

多孔質材料の表面物性評価における 比表面積・細孔径分布測定について*

小林 聡^{*1}

Evaluation of Surface Properties of Porous Materials by Determination of Specific Surface Area and Pore Size Distribution

Satoshi KOBAYASHI

多孔質材料は吸着材や触媒基材など様々な分野で使用されており、その細孔の形状や大きさ、化学的な性質など表面物性を制御することにより、目的とする機能を発現させている。多孔質材料の比表面積・細孔径分布は最も基礎的な表面物性であり、機能発現において重要な指標となる。本資料では、市販されている活性炭とシリカゲル、また機能材料として注目されるメソポーラスシリカについて比表面積・細孔径分布測定を実施し、それぞれの多孔質材料における表面物性の特徴を紹介する。

キーワード：多孔質材料，表面物性，ガス吸着法，比表面積測定，細孔径分布測定

1 はじめに

多孔質材料の細孔はその直径によって、マイクロ(ミクロ)孔(< 2 nm)、メソ孔(2~50nm)、マクロ孔(> 50nm)に分類されており、マイクロ孔及びメソ孔の測定には、一般的にガス吸着法が用いられている^{1)~3)}。ガス吸着は固体表面にガス分子が吸着する現象で、化学吸着と物理吸着がある。このうち物理吸着は低温(液体窒素温度など)においてガス分子が分子間力によって固体表面に「物理的」に吸着する現象であり、ガス吸着法はN₂、Ar、Krなどの不活性ガス分子の物理吸着の様子を観測することにより、比表面積、細孔径分布(マイクロ、メソ孔)を評価する方法である。ガスの圧力変位による固体表面へのガスの吸脱着量を表した「吸脱着等温線」(横軸にガスの相対圧、縦軸にガス吸着量をプロットした曲線)を測定することが、ガス吸着法の基本となり、吸脱着等温線は細孔の大きさや形、吸着エネルギーの大小によりその型が変わる。吸脱着等温線の極低圧領域の挙動からマイクロ孔の情報が、相対的に高圧領域の挙動からメソ孔及びマイクロ孔の情報を得ることができ、各種解析を用いることにより比表面積・細孔径分布を求めることができる。

本資料では、多孔質材料として最も良く知られている活性炭およびシリカゲル、メソ孔材料として注目されるメソポーラスシリカについて比表面積・細孔径分布測定を実施し、それぞれの多孔質材料における表面特性の特徴を紹介する。

* 経常研究

*¹ 材料化学部

2 方 法

2. 1 測定装置

表1に測定に使用した比表面積・細孔径分布測定装置の名称及び測定条件を示す。

測定は極低圧領域から圧力変動とガス吸着量を観測するため、試料表面の不純物(水や付着ガスなど)の残留に起因する微量なガスの放出などが測定に大きな影響を与える。そのため不純物を除去する前処理(脱ガス処理)を充分に行っておく必要があり、通常、脱ガス処理は真空加熱処理にて行う。ただし過剰な加熱は、試料の変質を招く可能性があるため、試料変質が起らない範囲の加熱温度に設定する必要がある。今回の測定では、炭素系の材料は300℃で5時間、シリカ系の材料は200℃で5時間の真空加熱による脱ガス処理を行った。

2. 2 測定試料

測定試料は、活性炭として大阪ガスケミカル(株) 白鷺 LH2c、シリカゲルとして関東化学(株) シリカゲル白(小粒)、メソポーラスシリカとして界面活性剤テンプレート

表1 装置の名称及び測定条件

装置名	比表面積・細孔径分布測定装置
メーカー	マイクロトラック・ベル(株)
型番	BELSORP-max-12-N-VP-CM
使用ガス	N ₂
吸着温度	液体窒素温度(-196℃, 77K)
前処理条件	真空：200℃, 300℃ 5時間
測定範囲	5×10 ⁻⁵ ~ 0.995 P/P ₀ (相対圧)
解析プログラム	BET, BJH, HK

