

《解説》

# ガスのゼオライト細孔内の 拡散係数測定の実状

富山大学理学部 安田 祐介

## 要 旨

単成分ガスの系ばかりでなく、混合ガス系の拡散係数の測定も軌道に乗ってきている。それと共に、単に拡散係数の測定法というばかりでなく、surface barrier の例の様に、〈分子をプローブとした細孔構造の測定法〉という性格も帯びてきた。

### 1. はじめに

ゼオライトは多かれ少なかれ、その多孔性であるという特色によって、人々の関心を集めている。この時、分子がどの位の速さで細孔内に浸透し得るかは、最も基本的な物理化学的関心事であろう。しかしながら、測定方法が異なると、ガスの拡散係数が2桁ぐらい異なることは、最近でも珍しいことではない。

この間('89年7月) Amsterdamで開かれた第8回ゼオライト国際会議におけるSpecialist Discussion Meetingsの一つでも、“Diffusion”が取り上げられた。4種類の測定方法(①吸着速度法、②クロマトグラフ法、③NMR法、④周波数応答法)の比較検討がテーマであった。

以下では、筆者らが係わってきた周波数応答(以下FRと略記)法を柱として、拡散係数測定の実状を概観してみたい。

### 2. 各測定法の比較

上記①-④の測定法は、表1の様に分類することが出来る。

①の吸着速度法では、ガス圧をジャンプさせた後

表1 各測定法の分類

	Non-Equilibrium	Equilibrium
Time-Response	① Uptake-rate Method ② Chromatographic Method	③ NMR Method
Frequency-Response		④ FR Method

の吸着量の経時変化から、また②のクロマトグラフ法では、カラム中に詰めたゼオライト上を流れるキャリアーガス中に、試料ガスをパルス的に導入し、その出口での波形の拡がり具合から拡散係数を知らうとする。従って、これらは非平衡な状態下での測定法と言える。一方、③のNMR法や④のFR法では、平衡にある系に外から摂動を加え、それに対する応答を測定するので、平衡状態下での測定法と言える。

拡散係数は一般に濃度によって変化するので、Fickの式は非線形の微分方程式となる。この時、①や②法では測定中の濃度変化が大きいため、その解析的取扱いは難しいが、③や④の方法では濃度の変動幅が小さいので線形化でき、その解析的取扱いが格段に簡単になる。

また、見方を変えると、①-③法がいずれも系の経時変化を測定するのに対して、④法では系の応答の周波数依存性を測定する。

現象によって応答する周波数領域が異なるので、④法は一種の〈共鳴法〉と言える。従って、後述する様に、現象が過程ⅠとⅡの2段階で起っていたり、2成分ガス系で2つの現象が絡んでいたりする場合には、特にその長所が現われる。

### 3. 周波数応答法

先ず単成分ガスの系で、現在FR法でどの位の情報を得ることが出来るかについて述べ、次に2成分系の取扱いの実状を述べる。

#### 3.1 純ガスの場合

ガス分子Xがゼオライトの細孔中に入り出す場合



の様に、外表面での吸着種Aを経て、吸蔵種Cに移行していると考えられる。以下では、

[A Resonance Method]

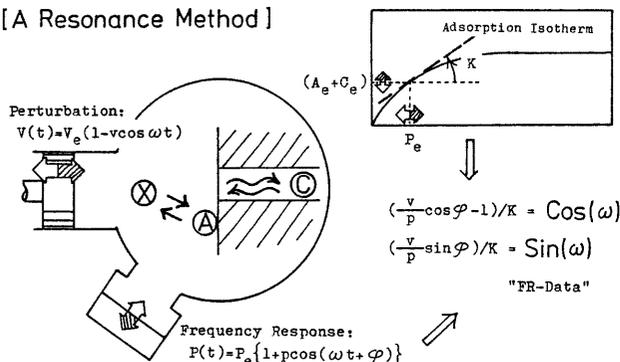


図1 FR法の原理

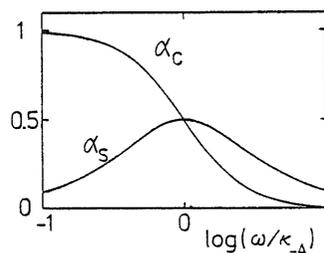


図2 過程Iが律速の場合のFRの特性関数<sup>1)</sup>

過程IおよびIIそれぞれの速度定数が、この系のFR測定によって得られ、図8の様に視覚化できることを示す。

FR法の原理を模式的に示したものを図1に示す。

吸着平衡にある系のガス相の体積Vを

$$V(t) = V_e(1 - v e^{i\omega t}) \quad (2)$$

の様に、相対振幅v (~10<sup>-2</sup>)、角振動数ωで、正弦波的に変動させる(以下では複素数表示を用いる)。そしてこの摂動に対する系の応答は、ガス圧Pの変動

