

第2章 実験

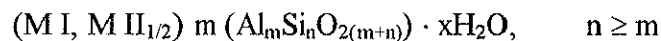
2.1 触媒調製

2.1.1 担体

(1) ゼオライト

ゼオライトとは

狭義にはゼオライトは含水テクトアルミノケイ酸塩であり、その結晶構造はシリカと同じように $[\text{SiO}_4]$ および $[\text{AlO}_4]$ 4 面体が頂点共用で三次元方向に無限に連なった網目構造をしている。この網目構造の隙間に種々の形状のマイクロな細孔（チャンネル構造やトンネル構造ということもある）がある。細孔構造の中には $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ 置換による電荷不足を補う形で陽イオン（主としてアルカリ、アルカリ土類金属）と吸蔵水（昇降温により可逆的に出入りするのでフッ石水とも呼ばれる）が入っており、ゼオライトは一般式



MI, M II : 1 価および 2 価の陽イオン

で表される。現在知られているゼオライトは約 150 種であるが、 $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$ 4 面体の可能な連結の仕方から推定されるゼオライトの種類はこの 10 倍以上であるとされている。

ゼオライトの細孔の入り口（窓とも呼ぶ）を形成しているアルミノケイ酸塩縮合環の大きさをゼオライトを分類すると、4、5、6、8、10、12 員酸素環の 6 種類が知られており、この中で 5 員環以下の小さな窓にはゲストイオンや分子が事実上出入りすることができないので、ゼオライトの細孔構造は 6(ca.0.25nm)、8(ca.0.41nm)、10(ca.0.57)、12 員環(ca.0.74nm) の窓を持つものに大別できる。この細孔を利用して、分子径の違う分子を相互にふるい分けることができる（分子ふるい作用）。こうした分子ふるい作用以外にも、ゼオライトはその $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に起因する固体酸性、イオン交換能を有している。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比はゼオライトの種類により異なるが、天然ゼオライトでは通常 2 ~ 10 の範囲にある。これに対し有機アミン等の有機塩基を結晶化調整剤として使用することにより Mobil 社によって開発された ZSM-n 系ゼオライトでは 10 以上と高シリカである。そのため、イオン交換容量は少ないが、疎水性になり、また耐熱及び耐酸性は格段に向上している。ゼオライトはこのように各種の機能を有しているため石油精製用工業触媒、洗剤ビルダー、吸着剤、カラム充填剤等に幅広く用いられている。代表的なゼオライトの骨格構造を Fig.2.1-3 に示しておく。

(i) Yゼオライト (FAU)

ソーダライト単位が六角プリズムで連結し、内部に大きな空洞（スーパーケージ）を形成している。隣の空洞につながる窓は酸素の12員環（口径：約7Å）である。Si含有量が高く、耐熱性、耐水熱性が相対的に高い。また、Yゼオライトは、水蒸気処理、キレート処理により脱Alしてシリカ含有量のさらに高い超安定Yゼオライト(ultrastable Y zeolite)とすることができる（後述）。カチオンの占める場所（イオン交換サイト）は、Fig.2.1-1に示すように、(I)それぞれ六角プリズム中、(II)スーパーケージに面した酸素6員環内、(III)(II)とは別のソーダライトケージと接する酸素4員環内の3個所である。(I)の座は単位セル中に16個あり、酸素6員環2つに挟まれているため、エネルギー的には最も安定である。(II)の座は単位セル中に32個存在し、酸素6員環により相互作用を受ける。(III)の座は単位セル中に48個存在が可能であり、また酸素4員環により相互作用を受けるためエネルギー的には(II)の座よりも不安定である。このため、アルミニウムの含有率が低下するにつれ、つまりはカチオンの量が減少するにつれ(III)の座が空席になっていく。

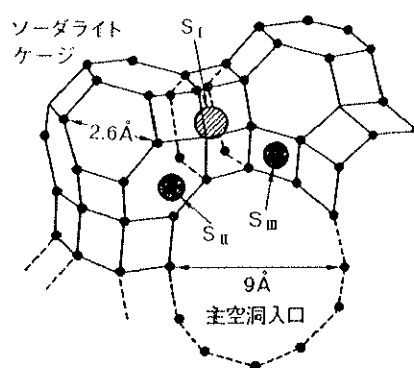


Fig.2.1-1 X型、Y型ゼオライトのカチオン座の位置

(ii) ZSM-5 (MFI)

Zはzeoliteの、SMは合成した会社であるSocony, Mobil社の略である。酸素5員環が連結した構造になっているので、ペンタシル型ゼオライトとも呼ばれる。細孔は直線的なトンネルとジグザグ状のトンネルが直交した構造になっている。入口はいずれも酸素10員環で、直径は約5Åである。Alをほとんど含まないものはシリカライトと呼ばれる。

(iii) モルデナイト (MOR)

Si/Al比は一般に高い。c軸方向（紙面に垂直方向）に直線的なトンネル構造をもち、入口はひずんだ酸素12員環で平均口径は約7Åである。トンネルの壁に酸素8員環が存在するが、ひずみが大きく通常分子は入れない。壁面にあるイオン交換サイトの金属により細孔径を制御することができる。

(iv) ベータ (BEA)

c 軸方向に平面から大きくずれた断面をもつ酸素 12 員環 (螺旋をなす) を持つ一方、正方晶であり、a 軸、b 軸方向 (紙面の縦、横軸方向) にそれぞれ楕円型の断面を持つ酸素 12 員環チャンネルが存在し、螺旋酸素 12 員環と交叉している。

脱アルミニウム

ゼオライトの物理的および化学的性質は、結晶骨格中に存在するアルミニウム濃度に大きく依存する (Table 2.1-1)。上述したように、ゼオライト中の Si/Al 比が大きい方がイオン交換量および固体酸量は減少するが、耐熱性や固体酸強度、疎水性は増大する。そこで、Si/Al 比の低いゼオライトからアルミニウムを除去する方法が盛んに行われている。その一つに H-Y 型ゼオライトを 500°C 以上でスチーム共存中で焼成して得られる US-Y (Ultra Stable-Y) 型ゼオライトがある。この水熱処理により得られた US-Y 型ゼオライトは、過酷な水熱条件に耐えなければならない石油の接触分解用触媒として使用されている。また、適度な濃度の塩酸で煮沸処理することで、脱アルミニウムすることが知られており、ゼオライトの基本骨格は破壊されずに、アルミニウムが脱け出た後は、4 個のシラノール基で埋められた高シリカ型ゼオライトとなる。この塩酸処理による脱アルミニウムは、

Table 2.1-1 ゼオライトのアルミニウム濃度と物理・化学的性質の関係

Zeolite	A	X	Y	Mordenite	ZSM-5	Silicalite
Si/Al	1	1.5	3	5	11-1000	∞

← Number of cations →

→ Framework stability towards acids →

→ Acidity zeolitic H-atoms →

→ Thermal stability →

← Hydrophilic character ←

→ Hydrophobic character →

← Affinity for polair molecules ←

→ Affinity for non-polair molecules →

モルデナイト、エリオナイト、L、US-Y型ゼオライトを中心に行われており、処理温度・時間を適度に選定することにより、脱アルミニウムの程度を調節できる。さらに、水熱処理と塩酸処理を組み合わせることにより脱アルミニウムの割合を一層大きくすることができ、モルデナイトの場合で Si/Al 比 = 3600 という報告もある。

これらの他にも四塩化ケイ素を用いてゼオライト骨格中のアルミニウムをケイ素で置換するケイ素置換法がある。脱アルミニウムを行った後では、格子欠陥ができやすいが、このケイ素置換法では結晶構造が完全に維持される点に特徴がある。Y型ゼオライトの場合、四塩化ケイ素の蒸気をヘリウムで希釈し、常圧下 450 ~ 550°C で 2 時間接触させると、Si/Al 比は 40 ~ 100 になる。モルデナイトでは、700°C でアルミニウムとの置換反応が起こり、X線回折と赤外分光からモルデナイトの結晶構造が保持されていることおよび MAS・NMR より Al と Si の置換が起こっていることが確認されている。ZSM-5 でも同様に 450°C 以上で置換反応が起こる。また、塩化アルミニウムを用いると逆反応により ZSM-5 骨格中のケイ素をアルミニウムで置換し、アルミニウム濃度を高くすることもできる。

さらに、フルオロケイ酸アンモニウム水溶液を、水でスラリー状にした Y 型ゼオライトあるいはモルデナイトに滴下し、75 ~ 95°C に保って Al と Si の置換反応を起こす方法、EDTA 試薬を用いる Y 型ゼオライトおよび L 型ゼオライトの脱アルミニウム、ホスゲンを用いる Y 型、モルデナイト、クリノプチライトの脱アルミニウム、塩化ニトロシルを用いる X 型ゼオライトの脱アルミニウム等がある。

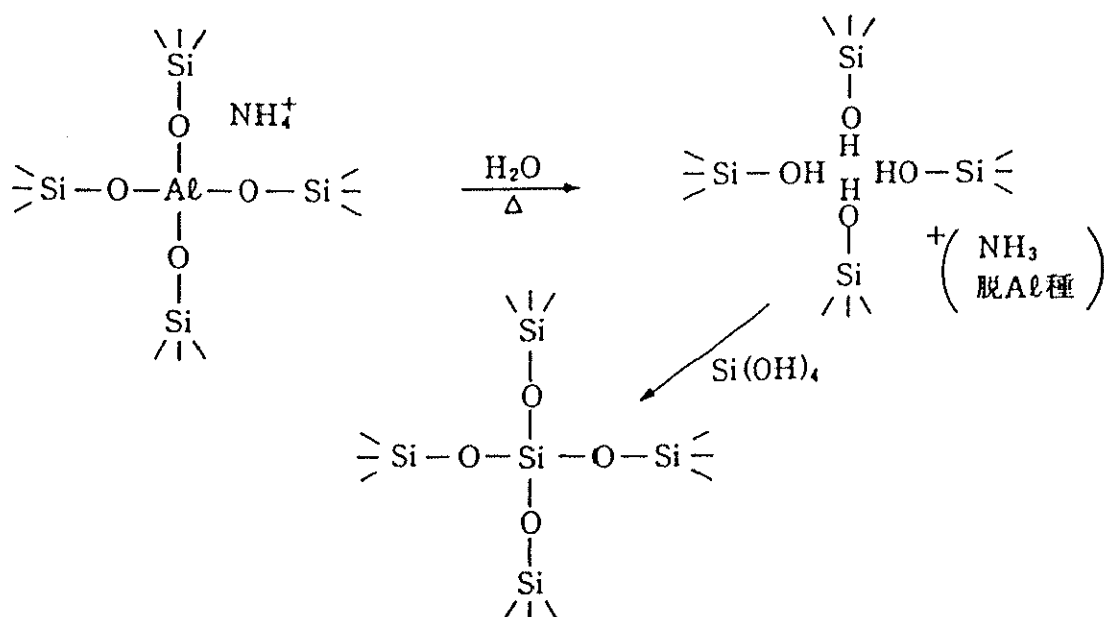


Fig.2.1-2 NH₄Y からの USY 生成メカニズム

水分の存在下で焼成（770K 以上）すると、骨格から Al 原子が脱離し、同時に、Al の抜けた欠陥を他の部分から供給された Si 原子が置換することにより、骨格はハイシリカになる。

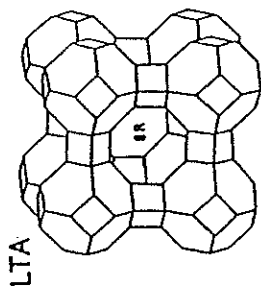
即ち、USY の骨格の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は出発原料のそれよりも高くなるが、通常の化学分析では骨格外に脱離した Al も一緒に分析するため、骨格の真の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比よりも小さな値を示す。 ^{29}Si の固体 NMR 測定により骨格の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の測定が容易に可能となり、USY 化による骨格 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増大が確認されている。

USY の定義はあまり明確ではないが、一般に次の 2 点を満たすものであるとされる。

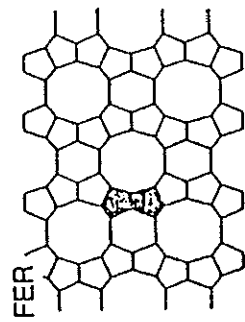
- (1) 金属カチオン特にアルカリ金属（通常 Na）をほとんど含まない事； Na_2O として 1 wt% 以下である事。
- (2) 結晶格子の大きさ（unit cell size）が、製造する際の出発原料 Y（通常 NaY ）のそれよりも 1～1.5% 収縮している事。

即ち、USY は或る単一の特性を有するものではなく、その特性はかなり広範囲で変化する。

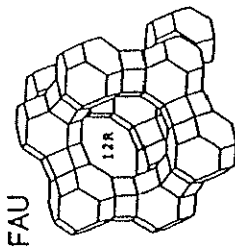
8員環



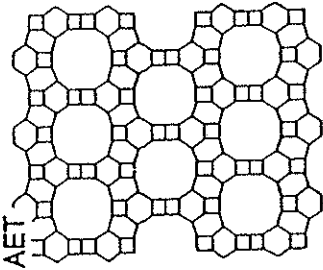
10員環



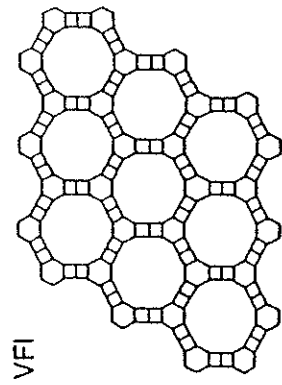
12員環



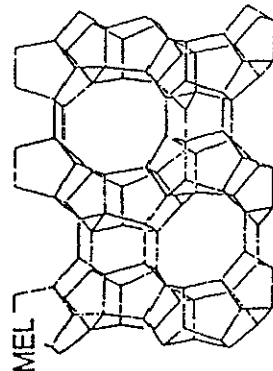
14員環



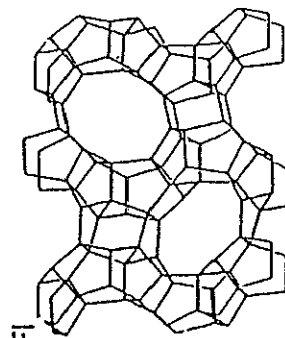
18員環



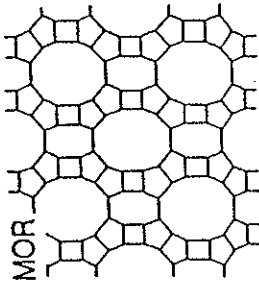
MEL



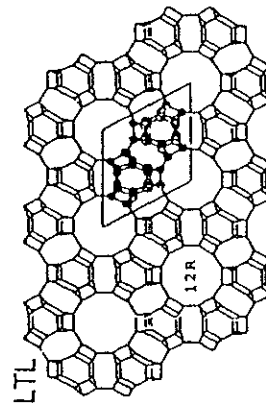
MFI



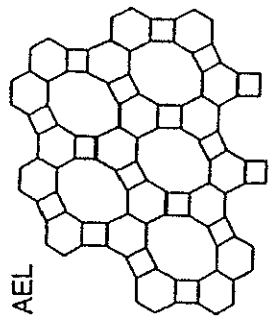
MOR



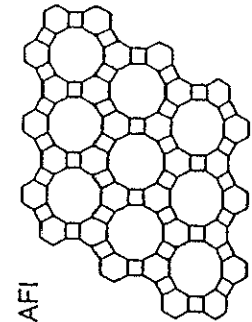
LTL



AEL



AFI



20員環

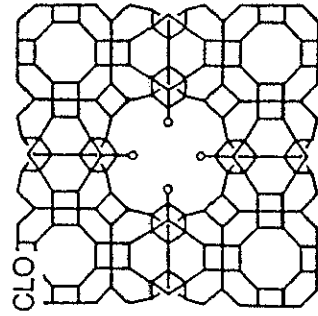


Fig.2.1-3 代表的なゼオライトの骨格構造

(2) アルミナ

アルミナは通常アルミナ水和物を熱処理して得られるが、完全脱水された安定な α 型のほかに、この熱処理過程で生ずる準安定種 7 種が存在している。 α 型のほかに主なものは γ 、 δ 、 η 、 θ 、 χ 型などがある。 α 型の X 線回折は鋭い回折線で、その解析された構造は酸素の六方最密充填の 8 面体空間の 2/3 の位置を Al イオンが占める。したがって酸素イオンには 4 個の Al イオンが、逆に Al イオンには 6 個の酸素イオンが配置している。 θ -アルミナの構造も解析されている。 γ -アルミナについてはスピネル構造をとっていることは判明しているが、詳細な原子配列はほかのアルミナ同様不明である。

