

資料

参照触媒を用いた測定法の標準化

— 4. 細孔分布測定法 — 企業の測定担当者からのアンケート調査結果 —

触媒学会参照触媒委員会

1. はじめに

研究者間で各々の実験結果について討議する際、「同一の装置を使用して、同一の測定・解析方法から得られた結果」であれば、相互の結果をより客観的に評価することが可能となる。多くの触媒研究者が日常実施している触媒のキャラクタリゼーションおよび活性試験において、その測定、解析方法を標準化し、マニュアルを作成することが、触媒学会参照触媒委員会の活動の一つである。これまで当委員会では、アルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア、ゼオライト、担持金属触媒などを国内の多くの研究者に配布し、これらを使用した反応結果、物性測定結果を収集、まとめることから、表面積、金属分散度、アンモニアの昇温脱離などの標準化、マニュアルの作成を実施してきている。

細孔分布は固体の物性のなかでも、表面積とともに最も基本的なものであり、固体触媒の開発において、細孔内における拡散の様子を考察する上で重要である。現在、シリカを担当しているチーム〔(静岡大工)盛岡、(三菱化成)牛窪〕では、細孔径のそろったシリカを配布してその細孔分布測定結果を収集することにより、測定方法の標準化を取り進めようとしているが、その取り進めにあたり、測定や解析の現状や問題点などについて予め把握しておくべきであると考え、主に企業の測定担当者を対象にアンケート形式で調査を行なった。ここではその結果をまとめて報告し、今後解決していくべき測定、解析上の因子について考察する。

アンケートは触媒学会会員名簿を参考に国内の62の事業所を対象に実施し、43の事業所から回答を得た(回答率69.4%)。このうち細孔分布測定を実施していない5か所を除く38事業所からの結果をまとめて以下に記す。

細孔分布測定方法として、一般に水銀圧入法、吸着法、電子顕微鏡による観察、分子篩別法などが知られているが¹⁾実施状況は、図1に示した通りであり、水銀圧入法およびガス吸着法が広く実施されている。したがってここでは、この2種の方法について検討していくことにしたい。これら2種の方法のうち、水銀圧入法がガス吸着法に比べてより多く実施されていることがわかる。

また、いずれの方法においても様々な市販の機器が使用されており、これら機器の原理や特徴の概略を把握しておくべきと考えられる。

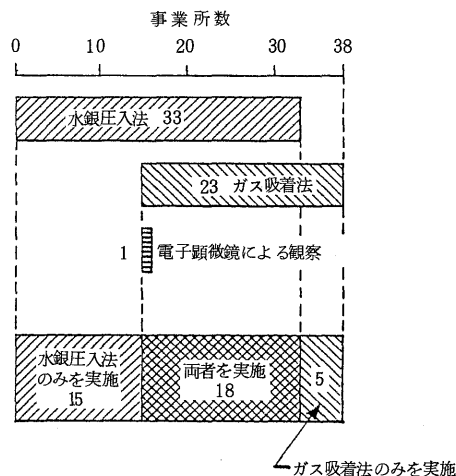


図1 細孔分布測定の実施状況

2. 測定法

2.1 水銀圧入法²⁾

水銀に濡れない試料に対して、水銀が表面張力により細孔より押し出される力と水銀を押し込む力が釣り合っている場合、

$$Pr = -2\sigma \cos\theta$$

が成立し、これを解析して細孔半径分布を求める方法である。なお、 r は細孔半径、 P は加える圧力、 σ は水銀の表面張力、 θ は水銀と試料との接触角をそれぞれ示す。通常 P は、5000~10000 kg/cm²程度まで高められる。

アンケートの結果、使用されている装置のメーカー、型式をまとめると表1のようになる。メーカーはマイクロメリティクス、カルロエルバ、カンタクロム3社のみであり、2/3はマイクロメリティクス製の機器である。測定される細孔の大きさ(半径)は、小さい側は5 Å程度、大きい側は10⁶ Å程度である。小さな細孔を測定する場合、水銀を高圧に加圧するため、ポンプ、機器、部品の耐圧性ととも試料の変形も無視できないと考えられる。

