

BET 法による吸着表面積の決定

報告者: No.7 05253011 Fumiya Kashiwai / 柏井史哉
共同実験者: No.5 伊藤

実験日: 2025/12/2

1 Introduction

BET 法により、活性炭の吸着表面積を測定する。

BET 法では、固体表面への多層の吸着を仮定する。この過程のもとで、次の理論式が導かれる。窒素分圧 $x = P_{N2}/P_0$ の時の吸着した気体の体積 v の間に、

$$\frac{1}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m} + \frac{1}{v_mc} \left(\frac{1-x}{x} \right) \quad (1.1)$$

ただし、 v_m, c は物質に固有の定数である。この式へのフィッティングにより、定数を求める。

ただし、BET 法の適用範囲は $0.05 < x < 0.35$ とされていることに注意してプロットを行った。

2 Experimental

模式図に示したような真空ラインを用いて実験を行った。トラップは常に十分量の液体窒素で冷却した。

1. 吸着管を取り付け、ガス球以外の真空ライン内部を 10 min 程度空引きした。内部圧力は 36 Pa まで低下した。以下、ゼロ点での圧力としてこの値を用いる。
2. 空間 V (C7, C8, C9 と圧力計の間) に窒素を導入したのち、平衡状態となった時の圧力を P_1 として記録した。
3. コック C9 を開け、吸着管に窒素を導入した。平衡状態となった時の圧力を P_2 として記録した。
4. この測定を 4 回繰り返し、測定結果を表??にまとめた。
5. 吸着管を大気圧に開放したのち、82.6 mg の活性炭を吸着管に入れた。
6. 吸着管を取り付け、真空引きしたのち液体窒素で冷却した。ガス球以外の真空ライン内部を 10 min 程度空引きした。
7. 空間 V に窒素を導入し、平衡状態となった時の圧力を P_{10} とした。
8. コック C9 を開け、吸着管に窒素を導入した。平衡状態となった時の圧力を P_1 として記録した。
9. この測定を 20 回繰り返し、 n 回目の測定圧力を P_{n0} および P_n として記録し、測定結果を表??にまとめた。

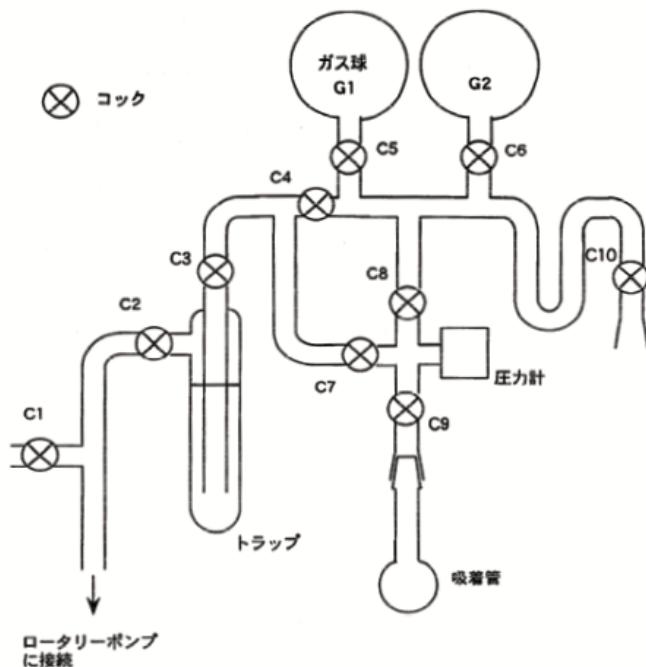


図 1: 実験装置の模式図、テキストより引用

3 Results and Discussion

表 1: $P - V$ Data

P_1 (Pa)	P_2 (Pa)	$P_1 - P_0$ (Pa)	$P_2 - P_0$ (Pa)	V_A (cm^3)
12500	4260	12500	4230	82.9
7130	2450	7090	2410	82.7
4070	1410	4030	1370	82.8
2340	820	2300	784	82.3

3.1 死体積の決定

テキストの式により、4回の測定結果から、 $V_A = 82.7 \pm 0.3\text{cm}^3$ と決定された。テキストに従い、活性炭の体積は無視して、これを死体積として扱う。

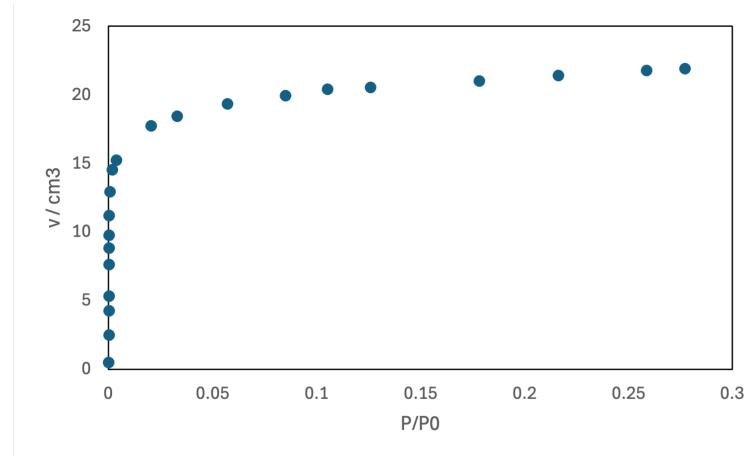


図 2: 実験結果のプロット

3.2 BET へのプロット

測定結果は図 2 に記した。吸着した窒素の体積 v 、平衡圧 P は測定結果をもとに、テキストの処理に従い求めた。その際、圧力のゼロ点として 36 Pa を引いた値を用いた。