$$P(t) = P_e \{1 + p e^{i(\omega t + \varphi)}\} \quad (3)$$

の測定によって得る。

例えば、Vの圧縮によってPが増加すると、AとCの吸着量も増加する(図1の右上の模式図参照)。そしてその量は等温線の勾配にも依るが、その圧縮の速さによっても異なる筈である。従って、圧力の相対振幅pや位相差φのω-依存性には、過程IやIIにおけるX, A, およびCの動的挙動が反映されている筈である。

pとφの実測値は

$$\{(v/p) \cos \varphi - 1\} / K \equiv \text{Cos}(\omega) \quad (4)$$

$$\{(v/p) \sin \varphi\} / K \equiv \text{Sin}(\omega) \quad (5)$$

の様に整理するとデータ解析に便利である。ここでKは吸着等温線の勾配と

$$K = \left(\frac{RT_0}{V_e}\right) \frac{d(A_e + C_e)}{dP_e} \quad (6)$$

で関連づけられた定数で、従って

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Cos}(\omega) = 1 \quad (7)$$

となることが期待される。

3.1.1 理論曲線

(i) 過程Iが律速段階である場合

系のFRは見かけ上“吸脱着現象系の理論式”<sup>1)</sup>

に一致する筈で

$$\text{Cos}(\omega) = \alpha_c(\kappa_{-A}; \omega) \quad (8)$$

$$\text{Sin}(\omega) = \alpha_s(\kappa_{-A}; \omega) \quad (9)$$

と書ける。ここで

$$\alpha_c(\kappa_{-A}; \omega) \equiv \kappa_{-A}^2 / (\kappa_{-A}^2 + \omega^2) \quad (10)$$

$$\alpha_s(\kappa_{-A}; \omega) \equiv \kappa_{-A} \omega / (\kappa_{-A}^2 + \omega^2) \quad (11)$$

であり、これらの特性関数の形は図2に示してある。

いま、過程Iの速度式R<sub>I</sub>が、特にLangmuir型の

$$R_I = k_a P(t) \{A_s - A(t)\} - k_d A(t) \quad (12)$$

で表現できるとすると、(10)、(11)式中のパラメーターκ<sub>-A</sub>は

$$\kappa_{-A} = k_a P_e + k_d \quad (13)$$

で与えられる。ここで、k<sub>a</sub>とk<sub>d</sub>はそれぞれ吸着および脱離の速度定数、A<sub>s</sub>は飽和吸着量である。

(ii) 過程IIが律速段階である場合

系のFRは見かけ上“拡散現象系の理論式”<sup>2)</sup>に一致する筈で

$$\text{Cos}(\omega) = \delta_{sc}(\tilde{D}; \omega) \quad (14)$$

$$\text{Sin}(\omega) = \delta_{sc}(\tilde{D}; \omega) \quad (15)$$

と書ける(後の話の都合で、等方的な均一球中の拡散の場合を考える)。ここで

$$\delta_{sc}(\tilde{D}; \omega) \equiv \frac{3}{\eta} \left\{ \frac{\sinh \eta - \sin \eta}{\cosh \eta - \cos \eta} \right\} \quad (16)$$

$$\delta_{ss}(\tilde{D}; \omega) \equiv \frac{6}{\eta} \left[ \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sinh \eta + \sin \eta}{\cosh \eta - \cos \eta} \right\} - \frac{1}{\eta} \right] \quad (17)$$

$$\eta \equiv \sqrt{2\omega/\tilde{D}} \quad (18)$$

であり、(16)、(17)式中のパラメーター $\tilde{D}$ は、球の半径をr<sub>m</sub>として、Fickの拡散係数Dと

$$\tilde{D} = D/r_m^2 \quad (19)$$

の関係にある。

実際の合成ゼオライト微結晶の粒径は、ほぼ正規分布をしている。従って、実際的にはこの分布を考慮して、(16)、(17)式を

$$\bar{\delta}_{3j}(\tilde{D}, \frac{\sigma}{r_m}; \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \times \int_0^\infty \delta_{3j}(\frac{D}{r^2}; \omega) \exp\{-\frac{(r-r_m)^2}{2\sigma^2}\} dr$$