解析は装置と直結する/しない、いずれの方式を採るかの違いはあるが、すべてパソコン等を使用して実施されている。表1に示した機器は近年パソコンおよび解析ソフトを含めて販売されているものが多く、ガス吸着法に比べ測定データからの解析が単純であり、計算を進め

表1 水銀圧入法装置のメーカー、型式

マイクロメリティクス製	22
オートポア-9200	12
オートポア-9220	1
ポアサイザー-9300	3
ポアサイザー-9305	3
ポアサイザー-9310	3
カルロエルバ製	8
Porosimeter-200	3
Porosimeter-2000	1
Porosimeter-4000	1
Model-65	2
Model-905-1	1
Quantachrome 製	3
Autoscan-33	1
Autoscan-60	2

ていく原理には大きな違いはなく、むしろ解析結果の表示やデータの編集、検索に工夫がなされているものと思われる。

水銀圧入法においてクリアすべき問題点として

- 水銀と試料との接触角
- 水銀の表面張力
- 試料の変形、壊れやすさ
- 水銀の純度

などがあげられるが、これらについてアンケート結果をまとめると以下ようになった。

試料と水銀の接触角については130°あるいは140°に固定しているものが大部分であり(32/36, このうち130°の方が多い)。試料に応じて変更しているものは4/36である。その中にはガス吸着法の結果を考慮して設定している測定者もいた。また、水銀の表面張力は470~485 dyne/cmが採用されている。

測定にあたっての注意事項のうち、試料の変形や壊れやすさについては

- 測定試料の量(体積あるいは重量)を統一
- 試料自身の圧縮を考慮

などの工夫しているところもあった。

水銀の純度に関しては、約半数の回答では試薬新品、再生品を使用したり、あるいは自ら再生を行っており、水銀の純度に関し注意が払われているようであった。

2.2 ガス吸着法⁹⁾

多孔性物質への気体の吸着では、細孔内においては吸着質は液体として存在し(毛管凝縮), Kelvin式が成立する。さらに吸着に関与するものが、多分子層吸着と毛管内の凝縮と考え、圧力 P_i においては半径 r_i より大きい細孔は厚さ t_i の多分子層吸着により、 r_i より小さい細孔は毛管凝縮により充填されていることを前提とするものである。ここで数値積分を行なうが、その方法として、

- BJH (Barrett, Joyner, Helenda)法
- CI (Cranston, Inkley)法
- DH (Dollimore, Heal)法

などが知られている。クリアすべき問題点として、

- 吸着等温線, 脱着等温線どちらを採用するか?

- BJH法, CI法などで十分か? また数値解析法を統一すべきではないか?

- 物性測定の実データを使用すべきか? 通常BJH法, CI法などを実施する際、数表が参照されるが、生データそのものを使用するのではなく、数表に記載された圧力における吸着量を内挿することが多いことに問題はないか?

- 窒素以外の吸着質への適用性について、およびmicro poreの取り扱いをどうするか?

などが考えられる。

ガス吸着法の機器のメーカー、型式をまとめると表2のようになり、水銀圧入法に比べると多種多様である。市販の機器はすべて窒素ガスを吸着させるものであり(micro pore測定のためのアルゴン吸着が可能なものもある)、また、いずれも容量法によっているが、所定量の窒素を吸着平衡を確認しながら段階的に導入していくタイプと、微小流量の窒素を連続的に供給していくタイプがあり、各々長所、短所を有している。1台の機器により、複数の試料を同時、あるいは逐次的に測定していく装置も使用されており、そのようなところでは測定件数がかかなり多いものと思われる。

測定範囲は小さい側は1~10 Å, 大きい側は150~40,000 Åとなっているが、小さい側は解析方法(計算式)の原理から、大きい側は飽和蒸気圧に近いもとの測定精度に依存して、信頼できる範囲が決定されるものと考えられる。

