

## 《論文》

### メゾポーラスシリカの細孔情報を得るための窒素ガス吸着量測定装置の製作、 および BJH 理論による細孔径分布決定における測定データ適用の吟味

共生システム理工学類 (物質解析科学)

藤田 大策 海山 剛史

共生システム理工学類 (物質・エネルギー学系) 長谷部 亨

#### 1 はじめに

ポーラスシリカは、活性炭などと同じように、強い吸着性を持つ。しかしポーラスシリカの場合は、活性炭のようにその表面に分子を吸着させるのではなく、選択的に分子を細孔内に閉じ込めるので、近年「分子ふるい」として利用されることが多くなっている。ここでいうポーラスシリカは、ナノメートルサイズの細孔を多数有するもので、石油化学の成分分離などにも利用されている。このようなポーラスシリカの利用は今後大きく広がることが予想される。一方で、このポーラスシリカの細孔内に閉じ込められた物質の物性についてはあまり明らかにされてこなかった。しかし近年、このポーラスシリカの細孔内に分子を閉じ込めると、バルク状態とは異なり、融点とか分子の拡散係数などが細孔径に依存するような値を示すということが報告されてきた<sup>1-8)</sup>。このような現象は、メゾ孔 (IUPAC の分類で 2~50 nm の間の細孔径を有する孔) 内に閉じ込めた分子性物質に顕著にみられる。マイクロ孔やマクロ孔 (IUPAC の分類でそれぞれ 2 nm 以下、50 nm 以上の細孔径の孔) 内においてはこのような現象は顕著にはみられない。我々はこのような点に興味を持ち、分子性物質をメゾポーラスシリカ細孔内に閉じ込めて、束縛状態にある分子の分子運動と融解、また固相-固相転移との関係などについて明らかにすることを目的に研究を進めてきた。このような研究には、使用するポーラスシリカの細孔径や表面積などの情報が必要である。そこで、我々は以前に、ガス吸着法による実験からこれらの情報を得るため窒素ガス吸着量測定装置を製作した<sup>9)</sup>。しかし、我々は装置製作に対するノウハウを持たなかったために、初めての装置にはいくつか装置上の問題を残していた。これらの問題は、試料管および試料管を装置本体に取り付ける部分の真空状態維持の不安定さ、また、装置内の圧力を測定する圧力計が、差圧測定型のものを用いたため外気圧の変化に影響され、その補正に手間がかかるというものであった。今回は、測定精度をあげるため、これ

らの箇所に改良した部品を用いて新しく製作し直した。この装置の性能試験を行うために、細孔径の異なる5種の試料を用いて測定を行い、測定データの吟味、さらに解析方法などの吟味考察も行った。

#### 2 窒素ガス吸着量測定

##### 2.1 装置の製作

製作した装置の概略図とその写真を図1と図2に示す。装置の減圧到達圧力値は、液体窒素トラップとロータリー真空ポンプ (ULVAC 社, GLD-136C) を併用することによって、ガイスラー管が光らなくなる真空度 ( $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$  hPa 程度) 以下であることを確認した。

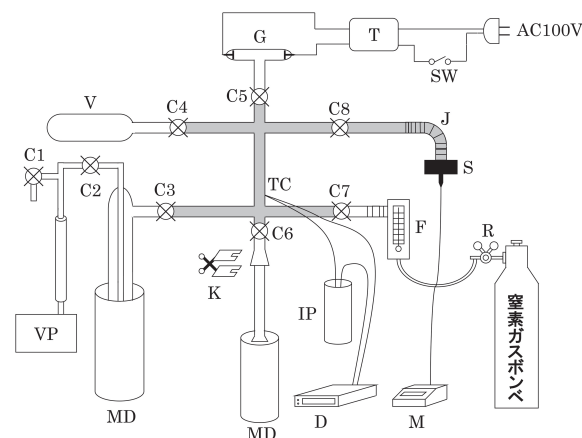


図1 製作した窒素ガス吸着量測定装置の概略図

VP, 真空ポンプ; C1~C8, ガラス製真空コック;  
V, 補助用窒素ガス溜; MD, メタルデュワー (液体窒素用);  
K, 試料管固定用クリップ; TC, クロメル P/コンスタンタン熱電対;  
G, ガイスラー管; T, 昇圧トランス;  
SW, ガイスラー管用電源スイッチ; IP, 氷点 (温度基準用);  
D, デジタルマルチメーター (温度測定用); F, 窒素ガス流量計;  
M, 圧力計本体; S, 圧力ゲージヘッド;  
J, ステンレス製フレキシブルホース; R, ガス圧調整器

