固体の小表面積の迅速測定法*

渡 辺 国 昭**・山 科 俊 郎**

(昭和45年7月28日受理)

New Method of Rapid Measurement of Very Small Surface Area of Solids

Kuniaki WATANABE and Toshiro YAMASHINA

(Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 12 jo, Nishi 8 chome, Sapporo)

(Received July 28, 1970)

The new device for rapid and precise measurement of small surface area ($10\sim 100\text{cm}^2$) of solids by using the xenon adsorption has been constructed. The apparatus includes a system capable of obtaining pressure 10^{-9} torr by a sputter ion pump and two pressure measuring portions being denominated as "adsorption cell" (250 cc) and "reference cell" (160 cc), respectively. After the sample being outgassed and cooled to the liquid nitrogen temperature, xenon gas is admitted into the adsorption cell from the reference cell in which xenon gas has been stored $2\sim 5\times 10^{-2}$ cc STP. The amount of adsorbed gas can be estimated from the change in pressure of each portion. Thus it usually takes only half an hour to obtain a BET plot with four or five points, and the reproducibility in the determination of the surface areas has been found to be better than 2%. The several examples show by the present method have been demonstrated on glass and quartz surfaces. These results a good agreement with those by other workers.

1. 緒 言

多くの分野において、固体の表面積を正確に決定する要求がしばしば生ずる。その際、一般的には固体表面に気体を吸着させ、その単分子膜容量を求める方法、たとえば、Brunauer, Emmett, Teller らの BET理論¹⁾にもとづく手段が広く利用されている。これは不活性気体の低温（たとえば液体窒素温度、 -195°C ）における吸着量を、吸着にともなう気体の圧力変化（容量法）、あるいは固体の重量変化（重量法）から求め、BETの式

$$\frac{P_e}{V_a(P_s - P_e)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P_e}{P_s} \quad \dots\dots(1)$$

より単分子膜容量を求めるものである。(1)式の V_m が単分子膜容量 (cc. STP) で、これは吸着媒を単分子層で覆うに要する吸着質の量である。なお、 V_a は平衡圧が P_e の時の平衡吸着量 (cc. STP)、 P_s はその温度における吸着質の飽和蒸気圧、 C は吸着熱と凝縮熱の差によって決まる定数である。(1)式から V_m を求めれば、表面積 S は、下の式より求められる。

$$S = \left(\frac{V_m}{V} \right) N \sigma \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 V は1モルの気体が標準状態 (STP) でしめる体積、 N はアボガドロ数、 σ は吸着気体の分子断面積である。

通常 10m^2 以上の固体表面積は、液体窒素温度での窒素の吸着により容易に求めることができる。しかし、容量法による小表面積測定では、吸着量を圧力変化から求めるので、飽和蒸気圧の大きい窒素 (-196°C で $P_s = 760$ Torr) は使用できない***。したがって、 $1\sim 100\text{cm}^2$ 程度の小表面積測定では、液体窒素温度で飽和蒸気圧のより小さいクリプトン^{2)~4)} キセノン^{5)~7)} ($P_{s, Kr} \approx 2$ Torr, $P_{s, Xe} \approx 2\times 10^{-3}$ Torr) などが用いられるが、その場合測定に通常とは異なった困難な問題が生ずるので、いろいろな工夫がなされている。しかし、従来の方法では

*** たとえば 20cm^2 の表面積を測定する場合、その単分子膜容量は約 4×10^{-4} cc. STP. であるから測定容器が 100cc ならば、約 3×10^{-3} Torr の圧力変化を測定しなくてはならない。また一般に BET式の適用範囲は、 $P_e/P_s = 0.05\sim 0.35$ であるため、測定範囲は $P_e = 40\sim 300$ Torr となる。このような圧力下で 10^{-3} Torr の圧力変化を測定することは、事実上不可能であり、より飽和蒸気圧の低い気体を用いなければならない

* 昭和44年4月3日 日本化学会 第22年会および昭和44年11月27日 第10回真空に関する連合講演会で講演。

** 北海道大学工学部原子工学科 (札幌市北12条西8丁目)

Fig. 1 Schematic diagrams of volumetric methods of small surface area measurement.