窒素の飽和蒸気圧を測定しているものは13の事業所(57%)であった。とくに大きな細孔まで測定する場合は飽和蒸気圧を精度よく測定することが必要となろう。また、圧力計の較正を頻繁に行なっているのは8の事業所(35%)であり、意外に少ない感じを受けた。解析を進める前に、吸(脱)着等温線が精度よく得られていることを評価、確認することが重要であり、当委員会におい

表2 ガス吸着法装置のメーカー、型式

カルロエルバ製	7
ソープトマチック-1800	6
ソープトマチック-1900	1
Omicron Technology 製	5
オムニソープ-100, 100 cx	4
オムニソープ-360	1
Quantachrome 製	5
カンタソープ	2
オートソープ-1	1
オートソープ-6	1
New オートソープ-6	1
マイクロメリティクス製	4
アキュソープ-2100-01	2
デジソープ-2600	1
アサップ-2400	1
日本ベル製	1
ベルソープ-28	1
柴田科学器械製	1
P-600	1

て測定データを収集する際にも、細孔分布まで解析された最終結果のみではなく、生の吸(脱)着等温線データを集めることが必要であろう。

解析方法のうち、吸着等温線、脱着等温線のどちら(あるいは両者)を解析しているかをまとめると、図2のようになる。すなわち、約2/3の事業所では吸着等温線、脱着等温線両者を解析していることがわかる。筆者らのこれまでの測定によると⁴⁾、脱着等温線を解析したほうが水銀圧入法との結果の一致性がよく、また細孔分布曲線がシャープになることがあり(すなわち、目視に訴えるものがある)、脱着の方が広く採用されていることの理由と推察される。しかし、盛岡らは、吸着等温線を採用すべきであると提言している⁵⁾。この等温線の選択は、

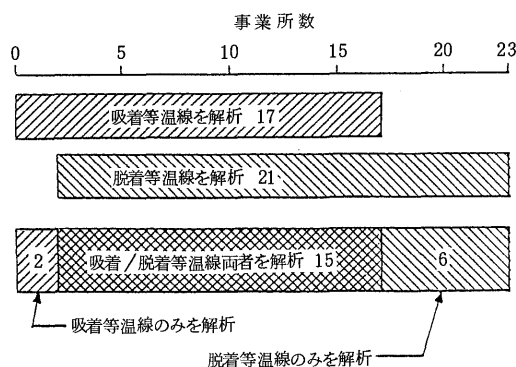


図2 ガス吸着法による細孔分布測定
—吸着線/脱着線の選択

表3 ガス吸(脱)着法解析計算式(複数回答可)

BJH法	18
CI法	7
その他	
DH法	2
MP法	2
オリジナルソフト使用*	1
Hörvath & Kawazoe法**	2

* 内容は不明

** Hörvath & Kawazoe法はmicro poreを対象とする方法であり、シリカ参照触媒よりも小さな細孔の測定に適用される。

表4 採用する等温線と解析計算式

吸着等温線、脱着等温線両者を解析	15
BJH法	12
CI法	5
(BJH法、CI法を併用)	(4)
DH法	2
MP法	2
吸着等温線のみを解析	2
BJH法	1
CI法	1
脱着等温線のみを解析	6
BJH法	4
CI法	1

後で述べるマニュアル化の考え方と大きく関係するものと考えられる。採用されている計算式をまとめると表3のようになり、さらに等温線の選択と関連させると、表4のようになる。すなわち、計算式としては、約80%がBJH法であり、吸着、脱着等温線両者、および脱着等温線のみを解析している研究者において広く採用されていることがわかる。

このような解析方法、計算式を採用した理由として、

- 世の中で広く採用され信頼性が高い：8(35%)
- 装置を購入した際に装備されていた：11(48%)

であったが、解析方法や計算式の評価がどの程度行なわれたかは不明である。

2.3 試料の前処理について

アンケートの結果、広く使用されているマイクロメリティクス製、カルロエルバ製の水銀圧入法装置のいずれにおいても、室温で排気したのち水銀が圧入される。ただし、この排気は、表面を清浄にすることよりも、はじめに水銀を大気圧以下で導入するために行なうものである。したがって前処理が必要な場合は装置の外部で実施される。アンケートの回答結果をみると、前処理方法として

