがある。(Fig.1)

試験剤の吸着量 $V_{\text{sam.}}$ は、試験剤の比表面積 $SSA_{\text{sam.}}$ と比例関係にある。

$$V_{\text{sam.}}/V_{\text{std.}} = SSA_{\text{sam.}}/SSA_{\text{std.}}$$

($V_{\text{sam.}}$ 、 $SSA_{\text{sam.}}$ 標準物質の吸着量、比表面積)

上式を変形して、

$$SSA_{\text{sam.}} = V_{\text{sam.}}/V_{\text{std.}} \times SSA_{\text{std.}}$$

吸着量から傾きが求まるので、

$$SSA_{\text{sam.}} = \text{傾き}_{\text{sam.}}/\text{傾き}_{\text{std.}} \times SSA_{\text{std.}}$$

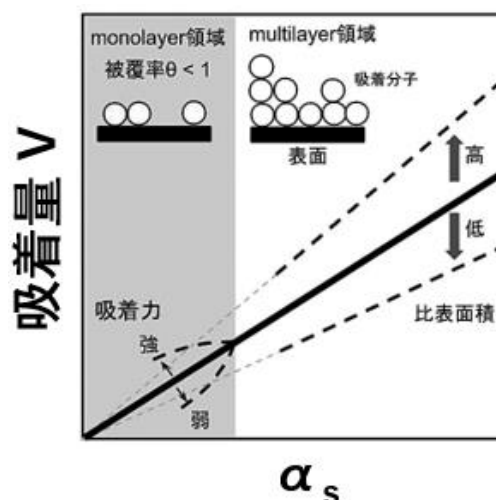


Fig.1 ノンポーラスの α_s プロット [1]

標準物質の傾きと SSA は既知の値であるため、 $SSA_{std.}/傾き_{std.} = 定数$ とおくと、

$$SSA_{sam.} = 定数 \times 傾き_{sam.}$$

上式から、試験剤のプロットの傾きから比表面積を求められることがわかる。

試験剤がミクロポーラスの時

試料にミクロ孔があると、プロットに屈曲が現れる。(Fig.2) これはミクロ孔内部の吸着力が平坦表面に比べて強く、また分子の細孔内への充填が完了することによって起こる。Fig.2 のように、屈曲部より右の領域から、y 軸に伸ばした外挿直線の切片から、ミクロ孔容量が求まる。これは細孔外表面への窒素の多層吸着の寄与を差し引く操作に相当する。また、ノンポーラスの時と同様の手順で、原点からの直線の傾きから全比表面積 (ミクロ孔と外比表面積の総和) が、屈曲部より右側の領域の直線の傾きから外比表面積を求めることが出来る。

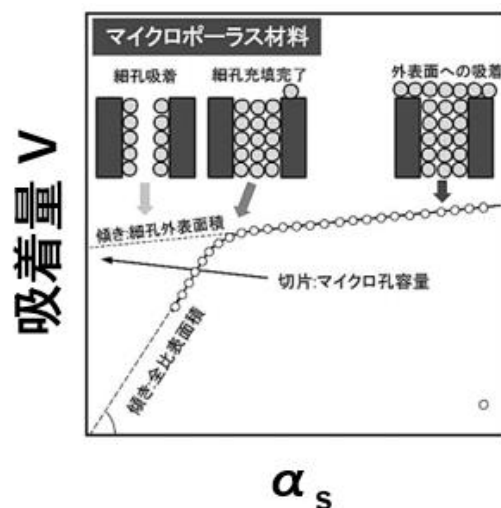


Fig.2 ミクロポーラスの α_s プロット

試験剤がメソポーラスの時

試験剤がメソ孔を持つ場合、高圧領域で吸着量が急に立ちあがるような曲線が得られる。これは毛管凝縮によって、メソ孔内に窒素分子が取り入れられるためである。下に凸の屈曲部分から毛管凝縮が始まり、上に凸の屈曲で凝縮が終了する。ミクロポーラスのときと同様に、高圧から y 軸への外挿直線の切片からメソ孔の容積を、傾きから外比表面積を求めることができる。

