

●吸着等温線を用いた等量微分吸着熱測定

TN456

Analysis of Differential Adsorption Heat using Adsorption Curve

[概要]

固体表面に対する吸着質 (N₂、Ar ガス) の吸着量を測定する際、ガス導入量を増加させていくと、吸着質が固体表面を覆った後、吸着質同士が吸着し、何層もの吸着層が形成されます。吸着質が固体表面を1層で覆う状態は、単分子層吸着と呼ばれ、吸着質同士の吸着によって吸着層が形成される状態は、多分子層吸着と呼ばれています。単分子層や多分子層の界面では、吸着熱と呼ばれる熱エネルギーが発生します。この吸着熱は、各吸着層における相互作用が強いほど大きな熱量となります。つまり、吸着熱は、吸着状態を推測するための重要な尺度になります。吸着熱の測定は、熱量計を用いて直接測定する方法以外に、Clausius-Clapeyron 式を用いて、吸着量から求める方法があり、等量微分吸着熱測定と呼ばれています。吸着量を測定することで、比表面積や細孔容積、細孔分布なども同時に取得できるため、等量微分吸着熱測定は、固体表面と気体分子の相互作用などの表面特性に関するエネルギー的な情報を取得するために有用な測定方法となります。

[測定装置]

装置名：BELSORP-Max、BELCryo (マイクロトラック・ベル株)

測定原理：定容法

[事例] モレキュラーシーブを用いた Ar 吸着による等量微分吸着熱測定

2条件の温度における吸着脱離等温線から、Clausius-Clapeyron 式を用いて等量微分吸着曲線を取得しました。この時、BET 法で算出した単分子層吸着量を用いることで、固体表面への吸着質の被覆率 (θ) に対する熱量 (kJ/mol) を Plot することが可能となり、固体表面と吸着質界面における熱エネルギーと吸着質同士の界面における熱エネルギーの情報を切り分けることができます。

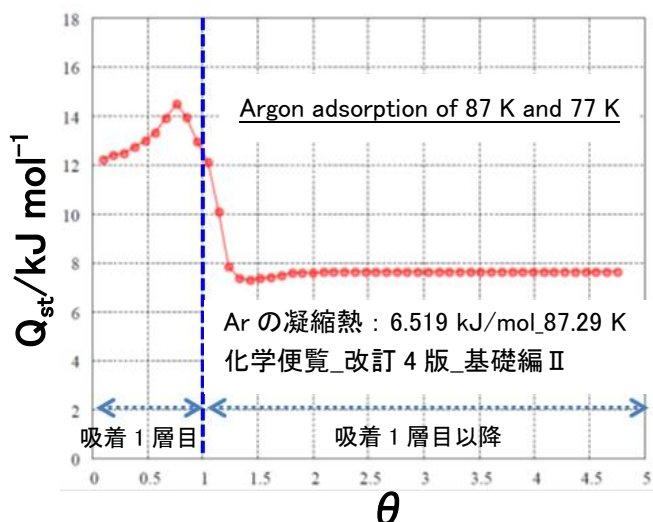


図-1：等量微分吸着曲線

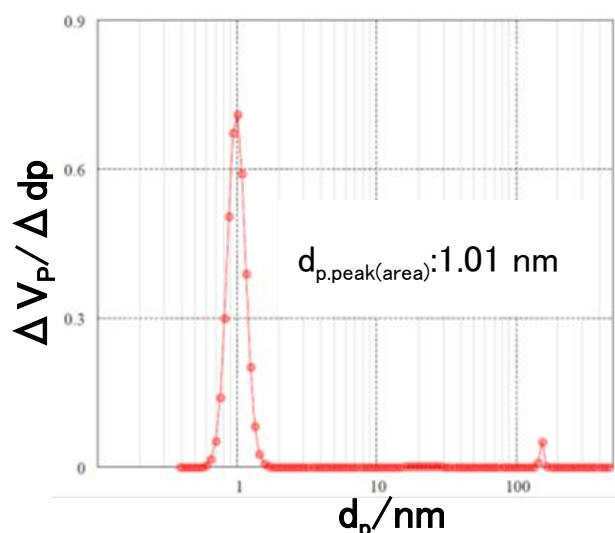


図-2：NLDFT を用いた細孔分布

試料表面に吸着1層目 (被覆率: $\theta=1$) が形成されるまでの熱エネルギーは、12.2~14.3 kJ/mol で変化し、吸着2層目 ($\theta=2$) 以降の熱エネルギーは、吸着質の凝縮熱 (6.519 kJ/mol) とほぼ同等な値を示すことが分かります (図-1)。加えて、細孔分布から細孔直径 1 nm の細孔が存在していると判断できるため (図-2)、吸着1層目までの熱エネルギー変化は、試料表面を覆う現象に伴う熱エネルギー以外に、強い引力場となっている細孔内の引力ポテンシャルに由来する熱エネルギーの影響が考えられます。