を用いたゾルーゲル重合法にて合成したSBA-15を使用した⁴⁾。また比較として、多孔質材料ではないグラファイトカーボンブラック(GCB)についても測定を行った。

3 結果

3.1 吸脱着等温線

吸脱着等温線は、国際純正・応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)において図1のように大きく分けて6つの型に分類されている^{5,6)}。

図2に今回測定した各種材料の吸脱着等温線を示す。中抜きプロットが吸着側、塗りつぶしプロットが脱着側の等温線である。活性炭およびシリカゲルは、極低圧領域にガス吸着の急激な立ち上がりのある吸着等温線となっており、IUPACのI型に分類される。この型は、マイクロ孔(< 2 nm)を有していることを示す。メソポーラスシリカはIV型の吸着等温線となっており、また相対圧0.6から0.8付近で、吸着側と脱着側の等温線にズレ(ヒステリシス)が生じており、メソ孔(2~50nm)を有していることの特徴となる。この現象はメソ孔内での吸着ガス分子の毛管凝縮現象に起因し、吸着(凝縮)と脱着(蒸発)で不可逆的なプロセスを経ているためと想定されている⁴⁾。GCBではII型の吸脱着等温線が得られており、この型は細孔が無いことを示している。また相対圧0.9以上で吸着量の増加が認められることから、マクロ孔の存在もしくは粒子径の小さい粒子の集合であることがわかる。

3.2 比表面積

比表面積は、Brunauer-Emmett-Teller法(BET法)にて求めた。BET法はLangmuir理論を吸着ガス分子の多分子層吸着に拡張した解析手法で、最も一般的な比表面積の算出方法である⁷⁾。比表面積 a_s は吸着ガスの単分子層を形成するのに必要な吸着量(単分子吸着量 V_m)と吸着ガス分子が固体上で占める面積(分子占有断面積 σ)より計算することができる(式1)。横軸に相対圧(P/P_0)、縦軸に $P/V_a(P_0 - P)$ をプロットしたBETプロットの傾きと切片から V_m を求め、比表面積を算出する(式2)。

$$a_s = \frac{V_m}{22414} \times L \times \sigma \quad \text{式1}$$

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \text{式2}$$

V_a : 吸着量[cm³(STP)/g], V_m : 単分子層吸着量[cm³(STP)/g]

※STPは標準状態(0°C 1気圧)時の気体の体積に換算した値

P : 蒸気圧[Pa], P_0 : 吸着質の飽和蒸気圧[Pa]

C : エネルギー定数

L : アボガドロ数, σ : 分子占有断面積[m²]

a_s : 比表面積[m²/g]

図3にそれぞれの測定試料のBETプロット(GCBのデータは除く)と表2に比表面積の値を示す。BETプロットは一般的には相対圧0.05から0.3の間で良好な直線性が