アルミナの水和物は組成式で書けば 3 水塩と 1 水塩がある。しかし、結晶水の存在は認められないから、このような表現も名称も適当ではないが、慣用されている。

本研究では、アルミナ担体として参照触媒 ALO-4 を用いた。これを 600°C で焼成することにより γ -アルミナ担体を得られる。また、900°C で焼成した ALO-4 担体も用いた。これは XRD により、 δ -アルミナとなっていることが確認された。

アルミナ水和物は硝酸アルミニウムなどのアルミニウム塩、アルミン酸ナトリウムなどのアルミン酸アルカリ、アウミニウムイソプロポキシドなどのアルミニウムアルコキシド、金属 Al から得られる。Al 塩水溶液にアンモニア、NaOH など適当な塩基を加えて pH を 8 程度にするとアルミナ水和物ゲルが沈殿する。沈殿時の pH、沈殿速度、熟成、乾燥温度によって種々の水和物が生成する。水酸化アルカリを用いると少量のアルカリ残存を避けられない。アルミン酸ナトリウムを希薄溶液にして、あるいは酸、Al 塩、二酸化炭素などによって、加水分解しても得られる。この場合 Fe 分は除去されるが、少量のアルカリの除去がやはり困難である。金属 Al からは Hg とのアマルガムに水蒸気、有機酸、過酸化水素を作用させる方法もある。アルミニウムイソプロポキシドは沸点が低いので、生成しやすく純度の高いアルミナゲルを得ることができる。アルミニウムアルコキシドは水によって直ちに加水分解される。アルミナ水和物は加熱により表面積細孔分布などの表面物性も変化する。表面積は水和物の種類にも依存するが、300~800°C の処理温度が最大となり、その大きさは 100 ないし 600 m^2/g である。800°C 以上で熱処理すれば表面積は減少し、 α -アルミナ (1200°C 以上) は数 m^2 の表面積しか持たない。細孔径は 10~100 Å に分布しているが、高温処理すると一般に小さい細孔は消滅する。

(3) セリア、酸化ランタン

希土類の酸化物はシュウ酸塩、硝酸塩などの熱分解、あるいは硝酸塩をアンモニアで中和して得た沈殿の焼成により調製されることが多い。本研究では、後者の調製法を選択した。セリアはホタル石型、酸化ランタンは6方晶系の構造をとる。

(4) ジルコニア

Zr 酸化物の安定な存在形態は ZrO_2 に限られ、 ZrO_2 はさらに温度により Fig. 2.1-4 のように変化する。これらのうち触媒活性を示す形態はほとんど非晶質及び低温域の準安定正方晶系に限られる。後者は 500°C またはそれ以下で生成し、 650°C 付近の温度まで存在しうる。それは $a = 5.07 \text{ \AA}$, $c = 5.16 \text{ \AA}$ の単位格子からなり、XRD において高温域の安定な正方晶系とほぼ一致し、径 20 または 60 \AA 、厚さ 4 \AA の薄板として存在するものと推測される。

ZrO_2 の調製法としては、酸塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニルなどを加水分解するか、または NH_3 で中和し、まず水酸化ジルコニウムまたは非晶質の酸化ジルコニウム水和物の沈殿を得る。本研究では、後者の調製法を選択した。実際に得られる沈殿にはさらに水が強く吸着され、 $ZrO_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ の組成となり、 n の値は温度、pH によって変化する。本研究では、温度を室温、pH を 9 とした。これを加熱すると 100°C 付近で水の脱離が始まり、 250°C 付近で脱離が完了する。

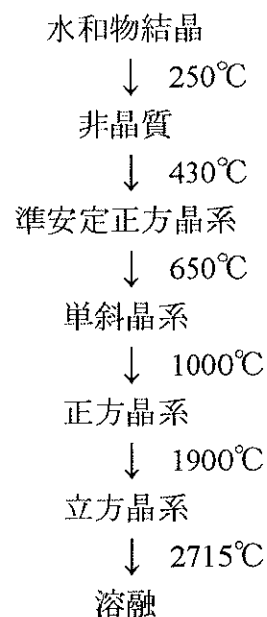


Fig.2.1-4 ZrO_2 の変化

(5) シリカ

Si 酸化物としては常温では SiO_2 だけが知られている。 SiO_2 は十分安定で結晶質、非晶質として天然にも大量に存在する。しかし、触媒として実用される形態はゲル状のシリカに限られ、これは Si-OH 基が縮合することにより得られた重合物である。縮合の反応速度は大きいので、重合時に結晶の成長は進行しないが、XRD によると弱いクristバライト構造が認められる。回折強度が弱いことから、クristバライトの単位格子が数個程度、しかも比較的無秩序に集まった構造と見なされる。

調製原料としてはふつう、水ガラス水溶液を用い、これを硫酸、塩酸で中和しポリケイ

酸の組成を持つシリカゲルを経てヒドロゲルを得る。ヒドロゲル中の網状構造の水を除去し粉末化するに当たって、直接蒸発によればキセロゲルが得られ、アルコール、ケトンなど比較的低温の親水性有機溶媒で水分を置換後、乾燥、加熱すれば細孔容積、細孔系が比較的大きなエアロゲルが得られる。

本研究では、2種類のシリカを用いた。1つは参照触媒 SIO-7 であり、もう1つは豊田中央研究所製の FSM-16 である。

(6) ジルコニア、酸化ランタン、セリアの調製法^{28, 29)}

1. 各々の酸化物に含まれる金属の硝酸塩を蒸留水に溶かす。
2. この水溶液に pH = 9 になるまで NH₄OH を滴下し、攪拌する。
3. 水酸化物の沈殿が析出するので、溶液を濾過し、沈殿物を得る。
4. 沈殿物を一晩乾燥させた後、焼成して酸化物とする。

2.1.2 含浸法

成型担体の細孔中へ、触媒成分（単一または複数）溶液を浸み込ませて細孔壁に固定させ、必要があれば水洗いを行い（注：残存 Cl は、 N_2O 分解活性を著しく低下させるので、Cl 含有溶液を用いる場合には入念な水洗いが必要となる。）、乾燥、焼成して活性成分を担持する方法であり、我々の研究室で行われている触媒調製法の中でも最も基本的な方法である。

担体へ活性成分が吸着する場合に、強い吸着の時は含浸過程が、弱い吸着の時は乾燥過程が、触媒構造（担持状態、粒子径とその分布など）を支配することが多い。

担体と溶液の量関係によって調製法は次のように区別される。

incipient wetness 法：

担体を排気後、細孔容積分の溶液を少しずつ加えて担体表面が均一に濡れた状態にする方法である。従って、含浸を行う前に担体の吸水量を測定しておく必要がある。吸水量は秤量した担体の粉末に水を滴下していき、粉末全体が「しっとりと濡れた感じ」になったときの滴下水量である。前駆体水溶液をこの吸水量に等しくなるように調製して担体に含浸して乾燥させ、焼成する。

平衡吸着法：

担体を溶液に浸して吸着させた後、過剰分の溶液を濾別する。担持量は溶液濃度と細孔容積で決まる。担体を加えるにつれて溶液の組成が変化するという問題点がある。

蒸発乾固法：

担体を溶液に浸した後、溶媒を蒸発させて溶質を担持する方法である。担持量を多くできるが、担体と弱く結合した金属成分は乾燥時に濃縮されて還元処理後には大きな金属粒子になりやすい。

本研究では、主に incipient wetness 法を用いた（前駆体水溶液は、 RhCl_3 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ である）。しかしながら、あらかじめ担体の吸水量を測定しておき、一回の滴下で含浸したのではなく、過剰の前駆体水溶液を用意して、担体粉末がしっとりと濡れた感じ（泥状になる直前）になるまで滴下し乾燥させ、また滴下するという操作を繰り返した。

2.1.3 イオン交換法

触媒成分カチオンをイオン交換によって担持する方法である（触媒成分がアニオンのときは、吸着によって担持する）。カチオン交換能をもつ担体としては、各種ゼオライト、シリカ、シリカアルミナ、イオン交換樹脂、酸化処理活性炭などがある。金属カチオンと担体との結合が強いため均一、高分散担持が可能で再現性も良好である。

ただし、同じイオン交換操作を行っても、カチオンの種類によりイオン交換率にかなりの相違が生じてくる。これは主にカチオンのイオン半径の大きさによるもので、大きなイオン半径を有するカチオンは、小さな窓口を有する空洞内には入りにくいいためである。これにはゼオライト結晶内でカチオンの占める位置がエネルギー的に決められており（Fig.2.1-1）、各位置でのそのカチオンの安定性に相違があることも関連している。

Fig.2.1-1 において、(I) の座の入り口は酸素 6 員環のため、口径は約 2.6Å と狭く、カチオン自身が入り込めない場合もある。Table 2.1-2 (H.S. Sherry が整理した値^{a)}) に示すように、イオン半径の大きい Ba²⁺, Cs⁺, Rb⁺ それに [Pt(NH₃)₄]²⁺ のような錯イオンは (I) の座には入れず、イオン交換率も低くなる（ここに示されていないイオンについては、化学便覧中にある Shannon と Prewitt が整理した値^{b)} を参照して頂きたい。）。NH⁺ および Tl⁺ は、X 型では (I) の座のイオン交換が可能だが、Si-O よりも Al-O の方が結合距離が少し長いいため、Al-O の含有量が小さい Y 型では困難である。さらに水溶液中ではカチオンは水和しており、水との親和力の大きいものは水和した状態でイオン交換されるためにより大きなイオンとして挙動する。ただし、加熱により水和水を除去することが可能であるので、温度を上げることで交換率を上げることができる。同様に、温度を上げることで Si-O および

Table 2.1-2
カチオンのイオン半径

イオン	イオン半径 (Å)	イオン	イオン半径 (Å)	イオン	イオン半径 (Å)
Li ⁺	0.60	NH ₄ ⁺	1.40	Fe ²⁺	0.75 ^{b)}
Na ⁺	0.95	Tl ⁺	1.40	Y ³⁺	0.93
K ⁺	1.33	Mg ²⁺	0.65	La ³⁺	1.15
Rb ⁺	1.48	Ca ²⁺	0.99	Rh ³⁺	0.81 ^{b)}
Cs ⁺	1.69	Sr ²⁺	1.13	Fe ³⁺	0.69 ^{b)}
Ag ⁺	1.26	Ba ²⁺	1.35	Rh ⁴⁺	0.76 ^{b)}

a) H.S. Sherry, *Ion Exchange* (ed. J.A. Marinsky), vol. 2, p. 89, Marcel Dekker (1969).

b) R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, **B 25**, 925 (1969).

Al-O の結合距離を長くさせ、NH⁺や TI⁺の Y 型ゼオライトにおける (I) の座へのイオン交換を可能にし、イオン交換率を上げることができる。

ゼオライトは、Si/Al 比の高いモルデナイトを除いて、通常酸により分解されて無定形質へと変化してしまう。すなわち、各ゼオライトの耐酸性は、A 型および X 型で pH 5、Y 型で pH 2.5~3.0 にすぎない。このためプロトン型ゼオライトを調製する場合には、まず NH₄⁺ でイオン交換し、これを 400~500℃で焼成して脱アンモニアを行ない、プロトン型とする必要がある。他のカチオンでイオン交換する場合にも、交換液の pH による影響に注意しなければならない。

合成ゼオライトを純水に浸すと、その上澄み液は高い pH 値を示し、指示薬はアルカリを示す。これはゼオライトを合成する際に結晶中に組み込まれなかったナトリウムが洗い流されることのほかに、ゼオライト中の Na⁺が一部溶出し、水中のプロトンとイオン交換するために pH 値が高くなると考えられる。イオン交換操作中にも溶液中のプロトンがカチオンと同時にイオン交換されることが予想され、その速度は溶液中のプロトン濃度に依存する。このためカチオン含有量の高いゼオライトを調製するためには、pH 値の高い交換液を用意する必要がある。

希望するカチオンを含む塩を溶解してイオン交換液を調製する場合には、アニオンの影響も考慮しなければならない。このアニオンの影響は主に交換液の pH 値に現れる。またアニオンがゼオライト上に残留すると、カチオンと結びつくために触媒毒となる可能性がある。水洗や熱分解により容易に触媒体から除去できるアニオンが望ましい。

以下、ゼオライト担持 Rh 触媒とゼオライト担持 Fe 触媒各々の調製法について説明する。

ゼオライト担持 Rh 触媒

まず、前駆体となる RhCl₃ 水溶液を用意し、そこに 0.1N NaOH を滴下して pH = 4~5 に調整する (ヘキサアクアロジウム (III) 錯体 [Rh(H₂O)₆]³⁺ として交換^{25,26)})。次に、担体である NaY 型ゼオライト (あるいは USY, ZSM-5) を入れ、90℃で 18 時間攪拌し、その後、濾過、洗浄を行い、最後に 400℃で 3 時間焼成する。使用した RhCl₃、NaY (USY, ZSM-5) の量については目的とする Rh 担持率 (量) を基に決定した。

