



ORIST

ガス／蒸気吸着測定のための試料前処理

キーワード：吸着、前処理、吸着等温線

はじめに

物体の界面において、ある物質の濃度が周囲よりも上昇あるいは低下する現象を吸着と言います。この吸着現象は、ガス分離や環境浄化などに利用されており、固体試料の吸着特性評価は工業プロセスや材料開発において重要です。弊所の保有する高精度ガス／蒸気吸着測定装置は、固体試料のガス／蒸気吸着量を測定することで細孔特性などを評価できます。ただし、精密な物性評価のためには、適切な条件で固体試料を前処理する必要があります。本稿では、前処理条件が及ぼす窒素および水蒸気吸着測定結果への影響について、三つの材料を用いて具体的に報告します。

固体試料表面での吸着現象

気体分子などの吸着する物質を吸着質、吸着される物質を吸着剤と言います。吸着現象は、吸着質と吸着剤の間に作用する London 分散力(弱い分子間力)や静電引力などに起因しており、その大きさは両者の組み合わせにより決定されます。この吸着相互作用は、ガス／蒸気吸着測定から得られる吸着等温線に反映されるため、吸着等温線の比較や解析から測定試料の物性評価を行えます。

ただし、正確な測定を行うためには、測定前に試料表面をできるだけ露出させなければなりません。図1に前処理および測定過程における試料表面の概念図を示します。未処理の試料表面には大気中の水分子などが吸着していますが、このまま測定を行いますと、とくに低相対圧領域の測定データが不正確になります。また、測定前に試料を秤量する場合、試料とともに水などの吸着分子の重量も測定することになり、最終的な単位重量当たりの吸着量が過小評価されてしまいます。そのため、適切な前

処理により試料表面を露出させ、低相対圧領域から高相対圧領域にかけて、吸着量を正確に測定することが望まれます(図1)。

試料前処理について

弊所では試料表面を露出させるため、標準的な前処理として、真空加熱を行い、試料中の吸着分子をできるだけ除去しています。この時、前処理条件が過度に厳しくなり、細孔構造変化や相転移あるいは熱分解などが生じないように注意する必要があります。そのため、試料の物性および特性を事前に把握しておくことが重要になります。以下、異なる条件で前処理を行った各種試料の窒素および水蒸気吸着測定結果を示し、前処理条件が及ぼす測定結果への影響を検討します。

酸化チタンの前処理・窒素吸着測定

異なる温度で5時間真空排気を行った酸化チタンの窒素吸着等温線を図2に示します。前処理温度は吸着等温線に影響を及ぼし、150℃の前処理により窒素吸着量が最大となりました。一方、50℃の前処理では、吸着分子の脱離が不十分であり、窒素吸着量が過小評価されました。450℃の前処理では、より多くの吸着分子が測定前に脱離したと考えられますが、窒素吸着量は最小値を示しました。ここで、450℃での前処理により酸化チタンは白色から薄い灰白色に変色しており、真空加熱により酸化チタンが部分的に還元されたことが示唆されます。また、前処理中の表面水酸基の減少や粒子形態の変化も懸念されます。正確な測定を行うためには、このような物理的・化学的特性変化を生じない条件下での試料前処理が求められます。