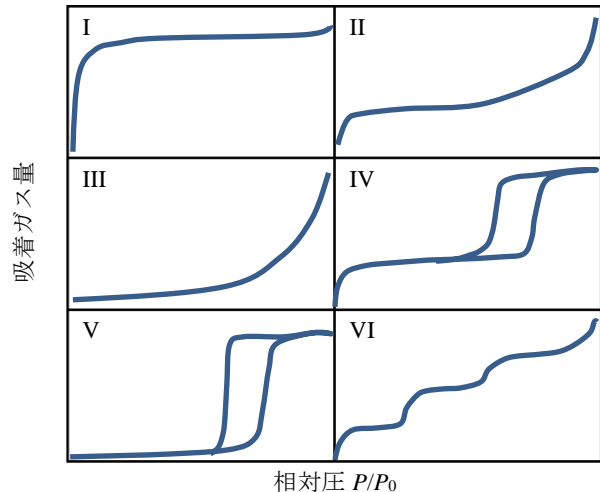


図1 吸脱着曲線のIUPAC分類

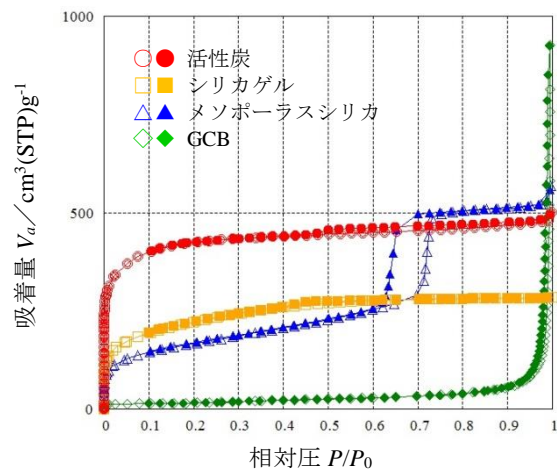


図2 各種材料の吸脱着等温線

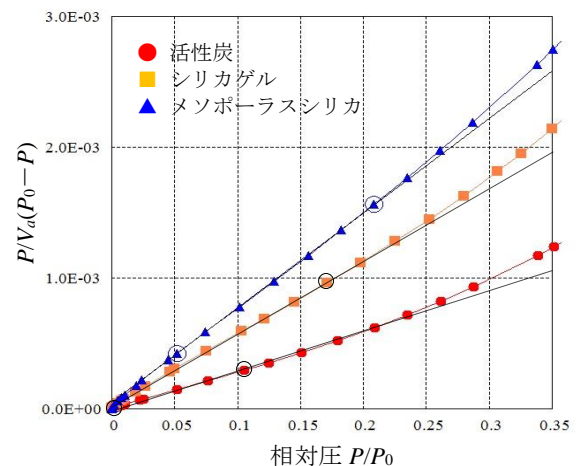


図3 各種材料のBETプロット

表2 各種材料のBET比表面積値(m²/g)

活性炭	1.6 × 10 ³
シリカゲル	7.8 × 10 ²
メソポーラスシリカ	5.9 × 10 ²
グラファイトカーボンブラック	5.5 × 10

得られるとされ、この範囲のプロットから比表面積を算出する。ただし、マイクロ孔を有する材料については、BET法の前提と異なる吸着挙動が起こると予想され、より低圧(主に相対圧 <0.1 の領域)の範囲で計算を行う必要がある^{1),8)}。活性炭とシリカゲルでは低圧領域、メソポーラスシリカとGCBは0.05から0.3の範囲のプロットで比表面積の計算を行った。活性炭では $1.6 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、シリカゲルでは $7.8 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メソポーラスシリカでは $5.9 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ という非常に大きな比表面積が得られ、多孔質材料特有の結果となった。一方、GCBはマイクロ孔やメソ孔を持たないにも関わらず比較的大きめの $5.5 \times 10 \text{ m}^2/\text{g}$ という比表面積となった。