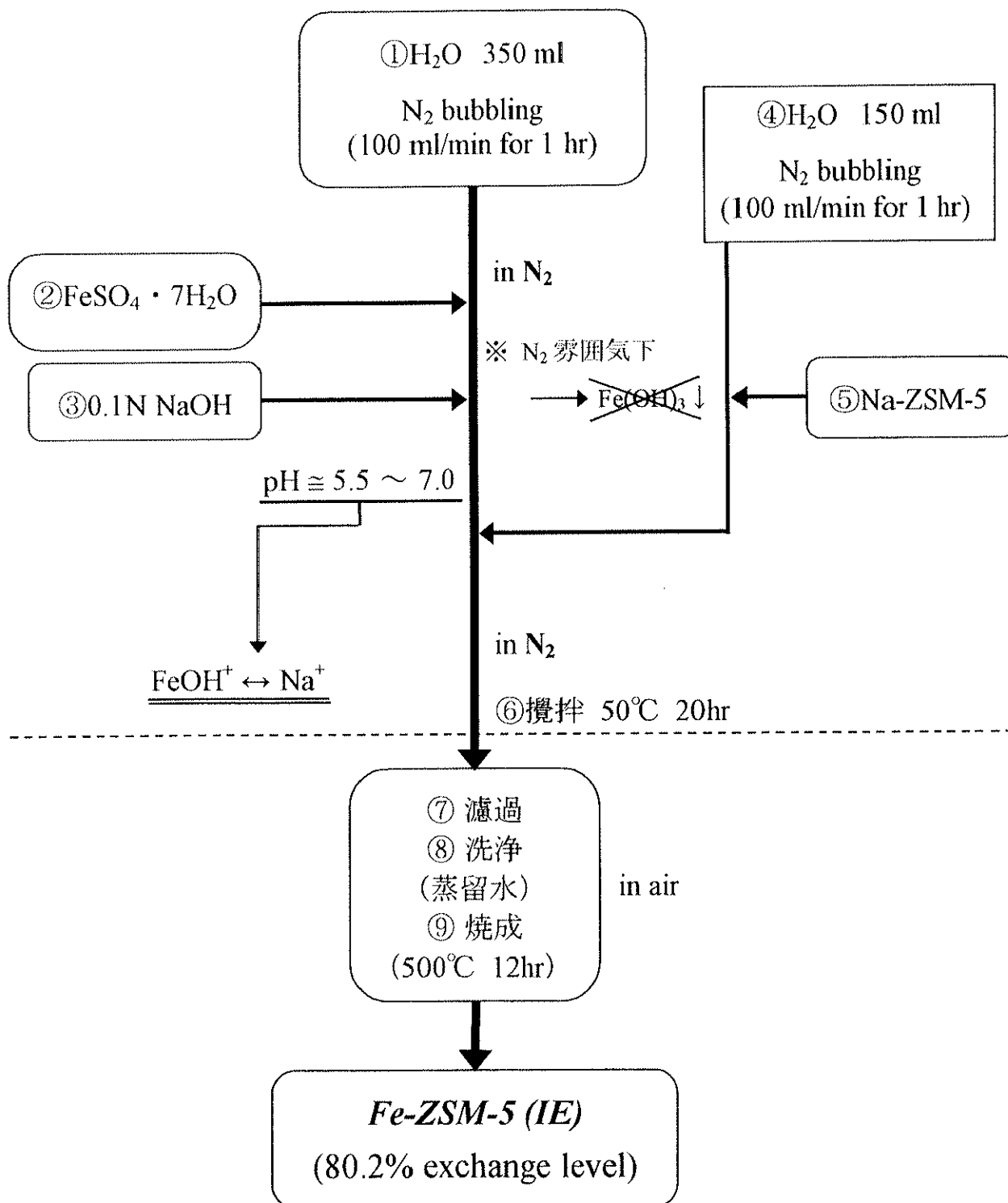
調製法の詳細については、曾我氏の修士論文 (平成 8 年度) を参照してもらいたい。

ゼオライト担持 Fe 触媒

N₂ のバブリングにより溶解酸素を追い出した蒸留水^①に FeSO₄ 粉末を溶かし^②、0.1N NaOH を滴下して pH = 5.5 ~ 7.0 に調整する（この操作により、溶液中に FeOH⁺ が生成し、このイオンがゼオライト中のカチオンである Na⁺あるいは H⁺と交換される²⁷⁾。）^③。次に、別に用意しておいた溶解酸素を追い出し済みの蒸留水^④にゼオライト（ZSM-5, NaY, Beta）を溶かし^⑤、その溶液を前駆体溶液に加え、50°C で 20 時間攪拌する^⑥。攪拌終了までは常時 N₂ によるバブリングを行う。一連の交換操作において N₂ 雰囲気にしておくのは、Fe(OH)₃ として沈殿するのを防ぐためである。濾過、洗浄し^{⑦⑧}、一晚乾燥後、最後に空气中 500°C で 12 時間焼成する^⑨。^{15, 16)}

次頁に、イオン交換フローチャート（フローチャート中の数字①～⑨は文章中の数字と対応している）を示す。

イオン交換法による Fe/ZSM-5 触媒の調製フローチャート



2.1.4 使用触媒

はじめに、本研究で使用した触媒の基本的な表記法について説明する。

(例) 2 wt%Rh/NaY(600) Imp [RhCl₃] 600°C·3hr

2 wt%Rh……メイン（触媒作用を示す）金属が Rh であり、その担持率が 2 wt%であることを示す。

NaY(600)……担体が NaY 型ゼオライト (Si/Al₂ = 4.8) であり、600°C で予備焼成を施したものであることを示す。USY ゼオライトには、Si/Al₂ 比が異なる 3 種類 (Si/Al₂ = 5.9, 14.6, 40.4) がある。

ZrO₂, La₂O₃, CeO₂ には各々、独自に調製したものと、購入したものの 2 種類が存在する。購入物については以下の通りである。

ZrO₂………(株) 第一希元素化学社製 (製品名: RC100)

La₂O₃, CeO₂……(株) 和光純薬工業

Imp………含浸 (impregnation) 法で調製したことを示す。

また、Co-Imp は共含浸 (coimpregnation) 法で、IE はイオン交換 (ion exchange) 法で調製したことを示す。

[RhCl₃]………前駆体が RhCl₃ であることを示す。

600°C·3hr……調製後、最終的に 600°C で 3 時間焼成 (空气中) したことを示す。

本研究で使用した触媒は以下の通りである。ここには、N₂O 分解反応に関する研究グループでこれまでに使用したほぼすべての触媒を列記してある。よって、この研究グループの一員であった鎗水氏 (平成 10 年 3 月 筑波大学理工学研究科修士課程修了) と、現在研究グループの一員である武田氏 (筑波大学理工学研究科修士課程 1 年次) の調製した触媒も含まれている。

担持 Rh 触媒

Rh/NaY

(1) 1 wt%Rh/NaY(600) IE [[RhCl(NH₃)₆]Cl₂] 600°C·3hr

(2) Rh/NaY(600) Imp [RhCl₃] 600°C·3hr

………Rh 担持率が 1, 2 wt% の 2 種類

(3) 2 wt%Rh/NaY(600) Imp [Rh(NO₃)₃]

………500°C·3hr および 600°C·3hr の 2 種類

(4) 2 wt%Rh/NaY(600) IE 400°C·3hr

………前駆体が RhCl₃, Rh(NO₃)₃ の 2 種類

(5) La_2O_3 -1 wt%Rh/NaY(600) Co-Imp [RhCl₃, LaCl₃] 600°C·3hr
..... La/Rh = 0.5, 1.3, 2.0 の 3 種類

(6) La_2O_3 -2 wt%Rh/NaY(600) Co-Imp [RhCl₃, LaCl₃] 600°C·3hr
..... La/Rh = 0.5, 1.0 の 2 種類

(7) La_2O_3 -2 wt%Rh/NaY(600) Co-Imp La/Rh = 0.5 600°C·3hr
..... [Rh(NO₃)₃, La(NO₃)₃]
..... [Rh(NO₃)₃, La(CH₃COO)₃]
..... [RhCl₃, La(NO₃)₃]
..... [RhCl₃, La(CH₃COO)₃]

(8) 1 wt%Rh/LaNaY(600) IE→Imp [RhCl₃, LaCl₃] 600°C·3hr
..... La/Rh = 1.0, 1.3 の 2 種類

調製の詳細…La を先にイオン交換でゼオライト内に導入し、その後 RhCl₃ を含浸して調製。

(9) CeO_2 -1 wt%Rh/NaY(600) Co-Imp [RhCl₃, Ce(NO₃)₃] 600°C·3hr
..... Ce/Rh = 1.0, 2.0 の 2 種類

(10) ZnO-2 wt%Rh/NaY(600) Co-Imp [Rh(NO₃)₃, Zn(NO₃)₂] Zn/Rh = 1.0 600°C·3hr

(11) V_2O_5 -1 wt%Rh/NaY(600) IE→Imp [Rh(NH₃)₆Cl₃, NH₄VO₃] V/Rh = 2.0 600°C·3hr

調製の詳細…イオン交換法により Rh を挿入し、300°C で 3 時間焼成することで Rh/NaY(600) を調製する。これに、NH₄VO₃ を含浸する。

(12) Rh/NaY(700) Imp [RhCl₃] 600°C·3hr
..... Rh 担持率が 1, 2, 3, 4 wt% の 4 種類

(13) (5) の触媒群で、Rh 担持率が 2 wt% の触媒を熱水 (80°C) 洗浄したもの。

(14) 2 wt%Rh/NaY(700) Imp [Rh(NO₃)₃]
..... 500°C·3hr および 600°C·3hr の 2 種類

(15) 2 wt%Rh/NaY(700) IE [RhCl₃] 400°C·3hr

(16) La_2O_3 -2 wt%Rh/NaY(700) Co-Imp [RhCl₃, La(CH₃COO)₃] La/Rh = 0.5 600°C·3hr

Rh/USY

(17) 2 wt%Rh/USY(300) Imp [Rh(NO₃)₃] 300°C·3hr Si/Al₂ = 14.6

(18) 2 wt%Rh/USY(600) Imp [Rh(NO₃)₃] 500°C·3hr Si/Al₂ = 14.6
600°C·3hr … Si/Al₂ = 5.9, 14.6, 40.4 の 3 種類

(19) 2 wt%Rh/USY(700) Imp [Rh(NO₃)₃] 500°C·3hr Si/Al₂ = 14.6
600°C·3hr … Si/Al₂ = 5.9, 14.6, 40.4 の 3 種類

(20) 0.5 wt%Rh/USY(700) Imp [Rh(NO₃)₃] 600°C·3hr Si/Al₂ = 14.6

(21) 1 wt%Rh/USY(700) Imp [Rh(NO₃)₃] Si/Al₂ = 14.6

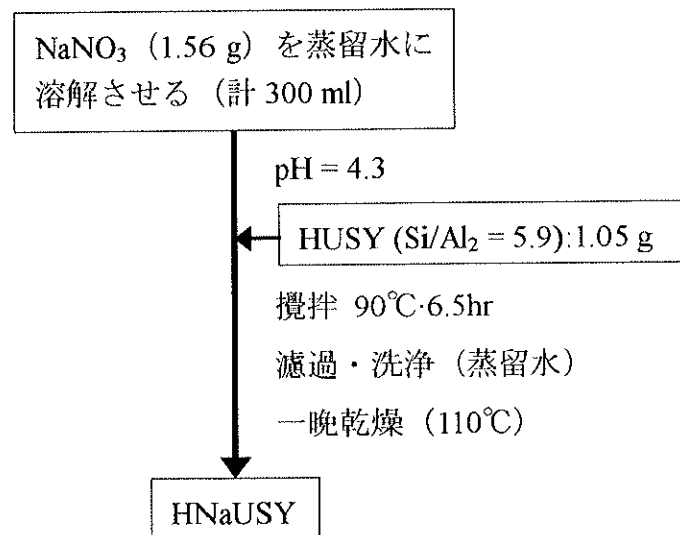
……500°C·3hr, 600°C·3hr および 700°C·3hr の 3 種類

(22) 1 wt%Rh/USY(未焼成) IE [RhCl₃] 400°C·3hr Si/Al₂ = 5.9

(23) 2 wt%Rh/NaHUSY(未焼成) Imp [Rh(NO₃)₃] 600°C·3hr Si/Al₂ = 5.9

調製の詳細…H-USY(Si/Al₂ = 5.9)を NaNO₃ 溶液でイオン交換し HNaUSY を調製する (NMR 測定の結果、カチオンサイトの 20~25 %が Na⁺と交換していた)。この HNaUSY に Rh(NO₃)₃ を含浸し、600°Cで 3 時間焼成した。

HNaUSY 調製フローチャート



Rh/DAY, Rh/DAZ

(24) 1 wt%Rh/DAY(700) Imp [Rh(NO₃)₃] 600°C·3hr Si/Al₂ > 200

(25) 1 wt%Rh/DAZ(700) Imp [Rh(NO₃)₃] 600°C·3hr Si/Al₂ > 1000

Rh/ZSM-5

(26) 1 wt%Rh/ZSM-5(未焼成) Imp [RhCl₃]

……500°C·3hr および 600°C·3hr の 2 種類

(27) La₂O₃-1 wt%Rh/ZSM-5(未焼成) Co-Imp [RhCl₃, LaCl₃] La/Rh = 1.0

……500°C·3hr および 600°C·3hr の 2 種類

Rh/Al₂O₃

(28) Rh/Al₂O₃(600) Imp [Rh(NO₃)₃] ……Rh 担持率が 0.1, 0.5, 1, 2 wt% の 4 種類

(29) Rh/Al₂O₃(600) Imp [RhCl₃] ……Rh 担持率が 0.5, 2 wt% の 2 種類

(30) 2 wt%Rh/Al₂O₃(900) Imp [Rh(NO₃)₃]

Rh/ZrO₂

- (31) 2 wt%Rh/ZrO₂ Imp [Rh(NO₃)₃] …… ZrO₂(500), ZrO₂(600)の2種類
- (32) 2 wt%Rh/RC100 Imp [Rh(NO₃)₃] …… RC100(500), RC100(600)の2種類
- (33) 2 wt%Rh/Al₂O₃/RC100 Imp [Rh(NO₃)₃]
…… Al₂O₃/RC100(500), Al₂O₃/RC100(600)の2種類
- (34) 2 wt%Rh/La₂O₃/RC100 Imp [Rh(NO₃)₃]
…… La₂O₃/RC100(500), La₂O₃/RC100(600)の2種類
- (35) 2 wt%Rh/CaO/RC100 Imp [Rh(NO₃)₃]
…… CaO/RC100(500), CaO/RC100(600)の2種類

調製の詳細…まず未焼成の RC100 に Al, La, Ca の硝酸塩 (Al(NO₃)₃, La(NO₃)₃, Ca(NO₃)₂) 溶液を含浸し、600°Cで3時間焼成する。さらに、Rh(NO₃)₃ 溶液を含浸後に500°Cで3時間焼成し触媒とした。Al, La, Ca: 10 wt%。

Rh/CeO₂

- (36) 2 wt%Rh/CeO₂ Imp [Rh(NO₃)₃]
…… CeO₂(500), CeO₂(600)および和光製 CeO₂(600)の3種類

Rh/La₂O₃

- (37) 2 wt%Rh/ La₂O₃ Imp [Rh(NO₃)₃]
…… La₂O₃(500), La₂O₃(600)および和光製 La₂O₃(600)の3種類

Rh/SiO₂

- (38) 2 wt%Rh/SiO₂(600) Imp [Rh(NO₃)₃]
- (39) CeO₂-1 wt%Rh/SiO₂(900) Co-Imp [RhCl₃, Ce(NO₃)₃] Ce/Rh = 1.0 600°C·3hr

Rh/FSM-16

- (40) 2 wt%Rh/FSM-16(550) Imp [Rh(NO₃)₃]
- (41) La₂O₃-2 wt%Rh/FSM-16(550) Co-Imp [Rh(NO₃)₃, La(NO₃)₃]
…… La/Rh = 0.5, 1.0 の2種類

(注) (28)~(41)の触媒は、(39)を除き、最終的に500°Cで3時間焼成(空气中)を施した。

担持 Fe 触媒

- | | | | | |
|---------------------------|-----|--------------------------------------|-----------|---------------------------|
| (42) 2.9 wt%Fe/ZSM-5(未焼成) | IE | [FeSO ₄] | 500°C·3hr | Si/Al ₂ = 23.8 |
| (43) 2.9 wt%Fe/ZSM-5(未焼成) | Imp | [Fe(NO ₃) ₃] | 500°C·3hr | Si/Al ₂ = 23.8 |
| (44) 0.8 wt%Fe/BEA(未焼成) | IE | [FeSO ₄] | 500°C·3hr | Si/Al ₂ = 27.3 |
| (45) Fe/USY(未焼成) | IE | [FeSO ₄] | 500°C·3hr | Si/Al ₂ = 5.9 |

