

●モレキュラープローブ法によるマイクロ孔の細孔分布測定

TN483

Determination of Pore Size Distribution using Molecular Probe Method for Micropores

[概要]

活性炭、ゼオライトといった多孔体の細孔分布は、窒素ガス吸着等温線から取得されることが一般的です。細孔壁に気体分子が吸着することで、細孔内で毛管凝縮が発生し、吸着等温線上に吸着量の急激な増加として現れるため、細孔分布を取得することができます。しかし、細孔径 2 nm 以下のマイクロ孔を有する多孔体の場合、気体分子のサイズが試料表面の細孔径を上回り、気体分子が細孔内へ進入できないことや、向い合う細孔壁の間隔が狭いため、細孔壁が気体分子を吸着させようとする力が重なり、細孔内の気体分子の臨界温度が低下するといった現象が発生します。そのような要因の影響を受け、毛管凝縮やマイクロポアフィリングと呼ばれる気体から液体への相転移が消失してしまい、マイクロ孔内への吸着量が急激に増加せず、細孔分布が取得できない場合があります。

このような場合、気体分子の径と細孔容積の関係から細孔分布を求めるモレキュラープローブ法が有効です。この方法は、試料表面の有効細孔径の大きさに応じて気体分子がその細孔に進入するか否か（分子ふるい効果）で細孔分布を取得するため、単一ガス成分の吸着測定で問題となる気体分子の進入制限や気液相転移の消失の影響を受けずに細孔解析を行うことが可能な解析法の一つであると言われています。

[手法]

モレキュラープローブ法は、試料表面に対し分子径の異なる数種類の気体分子を用いて、気体分子ごとの吸着等温線を取得し、DA (Dubinin-Astakhov) 法により細孔容積を取得します。測定に用いた吸着質の分子径を横軸、取得した細孔容積を縦軸にプロットし、非線形最小二乗法により正規分布に対する近似曲線の関数を求め (Gaussian Fitting)、細孔分布を取得します。Table1 にモレキュラープローブ法で用いられる代表的な気体分子を示します。

Table 1 Characteristics of gas used as molecular probe

Adsorbate	Molecular size (nm)	Molecular weight	Density (g/cm ³)
H ₂ O	0.28	18.02	0.997
CO ₂	0.32	44.01	1.081
C ₂ H ₆	0.38	30.07	0.546
n-C ₄ H ₁₀	0.40	58.13	0.601
iso-C ₄ H ₁₀	0.50	58.13	0.549

[事例]

モレキュラーシーブ 3A および 4A の細孔解析

モレキュラーシーブは、非常に均一な細孔径を持つ合成ゼオライトであり、モレキュラーシーブ 3A の細孔径は 0.3 nm、4A の細孔径は 0.4 nm とされています。

本試料の細孔分布を 77K における窒素ガスの吸着等温線から取得する場合、モレキュラーシーブ 3A は、試料表面に存在するマイクロ孔領域の細孔径より窒素の分子サイズ (0.35 nm) が上回り、細孔内へ進入することが不可能となります。モレキュラーシーブ 4A についても、

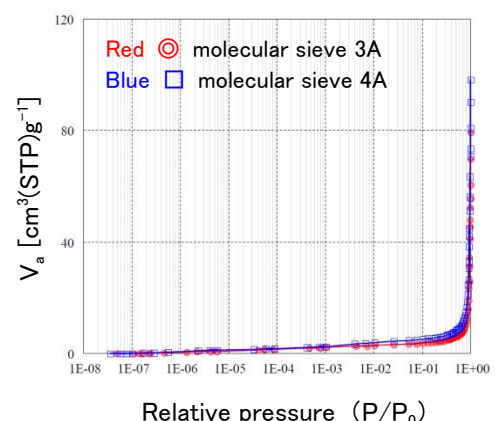


Fig.1 Nitrogen adsorption isotherm of molecular sieve 3A and 4A

窒素ガス 1 分子が進入できる程度の細孔径であるため気液相転移(毛管凝縮またはマイクロポアフィリング)が消失します。このことから、2 試料とも実在する細孔径に相当する相対圧領域において、吸着量の急激な増加が認められないことが推測されます。実際に、Fig.1 に示す窒素吸着等温線の相対圧 0.1 (Kelvin 式を用いた場合、直径 0.82 nm に相当)までの吸着量がなだらかに上昇していることが確認できます。この窒素吸着等温線を対象にマイクロ孔領域の解析を行った場合、Fig.2、3 に示すように、DFT (Density functional theory) 法では、0.80~0.90 nm に、SF (Saito-Foley) 法では、約 0.50 nm にピークが現れ、試料表面に存在する細孔径と異なる細孔分布を示します。

