

第 2 章

光触媒の構造特性・ 物性の分析と解析

Section 1 光触媒の構造特性・物性

Section 2 物理的な特性——構造

Section 3 化学的な特性——反応性

Section 1

光触媒の構造特性・物性

1-1 光触媒の評価

構造特性・物性

この章では、光触媒の評価のうち、構造特性・物性に関する事項について解説する。「構造特性」とは、光触媒の固体としての構造に関することがら、「物性」とは、その物理的な性質という意味でつかっているが、厳密な区別があるわけではない。この章の内容は、第1章でのべた光触媒の能力としての反応性、すなわち光触媒活性が、どのような光触媒の特性・物性によって支配されているかということを考えるために、光触媒そのものを評価する方法である。ここでえられる構造特性・物性と光触媒活性の相関については、第3章で解説する。

物理的と化学的

とくに明解な区別があるわけではない。たとえば、イオン結晶のなかでカチオン（陽イオン）とアニオン（陰イオン）がどのように配置しているか、すなわち結晶構造は物理特性ではあるが、イオン結合という意味では「化学的」とも言える。表面の親水性・疎水性という問題は、表面の化学種の質や量とともに、表面の凸凹などの物理的な構造によっても影響を受けるから「物理的」とも言える。この章では、「物理っぽい・バルク・構造」のものをさきに、「化学っぽい・表面・組成/反応性」のものを後に配置した。

1-2 構造特性・物性の分析と解析

固体構造の評価

光触媒は基本的に固体である。固体は結晶とアモルファス（無定形）に、さらに結晶は単結晶とそれらが集合した多結晶に分類される。実際には、光触媒反応の研究において単結晶をつかうことはまれである。いっぽう、固体には内部と表面がある。どこが表面なのかということは、測定法や考え方、あるいは分野によってことなるものの、内部とはちがった構造として表面が存在することにはかわりはない。光触媒にかぎらず、固体を研究対象にする場合に生じる多くの問題点は、これらの固体の特徴にもとづくもので、大きく分けると、(1) 多結晶（あるいは粉体、微粒子とよんでもよい）体について、それぞれの結晶粒子がもつ物性・特性が分布をもつこと、および、(2) 表面と内部（「固体バルク」あるいは単に「バルク (bulk)」）では、その物性・特性が大きくことなること、の2つに起因する。固体材料の評価をおこなう場合には、何らかの測定実験をおこなう。このとき、その測定方法によって、以下のような点を明らかにする必要がある。

- (a) 試料全体の平均値をあたえるのか、一部の物性をしめすのか
- (b) 「一部」がたとえば表面であったとすると、どこが表面なのか
- (c) 平均値であるとする、どんな平均なのか

全体か一部なのか

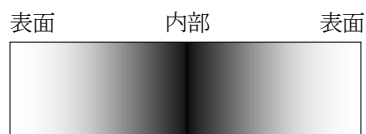
上記の (a) について考えると、たとえば、比表面積測定¹では、試料全体についての測定値がえられる。しかし、吸着測定にもちいるのが窒素分子であるとする、これが侵入できないような小さな細孔内の表面積はふくまれない²。また、窒素が侵入できても多層吸着が不可能な程度の大きさの細孔がある場合

¹ 「第2章 Section 2-1 比表面積測定の原理と実験」参照。

² あるいは、「窒素分子が侵入して吸着できる場所を表面とよぶ」ことになる。

には、比表面積をもとめるためのプロットにずれを生じる。X線回折測定³では、X線の侵入長は比較的深く、通常の微粒子（マイクロメートルレベル）では、粒子全体の情報となるが、膜状にした場合には、試料表面から一定の厚み（たとえば、数～数十マイクロメートル）の分だけの情報にかざられる。X線の侵入角度を小さくして測定すれば、その厚さの範囲は小さくすることも可能である。ただし、いずれの場合でも、情報としてえられるのは結晶についてであり、無定形（アモルファス）がふくまれていても、測定結果には反映しない⁴。電子スピン共鳴（ESR）をつかうと高感度の分析⁵ができるが、ピークをあたえるのはスピンをもつ常磁性物質だけである。

性質（特性）の変化がゆるやかなら、測定値は比較的厚い部分を反映



性質（特性）の変化が急激なら、測定値はうすい表面層のみをしめす

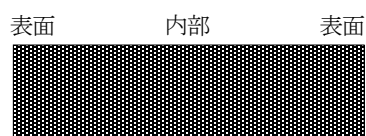


図2-1 表面とはどこのことか

バルクと表面

固体は、内部という意味のバルク（bulk）と表面をもつ。どこが表面なのか、というのは分野や対象物質によってことなるが、分析結果を解析するときの「表面」の意味は、連続体であるバルクがとぎれて、内部とはことなる性質をしめす場所ということになる。したがって、ある性質（特性）が、内部から表面へと連続的に変化する場合には、どこが表面なのかを定義するのはむずかしく、測定手法や条件によって、どの部分を分析しているかが微妙に変化する

