

材料開発研究におけるガス吸着測定と最先端測定法の紹介



稲 田 幹

1 はじめに

材料開発研究において、表面制御は特性発現のための重要なファクターの一つである。特に触媒分野では、その反応のほとんどは表面反応であるため、大きな表面積が求められる。粒子を調整する場合、粒径が小さいほど表面が増え、さらに細孔が存在すれば表面積は格段に大きくなる。

ガス吸着法では～100 nm の細孔を持つ材料・粒子について、一般的に液体窒素温度（77 K）での N_2 吸着測定を行い、得られた吸着等温線から比表面積（単位重さ当たりの表面積）や細孔分布の情報を得る。それより大きな孔をもつ材料は水銀圧入法によって細孔の情報を得る。本稿では、機能的な材料開発研究に欠かせないガス吸着測定の基本について説明し、最先端測定法を紹介する。

2 ガス吸着測定の基本

気/固界面における吸着（adsorption）は、固体表面における分子濃度が内部の濃度よりも大きくなる現象をいい、吸着する溶質を吸着質（adsorbate）、固体を吸着媒（adsorbent）という¹⁾。吸着の逆の過程を脱着（desorption）という。なお、吸着質が固体表面より内部まで拡散する現象は吸収（absorption）と呼ばれる。吸着には物理吸着と化学吸着があり、ガス吸着法においては基本的に不活性ガスを用いた可逆的な物理吸着現象を測定するが、水蒸気を用いて表面の親水性のような不可逆な化学状態を測定することも可能である。

吸着等温線とは、一定温度において材料に対する吸着質の圧力と吸着量変化を測定したグラフのことである。横軸は相対圧（ P/P_0 ：平衡圧力を飽和蒸気圧で割った値）で、縦軸である吸着量（ここでは定容量法に限定する）は標準状態（0 °C, 1 atm）における気体の体積 V mL(STP)/g に換算して表される。吸着等温線が描かれ

Gas Adsorption Measurement for Materials Development and Its Advanced Application.

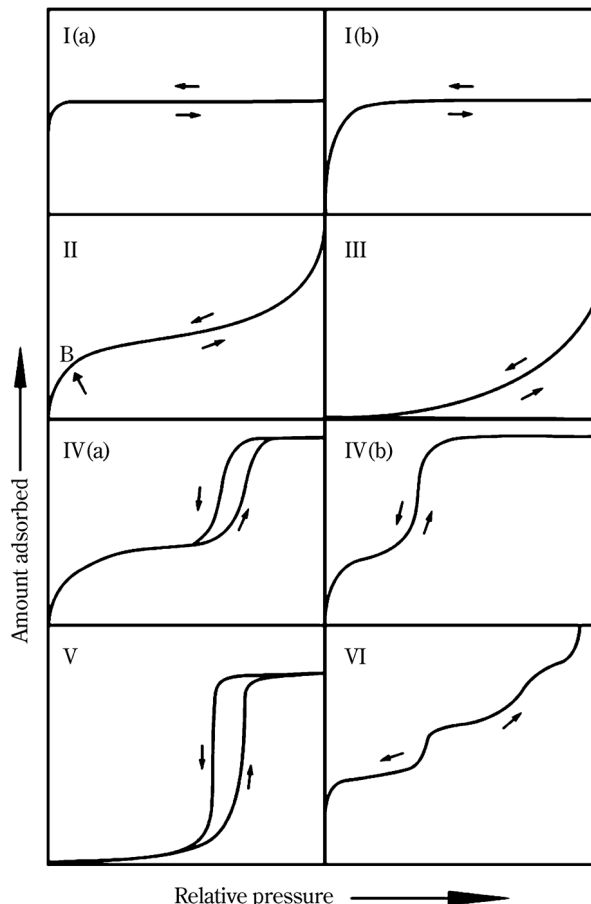


図1 IUPAC 定義による吸着等温線の分類²⁾

る場合、吸着分子は固体表面において吸着・凝縮により気相よりも高い密度で存在することを意味する。

図1にIUPACで定義されている吸着等温線を示す。吸着等温線の形は材料の細孔構造や表面特性により異なり、IUPACの分類に当てはめて適切な比表面積・細孔分布解析を行う必要がある。なお、吸着等温線は長らく六つに分類されていたが、2015年にIUPAC Technical Report²⁾により報告されたように、I型とIV型をそれぞれ二つに細分化し、合計で八つの型に分類が変更された。また、同Reportでは、これまで細分化されていたマイクロ孔（<2 nmの細孔）、メソ孔（2～50 nmの細孔）、マクロ孔（>50 nm）の区分をなくし、ナノ孔（～100 nm）と再定義されているが、本稿では細分化された細孔区分で説明する。I型はLangmuir型と呼ばれ、I(a)型はゼオライトに代表される均一なマイクロ孔のみを持つもの、I(b)型は活性炭などの分布の広いマイクロ孔を持つものに見られる。II型はBET型と呼ばれる細孔を持たない材料、III型は細孔を持つが表面と吸着質の相互作用が弱い材料に見られる。IV型はメソ孔を持つシリカやアルミナで見られ、特にIV(b)型は4 nmより小さいメソ孔を持つMCM-41などのメソポーラスシリカにおいて得られる等温線である。V型は吸着媒と吸着質の相互作用が弱い材料、VI型はエネルギー