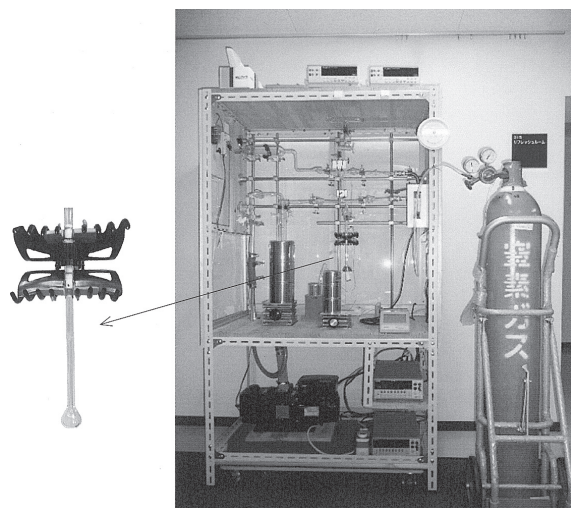


図2 窒素ガス吸着量測定装置の全体像と試料管の接続部

圧力計は、以前の装置<sup>9)</sup>で使用していた差圧測定型のものから絶対圧測定型の Vacuubrand 社製圧力計 (DVR5 ; 測定範囲は1100 hPa から0.1 hPa であり、真空に対するガス漏れは0.294 hPa/時間程度である) に変えて使用した。この圧力計は、圧力ゲージヘッドが本体と別になっており、ゲージヘッドと真空部との接続には、Swagelok 社製コネクターと一般に市販されているニップル・ソケットを一部加工して用いた。窒素ガスを圧力制御して装置に入れるために、図2の写真にみられるように、窒素ボンベ (福島酸素窒素ガス G3 : 純度99.99%以上) には一般に用いられている分析機器用圧力調整器 (ヤマト産業 WSR-1B)、そして装置入り口にガス流量計 (Kofloc 社 RK-1250) を用いた。窒素ボンベから流量計まではテフロンチューブで接続し、流量計からガラス管で作成した真空部までは Swagelok 社製のガラス-金属変換部品を用いた。試料管は以前に報告したもの<sup>9)</sup>と同様に、J. Young 社製の真空バルブ付 NMR 試料管 (VNMR/10) をガラス加工して用いた。試料管と本体の接続部からの真空漏れを防止するために、試料管上部のバルブに O-リングを2重に噛ませ、市販されている髪留めを図2の左の写真に示したように加工して、上下から挟み込んで真空漏れを防止するようにした。この結果、装置全体の真空状態は66時間のチェックで、用いた圧力計の持つ性能内で真空度を維持した。装置本体の温度は、クロメル P/コンスタンタン熱電対を用いて測定した。また、装置本体部のガラス管は全てパイレックスガラスを用いた。

## 2.2 試料

用いた試料は、Aldrich の Silica gel grade 12 (細孔径 2.2 nm)、富士シリシア化学の MB-3A (細孔径 2.5 nm)、MB-4B (細孔径 7 nm)、MB-200 (細孔径 20 nm)、そして Merck の Kieselgel 40 (細孔径 4 nm) の5種類である。各メーカーで公称している試料の細孔径等の資料を表1に示した。

表1 各試料についてメーカーが公表しているデータ

試料	細孔径 (nm)	粒サイズ (mesh)	比表面積 ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
Silica gel grade 12 (Aldrich)	2.2	28-200	800
MB-3A (富士シリシア化学)	2.5	30-200	
Kieselgel 40 (Merck)	4	70-230	
MB-4B (富士シリシア化学)	7	30-200	
MB-200 (富士シリシア化学)	20	30-200	

各試料は、前処理として約100℃の乾燥機で数時間乾燥した後、400 mgから500 mgの試料を試料管に入れ、測定装置に接続して円筒状マントルヒーターを用い、110℃から減圧にして徐々に温度を上げ、ガイスラ管が光らなくなるまで減圧加熱を行った。130℃くらいまで温度をあげると光らなくなった。これを装置本体から取り外し (試料管を試料管本体からはずす時は試料管の真空バルブによって空気と遮断する)、試料管ごと秤量した (試料管本体は前もって秤量しておく)。次に、この試料管を再び装置本体に接続し、試料管底部付近のふくらみ部分の上部に銅製のジャケットをつけ、常にこのジャケット部が液体窒素に触れているように液体窒素を満たして測定を行った。

## 2.3 測定方法

ポーラスシリカのような多孔体の表面積や細孔径分布に関する情報は、測定したガス吸着量から半経験的理論計算<sup>10-13)</sup>によって求めることができる。ガス吸着量の測定には重量法と容量法があり、容量法には定容法と定圧法の二つがあるが、今回製作した装置は定容法に基づく装置である。定容法は、一定容積の基準容器 (図1の灰色に塗りつぶした部分) 内に吸着ガスを溜めた後、試料部へつながるコックを開放し、基準容器部と試料部 (試料管とその上のコックまで) を合わせた容積における開放前後の圧力差から吸着量を求めるものである。

測定圧力値は、圧力計の示す値が変化しなくなったところ（毎回、コックの開放後、ほぼ十数分でこの状態に達した）を吸着平衡として、この値を読み取った。ここで、試料管の試料部分は液体窒素に浸かっているため、試料管の試料部分から基準容器の前のコック（ほぼ室温）にかけて温度勾配が生じている。この温度勾配によって、試料容器内の気体には密度の分布が存在することになる。吸着に関する教科書<sup>14-17)</sup>にはこの密度の分布を考慮するために、温度勾配のある部分を見かけ上大きな容積の容器と考えて計算に加味する方法が述べられている。しかし、我々はこの補正量を実験的に求めることにし、空の試料管を用いて窒素ガス吸着量測定操作を行うことによって校正データを得た。脱着過程については吸着操作の逆の手順で測定を行い、吸着過程の補正と同じように校正用吸着等温データを用い補正した。MB-4BとSilica gel grade 12を用いた予備実験（3回の測定）の結果では、吸着等温線は吸着量（多孔質シリカゲル1gあたりの値）10 ml g<sup>-1</sup>程度以下の誤差内で一致した。