$$j=c \text{ or } s \quad (20)$$

の様修正した方が良い。  $\sigma/r_m=0.5$  とした時の例<sup>8)</sup>を図3に示す。

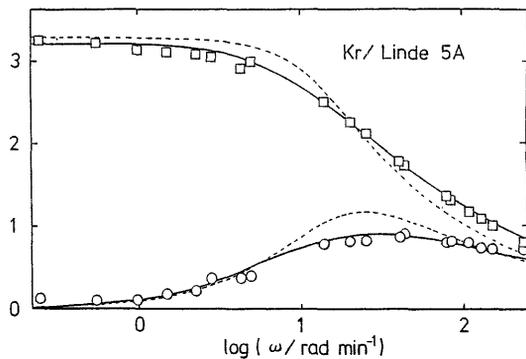


図3 過程IIが律速の場合のFRの特性関数<sup>2)</sup>

破線：同一粒径の場合。実線：粒径分布を考慮に入れた場合。Kr/Linde 5A系 ( $P_e=5.8$  Torr,  $T_e=195$  K)の実測値；<sup>3)</sup>

□ : Cos( $\omega$ ), ○ : Sin( $\omega$ )。

この様に、FR法では吸着現象と拡散現象とを明確に区別できることに注目されたい；図2に比べて図3は全体になだらかで、 $\omega$ の全域で  $\text{Cos}(\omega) > \text{Sin}(\omega)$  である。

(iii) 過程I  $\approx$  過程IIの場合

系のFRの、一般の場合の理論式も解析的に導くことが出来て<sup>4)</sup>

$$\text{Cos}(\omega) = \alpha \delta_{3c}(\omega) \quad (21)$$

$$\text{Sin}(\omega) = \alpha \delta_{3s}(\omega) \quad (22)$$

と書ける。ここで、それぞれの特性関数は

$$\alpha \delta_{3c}(\omega) \equiv (\frac{a\kappa_{-A}}{\omega})^2 \{ a + c \delta_{3c}(\tilde{D}; \omega) \} / \theta \quad (23)$$

$$\alpha \delta_{3s}(\omega) \equiv (\frac{a\kappa_{-A}}{\omega}) \{ 1 - (\frac{a\kappa_{-A}}{\omega}) \{ (\frac{a\kappa_{-A}}{\omega}) + c \delta_{3s}(\tilde{D}; \omega) \} \} / \theta \quad (24)$$

$$\theta \equiv \{ (\frac{a\kappa_{-A}}{\omega}) + c \delta_{3s}(\tilde{D}; \omega) \}^2 + \{ a + c \delta_{3c}(\tilde{D}; \omega) \}^2 \quad (25)$$

で与えられ、 $a$ や $c$ はAやCの吸着等温線の勾配の相対的な割合で

$$a = (dA_e/dP_e) / \{ d(A_e+C_e)/dP_e \} \quad (26)$$

$$c = 1 - a \quad (27)$$

である。

通常のゼオライトでは  $a \sim 10^{-2}$  であるから、(23) - (25)式で  $c=1$  と置ける。この時、これらの特性関数の形は

$$\zeta \equiv a\kappa_{-A} / \tilde{D} \quad (28)$$

の値によって決まる。その様子を図4に示す。当然の事ながら、図2と図3の中間的な形になっている。

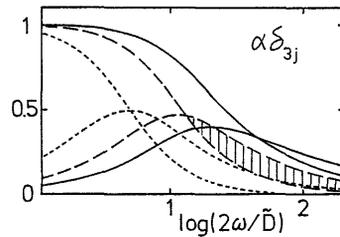


図4 X  $\xrightleftharpoons{I}$  A  $\xrightleftharpoons{II}$  C系のFRの特性関数<sup>4)</sup>

—— :  $\zeta (\equiv a\kappa_{-A} / \tilde{D}) = 50$  の場合。  
 - - - :  $\zeta = 10$  の場合。  
 - · - · :  $\zeta = 3$  の場合。