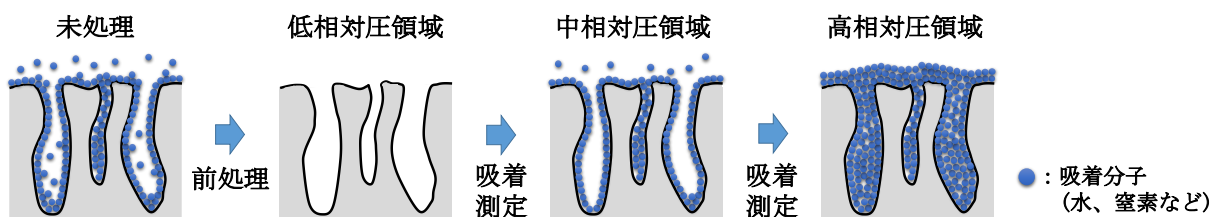


図1 前処理および測定過程における試料表面の概念図

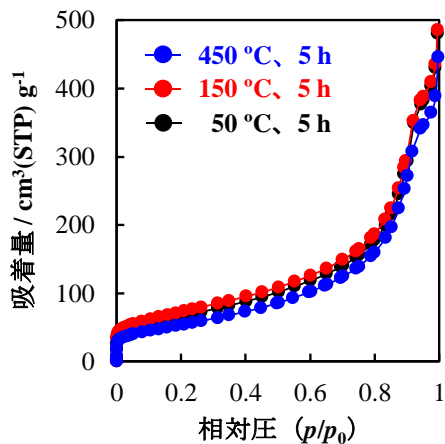


図2 前処理（温度）条件の異なる酸化チタンの窒素吸着等温線

HY 型ゼオライトの前処理・窒素吸着測定

異なる温度および真空ポンプにより HY 型ゼオライトを 8 時間前処理した後、窒素吸着等温線を得ました。図 3 に示す窒素吸着等温線では、相対圧 0 付近に立ち上がりが見られるため、マイクロ孔の存在が示唆されました。マイクロ孔とは、細孔径が 2 nm 以下の微小な細孔であり、その細孔壁は近接しています。そのため、London 分散力などの重ね合わせにより、吸着質と細孔壁面との吸着相互作用が大きくなり、吸着質は細孔に強く吸着されます。ここでは、SiO₂/Al₂O₃ 比 が小さく、親水性の高い HY 型ゼオライトを用いているため、比較的多くの吸着水がマイクロ孔内に存在します。また、本試料の前処理温度を 200 °C から 400 °C に昇温すると、窒素吸着量が増加しました（図 3）。この結果から、200 °C の前処理温度では吸着水の脱離が不十分であることが推察されました。次に、真空雰囲気の影響を検討するため、前処理時に用いる真空ポンプを、

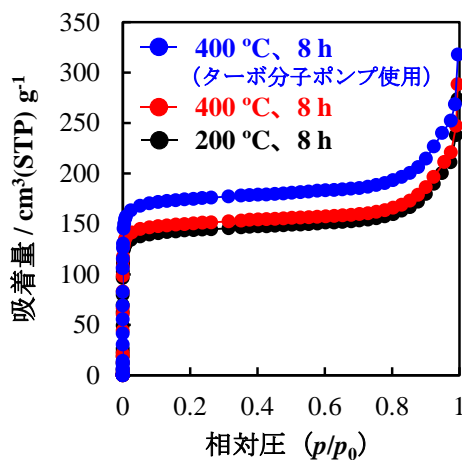
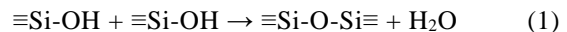


図3 前処理（温度、真空）条件の異なる HY 型ゼオライトの窒素吸着等温線

油回転真空ポンプからより強力なターボ分子ポンプに変更しました。その結果、窒素吸着量がさらに増加しました。したがって、ゼオライトのようなマイクロポーラス材料の前処理には、より強力な真空排気が有効であることが確認できました。

シリカゲルの前処理・水蒸気吸脱着測定

前処理温度が及ぼす水蒸気吸脱着測定への影響を確認するため、150 °C および 450 °C で真空加熱を行った後、25 °C においてシリカゲルの水蒸気吸脱着測定を行いました（図 4）。図 4 から、両者の吸着等温線の形状は異なっており、450 °C という高温条件により吸着特性が変化したことが分かります。一方、脱着等温線は比較的類似しており、相対圧 0.25 における吸脱着等温線の開閉に違いが見られました。水蒸気吸着特性は、試料表面の化学的特性にも依存します。そのため、上記差異の一因として、シリカゲルのシラノール基 ($\equiv\text{Si-OH}$) が加熱により脱水縮合したことが考えられます〔式 (1)〕。



このように試料表面の官能基の縮合や脱離などは測定結果に影響するため注意が必要です。

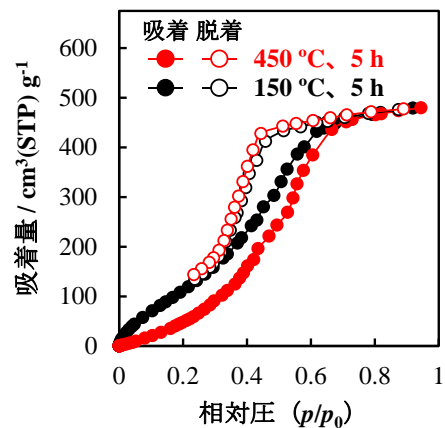


図4 前処理（温度）条件の異なるシリカゲルの水蒸気吸脱着等温線

最後に

本稿で紹介したゼオライトなどのマイクロポーラス材料は、特に吸着相互作用が強いため、前処理条件に係る慎重な検討が必要です。また、窒素と試料表面の間に働く四重極子相互作用を無視できない場合もあり、測定目的によっては吸着質を再検討します。そのほか、熱分解や相転移などが懸念される試料では、熱重量分析による熱挙動の確認も重要です。弊所では材料物性などを総合的に考慮した上で、前処理および測定条件を決定します。吸着測定に関するご相談をお待ちしております。

発行日 2020年2月13日

作成者 高分子機能材料研究部 生活環境材料研究室 永廣卓哉、道志智

Phone: 0725-51-2611 E-mail: ehirot@tri-osaka.jp