

吸着測定におけるフリースペース決定方法とヘリウムの使用量削減方法

鷲尾 一裕

ユーザーベネフィット

- ◆ フリースペースの計算モードを利用することで、ヘリウムを消費せずに測定時間を約20分短縮できます。
- ◆ 予め使用するセル毎にヘリウムを用いたフリースペース測定を1回だけ行えば、その情報を継続使用可能です。

■はじめに

固体材料の比表面積や細孔分布を測定するための手法で最も普及しているのはガス吸着法であり、検出法としては静的容量法（以下容量法）が主流になっています。トライスターII plus 3030（図1、以下トライスター）や、3Flexなどもこの容量法を採用しています。典型的な例として、トライスターの配管構造図を図2に示します。容量法では、吸着前に導入したガスの量と、吸着平衡に達した後に残存するガスの量の差から吸着量を求めます。吸着前後のガスの量はそれぞれ状態方程式から求めますが、その際に圧力と温度と共に空間の体積が必要になります。この空間の体積をフリースペースと呼びます。

トライスターや3Flexでは、フリースペースを得るために測定モード、計算モード、入力モードの3つの方法があります。本報ではこの3つの方法の違いを示すと共に、近年入手が難しいヘリウムガスの使用量削減の可能性についても説明します。



図1 自動比表面積/細孔分布測定装置 トライスターII Plus 3030

VfwはWarm(or Ambient)フリースペース、VfcはCold(or Analysis)フリースペースと呼ばれ、いずれも標準状態換算の体積として記録されます。この2つのフリースペースの値は、ガスの導入量や残存ガス量の計算他に使用されます。

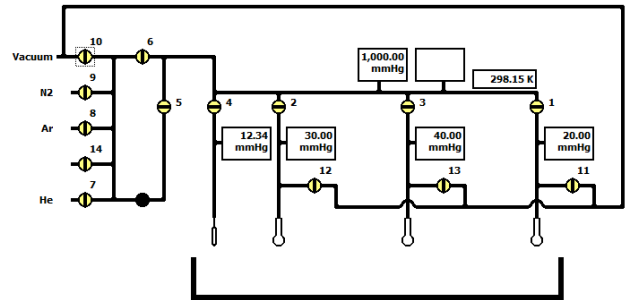


図2 トライスターの配管構造

■測定モード

フリースペースは、試料体積を除く空間部分ですから、試料セルやフィルターロッド（セルに挿入する棒状の部品）の種類だけでなく、試料量によっても都度変化します。測定モードはこれを決定するための完全に自動化された方法です。ヘリウムは固体に吸着しないガスとして測定モードで使用されます。具体的には、以下の制御が行われます。

- 試料と試料セルをセット後、系内を真空排気します。
- 装置内部の体積既知のマニホールドに、所定圧まで（概ね大気圧+ α ）ヘリウムガスが充填されます。
- マニホールドと試料セルをつなぐバルブを開き、ヘリウムガスを膨張させます。この時の圧力減少と温度を計測し、これらのデータを用いた状態方程式からVfwを求めます。
- 冷媒の入ったデューワー瓶が自動的に上昇し、セルが冷却されます。この時の圧力減少から、Vfcを求めます。
- 系内からヘリウムを真空排気します。
- 吸着ガスの測定が開始されます。

測定モードの特徴

測定モードでは、吸着しないガスとしてヘリウムを使用し、実際の吸着測定と同じ条件でフリースペースを都度自動的に測定するため最も信頼性が高い方法です。なお、マイクロポアを多く含む試料の場合、フリースペース測定に使用したヘリウムが細孔内に残存し、その後の吸着測定の過程でゆっくりと排出される場合があります。この場合、特に極低圧領域での測定の際に、等温線データの誤差の原因となるので注意が必要です。このような場合の対策としては、ヘリウム排出時に再加熱する/吸着測定前ではなく後にフリースペースを測定する/後述の計算モードや入力モードを使用するなどが考えられます。

測定モードは、信頼性が高い反面、試料測定ごとにヘリウムを消費することやヘリウムの導入から排出まで一定の時間がかかることがデメリットになります。この対策になるのが計算モードです。

■計算モード

フリースペースは、試料の体積を除く空間部分ですから、空の試料セルによって得られた2種類のフリースペースと、試料の体積がそれぞれ既知であれば計算で求めることができます。空の試料セルのフリースペースはあらかじめ実測し記録しておきます。試料の体積は、試料の質量と骨格密度（乾式密度計アキュビクシリーズで測定可能）から算出できます。2種類のフリースペース共に、それぞれの温度の補正も自動的に行われます。

試料セル毎にフリースペース測定を1回行っておけば、以後の測定ではヘリウムの使用を避けることができ測定時間も短縮できます。

計算モードの準備…空のセルのフリースペース測定

測定に使用する空のセルとフィラーロッド等を用意します。この時セルの識別番号もセルに記入し、それがわかるようにしておきます。次に、この空の試料セルを用いて、通常の測定と同じ条件での測定を行います。この時、フリースペースは測定モードを選択します。測定相対圧ポイントは1点だけ設定します。約40分で測定は終了しますので、この時の2種類のフリースペース（データシートのヘッダに記載されます）を記録しておき、その値を用いてサンプルセルファイル（拡張子stb）を、セルの本数分だけ作成しておきます。設定例を図3に示します。等温ジャケットやフィラーロッドの使用の有無も（通常は有り）、実サンプルの測定条件と合わせておくことも重要になります。ここまではヘリウムを使用します。

