

資料

参照触媒を用いた測定法の標準化

— 1. BET表面積測定法 —

触媒学会参照触媒委員会

1. はじめに

参照触媒制度の目的¹⁾は、共通に使い得る触媒を提供し、他の研究者の測定結果との対比を容易にすることである。その結果、ある反応を行なった研究者が、多数の方法によって測定された反応結果や物性値を使って議論することが可能になるであろう。例えば酸測定のように同一物性に対して種々の測定法が用いられている場合には、それらの測定法間の比較も容易になる。また、同一の測定法であっても、装置や条件の微妙な相違のため測定結果が必ずしも一致するとは限らないが、このような場合にも、参照触媒を用いて各々の測定法のチェックをすることができる。さらには、多数の研究者が測定を繰り返すうちに、誤差の原因や精度向上の方法が明らかとなり、その測定法の標準化やマニュアル化を促すことにもなる。

参照触媒委員会は、測定法の標準化の最初の試みとして、5種の Al_2O_3 参照触媒(JRC-ALO-1~5)のBET表面積測定プロジェクトを昭和55年に開始し、以下に示すような一応の結論を得た。現在それに続くプロジェクトとして、COのパルス法による担持金属触媒の金属表面積の測定の標準化を進めており¹⁾、そのマニュアルも近く発表する予定である。

BET表面積測定の原理と方法が確立されてからかなりの年月が経過しており、米²⁾、英、仏、独ではJISに相当する規格が制定されるにいたっている³⁾。そのため、測定結果に疑念が持たれることはほとんどなかったであろう。しかし、昭和54年10月の第1回参照触媒討論会に報告された5種類のアルミナ参照触媒のBET表面積には非常に大きなばらつきが見られた⁴⁾。そこで、測定法のチェックを兼ねて、平均的な表面積を決定するために、標準の処理条件を定め、討論会参加者に表面積測定をあらためて依頼した。測定は、配付済みの試料を標準条件に従って処理した場合と拠点で保管中の試料を一括して処理した後配付した場合について行なった。測定に協力いただいた研究室は、北大理・田部研、三菱油化・中研、茨城大工・岡崎研、出光興産・中研、千代田化工・総合研、東大工・御園生研、東工大・高木氏、横浜国大・小笠原研、日揮・衣浦研、名大工・村上研、京大工・吉田研および乾研、山口大工・土屋研、長崎大工・鹿川研である。その結果、すでに報告したように、かなりの精度で表面積を決定することができた⁵⁾。その後の検討により、ばらつきの主な原因も明らかとなり、標準的な測

定法を確立することができた。以下に、測定法の概略と注意事項^{2,6~9)}を紹介したのち、表面積の集計結果とばらつきの原因を記すことにする。なお、測定はすべて液体窒素温度における窒素吸着により行なわれたので、記述はこの範囲に限定する。BET法の原理、装置および操作等については、総説等に詳しく紹介されているので、詳細は引用文献を参照されたい。

2. 測定法

2.1 前処理

第1回参照触媒討論会において、つぎのような標準処理条件を定めた。

(1) 110℃の乾燥器中で1晩乾燥。

(2) デシケター(乾燥剤は指定せず)中で24時間以上放冷後、秤量。

(3) 測定装置内において真空下あるいは不活性ガス流通下で300℃2時間焼成。

(1)と(2)の操作は、(2)で測定した重量(焼成前重量)をもとに比表面積を算出するための操作であり、焼成後重量を基準にする場合には必要はない。実際に、この操作を省略しても焼成後重量基準の表面積値は変わらなかったことが報告されている。

(3)の焼成操作は、後述のように、誤差の最も大きな原因となるので、焼成条件を厳密にコントロールする必要がある。最適の焼成条件は試料によって異なるが、ASTMでは300℃、3時間以上、 10^{-3} torr以上の真空下という条件を指定している。