$\zeta$ 値が過程IとIIの( $\kappa_{-A} / \tilde{D}$ )比の他に、 $a$ にも依存することは興味深い。 $a$ の値は近似的に、結晶の体積に対する表面積の割合に比例するから、球だとすると  $a \propto 3/r_m$  となり、一方、 $\tilde{D} \propto r_m^{-2}$  であるから

$$\zeta \propto (\frac{\kappa_{-A}}{D}) r_m \quad (29)$$

となる。従って、粒径が小さい程 $\zeta$ の値が小さくなって、図4からわかる様に、過程Iによる遅延効果が大きくなる。

実際、粒径を小さくすると、吸着速度法による $\tilde{D}$ の値は、一般に、( $D/r_m^2$ )の $r_m$ 依存性から期待される値以上に小さくなることが指摘されている<sup>5)</sup>。

3.1.2 実測例

[1]  $N_2$ /Linde 5Aの系のFRデータを図5に示す<sup>4)</sup>。実線は(過程IIが律速である)図3の実線と同型で、この時のパラメータ値 $\tilde{D}$ から求まる $D$ の値は、 $r_m=1.8 \mu\text{m}$ として

$$D = 5.1 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s} \quad (30)$$

となる。

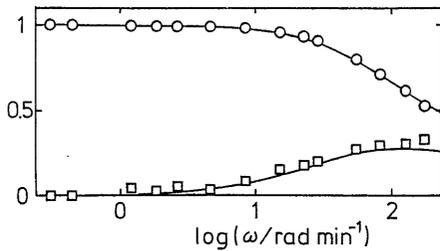


図5  $N_2$ /Linde 5A系 ( $P_e=5.7$ Torr,  $T_e=273$ K)のFRデータ<sup>4)</sup>

○:  $\text{Cos}(\omega)$ , □:  $\text{Sin}(\omega)$ 。  
実線: 図3の実線に対応した理論曲線 ( $\tilde{D}=9.5 \text{ min}^{-1}$ )。

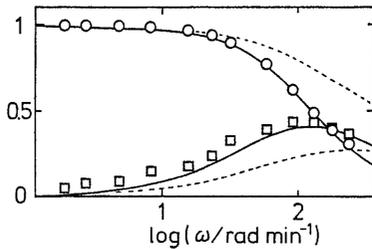


図6  $N_2$ /A-30系 ( $P_e=4.5$ Torr,  $T_e=273$ K)のFRデータ<sup>4)</sup>

○:  $\text{Cos}(\omega)$ , □:  $\text{Sin}(\omega)$ 。  
実線: 図4の $\zeta=11$  ( $\tilde{D}=19 \text{ min}^{-1}$ )に対応した理論曲線。破線: 図3の実線に対応した理論曲線 ( $\tilde{D}=19 \text{ min}^{-1}$ )。

(2)  $N_2$ /A-30の系のFRデータを図6に示す<sup>4)</sup>。A-30は5A型ゼオライトで、Linde 5Aと同様の方法で合成した後、約500℃で1-2時間の水熱処理を施したもので、こうした処理をすると表面障壁 (surface barrier)が生じることが知られている。

この場合の実測値は明らかに図4の形をしており、実際、過程IとIIに関する2つのパラメータ値を

$$a k_{-A} = 210 \text{ min}^{-1} \quad (31)$$

$$\tilde{D} = 19 \text{ min}^{-1} \quad (32)$$

と選ぶと、図6中の実線が得られる。また、破線は図3あるいは図5中の実線と同型で、 $\tilde{D}$ のパラメータ値としては(32)式の値を用いている。従って、実線の破線からの“遅れ”が、過程Iによる遅延効果と言える。

なお、 $r_m = 1.5 \mu\text{m}$ として、この場合の $D$ 値は

$$D = 7.1 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s} \quad (33)$$

となり、(30)式の値と大差がない。この事は、水熱処理の効果は細孔内部までは及んでいないことを、

示唆している。

また、(31)式のパラメータ値は、(13)式から

$$a k_{-A} = a (k_a P_e + k_d) \quad (34)$$

の様に $P_e$ と共に変化することが期待される。実際、平衡ガス圧を変えて ( $2.5 \leq P_e/\text{Torr} \leq 7.0$ )、図6と同様な測定を繰り返すことによって

$$a k_a = 12.8 \text{ Torr}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (35)$$

