



KYUSHU UNIVERSITY 2011
100th Anniversary

表面との相互作用と吸着

九州大学 先導物質化学研究所
宮脇 仁

miyawaki@cm.kyushu-u.ac.jp



KYUSHU UNIVERSITY

表面

バルク



表面

気体(真空)

異なる組成・構造・物性



どこまでが表面？

考慮する物性に依る

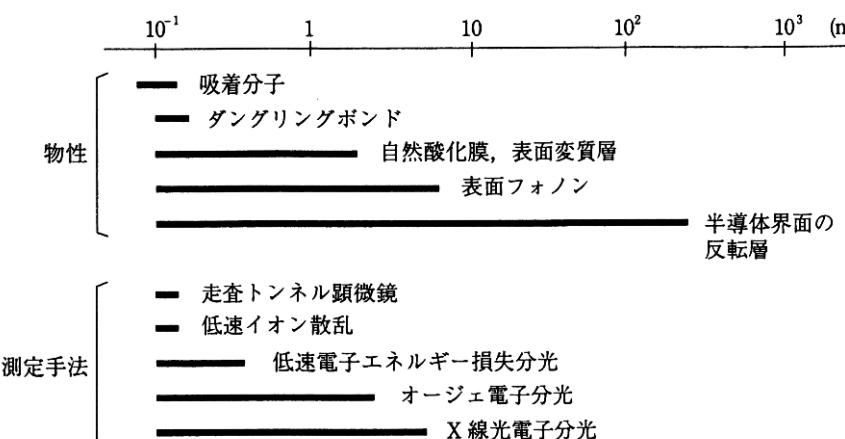


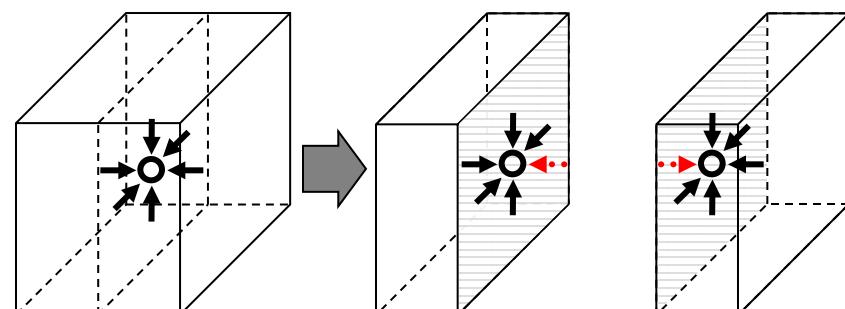
図1-1 表面に関連した長さ

Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).

表面緩和

表面再構成

表面エネルギー





刺激

・探索プローブ

電子(e^-)、光子($h\nu$)、陽電子(e^+)、
原子・イオン・分子(M, M^*)、etc.

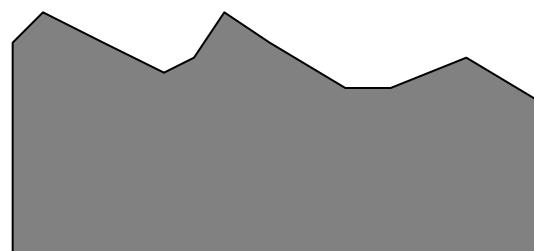
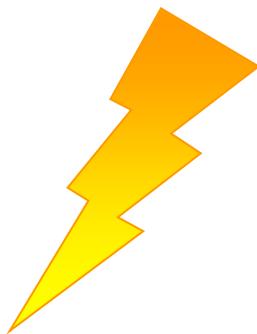
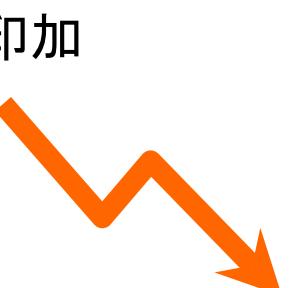
・加熱

・電場印加

・電流印加

・電荷

ガス分子



応答

・散乱プローブ粒子

・放熱

・振動

・吸収

・電荷

・電流

・電場

重量增加
発熱

エネルギー(分光)測定

角度分解(回折)測定

スピン偏極測定

偏光測定

励起状態測定

質量測定

電子状態測定

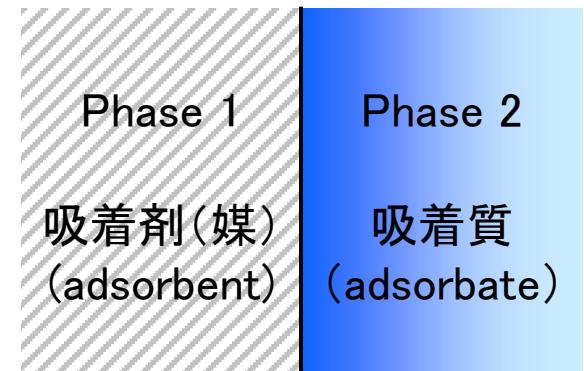
時間分解測定

比熱測定

吸着(sorption)

吸收(absorption)
吸着(adsorption)

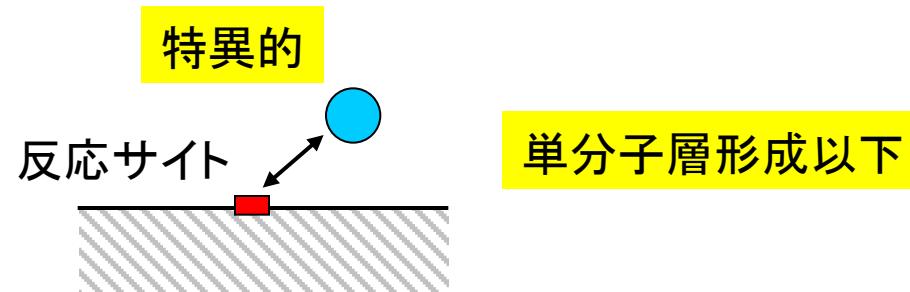
界面における吸着質の濃度が
バルクと異なる状態



● 物理吸着(physisorption) 電子の授受なし



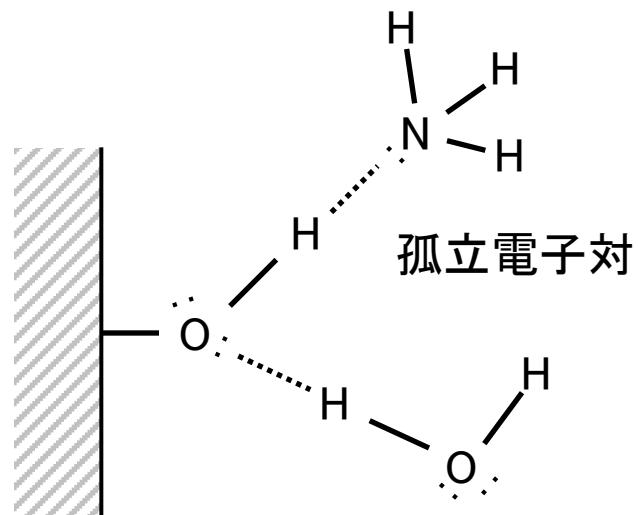
● 化学吸着(chemisorption) 電子の授受あり





	物理吸着	化学吸着
相互作用	van der Waals 力	化学結合
吸着質	非選択的	選択的
吸着様式	单分子層吸着以上 (多分子層形成)	单分子層吸着以下
吸着熱	小 (凝縮熱と同程度)	大 (反応熱と同程度)
吸着速度	速い	遅い
脱着	真空引きで可 (可逆)	加熱が必要 (不可逆の場合あり)
温度	低温で吸着量大	比較的高い温度 (活性化エネルギーあり)

- イオン間相互作用
- 水素結合
- 双極子相互作用(永久双極子-永久双極子)
- van der Waals 力
 - London分散力(誘起多極子-誘起多極子)
 - 永久双極子-誘起双極子
 - 四極子-四極子
 - 四極子-誘起双極子



✓ London分散力

誘起双極子-誘起双極子 (C_1 項)

誘起双極子-誘起四極子 (C_2 項)

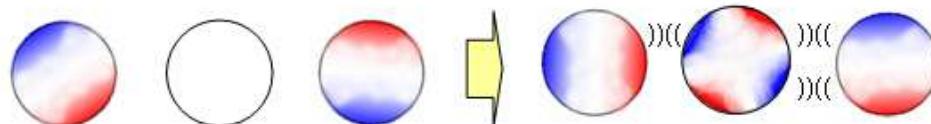
誘起四極子-誘起四極子 (C_3 項)

✓ 永久双極子-誘起双極子

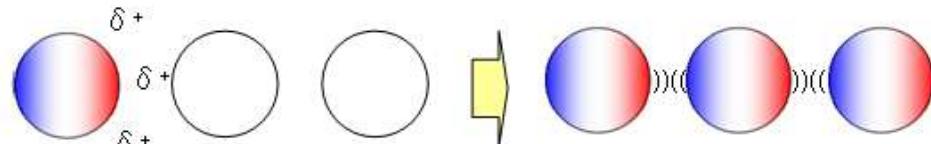
✓ 四極子-四極子

✓ 四極子-誘起双極子

1) 電子の量子論的挙動による自発的分極(ロンドン分散力)



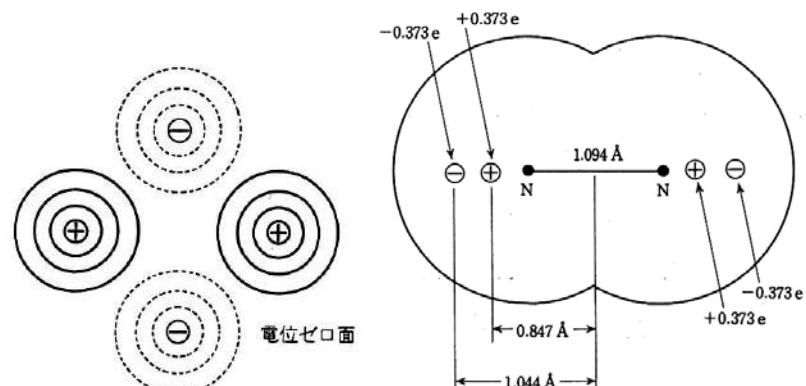
2) 外部電荷による分極(励起双極子)



Ref.) Wikipedia

$$\Phi(r) = -\frac{C_1}{r^6} - \frac{C_2}{r^6} - \frac{C_3}{r^6}$$

N_2 や O_2 の場合、 C_2 項、 C_3 項の寄与率は13~20%、1~2%



表面四極子のモデル

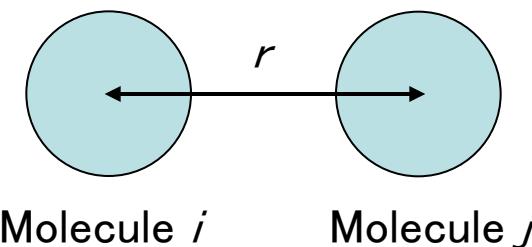
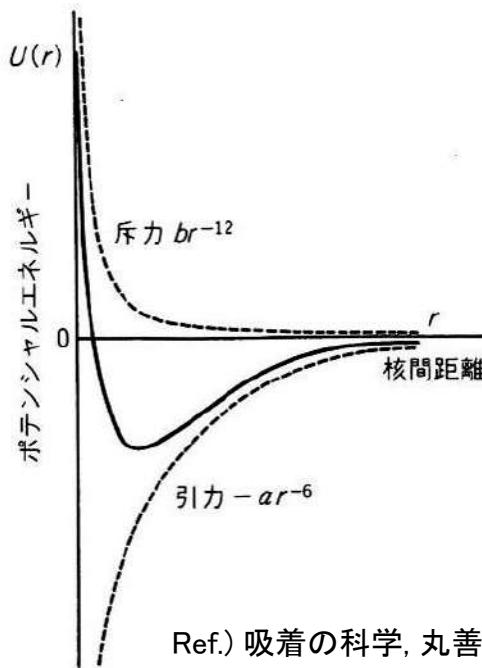
N_2 分子の四極子モデル

Ref.) 吸着の科学, 丸善 (1991).

Ref.) 表面における理論II, 丸善 (1994).