測定に比較的長時間（数時間以上）を要する場合が多い。これは試料の冷却および吸着量測定の操作などが煩雑なためである。

筆者らは、従来の諸法を改良し、簡便かつ短時間（20～50分程度）で測定できる装置を考案した。本報では測定法の詳細とその特長ならびに他法との比較、さらに本法を用いて測定したガラスその他の表面積について述べる。

2. 装置および操作

2.1 本法の特長（従来法との比較）

従来の容量法による小表面積の測定装置を分類すると Fig. 1 (A)～(C)のようになる。

A方式は、クリプトンを吸着気体として使用する場合に用いられる。この場合には、圧力の測定範囲が 10^{-1} ～1 Torr 程度なので、水銀のガスビュレットを使用できる。したがって、通常の BET の装置と同じ操作をすればよいので、小表面積測定法としては最も簡便で、迅速な測定ができる。この装置の欠点は、試料表面が水銀で汚染されること、および 100cm^2 以下の測定がかなり難しいということである。

100cm^2 以下の測定には吸着気体としてキセノンを使うことが多い。この場合には、圧力の測定範囲が室温での水銀の飽和蒸気圧以下であるから、A方式のような水銀を含む系は不適当である。したがって、従来はB方式あるいはC方式の装置が使用されてきた。

まずB方式の測定方法は、試料を液体窒素温度に冷や

しておき、適当量の吸着気体を導入して平衡圧および残留気体量を求め、次いで試料の温度を室温に上げて導入気体量を求める。両者の差から平衡吸着量が求まる。このようにして一点一点の吸着量を測定するため操作が煩雑となり、また試料の冷却に非常な長時間を要する*。

C方式は、B方式に較べて幾分便利になっている。すなわち、この場合には試料を冷却後、吸着を行なわせる前に、 V_1 部であらかじめ導入気体量を測定しておく。次いでコック C_2 を開いて気体を吸着させ、 (V_1+V_2) 部の残留気体量を測定する。以上の操作により一つの測定点が得られる。その後、コック C_2 を閉じ C_1 を開けて V_1 部に適当量の気体を入れ C_1 を閉じる。この時の気体量から、第2回目の導入気体量 $[(\text{この時 } V_1 \text{ にある気体量}) + (V_2 \text{ 内の残留気体量}) + (\text{吸着気体量})]$ を知ることができる。コック C_2 を開いて新たな平衡時の残留気体量を求め、第2点目の吸着量を知ることができる。この時、 V_1 部に入れる気体量が適当でないと、平衡時の相対圧が高すぎたり低すぎたりすることになる。はなはだしい場合には、BET 式がよくあうと言われている $P_0/P_s=0.05\sim0.35$ の範囲外になってしまうこともあり得る。このように、C方式はB方式のように試料を暖めたり冷やしたりする面倒な操作は必要ないが、 V_1 部に何回も吸着気体を入れなおさなければならず、またその導入量を適当に選ぶのも難しい。

さてD方式は本報で述べる著者らの方法である。すなわち、 V_1 部および V_2 部に圧力計を一個づつとりつけ、コック C_2 をバリアブルリークバルブとすると、操作は非常に簡単となる。まず V_1 部に一連の測定に必要と思われる量の吸着気体を入れておき、適宜コック C_2 を開閉して、 V_2 部に適当量の気体に導入する。この時の V_1 部の圧力変化から V_2 部に送りこんだ全導入気体量を、また V_2 部の圧力から残留気体量を、各々同時に測定することができる。このように、この方式では、(1)試料を暖めたり冷やしたりする面倒な手間はいらぬ。(2) V_1 部には一度吸着気体を入れるだけでよい。(3)バリアブルリークバルブを操作することにより、望みの相対圧 (P_0/P_s) での吸着量を測定できる。という利点を持ち、操作が非常に簡単であり、短時間で測定を終了できる。

2.2 装置

測定装置の概略を Fig. 2 に示す。この装置の特徴は Fig. 2 に見られるように導入気体量を測定するための参照セル (Reference cell) と残留気体量を測定するため

* Liang⁸⁾によれば、 10^{-2} Torr 以下の真空状態では、試験管内の試料を完全に冷却するためには、50～100 時間必要である。このために、通常ヘリウムを数 Torr 導入して、冷却の効率を高めている。

Fig. 2 Block diagram of the apparatus.