³ 「第2章 Section 2-2 X線回折による構造解析」参照。

⁴ 結晶とアモルファスの間にはっきりとした境界線があるわけではない。また、アモルファスに特有のハローとよばれる幅ひろい回折が観測されることもある。

⁵ あまりに高感度なので、いろいろなラジカル種が検出されるが、反応に直接関与するかどうかはわからないことが多い。

ので、バルク分析/表面分析と二分できるわけではない。たとえば、X線光電子分光法⁶では、X線の侵入長は深い⁷ものの、検出する光電子の脱出深さが小さいために、試料表面から数ナノメートルの情報だけがえられる。これは、分析法として比較する意味では表面分析であるが、粒径がナノメートル程度の微粒子の集合体を観測したときには、バルクの情報である。もっと浅い部分の分析をするには、X線の入射角を小さくするなどのくふうが必要であり、逆に、深い部分の情報を見るためには、試料を物理的に削る必要がある。したがって、(b) にあげたように、測定方法や条件によって、どこが「表面」なのかが変化し、測定値がもつ意味もことになってくる。

測定値における平均

平均 (average) は、対象となる試料を複数個の部分に分けたとき (デジタル) に、それぞれがもつ物性/特性値 (x_i) とその部分の全体に対する分率 (p_i) の積の総和である。すなわち、平均 a_x は、

$$a_x = \sum_i (x_i \cdot p_i) \quad (2.1)$$

とあらわされる。分率を個数であらわすときは単純な算術平均、べつの分率であらわす場合には重みつき算術平均とよぶ⁸。個々の物性/特性値 x_i は比較的簡単に定義できるが、分率はいろいろな表現方法があり、おなじ試料でもさまざまな値をとりうる。逆に言えば、測定値がどの分率に対応する値をしめすのかわからないと、その解釈ができないことになる。

たとえば、粒径について考えてみる。仮に、おなじ材料で粒径が d および $2d$ の真球状の粒子が 10 個ずつあるとする。粒子の数について分率をもとめる

⁶ 「第2章 Section 3-3 X線光電子分光法」参照。

⁷ 正確な深さは定義できないが、電子の平均自由行程よりはずっと大きいだろう、という意味。X線や光などの電磁波の吸収については後述する。

⁸ 平均には、算術平均以外に幾何平均や根二乗平均などがつかわれることがあるが、算術平均以外の平均をつかうのは、とくべつな物理的な意味を考慮する場合だけにかぎられる。ここでは算術平均だけについて考えることにする。

と、それぞれ 0.5 であるので、平均粒径 D_n は、

$$D_n = d \times 0.5 + 2d \times 0.5 = 1.5d \quad (2.2)$$

1.5d となる。これは「数平均 (値) (number average)」とよび、日常的な感覚での平均値である。いっぽう、それぞれの粒子の体積は 1 個あたり 8 倍ちがう。このため、同数の粒子では、それぞれの粒子の合計体積の比は 1 : 8 であり、体積であらわした分率は、0.111 : 0.889 である。この分率をもとに平均値 D_w をもとめると、

$$D_w = d \times 0.111 + 2d \times 0.889 = 1.89d \quad (2.3)$$

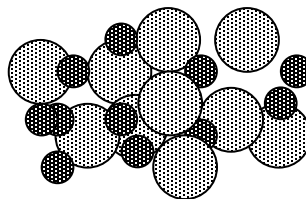
1.89d がえられ、平均値が大きいほうの粒子径にちかひ値となることがわかる。おなじ材料の粒子であれば、体積比は重量比とひとしいので、このような平均値を「重量平均 (weightaverage)」とよぶ。粒子の表面積基準での分率を想定すれば、表面積平均 D_s をもとめることも可能である。このケースでは、表面積の分率は 0.200 : 0.800 なので、平均値は 1.80d となる。

$$D_s = d \times 0.2 + 2d \times 0.8 = 1.80d \quad (2.4)$$

各平均値の関係は、

$$(\text{重量平均 } D_w) \geq (\text{表面積平均 } D_s) \geq (\text{数平均 } D_n) \quad (2.5)$$

である。「第 3 章 Section 2-4 表面積と粒径」でのべるように、一定の粒径の粒



粒径 d と $2d$ の真球状の粒子が 10 個ずつある場合の両者の分率

数 :	0.500 : 0.500
表面積 :	0.200 : 0.800
体積 :	0.111 : 0.889

図 2-2 粒子混合物中の分率

⁹ 「表面積平均」は説明のためにつかっただけで、実際につかわれることはほとんどない。これに対して、「重量平均」「数平均」はよくつかわれる。

子を想定すると、比表面積から粒径をもとめることができる。実際には粒径に分布があるので、えられる平均粒径は、ここでのべた表面積平均の粒径 D_s であり、数平均値より重量平均値にちかい値をあたえることが理解できる。分率はここにあげた以外のものであってもよい。たとえば、高分子の分子量分布を考える場合には、数平均分子量と重量平均分子量をもちいることが多いが、粘度測定からえられる分子量である粘度平均分子量を測定によってもとめることもある。これは粘度をきめる何らかの特性値をもつ分子の分率によるものとも考えることもできる。また、高分子などの分子量分布を議論する場合には、重量平均値と数平均値の比を多分散度 (polydispersity) とよび、値が大きいほど分子量分布がひろいことをしめす。逆に、一定の分子量だけをもつ単分散状態では、多分散度は1になる。

