

水銀圧入法による細孔分布測定のマニュアル化

触媒学会参照触媒委員会

1. はじめに

細孔径分布は、表面積とともに固体の物性のなかでも最も基本的なものであり、細孔内の拡散を考慮した固体触媒や機能材の設計を進める際に重要である。この細孔径分布の測定方法として、一般に水銀圧入法、吸着法、電子顕微鏡による観察などが実施されている。これらの方法の原理等については文献¹⁾に記載されているのでここでは省略する。現在、触媒学会参照触媒委員会の活動の一環として、細孔径分布測定の標準化を進めている。ここでは、これまでの活動の状況、特に水銀圧入法による測定データのまとめを報告し、再現性の良い測定結果を得るための留意点について記したい。

2. 細孔径分布測定に関する参照触媒委員会の活動

触媒学会参照触媒委員会が、細孔径のそろったシリカ参照触媒を用いて細孔径分布測定のデータの収集を企画したのは1987年である。以来、1988年秋、1989年秋の触媒討論会において測定結果、解析方法などに関する数件の研究結果が報告されている。

細孔径分布測定の標準化を進めるにあたって、筆者らは1989～90年に企業における測定の実施状況に関しアンケート調査を行った。その結果はすでに本誌で報告しているが²⁾、水銀圧入法、およびガス吸着法が広く実施され、また、企業においては水銀圧入法がガス吸着法に比べ、より多く実施されていることがわかった。これまで15以上の事業所、研究機関、大学に協力していただき測定データが送られている。これらのデータをもとに細孔径分布測定の標準化の第1段階として、水銀圧入法の測定方法、生データの取り扱いなどについてまとめと考察を行い、1992年度の触媒研究発表会において報告した³⁾。本稿では、その概要を記す。

3. 水銀圧入法による細孔径分布測定

我々は、水銀圧入法により細孔径分布を測定した際に、しばしば測定方法や条件などについて記さず、結果の図表のみを報告することがある。後述するように、同じ生データであっても解析条件によって細孔径分布曲線は大

きく変化してしまうことが判明している。このように水銀圧入法は厳密ではなく、方法そのものの科学的な問題点が指摘されているにもかかわらず、簡便、短時間で測定でき、かつ、試料間の細孔径分布の相対的な比較が可能であることから広く利用されている。また、前述のアンケート集計結果を見ると、厳密さよりも簡便さを重視する傾向が強いが、ガス吸着法による結果との照合を行い、照合結果の不一致を気にかけていることも判明している。

シリカ参照触媒を対象に水銀圧入法により細孔径分布を測定した結果を12の事業所や研究機関からお寄せいただいた。このうち結果を数表で表わされたものを取り

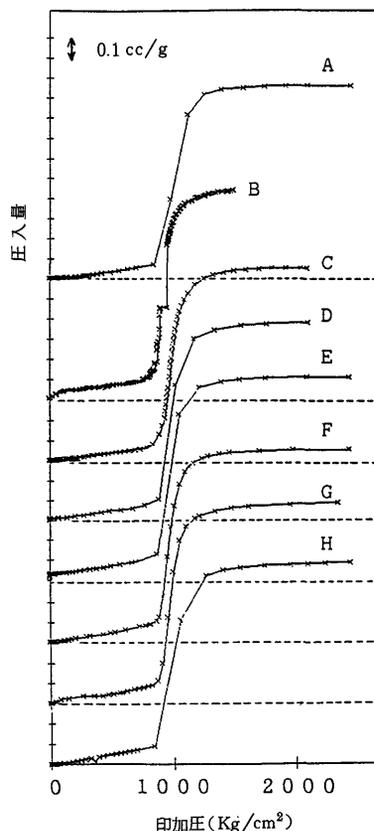


図1 水銀の印加圧と圧入量との関係
試料：JRC-SIO-5

まとめ、JRC-SIO-5 について図1に示した。水銀圧入法は、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から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、『 $P_r = -2\sigma \cos \theta$ 』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。すなわち、水銀圧入法においては、測定により得られる生データは、水銀の印加圧と圧入量のみである。したがって、図1においては、印加圧と圧入量との関係を表示した。図1をみると、データの概略の傾向は一致しているが、絶対値はかなりの違いがあることがわかる。圧入量の増加が最大となったところが細孔径分布曲線の「ピーク位置」に相当するが、各々の「ピーク位置(印加圧により表示)」、全細孔容量、および使用機器、測定条件を表1に示した。印加圧で表示されたピーク位置の最大値と最小値との開きは、 $\theta = 140^\circ$ 、 $\sigma = 480 \text{ dyne/cm}$ とすると、細孔半径で15 Åの差に相当する。同様にJRC-SIO-6, 7についても測定データを集計し表2に示した。これらの図表、および個々の測定結果より、