2.2 容量法(定容法)⁶⁾

定容法装置の基本的部分の概略を図1に示した。この

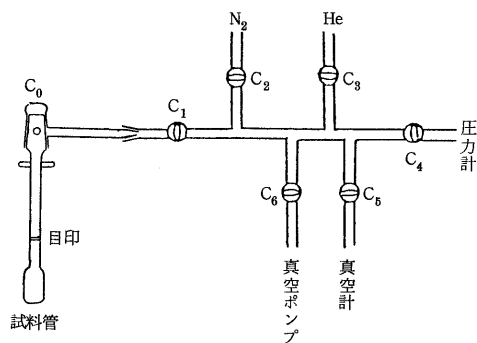


図1 容量法装置の概略

方法では、マニホールド(コック $C_1 \sim C_6$ および圧力計に囲まれた部分)から試料管に N_2 を導入した時の系内の気体 N_2 の減少量から吸着量を測定する。

死容積の測定

(4) 上記(3)の後、室温まで放冷後、排気。

(5) 試料管の目印まで液体窒素に浸す。この時の液体窒素のレベルを測定中、特に以下の(7)と(11)の操作において、一定に保つ。

試料管を5cm以上液体窒素に浸し、液体窒素のレベルを数mm以内に保つ必要がある^{3,8)}。液体窒素の減少にあわせてジュワー瓶の位置を上げてレベルを合わせるのは誤差を生じやすい。液体窒素を目印まで補充する、ジュワー瓶に液体窒素を満たしフタをするなどの方法が今回報告された。

液体窒素を放置すると、空気中の酸素が溶け込んで温度が上昇し、その液体窒素温度における N_2 の飽和蒸気圧(P_0)は大気圧より高くなる。純度97%で P_0 は大気圧より15torr高くなり、表面積には約2%の誤差を生じる⁷⁾。液体窒素温度を $\pm 0.1^\circ C$ の精度で測定する^{3,8)}、あるいは毎日新しい液体窒素を使う必要がある²⁾。ただし、今回報告された値は、すべて大気圧あるいは760torrを P_0 として得られた結果である。おそらく、新しい液体窒素を使えば、その時点の大気圧を P_0 としてもそれほどほどの誤差を生じないのであろう。

(6) マニホールドに数100torrのHeを充し、圧を記録する。

(7) C_1 を開けてHeを試料管に導入し、平衡に達したのち、圧を記録する。

(8) 理想気体の法則を使って、He導入前後の圧とマニホールドの容積から液体窒素中に浸した試料管の死容積(コック C_1 からさきの容積)を計算する。

He導入前後に室温の変動があれば、誤差の原因となる。装置全体を恒温($\pm 0.1^\circ C$)に保つか、あるいは導入前後に室温を測って補正する必要がある³⁾。

N_2 吸着量の測定

(9) 系内を十分に排気。

(10) マニホールドに N_2 (純度99.9%以上必要)を充し、圧を記録する。

(11) コック C_1 を開けて N_2 を試料管に導入し、平衡到達後、平衡圧(P)を記録する。

平衡圧測定までの時間が短すぎることで、しばしば誤差の原因となっている⁹⁾。10分間で圧の変化がないことが必要とされている⁶⁾。(10)、(11)の操作においても、上述の液体窒素レベルおよび室温についての注意が必要である。

(12) N_2 導入前後の圧、マニホールド容積と死容積から吸着量を計算。

(13) 上記の(10)~(12)の操作を繰り返し、平衡圧が $P/P_0 = 0.05 \sim 0.35$ の範囲内で数点測定。

試料重量の測定

(14) 系内を排気しながら液体窒素のジュワー瓶を取り除き、室温に戻した後、大気圧の N_2 あるいは乾燥空気を導入し、コック C_0 を閉じる。

(15) 試料管をはずしてグリースを拭き取り、秤量。試料管重量との差から焼成後試料重量を計算。

重量測定の見誤差もしばしば比表面積の見誤差の原因となる⁹⁾。十分な注意が必要である。

2.3 流通法⁷⁾

流通法装置と原理の概略を図2に示した。 $N_2 + He$ の混合ガスを連続的に流しておき、試料管を液体窒素に浸すと、 N_2 が選択的に吸着する。平衡到達後、加熱して脱離する N_2 量をガスクロ用TCDにより測定する。