以上のような点を考慮すると、分析法や条件によってえられた値（何らかの部分あるいは物性の平均値）のとりあつかいについて、いつでも、その意味をきちんと考える必要がある。

Section 2

物理的な特性——構造

2-1 比表面積測定の原理と実験

比表面積

単位重量あたりの表面積を比表面積¹⁰ (specific surface area) とよぶ。単位は「 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 」¹¹であることが多い。海岸線の長さがどれだけか、という問題¹²とおなじように、表面積を測定するには、まず「表面積とは何か」を定義しなければならない。目視ではまったく平坦に見える金属の表面も、たとえば走査型電子顕微鏡で見れば、金属の結晶が集合した凹凸の表面であり、そのうちの平坦な結晶面も、走査型プローブ顕微鏡で見れば、原子の凸凹が観測される。すなわち、形状に関する情報は、もちいる定規（観測装置）の目盛のこまかさ（分解能）によって変化する。原子より大きい目盛なら原子の凹凸は見えないし、肉眼というせいぜい 0.1 mm 程度の分解能では、数十～数百ナノメートルの結晶粒は見えないということである。表面積測定の場合、「定規の目盛」として窒素分子 (N_2) がつかわれるのがほとんどである。したがって、窒素分子より小さい表面の凸凹は無視されるし、窒素分子が侵入できないような空間の表面積はふくまれない。

¹⁰ 「specific」は日本語では「比」と訳されることが多い。「specific」の意味は、単位量（質量や長さ、物質量など）あたりの特性値。

¹¹ 慣用的にこれを「へいべいばーぐらむ」と読む。へいべいとは「平方米（へいほうめーとる）」からきている。

¹² どこまでこまかく線を引くのか、たとえば、岩の表面のでこぼこをどこまで測るのか、ということをかきめる必要がある。おなじように、河川の中心が県境になっているようなときは、その長さをもとめることはむずかしい。

窒素分子が単分子層吸着する場合の吸着量をもとめ、これに窒素分子の吸着断面積 (adsorption cross section) を乗じたものが表面積、さらに測定につかした試料の重量でわったものが比表面積となる。窒素分子を液体窒素の沸点 (77 K = -196 °C) で吸着させると、試料表面をちょうど覆いつくす単分子層吸着だけでなく、表面に吸着した窒素分子上にもさらに窒素分子が吸着される多分子層吸着が起こる。このため、実際の吸着量から BET 吸着等温式をつかって単分子層吸着量をもとめる。BET はこの吸着等温式 (圧力に対する吸着量の変化をあらわす式) を提唱した 3 人の科学者 (Brunauer/Emmett/Teller) の名前の頭文字をとったものである¹³。BET 吸着等温式は、多分子層吸着の理論式であって、液体窒素の沸点における窒素吸着にかぎったものではない。「比表面積は BET 法によって測定した」というような表現を目にすることが多いが、ほとんどは「液体窒素温度における窒素吸着量から BET の吸着等温式をつかって比表面積を算出した」というのが正確な表現となる。

BET 式による解析

比表面積が $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度以下の場合にはクリプトン (Kr) も利用されるが、比表面積の算出には、おもに液体窒素の沸点における窒素吸着がつかわれる。実際の測定では定容法と流通法の 2 つの方法がある。いずれの方法でも測定装置を自作することも可能であるが、市販の吸着測定装置では、試料をセットすれば後は自動的に吸着量を測定して比表面積のデータが表示される。使用者が設定することは、BET 式の適用法を選択するだけである。

BET 式を以下にしめす。

$$v = \frac{v_m cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (2.6)$$

¹³ 「BET」を「べっと」と読むことが多いが、これが人名の頭文字をならべたものであることを考えると、「びーいーていー」と読むほうが適切であるとの指摘もある (小沢泉太郎「触媒構造解析—表面構造を中心に」2004 年北の国触媒塾, 札幌 (2004))。

v は吸着量, x は相対圧 (吸着温度における吸着気体の飽和蒸気圧 P_0 に対する平衡時の圧力 P の比), c は測定系によってきまる定数であり, これをプロットすると, 図 2-3 のような形となる. 相対圧が低い領域では, ほとんどの吸着は裸の表面上で起こるので, ラングミュア型の等温式にちかい. 相対圧が増すと, 吸着分子上にさらに吸着される多層吸着が顕著となり, 急激に吸着量が増大する.

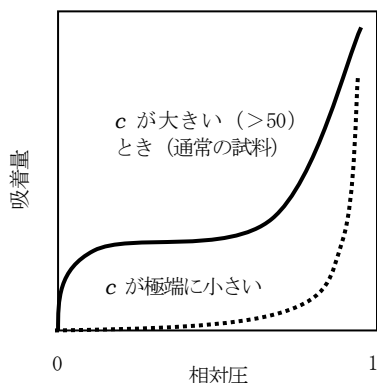


図 2-3 BET 吸着等温式の典型例

実験データとしてえられるのは, 後で説明する相対圧 P/P_0 と吸着量 v である. これらをつかって飽和吸着量 (単分子層吸着量) v_m をもとめるために, BET 式を線型化¹⁴する. もっともよくかわれるのは, 下の式である.