吸着・脱着過程の測定の際、Silica gel grade 12を除く4つの試料は、脱着等温線が吸着等温線に戻らなかったため確認のためMB-3AとMB-4B、それにMB-200を用いて、1回目の吸着・脱着測定（サイクル1）に続けて2回目の吸着・脱着過程の測定（サイクル2）を行った。

### 3 測定結果および解析

#### 3.1 吸着等温線

それぞれの試料について得られた窒素ガス吸着等温線を図3に示す。実験によって得られた窒素ガスの吸着・脱着量は、ポーラスシリカ1gあたりの値として、標準温度圧力（STP：0℃ = 273.15 K, 1 atm = 1013 hPa）での量（ml単位）に換算し、図3の各図に示すように相対圧（ $P/P_0$ ）に対してプロットした。ここで、変数 $P$ は吸着平衡時の測定圧力、 $P_0$ は測定時の液体窒素の沸点における飽和蒸気圧である。この飽和蒸気圧の値には、吸着過程の毛管凝縮過程が終わった高圧部において、吸着等温線が一定圧の立ち上がりをするときの吸着平衡圧値を用いた。

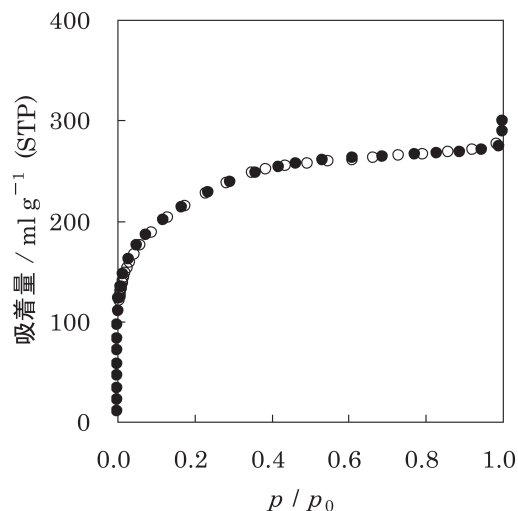


図3-1 Silica gel grade 12の吸着等温線  
●, 吸着過程; ○, 脱着過程

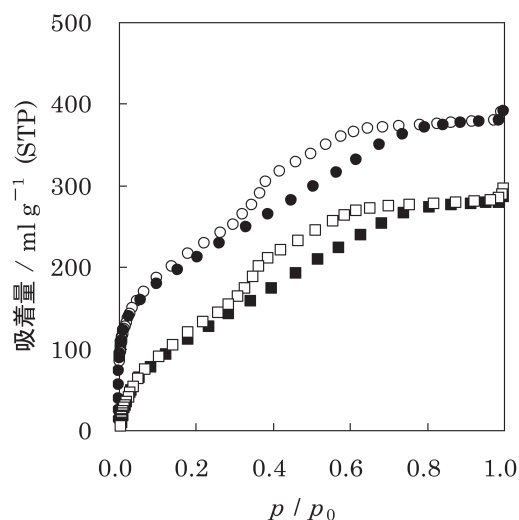


図3-2 MB-3Aの吸着等温線  
サイクル1: ●, 吸着過程; ○, 脱着過程  
サイクル2: ■, 吸着過程; □, 脱着過程

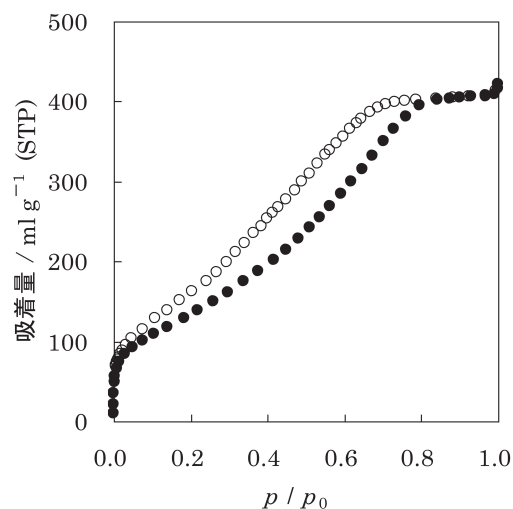


図3-3 Kieselgel 40の吸着等温線  
●, 吸着過程; ○, 脱着過程

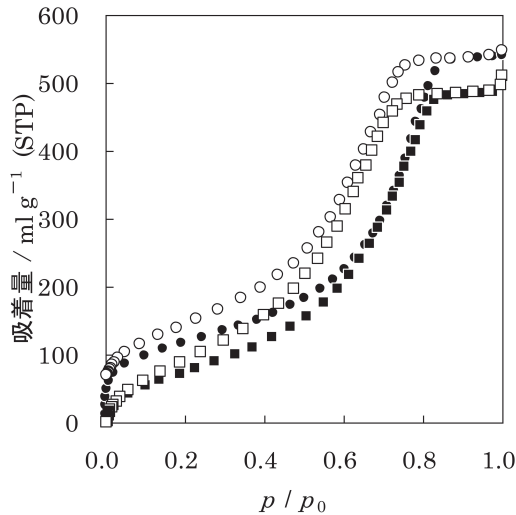


図3-4 MB-4Bの吸着等温線

サイクル1：●，吸着過程；○，脱着過程  
 サイクル2：■，吸着過程；□，脱着過程

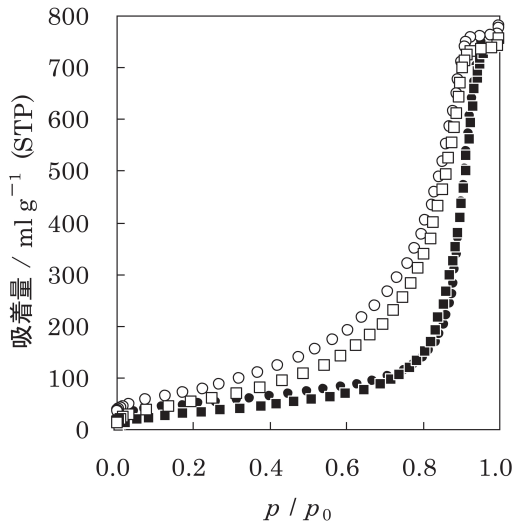


図3-5 MB-200の吸着等温線

サイクル1：●，吸着過程；○，脱着過程  
 サイクル2：■，吸着過程；□，脱着過程

Silica gel grade 12には、吸着等温線の吸着過程と脱着過程のヒステリシスがみられず、メソ孔特有の毛管凝縮の過程も吸着等温線(図3-1)にみられなかったが、これ以外の試料では毛管凝縮の過程と吸着・脱着過程のヒステリシスがみられた。さらに、相対圧の低い領域において、吸着過程と脱着過程の吸着等温線は重ならなかった。

Silica gel grade 12にみられた吸着等温線の型は、マイクロ孔を有する多孔体に良くみられるもので、メソ孔を有していないことを表している。

Silica gel grade 12およびKieselgel 40以外の試料について、1回目の測定後に続けて行った2回目の測定

結果は、図3-2、図3-4、そして図3-5に示すように、窒素ガスの全吸着量が1回目(サイクル1)に比べて減った。また、2回目(サイクル2)の吸着過程の毛管凝縮過程の領域が少し低圧側にシフトしたが、サイクル2の脱着過程における毛管凝縮過程領域の相対圧はサイクル1と誤差の範囲内で一致した。

### 3.2 比表面積

吸着等温線の解析から比表面積(単位質量あたりの表面積)を求める方法には代表的なものとしてBrunauer-Emmett-Tellerの方法(BET法)<sup>10)</sup>がある。BET法は、Langmuirの単分子層吸着理論<sup>11)</sup>を多分子層吸着に拡張したものであり、吸着分子を球形とみなすことや吸着分子同士の相互作用を無視している点などいくつかの批判はあるが、現在、最も一般的に用いられている方法である。我々は今回、BET法に基づき以下の基本式を用いて比表面積を求めた。