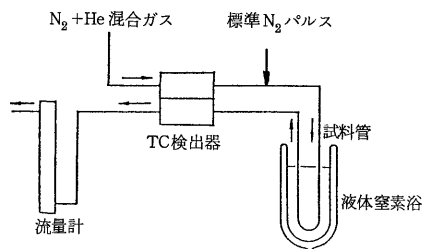


図2 流通法装置の概略

(16) 上記(4)の焼成後、室温まで放冷。

(17) $N_2 + He$ 混合ガスを流し、ベースラインが安定した後、試料管を液体窒素に浸す。この時、吸着による N_2 の減少ピークが観測される。

液体窒素の純度についての注意は上記(5)を参照。

(18) 平衡到達後、液体窒素のジュワー瓶を除き、水をいれたピーカーで試料管を加熱。この時、脱離ピークが観測される。

(19) TCDのキャリブレーションのために、既知量の標準 N_2 パルスを導入。

(20) 混合ガス中の N_2 分圧を平衡圧とし、脱離ピークと標準ピークから吸着量(脱離量)を計算。後述のように、脱離ピークと標準ピークの高さによっては大きな誤差を生じる。

(21) 試料管をはずして秤量。試料管重量との差から焼成後試料重量を計算。

重量が誤差の原因になりやすいことは上記(15)に記した通りである。

3. 計 算

表面積の計算には、まず、上で求めた吸着量(v)と平衡圧(P)をBET式に代入して、単分子層吸着量(v_m)を求める。一般的には次の直線式が用いられる。

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} x \quad (1)$$

ここで、 x は相対圧(P/P_0)、 P_0 は使用した液体窒素温度における N_2 の飽和蒸気圧(上記(5)参照)、 c は定数である。 $P/v(P_0 - P)$ を x に対してプロットすれば(BETプロット)、勾配と切片から v_m が求められる。一般に、BET式は $P/P_0 = 0.05 \sim 0.35$ の範囲で成り立つといわれているが、BETプロットの直線範囲の上限が意外に低い場合がある。プロットの直線範囲を確認し、その範囲

内で4~6点測定する必要があるといわれている^{3,8)}。

BET式は、次のようにも変形できる⁶⁾。

$$\frac{1}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m} + \frac{1}{v_m c} \frac{1-x}{x} \quad (2)$$

このプロット(新プロットあるいは慶伊・高木プロットと呼ばれる)では、切片だけから v_m が求められる。両プロットの例を図3に示した。慶伊・高木プロットは、BETプロットに比べて、低圧側の点の重みが大きく、また、直線からのずれが拡大される。

簡便法として一点法も用いられている。

$$v_m = v(1-x) \quad (3)$$

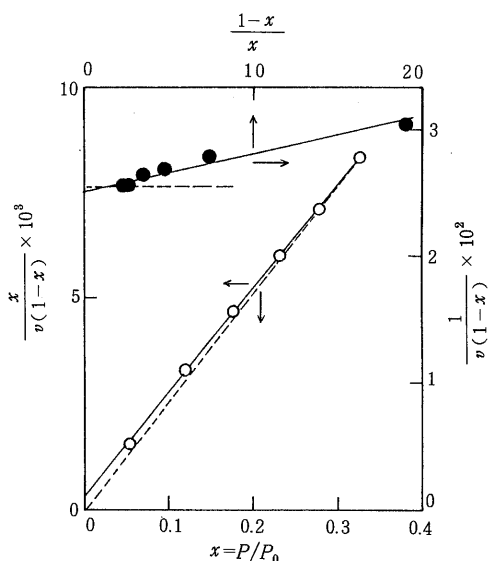


図3 BETプロットと慶伊・高木プロットの比較
(ALO-1, 焼成前重量基準)
○: BETプロット(175m²/g), ●: 慶伊・高木プロット(173m²/g), 破線: 一点法(171m²/g)