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} x \quad (2.7)$$

左辺の実験データを縦軸, x を横軸にプロットすると直線関係がえられ, 傾きが $(c-1)/v_m c$, 切片が $1/v_m c$ となる. BET 式が成立するのは, 相対圧が 0.05~0.35 程度の範囲とされている. 著者はその根拠を知らないが, 吸着量がすくないときには表面の不均一性のため BET 式が成り立ちにくいこと, 逆に, 吸着量が大きくなると本来無限の厚さの多層吸着ができるはずのところ, 細孔や表面の凹部で実現できなくなるという理由のために, 1層目の吸着がちょうど飽和する領域あたりがのぞましいことは明らかで, 経験的にえられる c の値の範囲から考えてこの範囲が出てきたと想像している¹⁵. 実験条件としては, 相対

¹⁴ プロットしたときに直線関係がえられるように1次方程式の形に変形すること.

¹⁵ 流通法における窒素圧も同様である.

圧がこの範囲に入るように5~6点ほど測定し、吸着量をもとめる（多点プロット）。吸着量測定装置では、この相対圧の範囲とデータ点数を設定すればよい。

実際に吸着量測定をおこなって線型プロットをおこなうと、相対圧が比較的大きい領域における y 軸の値に比べて切片の値は比較的小さい。したがって、比較的小さい相対圧が大きいデータと原点を結んでえられる直線の傾きをとっても、多点プロットでえられる傾きは、少々大きくなるものの、さほどちがわない。これは、 c が無限大であると仮定した場合に相当し、BET 一点プロット法とよばれる。この場合、

$$v_m = v(1-x) \quad (2.8)$$

となり、1点の吸着量から v_m をもとめることができる。 x の値としては0.3程度がよいとされている。測定時間の短縮が必要な場合には採用される簡易法であるが、多数の試料の比表面積を比較するだけなら十分とも言える。通常、市販粉末のカタログ値は液体窒素温度での窒素吸着量をもちいる BET 多点法のデータがつかわれている。

c は近似的には下記のようにあらわされ、吸着熱を反映した定数である。

$$c = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT} \quad (2.9)$$

ただし、 E_1 と E_L はそれぞれ1層目と2層目以降の吸着熱（後者は液体の凝縮熱にひとしいと仮定する）、 R と T はそれぞれ、気体定数と絶対温度である。多重層吸着では、第1層の吸着エネルギーは、表面との相互作用以外に液体としての凝集エネルギーもふくんでいるので、第2層目以降との差をとれば、吸着分子と表面との相互作用だけを考えたことになる。窒素の E_L の値は 5.58 kJ mol^{-1} ($1333 \text{ cal mol}^{-1}$)¹⁶であるから、 E_1 をもとめることも可能だが、あまり値が議論されることはない。 c が大きいということは、吸着されるものと表面の相互作用が大きいことをしめし、図 2-3 にしめすように、相対圧が小さいところで

¹⁶ 触媒学会編「触媒実験マニュアル」槇書店（1971）p. 274.

立ち上がって飽和傾向をしめすラングミュア型の曲線になる．このような場合には，BET 一点法による測定結果は多点法とそれほどかわらない．逆に， c が小さい場合には相対圧が比較的大きいところで立ち上がる形の曲線となる．BET の多点法のプロットによって c の絶対値をもとめることができるが，その値をことなる粉末について比較するなど，議論されることはあまりない．ただし，後でのべるような理由により，値を確認することを習慣づけるほうがよい．

定容法（容量法）吸着量測定装置

BET 表面積にかぎらず，固体表面への気体の吸着量測定は重要な情報をあたえることが多い．測定するのは平衡圧力と吸着量の関係である．定容法では，試料が入った容器（セル．容積を測定しておく）を真空排気しておき，バルブを開いて吸着される気体を膨張させる．試料がない場合の計算値との差から，固体表面上の吸着量をもとめるものである．**図 2-4** にその装置の概略をしめす．基本構成の各要素は以下のとおり．

- (1) 圧力計： かつては水銀マンオメータが主流であったが，現在ではキャパシタンス型圧力センサがつかわれている．バラトロン¹⁷の商標で市販されているものが有名．圧力測定範囲は 0 ~1000 mmHg (=1000 Torr・約 1.3 atm) で小数点以下 1 桁まで読めるものがのぞましい．温度変化によって圧力値が影響を受けるので，圧力計本体がすっぽり覆われるように発泡スチロールのカバーをつけるとうい．真