- (46) 2.9 wt%Fe/USY(未焼成) Imp [Fe(NO₃)₃] 500°C·3hr Si/Al₂ = 14.3
 (47) 2.9 wt%Fe/NaY(未焼成) IE [FeSO₄] 500°C·3hr Si/Al₂ = 4.8
 (48) 2.9 wt%Fe/NaY(未焼成) Imp [Fe(NO₃)₃] 500°C·3hr Si/Al₂ = 4.8
 (49) 0.9 wt%Fe/Mordenite(未焼成) IE [FeSO₄] 500°C·3hr Si/Al₂ = 15.7

酸化物触媒

- (50) CaO …… He 流通中、CaCO₃ を 900°C で 2 時間焼成することにより調製³⁰⁻³²⁾。
 (51) Mn₂O₃³³⁾ …… 添川理化学社製。

その他の触媒

- (52) Al-2 wt%Ni/NaY(600) Co-Imp [Ni(CH₃COO)₃, Al(CH₃COO)₃] Al/Ni = 2.0 600°C·3hr
 (53) ZnAlRh-Htlc(1.4 wt%Rh, Zn/Al = 10)

… Zn, Al, Rh を含むハイドロタルサイト様化合物を 500°C で 1 時間酸化処理することにより調製。通商産業省工業技術院資源環境技術総合研究所の小淵・内澤両氏の研究グループより寄贈された触媒である¹⁰⁾。

- (54) 30 wt%Ga₂O₃-Al₂O₃
 (55) 5 wt%In₂O₃-30 wt%Ga₂O₃-Al₂O₃
 (56) 5 wt%SnO₂-30 wt%Ga₂O₃-Al₂O₃

… (54), (55), (56) はゾルーゲル法により調製された。前駆体は AIP^{*}, Ga(NO₃)₃, In(NO₃)₃, SnCl₄ である。これらはすべて、通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所の浜田氏より寄贈された触媒である³⁴⁻³⁶⁾。

*AIP: aluminium(III) tri-isopropoxide

- (57) 2.46 wt%Ag/Al₂O₃
 …… 通商産業省工業技術院資源環境技術総合研究所の宮寺氏より寄贈された触媒である³⁷⁾。

次頁以降に、本研究で使用したゼオライトの化学分析値を添付しておく。

ゼオライト化学分析値

物質名	NaY	HS-USY	HS-USY	HS-USY
記号	1050-31340	TSZ-330HUA	HSZ-360HUA	HSZ-370HUA
外観	powder	powder	powder	powder
化学組成 (原子吸光法)				
SiO ₂ (wt%)dry basis	63.5	77.6	89.6	95.6
Al ₂ O ₃ (wt%) dry basis	23.5	22.2	10.4	4.0
Na ₂ O (wt%) dry basis	13.0	0.21	0.03	0.03
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio	4.8	5.9	14.6	40.4
格子定数 (Å)	—	24.41	24.29	24.29
LOT NO.	Al-658(or 944)	C2-06	C3R10-12	D4-8730
社名	Linde	東ソー	東ソー	東ソー

物質名	HS-USY	HS-USY	Na-ZSM-5	H-Mordenite ^{a)}
記号	HSZ-330HUA	HSZ-360HUA	HSZ-820NAA	HSZ-620HOD
外観	powder	powder	powder	pellet
化学組成 (原子吸光法)				
SiO ₂ (wt%)dry basis	78.6	89.6	89.8	89.8
Al ₂ O ₃ (wt%) dry basis	21.3	10.6	6.4	9.7
Na ₂ O (wt%) dry basis	0.19	0.04	4.0	0.45
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio	6.3	14.3	23.8	15.7
格子定数 (Å)	—	24.29	—	—
LOT NO.	33UA5006	C3R10,11,12	T-921001	Z-960101
社名	東ソー	東ソー	東ソー	東ソー

物質名	β (Beta)	FSM-16 ^{b)}	DAY	DAZ
記号	HSZ-930HOA	LS10-550		
外観	powder	powder	powder	powder
化学組成				
SiO ₂ (wt%)dry basis	94.1	99.82		
Al ₂ O ₃ (wt%) dry basis	5.86	0.07		
Na ₂ O (wt%) dry basis	<0.03	<0.01		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio	27.3	640	>200	>1,000
格子定数 (Å)	—	—	—	—
LOT NO.	T-971002	—	—	—
社名	東ソー	豊田中研	Degussa	Degussa

a) ペレット直径 : 1.6 mm ; かさ密度 : 0.58 kg/L ; 細孔容積 (Hg 法) : 0.37 ml/g ;
 圧壊強度 (水和) : 1.8 kg ; 比表面積 (BET) : 310 m²/g.

b) Folded Sheets Mesoporous Material

細孔直径 : 2.75 nm ; 細孔容積 : 1.1 ml/g ; 比表面積 (BET) : 970 m²/g.

2.2 N₂O 分解反応測定（流通式およびパルス式）

2.2.1 装置の概要

N₂O 分解反応測定装置としては、2 つの装置が存在する。一方は、反応ガス組成を固定した通常の流通系反応と共存ガス組成を瞬時に切り替えることにより N₂O 分解活性の過渡応答を観測する実験、および N₂O のパルス反応が行える装置 (Fig.2.2-1) であり、触媒活性の評価と共存ガス効果の検討のために使用されている。もう一方は、通常の流通系反応とパルス反応が行える装置 (Fig.2.2-2) であり、同位体実験 (N₂O 分解メカニズムに関する研究) に使用されている。

通常の流通系反応の実験手順については、過去の N₂O 研究グループ関係者 (著者、鎗水氏、武田氏) の卒業論文または修士論文を参照して頂きたい。また、同位体実験の実験手順については、青柳氏の修士論文 (平成 10 年度) を参照して頂きたい。

以下では、過渡応答実験の実験手順について説明する (装置 : Fig.2.2-1)。

2.2.2 過渡応答実験 実験手順 ~ ガス流量設定値

<実験手順>

(1) キャリアガスである He を流した (30 ml/min) 後、ガスクロマトグラフを始動し、諸設定を行う。

(N₂O と CO₂ 分離用カラムとして Unibeads C を使用した場合)

DET./INJ. TEMP. = 150°C	Current = 120 mA
COL. TEMP. = 130°C	Attenuation = 1

(N₂O と CO₂ 分離用カラムとして Porapak Q を使用した場合)

DET./INJ. TEMP. = 220°C	Current = 80 mA
COL. TEMP. = 50°C	Attenuation = 1

(2) 過渡応答実験に使用する各ガス成分の流量設定および全反応ガス流量設定を行う。

(I) 供給するガス成分の目的濃度から、予め流量を調節しておき、その設定下で He を流しておく (三方バルブにより切り替え可能)。各ガス成分の設定値については後述するので参考にして頂きたい。

(II) 供給する全ての共存ガスの流量設定を行い、He への切り替え (I) が完了したら、 N_2O と O_2 を流し、目的濃度になるよう流量調節を行う。実用触媒の探求という実験の性質上、 $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{He}$ バランスガスという反応ガス条件で実験を開始する。最後に、使用していないラインから He を流し、目的とする全反応ガス流量になるよう調節する。通常、触媒重量を考慮し、 $\text{SV} = 60000 \text{ h}^{-1}$ になるように全反応ガス流量を調節する。

本研究での流通系反応はすべて、触媒重量：50 mg, 全反応ガス流量：50 ml/min で行っている。

現時点 (平成 12 年 2 月現在) では、 O_2 の過渡応答実験ができる状態にないので、もし O_2 供給による N_2O 分解活性の過渡応答を観測したい場合には、 O_2 を供給する (当然のことながら、目的とする濃度を実現するための設定値を予め把握しておかなければならない。) と同時に He 流量を減らし全反応ガス流量を一定に保つ必要がある。

(3) 測定

電気炉を用いて所定の反応温度まで触媒層を昇温し、温度の安定を待つ。反応温度とガスクロマトグラフの安定を確認後、測定を開始する。反応出口ガスのサンプリングを行い、ガスクロマトグラフでガス分離および定量を行う。この実験でのサンプリング間隔は、15 分間が妥当である。最初の反応ガス条件下、通常は $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{He}$ バランスガス下でのサンプリングを一定間隔で行い、 N_2O 分解活性が定常状態にあることを確認後、三方バルブの切り替えにより、共存ガス成分の供給あるいは停止操作を行う。各ガス成分の追加あるいは削除のタイミングは、 N_2O の分解活性の変化から判断する。作り出される反応ガス組成は実験者次第である。

以上が、過渡応答実験の手順である。

また、この装置では、上流で混合した反応ガスをパルス (1 pulse = 1.0 ml) で触媒層に打ち込むことが可能である。ただし、現時点 (平成 12 年 2 月現在) では、上流に N_2O , O_2 のラインがないため、この 2 種類のガスをパルスで打ち込む場合には、上流の使用しないガスラインにつなぎかえる必要がある。定常的にパルス反応を行う必要性が生じた場合には、上流に N_2O , O_2 のラインを確保すべきである。

<ガス流量の設定値>

ガス成分	目的濃度	ポテンシヨメーター	デジタル表示 (ml / min)	MFC の規格
N ₂ O	950 ppm	260	7.8	30 SCCM He
O ₂	3.7 %	025	1.8	50 SCCM O ₂
	6.9 %	062	3.0	
	10 %	084	4.1	
C ₃ H ₆	330 ppm	038	1.0	30 SCCM N ₂
	350 ppm	041	1.1	
	380 ppm	044	1.2	
	460 ppm	053	1.5	
CH ₄	500 ppm	558	16.7	30 SCCM N ₂
SO ₂	100 ppm	138	4.1	30 SCCM 1000 ppm SO ₂ /He
NO	250 ppm	064	1.9	30 SCCM
	500 ppm	135	4.0	5000 ppm NO/He

全反応ガス流量 = 50 ml/min..