四極子モーメント($\times 10^{-26}$ esu)

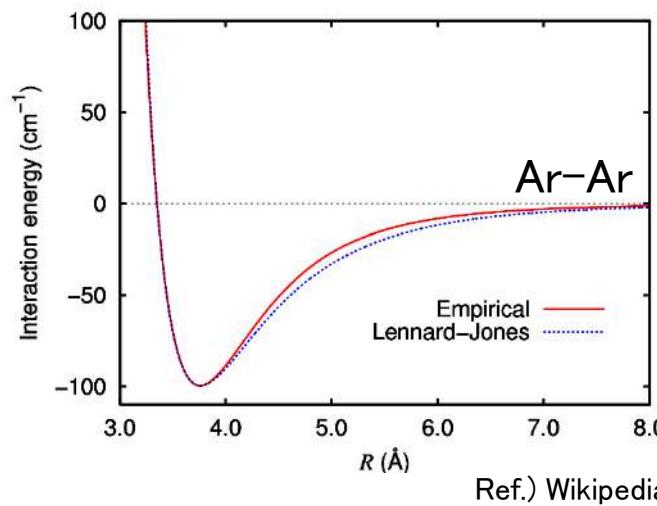
N_2 : -4.9, O_2 : -1.33, CO_2 : -14.9



LJ 12–6 potential

$$\Phi_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]$$

斥力項

引力項
(London分散力)

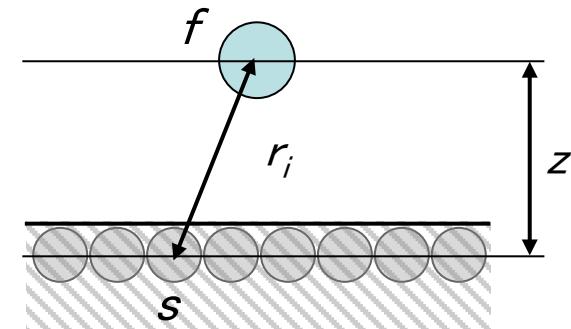
	ϵ_{ii}/k (K)	σ_{ii} (nm)
He	10.41	0.2602
Ar	141.6	0.3350
N ₂	104.2	0.3632
O ₂	126.3	0.3382
CO ₂	245.3	0.3762
CH ₄	161.3	0.3721

- 分子 f と距離 r_i 離れた固体表面原子 s とのLJパラメーター

$$\varphi_{fs}(r_i) = 4\epsilon_{fs} \left[\left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^6 \right]$$

Lorentz–Berthelot結合則

$$\sigma_{fs} = \frac{\sigma_{ff} + \sigma_{ss}}{2} \quad \epsilon_{fs} = (\epsilon_{ff} \epsilon_{ss})^{1/2}$$



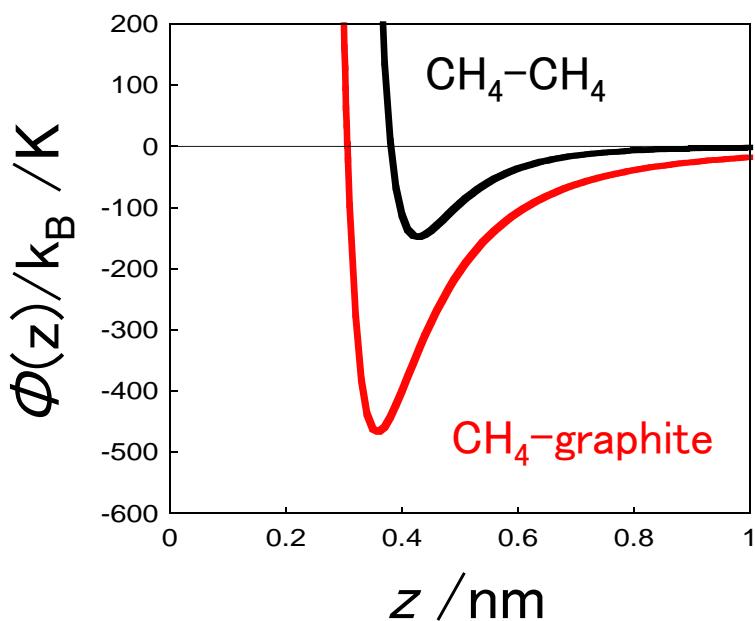
For carbon,
 $\epsilon_{ss}/k = 28.3$ K
 $\sigma_{ss} = 0.34$ nm

- 分子 f と各固体原子とのLJパラメーター

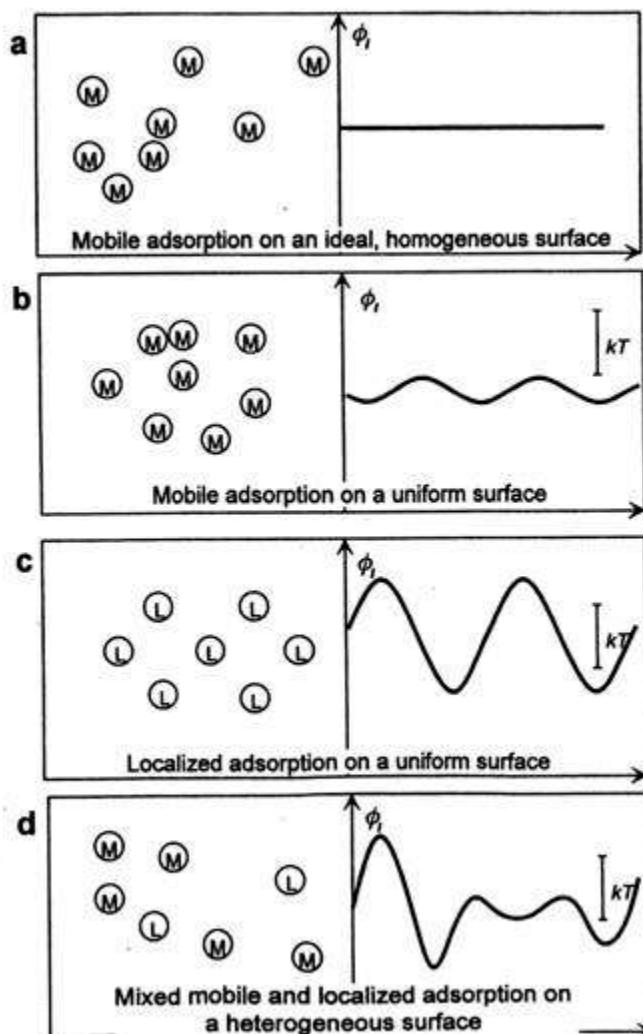
$$\Phi_{fs} = \sum_i \varphi_{fs}(r_i)$$

$$\Phi_{fs}(z) = \frac{2}{3} \pi \rho \sigma_{fs}^3 \epsilon_{fs} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{fs}}{r_i} \right)^3 \right]$$

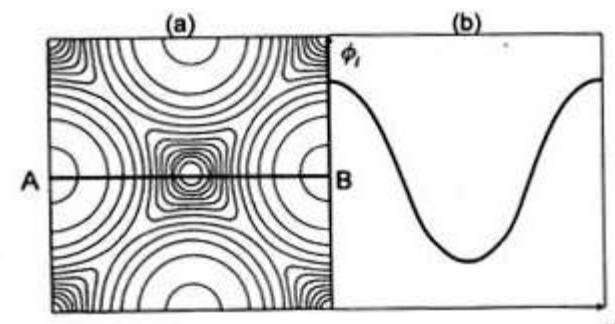
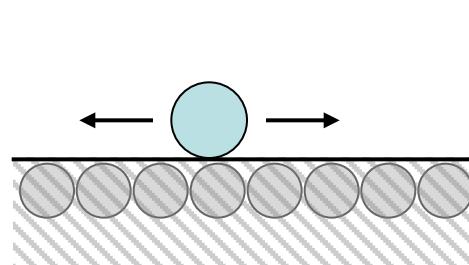
ρ : 固体原子の数密度



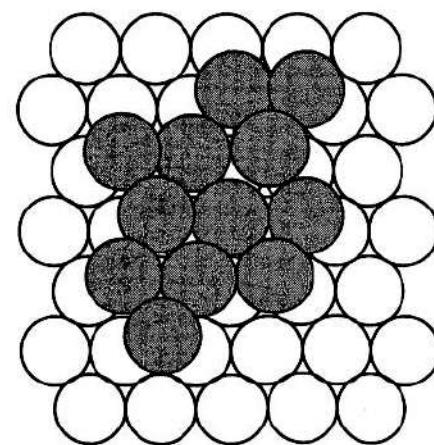
吸着分子の表面移動性



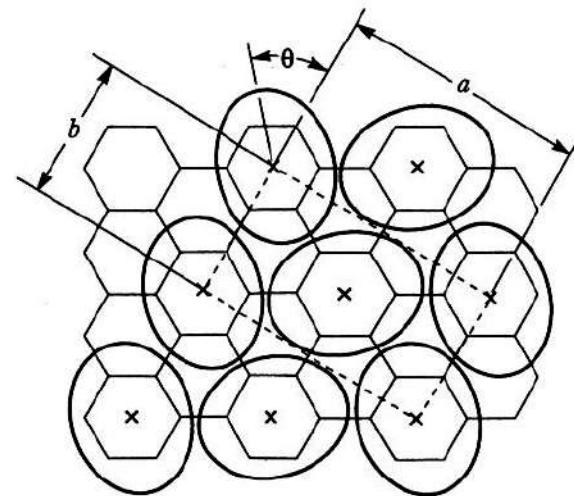
Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).



Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).



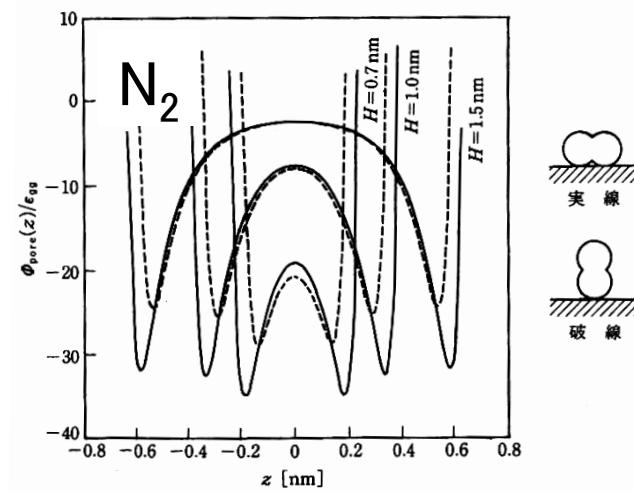
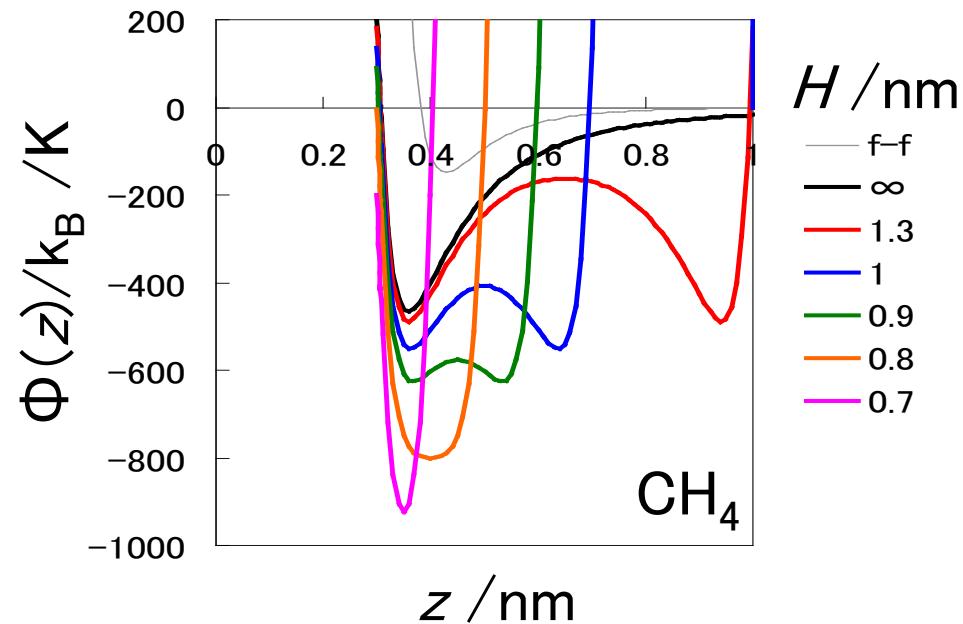
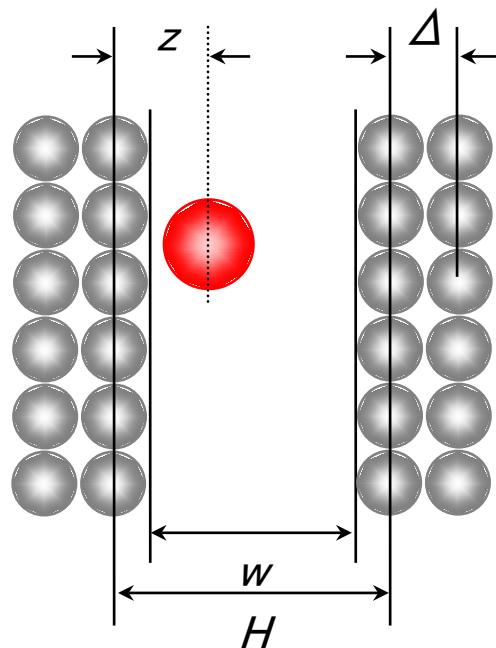
(a)



(b)

図2-15 (a) Ru(0001)面上のPF₃分子の吸着モデル。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (文献17より)。(b) グラファイト上のN₂の吸着構造モデル。 $\sqrt{3}\times3$ (文献18より)。

Ref.) 表面科学入門, 丸善 (1994).



Steele's 10-4-3 potential

$$\Phi(z) = 2\pi\rho_C \epsilon_{sf}^2 \Delta \left\{ \left(\frac{2}{5} \right) \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(0.61\Delta + z)^3} \right\}$$

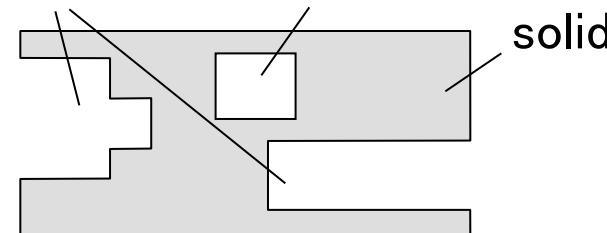
$$\Phi(z)_{\text{pore}} = \Phi(z) + \Phi(H-z)$$

$$H = w + 2z_0 - \sigma_{ff}$$

$$w = H - 0.24 \text{ (nm)} \text{ for } \text{N}_2\text{-graphite system}$$

Ref.) 表面における理論II, 丸善 (1994).