$$\frac{p}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} x \quad (1)$$

ここで、 $x$ は相対圧( $p/p_0$ )、 $v$ は全吸着量、 $v_m$ は単分子層形成に必要な吸着量、 $C$ は式1の導出過程で導かれる定数で、吸着分子の吸着剤への吸着熱を反映し吸着剤表面と吸着分子との相互作用の大きさを示す。比表面積は、式1の左辺の $p/\{v(1-x)\}$ を相対圧 $x$ に対しプロット(BETプロット)したときの傾きと切片の値から $v_m$ を求め、 $v_m$ を物質質量に換算して窒素分子の占有断面積を乗ずることで求めることができる。この占有断面積は、77.3 Kでの窒素(液体)の密度を用いて導出するが、吸着剤表面の材質の違いによって $0.15 \text{ nm}^2$ から $0.17 \text{ nm}^2$ の値が報告<sup>18)</sup>されている。ここでは標準的に用いられている値( $0.162 \text{ nm}^2$ )を用いた。得られた比表面積と定数 $C$ の値を表2に示した。

### 3.3 細孔径分布

Barrett-Joyner-Halendaの方法(BJH法)<sup>12)</sup>による窒素ガス吸着量の解析からメソ孔の細孔径分布を求める際には、ある相対圧における全吸着量を多分子層吸着量と毛管凝縮量の和として考える。ある相対圧で毛管凝縮が起こる細孔径 $r_k$ はKelvinの毛管凝縮式で与えられるが、メソ孔で毛管凝縮が起こりうる相対圧ではすでに細孔表面を多分子層吸着層が覆っており、 $r_k$ は細孔半径から多分子層吸着の厚みを差し引いたものと考えられ、Kelvin式は式2のように表される。



$$r_k = r_p - t = -\frac{2\gamma V_m \cos \theta}{RT \ln x} \quad (2)$$

ここで、 $r_p$  は細孔半径、 $t$  は多分子層吸着の厚み、 $r$  は液体の表面張力 (77.3 Kにおいて9.047 dyne  $\text{cm}^{-1} = 9.047 \times 10^{-3} \text{N m}^{-1}$ )、 $V_m$  は液体分子のモル容積 (77 Kにおいて $34.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 3.465 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )、 $\theta$  は液体の細孔表面への接触角 (液体窒素の場合は0とおける) である。また  $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )、そして  $T$  は実験を行っている系の温度 (ここでは77.3 K) である。以上の数値を用いると、式2は

$$r_k = r_p - t = -\frac{0.9755}{\ln x} \quad (\text{nm}) \quad (3)$$

となり、多分子層吸着の厚み  $t$  は、Harkins-Jura 型の式<sup>13)</sup>を用いると

$$t = \sqrt{\frac{0.1399}{0.034 - \log x}} \quad (\text{nm}) \quad (4)$$

で与えられる。また、 $r_k$  と  $r_p$  も相対圧 ( $x$ ) に依存する値である。各数値データは化学便覧 (丸善)<sup>19)</sup>から引用した。