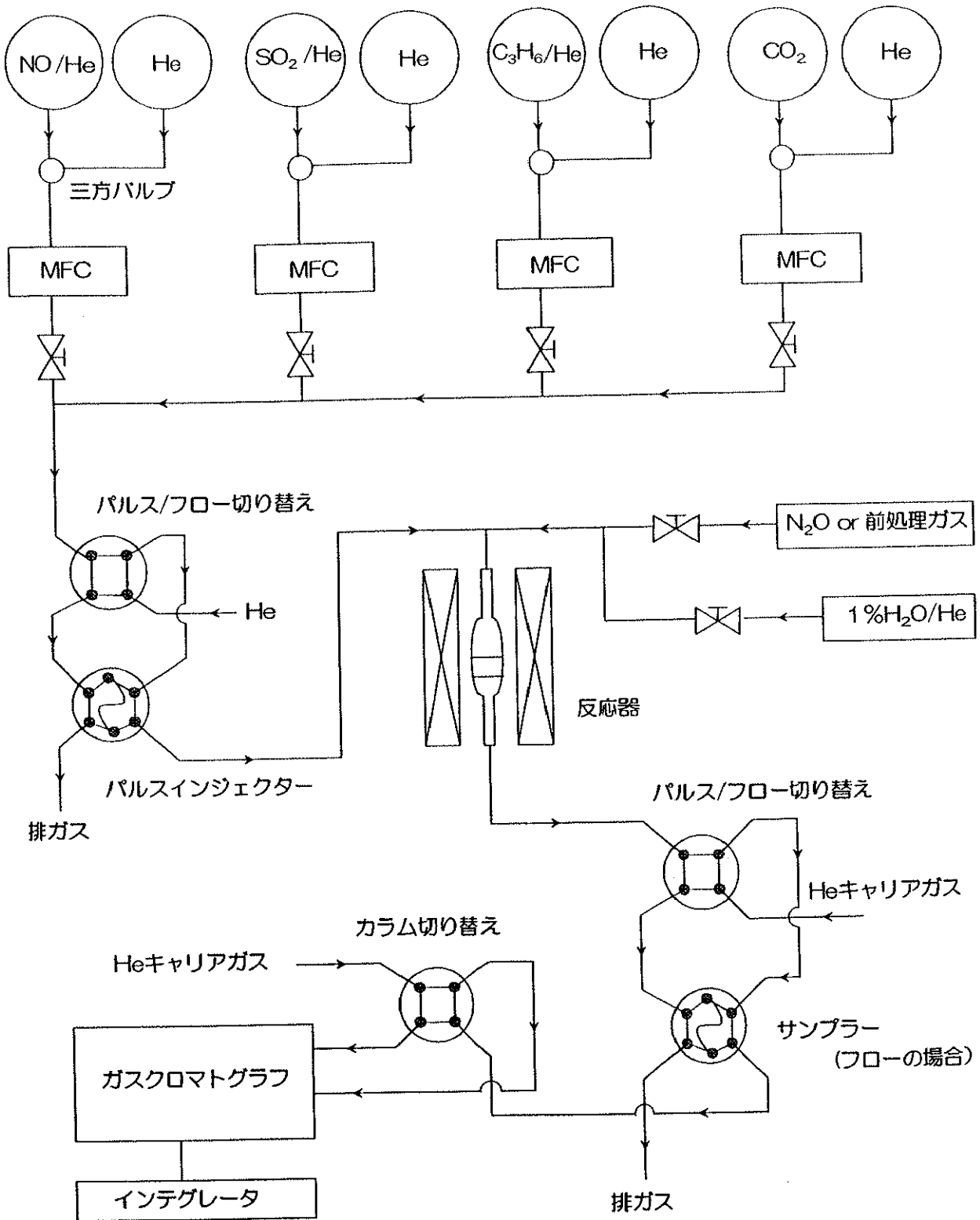


Fig.2.2-1

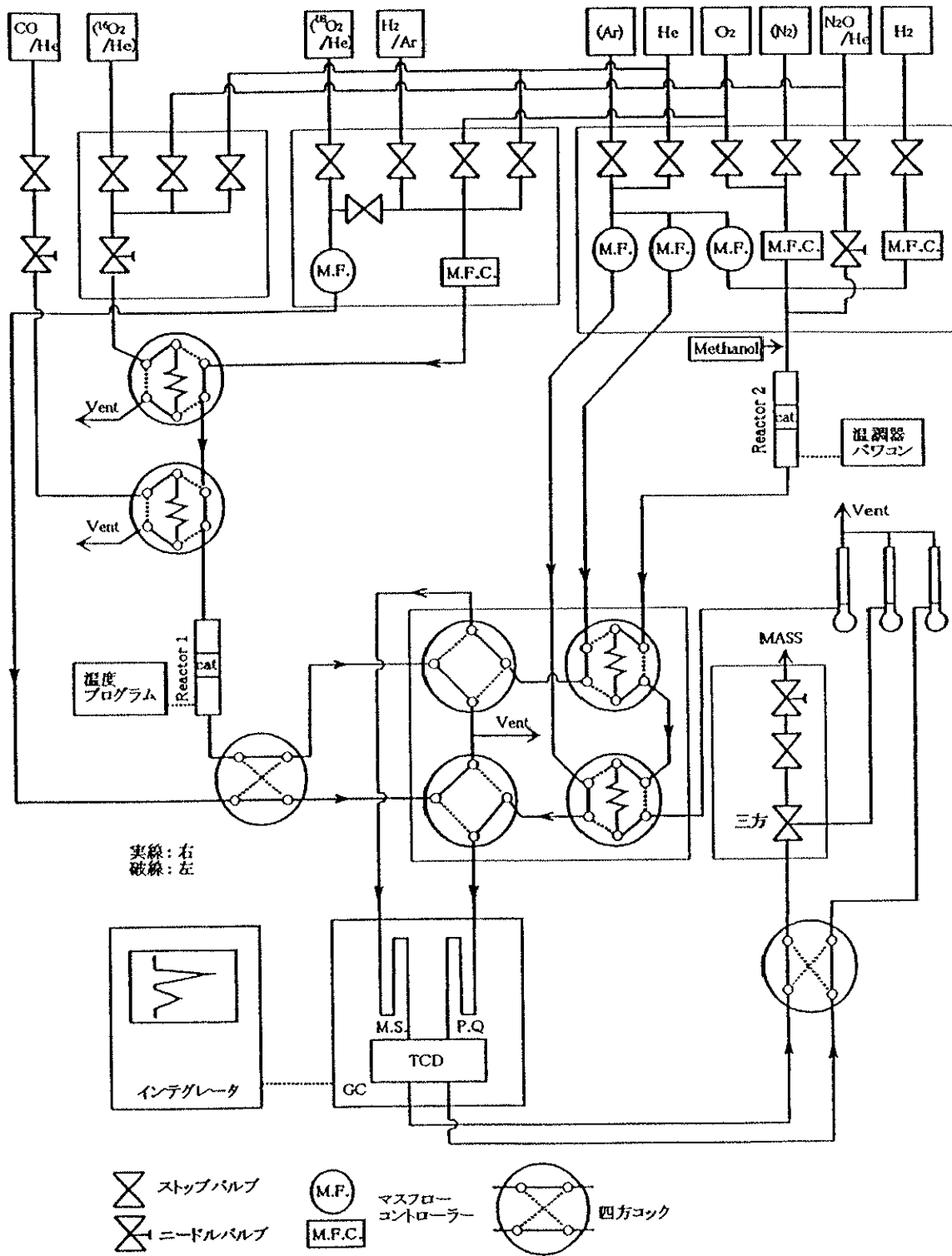


Fig.2.2-2

2.3 金属分散度

2.3.1 理論および測定データ

担体上に分散した金属原子のうち、表面に露出した原子の割合を金属分散度 (D_M : metal dispersion) あるいは表面露出度 (the percentage exposed, the fraction exposed) という。

$$\text{分散度 } (D_M) = \frac{\text{表面に露出している金属原子数}}{\text{全金属原子数}}$$

分散度は金属粒子の大きさや形状で決まる量である。通常、触媒として有効に機能するのは表面に露出している金属であるから、一般に高い分散度が要求される。金属と担体との化学的相互作用は粒子が小さいほど大きくなるので、粒径の小さいものでは担体により金属の化学的・電子的性質が大幅に変化する。

担持された金属粒子はふつう粒径分布をもっている。分散度とは平均値であり、測定法により長さ一数平均、面積一体積平均など異なる平均粒径が得られる。面積一体積平均の粒径 d は分散度 D_M と反比例の関係にある。

$$d = 6(v_M/a_M)/D_M$$

ここで、 v_M , a_M はそれぞれ金属 1 原子あたりの容積、断面積である。

金属粒径の測定法には電子顕微鏡、化学吸着法、X 線法がある。透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡の分解能は、通常 0.3~0.5 nm および 10~15 nm であり、実用的にもそれぞれ 1 nm 以上、50 nm 程度以上の粒径を測定することができる。TiO₂ に 5 nm 程度の粒子として分散担持された Rh の例を Fig.2.3-1(a) に示す。このような写真を何枚もとり、数百個の粒子について粒径を測定して粒径分布を計算する。Fig.2.3-1(b) は Al₂O₃ 上に分散した Ru 粒子の粒径分布の例である。電顕法は分布が直接測定できる点で優れているが、粒子が

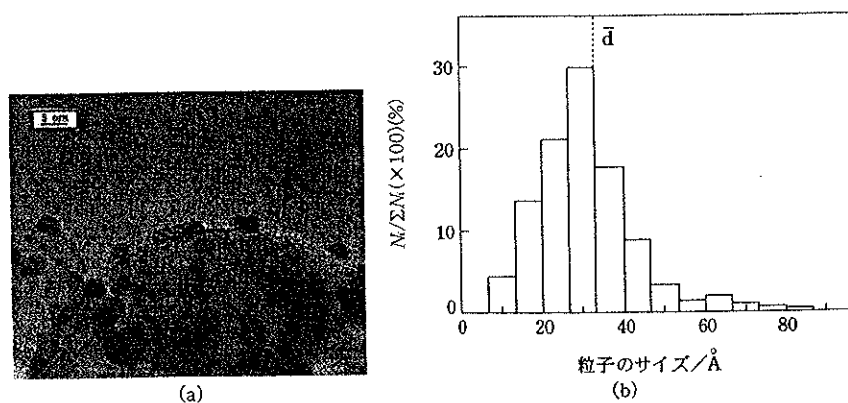
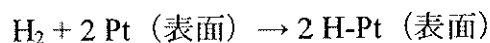


Fig.2.3-1 (a) TiO₂ 表面に分散担持された Rh 微粒子の電子顕微鏡写真¹⁾
(b) Al₂O₃ 上に分散した Ru 粒子の粒径分布

1) A.K. Datye, D.S. Kalakkad, M.H. Yao, D.J. Smith, J. Catal., 155, 148 (1995).

微小すぎたり、コントラストが弱すぎたりして、観測されない微小粒子があることに注意する必要がある。粒径分布から求めた平均粒径と他の方法で求めた平均粒径が一致する場合には、信頼性が高いことになる。

化学吸着法は、表面に露出した金属原子だけに対して選択的かつ一定の量論で起こる化学吸着を利用する方法である。例えば、Pt, Pd の場合、表面露出金属原子に対し水素原子または CO 分子がおよそ 1:1 で吸着すると仮定することが多い。



この方法で注意すべきことは、表面金属のシンタリングを抑えながら金属表面を清浄化すること（通常、400~500°Cの酸素処理と 200~300°Cの低温還元という前処理で対処している）、測定条件を注意深く設定して化学吸着の量論を確かめること、担体による吸着がないこと（仮にあっても正しく補正すること）である。

金属の分散度 D_M は、化学吸着の量論（化学吸着分子/表面露出金属原子の比）を X 、化学吸着分子数を n 、全金属原子数を N として

$$D_M = \frac{n}{NX}$$

となる。金属表面積 S は、単位表面積あたりの金属原子数 n_s （結晶格子定数から計算）を用いて次式により求められる（ $n_s=1/a_m$ ）。

$$S = \frac{n}{n_s X}$$

X線法には、回折線幅の広がりを用いる方法、小角回折線（ $2\theta < 5^\circ$ ）の強度を用いる方法などがある。前者は、結晶粒径が 100 nm 程度以下になると回折線幅が広がる現象を利用する方法で、3~200 nm の粒径測定に適している。測定した線幅から装置に固有の線幅を差し引いた後の線幅 $\Delta(2\theta)$ と粒径 d の間には、次の Scherrer の式が成り立つ。ここで、 λ は X線の波長、 K は定数で通常 0.9 である。

$$d = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos\theta}$$

本研究では、 H_2 および CO の吸着量測定により Rh の分散度を算出している。吸着量の測定手順等についての記述は省略する。基本的な装置の構造や操作手順は変わっていないので、著者の修士論文（平成 8 年度）および鎗水氏の修士論文（平成 9 年度）を参照して頂くか、あるいは本年度（平成 11 年度）の長嶋、藤森両氏の修士論文を参照して頂きたい。

化学吸着量測定により求めた分散度の結果を以下に示す。

Table 2.3-1 水素及び一酸化炭素吸着量測定により求めた分散度

Catalysts	Pretreatment	Dispersion					
		Total	H/Rh		Total	CO/Rh	
			可逆	不可逆		可逆	不可逆
(1) 2 wt%Rh/NaY(700) Imp. [RhCl ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 300°C 真空脱気: 350°C	0.22	0.12	0.10	0.22	0.07	0.15
	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C 真空脱気: 450°C	0.22	0.11	0.11	0.23	0.06	0.17
(2) 2 wt%Rh/NaY(600) Imp. [RhCl ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.11	0.04	0.07	0.09	0.06	0.03
(3) 3 wt%Rh/NaY(700) Imp. [RhCl ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 200°C 真空脱気: 350°C	0.19	0.04	0.15	0.07	0.04	0.03
(4) 2 wt%Rh/NaY(700) Imp. [Rh(NO ₃) ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.52	0.24	0.28	0.47	0.11	0.36
(5) 2 wt%Rh/NaY(600) Imp. [Rh(NO ₃) ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.27	0.07	0.20	0.27	0.08	0.19
(6) 2 wt%Rh/NaY(700) Imp. [RhCl ₃] 洗浄 (塩素除去)	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.22	0.11	0.11	0.18	0.09	0.09
(7) 2 wt%Rh/USY(700) Imp. [Rh(NO ₃) ₃] Si/Al ₂ = 14.6	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.62	0.32	0.30	0.60	0.13	0.47
(8) 1 wt%Rh/USY(700) Imp. [Rh(NO ₃) ₃] Si/Al ₂ = 14.6	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.44	0.26	0.18	0.58	0.14	0.44
(9) 2 wt%Rh/USY(600) Imp. [Rh(NO ₃) ₃] Si/Al ₂ = 14.6	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.80	0.24	0.56	0.56	0.10	0.46
(10) 2 wt%Rh/USY(700) Imp. [Rh(NO ₃) ₃] Si/Al ₂ = 5.9	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	1.29	0.33	0.96	0.62	0.13	0.49
(11) 2 wt%Rh/USY(700) Imp. [Rh(NO ₃) ₃] Si/Al ₂ = 40.4	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.92	0.34	0.58	0.37	0.10	0.27
(12) 2 wt%Rh/NaY(600) IE [RhCl ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.95	0.41	0.54	1.19	0.19	1.00
	O ₂ : 300°C, H ₂ : 300°C 真空脱気: 350°C	0.95	0.48	0.47	1.32	0.18	1.14

Catalysts	Pretreatment	Dispersion					
		H/Rh			CO/Rh		
		Total	可逆	不可逆	Total	可逆	不可逆
(13) 2 wt%Rh/NaY(700) IE [RhCl ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.14	0.09	0.05	0.13	0.07	0.06
(14) 2 wt%Rh/USY(700) Imp. [Rh(NO ₃) ₃] Si/Al ₂ = 14.6	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	1.49	0.34	1.15	0.76	0.15	0.61
(15) 2 wt%Rh/NaY(600) Imp. [Rh(NO ₃) ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.45	0.22	0.23	0.50	0.12	0.38
(16) 2 wt%Rh/NaY(700) Imp. [Rh(NO ₃) ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 450°C	0.42	0.21	0.21	0.45	0.11	0.34
	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.44	0.20	0.24	0.44	0.11	0.33
(17) USY(700) Si/Al ₂ = 14.6	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.02	0.01	0.01	0.03	0.027	0.002
(18) 2 wt%Rh/USY(600) Imp. [Rh(NO ₃) ₃] Si/Al ₂ = 14.6	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.74	0.29	0.45	0.81	0.12	0.69
(19) 1 wt%Rh/USY(700) Imp. [Rh(NO ₃) ₃] Si/Al ₂ = 14.6	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.69	0.35	0.34	0.86	0.18	0.68
(20) 2 wt%Rh/NaY(600) IE [Rh(NO ₃) ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 300°C 真空脱気: 350°C	0.98	0.54	0.44	1.57	0.29	1.28
(21) (20)と同一触媒	O ₂ : 400°C, H ₂ : 400°C 真空脱気: 400°C	1.03	0.56	0.47	1.60	0.26	1.34
(22) 1 wt%Rh/USY(700) Imp. [Rh(NO ₃) ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 300°C	0.80	0.45	0.35	1.06	0.19	0.87
(23) 0.5wt%Rh/USY(700) Imp. [Rh(NO ₃) ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.65	0.34	0.31	0.91	0.19	0.72
(24) (9)と同一触媒 Imp. [Rh(NO ₃) ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.54	0.22	0.32	0.58	0.06	0.52
(25) 1 wt%Rh/USY(未焼成) IE [RhCl ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 400°C 真空脱気: 400°C	0.92	0.46	0.46	1.33	0.28	1.05
(26) 2 wt%Rh/NaHUSY (未焼成) Imp. [Rh(NO ₃) ₃]	O ₂ : 300°C, H ₂ : 500°C	0.50	0.27	0.23	0.62	0.13	0.49

注1) 含浸またはイオン交換後の焼成について…触媒(8): 700°C・3hr 焼成; (1)~(7), (9)~(11), (19), (23), (24): 600°C・3hr 焼成; (14)~(16), (18), (22): 500°C 3hr; (12), (13), (20),

(25): 400°C・3hr 焼成。

注2) 特に明記していない場合、真空脱気は450°Cで行っている。

注3) 触媒(6)は触媒(1)を温水 (80~90°C) で洗浄したものである。

注4) Rh/USY 触媒では、他の触媒に比べて分散度(特に H/Rh)値が高くなっていることから USY 自身に吸着している可能性があったため、USY のみでの吸着量測定を行った。→ (17) (H₂とCOのどちらについても若干量の吸着がみられた)

2.3.2 Turnover frequency (TOF)

Turnover frequency (TOF)とは

「表面1原子あたり、単位時間あたりの反応回数」

のことである。

本研究の反応で言うと、

「表面露出Rh1原子あたり、単位時間あたりのN₂Oの反応回数(個数)」

を意味する。

ここでは、まず、流通法における反応速度式の導出過程を示し、その後、TOF値算出法について説明する。

a) 流通法における反応速度式

反応器を模式的に表すと次のようになる。

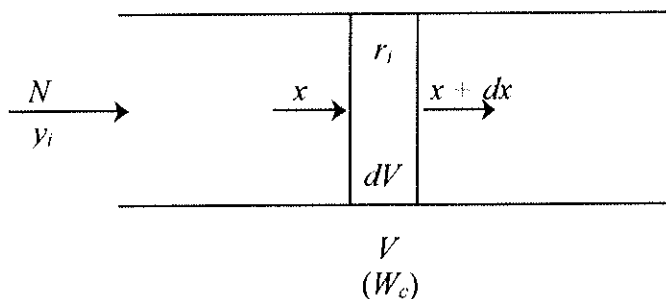


Fig.2.3-2 流通反応器模型

触媒充填層の体積を $V(\text{ml})$ とする。重量 $W_c(\text{g})$ の触媒が充填されているとする。層内の微小体積 $dV(\text{ml})$ を考えたとき、反応成分の転化率が x の状態で流入し、 $x + dx$ で流出すると考える。また、 dV 中には触媒 $dW_c(\text{g})$ があり、 i 成分は反応速度 $r_i(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ で消失しているとする。いま、反応管入口での反応ガスの全供給速度を $N(\text{mol}\cdot\text{s}^{-1})$ とし、 i 成分のモル分率を y_i とすれば、 dV についての物質収支から次式を得る。

$$Ny_i(1-x) - Ny_i(1-x-dx) = -v r_i dW_c$$

$$r_i = -\frac{Ny_i}{v} \frac{dx}{dW_c} \quad (2.3-1)$$

ここで、 v は i 成分に化学量論係数であり、原系が負の値にとられている。

反応管出口において、転化率が小さい場合には、(2.3-1)式は近似的に次のように書ける。

$$r_i = -\frac{Ny_i}{v} \frac{x}{W_c} \quad (2.3-2)$$

転化率数%程度ではこの近似が用いうる。このような状態で用いうる反応器を(流通式)