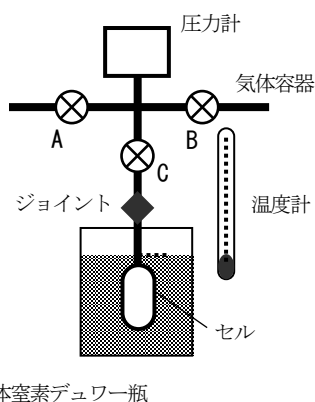


図 2-4 定容法吸着測定装置の基本構成

¹⁷ バラトロン (Baratron) 圧力トランスデューサおよびバラトロン真空計 (日本エム・ケー・エス・ <http://www.mksinst.com/JPpage1.html>). 国産のものも市販されているが，すくなくとも 10 年前にはつかいものにならなかった．現在の状況は不明．

空排気した状態でゼロ点をあわせておく。なお、相対圧の測定には、測定装置のある場所での大気圧を測定する必要がある（理由は後述）。べつに圧力計を用意するか、大気圧に開放できるようにバルブを設けて、測定前後に大気圧を測定しておく。

(2) 真空排気系：油回転（オイルロータリー）ポンプと液体窒素トラップの組みあわせで十分。拡散ポンプはとくに必要としない。吸着測定時の排気については、圧力測定の精度が 0.01 Torr (mmHg) でおこなわれるとすれば、それ以下の圧力になれば結果に影響をあたえないからである。ただし、前処理については、たとえば、多孔質材料などで水分の吸着が多い場合などでは、真空度の微妙なちがいによって脱離量が変化し、結果的に比表面積の測定値に影響をあたえる可能性もある。

(3) 気体容器：通常は窒素とヘリウムの2つのガラス容器を用意し、ガラス製の真空ラインにバルブ（それぞれ2個直列に装備）をつける（図 2-5）。ヘリウムは、市販のボンベからゴム風船（化学実験用に市販されているもの）にとりだし、液体窒素温度に冷却したモレキュラーシーブをつめたトラップをとおして水分などを除去しながら導入する。窒素の気体容器への充填も同様におこなえるが、窒素じたいがモレキュラーシーブに吸着されるので手早く操作する必要がある。いずれの場合も内部圧は大気圧以下にしておく。バルブを2段にするのは、バルブとバルブの間の容積に膨張させてすこしずつ気体を取りだすためである。バルブ2を閉じてバルブ1を開け、バルブ1を閉じてバルブ2を開けるという操作をくりかえすと、急激に気体の流れでることはない。

マスフローコントローラ（流量調節器）などを装備して気体のとりだしを制御できるのであ

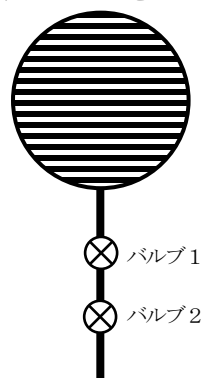


図 2-5 ガラス製気体容器

2~3 リットル程度の丸底フラスコからつくる。破損時に備えてビニルテープをまいておく。

れば、気体容器を設けずに高純度のガスボンベから供給することも可能である。市販の吸着測定装置ではこの方式を採用しているものがある。

- (4) バルブとジョイント： ガラス製の場合には、グリースをつかわず、テフロン部分をガラスに押しつけて気密をたもつタイプのものがのぞましい。バルブについては、Young 社のもの¹⁸が十分に使用に耐える。つまみを回しすぎると破損するので、指で軽く回して動かなくなるところから、1/8 回転とか 1/4 回転とか一定の角度をきめて締めるように習慣づけるのがよい。セルには試料を入れなければならないので、ジョイントが必要だが、グリースレスで、ガラスとテフロン以外が露出しないものはよいものがない。著者は、Young 社ボールジョイントにパイトン（ゴムの一種）の O-リングをはめて使用した経験がある。粉末が飛散して系内に入るのをふせぐために、バルブ C とジョイントの間に、フリット（ガラスの粉末）を溶融させたフィルターを装着することがある。
- (5) セル： 原理的にできるだけ容積が小さいものがよいが、試料を入れるためにはある程度の内径が必要である。また、液体窒素中に浸すので、試料部とジョイントの間にはある程度の余裕が必要である。市販の吸着測定装置に付属のセルでは、充填後にガラス管部分に内径よりすこし細いガラス棒を挿入して容積を減らす場合もある。
- (6) 液体窒素容器： デュワー瓶をもちいる。できるだけ真空度が高く、液体窒素の「もち」がいいものをつかう。液体窒素に浸すセルの長さはつねに一定をたもつ必要がある。これは、セルに一定量の気体が入っていても、浸漬深さによって温度分布が変化し、圧力が変化するからである。液体窒素は測定中に蒸発して液面が低下する。浸漬深さを一定にするには、デュワー瓶全体を上げる方法と、液体窒素をくわえる方法の 2 つがある。市販の吸着量測定装置では、前者を採用し、熱電対と駆動用モータをつかって、デュワー瓶を上下させている。厳密に言うと、デュワー瓶の液面から

¹⁸ 英光社（大阪市北区中津 5-12-1 電話 06-6451-3282）が輸入販売している。

上出口までの間の距離が変化すると、セル内の気体の温度分布が変化するので、後者のほうがのぞましい。もっとも簡易なのは、ときどき液体窒素を足すというもので、セルの首部分に電気コードの芯線（銅線）をまき、端を水平に出しておく。セルに霜がついても液面が適切かどうかを確認しやすい。