内表面 (internal surface)
開孔 (open pore) 閉孔 (closed pore)



外表面 (external surface)

シリンダー状細孔



スリット状細孔



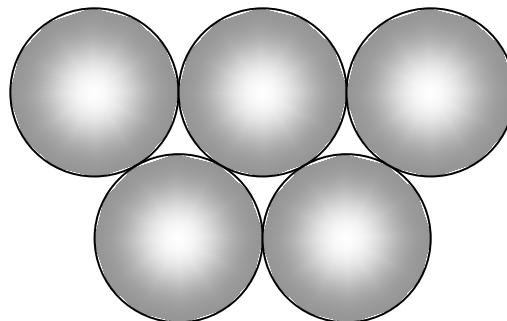
ミクロ孔 (micropore)	< 2 nm
ウルトラミクロ孔 (ultra-micropore)	< 0.7 nm
スーパーミクロ孔 (super-micropore)	0.7–2 nm
メソ孔 (mesopore)	2–50 nm
マクロ孔 (macropore)	> 50 nm



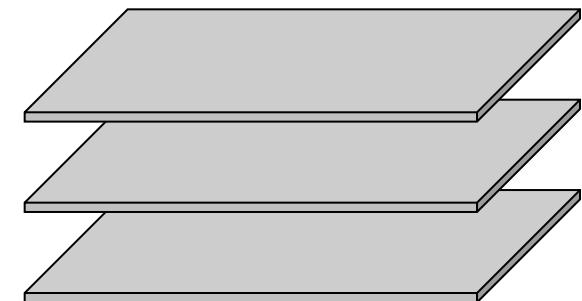
球形

Primary particles

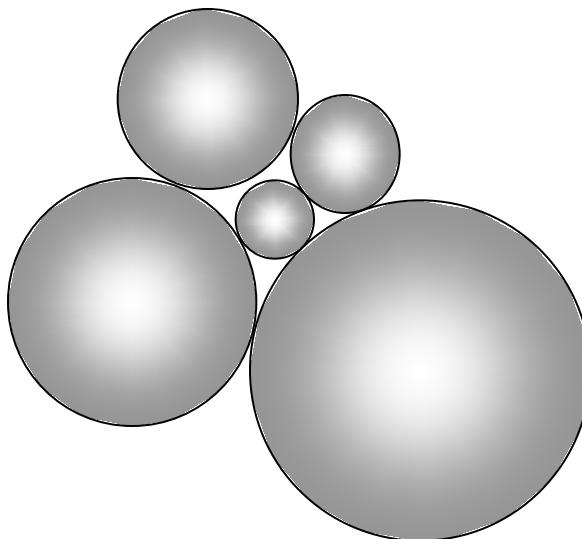
平板状



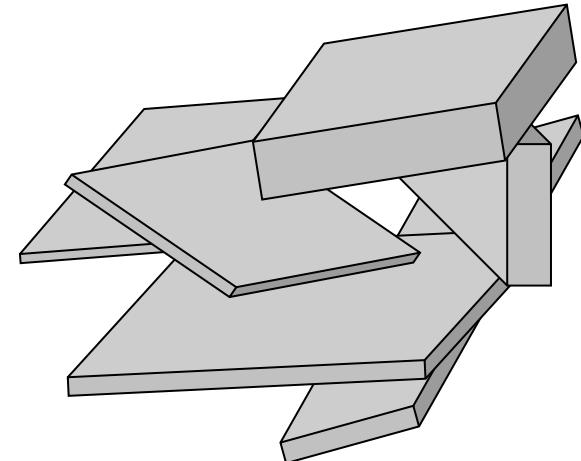
Secondary particle



シリンダー状細孔

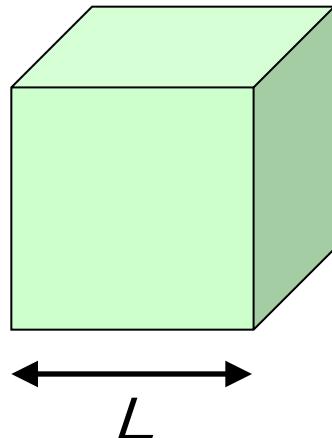


スリット状細孔





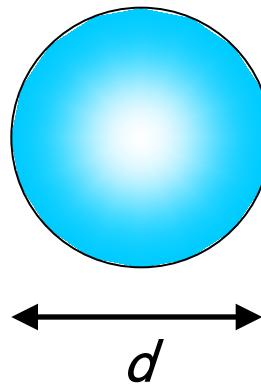
Specific surface area: a
(surface area of 1 g of sample)



$$a = 6L^2$$

$$V = L^3 = \frac{1}{\rho}$$

$$\therefore a = \frac{6}{\rho L}$$



$$a = \frac{6}{\rho d}$$

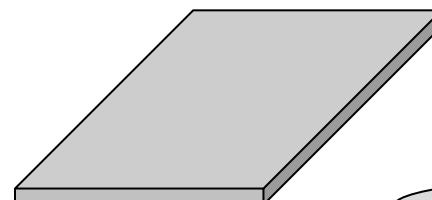
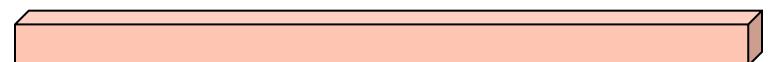
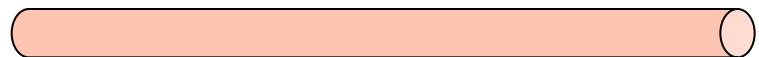
If $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ and $L = 1 \mu\text{m}$,

$$a = 3 \text{ m}^2/\text{g}$$

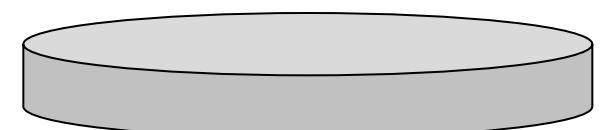
If $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ and $L = 10 \text{ nm}$,

$$a = 300 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$a \approx \frac{4}{\rho d}$$



$$a \approx \frac{2}{\rho d}$$



粒子サイズ分布

確率密度

Gaussian distribution

$$y = \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(I - \bar{I})^2}{2\sigma_n^2}\right\}$$

Log-normal distribution

$$y = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln I - \ln \bar{I})^2}{2\ln^2 \sigma_g}\right\}$$

数標準偏差

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum (I - \bar{I})^2 n_i}{N}}$$

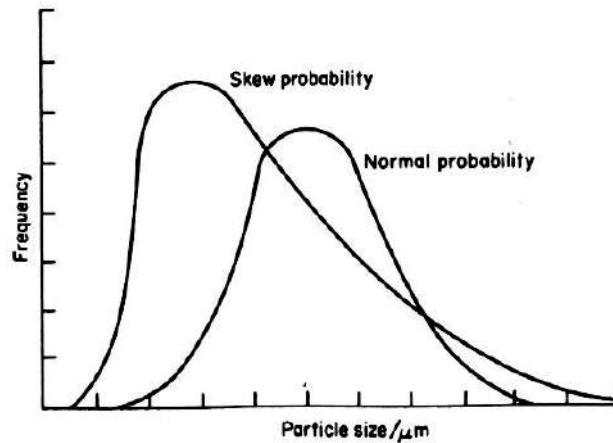
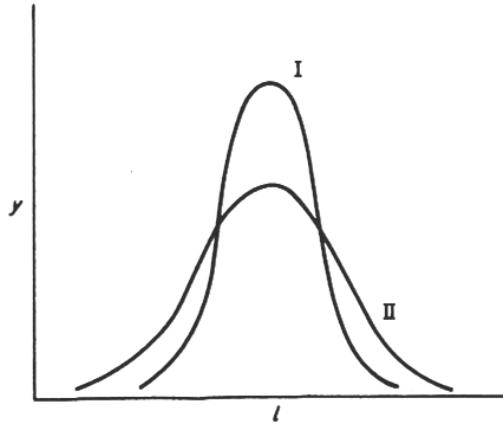


Fig. 1.14 Normal and skew probability functions. (Courtesy Dalla Valle⁶⁰) Fig. 1.13 Gaussian particle size distributions. Curve I represents a more uniform size distribution than does curve II.

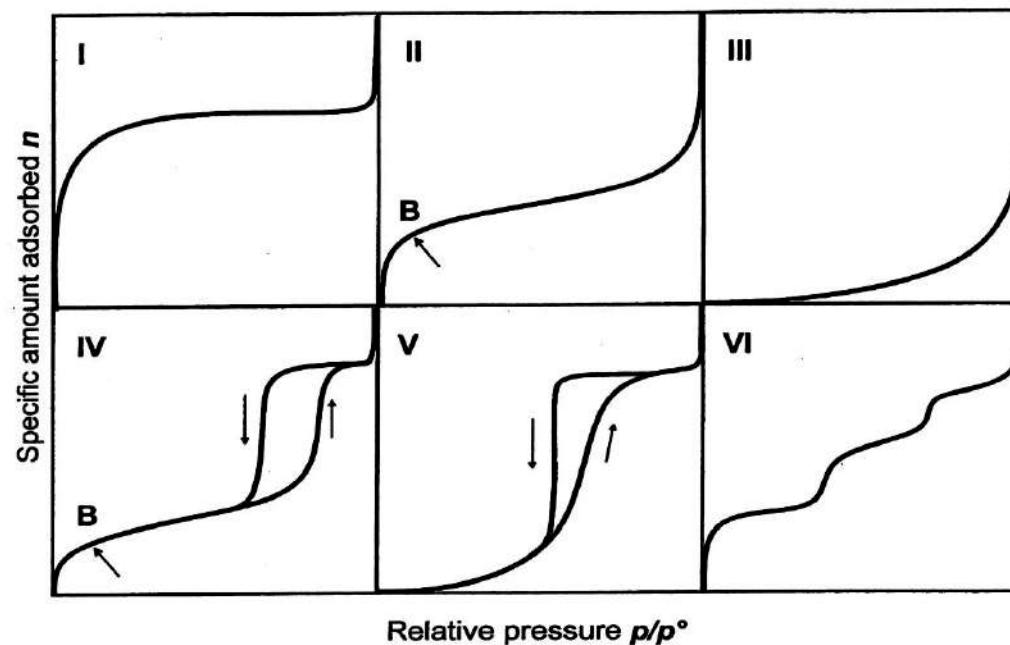


$$W = f(p, T, \text{solid}, \text{gas})$$

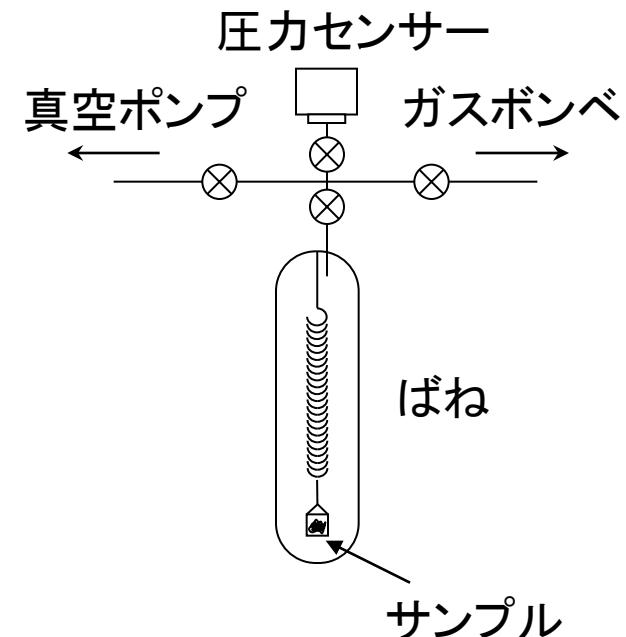
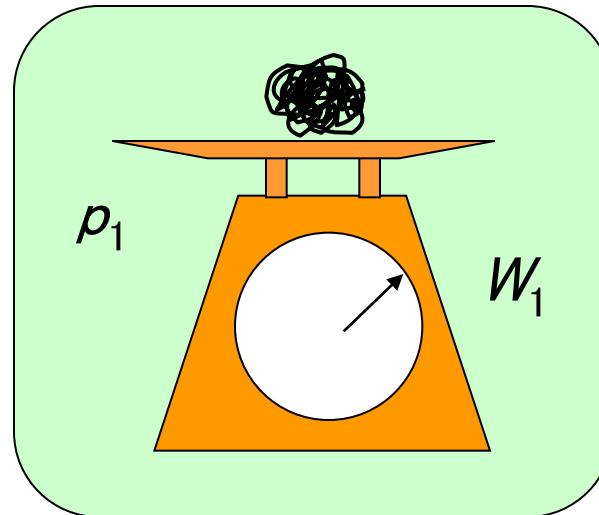
吸着等温線(adsorption isotherm): $W = f(p)_{T, \phi}$

吸着等圧線(adsorption isobar): $W = f(T)_{p, \phi}$

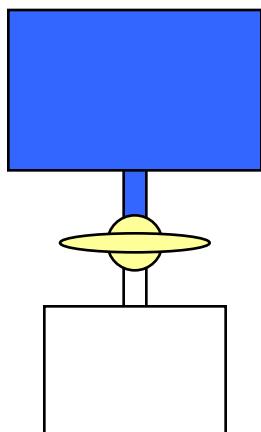
吸着等量線(adsorption isostere): $p = f(T)_{W, \phi}$



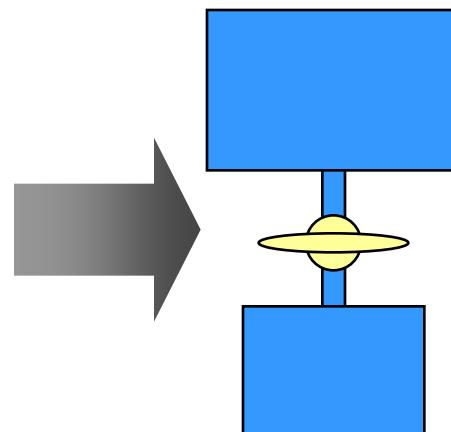
Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).