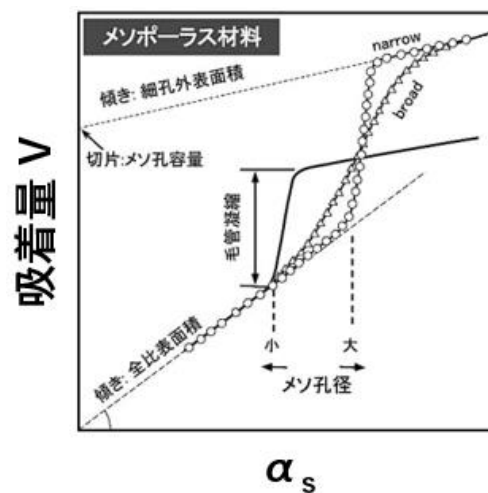


Fig.3 メソポーラスの α_s プロット

ミクロ孔における詳細な α_s プロット

Fig.4 に典型的な α_s プロットを示す。(a) は細孔径が 0.9nm 以下の小さいミクロ孔でみられる形状である。ここで $\alpha_s=0.5$ のプロット線は、試験剤と等しい比表面積を有する仮想的な平坦表面を仮定した場合における分子吸着の軌道にあたる。($\alpha_s=0.5$ ですべての細孔径で単分子層が形成され、この傾きから全比表面積が求められる) (a) では $\alpha_s < 0.5$ の範囲で直線からプロットが上方に逸脱しており、これは分子が平坦表面よりミクロ孔での吸着力が強いためである。この吸着力の増加は窒素分子 2~3 層サイズのマクロ孔に特有で micropore filling とよばれ、そこからこのカーブを F-swing という。

(c) は大きさ 1.0nm 以上の孔がある時のプロットであり、高圧領域で吸着量が増加していることがわかる。これは吸着初期に細孔壁面に形成した単分子吸着層から、中心の細孔空間へ分子が吸着する際に、すでに吸着した分子層からの相互作用を受けることで吸着力が増大する為である。これを Cooperative filling といい、そこからこのカーブを C-swing という。

(b) では 0.9nm 以下の孔と 1.0nm 以上の穴が共存している時のプロットである。 $\alpha_s < 0.5$ の領域では 0.9nm 以下の孔の吸着にあたり、そこから小さい細孔の容量が求まる。一方、 $\alpha_s > 0.5$ の領域では 1.0nm 以上の孔の吸着にあたり、そこから細孔の容量が求まる。

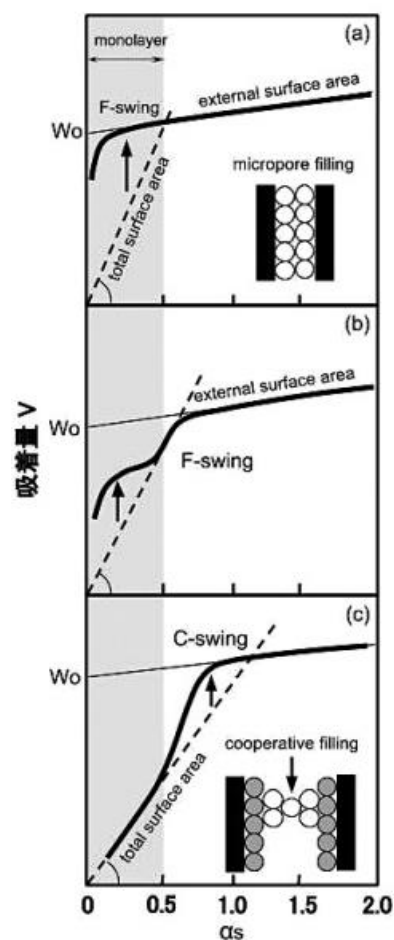


Fig.4 比較 α_s プロット