デュワー瓶にはガラス製のものとステンレス製のものがあり、それぞれに真空度のよしあしがある。最近のステンレス製のものは「もち」がよく十分に使用に耐えるが、材料自体の熱伝導性がガラスより高いので、長時間つかうと外部が冷えてくるのはさけられない。また、ガラス製のものをもつときは、指を内部に入れないこと。デュワー瓶が破損すると、いったん破片が内部に引き込まれ、その後飛び出すので、指が入っていると大けがになる¹⁹。

液体窒素を自動供給する装置は、図 2-6 のようなものを自作できる。密閉できるデュワー瓶に、電磁バルブがついた管と供給用の管をとりつける。測定用のデュワー瓶の液面位置に熱電対（JIS K 熱電対：CA）をセットし、温度が上がると電磁バルブが閉じるようにしておく。試料セルの液体窒素の液面が下がったときに電磁バルブが閉じて、右のデュワー瓶内で蒸発した窒素の圧力で液体窒素がトランスファーチューブをとおって押しだされる。問題になるのは、もっとも

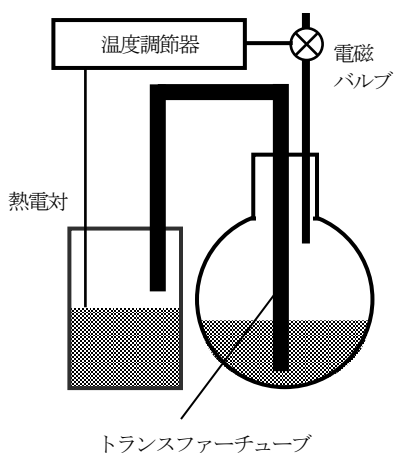


図 2-6 液体窒素自動供給装置の例

¹⁹ と教わった。体験したことはない。むかし、空き地に捨ててあったテレビのブラウン管 (CRT) に石をぶつけてわると、やはり一瞬吸い込まれるのを見たおぼえがある。

だいたいな役割をはたしているトランスファーチューブで、大気中の水分が氷結するのをふせぐために、デュワー瓶とおなじように外側に真空ジャケットがついたものをバイコールなどのガラスで作製（発注）する必要がある。しかし、現在ではこのようなガラス細工ができる場所はすくない。

- (7) マニフォールド： 圧力計とバルブ A, B, および C で囲まれた部分。バルブのついた容器を用意し、これに水を入れるなどしてバルブ部分をふくめた容積 (V) を量っておく。これを試料セルのかわりにマニフォールドにとりつけ、全体を排気する。容器のバルブを閉じ、バルブ A および B を閉じて、マニフォールド内に適当な圧力 (P_0) の気体²⁰を導入し、容器のバルブを開けて圧力 (P) を記録する。マニフォールドとバルブ C から容器までの容積の合計 V' は、

$$V' P_0 = (V + V') P \quad (2.10)$$

からもとめられる。つぎに全体を排気し、すべてのバルブを閉じた状態で気体を導入 (P_0) し、バルブ C と容器のバルブの間に膨張させる (圧力 P)。マニフォールドの容積 V_m は、

$$V_m P_0 = V' P \quad (2.11)$$

をもちいて決定できる。

なお、くふうすれば、このマニフォールドに 1 本だけでなく、2 本あるいは 3 本のセル (デュワー瓶は 1 つ) をつけることも可能である。計算と記録をしっかりとやれば、ほぼ同時に 3 種類の試料について吸着量測定をおこなうことができる²¹。

定容法の吸着測定操作

試料のセット、前処理、および吸着測定の各段階からなる。ガラス製の真空

²⁰ 室温での測定では、窒素でもヘリウムでも器壁への吸着は起こらないと考えてよい。

²¹ 心身ともにかなり疲れるが……

ラインでも、市販の吸着測定装置でも、操作を人がやるか、機械がやるかというちがいがあただけで、原理と注意点はほとんどかわらない。ここでは、真空ラインをつかう場合を想定して解説する。

- (1) 試料のセット： 試料量はすくないほどつごうはいいが、すくなすぎると測定誤差が大きい。とくに定容法で多点法を採用するときは、途中で排気せず²²、圧力をすこしずつ上げて測定するので、途中での誤差が後の測定に大きな影響をあたえる。表面積の絶対値として、最低数平方メートルは必要である。通常ガラス真空ライン（外径 8 mm、内径 6 mm のガラス管を使用）なら、数百ミリグラム程度に相当する。試料が十分にあるならもっと多くてもかまわない。比表面積がまったく見当がつかない場合は、適当な量でやってみるしかない。なお、試料を入れる前に、空のセルの重量をもとめておけば、この時点で試料を精秤²³する必要はない。また、凝集した粉末でも、乳鉢などで粉砕する必要はとくにない²⁴。セルに出し入れできる程度に小さければよい。