BJH 法による実際の計算では、相対圧  $i$  の状態から相対圧  $j$  の状態 (実際は  $j = i + 1$  とする) に変化させたときの吸着量 (脱着量) の差  $\Delta v_{ij}$  を求めることになり、以下の式を用いて出発点を  $i = 1$  として逐次計算を行う。

$$\Delta v_{ij} = \frac{(\bar{r}_{kij} + \Delta t_{ij})^2}{r_{ij}^2} V_{ij} + B \sum_{r=r_j}^{r_{\max}} S(r) \quad (5)$$

ここで、 $\bar{r}_{kij}$  は相対圧  $x_i$  での Kelvin 半径と相対圧  $x_j$  での Kelvin 半径の平均値、 $\bar{r}_{ij}$  は細孔半径 ( $r_k + t$ ) の  $r_i$  と  $r_j$  との平均値、 $V_{ij}$  は細孔を円筒形と仮定したときの細孔半径  $r_i$  から  $r_j$  の範囲の細孔容積、そして  $S(r_i)$  は細孔半径  $r_i$  の比表面積である。実際の計算では BET 解析から得られる比表面積の値に近くなるように  $B$  を決めて逐次計算するが、今回は各試料共に  $B$  の値が 0.90 のとき BET 解析から得られる比表面積に近かったのでこの値を用いた。また  $\Delta t_{ij}$  は多分子層  $i$  と  $j$  の厚みの差で、式4を用いて計算した。各試料に対するこの計算結果 (細孔直径分布) を図4にまとめて示した。

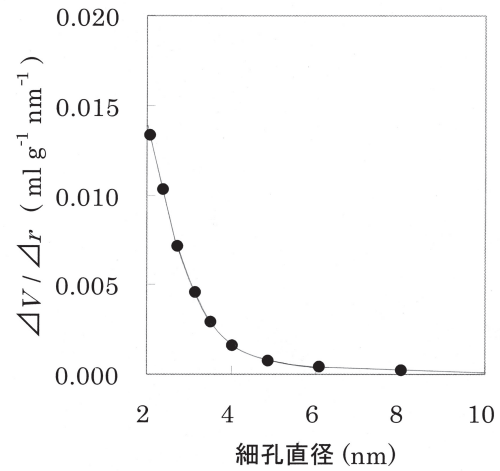


図4-1 Silica gel grade 12の吸着過程から求めた細孔直径分布 (脱着過程も同じ)