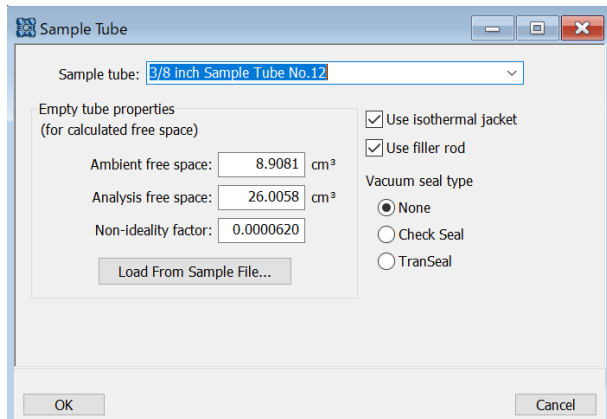


図3 サンプルセルファイル設定例

計算モードの実施…ヘリウムを使用しない測定

実試料の測定を行う前にサンプル情報ファイルを作成します。この時、フリースペースを計算モードに設定すること、使用するセルのサンプルセルファイル（拡張子stb）を紐づけること、試料の密度を入力設定することが全て必要になります。このことによって、空セルのフリースペース2種それぞれから、試料の体積（試料質量と密度から計算）を減算し、温度補正を行い標準状態換算した体積が計算され、それらが測定制御やデータ処理に使用されます。

計算モードでは、以下の2つのメリットがあります。一つはヘリウムを使用するのが空セル測定の時のみであること、もう一つはフリースペース測定の時間が節約できることです。逆に、注意すべき点は、試料セルの種類やフィラーロッドの有無などを（空セルの測定時と）整合させておくこと、試料の密度の値を含めたフリースペース値の信頼性も測定結果に影響することなどが考えられます。

■入力モード

フリースペースを既知の値として入力するモードがあります。測定モードの所でも示したように、マイクロポアを多く含む試料の場合に、フリースペース測定で使ったヘリウムが悪影響を及ぼす場合があることが知られています。このような場合、一旦ヘリウムを完全に排気除去したのちに再度吸着等温線測定を行うことがあります。または、同じ条件で繰り返し測定を行う場合もあります。これらの場合は、別途測定した（あるいは最初に測定した）フリースペースを入力して続く測定に使用する事ができます。

トライスターや3Flexでは、これらのモードを使いわけることができます。

■トライスター計算モード使用例

空セルを測定した結果から得られたセル毎のフリースペースとその測定時間を表1に示します。

表1 空セル測定から得られたフリースペース

セル番号	Vfw (cm ³)	Vfc (cm ³)	測定時間
12	8.9081	26.0058	3セル同時で 約42分
15	8.9283	26.0498	
18	8.7860	25.4813	

これらの値を用いて3種類のサンプルセルファイルを設定し、次に参照試料のカーボンブラックを用いて、計算モードと測定モードでそれぞれ比表面積を測定した結果を表2、表3で示します。前処理はいずれも室温10分、300℃1時間の加熱真空排気を行っています。BET法解析の為、相対圧0.05～0.30で11点のデータを取得しています。このカーボンブラックの比表面積の基準値は、21.3±0.75 m²/gです。

表2 計算モードによるBET比表面積測定結果

セル番号	BET比表面積 (m ² /g)	試料質量 (g)	測定時間 (分)
12	21.45	0.5353	3セル同時で 約40分
15	21.59	0.5309	
18	21.53	0.5572	

表3 測定モードによるBET比表面積測定結果

セル番号	BET比表面積 (m ² /g)	試料質量 (g)	測定時間 (分)
12	21.09	0.5342	3セル同時で 約60分
15	21.24	0.5304	
18	21.18	0.5570	

これらの結果から、計算モードであっても、測定モードとほぼ同等の結果が得られること、ヘリウムを用いたフリースペース測定が省略されているので、測定時間が20分短縮できることがわかります。

なお、計算モードにおいては試料の密度を1.8 g/cm³と入力しました。カーボンブラックの密度は一般に1.7～1.9 g/cm³と言われています。入力値を1.7～1.9に振って再計算すると、例えば計算モードの12番セルの比表面積は、21.3～21.6 m²/gの範囲で変動しますが、いずれも基準範囲内になります。

■まとめ

ガス吸着法に基づく容量法におけるフリースペースの意味と3種類の決定法の概要を示しました。さらに計算モードと測定モードの測定結果を比較し、計算モードであっても信頼性の高い結果が得られることがわかりました。セル毎に1回だけフリースペースを測定しておき、その値を保存・活用することで、以降はヘリウムを使用しない計算モードによってヘリウムの使用量だけでなく測定時間を短縮することができます。

なお、計算モードを使用するにあたっては、セルの種類や番号、フィラーロッドの有無、入力する密度などの情報を管理しておく必要があります。