Gravimetric methodVolumetric method

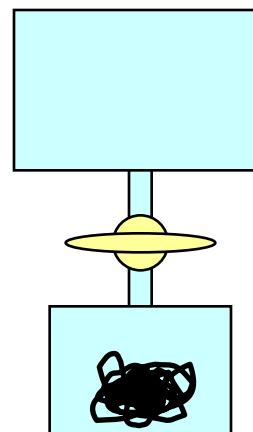
$$p_1, V_1$$



$$p_3, V_3 (= V_1 + V_2)$$



$$p_4, V_3$$



$$p_4 < p_3$$

$$p_2, V_2$$

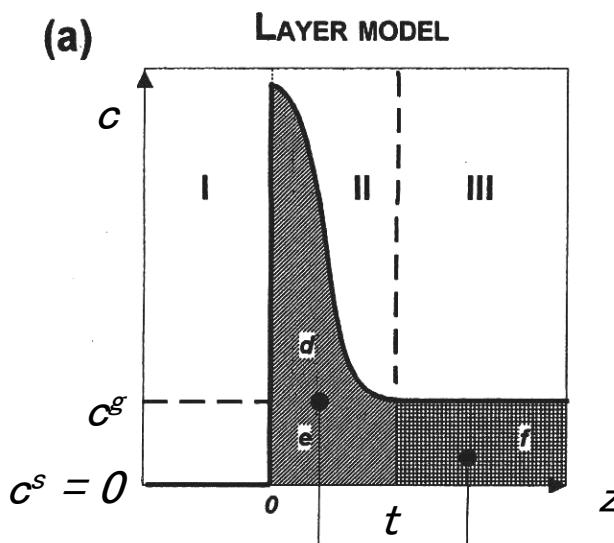
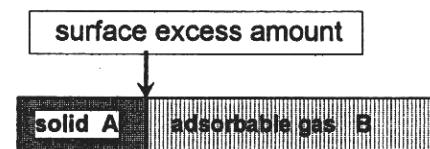
$$p_1 V_1 + p_2 V_2 = p_3 V_3$$

$$p_1 V_1 + p_2 V_2 = p_4 V_3$$

$$W = \frac{(p_3 - p_4) V_3 M}{R T}$$



Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).

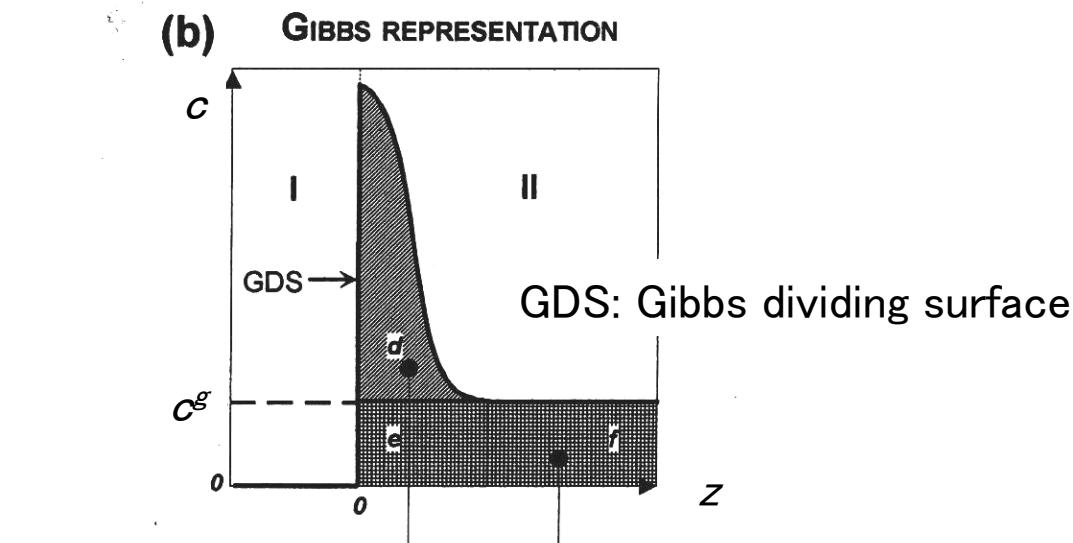


絶対吸着量 W_{ab}

$$W_{ab} = (d+e+f) - f$$

$$= n - c^g V^g$$

amount
remaining in
the gas phase



表面過剰量 W_{ex}

$$W_{ex} = (d+e+f) - (d+f)$$

$$= n - c^g V^g (\text{dead space})$$

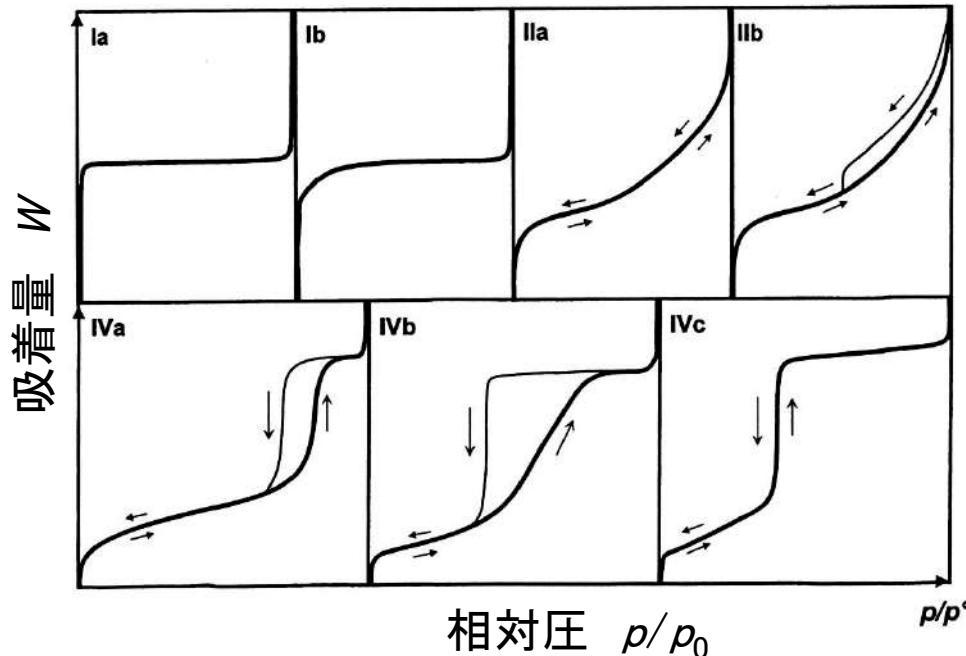
amount counted in
the gas phase

n : 系内にある全吸着質量

$$W_{ab} = a \int_0^t c(z) dz = W_{ex} + c^g V_{ad}$$

a : 表面積

3.2 吸着等温線



Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).

- Ia: ミクロポアフィリング (micropore filling)
- Ib: ミクロポアフィリング+共同充填 (cooperative filling)
- IIa: 多分子層吸着
- IIb: 非剛体のスリット状細孔やプレート状粒子凝集体への吸着
- IVa: メソ孔における毛管凝縮
(均一な球状粒子の凝集体や圧縮体への吸着)
- IVb: メソ孔における毛管凝縮
(粒子サイズが不揃いで細孔径に分布がある系への吸着)

1. Henry's law

$$W = k_H p$$

2. Freundlich eq.

$$W = kp^{1/n}$$

virial 展開

$$\ln\left(\frac{W}{p}\right) = K_1 + K_2 W + K_3 W^2 + \dots$$

3. Langmuir eq.

单分子層吸着

$$W = \frac{abp}{1 + ap}$$

$$\rightarrow \frac{p}{W} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{b}$$

$a \equiv k_a/k_b =$ 吸着平衡定数／吸着相互作用

$b \equiv N_s =$ 飽和吸着量

吸着平衡

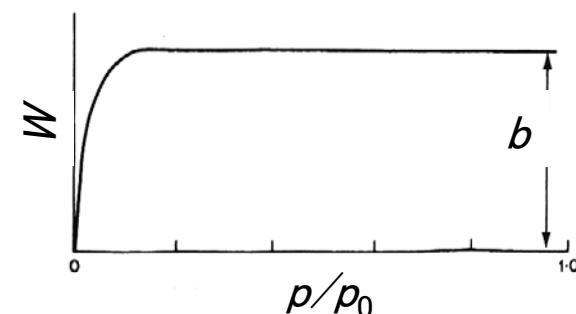
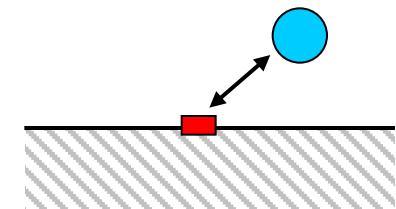
吸着速度 v_a = 脱着速度 v_d

$$v_a = k_a p (N_s - N_a)$$

$$v_d = k_d N_a$$

k_a, k_d :	速度定数
N_s :	総吸着サイト数
N_a :	既吸着サイトの数
μ :	衝突頻度

$$k_H = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{W}{p} \right)$$



4. Brunauer–Emmett–Teller (BET) eq.

多分子層吸着

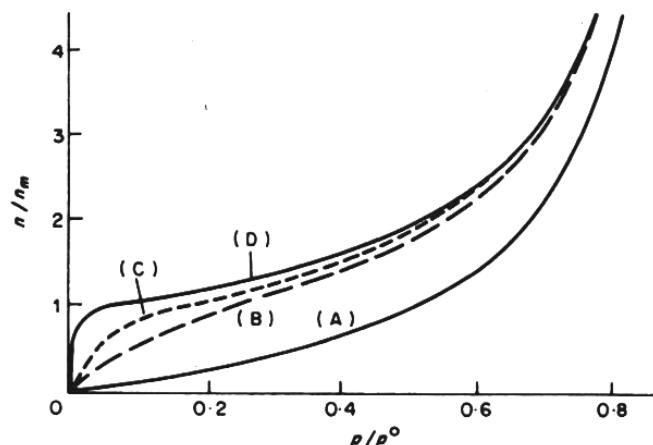
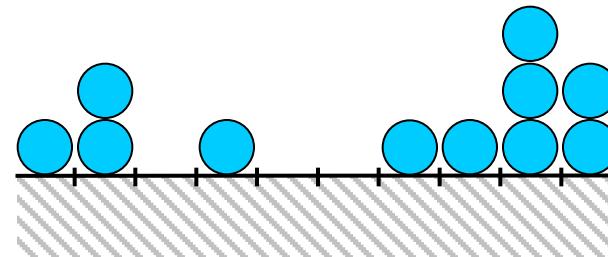


Fig. 2.1 Curves of n/n_m against p/p^0 , calculated from the BET equation (2.12) for different values of c : (A) $c = 1$; (B) $c = 11$; (C) $c = 100$; (D) $c = 10000$.

Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).



仮定

- ・2層目以降の吸着熱は凝縮熱と等しい
- ・横の分子間相互作用はない

$$W = \frac{v_m C p}{(p_0 - p)\{1 + (C-1)(p/p_0)\}}$$

$p \ll p_0$ のとき、Langmuir eq.となる

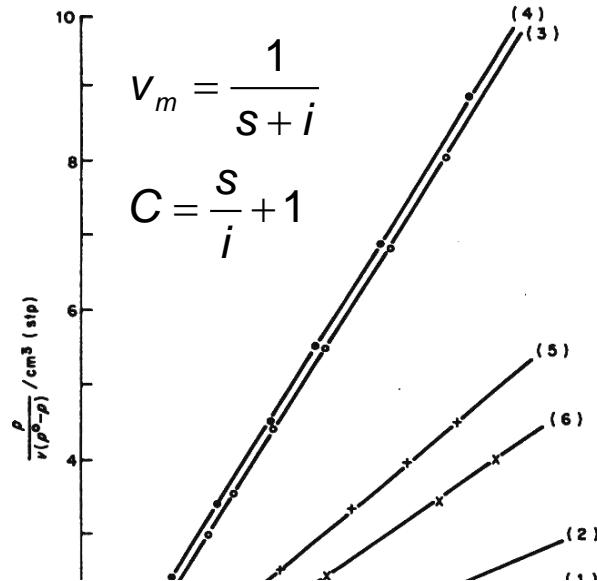
C は吸着相互作用を反映 (>0)

$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

吸着式2

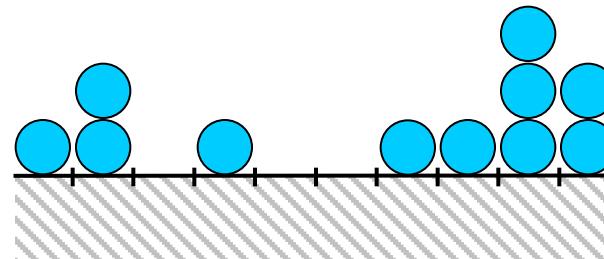
4. Brunauer–Emmett–Teller (BET) eq.