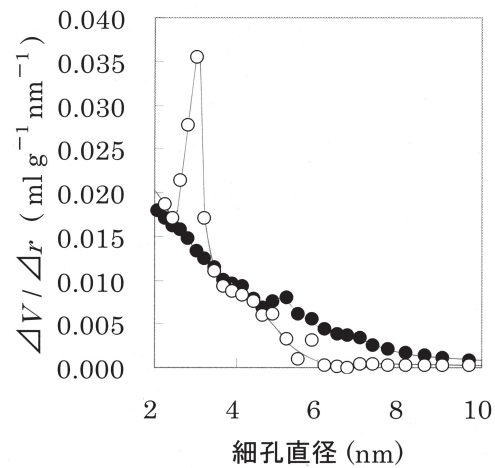


図4-2-1 MB-3Aの吸着・脱着 (サイクル1) 過程から求めた細孔直径分布  
●, 吸着過程; ○, 脱着過程

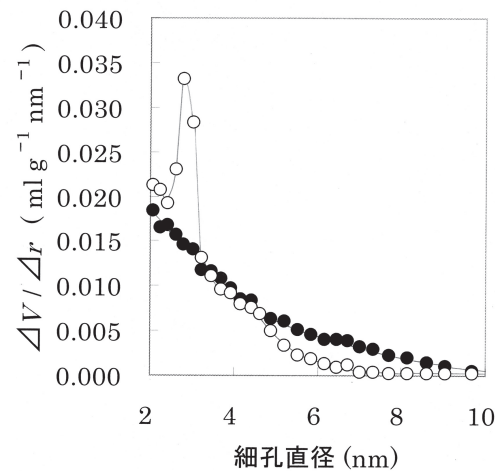


図4-2-2 MB-3Aの吸着・脱着 (サイクル2) 過程から求めた細孔直径分布  
●, 吸着過程; ○, 脱着過程

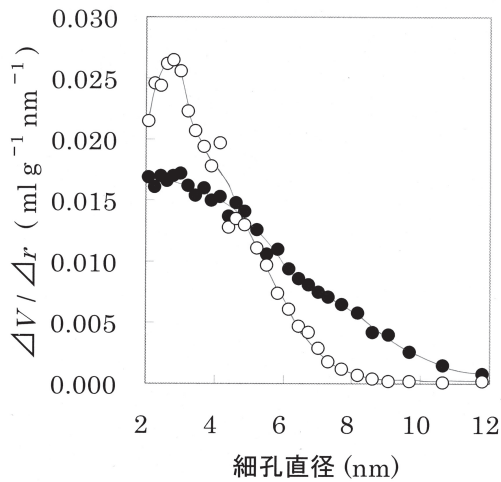


図 4-3 Kieselgel 40の吸着・脱着過程から求めた細孔径分布

●, 吸着過程; ○, 脱着過程

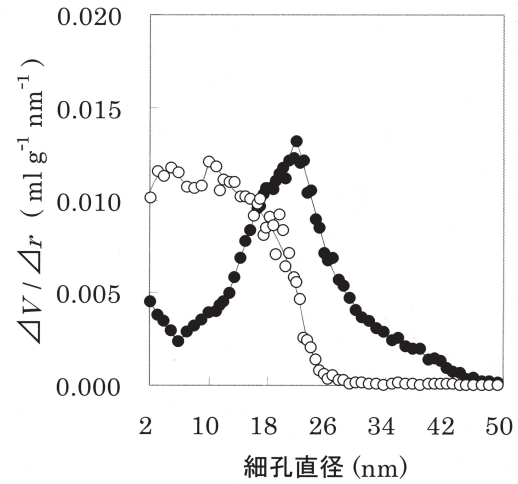


図 4-5-1 MB-200の吸着・脱着 (サイクル1) 過程から求めた細孔径分布

●, 吸着過程; ○, 脱着過程

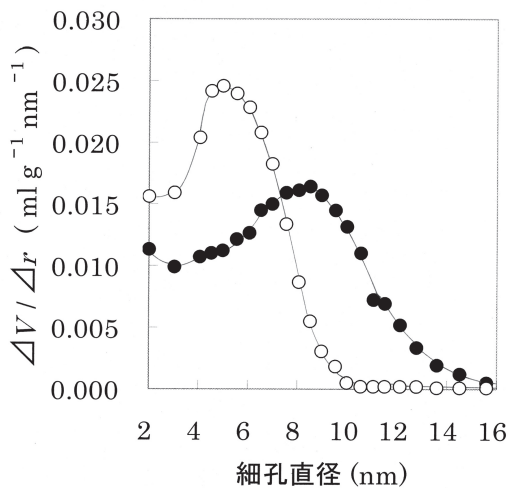


図 4-4-1 MB-4Bの吸着・脱着 (サイクル1) 過程から求めた細孔径分布

●, 吸着過程; ○, 脱着過程

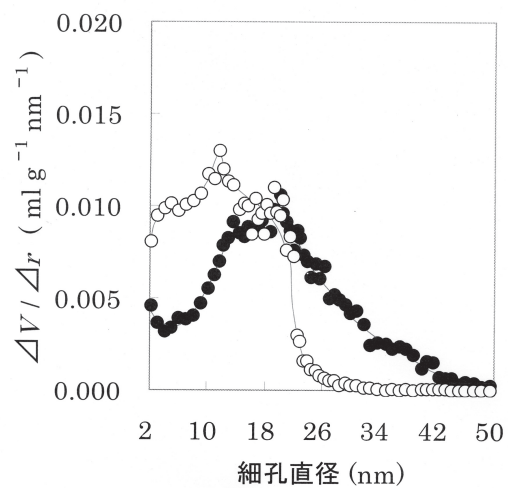


図 4-5-2 MB-200の吸着・脱着 (サイクル2) 過程から求めた細孔径分布

●, 吸着過程; ○, 脱着過程

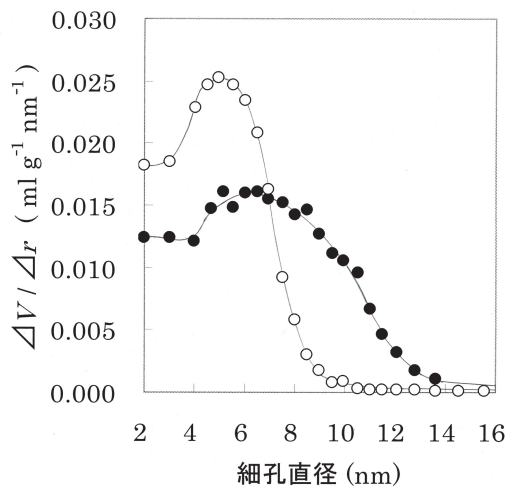


図 4-4-2 MB-4Bの吸着・脱着 (サイクル2) 過程から求めた細孔径分布

●, 吸着過程; ○, 脱着過程

Silica gel grade 12 (図4-1) とMB-3A (サイクル1) (図4-2-1) そしてKieselgel 40 (図4-3) の三つの試料は、吸着等温線の吸着過程のデータから求めた細孔径分布に、明確な分布を示さなかった。しかし、この三つの試料の内Silica gel grade 12を除く二つの試料では脱着過程のデータから求めた分布に最大分布がみられた。

Silica gel grade 12の試料では、吸着過程および脱着過程の吸着等温線にメソ孔特有の毛管凝縮過程が見られなかったことから、メソ孔領域の細孔はほとんど存在しないと考えられる。

MB-3A (サイクル1) の脱着過程でみられた最大分布領域は、2.8~3.1 nmの範囲であった。サイクル1とサイクル2 (図4-2-2) の結果に吸着過程と脱着過程共に大きな違いはみられなかった。

Kieselgel 40の脱着過程 (図4-3) においてみられた最大分布領域は2.4~3.1 nmの範囲であった。しかし、この値はメーカー公称値 (4 nm) の60~80%の小さな値を得た。

MB-4B (サイクル1) (図4-4-1) は、吸着過程から得られた細孔直径分布で8.0~8.7 nmに最大分布がみられ、脱着過程では4.5~5.5 nmの範囲に吸着過程よりも小さな細孔直径分布がみられた。サイクル1とサイクル2の比較では、脱着過程の細孔直径分布曲線がほぼ一致したが、吸着過程ではサイクル2 (図4-4-2) の最大分布領域がサイクル1のものに比べると、小さな細孔直径側に2 nm程シフトし、5.0~7.0 nmに最大分布領域を示した。

