

## ●窒素ガス吸着法による比表面積、細孔分布測定

TN132

### Measurement of Specific Surface Area and Pore Size Distribution by Nitrogen Adsorption Method

#### [概要]

カーボン、活性炭、アルミナ、ゼオライト、シリカゲルなどの固体表面には、細孔と呼ばれる微細な孔が多数存在し、その大きさや数が吸着性能や触媒性能に大きく影響します。細孔は、International Union of Pure and Applied Chemistry（以下、IUPAC）にて、細孔直径 2.0 nm 以下をマイクロポア、2.0 nm ~ 50 nm をメソポア、50 nm 以上をマクロポアと分類されています。固体表面の比表面積や各分類の細孔容積、細孔分布を測定するために、吸着現象を利用したガス吸着法が広く活用されています。

#### [手法]

吸着は、物質が固相、液相または気相間の境界で濃縮される現象であり、飽和蒸気圧より低い圧力にてガス分子の濃度が気相と固体表面で異なる状態をガス吸着と呼びます。ガス吸着は、可逆的な吸着と不可逆的な吸着に分けられ、比表面積や細孔分布を測定するには窒素、アルゴン、クリプトンなどの可逆吸着する不活性ガスが一般的に用いられています。本手法において、ある一定温度における固体表面へのガス（吸着質）の吸着過程は次のように説明されます。吸着質は、まず試料表面に吸着した後、吸着質に更に重なって吸着します。これにより、試料表面上に吸着質の層が 1 層、2 層と形成されていきます (Fig.1)。測定は、容積既知の試料管に試料を入れ、加熱真空乾燥によって試料表面の付着物を除去した後、一定量の吸着質を試料管に導入し、吸着質を試料表面に接触させます。吸着量は、時間とともに増加し、やがて吸着量の増加が無くなります。この時の状態を吸着平衡状態、吸着量を平衡吸着量、圧力を平衡圧と呼びます。吸着量は、吸着平衡状態に達するまでの圧力変化を測定することで求めます。

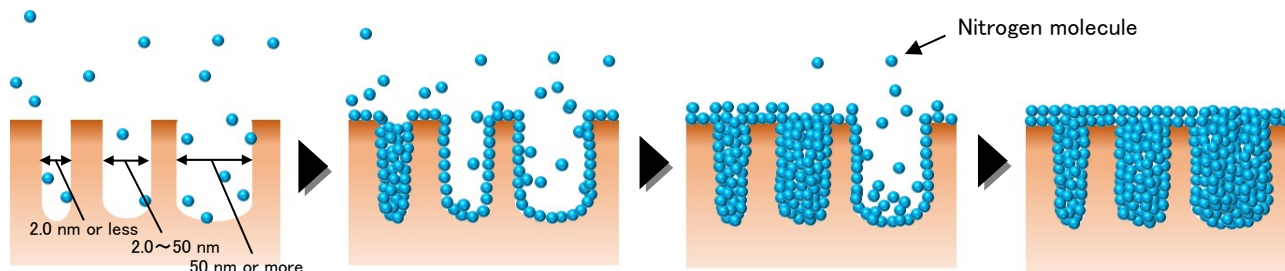


Fig. 1 Adsorption phenomenon

比表面積は、試料表面に吸着した吸着質の量から吸着 1 層目の量を BET 理論によって算出し、吸着質 1 分子の占める面積を用いて比表面積値を取得します。細孔容積や細孔分布は、マイクロポア領域とメソポア領域に分けて解析を行います。当社では、通常、マイクロポア領域を  $t$  法で解析し、メソポア領域を BJH 法で解析しています。 $t$  法は、無孔性の試料に対する吸着質の吸着量と測定試料に対する吸着質の吸着量を、吸着層の厚み ( $t$ ) に換算し比較することでマイクロポア領域の容積や細孔径を解析する手法です。メソポア領域への吸着では、ある相対圧において細孔内にある吸着質分子の液化現象（毛管凝縮）が進行します。細孔内で液化した吸着質の量を、圧力と吸着量の変化量から解析する手法が BJH 法です。BJH 法において、圧力は細孔径に変換できるため (Kelvin 式)、細孔容積と共に細孔分布を取得することが可能です。BJH 法におけるメソポア領域は、IUPAC のメソポア領域が拡大解釈され、毛管凝縮が成立する径として、2.0 nm ~ 200 nm となります。ただし、毛管凝縮が成立する最小径については、2.0 nm 以外に 2.6 nm とすることもあり、統一されていません。当社では、通常、2.6 nm を採用しています。

## [事 例]

水酸化ナトリウムを用いて脱シリカした ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) の窒素吸着量を測定すると、Fig. 2 に示す相対圧に対する吸着量をプロットした吸着等温線の吸着量や吸着挙動に変化が現れます。この変化を比表面積値や細孔容積、細孔分布で比較することによって、試料の構造変化を推測することが可能です。