多分子層吸着



$C \gg 1$ のとき

$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$



仮定

- ・2層目以降の吸着熱は凝縮熱と等しい
- ・横の分子間相互作用はない

$$W = \frac{v_m Cp}{(p_0 - p)\{1 + (C-1)(p/p_0)\}}$$

$p \ll p_0$ のとき、Langmuir eq.となる

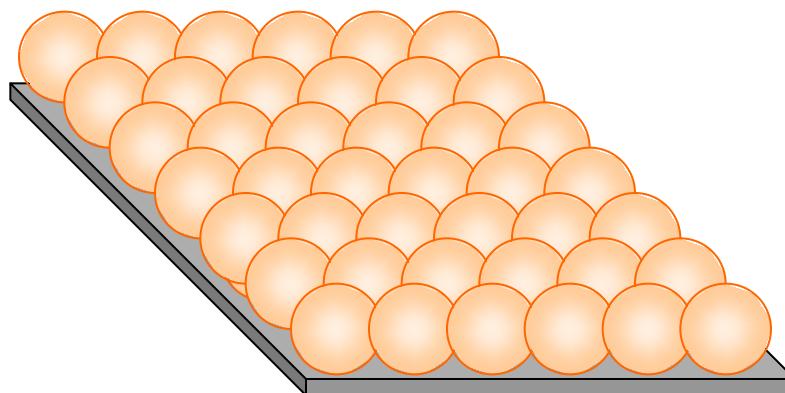
C は吸着相互作用を反映 (> 0)

$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

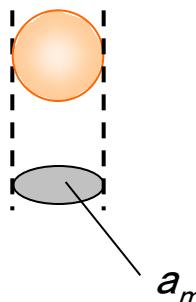
切片 / 傾き s



比表面積の計算方法

比表面積 a (m^2/g)

$$a = \frac{v_m a_m L}{M} \times 10^{-20}$$

Emmett and Brunauerの a_m 算出式

$$a_m = 1.091 \left(\frac{M}{\rho_L L} \right)^{2/3}$$

 ρ_L : 測定温度における吸着質の液体密度 v_m : 単分子層吸着量 (g/g) a_m : 分子占有面積 (\AA^2) L : Avogadro数 M : 吸着質の分子量 (g/mol) v_m を $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ で求めたときは

$$a = \frac{v_m a_m L}{22414} \times 10^{-20}$$



ガスの種類	温度(°C)	飽和蒸気(mmHg)	分子断面積(Å²)
N ₂	-196(液体窒素温度)	760	16.2
	-183(液体アルゴン温度)	250	17.0
Ar	-183(液体アルゴン温度)	760	13.8
Kr	-196(液体窒素温度)	3	18.5
CO ₂	-78(ドライアイス/エタノールスラリー温度)	1,000	19.5
O ₂	-183(液体アルゴン温度)	760	14.6
CH ₄	-183(液体アルゴン温度)	82	16.0
H ₂ O	25	24	10.8
n-C ₄ H ₁₀	0	810	32.1

Ref.) http://www.yuasa-ionics.co.jp/powder/term_powder/sokutei_genri.html

5. Polanyiの吸着ポテンシャル理論

- 多分子吸着層の体積 ϕ

$$\phi = \frac{W}{\rho}$$

多分子層吸着

仮定

吸着分子は液体状態

- 吸着ポテンシャル(adsorption potential) ε
(気相から吸着層へ吸着質を移動する仕事)

$$\varepsilon = RT \ln(p_0 / p)$$

特性曲線(characteristic curve)

吸着剤固有であり、温度に依存しない

→ Dubinin–Radushkevich (DR) plot

Micropore volume filling model

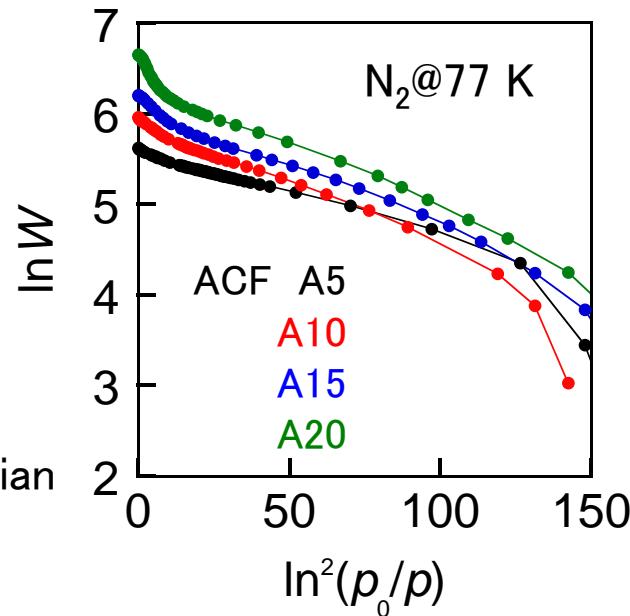
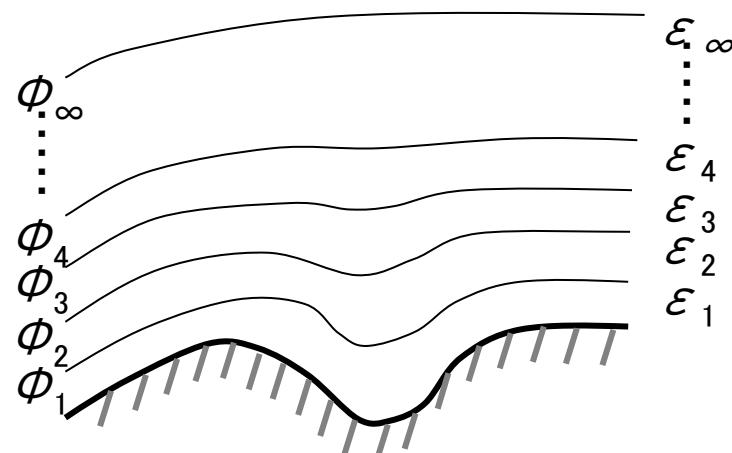
$$\ln W = - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2(p_0 / p) + \ln W_0$$

仮定

細孔径分布は Gaussian

親和係数(吸着質依存) 特性吸着エネルギー(吸着剤依存)

吸着引力場 = 吸着空間



比較プロット

標準吸着等温線 (standard isotherm)

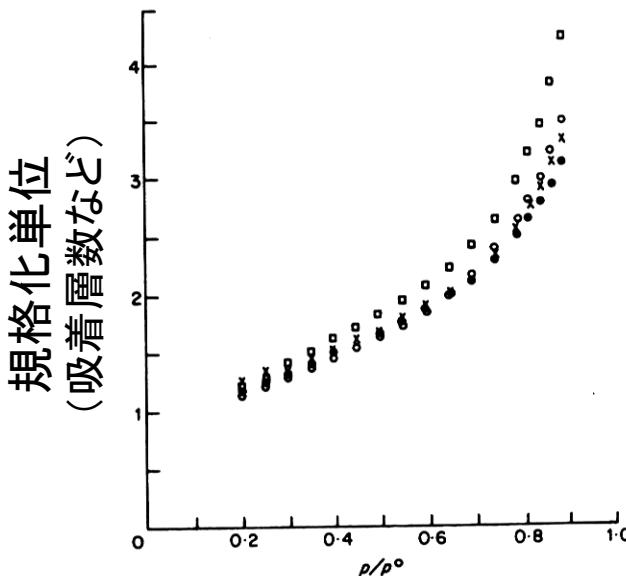


Fig. 2.26 Comparison of a number of standard isotherms of nitrogen at 77 K, plotted as n/n_m against p/p° . ○, Shull;¹²⁵ ×, Pierce;¹²⁴ □, de Boer *et al.*;¹⁰⁹ ●, Cranston and Inkley.¹²⁷

Ref.) Adsorption, Academic Press (1999).

t-plot method

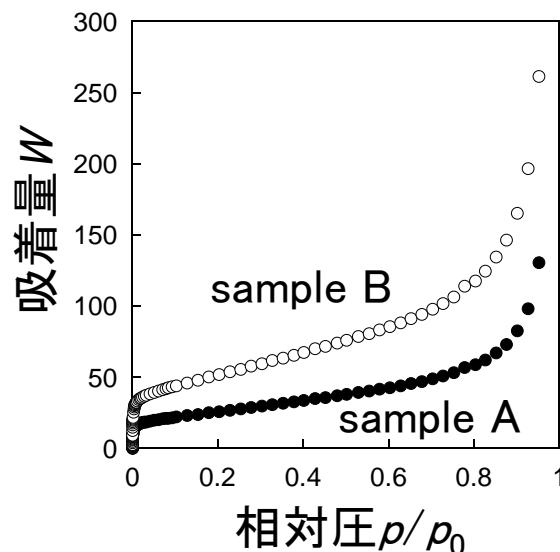
$$t = \frac{W}{v_m} \sigma \quad \text{单分子層の厚さ } \sigma \\ (\text{N}_2: 0.354 \text{ nm})$$

$$\rightarrow \text{slope} = v_m / \sigma$$

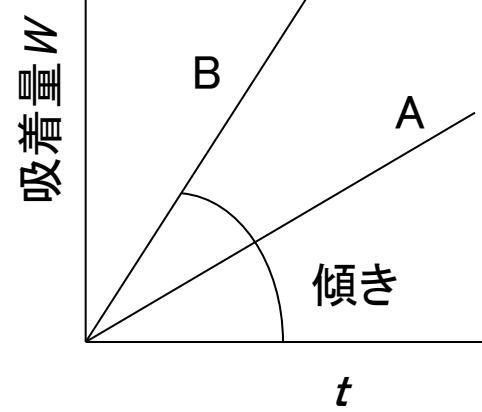
$$\text{比表面積 } a = a_m v_m L$$

$$\therefore a = a_m \sigma L \times (\text{slope})$$

Adsorption isotherms



t-plots

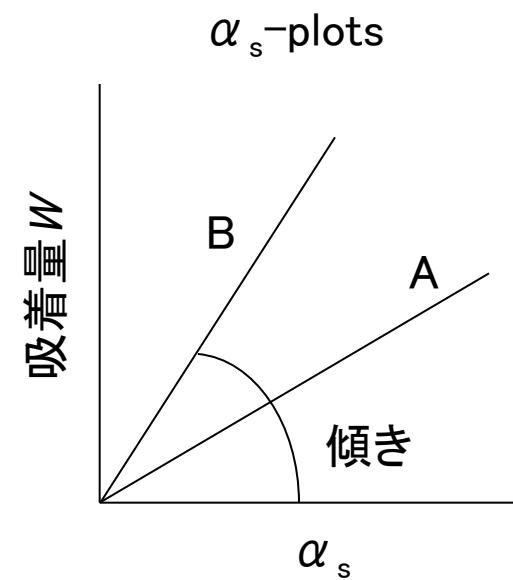
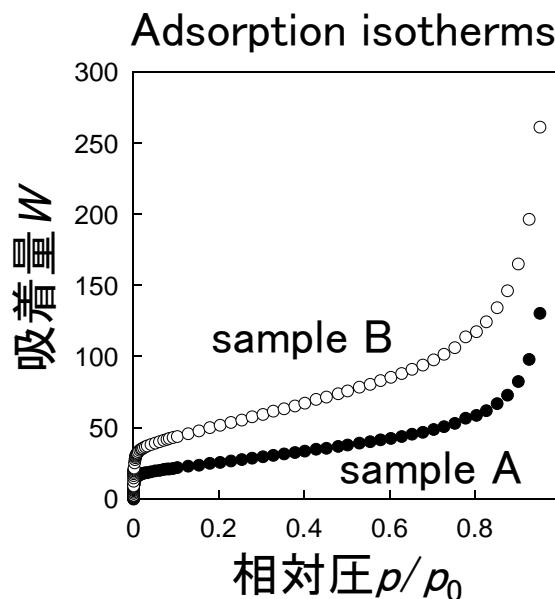


- α_s -plot method

$$\alpha_s = \frac{W}{W(p/p_0 = 0.4)}$$

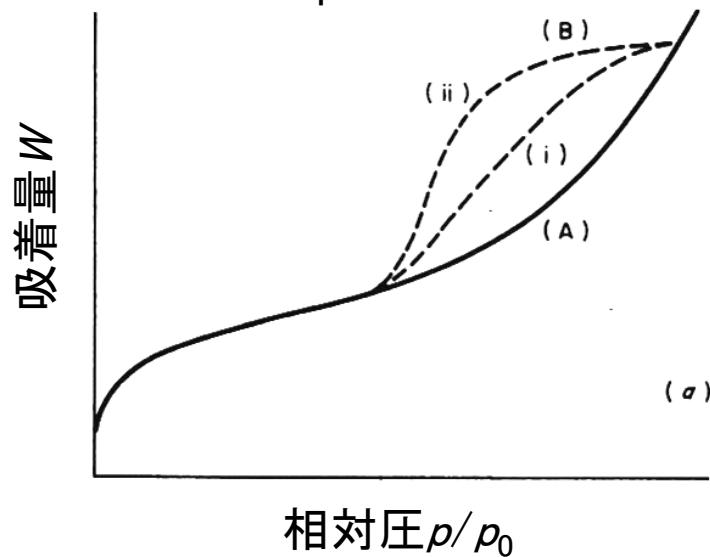
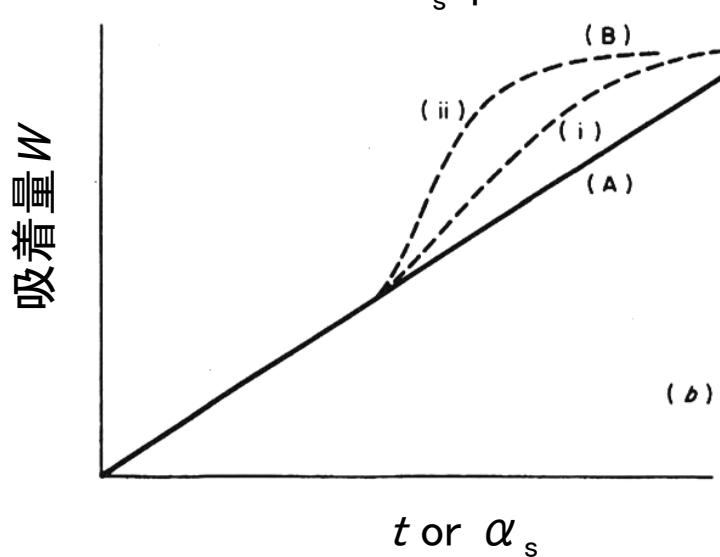
$$\frac{\text{slope(sample)}}{\text{slope(standard)}} = \frac{W_{0.4}(\text{sample})}{W_{0.4}(\text{standard})} = \frac{a(\text{sample})}{a(\text{standard})}$$

$$a(\text{sample}) = \frac{\text{slope(sample)}}{\text{slope(standard)}} \times a(\text{standard})$$