一点法は(1)と(2)式のそれぞれ第一項と第二項を無視し、さらに $c \gg 1$ と仮定した場合に相当し、(1), (2)に比べ常に小さな値を与える。一点法を含めて、計算式の相違による誤差は2~5%程度であると言われている⁶⁾。

v_m を分子数に換算し、N₂分子の占有断面積を掛ければ表面積が得られる。N₂分子の占有断面積としては、0.162nm²の値が一般に用いられている。

4. 集計結果

前記14研究室の計16台の装置によって測定した比表面積の集計結果を表1および図4に示した。測定法は、

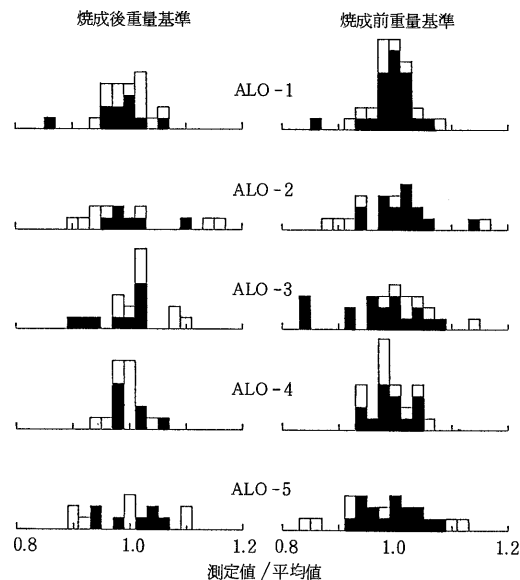


図4 比表面積測定値の度数分布
黒塗り: 容量法, 白抜き: 流通法

表1 アルミナ参照触媒比表面積集計結果

	ALO-1	ALO-2	ALO-3	ALO-4	ALO-5
焼成後重量基準					
平均値 ^{a)} (m ² /g)	176	294	128	174	251
点数	11	5	13	14	8
相対標準偏差(%)	3.4	3.3	3.8	2.7	3.8
95%信頼区間(%)	2.4 ^{b)}	4.6	2.4	1.6	3.4
単純平均値 ^{c)} (m ² /g)	175	295	128	174	250
焼成前重量基準					
平均値 ^{a)} (m ² /g)	170	273	123	167	239
点数	17	11	19	18	13
相対標準偏差(%)	3.9	4.2	4.3	3.3	4.3
95%信頼区間(%)	2.0	2.9	2.1	1.7	2.7
単純平均値 ^{c)} (m ² /g)	169	273	121	166	236

a): 系統誤差と著しい偏差を有する値を除いた装置別平均値. b): 真の値(母平均)は95%の確率で平均値±2.4%の範囲内にある. Studentのt-分布¹⁰⁾による. c): 報告値すべてを平均.

容量法が10, 流通法が6であった。計算法は高木プロットが一例, 一点法が6例(すべて流通法)で, 他はすべてBETプロットであった。N₂分子占有断面積は, 0.170, 0.158nm²としたのが1例ずつで, 他はすべて0.162nm²であった。ただし, 0.162nm²に換算して集計したので, 結果のばらつきには関係ない。

同一装置で4~5回測定を繰り返した場合の最大誤差は, ±2.5% (ALO-1) 以内であったが, 集計結果全体として見れば, 最大誤差は10%であり, かなり大きい。特に, ALO-2と5のばらつきが顕著であり, 容量法より流通法の方がばらつきが大きかった。また, 表1の標準偏差から明らかなように, 焼成後重量当たりより焼成前重量当たりの方がばらつきが大きい(信頼区間の差はデータ数の相違によるものである)。類似の試みのSCI/IUPAC/NPLプロジェクト⁸⁾(容量法, 焼成後重量基準のみ)における最大誤差は13%であり, 本プロジェクトのばらつきと同程度である。一方, ASTMの規格²⁾(同上)には同一装置による誤差は1%, 装置間の誤差は3%とされており, これに比べれば集計結果のばらつきはかなり大きい。