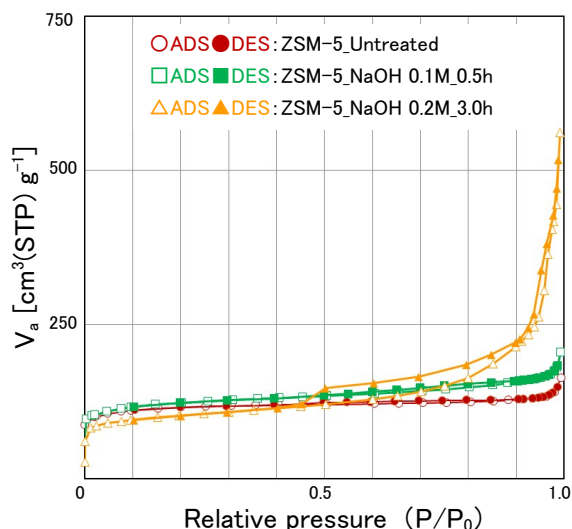


Fig. 2 Nitrogen Adsorption - desorption isotherm at 77K

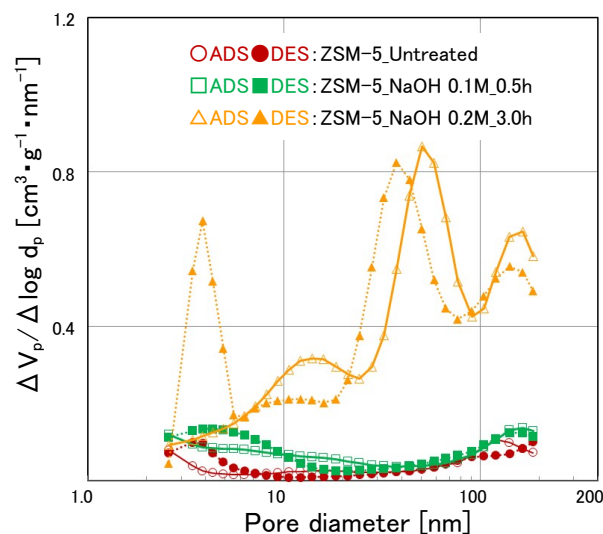


Fig. 3 Pore distribution by BJH method

Fig. 2 の  $P/P_0 = 0.5$  から  $P/P_0 = 1.0$  を見ると、吸着量が大きく異なっています。相対圧は細孔径に換算でき、本試料では細孔直径約 2.8 nm ~ 約 200nm のメソポア領域で試料の表面状態が大きく変化していることが推測されます。表面状態の変化を把握するためには細孔解析が必要です。解析結果を Table 1 に、BJH 法による細孔分布を Fig. 3 に示します。Fig. 3 から ZSM-5\_NaOH 0.2M\_3.0h は、細孔直径 50.6 nm の細孔が発達していることが分かります。これに関連して、マイクロポアや比表面積が減少していることが Table. 1 から分かります。

ZSM-5\_Untreated と ZSM-5\_NaOH 0.1M\_0.5h は、細孔分布に大きな差は見られませんが、Table. 1 から、メソポアの容積値が増加していることが分かります。これらのことから、ZSM-5\_NaOH 0.1M\_0.5h は、基本的なゼオライト骨格 (Fig. 4) は変わっていないが、試料の外表面にある骨格構造がメソポアサイズまで変化したことが推測できます。ZSM-5\_NaOH 0.2M\_3.0h は、脱シリカによって、試料内部の骨格構造まで変化したことが推測されます。

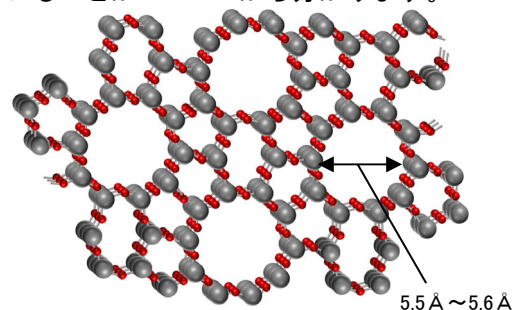


Fig. 4 ZSM-5 structure

Table 1 Analysis result

Sample name	Specific surface area BET method ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Micro pore volume t method ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Mesopore volume BJH method <sup>※</sup> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
ZSM-5_Untreated	436	0.18	0.082 (0.084)
ZSM-5_NaOH 0.1M_0.5h	455	0.18	0.15 (0.16)
ZSM-5_NaOH 0.2M_3.0h	382	0.092	0.74 (0.78)

※ The values in parentheses are calculated by the desorption data

## [使用可能装置]

装置名 : BELSORP-mini II、BELSORP-Max、BELSORP-Max II 測定原理 : 定容法

## [キーワード]

容量法、多点法、吸着材、多孔体