- 特定の機器、測定者が細孔容量、ピーク位置を過大、あるいは過小に測定することはない。

- 全細孔容量のパラツキは6~13%である。
- 細孔半径ピーク位置のパラツキは、高圧、すなわち小さな細孔ほど大きくなる。
- 測定点の数は27~203であるが、全細孔容量、細孔半径ピーク位置に有意差を及ぼさない。

などがわかった。試料量の効果については後述する。試料の前処理は、未処理のもの、120~350℃で処理されたものなど様々であったが、測定結果に特に影響はなかった。筆者らはシリカ参照触媒の全細孔容量、細孔半径ピーク位置に及ぼす処理温度の影響をしらべたが、1000℃で前処理してもこれらの変化が小さいことが判明している。

水銀圧入法とガス吸着法の測定原理は異なり、これら異種測定方法による結果に整合性を持たせることには無理がある。原理的には、ガスの脱着等温線を解析して求めた細孔径分布曲線が水銀圧入法による結果とよく一致することが知られている。我々は、水銀の表面張力、水銀と試料との接触角(θ)を任意に変動させ、細孔径分布曲線を描かせる解析ソフトを製作したが、接触角の効果を図2に示した。窒素ガスの脱着曲線を解析すると87 Åにピークを有する分布曲線が得られるが、図2より $\theta = 150^\circ$ として解析された水銀圧入法による細孔径分布曲線

表1 水銀圧入法による測定データの比較

試料: JRC-SIO-5 (すべて破砕せず球状のまま測定を実施)

| データ (図2) | 使用機器 | 試料量 (g) | 前処理 | 測定点 の数 | 全細孔容量 (cc/g) | ピーク位置圧力 (Kg/cm ²) |
|-------------|------|------------|-----------|-----------|-----------------|----------------------------------|
| A | a | 0.2 | 200℃, 10h | 74 | 0.9660 | 1055 |
| B | b | 0.2 | 300℃, 2h | 180 | 1.0344 | 956 |
| C | c | 0.8 | 200℃, 2h | 127 | 0.9526 | 866 |
| D | d | 3.0 | 120℃, 16h | 27 | 0.9876 | 953 |
| E | e | 0.25 | 350℃, 1h | 60 | 1.0158 | 963 |
| F | f | 0.5 | なし | 51 | 0.9707 | 937 |
| G | f | 不明 | 不明 | 38 | 1.0020 | 979 |
| H | f | 0.8 | 150℃, 16h | 48 | 1.0038 | 946 |

- 使用機器: a AMINCO 60000 psi Porosimeter
 b カルロエルバ製 ポロシメーター220
 c マイクロメリティクス製 ポアサイザー9310
 d マイクロメリティクス製 ポアサイザー9300
 e マイクロメリティクス製 オートポア9220
 f マイクロメリティクス製 オートポア9200

表2 水銀圧入法による細孔径分布測定データの集計結果

| 試料 JRC- SIO- | 全細孔容量 (cc/g) | | | | 細孔半径ピーク位置 | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|-------|-------|------|---------------------------|-----|-----|------|-----------|-----|-----|------|
| | | | | | 圧力表示(Kg/cm ²) | | | | 半径で表示(Å)* | | | |
| | 最大 | 最小 | 平均 | バラツキ | 最大 | 最小 | 平均 | バラツキ | 最大 | 最小 | 平均 | バラツキ |
| 5 | 1.034 | 0.966 | 0.991 | 6.7 | 1055 | 866 | 957 | 19.7 | 85 | 70 | 77 | 19.5 |
| 6 | 1.048 | 0.919 | 0.996 | 13.0 | 545 | 462 | 520 | 16.0 | 159 | 134 | 141 | 17.7 |
| 7 | 1.091 | 0.989 | 1.051 | 9.7 | 347 | 302 | 317 | 14.2 | 244 | 212 | 232 | 13.8 |