表1の単純平均値および図4の度数分布は, 各研究室から報告された値をそのまま集計した結果である(同一試料を繰り返して測定した場合も複数のデータとして扱った)。一方, 平均値は, 後述の系統誤差を含むと考えられる値および偏差が非常に大きい値を除き, 装置別に平均した結果である(ただし配付済み試料と一括処理試料は別の点として扱った)。単純平均値とそれほどの差はないが, この値の方が正確であると考えられる。

前処理条件の影響

固体の比表面積は, 吸着水等を除いた純粋な固体の重量当たりで計算するのが妥当である。ASTM等の規格にもそのように指定されている。本プロジェクトであえて焼成前重量当たりの値を求めたのは, 特に流通法においてジョイントのパッキングが試料管に付着して正確な重量を測定できないことがある, 試料管ごと取り外すことができない場合には試料を取り出して測定すると正確な重量が測定できないなどの意見に応えるためである。焼成前重量基準のばらつきの原因の一つは, 比表面積算出の基準とする重量の誤差である。焼成による重量減少率にはかなりのばらつきが見られた。デシケーター中の乾燥剤を指定しなかったのが主な原因であろう。焼成前重量基準のばらつきは予想ほど大きくはなかったので, 便宜的な値として用いることはできるであろう。しかし, 触媒の比表面積として報告する場合には, なんらかの方法で重量減少率を求め, 焼成後重量基準の値に換算すべきであろう。

焼成温度の影響を図5に示した。焼成温度の上昇に伴い, 表面積はどの試料も増加するが, 表面積の大きいALO-2と5でその傾向が特に著しい。焼成に伴う重量減少率もこの2つの試料で特に大きかった。微細孔内の多量の吸着水を除くのに, より高温を要するのである。図5は焼成時間を縮めて焼成温度の影響を拡大した場合の結果であるが, 2時間焼成の場合にも同様の傾向

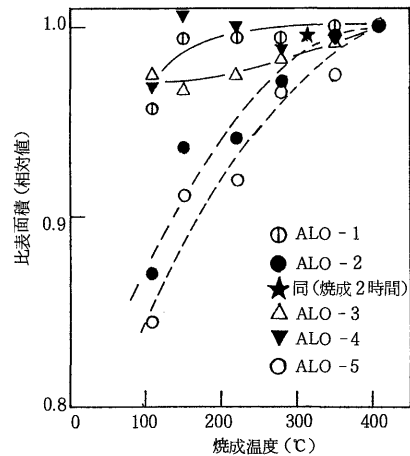


図5 焼成温度の影響
(流通法, 焼成時間15分)

が見られる。平均値に対する個々の測定値の比(相対値)と平均の比表面積の関係を図6に示した。このプロットにより, 表面積が関係する系統誤差をチェックできる。250°C焼成(□)の場合にはALO-2と5の相対値はかなり小さく, 図5と同様, この2つの触媒が焼成温度の影響をうけやすいことを示している。300°C焼成の結果にも同様の傾向を示す場合があった(△)。ALO-2と5のばらつきが大きいのは, この焼成操作の系統誤差に基づくものであろう。

焼成の影響は流通法で比較的顕著であったが, 容量法では, 黒丸の結果に若干その傾向があることを除けば, このような傾向は見られなかった。ただし, データ数が少ないため, 流通法と容量法の差が本質的なものであるか否かは不明である。

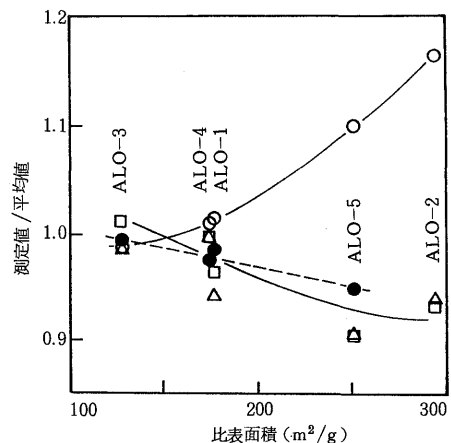


図6 比表面積に關係する系統誤差
□: 流通法(250°C焼成), △: 流通法(300°C焼成), ●: 容量法(300°C焼成), ○: 流通法(触媒量一定)