微分反応器と呼んでいる。反応ガスの体積供給速度を $F(\text{ml}\cdot\text{s}^{-1})$ 、全圧を P とすれば次式を得る。

$$r_i = -\frac{1}{v} \frac{P}{RT} y_i \frac{x}{(V/F) W_c} \quad (2.3-3)$$

(V/F) は触媒への反応ガスの接触時間、すなわち反応時間である。(2.3-3)式が触媒反応の定義そのものであることはすぐにわかる。ここで、 (V/F) を空間速度 (space velocity) と呼び、時間 (h) 単位を用いて表し、 SV と略称するのが一般的となっている。空間速度を SV と書けば接触時間 θ_c は次式となる。

$$\theta_c = \frac{1}{SV} \quad (2.3-4)$$

空間速度が定め得ない場合には、便宜的に (F/W_c) 、 (N/W_c) などが用いられる。接触時間の目安としては、当然のことながら (W_c/F) 、 (W_c/N) となる。反応物が液体で供給される場合には、 SV の代わりに液体の体積基準で計算した $LHSV$ (liquid hourly space velocity) が使用される。

b) TOF の算出

(2.3-2)式の Ny_i の値を反応ガス中の N_2O 原子の個数に、 W_c の値を触媒中に含まれる Rh 原子の個数になおし、計算した反応速度が TOF である (これを $R_{\text{N}_2\text{O}}$ とする)。

(2.3-3)式からもわかるように、この $R_{\text{N}_2\text{O}}$ は温度の関数である。よって、縦軸に $\ln R_{\text{N}_2\text{O}}$ 、横軸に $\ln(1/T)$ をとり、プロットすれば直線が得られる。この直線を用いれば希望温度での TOF 値を得ることができる。

原理

反応速度は、次式のように速度定数 k と反応ガス濃度 C (または圧力 P) の関数である。

$$r = kC(\text{ or } P) \quad (2.3-5)$$

反応温度を変化させると反応速度が変化するのは、速度定数が変化するからである。その温度と速度定数の関係は次式で表される。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.3-6)$$

この式を Arrhenius の式と呼ぶ。ここで A は頻度因子または前指数因子、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は反応温度である。(2.3-6)式を(2.3-5)式に代入して対数をとると、

$$\ln r = \ln AC + \left(-\frac{E}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (2.3-7)$$

が得られる。よって、 $\ln r$ を $1/T$ に対してプロットし、直線が得られれば、その傾きから活性化エネルギー E を求めることができる。

2.4 比表面積・細孔容積・細孔分布測定

2.4.1 基本的概念

はじめに

表面積と孔径分布の測定方法には数種類がある。ガス吸着は、直径がおよそ 0.4nm ないし 200nm 内の総表面積と孔径の正確な測定方法として、適用範囲が最も広いものと一般に認められている。この方法では非常に解像度の高いデータと幅広い応用範囲が得られます。

ガス吸着法（Coulter SA 3100 [分析センター内装置] が採用している方法）では、窒素その他の不活性ガス吸着質を使用することができる。この方法は、サイズの明らかなガス分子が未知の試料表面で凝縮（または吸着）する過程を利用した、材料構造の物理的特性の判定方法であると定義することができる。凝集したガスの量とその結果生ずる試料圧力を記録して以後の計算に使用する。このデータは一定温度で測定したものであれば、等温線を導くことが可能である。次に、等温線データを多様な計算モデルに適用して、表面積と孔径分布を求めることができる。たとえば、BET 計算は試料の固有表面積の判定に使用するモデルである。BJH 計算では孔径分布を求めることができる。

吸収または吸着

無機または有機成分あるいは両者混合物の粉末や固体は、その構造内に一定量の気体や蒸気を保持することができる。これは吸収または吸着の過程で起こる。吸収は繊維を染める場合のように、素材内にガス、蒸気または液体が保持されることを考えると理解できる。これに対して吸着とは、素材表面への付着の一形態である。活性炭素は料理のにおいを吸着する。吸着は完全な可逆過程であることが少なくない。

物理吸着または化学吸着

吸着過程を吸着質分子が材料表面に付着するものと考え、この分子は物理吸着力または化学吸着力によって保持される。これらの 2 つのメカニズムの違いは次のようにまとめることができる。

- * 物理吸着は吸着温度で容易に逆転する過程であるのに対して、化学吸着は吸着温度で非可逆的である。
- * 化学吸着は化学結合の過程であるのに対して、物理吸着は物理的吸引力による結合である。

* 化学吸着の吸着エネルギーは、物理吸着のそれよりもはるかに高い。化学吸着エネルギーは一般に等価結合に依るのに対して、物理吸着エネルギーは一般にこれよりも小さく、凝縮過程に依る。

SA 3100 が利用する、窒素とアルゴンやクリプトンなどの気体の吸着は物理吸着である。SA 3100 では、検知される吸着はすべて物理吸着されたガスによるものと推定している（化学吸着過程による吸着については、計算モデルは提供されていない）。

吸着及び脱離等温線

試料の表面積と孔径分布は、吸着または脱離等温線の一部または全部から計算される。SA 3100 は、これらの等温線の両方を測定する。吸着等温線は、所定の圧力と一定温度で素材表面にどれだけの吸着質ガスが凝縮するかを示す増分データのセットである。吸着したガスの量は STP 条件（標準温度及び圧力）で示すので、ある分析と次の分析との温度差による影響はない。SA 3100 は、量を cc/g 単位で示している。

吸着質圧力は温度とともに変化するので、等温線データは一定の分析温度で固有である。異なる温度で測定したデータは吸着量（Y 軸）を試料圧力ではなく試料の相対圧力（X 軸）に対してプロットするほうが比較しやすくなる。

相対圧力

試料表面にガスが吸着される場合、すべての分子が吸着されるわけではない。吸着されない分子は試料チャンバで残留圧力を生ずる。試料圧力を飽和蒸気圧で除した値が相対圧力である。この値は試料が半液体吸着質で飽和する程度であると考えることができる。SA 3100 で測定できる相対圧力の範囲は、0～0.995 の範囲で変動する。

飽和蒸気圧

正確な等温線を得るためには、分析中に吸着質ガスの正確な飽和蒸気圧を知ることが大切である。飽和蒸気圧は、液状ガスの沸騰圧力と考えることができる。この値は温度により変化する。一般的な分析セットアップでは試料冷却槽として液体窒素を使用する。槽の温度は大気圧と使用する窒素の純度により変化する。開放型の容器では周辺のガスは液体窒素中で絶えず凝縮して液体を汚染する。汚染の程度は、温度や飽和蒸気圧を監視しない

限り知ることができない。したがって正確な結果を得るためには、試料分析の間絶えず飽和蒸気圧を測定することが大切である。

吸着及び脱離等温線の測定方法

SA3100は静的完全平衡容積法を用いている。この方法では、明確なデータ点が得られ、数値を記録する前にガス圧力が平衡状態になる。試料が保持する吸着質ガスの量は、各データ点で測定した圧力から計算する。データ点を形成する毎回のガス容積は一定で、工場で校正済みとのことである。試料が入っていない試料チューブの容積は分析開始時には不明である。自由容積と呼ばれるこの容積の測定には、ヘリウムを用いる。

2.4.2 理論

(1) BET式

BET(Brunauer、Emmett、Teller)式はLangmuirの単分子吸着理論を拡大一般化して、多層吸着を表す吸着等温式である。これは、特殊な場合としてLangmuir式をも包含する一般的なものであり、第1層吸着熱、単分子層完成に要する気体体積(monolayer volume) v_m を与え、さらに v_m に基づいて表面積計算をも可能ならしめる非常に価値ある吸着等温式である。

(I) 無限大吸着等温式の誘導

いま固体の全表面積 A のうちで、裸面および $1, 2, 3, \dots, i$ 層の吸着分子で覆われた表面の面積をそれぞれ s_0 および $s_1, s_2, s_3, \dots, s_i$ とすると、吸着平衡の状態では、これらの値はそれぞれ一定でなければならない。すなわち s_0 に関しては

$$-\frac{ds_0}{dt} = a_1 P s_0 - b_1 s_1 e^{-E_1/RT} = 0$$
$$a_1 P s_0 = b_1 s_1 e^{-E_1/RT} \quad (2.4-1)$$

となる。(2.4-1)式の左辺は裸面に気体分子が吸着することによって、 s_0 が単位時間にどれだけ消滅するかを与えるもので、裸面の面積 s_0 と気体の圧 P に比例するとし、比例定数を a_1 とした。右辺は第1層吸着分子が脱離することによって裸面を再生する速度を与える。 E_1 は第1層吸着熱で、Boltzmann 因子 $e^{-E_1/RT}$ は s_1 を占めた吸着分子のうちで脱離に要する E_1 以上のエネルギーをもつものの割合を与える。ここで考えているのは物理吸着であって、吸着に活性化エネルギーを要しないから、脱離の活性化エネルギーは吸着熱に等しい。 b_1

は確率因子である。そして、 a_1 、 b_1 、 E_1 はすでに第 1 層に吸着している分子の数には無関係に一定であると仮定している。

同様に s_1 が一定である条件は

$$a_2 P s_1 + b_1 s_1 e^{-E_1/RT} = b_2 s_2 e^{-E_2/RT} + a_1 P s_0$$

で与えられる。左辺の第 1 項は第 1 層の上に気相から吸着する速度、第 2 項は第 1 層吸着分子が脱離する速度で、合わせて第 1 層の無くなる速さを与える。右辺の第 1 項は第 2 層からの脱離、第 2 項は裸面への吸着の速度で、合わせて第 1 層の増す速度である。これに (2.4-1) 式を代入すると、

$$a_2 P s_1 = b_2 s_2 e^{-E_2/RT} \quad (2.4-2)$$

となり、第 1 層への凝縮速度と第層の蒸発速度が等しいことを示す。以下、各層について同じような取扱いをすると順次

$$a_3 P s_2 = b_3 s_3 e^{-E_3/RT} \quad (2.4-3)$$

$$a_i P s_{i-1} = b_i s_i e^{-E_i/RT}$$

が得られる。ところで固体の全表面積 A は

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i$$

であたえられ、気体吸着量 v は

$$v = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (2.4-4)$$

で表される。ここで v_0 は固体表面 1 cm^2 を隙間なく完全単分子層で覆うのに必要な気体の体積で、monolayer volume v_m と次式で関係づけられる。

$$v_m = v_0 A = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (2.4-5)$$

式を取扱いを簡単にするため

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L$$

$$b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots = b_i/a_i = g$$

と仮定する。すなわち第 1 層吸着熱 E_1 だけは、気体分子と固体との相互作用に基づくものであるが、第 2 層以上は吸着分子同士の相互作用であるから、液化熱 E_L で近似できると考え、また第 2 層以上の吸着分子の蒸発・凝縮の性質が液体と同じであると仮定するわけである。そして (2.4-1)~(2.4-3) 式を用いて $s_1, s_2, s_3, \dots, s_i$ を s_0 で表す。

$$\begin{aligned}
s_1 &= y s_0 \\
s_2 &= x s_1 = y x s_0 \\
s_3 &= x s_2 = x^2 s_1 = y x^2 s_0 \\
&\dots\dots\dots \\
s_i &= x s_{i-1} = x^{i-1} s_1 = y x^{i-1} s_0 = c x^i s_0
\end{aligned}$$

ここで

$$y = (a_1/b_1) P e^{E_1/RT} \tag{2.4-6}$$

$$x = (P/g) e^{E_2/RT} \tag{2.4-7}$$

$$c = y/x = (a_1/b_1) g e^{(E_1 - E_2)/RT} \tag{2.4-8}$$

である。これらの関係を(2.4-4)式、(2.4-5)式に入れると

$$\frac{v}{v_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} = \frac{c s_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{s_0 \left(1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right)} \tag{2.4-9}$$

が得られる。分母の求和は無級数の和で、

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$$

である。また分子の方については

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \frac{d \sum_{i=1}^{\infty} x^i}{dx} = \frac{x}{(1-x)^2}$$

となるから(2.4-9)式は

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c x}{(1-x)(1-x+c x)} \tag{2.4-10}$$

と書き換えられる。固体表面が天井なしで、吸着気体のその温度における飽和蒸気圧 P_0 においては吸着層の数は無限大になると考えると、(2.4-10)式において $P = P_0$ のとき $x = 1$ でなければならない。そこで(2.4-7)式から

$$1 = (P_0/g) e^{E_2/RT}$$

したがって

$$x = P/P_0$$

で表される。これを(2.4-10)式に代入して

$$v = \frac{v_m c P}{(P_0 - P) \{ 1 + (c - 1)(P/P_0) \}} \tag{2.4-11}$$

が得られる。これが BET の無限大吸着式と呼ばれるものである。多くの場合 $c \gg 1$ であるから、十分低い圧 $P \ll P_0$ においては、(2.4-11)式は次のように簡単化される。

$$\frac{v}{v_m} = \frac{(c/P_0)P}{1 + (c/P_0)P}$$

これは Langmuir 式に合致する。(2.4-11)式を変形すると

$$\frac{P/P_0}{v\{1 - (P/P_0)\}} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} (P/P_0) \quad (2.4-12)$$

となる。種々の圧における平衡吸着量 v を測定し、左辺の量を相対圧 (P/P_0) に対してプロットすれば直線が得られ、縦軸切片が $1/v_m c$ 、傾斜が $(c-1)/v_m c$ に等しい。

(II) BET 式に基づく固体表面積の決定

BET 法で求めた v_m 値 [$\text{cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$] を用いて、次の式から固体 1 グラムあたりの表面積すなわち比表面積 (specific area) A [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$] を計算することができる。

$$A = S \times (v_m/V_G) \times N_A \quad (2.4-13)$$

ここで S は吸着分子 1 個あたりの有効断面積 (占有面積) [cm^2]、 V_G はグラム分子体積 (22414ml)、 N_A はアボガドロ数であり、 S については次のようにして求められる。吸着分子を半径 r の球体とみなし、これが吸着剤表面で Fig.2.4-1 のように最密充填していると考えると、吸着分子 1 個あたりの占有面積は六角形の面積に等しく

$$S = 6 \times \frac{r^2}{\sqrt{3}} = 2\sqrt{3}r^2 \quad (2.4-14)$$

で与えられる。ここで吸着分子の半径 r は、同じ温度にある液体吸着質あるいは固体吸着質の半径に等しいと仮定する。分子量を M 、凝集相の密度を ρ とすると、1 分子の体積は

$$\text{分子体積} = M/(\rho N_A)$$

で与えられる。固体 N_2 のように面心立方構造をとる場合には、単位格子 (unit cell) あたり 4 個の N_2 分子が含まれ、その体積は $4M/(\rho N_A)$ であるが、他方、単位格子の一稜の長さは $2\sqrt{2}r$ であるから

$$4M/(\rho N_A) = (2\sqrt{2}r)^3$$

が成立し、これから

$$r = \left(\frac{M}{4\sqrt{2}\rho N_A} \right)^{1/3}$$

が得られる。これを式 (2.4-14) に代入すると

$$\begin{aligned} S &= 2\sqrt{3} \left(\frac{M}{4\sqrt{2}\rho N_A} \right)^{2/3} \\ &= 1.091 \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{2/3} \end{aligned}$$