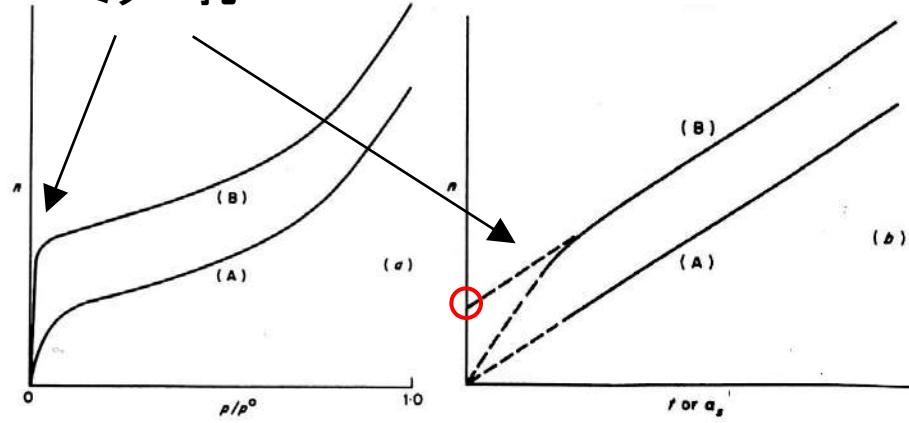




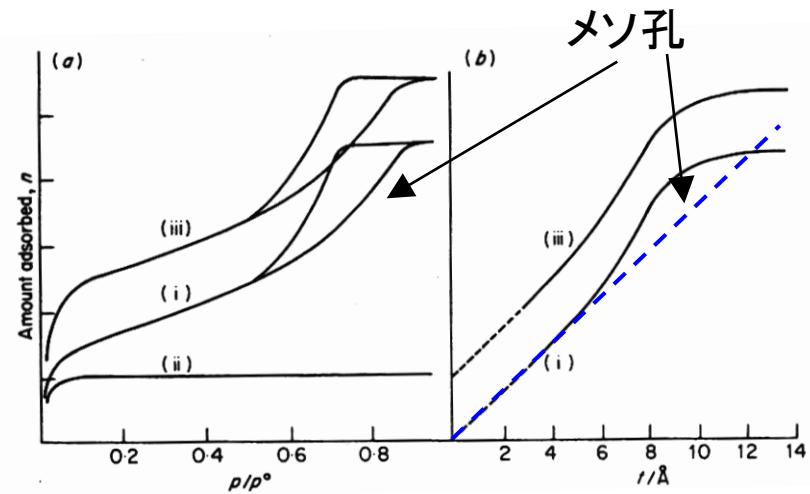
Adsorption isotherms

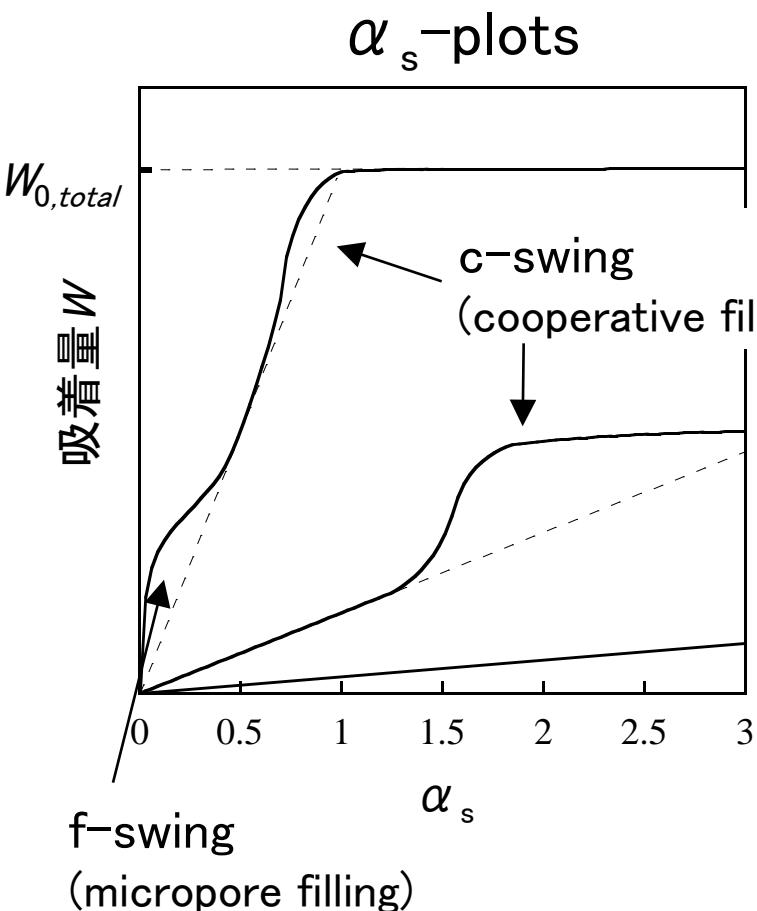
 t - or α_s -plots

ミクロ孔



メソ孔





ミクロ孔
メソ孔
平坦表面
(マクロ孔)

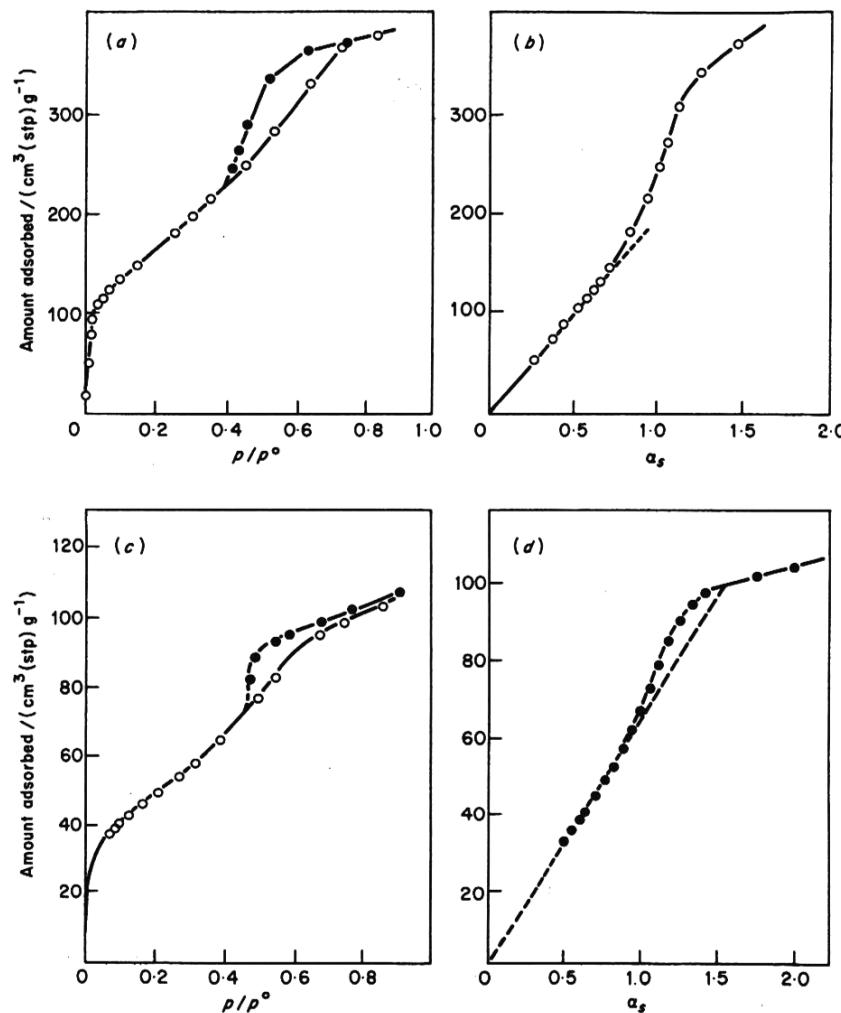
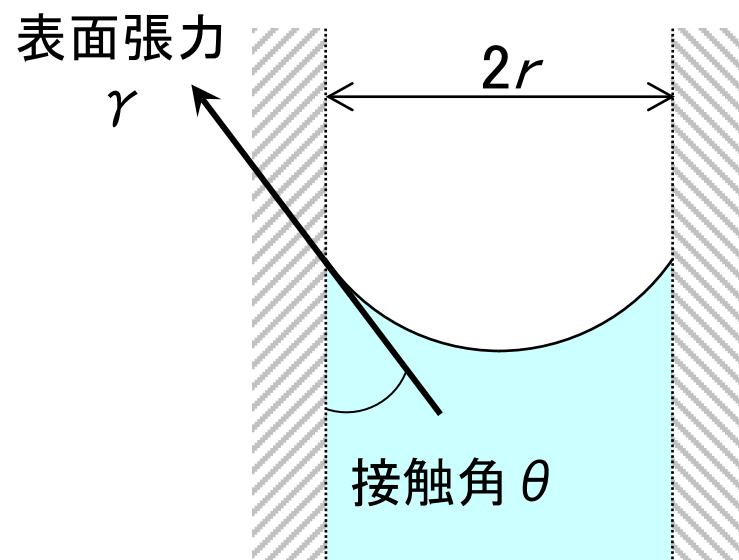


Fig. 3.25 (a) Nitrogen adsorption isotherm and (b) α_s -plot for mesoporous silica gel³² F. The α_s -plot is based on the α_s -data given in Table 2.14. (c) Nitrogen adsorption isotherm and (d) α_s -plot for chromium oxide gel B2 heated in air at 280°C for 27 h.⁷³ The reference substance for the α_s -plot was a chromium oxide gel which had been heated at 880°C and aged.



細孔内の液体の飽和蒸気圧

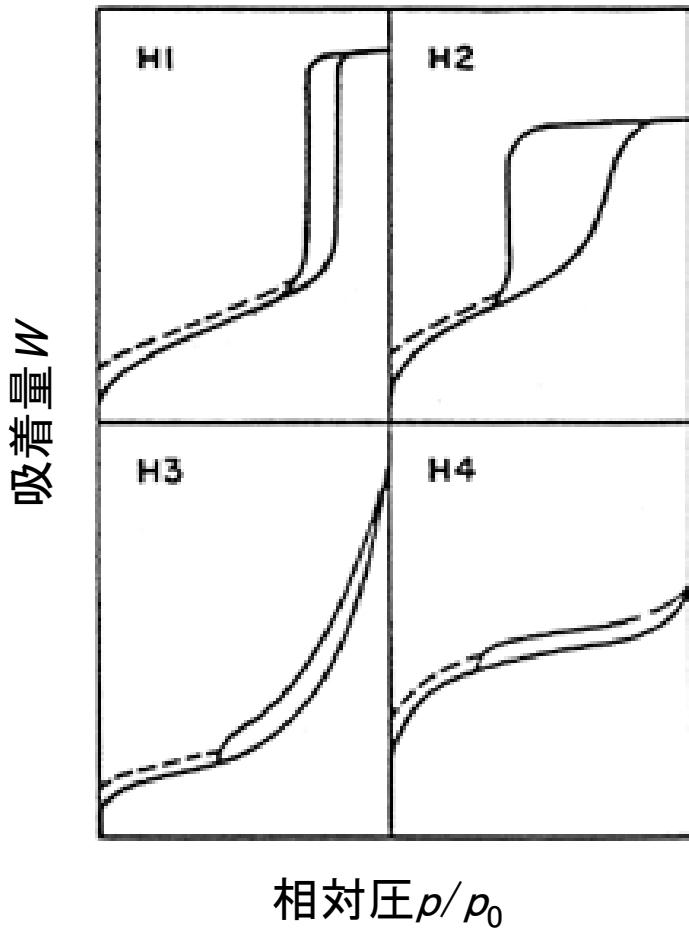
Kelvin式

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{r_m} \cos\theta$$

平面での飽和蒸気圧

V_m : モル体積

$0^\circ < \theta < 90^\circ$ なので、毛細管中の液面は平らな液面より飽和蒸気圧が低い。



- H1: 両端開放のシリンダー状細孔、
均一な球形粒子の集合体による細孔、
インク瓶状の細孔
- H2: H1タイプの細孔で、細孔径に分布がある場合
- H3: スリット状やプレート状細孔
- H4: H3タイプにミクロ孔が共存している場合

メソ孔領域

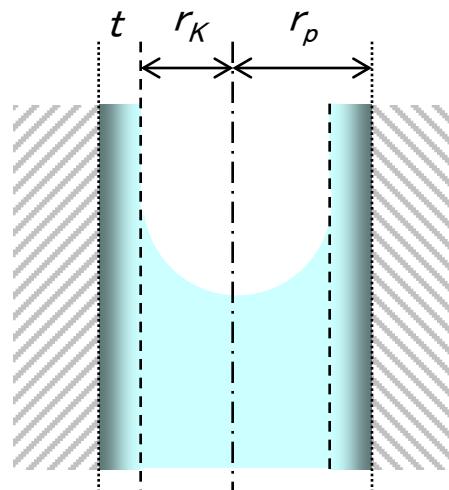
BJH法(Barrett-Joyner-Halenda)

CI法(Cranston-Inkley)

DH法(Dollimore-Heal)

いずれもシリンダー型細孔についてKelvin式に基づいて算出。

これら理論の違いは、吸着層の厚み t の計算による違いであり、主に適用外の2 nm以下の細孔にてその差は顕著。



$$r_p = r_K + t$$

Kelvin式

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{r_m}$$

γ : 表面張力
 V_m : モル体積

$$r_K = r_m \text{と仮定すると, } r_m = \frac{0.953}{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}$$



ミクロ孔領域

MP法

t -plotの傾きから算出。

HK法 (Horvath-Kawazoe)

Lennard-Jones関数を用いて求めたスリット状細孔内の平均ポテンシャルから算出。

SF法 (Saito-Foley)