の吸着セル(Adsorption cell) とを別々にもうけ、その間をバリアブルリークバルブ(以後VLと略記、Granville Phillips Co. 製) で連結したことである。

この VLを用いることにより、 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ cc 程度の微量の気体導入が精度よく容易に行なえる。また装置にはキセノン導入部の排気と吸着セルの粗引きに用いる油拡散ポンプと、吸着セルを短時間で高真空中に排気できるようにイオンポンプをとりつけてある。さらに焼き出しと真空グリス蒸気による系の汚染をさけるために、吸着セルの開閉はメタルバルブで行なう。これらのことにより比較的容易に 10^{-8} Torr 以下の高真空が得られる。各部分の圧力は、吸着セルではシュルツ型電離真空計で、参照セルではピラニ真空計で測定する。なおピラニ真空計の特性は外気の温度に敏感なので、管球を Fig. 3(a) のような空気浴中に入れて一定温度に保つ。すなわち、空気浴は送風ポンプを用い一定流量の空気を 0°C のトラップを通して送りこむもので、トラップの長さを適当に調節することにより、 $15 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の定温に保つことができる。

数 10cm^2 程度の小表面積測定では、試料管にたいする吸着を無視できないのみならず、測定中の液体窒素レベルの変動が誤差の原因となるので、測定中のレベル変動がないようにするか、変動の影響を受けなくするような工夫が必要となる。ここでは、Fig. 3(b) のようなデュワーびん型の外套をつけた試料管を用いた。これによりレベル変動の影響はほとんどなくなる。また試料の上下移動は Fig. 3(b) のような磁石による外部操作で簡単に行なうことができる。したがって、試料管自体の表面積を随時求めることができる。

2.3 操作

吸着気体のキセノンは、高千穂化学(株)製アンブル入り(99.9%)のもので、使用のたびに液体窒素温度で再蒸留した。

真空計の校正は以下に行なった。まずシュルツ

(a) Pirani Gauge

(b) Sample Tube

Fig. 3 Details of Pirani gauge (a) and sample tube (b).

型電離真空計のキセノンにたいする特性を、ドライアイス-アセトンのトラップを介したマクレオド真空計により求めた。この際、マクレオド真空計からでる水銀蒸気の拡散の影響は、石井ら⁹⁾の式

$$\frac{P_1}{P_2} = \exp \left(A \cdot \frac{r P_0 \sqrt{T}}{D_0} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

を用いて補正した。ここで P_1 はトラップの先(校正すべき真空計側)の圧力、 P_2 はマクレオド真空計側の圧力、 r および T は各々導管の半径 (cm) および温度 ($^{\circ}\text{K}$) である。 A は定数で水銀の場合には 0.905 である。また、 D_0 は非凝縮性気体(この場合にはキセノン)が、凝縮性気体(この場合には水銀蒸気)中を拡散する場合の拡散定数を 1 気圧に換算した値である。キセノン-水銀系にたいしては、この拡散定数の測定値がないので、Thodosら¹⁰⁾の式を用いてキセノンの粘性係数を算出し、Stefan-Maxwell の式を使って D_0 を求めた。なお、この真空計のキセノンにたいするポンプ作用は認められなかった。ピラニ真空計はこのシュルツ型真空計を基準にして校正した。

平衡圧の測定に関しては、測定部と真空計との温度差が大きく、かつ測定部の管径が気体の平均自由行程とほぼ等しいので、サーマルトランスピレションの補正が必要である。これは高石ら¹²⁾の式