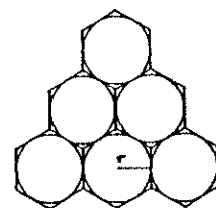


Fig.2.4-1 固体表面に吸着した気体球状分子の二次元最密充填モデル

となる。この式によって計算された種々の気体分子の吸着占有面積を、Table 2.4-1 に示す。

通常液体窒素の温度における N_2 の吸着を測定し、BET 直線式 (2.4-12) をあてはめて得られた v_m 値と Table 2.4-1 の分子占有面積を用いて、(2.4-13)式から吸着剤の比表面積が求められる。こうして得られた値は N_2 分子が吸着できる表面の広さを与えるもので、多孔性の固体においては、他の気体たとえば n-ブタンを用いて測定したときの値とはかなり異なる可能性がある。したがって、固体触媒上で起こる反応の速度を、表面積と関係づけて考え

Table 2.4-1 吸着気体分子の占有面積

気体	固体での密度	温度(°C)	占有面積(Å ²)	液体での密度	温度(°C)	占有面積(Å ²)
N ₂	1.126	-253	13.8	0.751	-183	17.0
				0.808	-195.8	16.2
O ₂	1.426	-253	12.1	1.14	-183	14.1
Ar	1.65	-233	12.8	1.374	-183	14.4
CO	a)	-253	13.7	0.763	-183	16.8
CO ₂	1.565	-80	14.1	1.179	-56.6	17.0
CH ₄	a)	-253	15.0	0.392	-140	18.1
n-C ₄ H ₁₀	b)		32.0	0.601	0	32.1
NH ₃	a)	-80	11.7	0.688	-36	12.9

a) 結晶解析で求められた単位胞の大きさを用いた。b) n-ブタン分子を $4.3 \times 4.3 \times 7.45(\text{Å})$ の直方体として計算した。

る場合には、N₂ で測った表面積よりも、反応気体に近い大きさ、形状の気体分子を用いて求めた表面積の方が有用であろう。

(2) T-プロット・パラメータ

T-プロット法は細孔容積と細孔面積の推定に使用する。これにより、材料の孔構造の特徴判定や測定を行うことができる。

T-プロット計算で直接得られるデータは、メソ/細孔の表面積と細孔容積である。これは BET 表面積と組み合わせて、細孔表面積を計算することができる。

計算方法

分析中に測定する吸着したガス容積は吸着分子膜の厚さに対してプロットする。この結果、試料の有孔性の量的及び数的推定に利用できる T-プロット (Thickness-厚みプロット) が得られる。膜の厚みはハイゼル計算式またはハーキンス及びジュラ方程式により計算する。

$$t = \left\{ \frac{13.99}{\log(P_0/P) + 0.034} \right\}^{1/2} \quad (2.4-15)$$

$$t = 3.54 \times \left\{ \frac{5}{2.303 \log(P_0/P)} \right\}^{1/3} \quad (2.4-16)$$

吸着容積データは計算した膜の厚さに対してプロットする。次に、この“T-プロット”データを利用して、Y 切片値を計算し、これをガス容積から液体容積に変換すると細孔容積が得られる。線形部分の傾きを用いて、メソ/細孔表面積を計算する。細孔容積とメソ孔表面積に使用する方程式は次の通りである。

$$\text{VOLUME}_{\text{MICROPORE}} = (0.001547) (\text{t-PLOT 切片}) \quad (2.4-17)$$

$$\text{SURFACE AREA}_{\text{MESOPORE}} = 1.547 (\text{t-PLOT 傾き}) \quad (2.4-18)$$

データの解釈

T-プロットグラフからは、孔があればその位置を知ることができる。また、孔が細孔かメソ孔のどちらであるかを査定するのにも利用できる。

試料が無孔性のときには、吸着質膜の厚さは吸着した体積に比例する。すなわち T-プロットの原点を通る直線となる (Fig.2.4-2-A)。T-プロットが原点を通らないときには、細孔があることを示しており、Y 軸切片の度合いが細孔容積を示すことになる (Fig.2.4-2-B)。T-プロットが高い厚み値で直線から乖離するときには、メソ孔があることを示す。これと反対にプロットが直線的であるときには、メソ孔がないことを示す (Fig.2.4-2-C)。細孔とメソ孔が同時に存在するときには、(Fig.2.4-2-B) と (Fig.2.4-2-C) が複合したプロット (Fig.2.4-2-D) となる。

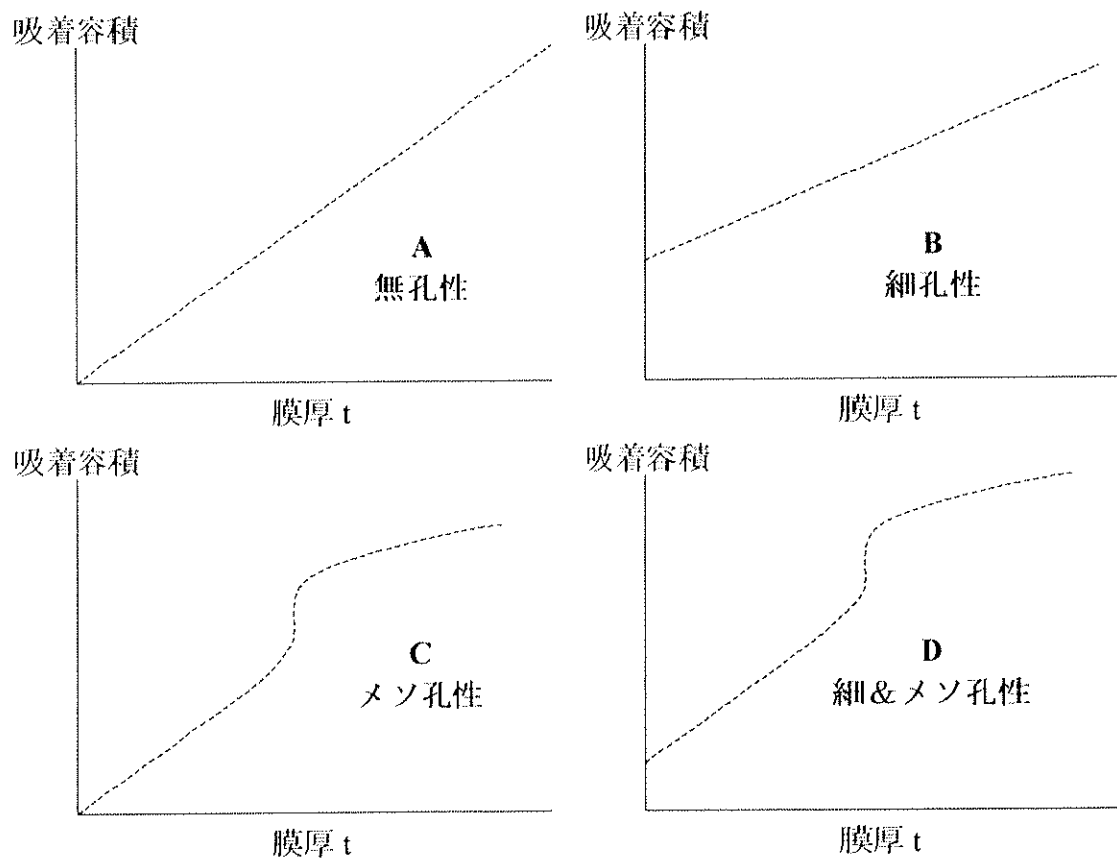


Fig.2.4-2 理想 V-T プロット

(3) 孔径の分布

窒素等温線による孔径分布の計算法について解説する。ここでは円筒形孔のモデルを想定し、さらに一方は解放し、孔と孔の連絡はないものと仮定する。

この方法は、孔壁面積を考慮する BJH (Barrett, Joyner, Hallender)法を基礎としている。BJH 法は、多孔性固体と平衡状態にある窒素の相対圧力をケルビン方程式で毛管凝縮が起こる孔径と相関づけるものである。固体吸着質内のメソ孔は、毛管凝縮によって徐々に吸着質で満たされる。ほぼ均一に近い P/P_0 ですべてのメソ孔と細孔が液体吸着質で満たされるまで、大きな孔に凝縮する分子層の数が増加する。

メソ孔径分布は、孔径が次のケルビン方程式で確認できれば、数値統合手順により算出できる。

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\gamma V_L \cos \theta}{rRT} \quad (2.4-19)$$

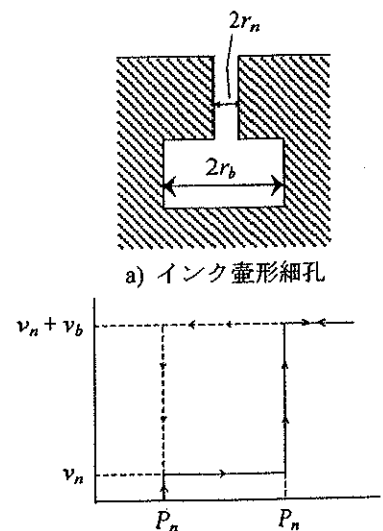
ここで

- r : ケルビン半径
- γ : N_2 の表面張力
- V_L : 液体分子容積
- R : 理想気体定数
- T : ケルビン単位の温度
- θ : 毛細管壁と液との接触角

(3)-1 毛管凝縮説

a) Zigmondy 説

木炭やシリカゲルなどが多孔性吸着剤であることから、これらに対する蒸気吸着は液体として細孔内に凝縮する現象であると Zigmondy は考えた。毛細管 (半径 r) 内には飽和蒸気圧 P_0 より低い圧 P において凝縮が起こる。この毛管凝縮現象には上のケルビン方程式(2.4-19)が成立する。したがって吸着剤に各種半径の毛管が存在すれば、圧 P においては r 以下の毛細管にはすべて凝縮が起こっていることになる。この説に基づけば、等温線の各点は圧 P に対する r 以下の全毛細管容積 (吸着量を



b) インク壺形細孔の仮想的等温線
Fig.2.4-3 システリシスの説明

吸着温度の液体に換算して) を表すことになる。木炭やシリカゲルなどの多孔性吸着剤の有機蒸気吸着等温線にはしばしばヒステリシス (履歴) が現れる。加圧吸着させてゆく場合と、減圧吸着させてゆく場合とで等温線が一致しない部分の中圧部分に現れるのである。これにはインク壺形の細孔が存在するためであるとのマックベイン説が有力である。Fig.2.4-3(a)のようなインク壺形の細孔があったと仮定する。加圧しつつ等温線を描くときには、(2.4-19)式に従い r_n に相当する低圧 P_n で r_n の部分の容積 v_n だけの凝縮が起こり、高圧 P_b に至って r_b の部分の容積 v_b の凝縮が起こる。減圧してゆくと、 r_b の液体は P_b に至っても脱離できず、 P_n まで下がって r_n の部分とともにやっと脱離できる。したがって Fig.2.4-3(b)のようにヒステリシス等温線が出現する。これはすべての細孔が Fig.2.4-3(a)と同じであると仮定した場合の話である。実際には各種の径のインク壺形細孔がある。

b) 多分子層 - 毛管凝縮説

毛管凝縮説では、 P に相当する半径 r 以下の全毛管に凝縮が起こるが r より大きな半径の毛管内には全く凝縮が起こらないと仮定している。しかし平滑表面について多分子層吸着が起こることは自明である。Wheeler と Shull は、 r より大きい半径の毛管の内表面には P に相当した多分子層吸着が起こるとする折衷説を提案した。この説は多孔性吸着剤の細孔分布を吸着等温線から求める方法の基礎となっている。概要は次の通りである。飽和蒸気圧 P_0 における全吸着量 V は全細孔内容積である。 P における吸着量を v とすれば

$$V_A - v = \pi \int (r - L)^2 Y(r) dr \quad (2.4-20)$$

$$R = L + \frac{2\gamma V_L \cos \theta}{RT \ln(P_0/P)} \quad (2.4-21)$$

である。細孔をすべて円筒形と仮定し、厚さ L なる多分子層吸着 (吸着液膜) が存在しているからケルビン式に従う半径は $(r - L)$ である。 r なる毛管の全長を $Y(r)$ とすれば、圧 P でまだ毛管凝縮が起こっていない毛管は半径 R 以上無限大までのものである。その全容積が $(V - v)$ である。 L には表面積既知の平滑表面吸着剤 (TiO_2) への P における吸着量から求めた値が使用できる。

(3)-2 平均細孔半径

平均の細孔半径を r とし、細孔が円筒状であるとする、表面積 S および全細孔容積 V_A は次式で与えられる。

$$S = 2\pi r l \quad (2.4-22)$$

$$V_A = \pi r^2 l \quad (2.4-23)$$

(l : 細孔の奥行きを全細孔について加えたもので全細孔長と呼ぶ)

したがって

$$r = \frac{2V_A}{S} \quad (2.4-24)$$

によって、平均細孔半径 r が計算できる。

細孔の内表面に凹凸があると、(2.4-24)式は実際よりも小さな値を与え、また、細孔どうしが交錯していると式は逆に実際よりも大きな値を与える。両方の効果は互いに打ち消し合うので、式による値は他の方法で求めた値とよく一致することが知られている。

(3)-3 細孔径分布の測定

a) Anderson の方法

歴史的に最も古い方法である。吸着物質の圧を飽和蒸気圧から減じてやると、吸着体は、毛細管中では、普通の液体のように、すぐには蒸発しない。

細孔内に生じたメニスカス上の蒸気圧が、いわゆるケルビン式(2.4-19)に従って低下するからである。

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_L \cos \theta}{rRT} \quad (\text{ケルビン式})$$

つまり、圧が P のときには、 r より小さい細孔半径をもつ細孔は、すべて毛管凝縮により液体がつまっている。ケルビン式を用いて、吸着等温線の横軸 P/P_0 を細孔半径 r にかえてプロットしなせば、 r と r より小さい細孔をもつ細孔容積との関係を知ることができる。この曲線の微分が、容積基準でみた細孔半径の分布を与えることになる。この方法は Anderson によって、はじめて用いられ、 $\theta = 0$ と仮定して、水、アルコール、ベンゼンを吸着質としてシリカゲルの細孔分布が求められた。

b) Wheeler らの方法

Anderson によって用いられた方法は、すべての吸着が毛管凝縮のみによるとしたもので

ある。しかし、実際には毛管構造をもたない固体に対しても吸着は起こるのである。したがって、すべての吸着が毛管凝縮によるのではないことは明らかである。そこで、吸着の要因は毛管凝縮と毛管がなくても起こる多分子層吸着の両方であると考え。圧 P においては、すべての細孔は t の厚さをもつ吸着層で覆われており、また R_c より小さい細孔はすべて吸着気体（液体）でいっぱいになっているとする。圧 P と R_c の関係は、 P における多分子層吸着の厚さを t として、ケルビン式の r のかわりに、 $R_c - t$ を用いた次式によるものとする（ $\theta = 0$ と仮定してある）。

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V_L}{(R_c - t)RT} \quad (2.4-25)$$