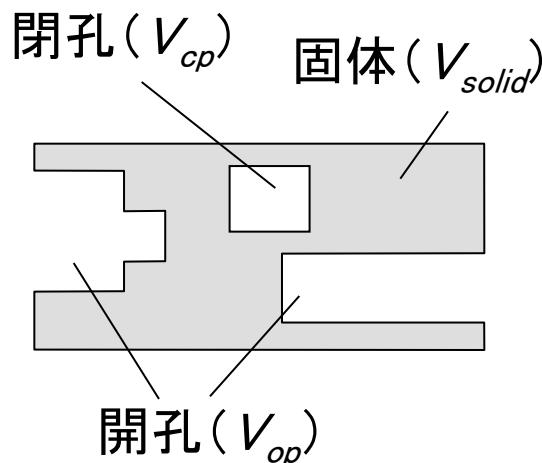
平均ポテンシャル考察をシリンダー状細孔に拡張。

ミクロ孔領域～メソ孔領域

DFT(Density functional theory, 密度汎関数)法

GCMC(Grand Canonical Monte Carlo)法

理論式またはシミュレーションにより様々な細孔径の吸着等温線を得ておき、実験データを吸着等温線のデータセットを用いてフィッティングして算出。



真密度
(固体密度)

$$\rho_t = \frac{m}{V_{solid}}$$

粒子密度

$$\rho_p = \frac{m}{V_{solid} + V_{cp}}$$

みかけ粒子密度 $\rho_{ap} = \frac{m}{V_{solid} + V_{cp} + V_{op}}$

m: サンプル質量

・実測吸着量

$$W_{exp} = W_{ad} + W_{buo}$$

負の値

表面過剰量

(試料の排除体積による)
浮力効果分

・実測重量変化vsガス圧力の傾き

$$(slope) = \frac{dW_{exp}}{dP} = \frac{d}{dP} \{W_{ex} - \rho_{bulk} (V_{solid} + V_{cp})\}$$

$$\rho_{bulk} = \frac{M}{RT} P$$

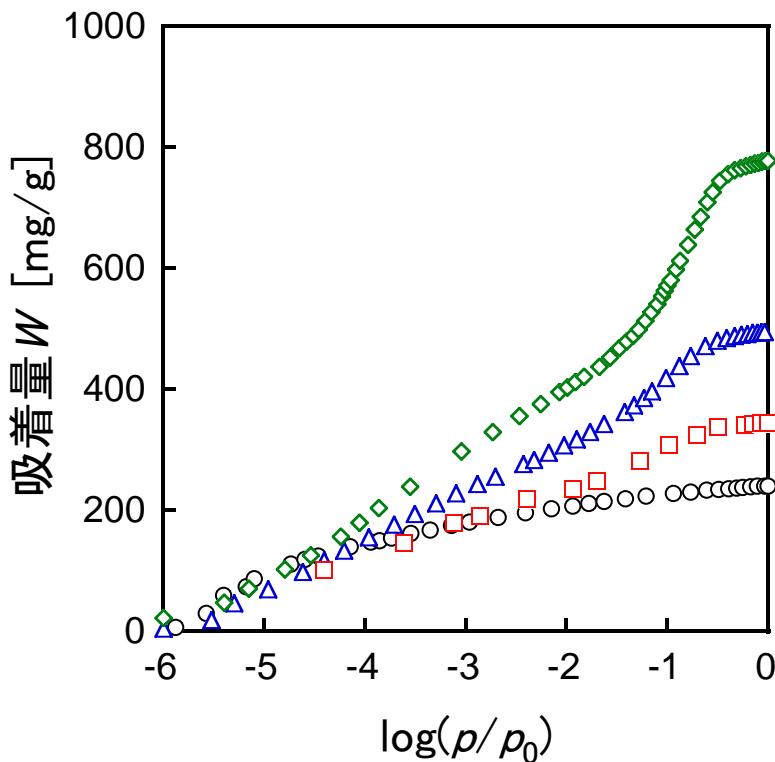
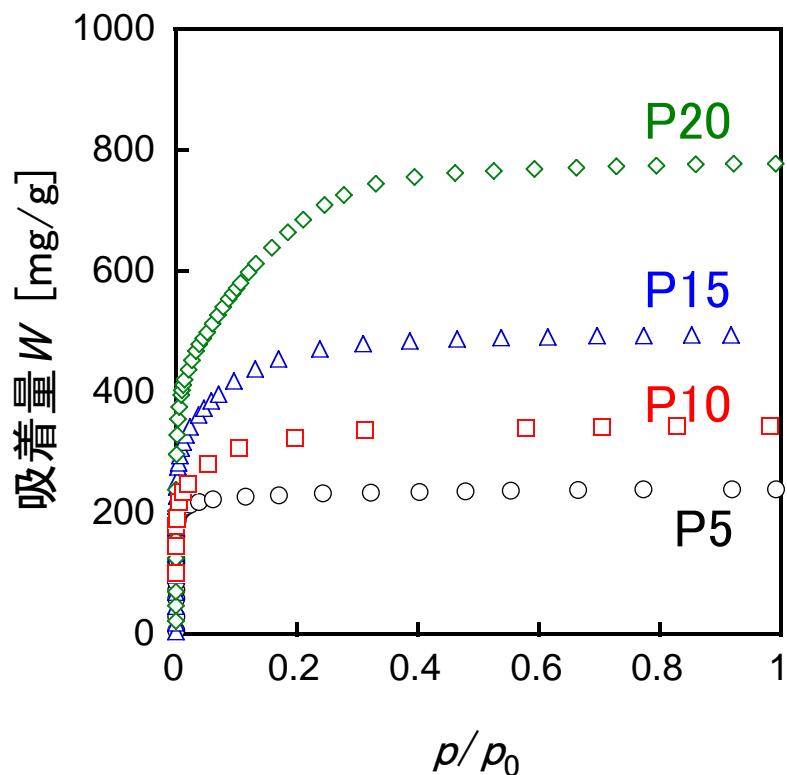
M: ガスの分子量

(dW_{ex}/dP) が無視できるほど小さい時、

$$(slope) = -\frac{M}{RT} (V_{solid} + V_{cp})$$

$$\therefore \rho_p = -\frac{M}{RT} \frac{1}{(slope)}$$

N_2 adsorption isotherms at 77 K
for pitch-based activated carbon fibers (ACFs)

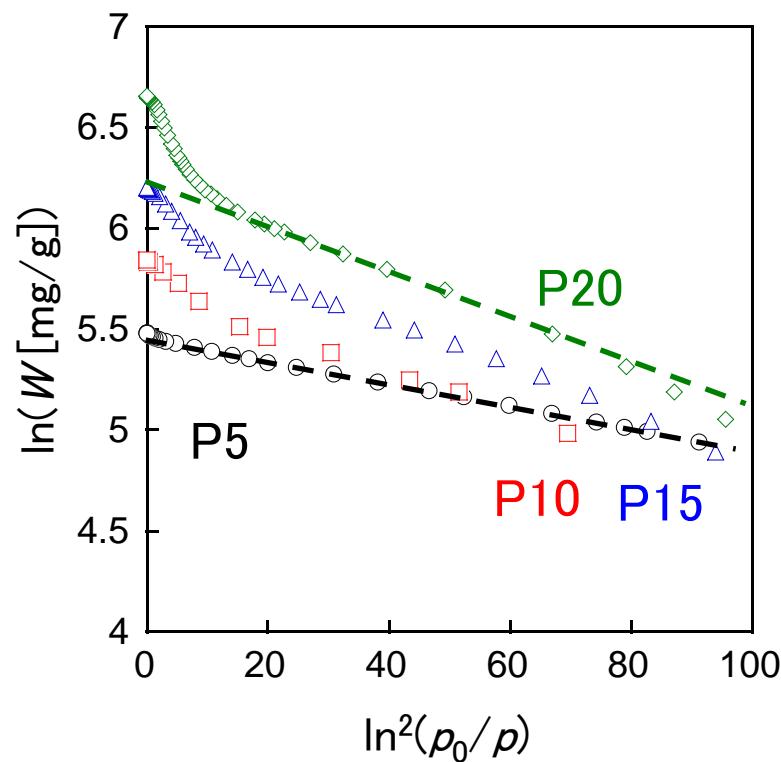
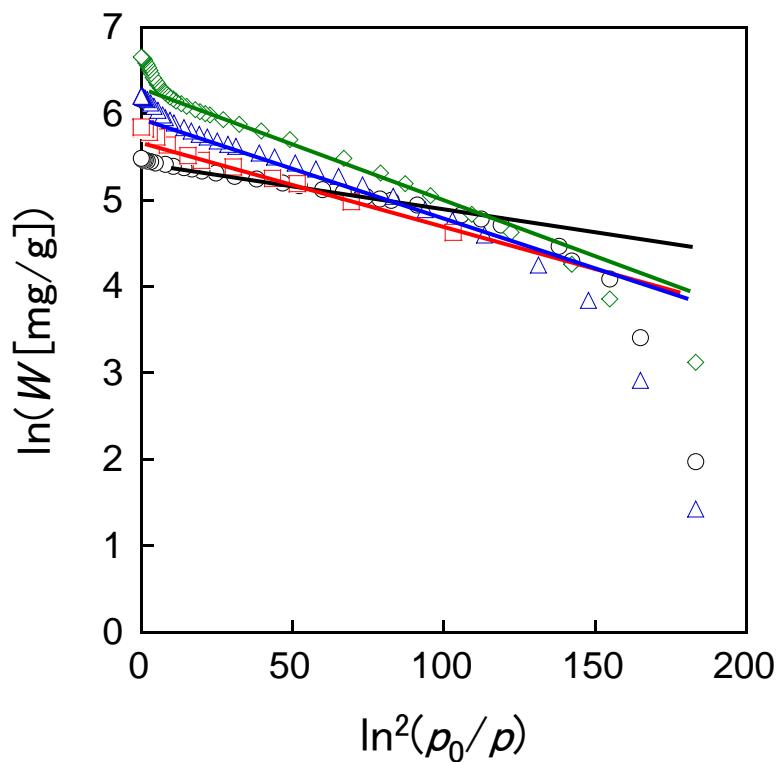


試料：ピッチ系活性炭素纖維(Adol Co.)

DR plots

$$\ln W = - \underbrace{\left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2}_{\text{親和係数 } \beta \text{ (N}_2: 0.33)} \ln^2(p_0 / p) + \underbrace{\ln W_0}_{\text{切片}}$$

傾き



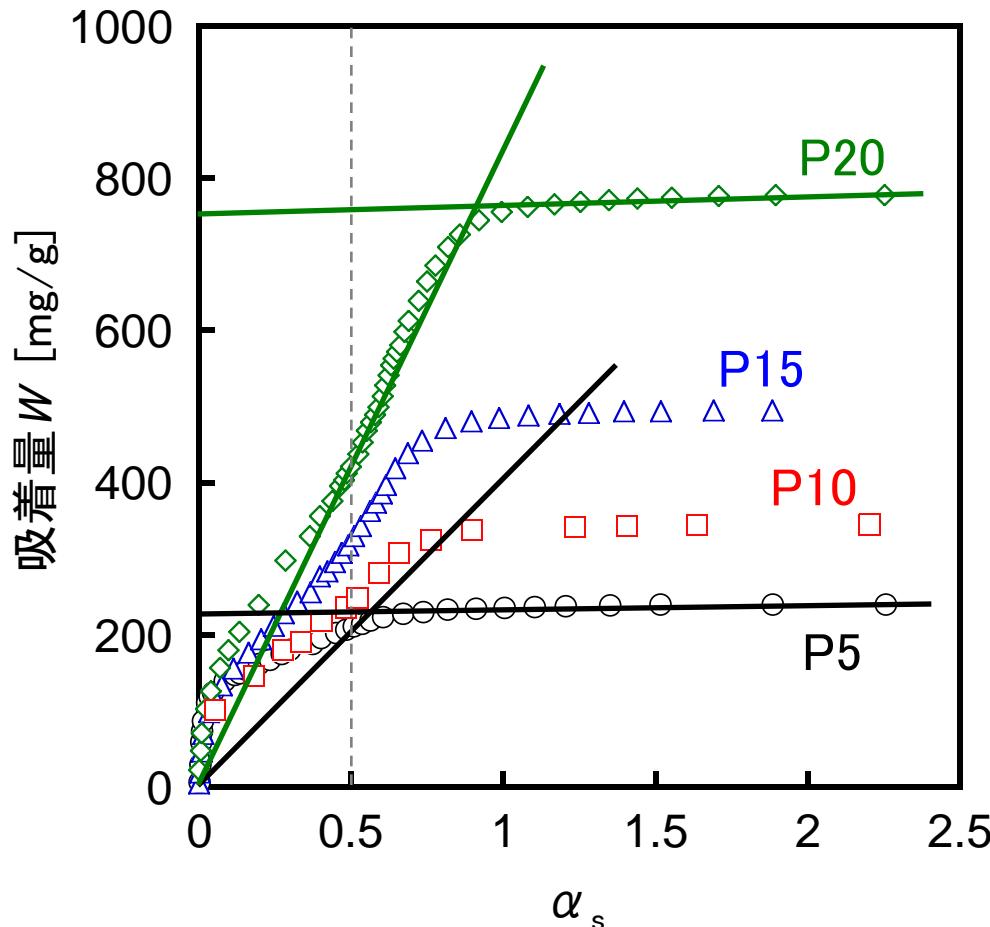
DR plots

$$\ln W = - \underbrace{\left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2}_{\begin{array}{l} \text{親和係数 } \beta \\ (\text{N}_2: 0.33) \end{array}} \ln^2(p_0 / p) + \underbrace{\ln W_0}_{\text{切片}}$$

傾き

DR解析より求めたピッチ系活性炭素纖維の細孔構造パラメーター

	ミクロ孔容量 W_0 (cm ³ /g)	特性吸着エネルギー (kJ/mol)
P5	0.279	26.5
P10	0.344	19.9
P15	0.499	17.9
P20	0.640	17.4