3. 3 細孔径分布

マイクロ孔領域とメソ孔領域では異なるガス吸着挙動を示すと考えられており、細孔径分布を求める方法としてそれぞれの領域に合わせた解析法が研究されている。

メソ孔領域では、細孔の内部で圧力増加に従って単分子層吸着から多分子層吸着へと進行し、最終的に毛細管凝縮が起こっていると考えられる。そのためガス分子の吸着時と脱離時ではメナスカスに違いが生じ吸着・脱着等温線のヒステリシスが現れると考えられている。メソ孔の細孔径分布解析法として広く用いられるBarrett-Joyner-Halenda法(BJH法)は、Kelvinの毛細管凝縮理論に基づきメソ孔がシリンダー形状であると仮定した解析法である⁹⁾。BJH法では、吸着過程から細孔サイズの分布が、脱着過程よりボトルネック(くびれた部分)の分布が得られると考えられている。図4に各種材料のBJH細孔径分布プロットを示す。このプロットは吸着側の等温線から求めた。メソポーラスシリカは直径 $d_p = 7 \text{ nm}$ 付近に鋭いピークを示す分布が得られており、メソ孔を有していることが分かる。また走査型電子顕微鏡(SEM)写真からも数nmサイズの細孔が規則正しく配列していることが確認できた(図5)。ナノメートルサイズの細孔はタンパク質など分子量の大きな分子を選択的に吸着できるなど特異的な性質を示すことがあることから、新しい機能発現が期待でき、メソポーラスシリカは吸着材や触媒基材などへの応用研究が盛んに行われている。一方、活性炭、シリカゲル、GCBについては $2 \sim 50 \text{ nm}$ 領域のBJHプロットにピークが確認されないことから、メソ孔は有していないと推定される。活性炭とシリカゲルには 2 nm 以下にブロードな増加が認められ、おそらくマイクロ孔の存在を示しているが、BJHプロットでは 2 nm 以下の細孔には原理的に大きな誤差が生ずるので注意が必要となる。

マイクロ孔の解析には、MP法¹⁰⁾、HK法¹¹⁾、SF^{12), 13)}などが提案されている。MP法は細孔がシリンダー形状であると仮定し、吸着層厚みとの相関から算出する手法である。HK法は細孔がスリット形状と仮定し、細孔内の吸着ポテンシャルから解析する手法で、近年は炭素材料の評価によく用いられている。SF法はHK法をさらに発展させ、シリンダー形状のマイクロ孔に適用した手法であ

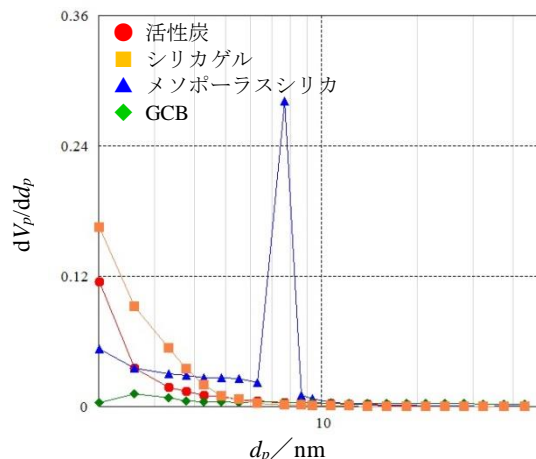


図4 各種材料のBJH細孔径分布プロット(吸着側)