セルの内壁で、液体窒素に浸らない部分についての粉末は測定誤差をあたえるので、小ブラシ（あるいは「モール」とよばれる細いブラシ状のもの）でかきとっておく。試料の飛散が気になる場合には、石英ウールなどをつめてもよいが、後でとりだせなくなる可能性もあるので注意。

- (2) 前処理： 基本的には加熱真空排気をおこなう。真空ラインに、前処理専用の部分をつくってもよい。市販の吸着測定装置でも、測定をおこないながら、同時に数本の前処理ができるものがある。加熱温度と排気時間ともに標準条件はない。加熱温度が高いほど、水などの吸着物質の除去効率が高いが、熱処理により、試料そのものの構造が変化する可能性も考えな

²² 排気するには試料セルの温度を室温にもどす必要がある。

²³ 正確に重さをもとめること。

²⁴ もともとが粉体の場合には、粉砕しても、えられる表面積にほとんど影響をあたえない。逆に言えば、通常の乳鉢での粉砕処理は1次粒子をほとんど破壊していないということである。

ればならない。たとえば、アモルファス酸化チタンなどのように、粒径がナノメートル (nm) レベルの超微粒子では、200℃程度の加熱でも比表面積は激減する。したがって、加熱温度を抑えて排気時間を延長するなどの工夫が必要である。加熱には電気炉あるいはマントルヒータ²⁵をもちいる。300℃程度までの加熱なら後者のほうがつかいやすい。

粉末が入った試料セルを大気圧からいきなり減圧すると、一種の突沸のような現象が起こって粉末が飛散することが多い。これをふせぐためには、大気圧下でまず加熱し、その後で排気装置に接続して排気する。また、排気のとときには、試料セルを直接真空排気系に接続せず、膨張-排気をくりかえしてすこしずつ排気する。たとえば、**図 2-4** の装置で加熱真空排気する場合には、(バルブ B を閉じたまま) マニフォルドを排気してから、バルブ A を閉じ、バルブ C を開いてセル内の空気をマニフォルドに膨張させる。バルブ C を閉じてからバルブ A を開き、マニフォルド内を排気する。この操作をくりかえして、圧力が 10 mmHg 程度以下になってから、バルブ A と C を両方開くようにすれば、試料の飛散はふせぐことができる。市販の装置では、急激に圧力変化が起こらないように、自動的にバルブ調整することが多い。それでも試料の飛散が起こる場合には、設定温度をすこしずつ上げるといったやり方もある。

熱処理後は、排気をしたままでヒータをはずして放冷する。排気と測定がべつの場所という場合には、いったんはずしてつけかえる。このとき、大気圧にもどす操作も排気と同様に慎重におこなう。また、大気にさらすと、ふたたび吸湿するので、つけかえをすばやくおこなう。それだけでは吸湿が大きく、測定値に影響をあたえるような試料では、セルにバルブをつける必要がある。

- (3) セル容積測定：セルを装着して、真空排気する。液体窒素のデュワー瓶に浸して、液面を所定のレベルにあわせる。マニフォルドに適量 (圧力) のヘリウムを導入し、これを試料セルに膨張させる。ヘリウムの液体

²⁵ 電熱線を内蔵したガラス繊維製の袋状ヒータ。

窒素温度における吸着は無視できるので、セル容積を V_c とすると、膨張前後の圧力 P_0 と P から V_c をもとめることができる。

$$(V_c + V_m)P = V_m P_0 \quad \text{より} \quad V_c = \frac{(P_0 - P)V_m}{P} \quad (2.12/2.13)$$

同一のセルをもちい、液体窒素液面をおなじにすれば、試料の体積だけのちがいだけであるが、毎回セル容積をもとめたほうがよい。ヘリウムを使用しない自動吸着測定装置では、窒素をつかい、試料を入れない状態でセル容積をもとめているようである。液体窒素の液面位置が測定ごとに変化しないのであれば、この方法でも大きくはちがわない（試料の体積の問題はこのころ）。

- (4) 吸着量測定： 測定にさきだって大気圧を測っておく。マニフォルドと測定セル内は大気とは遮断されているので、これらが大気圧の影響を受けるわけではないが、液体窒素の温度が大気圧により変動し、その結果としてセル内の窒素の飽和蒸気圧 P_0 が大気圧にひとしくなるからである。測定前後で大気圧が変動する場合には平均値をとるか、測定ごとに、ことなる P_0 をもちいて計算する。