流通法の問題点

流通法では、TCD出力の非直線性による系統誤差の可能性がある。TCD出力と混合ガス中の N_2 濃度のプロットは下に凸のカーブになる⁷⁾。つまり、脱離ピークが標準ピークより高くなると、脱離 N_2 量は真の値より大きく見積られることになる。そのため、触媒量も標準パルスも一定のまま測定すると、表面積の大きい触媒ほど真の値より大きい値が得られると予想される。図6の白丸は、触媒量一定で測定された結果であり、この系統誤差を含む可能性が高い。市販の装置では6方コックにより一定量の標準パルスを導入するため、脱離ピークの高さが標準ピークに合うように触媒量を調整することが一般的に行なわれている⁷⁾。筆者らはシリンジ類によって標準パルスを導入して標準ピークの高さを脱離ピークに合わせる方式を試みたが、市販装置より操作が簡単で精度にも問題はなかった。

なお、この系統誤差と焼成による系統誤差を含む可能性の高い点を除くと、流通法の精度は容量法に比べて遜色はなかった。

5. 標準試料としての利用

以上のように表面積の値が確定した試料を、各自の装置や操作のチェックに利用することも参照触媒の目的の1つである。今回取り上げた5種類の Al_2O_3 参照触媒のうち、この目的に適しているのはALO-1, 3, 4である。なかでもALO-4は誤差も少なく、平均値の信頼度も高いので、最も目的に適っている。ALO-2と5は、前述のような焼成処理による系統誤差を生じやすいので、標準試料として用いるには焼成時間を長くするなどの注意を払う必要がある。装置や操作を再検討する場合には、容量法では高木のマニュアル⁸⁾あるいはASTM規格²⁾を、流通法では飯島らのマニュアル⁷⁾を一読されるようおすすめする。

多数の研究室の御協力により、100から300 m^2/g の範囲のBET表面積の標準試料をそろえることができた(200 m^2/g 以上については条件付であるが)。比表面積100 m^2/g 以下についても標準試料を希望する声がいくつか委員会に寄せられている。なんらかの機会に新たなプロジェクトとして行ないたいと考えている。ただし、 Al_2O_3 参照触媒の表面積の集計はこれで終える訳ではない。平均値の信頼度をさらに高めるために、今後も測定結果を参照触媒委員会あてお知らせいただければ幸いである。新たに Al_2O_3 参照触媒の利用を希望される場合には、触媒誌24巻1号の会告欄を参照されたい。

(名大工・服部 忠)

文 献

- 1) 参照触媒委員会, 触媒, **26**, 280(1984).
Y. Murakami, Preparation of Catalysts III, p775 (1983).
- 2) ASTM D3663-78.
- 3) K. S. W. King, "Characterization of Catalysts" p1 (1980).
- 4) 松本英之, 触媒, **22**, 107(1980).
- 5) 服部 忠, 触媒, **22**, 115(1980).
- 6) T. Keii, T. Takagi, S. Kanetaka, *Anal. Chem.*, **33**, 1965 (1961); 高木徳二, 慶伊富長, "触媒実験マニュアル", p.259 (1971).
- 7) 飯島弘一郎, 高岡日出男, 柴田行雄, "触媒実験マニュアル", p.289 (1971).
- 8) D. H. Everett, G. D. Parfitt, K. S. W. Sing, *J. appl. Chem. Biotechnol.*, **24**, 199 (1974).
- 9) N. Pernicone, Preparation of Catalysts III, p815 (1983).
- 10) 石川 肇, 藤森利美, 久米 均, "化学者および化学技術者のための統計的方法" p.100, 東京化学同人, (1964).