$$a k_d = 160 \text{ min}^{-1} \quad (36)$$

が得られた。

Linde 5A型ゼオライトの(外表面積/全表面積)比は0.6%近傍であるので<sup>6)</sup>

$$a = 0.006 \quad (37)$$

とすると、 $k_a$ と $k_d$ の絶対値が算出できる。そして、 $k_d^{-1}$ から算出できるAの平均表面滞在時間 $\tau$ は

$$\tau = 2.3 \times 10^{-8} \text{ s} \quad (38)$$

となる。

上述の様な測定を、更に、平衡温度 $T_e$ を変えて測定した時の結果を図7に示す。これら $a k_a$ 、 $a k_d$ 、および $\tilde{D}$ 値のArrheniusプロットの直線の勾配から得られる活性化エネルギーの値は、それぞれ

$$E_a = -13.4, \quad E_d = 26.3, \quad E_D = 26.8 \text{ kJ/mol} \quad (39)$$

である( $a$ は温度によらないとして)。

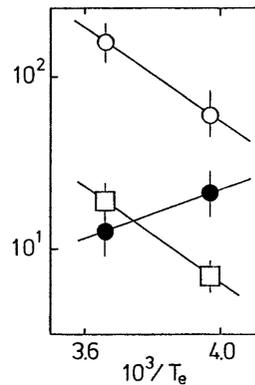


図7  $N_2$ /A-30系の過程IおよびIIに関する速度定数の温度変化

●:  $a k_a / \text{Torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , ○:  $a k_d / \text{min}^{-1}$ , □:  $\tilde{D} / \text{min}^{-1}$  <sup>4)</sup>

以上の結果に基づいて、図8の様な位置エネルギー分布図を描くことが出来る。吸着熱の測定からは $-4H$ が得られる。

①-③のtime-response法では、律速段階における情報しか得られないので、この様な全体図を得ることは不可能である。FR法では、(全吸着量の

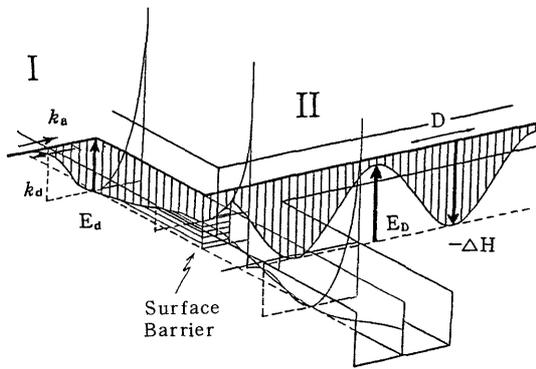


図8 X  $\rightleftharpoons$  A  $\rightleftharpoons$  C系のFRデータから得られる位置エネルギーの分布;  $k_a$ ,  $k_d$ ,  $D$ ,  $E_d$ ,  $E_D$ 値が求められる

1%位でしかない) A分子種に関する  $k_a$  や  $k_d$  値もが得られることを, 特に強調しておきたい。

### 3.2 混合ガスの場合

実用的には, 単成分ガスよりも混合ガス系での拡散係数を知ることの方が重要である。

#### 3.2.1 理論曲線<sup>7)</sup>

以下では2成分系とし, 拡散の速い成分には添字1を, 遅い方には添字2を付けて区別する。

混合系での, 互いに干渉し合った拡散現象は, Fickの第二式を拡張した

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \sum_{n=1}^2 \text{div} \{ D_{mn}(c_1, c_2) \text{grad } c_n \} \quad (m=1 \text{ or } 2) \quad (40)$$

で表現できるとする。ここで,  $c_m$  は細孔内での成分  $m$  の濃度である。

FR法ではその摂動が小さいので, (40)式で

$$D_{mn}(c_1, c_2) \doteq D_{mn}(c_1^{(e)}, c_2^{(e)}) \equiv D_{mn}(\text{一定}) \quad (41)$$

と置き

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \sum_{n=1}^2 D_{mn} \nabla^2 c_n \quad (m=1, 2) \quad (42)$$

と線形化できる。

(42)式の交叉項を消すには,  $c_1$  と  $c_2$  を適当に組み合わせて

$$c_1' = (1+\delta)c_1 + \delta c_2 \quad (43)$$

$$c_2' = -\delta c_1 + (1-\delta)c_2 \quad (44)$$

$$\delta \equiv (D_{21} - D_{12}) / (D_{21} + D_{12}) \quad (45)$$

とすればよい。この時, (42)式は

$$\frac{\partial c_m'}{\partial t} = D_m' \nabla^2 c_m' \quad (m=1, 2) \quad (46)$$