* $\theta = 140^\circ$, $\sigma = 480 \text{ dyne/cm}$ として算出
 バラツキ(%) = (最大値-最小値) / 平均値 × 100

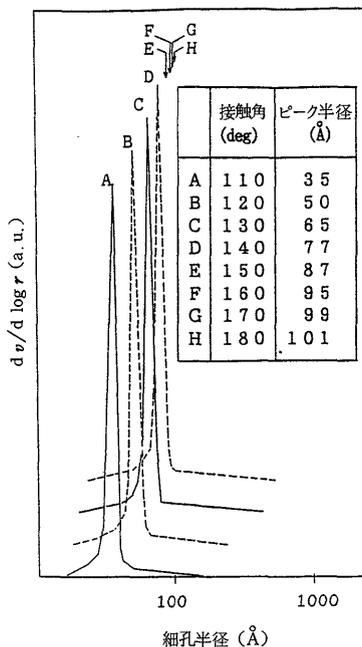


図2 水銀の接触角の細孔半径分布曲線への効果

試料：JRC-SIO-5
水銀の表面張力：480 dyne/cm

とよく一致した。JRC-SIO-6, 7でも同様であった。一般に $\theta = 130 \sim 140^\circ$ が採用されるが、シリカ参照触媒の θ はこれら一般値より大きな値ではあるまいか？ただし、ここで求めた接触角の値の物理的な意味は不明である。

4. 再現性のよい測定結果を得るための留意点

水銀圧入法により質の良いデータを得るためには、上述の水銀の接触角、表面張力の値を適正化するほか、試料の変形や水銀の純度も重要である。水銀圧入法では $5000 \sim 10000 \text{ Kg/cm}^2$ まで圧力がかけられるため試料自身の壊れやすさ、変形を考慮することが必要である。

さらに、筆者らは試料の量についても考慮している。市販の測定機器では試料の形状に応じ、測定用セルが数種用意されているが、図3に示したように、試料の量により全細孔容量が変化することがわかった。特に、新規な試料や絶対値を重視する場合には試料の量についても検討することが必要である。

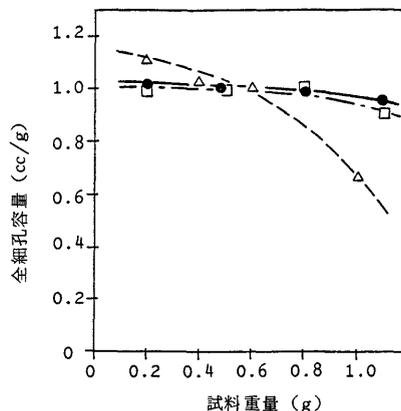


図3 測定試料の量の全細孔容量への効果

試料：JRC-SIO-5
装置：マイクロメリティクス製 オートポア-9200
測定用セル：

- セル容積 5cc, 水銀圧入体積 1.1cc
- ▲ セル容積 15cc, 水銀圧入体積 0.4cc
- セル容積 15cc, 水銀圧入体積 1.1cc

5. まとめ、今後の取り組み

ここでは、水銀圧入法による細孔分布測定の状態と留意点などについて述べた。いわば、現実的なマニュアルの作成に関する内容である。このまとめを通じて感じたことであるが、細孔径分布測定結果を示す際には、測定、解析の方法、条件を記述し、できれば相对比较が可能なようにシリカ参照触媒の測定結果を添付することを提案したい。

細孔径分布測定の標準化の次のステップでは吸着法による測定、解析に関して言及していきたい。吸着法による表面積、細孔分布測定の標準化は触媒学会のみでなく、吸着学会でも(大阪市工業試験所)安部郁夫氏を中心に進められており、情報交換を継続したいと考えている。

最後に測定データをお送りいただいた方々に感謝申し上げるとともに、今後の協力をよろしくお願いしたい。

(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ーゼーション”, 講談社(1985), p.203; 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; 飯田逸夫, 触媒, **34**, 297 (1992)
- 2) 牛窪 孝, 触媒, **32**, 497 (1990)
- 3) 牛窪 孝, 大越 徹, 大久保由佳子, 1992年度触媒研究発表会(3F 213, 要旨集 p.276)

(©1993 Catalysis Society of Japan)