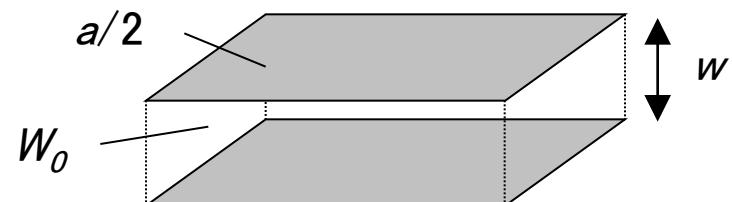
α_s -plots

標準試料: non-porous carbon #32B

傾き \propto 比表面積 (a)

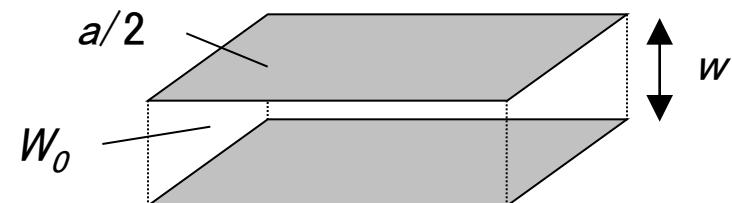
平均細孔径

$$W = \frac{\text{全細孔容積}}{2W_0} \cdot \frac{1}{a_{total} - a_{external}}$$

スリット状細孔

α_s -plots

	全比表面積 a_{total} (m ² /g)	外表面積 $a_{external}$ (m ² /g)	全細孔容量 $W_{0,total}$ (cm ³ /g)	平均細孔径 w (nm)
P5	884	3	0.294	0.67
P10	958	8	0.407	0.86
P15	1310	30	0.599	0.94
P20	1803	18	0.946	1.1

スリット状細孔

カーボンナノホーン

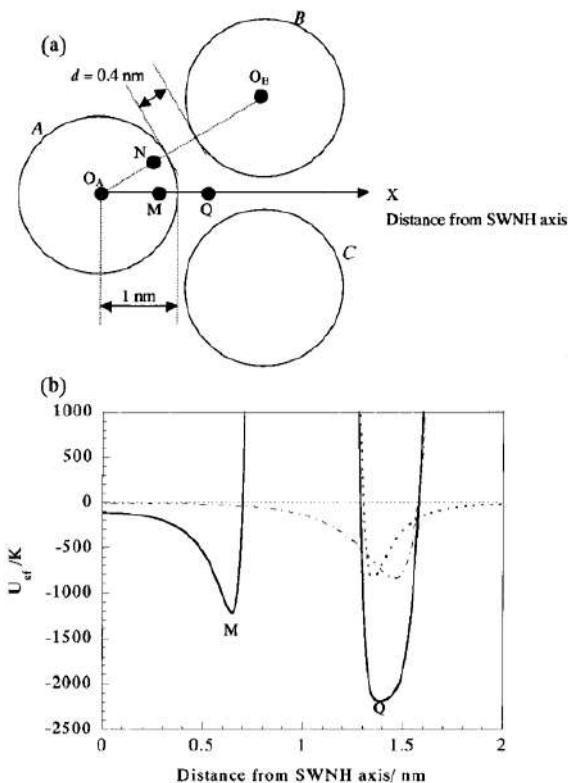
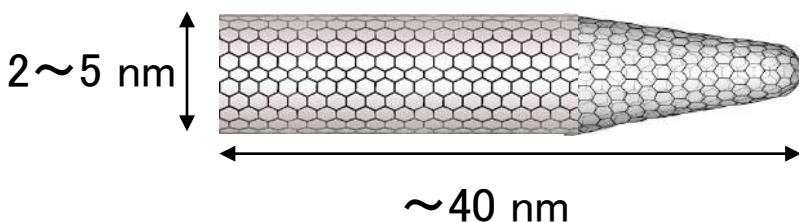
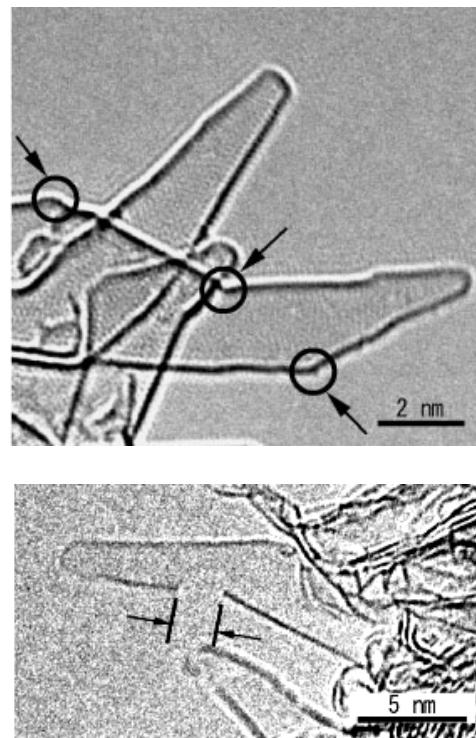
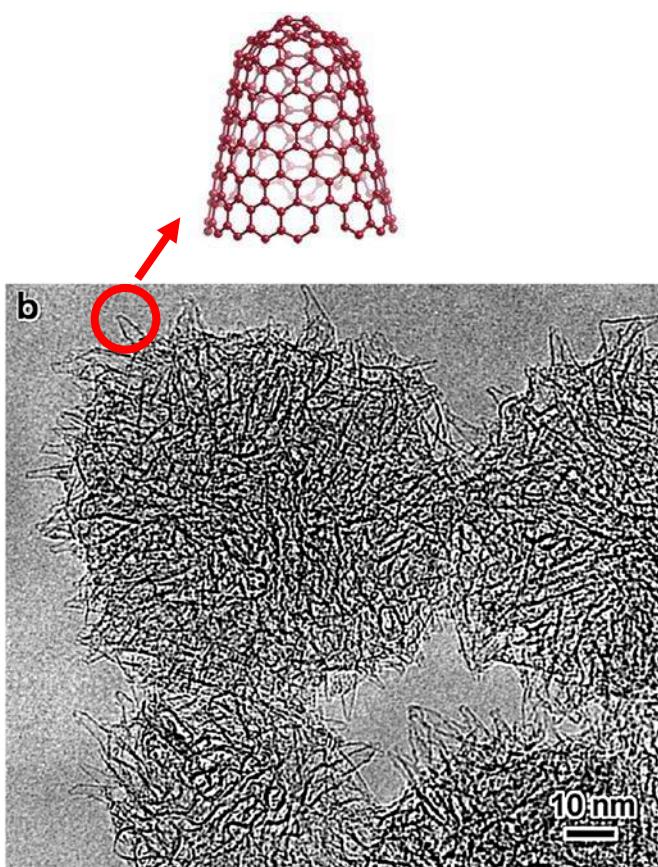
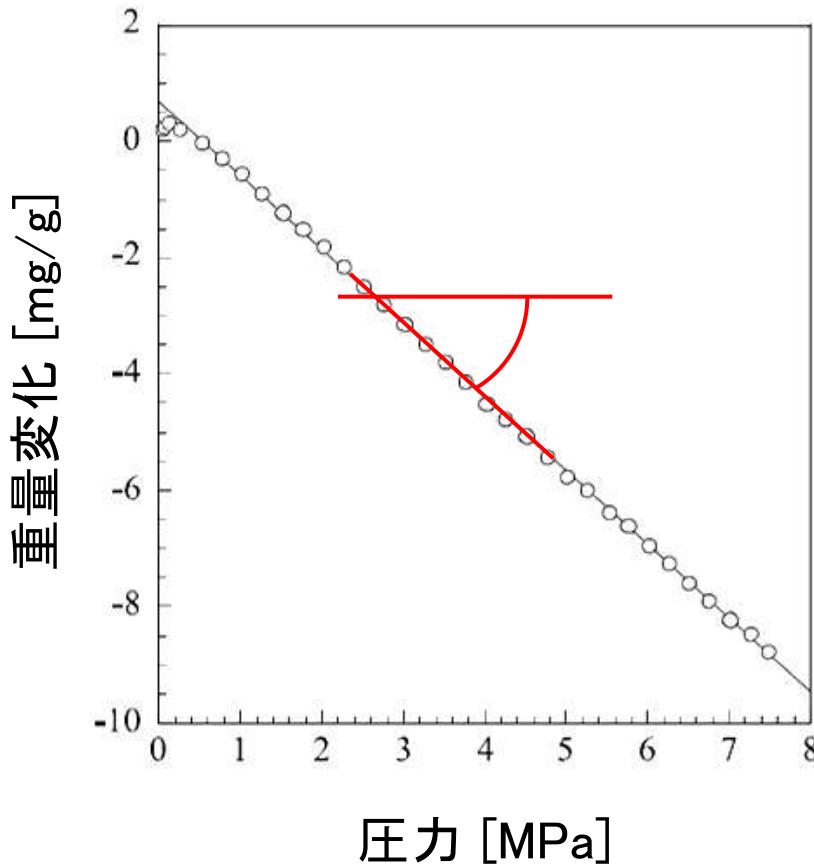


Figure 2. Interaction molecular potential. (a) Illustration of arrangement of SWNHs; (b) Potential curves of nitrogen-SWNH (• •) SWNH A; (× —) SWNH B; (—) SWNH assembly.

Ref.) *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 165 (1999).
J. Phys. Chem. B, **105**, 10210 (2001).
Adv. Mater., **16**, 397 (2004).

高圧ヘリウム浮力等温線

Buoyancy change of SWNH with He pressure at 303 K



粒子密度

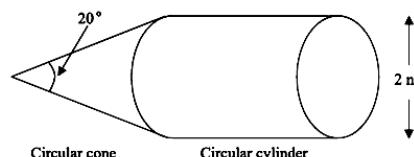
$$\rho_p = \frac{m}{V_{solid} + V_{cp}} = -\frac{M}{RT} \frac{1}{(\text{slope})}$$
$$= 1.25 \text{ g/cm}^3$$

真密度
(固体密度)

グラファイトの密度: 2.27 g/cm^3

$$\rho_t = \frac{m}{V_{solid}}$$

→ 閉孔体積: $V_{cp} = 0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$



幾何学計算密度
 1.45 g/cm^3

Ref.) Chem. Phys. Lett., 331, 14 (2000).

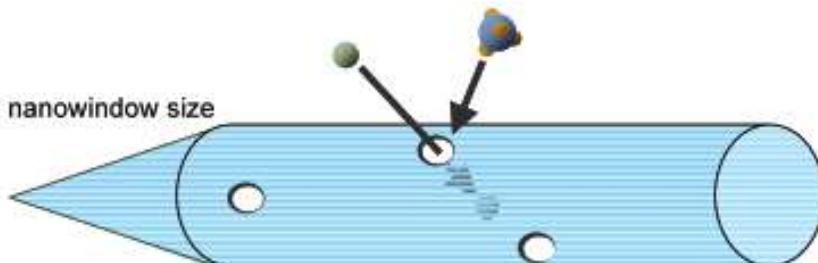
分子篩効果

(a)

Closed: molecular diameter > nanowindow size

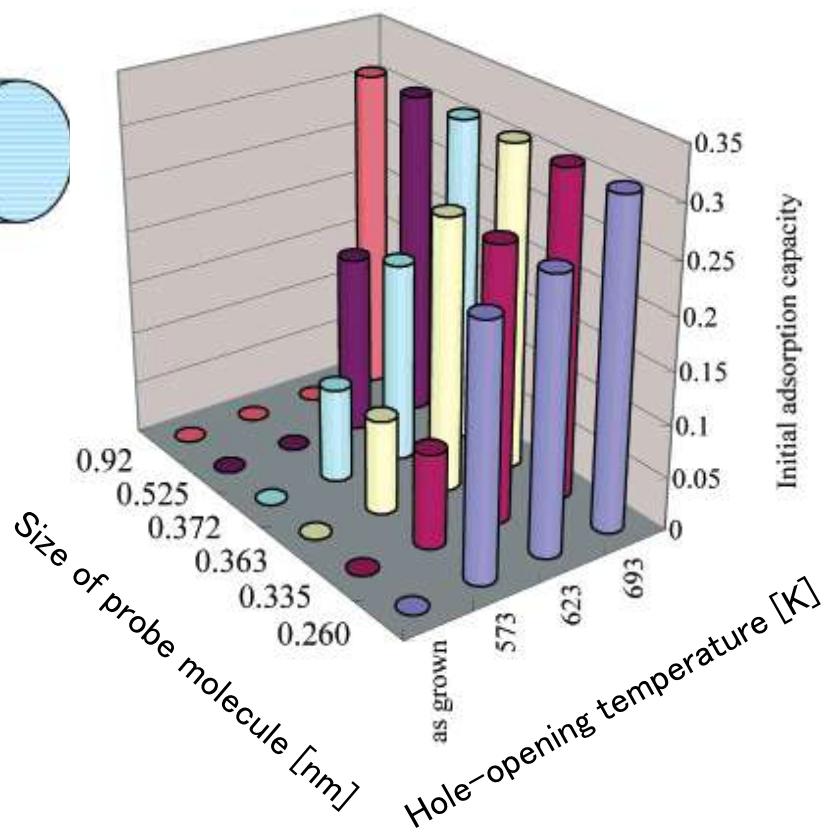
Open:

molecular diameter < nanowindow size



(b)

temperature	closed pore	initial adsorption capacity					
		He	Ar	N ₂	CH ₄	SF ₆	C ₆₀
	(nm)	0.2602	0.335	0.3632	0.3721	0.525	0.92
K	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹	ml g ⁻¹
as grown	0.36	0	0	0	0	0	0
573	0.12	0.24	0.09	0.09	0.09	0	0
623	0.10	0.26	0.26	0.26	0.19	0.17	0
693	0.05	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31



Ref.) J. Phys. Chem. B, 106, 12668 (2002).



- ガス吸着法により比表面積、細孔容量、細孔径、細孔径分布など、各種の細孔構造パラメーターを決定することができる。
- しかしながら、正しい解析法を適応することが肝要である。
- 更に、他の分析手法の併用により、多角的な検討が望ましい。