多分子層吸着の厚さ t と圧 P の関係には、Wheeler は窒素吸着の場合にフレンケルの式

$$t(A) = 4.3 \left(\frac{5}{\ln(P/P_0)} \right)^{1/3} \quad (2.4-26)$$

を用いることを提案している。半径 r の細孔の全長を $Y(r)$ とすれば、細孔半径 $r \sim r + dr$ をもつ細孔内の空いている部分の体積は、 $\pi(r-t)^2 Y(r) dr$ となる。したがって、飽和蒸気圧における吸着量すなわち全細孔容積 V_A 、圧 P における吸着量 v との間には次の関係がある。

$$V_A - v = \pi \int (r-t)^2 Y(r) dr \quad (2.4-27)$$

v は吸着等温線から直接に求めることができる。 R_c と t は(2.4-25)、(2.4-26)式を用いて、あらかじめ相対圧 (P/P_0) の関数として計算しておけばよい。

Wheeler は、 $Y(r)$ に Maxwell 型式(2.4-28)あるいは Gauss 型式(2.4-29)の分布関数を仮定して、脱離曲線を描き、実験で得られた脱離曲線とよく一致する $Y(r)$ を分布曲線であるとした。

$$Y(r) = A \exp \left[-\beta^2 \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right)^2 \right] \quad (2.4-28)$$

$$Y(r) = A_M \left(\frac{R}{R_0} \right) e^{-R/R_0} \quad (2.4-29)$$

c) Cranston-Inkley の方法

Wheeler の方法における(2.4-27)式において、吸着等温線から数値計算によって、分布関数 $Y(r)$ を求める方法は、まず、Barret、Joyer および Halenda によって提出された (B.J.H 法)。彼らの方法をさらに正確にしたのが、Cranston-Inkley の方法である。

2.4.3 実験手順および測定データ

比表面積・細孔分布測定マニュアル

(Coulter SA3100 型)

<脱ガス処理方法>

1. サンプルセルの選択

- ・ サンプルセルには、ノーマルタイプと真空ジャケットタイプの2種類があり、それぞれ **3cc** と **9cc** のサイズがある。

☆ ノーマルタイプ：比表面積 (BET, LANGMUIR) 測定に使用。

☆ 真空ジャケットタイプ：細孔分布、細孔容積、及び t-PLOT 解析時に使用。

- ・ 測定必要量に応じて、**3cc** と **9cc** のどちらかのサイズを選ぶ。

(注意：サイズを誤ると、測定に長時間かかってしまう。)

2. サンプル量の決定

- ・ 最適サンプル量は、コールター社の説明書を参考にしてもらいたい。

3. 脱ガス

- (1) ディスクを挿入して、Power switch **ON**。

脱ガスを開始できる状態になるまでに 30 分位かかる。

- (2) 空セル(室温)に差し込み棒を入れ正確に重量を計測し、記録しておく。

- (3) セルの内壁に付着しないようにしながら試料を入れる。

- (4) セルを使用する脱ガス用ポート (1~3) にセットする。

- (5) タッチパネルの **OUT GAS** を押し脱ガス処理画面にする。

- (6) セットしたポート番号(1~3)を押し、SAMPLE INFORMATION 画面にし、情報を入力する。

①**Sample ID**: 試料名の入力。②**Operator**: 測定者名の入力。

③**Profile**: 設定した Profile ID を入力。Profile ID の設定については、SET UP メニューの Profile の設定 (説明書) を参照。④**Customer**: 依頼先名等を入力。

⑤**Sample Weight**: 脱ガス前の重量を入力。⑥**Max Temperature**: 変更する必要なし。

- (7) 脱ガス処理画面の **Outgas Temperature** と **Outgas Time** を押し、処理する温度・時間を設定する。

- (8) 全ての設定が済んだら **Start Outgas** を押し、脱ガスを始める。
- (9) **Outgassed, REMOVE SAMPLES** の表示が出ると処理は全て終了となる。**OK** を押し、脱ガス処理画面に戻る。なお、脱ガス後、セルは測定を開始するまで脱ガス用ポートにセットしたままにしておく。

<SA3100 測定方法>

1. 測定開始までの手順

- (1) **Analysis** 画面で **Next Analysis** を押しと **OUTGASSED SAMPLES** の画面になる。測定したいサンプル番号を選び **OK** を押し、情報画面になるので、変更がなければ **OK** を押し。
- (2) **LOAD SAMPLE** の表示が出たら脱ガス処理済みのセルを測定用ポートにセットし、**START** を押し。
- (3) **LOAD DEWAR** の表示がでたら、デュワーボトルを装着する。
(デュワーボトルの装着方法については、説明書を必読のこと。)
- (4) **Start** を押し、自動的に測定が始まる。測定中、**Analysis Status** を押しと進行状況が確認できる。測定を中止する場合は、**Stop Analysis** を押し、**REMOVE DEWAR** の表示が出たら、デュワーボトルを取り外す。

2. 測定終了後の手順

- (1) 自動的に測定が終了し、**REMOVE DEWAR** の表示が出たら、デュワーボトルを外し **OK** を押し。**REMOVE SAMPLE** の表示が出たら **OK** を押し (**IS SAMPLE WEIGHT OK ?** の表示が出る)、セルをポートにセットした状態で室温に戻す。
- (2) 室温に戻したセルの正確な重量と、脱ガス前の空セルの重量とから、正確なサンプル量を求める。
- (3) 測定前の重量と変化がなければ **YES**、変化があれば **NO** を押し、再入力する。
- (4) 重量入力後、**YES** を押し、結果が自動的にプリントアウトされる。
- (5) ディスクを取り出し、**Power switch OFF**。

Table 2.4-2 表面積・細孔容積の測定結果と平均細孔径

Samples	$S_{BET}^{1)}$ (m^2/g)	$S_{MIC}^{2)}$ (m^2/g)	$V_{MIC}^{3)}$ (cc/g)	$V_{TOTAL}^{4)}$ (cc/g)	$\bar{d}^{5)}$ (\AA)
NaY(600)	765.1	719.4	0.329	0.374	19.6
NaY(700)	729.1	686.2	0.315	0.355	19.5
USY(600) ⁶⁾	688.7	570.8	0.261	0.457	26.5
USY(700) ⁶⁾	695.1	578.0	0.263	0.465	26.8
USY(600) ⁷⁾	670.4	585.2	0.266	0.396	19.6
USY(600) ⁸⁾	756.3	626.6	0.285	0.501	28.0
CeO ₂ (500) ⁹⁾	39.6	0.82	2.60×10^{-4}	0.088	89.2
CeO ₂ (600) ¹⁰⁾	21.8	1.42	6.50×10^{-4}	0.079	145.5
La ₂ O ₃ (600) ¹¹⁾	9.1	0	0	0.033	144.6
ZrO ₂ (500) ¹²⁾	24.7	1.40	4.60×10^{-4}	0.075	120.6
ZrO ₂ (600) ¹³⁾	11.2	0.73	2.60×10^{-4}	0.048	171.1
RC100(500)	56.2	4.24	1.63×10^{-3}	0.223	159.0
RC100(600)	31.1	2.36	9.70×10^{-4}	0.150	193.1
La ₂ O ₃ /RC100(500)	76.1	2.97	1.09×10^{-3}	0.218	114.7
La ₂ O ₃ /RC100(600)	66.4	3.73	1.53×10^{-3}	0.209	126.1
Al ₂ O ₃ /RC100(500)	87.5	1.32	0	0.193	88.1
Al ₂ O ₃ /RC100(600)	79.3	2.19	4.30×10^{-4}	0.183	92.7
CaO/RC100(500)	68.7	3.43	1.28×10^{-3}	0.197	114.9
CaO/RC100(600)	58.1	4.31	1.89×10^{-3}	0.193	132.9

1) BET 比表面積. 2) マイクロポアの表面積. 3) マイクロポアの容積. 4) 口径 100 nm 以下の細孔の総体積. 5) 細孔の平均値 $\bar{d} = (4V_{TOTAL}/S_{BET}) \times 10^4$. 6) Si/Al₂ = 14.6. 7) Si/Al₂ = 5.9. 8) Si/Al₂ = 40.4. 9~13) 本研究室において調製.

脱ガス条件: 300°C (1 時間)

2.5 拡散反射赤外分光法

(1) はじめに

拡散反射法は従来、紫外・可視光の領域で用いられてきたが、フーリエ変換赤外分光計が利用されるようになるとともにスペクトル測定法として赤外領域でも一般的に使用されるようになってきた。この方法は、DRS (diffuse reflectance spectroscopy), DRIFTS (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy)と略され、触媒、表面修飾シリカ、有機物質などの粉体試料や繊維などの粗面をもつ試料の簡便な測定法として広く利用されている。粉体試料の赤外吸収スペクトルの測定法にはヌジヨール法やKBr錠剤法、光音響法なども用いられているが、拡散反射法はKBr錠剤法のような試料の加圧成形が不要であること、また光音響法と比較すると測定感度が高いという特徴をもつ。拡散反射法によって得られるスペクトルの解析には後述のKubelka-Munk (KM) 理論がよく用いられる。ただし、この理論で扱われる近似と実際の試料形態や測定光学系との合致は必ずしも十分ではなく定量的議論を行う際には注意が必要である。拡散反射法の測定とKM理論による解析上の主な問題点は試料の散乱係数と正反射の寄与の評価である。しかし、粒径や充填密度など試料調製に注意を払えば実用上は問題とならない。

(2) KM理論

粉末状試料に入射した光は反射、屈折、散乱を繰り返して四方に拡散する。その様子をFig.2.5-1に示す。粉体試料の表面層に入射した光は、光の波長よりも小さな粒子部分では散乱し、逆に大きな粒子部分では粒子表面で正反射したり粒子内部へ屈折、透過する。前方散乱光と屈折透過光とは試料内部へと入っていき、散乱、反射、屈折透過を繰り返し拡散される。この拡散光は最終的には粉体表面層から再放射され、これを拡散反射光という。試料中に吸収をもつ粉体が含まれている場合には、特定の波長の拡散反射光の強度が弱まることからスペクトル測定を行うことが可能となる。

以下に、拡散反射法を利用して得られるスペクトルの解析の際注意すべき点と関連して理論的背景の要点について述べる。拡散反射スペクトルの解析にはKM理論がよく用いられ、二つのパラメーター K , S を用いて議論される。これらのパラメーターはそれぞれ物質の吸収係数と散乱係数とに関連するが単純な直線関係では表すことができない。Fig.2.5-2に示すように、KM理論では試料の厚さを d とするとき、 d に比較して十分大きく(両端の影響を考慮しなくてよいほど)横方向に広がった均一な平面状試料に単色の拡散

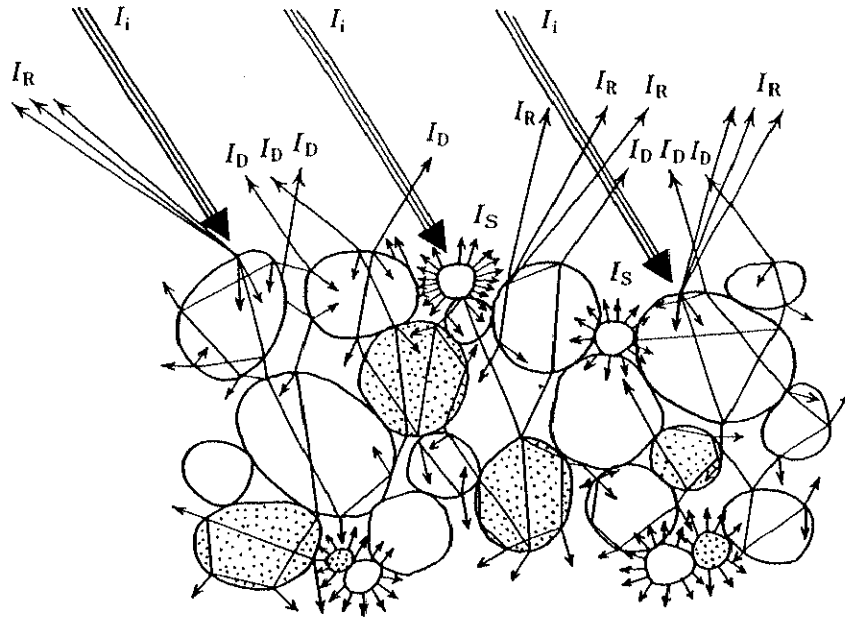


Fig.2.5-1 粉体試料での光拡散過程

I_i : 入射光, I_s : 散乱光, I_R : 表面反射 (正反射) 光, I_D : 拡散反射光

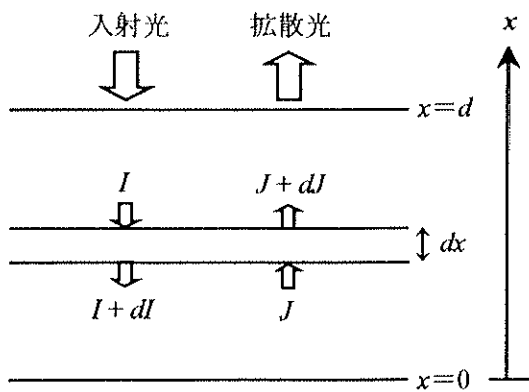


Fig.2.5-2 Kubelka-Munk 理論での粒子層モデル

光が入射する場合を想定する。光は x 軸の正方向から試料に入射し、拡散光が試料から x 軸の正方向に出射する。試料中の厚さ dx の微小部分の光を x 軸の負方向に向かう光束 I と正方向の光束 J とに分けて考える。微小な dx 部分で x の負方向に向かう光束 I の変化量 dI は、 K と S をそれぞれ入射した光のエネルギーが吸収や散乱によって失われる量に対する係数とすると

$$dI = -(K + S)I dx + S J dx \quad (2.5-1)$$

となる。この式の第一項は入射光の吸収と散乱による損失を、第二項は後方散乱の寄与を表している。同様に x の正方向に向かう光について考えると次式が与えられる。

$$dJ = -(K + S)J dx + S I dx \quad (2.5-2)$$

ここで、 $(S + K)/S = 1 + K/S \equiv a$, $J/I \equiv r$ とすると(2.5-1), (2.5-2)式より次式を得る。

$$\frac{dr}{S dx} = r^2 - 2ar + 1 \quad (2.5-3)$$

$x=0$ での r の値をバックグラウンド反射率 R_g , $x=d$ での r の値を試料の反射率 R とし、上式の積分を行うと、 $(a^2 - 1)^{1/2} \equiv b$ として次式を得る。

$$R = \frac{1 - R_g[a - b \coth(bSd)]}{a - R_g + b \coth(bSd)} \quad (2.5-4)$$

極めて厚い試料を考えるとバックグラウンド反射率 R_g は無視でき、 d が無限大とすると $\coth(bSd) = 1$ となる。したがって、このときの反射率 R_∞ は

$$R_\infty = 1 + \left(\frac{K}{S}\right) - \left\{ \left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2\left(\frac{K}{S}\right) \right\}^{1/2} \quad (2.5-5)$$

と表され、これを (K/S) について解くと Kubelka-Munk の式が得られる。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (2.5-6)$$

ここで、試料の吸収が弱いときには ϵ をモル吸光係数、 C をモル濃度として $K = \epsilon C$ となるので、散乱係数が一定ならば KM 関数は試料濃度に比例することになる。しかし、実際上は散乱係数が粉体の粒径や形状、充填密度などによって影響を受けるので、定量的な取扱いを行うときには試料調製の段階でできるだけ同一の条件を保つようにする必要がある。

なお、本研究における in situ DRIFTS 測定には、通商産業省工業技術院資源環境技術総合研究所燃焼工学研究室の装置を利用させて頂きました。