BET 法を適用するにあたり、 x に対して $v(1 - x)$ をプロットした。この時、短調增加（傾きが正）の領域に限って BET 法は適用可能である [1] が、この条件を満たしているのは、プロット 3 より、 $x < 0.06$ の範囲である。

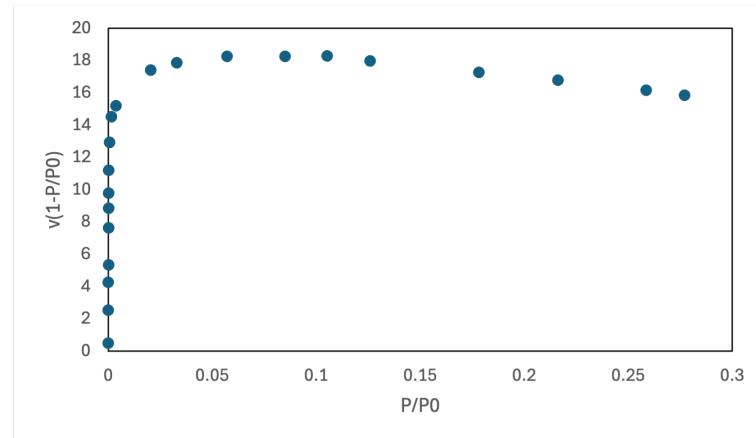


図 3: Rouquerol plot

そこで、 $0.01 < x < 0.06$ の範囲の 5 点を用いてプロットを行い、傾きおよび切片を最小二乗法により決定した。

傾き 7.28×10^{-5} 、切片 5.40×10^{-2} と決定され、これより $v_m = 18.5[\text{cm}^3]$, $c = 741$ と計算された。 $(c$ は無単位)

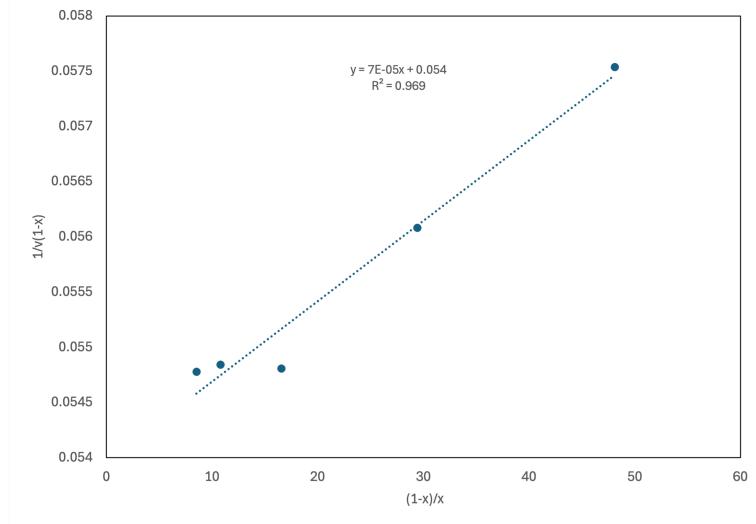


図 4: BET plot

3.3 窒素分子の吸着表面積

分子一個が占める体積 v は

$$v = \frac{28.013\text{g/mol}}{\rho N_A} = 5.76 \times 10^{-23}[\text{cm}^3] \quad (3.1)$$

FCC 構造を作っていると仮定すると、分子の直径を d として、 $v = \frac{d^3}{\sqrt{2}}$ となる。

故に、窒素 1 分子が占める面積 σ は、

$$\sigma = \frac{\sqrt{3}}{2} d^2 = 0.163\text{nm}^2 \quad (3.2)$$

3.4 活性炭の吸着表面積

単分子吸着量 $V_m = 18.53\text{cm}^3/\text{g}$ より、まず吸着分子数は $\frac{V_m}{22414}$ によって決まり、表面積は先ほどの σ を用いて

$$S = \frac{V_m}{22414} \times N_A \times \sigma = 81.1\text{m}^2/\text{g} \quad (3.3)$$

と決定される。

また、 E_1 については式 (9) の係数を 1 として計算し、

$$E_1 - E_L = +RT \ln c = 4.23\text{kJ/mol} \quad (3.4)$$

と決定される。文献値 $E_L = 5.6\text{kJ/mol}$ を用いると、 $E_1 = 9.8\text{kJ/mol}$ となる。

c の値については、文献によりばらつきが見られるが、一般に 50~300 をとり、500 を超える場合にはマイクロポアが疑われる [2]。実際、今回の解析ではマイクロポアあるとして、Rouquerol plot を用いる必要があつたため、通常の多層の吸着と比較して、マイクロポアが存在し、 c が大きいするのが合理的である。

Reference

- [1] <https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/powder/lecture/practice/p02/lesson16/index.html>
- [2] <https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/powder/lecture/practice/p02/lesson15/index.html>