MB-200 (サイクル1) (図4-5-1) の吸着過程

から得た細孔直径分布は21~23 nmに最大分布がみられたが、脱着過程では14 nm以下の直径領域に幅の広い分布を示し、明確な最大分布の領域は決定できなかった。サイクル2の脱着過程では18 nm以下に細孔が多く分布しているようにみえる。また、10~14 nmに最大分布があるようにもみえる。サイクル1とサイクル2の吸着過程から得た分布を比較すると、MB-4Bと同様にサイクル2の最大分布領域が2 nm程小さな細孔直径側にシフトしている。脱着過程から得られた細孔直径分布の比較では、どちらも明確に最大分布領域を決めることができないが、分布曲線の線形が似ている。これらの結果を比表面積などと共に表2にまとめた。

表2 本研究において得られた細孔情報

試料	細孔直径の最大分布領域 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	細孔容積 (ml g <sup>-1</sup> )	定数 C
Silica gel grade 12 (Aldrich)	不明瞭	801±50	0.42	~60
MB-3A (富士シリシア化学)	サイクル1 : 4.9-5.3? (吸着), 2.8-3.1 (脱着)	737±7	0.589	~118
	サイクル2 : 不明瞭 (吸着), 2.8-3.0 (脱着)		0.439	
Kieselgel 40 (Merck)	不明瞭 (吸着), 2.4-3.1 (脱着)	515±11	0.633	~50
MB-4B (富士シリシア化学)	サイクル1 : 8.0-8.7 (吸着), 4.5-5.5 (脱着)	439±22	0.837	~110
	サイクル2 : 6.0-6.8 (吸着), 4.5-5.5 (脱着)		0.754	
MB-200 (富士シリシア化学)	サイクル1 : 21.1-23.0 (吸着), 不明瞭 (脱着)	173±2	1.176	~176
	サイクル2 : 18.5-20.5 (吸着), 不明瞭 (脱着)		1.137	

Silica gel grade 12については、メーカーが比表面積の公称値を出しており、我々の得た値はこれと一致した。Silica gel grade 12を除く試料の比表面積は、細孔直径とは負の相関が、細孔容積とは正の相関がみられた。

Silica gel grade 12は毛管凝縮過程がみられなかったことから、メソ孔を有していないという結果を得たが、MB-3AとKieselgel 40については吸着課程に毛管凝縮による等温線の立ち上がりが明確に観測されなかったため、BJHの理論から最大分布を求めることができなかった。そこでここでは毛管凝縮過程が観測された脱着課程の解析からのみ細孔径を見積もった。

MB-3A、MB-4BおよびMB-200試料のサイクル2について求めた細孔直径分布については、MB-3Aを除き、吸着過程から得た分布の最大分領域が小さな細孔直径側にシフトしたことを述べたが、どちらも2 nm程度であり、試料の細孔直径分布に依存していなかった。これは、サイクル1の脱着過程で相対圧がほぼ0 (製作した装置に用いた圧力計の読み) の領域

においても吸着量が0にならなかったことから推測すると、サイクル2の吸着過程においては、すでにくらかの窒素分子が表面に吸着していたことを意味する。窒素単分子層吸着の厚みを0.354 nmとすると、細孔直径の最大分布領域の差2 nmは、2層から3層程度の値と見積もることができる。また、脱着過程において、サイクル1とサイクル2の細孔直径分布曲線がほぼ一致するのは、脱着過程が全ての細孔を窒素分子で満たした後の測定なので、サイクル2の脱着過程とサイクル1の脱着過程とはほぼ同じ条件下の測定と考えられ、サイクル1の測定で最低減圧にしても脱着しなかった窒素分子の影響をあまり受けなかったためと考えられる。

#### 4 考察

Silica gel grade 12を除く試料の相対圧の小さな領域の測定において、脱着過程の等温線を吸着過程の等温線に一致させるまで窒素ガスを試料から取り除くこ

とはできなかった。この理由を明らかにするために、行った実験の結果（サイクル1とサイクル2の実験）は、サイクル1の脱着過程の脱着最低圧力になっても2層ないし3層の窒素分子層がポーラスシリカ表面に残存していることを意味した。このことをBET表面積の比較から検討したが、BET理論の適用の問題（吸着剤表面への1層目の吸着と2層目以降の窒素分子の吸着を明確に区別できない）から結論を出すことができなかった。

前の3.1で述べたように、脱着過程では相対圧の非常に低い領域（この装置の圧力計の精度の最小測定範囲以下）で2～3層の吸着層を有していると考えられることから、相対圧0において吸着量がゼロになることを前提としている細孔径分布解析理論の適用が（特に吸着安定性を反映する定数Cが大きい場合には）難しいといえる。また、一般にメゾ孔を有する多孔体は、その細孔構造が網目状になっており、脱着過程では、分子が脱着する圧力は細孔の開口部の径に依存するという考え方もあり、網目構造内部の細孔径の情報が分布曲線に反映されないという報告もある<sup>20)</sup>。よって、我々は細孔径分布解析をする際には、吸着過程の吸着等温線から得られる細孔径分布情報が、より正確な情報を示していると考えられる。