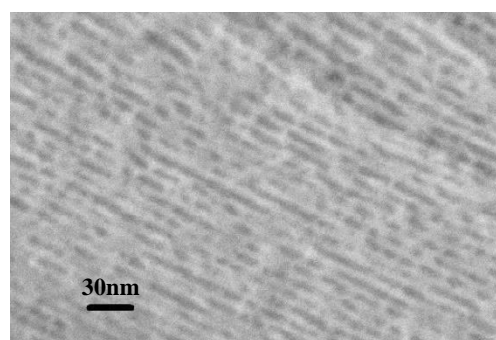


図5 メソポーラスシリカのSEM写真

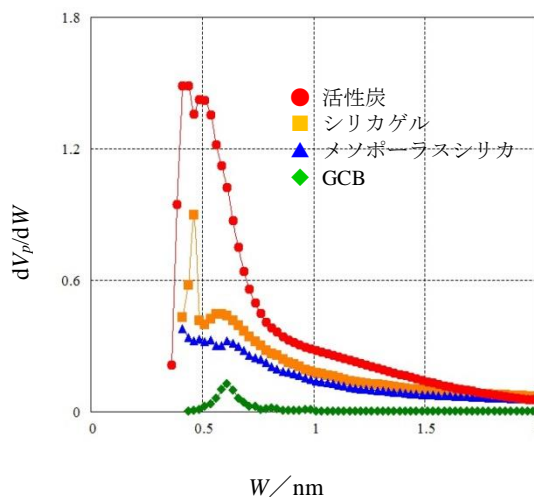


図6 各種材料のHK細孔径分布プロット

り、Arガス吸着によるゼオライトの細孔解析に用いられている。図6に各種材料のHKプロットを示す。活性炭は 0.5 nm 付近を中心にブロードで大きなピークを持つプロットとなっており、マイクロ孔が発達した材料であることが分かる。活性炭の表面は、水蒸気の賦活化処理により非常に多くのマイクロ孔が形成されており、このマイクロ孔の存在により優れた吸着材としての性質を示す。また最近ではリチウムイオン電池の電極材料としても利用されており、マイクロ孔がイオンの吸着場として有効

に機能している例である。シリカゲルも同様にブロードな0.6nm付近を中心としたマイクロ孔のピークが観察されている。シリカゲルは脱水剤として良く知られているが、これらの細孔に水分子が捕集されることによって脱水剤としての機能を発現していると推測できる。メソポーラスシリカではピークは観察されていないがブロードな盛り上がりのあるプロットとなっており、細孔径が揃っていないマイクロ孔の存在が予想される。GCBのプロットも0.6nm付近に小さなピークがあることから、マイクロ孔自体は存在していると考えられるが、細孔の数は少ないと推測される。

マイクロ孔はイオン、原子、低分子等小さい物質を効果的に吸着できることから、マイクロ孔の制御が吸着材や分離材、分子ふるいなどへの応用において重要な鍵となる。

4 おわりに

種々の多孔質材料に対して、ガス吸着法による各種解析を行うことで、比表面積や細孔径分布が得られ、表面物性を評価することができる。 10^{-10} ~ 10^{-9} mオーダーの微細な構造が多孔質材料の機能発現の重要な要因となっており、機能性材料の評価や開発には必須の手法である。今回紹介した窒素ガス吸着以外にKrやAr、さらに水や有機溶媒の蒸気吸着を行うことで、物理的な情報に加えて化学的な表面物性の情報を得ることも可能である。

参考文献

- 1) JIS Z8830 : 2013 (ISO 9277 : 2010) ガス吸着における粉末(固体)の比表面積測定方法
- 2) JIS Z8831-2 : 2010 粉体(固体)の細孔径分布及び細孔特性—第2部：ガス吸着によるメソ細孔及びマクロ細孔の測定方法
- 3) JIS Z8831-3 : 2010 (ISO 15901-3 : 2007) 粉体(固体)の細孔径分布及び細孔特性—第3部：ガス吸着によるマイクロ細孔の測定方法
- 4) K. Miyazawa and S. Inagaki. “Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15”. Chem. Commun., p2121, (2000)
- 5) S. J. Gregg and K. S. W. Sing. “Adsorption Surface Area and Porosity”, 2nd Ed.. London. Academic Press INC.. 1982
- 6) F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing. “Adsorption by Powders and Porous Solids”. London. Academic Press INC.. 1999
- 7) S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”. J. Am. Chem. Soc.. 60, 309(1938)
- 8) ISO 9277:2010. “Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption—BET method”.
- 9) E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda. “The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms”. J. Am. Chem. Soc.. 73, 373(1951)
- 10) R. S. Mikhail, S. Brunauer, and E. E. Bodor. “Investigation of a Complete Pore Structure Analysis I. Analysis of Microstructure”. J. Colloid Interface Sci.. 26, 45(1968)
- 11) G. Horvath and K. Kawazoe. “Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon”. J. Chem. Eng. Japan. 16, 470(1983)
- 12) A. Saito and H. C. Foley. “Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores”. AIChE J.. 37, 429(1991)
- 13) A. Saito and H. C. Foley. “Argon porosimetry of selected molecular sieves: experiments and examination of the adapted Horvath-Kawazoe model”. Microporous Material, 3, 531(1995)