* この値は、最近の実測値¹¹⁾と非常によく一致する。

$$\frac{(P_1/P_2) - 1}{\sqrt{T_1/T_2} - 1} = \frac{1}{AX^2 + BX + C\sqrt{X} + 1} \dots(4)$$

$$X = \frac{2P_2 d}{T_1 + T_2} \quad \text{但し } T_2 > T_1$$

によった。ここで、 P_1, P_2 は温度が T_1, T_2 (°K) のときの各部の圧力、 d は管径(mm)、 A, B, C はその気体に特有の定数で、キセノンでは $A=35 \times 10^5$, $B=41.4 \times 10^2$, $C=10$ である。

吸着セルおよび参照セルの容積は、付属のガスビュレットで求めた。吸着セルの容積は試料封入時のガラス細工によりその都度若干変動するが約 250cc、参照セルは 160cc であった。試料管はガラス製のものと、石英ガラス製のものを用いた。試料管の液体窒素に浸される部分は、ガラス製(内径 12.0mm) のものでは 6.6 cc、石英ガラス製(内径 12.5 mm) のものでは 5.9cc であった。なお、これらの容積は $\pm 5\%$ の誤差で求めることができる。

吸着測定に先だって、まず系を拡散ポンプで、次いでイオンポンプで排気する。この際吸着セルを 350°C に加熱し、この温度での残圧が 10^{-7} Torr 程度となるまで充分に焼き出しする。この操作により、 10^{-5} Torr 領域での気体放出は少なくとも数時間の測定の場合には全く認められなくなる。次いで系を室温にもどし、残圧が 10^{-8} Torr に達したのち、試料を液体窒素温度に冷却した。その際、吸着セルにヘリウムを $10 \sim 20$ Torr 導入して冷却効率を高めた。約 1 時間のち、ヘリウムを排気し残圧が 10^{-8} Torr に達したところで、キセノンの吸着を開始した。

まず、キセノンを参照セル内に $1 \sim 3 \times 10^{-2}$ Torr ($2 \sim 5 \times 10^{-3}$ cc. STP) 導入する。次いで VL を通して吸着セルにキセノンを適当量だけ導入する。この際、参照セルの圧力変化から吸着セルへ導入した気体量を、また吸着セルの圧力より残留気体量を知ることができる。吸着量は導入気体量と残留気体量の差として求められる。このようにして、ある相対圧 (P_e/P_s) における吸着量を測定したのち、再び VL を操作して、より大きな相対圧での吸着量を測定する。このように、一度参照セル内に適当量のキセノンを導入しておけば、あとは単に VL の開閉を行なうのみで一連の吸着測定を行なうことができる。試料により異なるが、気体導入時から平衡に到達するまでの時間は $2 \sim 10$ 分程度であるから、BET プロットに必要な測定点 (3~4 点) を $20 \sim 50$ 分程度でとることができる。(従来はこの測定だけでも数時間を要した。)

3. 結果と考察

3.1 吸着等温線および BET プロット

液体窒素温度でのキセノンの吸着等温線ならびに BET プロットを Fig. 4, Fig. 5 に示す。

Fig. 4 Adsorption isotherms of xenon at liquid nitrogen temperature (-196°C)

- (1) sample tube, $S_G=18.0 \text{ cm}^2$
- (2) sample tube + sample
- (3) sample : glass tube, $S_G=22.0 \text{ cm}^2$

Fig. 5 BET plots of Fig. 4

- (1) sample tube
- (2) sample + sample tube
- (3) sample

試料は内径 7.6mm、外径 10.3mm、長さ 38.3mm のハリオ H32 ガラス管 (パイレックスコーニング 7740 の類似ガラスと言われている。) で、その幾何学的表面積は 22.0 cm^2 である。ここで用いた試料管は石英ガラス製のもので、デュワーシールより下の部分の幾何学的表面積は 18.0 cm^2 である。Fig. 4 の曲線 (1) は試料を上に取り上げておいて、試料管壁のみにたいする吸着等温線を求め

Table 1 The reproducibility measurement on quartz sample tube with geometric surface area $S_G = 18.0 \text{ cm}^2$.