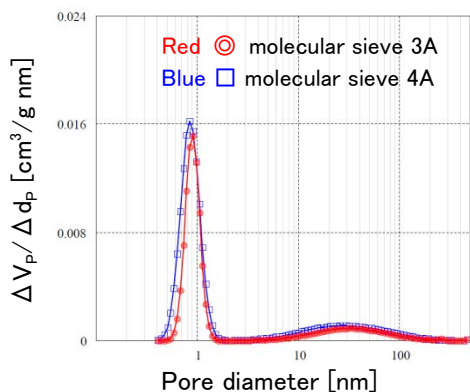


Fig.2 Pore distribution plot of molecular sieve 3A and 4A by the DFT method

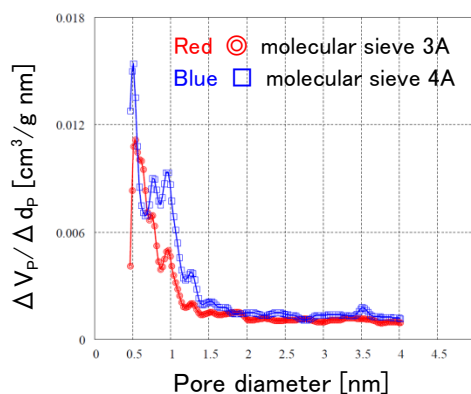


Fig.3 Pore distribution plot of molecular sieve 3A and 4A by the SF method

この結果に対し、Fig.4 に示すモレキュラープローブ法では、0.29 nm (3A)、0.41 nm (4A) にピークが存在する細孔分布が得られます。これは、試料が持つ細孔径と吸着質の分子径が同等になると、分子径の大小または構造の違いなどで生じる分子ふるい効果によって、細孔径より小さな分子サイズの吸着質が細孔内へ進入し、マイクロ孔内への吸着量が急激に増加するためです (Fig.5 Yellow ◆、Green +、Brown ▲ 参照)。

分子ふるい効果を利用したモレキュラープローブ法は、マイクロ孔領域の中でも比較的小さな細孔を有する多孔体の表面状態を正確に細孔分布へ反映させることが可能な手法です。

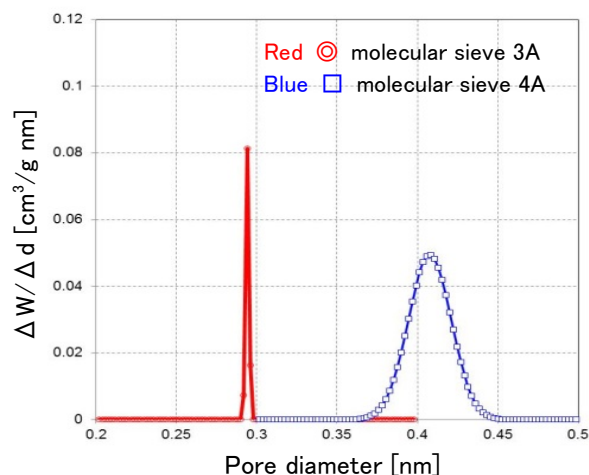


Fig.4 Pore size distribution plot of molecular sieve 3A and 4A by the molecular probe method

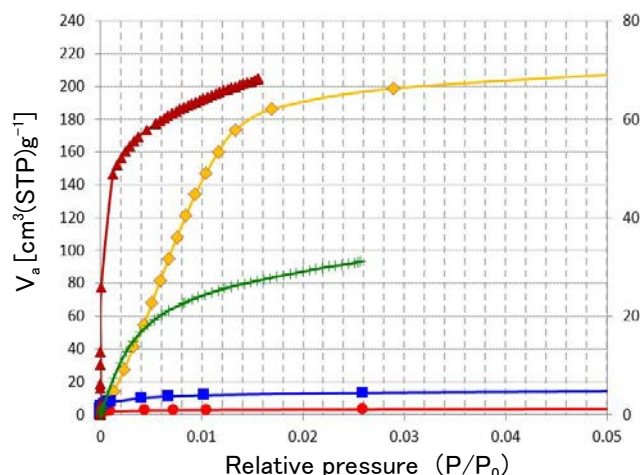


Fig.5 Adsorption isotherm of molecular sieve 3A and 4A
 Red ● molecular sieve 3A_N₂
 Blue ■ molecular sieve 4A_N₂
 Yellow ◆ molecular sieve 3A_H₂O
 Green + molecular sieve 4A_C₂H₆
 Brown ▲ molecular sieve 4A_CO₂

[キーワード]

金属有機構造体、MOF/PCP、触媒、多成分、分離膜、BELSORP-Max、物理吸着