- 加熱真空排気
- 加熱乾燥

が大部分であり、前処理を実施していないものもある。

ガス吸着法における試料の前処理方法は、真空加熱排気が一般的であり、その温度は、室温～500℃、時間は0.5～16時間であり、大部分は真空排気後、試料の空気との接触はないようである。今回調査した結果は、測定者により対象試料が異なっているため、前処理条件が異なるものと考えられる。アルミナ参照触媒を対象に比表面積測定(BET法)のマニュアル化を進めた際、前処理条件を300℃、2時間真空加熱排気と定めており、シリカ参照触媒を使用した細孔分布測定に対しても何らかの標準条件を定めることは可能であると考えられる。

3. 異種測定方法の結果の照合、およびマニュアル作成の考え方

異種測定方法からの結果について照合を行なっているかどうかについて調査したところ、回答のあった17の事業所について、

- 結果の照合を行なっている：10
- 結果の照合を行なっていない：7

であった。しかし、結果の照合を行ない、異なっている場合でもとくに言及しないのが現状である。

マニュアルを作成する上での考え方、および意見を表5にまとめたが、異種測定方法からの結果を一致させたいと希望しているものの、厳密さよりも簡便さを重視する研究者の方が多いのも現状である。

回答された測定担当者の多くは触媒学会の個人会員ではなく、したがって参照触媒委員会の活動を知らない方が大部分であった。しかし、この取り進めの趣旨である「同じ測定、解析をすれば同じような結果が得られるマ

表5 マニュアル作成の上での考え方, 意見

考え方	
時間労力を費やしても厳密な結果を得たい。	6
異なる測定方法による結果を一致させるべきである。	14
厳密さを犠牲にしても簡便にし, 再現性を良くしたい。	9
意見, コメント	
・吸着質, 吸着媒が異なればパラメータが異なるのは当然だが, できるだけ統一化するべきである。	
・大雑把にみるとき, 他の人の結果と比較するとき, …… , 測定解析の程度を使い分けていくべきである。	
・細孔径の大きさにより水銀圧入法, ガス吸着法を使い分け, 絶対値のズレよりも簡便さを重視したい。	
・ガス吸着法における吸着側, 脱着側を解析した結果の違いの原因, 理論式の解明に関心がある。	
・水銀圧入法における高圧での水銀の圧縮は細孔容積, 分布にも影響すると思われ, 気がかりである。	
・測定機種による差を考慮するべきである。	

マニュアルを作成したい」ということについては, 理解していただけたと考えている。したがって, 多くの測定者に受け入れられるマニュアルを作成し, そのマニュアルの中に科学的な説明, 裏付けをもちこむことが重要であろう。すなわち, 科学的な厳密さを追求していくのみではなく, 汎用性を十分に考慮し, 仮にマニュアルの一部に科学的な不十分さを含んでいても, その不十分さが何

であるかを認識した上で, 相互の比較を可能にすることが重要であると考えている。また, 多種の市販の機器があり, これらの機器を理解していくとともに, 機器メーカー, 代理店の協力を得ることが不可欠であり, 今後協力をお願いしていきたいと考えている。

筆者は企業関係の測定の状況の取り纏めを申し受け, 今回のアンケートを実施したが, 大学, および公共の研究機関からの情報も不可欠である。

最後にアンケートの回答に協力していただいた方々に感謝申し上げるとともに, 測定データや日常感じている問題点など情報の提供など今後の協力をよろしく願いたい。 (三菱化成(株)総合研究所 牛窪 孝)

文 献

- 1) 堤 和男, 触媒講座3 “固体触媒のキャラクタリゼーション”, 講談社(1985), p. 203
- 2) 今井久雄, 触媒工学講座4 “触媒基礎測定法”, 地人書館(1965), p. 69
- 3) 2)および, 慶伊富長, “吸着”, 共立出版(1965), p. 115
- 4) 牛窪, 山本, 和田ら, 1988年度触媒研究発表会, 3B, 405
- 5) 盛岡, 小林, 日化, **1979**, 157; **1982**, 549