Run	C	V_m	S	(R. F.)
1	45	4.68×10^{-4}	31.6	1.75
2	63	4.64	31.3	1.74
3	65	4.78	32.3	1.79
4	47	4.84	32.7	1.81
av.	55(± 10)	4.74(± 0.10)	32.0(± 0.7)	

た結果である。この曲線は BET 型であり、したがって BET 式を適用できる。この図では、キセノンの飽和蒸気圧が、約 $3.2 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ と、文献値¹³⁾よりも幾分高いが、これは液体窒素中に空気などが溶けこんで温度が上昇したためと考えられる。なお、管壁の測定をする場合には、中に試料をつり下げてある場合のように、ヘリウムを用いて冷却を促進する必要はない。曲線(2)は試料表面と試料管の管壁表面の両者を含むものの等温線である。したがって試料表面のみの等温線（曲線(3)）は曲線(2)と曲線(1)の差から求めることができる。

これらの結果を BET プロットすると Fig. 5 のようになる。Fig. 5 から明らかなように、いずれも良好な直線性を示す。これらの直線の切片と勾配より単分子膜容量 V_m を求め表面積 S を算出すると****、試料管(1)は 33.4 cm^2 、試料(3)は 25.2 cm^2 となる。幾何学的表面積 S_G は、それぞれ 18.0 cm^2 、 22.0 cm^2 であるから、ラフネスファクター (S/S_G 以後 RF と略記) は、それぞれ 1.86, 1.14 となる。ここでは、試料管の RF が 1.86 とかなり大きくでているが、これは石英ガラスも条件によっては加熱処理を受けると表面に分相が生じ、凹凸ができるためである¹⁵⁾。この加熱処理すなわち高真空中に排気するときの

**** 単分子膜容量より表面積を算出する場合、キセノンの分子断面積を必要とするが、ここでは文献¹⁴⁾に示されている値の平均値 $25 \text{ \AA}^2$ を採用した。

焼き出しによる RF の変動は、かなり大きい場合もあるので、焼き出しを行なうたびに試料管の表面積を求める必要がある。

3.2 測定の再現性および信頼性

再現性を幾何学的表面積が 18.0 cm^2 の石英ガラス製の試料管について検討した。その結果を Table 1 に示す。この一連の測定では、Run 1 の前に加熱脱ガスしたほかには、加熱処理は一切行なっていない。4 回の測定結果を平均すると、C 値は $\pm 20\%$ 、表面積は $\pm 2\%$ の誤差で一致する。なお、ここで用いた試料管は Fig. 5 に示したものと同じで、RF が Fig. 5 と Table 1 で幾分異なっているが、これは Fig. 5 以後 Table 1 の検討までに何回もの加熱脱ガスを行なっているためである¹⁵⁾。

ガラスについて、本法でえられた結果と他の研究者による結果との比較を Table 2 に示す。ここには、C' 値と単分子膜容量 V_m 、真の表面積 S 、および幾何学的表面積 S_G を示し、最後の欄に RF を示してある。ここに示した試料すなわちガラス管はいずれも注意深く加熱脱ガスしたもので、 350°C で数時間の加熱処理を受けたものである。幾何学的表面積の異なる別々のガラス管の表面積を測定した結果、それらの RF は $\pm 5\%$ の誤差で一致し、C 値もほぼ同じである。

なお、全体としての測定精度は 10% 程度であると考えられる。すなわち、容積測定は $\pm 5\%$ 、電離真空計およびピラニ真空計による圧力測定は $\pm 7\%$ の誤差範囲で行なえるが、キセノンの分子断面積には $\pm 10\%$ 程度の誤差が含まれると考えられるので、全体としての精度は $\pm 10\%$ となる。しかしながら、本法による測定は、既往の諸法の結果とよく一致するのみならず、迅速にしかつ再現性も良好であり、より信頼性の高いものであると考えられる。

3.3 熱処理にともなうガラスの RF の変化

ガラスの RF が熱処理によって変化することは、すでに Liang⁸⁾ および Ross¹⁶⁾ によって報告されているが

Table 2 The comparison of roughness factor of glass by other workers with the present author's.