ただし

$$D_1' = D_{11} + \frac{1}{2}(D_{21} - D_{12}) \quad (47)$$

$$D_2' = D_{22} - \frac{1}{2}(D_{21} - D_{12}) \quad (48)$$

となる。

結局,  $C_1$ 種と $C_2$ 種とを奇妙な形((44)式には一符号が入っている)で組み合わせると, 仮想的な分子種 $C_1'$ と $C_2'$ とを考えると, これらの拡散は独立に起るとしてよいことになる。

なお,  $\{c_m\} \rightarrow \{c_m'\}$ の一次変換では, 当然

$$c_1' + c_2' = c_1 + c_2 \quad (49)$$

であることが必要で, その為には,  $\{D_{mn}\}$ の係数の間に

$$(D_{21} + D_{12})^2 = 2(D_{21} - D_{12})(D_{11} - D_{22} + D_{21} - D_{12}) \quad (50)$$

の関係が成り立つことが必要となり, 従って, 4個の $\{D_{mn}\}$ の内, 独立なものは3個となる。

#### 3.2.2 $O_2 + N_2$ /Linde 4A系<sup>7)</sup>

純 $O_2$ および純 $N_2$ の場合のFRは, いずれも図3の純拡散現象型であった(図5参照)。混合系の結果の一例が図9である。上述の予想の様に, 2本の純拡散型の理論曲線の和で, 実測値を良く再現できた。

この2本の理論曲線の(横軸方向の)位置から, (47), (48)式の $D_1'$ と $D_2'$ 値が, 更にそれらの高さの比から,  $c_1'$ と $c_2'$ の割合がわかる。従って, これら3個の情報から, 4個の $\{D_{mn}\}$ 値を一義的

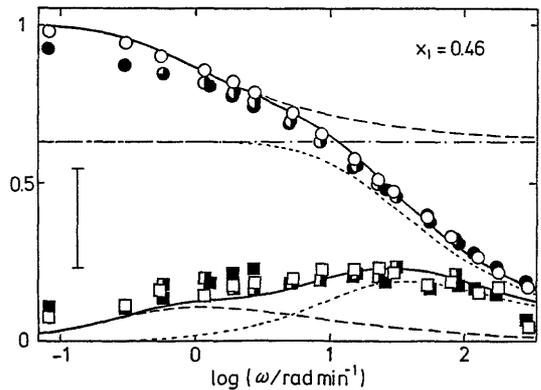


図9  $O_2 + N_2$ /Linde 4A系のFR ( $P_1^{(e)}/P_2^{(e)}=1$ ,  $T_e=273$  K)

○印:  $\text{Cos}(\omega)$ , □印:  $\text{Sin}(\omega)$ 。

白ぬき, 黒, 半黒印はそれぞれ全圧が, 3.6, 10.0, 11.5 Torrの時の結果<sup>7)</sup>。

点線と破線はそれぞれ図3の実線に対応した, 純拡散現象型の理論曲線。実線は点線と破線の和。

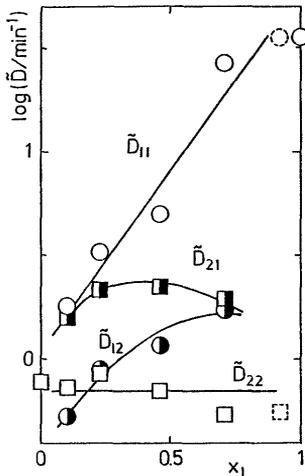


図10  $O_2 + N_2 / \text{Linde 4A}$  系の  $\{\tilde{D}_{mn}\}$  値の混合比による変化 ( $T_e = 273 \text{ K}$ )<sup>7)</sup>  
 $x_1 \equiv P_1^{(e)} / (P_1^{(e)} + P_2^{(e)})$ .