一般的に均一な表面を持つ材料で見られる。N₂やArを用いた一般的なガス吸着測定で得られる吸着等温線はほとんどの場合、I型、II型、IV型である。

正確な吸着等温線を得るためには、試料の脱ガス処理(前処理)により、試料表面をできる限り露出させる必要がある。前処理は加熱下で行うことが多いが、試料の変質を起こさない温度を見いだす必要がある。表面に水酸基が存在するような試料の場合、高温で前処理を行うと試料の表面状態が変わるため吸着等温線に影響を及ぼす。また、正しく前処理を行うことで試料の真の重量を計ることができ、試料重量で規格した値である吸着量(吸着等温線の縦軸)を正確に求めることができる。

3 BET解析による比表面積の求め方

II型とIV型の吸着等温線からは多層吸着を想定したBET解析により比表面積を算出できる(ISO9277)。BET式は次式で表される¹⁾。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

ただし、V mL/g: 吸着量, V_m mL/g: 単分子吸着量, C: 正の定数

BET式の左辺を相対圧P/P₀でプロットし(BETプロット), P/P₀=0.05~0.35の範囲で得られた直線の切片と傾きからV_mを求める。このとき、定数Cは正の値でなければならない。さらに、アボガドロ数N_A, 吸着分子の断面積σ(N₂の場合0.162 nm²)を用いて次式により比表面積S_{BET}が算出できる。

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} \cdot N_A \cdot \sigma$$

マイクロ孔を持つI型等温線では、多層吸着理論が成立しないため原理上はBET式を適用できないが、P/P₀<0.05の範囲で直線性が高く、定数Cが正の値をとるように解析を行うことで比表面積を算出できる³⁾。

4 ガス吸着による最先端測定法の紹介

ゼオライトやポラスカーボンに始まり、近年では金属有機構造体(MOF)、多孔性配位高分子(PCP)など、マイクロ孔を有する機能性物質の開発研究が発展し、マイクロ孔解析への要求が高まってきた。マイクロ孔はArを吸着質とし、液体Ar温度で測定できるが、N₂吸着測定でも解析できる。超低相対圧(P/P₀=10⁻⁸オー

ダー)を達成できる吸着装置を用いてひとつひとつのN₂分子が吸着する挙動を測定し、統計動力学理論を用いて解析を行うことで、0.35 nm~のマイクロ孔の分布が得られる。メーカーごとに特徴のある解析法を提案しているので参考にされたい。

ガス吸着測定では、比表面積・細孔特性⁴⁾以外にも、触媒担体上の金属触媒分散性、粉末の真密度、吸着熱などを知ることができる。最先端研究では、セルロースナノファイバー(CNF)に対して水蒸気吸着による評価がなされており、自動車での利用を想定した燃料電池、二次電池において、高温(100℃)での水蒸気吸着測定が行われている。また、電池の電解質や溶媒に対する材料表面特性を調べるために、アルコール類、トルエンなどを用いた吸着測定も行われている。ガス吸着測定とX線回折装置や熱量計⁵⁾を組み合わせ、*in-situ*にて吸着時の構造変化を解析する方法も現れてきた。触媒開発にとどまらず、ガス貯蔵やガス分離の分野において、今後、より高度な吸着測定、興味深い吸着等温線が現れることを期待している。

文 献

- 1) 菊池英一, 瀬川幸一, 多田旭男, 射水雄三, 服部 英 共著: “新しい触媒化学 第2版”, p. 178-190 (1997), (三共出版).
- 2) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. R.-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing: *Pure Appl. Chem.*, **87** (9-10), 1051 (2015). DOI 10.1515/pac-2014-1117.
- 3) J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **160**, 49 (2007). DOI: 10.1016/S0167-2991(07)80008-5.
- 4) Y. Kawamata, T. Yoshikawa, H. Aoki, Y. Koyama, Y. Nakasaka, M. Yoshida, T. Masuda: *Chem. Eng. J.*, **368**, 71 (2019). DOI 10.1016/j.cej.2019.02.103.
- 5) K. Nagaoka, T. Eboshi, Y. Takeishi, R. Tasaki, K. Honda, K. Imamura, K. Sato: *Sci. Adv.*, **3**(4), e1602747 (2017). DOI 10.1126/sciadv.1602747.



稲田 幹 (Miki INADA)

九州大学中央分析センター (〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1)。九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士後期課程修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》セラミックス環境浄化材料の液相合成と高次構造制御。《主な著書》Junichi Hojo and Miki Inada: “Materials Chemistry of Ceramics” (Chapter 1 Crystal Structures of Inorganic Materials), p. 1-22 (2019), (Springer)。《趣味》読書, テニス。E-mail: inada.miki.300@m.kyushu-u.ac.jp