**４．多孔質材料の比表面積測定**

１．はじめに

　最近、セラミックス多孔体が重要な研究分野として注目を集めている。環境・エネルギー材料としてのセラミックスフィルタや燃料電池電極材とその用途が大きく広がっている。多孔体の物性で重要となるのが比表面積である。比表面積は、一般に単位重量・単位体積の固体中の表面積で表される。多孔体材料では連続した気孔にガスを通過させることで様々な機能を発現させるため、比表面積の大きい多孔体ほどその効率は高くなる。比表面積の測定方法としては、（１）固体の表面に大きさのわかった分子を吸着させ、その量から求める吸着法、（２）蒸気吸着層をもった固体をその吸着質の液体に浸した際の発熱量より求める浸漬熱法、および（３）粉体充てん層中の粒子間隙を通る流体の浸透性から求める透過法などがある。ここでは（１）の原理に基づいた液層吸着法による比表面積測定を行う。

２．解 説

　液相又は気相から固体への吸着量***v***は、吸着分子の濃度***c***又は圧力***p***によって変化する。通常は温度を一定にして、濃度または圧力と吸着量との関係、すなわち吸着等温線を測定し、この吸着等温線の形状（型）から吸着の状態が判別されることが多い。代表的な２つの吸着の型について以下に説明する。

２－１．単分子層吸着－ラングミュアー型

「吸着分子が固体表面の所定の席に分解や重合することなく吸着し、一つの席には一個の分子しか吸着できない。また、吸着分子のエネルギー状態は隣接吸着分子に影響されず一定である。」このような仮定によって導かれたのがラングミュアー（Langmuir）理論である。これを吸着現象から説明するならば、固体表面が吸着分子によって次第におおわれ単分子層が完成すると吸着は飽和し、それ以上の吸着は起きなくなることを意味する。この場合の吸着等温線は図のようなⅠ型となり、単分子層が完成したときの吸着量を***vm***、*b*を定数とすると、式（１）の関係が導かれる。

 （１）

そして以下の３つの方法により、単分子層が完成したときの吸着量を***vm*** を求めることができる。

（１）***c***/***v***を***c***に対してプロットすると直線関係が得られ、傾きと切片から***vm***が求まる。

（２）（１）式の両辺を***c***で除し、*1*/***v***を*1*/***c***でプロットしても***vm***が得られる。この場合は低濃度域のデータに重点が置かれることになる。

（３）簡易法であるが、図のように吸着が飽和した吸着量を***vm***としてグラフ上から求める。

ラングミュアー理論は理想的な吸着理論であり、実際にはより複雑な吸着を示すことが多い。

２－２.　多分子吸着－B.E.T.型

一般に気体の低温吸着では図のⅡ型の等温吸着線になることが多いが、これは吸着が単分子層の形成で飽和せず多分子層を形成するためである。ラングミュアーの単分子吸着の考え方を多分子層まで拡大したのがBrunauer、Emmett、TellerによるＢＥＴ理論である。第一層の吸着分子が第二層の吸着分子の席になり、第二層が第三層の席になると考えればよい。ＢＥＴ理論の場合、単分子層吸着量***vm***は図のように吸着等温線の平衡領域の開始点（B点）における吸着量を***vm***として求めるB点法を用いる。

固体の比表面積***S***は、式（２）より求められる。

 （２）

ここで******は吸着分子１個が粒子表面で占有する面積、***N***はアボガドロ数である。

３．実験方法

３－１．実験装置および器具

100ml三角フラスコ（7），100mlビーカー（7），

三角ロート（7），ロート台（4），25mlビュレット（1），

ビュレット台（1），100mlメスフラスコ（1），

約0.5N酢酸水溶液，滴定用0.1N NaOH，

指示薬（フェノールフタレイン），

ホールピペット 5, 10, 15, 20, 25, 50ml（各1），ピペッター（1）

３－２．比表面積測定法

この実験では、比表面積を測定するサンプルとして活性炭粉末を使用し、吸着分子には酢酸を用いる。***v***は粉体1gあたりの酢酸分子の吸着量（mol/g）、***c***は酢酸水溶液の平衡濃度（mol/l）である。

1. 酢酸水溶液を調製する．100mlメスフラスコと50mlホールピペットを用い、100ml三角フラスコに1/1（希釈なし）,1/2,1/4,1/8,1/16,1/32,1/64に各々希釈した酢酸水溶液を50mlずつ入れる。
2. それぞれに0.2～0.3gの試料（活性炭粉末）を正確に秤量して加え、時々軽く振とうしながら1.5～2時間放置し吸着を行う。
3. 約0.5Nの酢酸水溶液を5ml三角フラスコにとり、指示薬を2,3滴入れ、赤色になるまで0.1N NaOHを滴下、その量より正確な濃度を決める。
4. 吸着後、No. 2のろ紙とロートでろ過し、ろ液を100mlのビーカーでうける。ろ液を適当量（濃度に応じて5～45ml）ホールピペットで吸い、ろ過終了後すぐ洗浄し、伏せて乾燥させた100mlの三角フラスコにとり指示薬を滴下し、0.1N NaOHで中和滴定し平衡濃度をそれぞれ求める。

４．データの整理

　以下の様式で測定結果をまとめる。



吸着等温線（***v***～***c***）を描き、吸着の型式がラングミュアー型（Ⅰ型）であるか、ＢＥＴ型（Ⅱ型）であるかを判別する。いずれの型式の場合も、（***c /v***～***c***）プロット、（1***/v***～1/***c***）プロット、簡易法の３つの方法を用い、解説の項目を参照して活性炭と酢酸分子の系における吸着量***vm***を求め、式（２）より活性炭粉末の比表面積***S***（m2/g）を求める。

ちなみに酢酸分子の********値は50Å2＝50×10-20（m2）（酢酸分子断面積）、***N***＝6.02×1023を用いる。

５．参考文献

１）千原秀昭，「物理化学実験法」，東京化学同人．

２）慶伊富長，「吸着」，共立全書．

３）近藤連一，「多孔材料」，技報堂．