に算出することが出来る。

$O_2$  と  $N_2$  の混合割合をいろいろ変えた系で同様の測定を行ない、上述の様にして得られた  $\{D_{mn}\}$  の値を図10に示す。

この様にして  $\{D_{mn}(c_1^{(e)}, c_2^{(e)})\}$  値がわかると、原理的には、任意の条件下での吸着量の経時変化  $C_1(t)$  や  $C_2(t)$  を算出することが出来る。

### 3.2.3 経時変化の算出

混合比が 1:1 の ( $O_2 + N_2$ ) ガスを Linde 4A 上に導入した後の吸着量の経時変化  $C_1(t)$  と  $C_2(t)$  を求めてみる。ただし、簡単のため、吸着によって起こるガス圧の減少は無視できるとし、 $\{D_{mn}\}$  値は一定とする。

$C_1'$  と  $C_2'$  の拡散は独立であるのでその取扱いは簡単で、今の場合、図11中の  $C_1'(t)$  や  $C_2'(t)$  となる。

一方、(43)と(44)式を逆に解くと

$$c_1 = (1 - \delta) c_1' - \delta c_2' \quad (51)$$

$$c_2 = \delta c_1' + (1 + \delta) c_2' \quad (52)$$

となり、 $\delta$  の値は(45)式からわかるので、 $C_1'(t)$  と  $C_2'(t)$  から  $C_1(t)$  と  $C_2(t)$  を導ける。それらの結果を図11に示す。

拡散の速い成分に(図11の  $C_1$  の様子)極大が現われることは、実際にしばしば観測され、counter-diffusionと呼ばれている。すべてが正である  $\{D_{mn}\}$  から、この様な極大が導かれることは興味深い。

吸着速度法で観測されるのは、 $C_1(t)$  や  $C_2(t)$  で

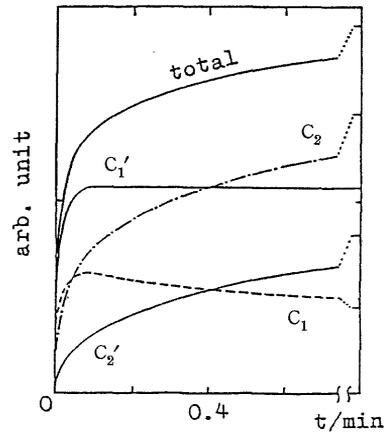


図11  $\{D_{mn}\}$  値から予想される  $C_m'(t)$  と  $C_m(t)$

ある。これらの値から curve fitting によって4個の  $\{D_{mn}\}$  値を求めることは、測定誤差や更に  $\{D_{mn}\}$  の濃度変化(図10参照)などを考えると、もう不可能であろう。

## 4. 各測定法の動向

細孔中の(単位面積、単位時間当りの)分子の流れ  $j$  は、熱力学的な平衡状態からのずれに比例すると考えられるから、化学ポテンシャル  $\mu$  を用いて

$$j = -L \text{ grad } \mu \quad (53)$$

と書くことが出来る。しかしながら、現象論的には、実測値と直接的に結びつけることの出来る濃度  $c$  を用いて

$$j = -D(c) \text{ grad } c \quad (54)$$

と表現する方が便利である。そしてこの時の係数  $D$  が  $c$  に依存してもよいとすると、常に(54)式で表現できることになる。

$D(c)$  は(Fickの)拡散係数と呼ばれ、この値をいかにして求めるかが、実験的課題となる。

### ① 吸着速度法:

この方法は拡散現象を直観的に一番理解しやすいので、最も測定例も多い。

$D$  が一定だとすると、(54)式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (55)$$

と書け、様々の境界条件の下で、解析的にその解を得ることが出来る<sup>8)</sup>。

例えば、(等方的な半径  $r_m$  の均一球モデルで)平衡圧を急に一定圧へ変化させた後の、ゼオライ

トの重量  $M(t)$  は

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2 t/r_m^2) \quad (56)$$

で与えられる。

実験的には、熱天秤が適当で、(吸着によるガス圧の変化が無視できる位)少量のゼオライトを、(吸着熱によって温度が変わらない様)なるべく分散させて測定することによって、(56)式が成り立つ前提条件を満足させることが出来る。

最近ではコンピューターの支援で、 $D$ が $c$ によって変ったり、境界条件が時間と共に変ったり、発熱の効果が加わったりしても、吸着量の経時変化を算出することが出来るので<sup>9)</sup>、その分、測定装置を簡単にできる筈である。しかしながら、吸着あるいは脱離量の時間変化から、逆に $D(c)$ などを知らんとする際の、(上述の)原理的な困難さには変わりがない。