一方では、吸着等温線の吸着過程と脱着過程のヒステリシスの形は細孔の形状を反映しているという解説書<sup>21)</sup>や研究報告<sup>22, 23)</sup>がある。これは図5に示すような関係であり、

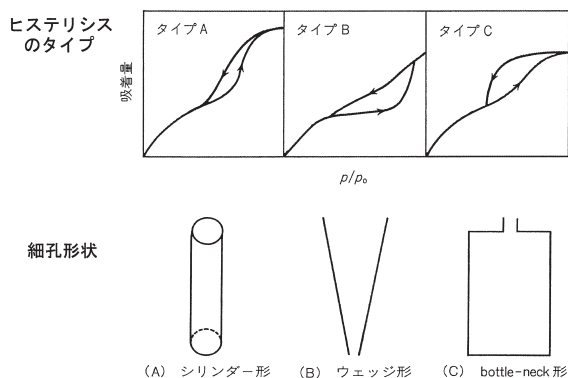


図5 吸着等温線のヒステリシスのタイプと関係づけられる細孔の形状

吸着等温線のヒステリシス情報も、細孔の形状に関する情報を得るデータでもある。したがって窒素ガスの吸着・脱着過程両方の測定データも重要なものであることは言うまでもない。

以上のように考えると、図3に示した吸着等温線の吸着・脱着過程でみられたヒステリシスは、Silica gel

grade 12を除くと、図5のタイプCの形に類似し、bottle-neck形の細孔が比較的多く存在していることを表している。また、図3に示すSilica gel grade 12以外の試料についての脱着過程の吸着等温線に注目すれば、毛管凝縮領域の脱着が終了するところの線形が、図5に示すヒステリシスのタイプAやタイプBにも類似している。これはシリンダー形やウェッジ形の細孔が存在していることを示しているため、実際にはこれらの形状の細孔の混在したものと考えられる。一方、Silica gel grade 12はヒステリシスがみられなかったことから、細孔の形状に関する情報は得られなかった。

## 5 まとめ

今回製作した装置を用いて行った測定実験では、10 ml g<sup>-1</sup>程度以下の誤差内で再現性のある吸着等温線を得ることができたので、十分に我々の望む細孔情報を得ることのできる装置であるといえる。メゾポーラスシリカに関する限り、細孔の開口形状（bottle-neck形やウェッジ形など）が吸着過程よりも脱着過程に大きく寄与していることを、我々の実験結果は強く支持しているため、窒素ガス吸着量測定からメゾポーラスシリカの細孔径分布情報を得るためには、吸着等温線の吸着過程の解析が望ましいと結論できる。

また、我々は束縛状態にある分子性物質の融解や固相-固相転移と分子運動との関係に興味を持ち研究を進めているわけであるが、本研究の実験・考察から、BETプロットより求まる定数Cは、細孔内で運動する分子に対して、空間的な束縛以外の要因パラメータとして利用できるものと考えられる。

## 謝辞

本研究に用いた試料（MB-3AおよびMB-4B）と、これらに関する情報を提供していただいた富士シリシア化学の堀之内裕三氏に感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) G.K.Rennie and J.Clifford, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **73**, 680 (1977)
- 2) C.L.Jackson and G.B.Mckenna, *Chem. Mater*, **8**, 2128 (1996)
- 3) C.Faivre, D.Bellet and G.Dolino, *Eur. Phys. J.*, **B7**, 19 (1999)
- 4) A.Watanabe, T.Iiyama and K.Kaneko, *Chem. Phys. Letters*, **305**, 71 (1999)



- 5) F.Stallmach, J.Kaerger, C.Krause, M.Jeschke and U.Oberhagemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9237 (2000)
- 6) D.W.Aksnes and L.Kimtys, *Appl. Magn. Reson.*, **23**, 51 (2002)
- 7) J.Dre, B.Webber, J.Strange, H.Farman, M.Des-camps and L.Carpentier, *Physica A*, **333**, 10 (2004)
- 8) B.I.Gizatullin and G.G.Pimenov, *Colloid J.*, **71**, 308 (2009)
- 9) 高橋, 高橋, 長谷部, *福島大学理科報告*, **67**, 13 (2003)
- 10) S.Brunauer, P.H.Emmett and E.Teller, *J. Am. Chem.Soc.*, **60**, 309 (1938)
- 11) L.Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918)
- 12) E.P.Barrett, L.G.Joyner and P.P.Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951)
- 13) W.D.Harkins and G.Jura, *J. Chem. Phys.*, **11**, 431 (1943)
- 14) D.M.Young and A.D.Crowell, *PHYSICAL ADSORPTION OF GASES*, BUTTER WORTHS (1962)
- 15) 慶伊富長, *吸着*, 共立全書 (1967)
- 16) 触媒学会編, *触媒工学講座4 触媒基礎測定法*, 地人書館 (1967)
- 17) F.Rouquerol, J.Rouquerol and K.Sing, *ADSORPTION BY POWDERS & POROUS SOLIDS*, Academic Press (1999)
- 18) A.L.McClellan and H.F.Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577 (1967)
- 19) 日本化学会編, *改定5版 化学便覧 基礎編*, 丸善書店 (2004)
- 20) 盛岡良雄, *表面*, **28**, 8, 598 (1990)
- 21) 近藤, 石川, 安部, *吸着の科学 第2版*, 丸善 (2001)
- 22) J.W.McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 699 (1935)
- 23) K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquerol and T.Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985)