	C	V_m ($\times 10^4 \text{ cc STP}$)	Surface Area (cm^2)	Geometric Surface Area(cm^2)	Roughness Factor
This Work	54	6.95	46.7	40	1.17
	39	4.24	28.6	23	1.24
	49	3.73	25.2	22	1.14
By P. Chenebault et al. ⁵⁾	24	0.595	4	4.1	1
By T. J. Adams et al. ⁶⁾			3.4	3.5	1
By T. Kabe et al. ⁷⁾	41	4.88	32.6	30.1	1.08

Fig. 6 Changes of the roughness factor of glass surfaces with annealing *in vacuo*. Sample, $S_A=23\text{cm}^2$, O; Sample B, $S_B=41\text{cm}^2$ Δ

筆者らも同様の現象を認めた。Fig. 6 は同一のハリオ H 32 ガラス製の試料管を、 350°C と 400°C でくり返し真空加熱したもので、結果を RF で表わしてある。図のようにガラス (Sample A) の RF は 350°C での 10 時間程度の加熱によっては変化しないが、その後 400°C で処理すると急激に増加し、数時間で RF は 2.5 以上となる。一方、単に 400°C で処理した場合には (Sample B), 7 時間で RF は 1.4 となる。

筆者らのその後の検討によれば¹⁵⁾、この熱処理によるガラスの RF の変動は、ガラスの分相の結果生ずる表面の凹凸にもとづくものと推定される。さらに、ガラスとともに石英ガラスを加熱すると、この影響は石英ガラスにもおよび、その RF が変動する。したがって、石英ガラスの RF も必ずしも 1 とはならない。ガラスの関与する種々の表面現象の解析において、多くの場合その RF を 1 と仮定するが、実際には加熱処理の条件、ガラスの種類などによって、その値は大きく変わるので注意が必要である。

むすび

以上に述べたように、著者らの方法によると $10\sim 100\text{cm}^2$ 程度の固体表面積を、迅速にかつ精度よく測定することができる。言うまでもなく固体表面は原子の結合が切断されているところであるから、エネルギー的にも不安定で、その表面状態は吸着などにより容易に変化する場合が多い。このような点からも簡便で迅速な測定法の利用は意義あるものと言えよう。

著者らはこの方法を用いて、ガラス表面の熱処理過程、真空材料の表面現象、金属表面の触媒作用の研究などを行なっている。これらの結果については別の機会に報告したい。

本研究を行なうにあたり、当研究室の高須芳雄および惣万芳人の両氏から多くの援助をいただいた。ここに謝意を表する次第である。

〔文 献〕

- (1) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller : J. Am. Chem. Soc., **60**(1938) 309.
- (2) A. J. Rosenberg : J. Am. Chem. Soc., **78**(1956) 2929.
- (3) D. W. Aylmore and W. B. Jepson : J. Sci. Instr., **38** (1961) 156.
- (4) D. E. Meyer and J. M. Wells : J. Colloid and Interface Sci., **22** (1966) 503.
- (5) P. Chénabault and A. Schürenkämper : J. Phys. Chem., **69**(1965) 2300.
- (6) J. J. Adams, J. N. Sherwood and F. L. Swinton : J. Chem. Soc., (1966) A1195.
- (7) T. Kabe, T. Mizuno and I. Yasumori : Bull. Chem. Soc. Japan, **40** (1967) 2047.
- (8) S. Chu Liang : J. Phys. Chem., **57** (1953) 84.
- (9) 石井 博, 中山勝矢 : 真空, **4** (1961) 414.
- (10) 化学工学協会編 : 物性定数 I (丸善, 1963)p. 194.
- (11) A. G. Clark and E. B. Smith : J. Chem. Phys., **48** (1968) 3988.
- (12) T. Takaishi and Y. Sensui : Trans. Farad. Soc., **59**(1963) 2503.
- (13) H. H. Podgruski and F. N. Davis : J. Phys. Chem., **65** (1961) 1343.
- (14) E. A. Cannon : Nature, **197**(1963) 1000.
- (15) 渡辺国昭, 山科俊郎 : 第10回. 真空に関する連合講演会 (1969).
- (16) J. R. H. Ross and M. W. Roberts : J. Catalysis, **4**(1965) 620.