#### ② クロマトグラフ法：

測定装置は簡単だが、カラム方向の粒間移動現象も加わるので、解析的な困難さが増す。

最近、この欠点をなくすため、zero length column (ZLC) technique が提出されている<sup>10)</sup>。この場合、原理的には①法と同じになるが、キャリアーガスが存在する点で異なっている。

FR法によると、Kr/Linde 5Aの系に少量のHeを加えると、Krの拡散挙動が大幅に変化する<sup>11)</sup>。従って、何らかのキャリアーガスの効果はあると思われる。

#### ③ NMR法：

##### (i) pulsed field gradient technique

この技術によると、分子の(ブラウン運動的な)移動距離の2乗の平均値  $\langle r^2(t) \rangle$  を測定することが出来るので、Fickの第二式から導かれる

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (57)$$

の関係式と比較することによって、 $D$ 値を求めることが出来る。

他の方法が、 $D/r_m^2$ の様な拡散の時定数の測定法であるのに対して、 $D$ の直接測定であることが、この方法の特色である。

しかしながら、得られる情報は  $\langle r^2 \rangle$  だけであるという、原理的な限界がある。

##### (ii) tracer uptake technique

例えば、H-化合物が吸着している所へ、D-化合物の蒸気をアンブルを割ることによって導入し、<sup>1</sup>H-nmrの信号の強度の経時変化から、拡散係数を

知らんとする。

分子が入れ替るだけで全濃度は変化しないので、 $D(c)$ の場合でも $D$ を一定とできる点を除けば、①法と同じと言える。

#### ④ FR法：

最近 Rees らは、電磁石を用いて矩形波的に体積を変動させる装置を用いて、FR測定を行なっている。これによって、 $\omega$ の上限を1桁大きく出来て、結晶間の拡散係数も測定できるようになってきた<sup>12)</sup>。

数学的には、任意の周期的な波形は、正弦波の形で表現できる。従って、コンピューターの支援があれば、原理的にはどんな波形を生じる装置であっても構わない。

系の応答は、(3)式の圧力ばかりとは限らない。混合ガスの系では、質量分析計による分圧測定も有効であろう。また、分光器を含む他の検出器によって、 $C(t)$ の直接観測も可能であろう。

## 5. おわりに

多孔性吸着媒中にガスが吸蔵されていくからと言って、拡散現象と言えるとは限らない。図2, 3, 4の比較からわかる様に、FR法では吸蔵現象の素姓を確かめながら、拡散係数の値を定めることが出来ることを、再び強調しておきたい。

なお、表1では左下の欄が空白であった。ゼオライト触媒ではないけれども、反応系という本質的に非平衡な系にFR法を適用した時の結果も、報告されてきている<sup>13)</sup>。

FR法には $V$ は固定のまま、ガスの流量を調節することによって $P$ を変動させ、 $C(t)$ を直接的に測定する方法<sup>14, 15)</sup>もあるが、上述の方法の方が多彩な応答を観測でき、従って情報量も多いと言える。

## 文 献

- 1) Y. Yasuda, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1867 (1976).
- 2) Y. Yasuda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1913 (1982).
- 3) Y. Yasuda, G. Sugawara, *J. Catal.*, **88**, 530 (1984).
- 4) Y. Yasuda, to be published.
- 5) D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes* (John Wiley, New York, 1984) p 150.
- 6) I. Suzuki, S. Oki, S. Namba, *J. Catal.*, **100**, 219 (1986).
- 7) Y. Yasuda, K. Matsumoto, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3195 (1989).
- 8) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- 9) ZEUS (Zeolite Uptake Simulator); Software-devision of the Sterling Trading GmbH, Strasse 55,

- Nr. 20, Berlin DDR-1185, G.D.R.
- 10) M. Eic, D. M. Ruthven, *Zeolites*, **8**, 40 (1988).
  - 11) Y. Yasuda, Y. Yamada, I. Matsuura, Proc. 7th Intern. Zeolite Conf. (ed. by Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward; Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1986) p. 587.
  - 12) N. G. Van-Den-Begin, L. V. C. Rees, Proc. 8th Intern. Zeolite Conf. (ed. by P. A. Jacobs, R. A. van Santen; Elsevier, Amsterdam, 1989) p 915.
  - 13) Y. Yasuda, *J. Phys. Chem.*, in press.
  - 14) S. K. Evmochides, E. J. Henley, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1987 (1970).
  - 15) H. A. Boniface, D. M. Ruthven, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 2053 (1985).