セル容積測定につかったヘリウムをすべて排気し、マニフォルドに窒素を導入する。最初の圧力は、セル部分に膨張させた後、吸着したのこりの窒素の圧力（平衡圧）が、大気圧に対して約 0.05 程度になるように調節する。膨張後、圧力が一定になるまでまつ。1分ごとに値をとり、変化がなくなればよい。通常5分以内である。膨張前後の圧力をそれぞれ $P'(1)$ 、 $P(1)$ とすると、この膨張操作で吸着した窒素の物質質量 (mol) $n(1)$ は、マニフォルドとセル上部の温度を T とすると、

$$n(1) = \frac{P'(1)V_m}{RT} - \frac{P(1)(V_m + V_c)}{RT} \quad (2.14)$$

試料セルの一部は液体窒素温度なので、マニフォルドの温度だけではもとめられないようにも思えるが、ヘリウムでセル容積測定をおこなうときに

測定時とおなじように液体窒素に浸してあれば、もとめられるセル容積はセル全体について室温に換算した値となっているので、計算にもちいるのは T だけでよい。

バルブ C を閉じ、マニフォルド内に窒素をくわえる。同様に膨張操作をすると、試料に吸着された窒素の総量は、

$$n(2) = n(1) + \frac{P'(2)V_m}{RT} + \frac{P(1)V_c}{RT} - \frac{P(2)(V_m + V_c)}{RT} \quad (2.15)$$

であらわされる。これをくりかえして、平衡時の相対圧力 $P(i)/P_0$ と吸着量 $n(i)$ を相対圧が 0.35 以内の範囲でもとめる。

- (5) 試料重量の測定：セルの風袋²⁶をあらかじめ量っておく。測定後に試料セル内を大気圧にもどして秤量し、試料重量をもとめる。前処理後に量ってもよい。セルが減圧をたもったままで装置からはずせるタイプのものであれば、大気圧にもどさないで秤量することも可能。吸湿をふせぐことができるが、空気の状態を補正する必要がある²⁷。

吸着量データから比表面積の算出

もとめられた吸着量から、上記の BET プロットをおこなって、1 層の吸着量 v_m を算出する。比表面積 S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) は、吸着質の吸着断面積 a と、測定にもちいた試料（前処理操作後）の質量 w をつかって、次式によってもとめられる。

$$S = \frac{v_m a}{w} \quad (2.16)$$

通常は窒素の吸着断面積として 0.162 nm^2 がつかわれている。この値は、吸着温度における窒素（分子量 $m = 28.01$ ）の液体（密度 $\rho = 0.808 \text{ g cm}^3$ ）内で、

²⁶ ふうたい=tare. 空の容器の重量。

²⁷ セルの風袋は、空気がみたまされた状態で測定しているため、減圧したままでセル重量を測定すると、空気の重さの補正、べつの見方をすれば、浮力の補正が必要となる [小沢泉太郎「触媒構造解析—表面構造を中心に」2004年北の国触媒塾, 札幌 (2004)].

分子が六方最密充填しているとして，1個の占有容積を

$$1.091 \left(\frac{28.01}{0.808 \times 6.022 \times 10^{23}} \right)^{\frac{2}{3}} = 1.627 \times 10^{-15} \text{cm}^2 = 0.1627 \text{nm}^2 \quad (2.17)$$

をつかって計算²⁸⁾したものである．ただ，「吸着の科学 第2版」²⁹⁾にある液体窒素の密度をつかうと上記のように，0.163 nm² という値になる．上の式のオリジナルは，アボガドロ数を N_A として，

$$a = 2\sqrt{3} \left(\frac{m}{4\sqrt{2} N_A \rho} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.18)$$

である．分子が3次元で最密充填（六方あるいは立方）している場合には，粒子の半径を r とすると，一辺の長さが $2\sqrt{2}r$ の立方体（体積 $16\sqrt{2}r^3$ ）のなかに4個分の粒子が入る（六方最密充填よりも，おなじ充填密度である立方最密充填構造＝面心立方格子で考えるとわかりやすい）．したがって， r^3 の値が式のかっこ内の値となり，その $2/3$ 乗が r^2 である．平面上に六方最密充填する場合を考えると，図 2-7 のように粒子6個のなかの三角形（面積 $4\sqrt{3}r^2$ ）の部分には， $1/6$ が3個と $1/2$ が3個の合計2個の分子があり，その面積が $4\sqrt{3}r^2$ であるから，1個分の面積は $2\sqrt{3}r^2$ となって上式が導かれる．こうして考えてみると計算はかなり厳密ではあるが，根本的に窒素分子を球とみなせるのかということはかなり微妙な

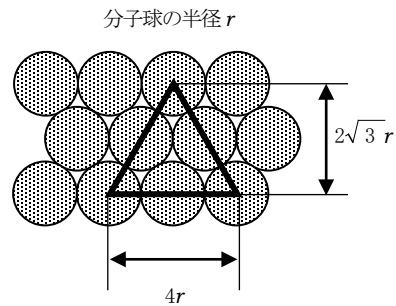


図 2-7 表面における球状粒子の最密充填構造

²⁸⁾ $2/3$ 乗を電卓で計算するには，値の \log （常用対数・または自然対数 \ln ）をとり，これを $2/3$ 倍してから， 10^x （または e^x ）をとればよい．

²⁹⁾ 近藤精一，石川達雄，安部郁夫「吸着の科学 第2版」丸善（2001）p. 40.

問題としてのこっている。

どれだけ正確に吸着量や試料重量を測定しても、この a の値が正しくなければ、正確な比表面積はえられない³⁰。さいきんは、この吸着断面積を見なおすべきであるという提案もあるが、報告値のほぼ全部がこの値をつかっているかぎり、相対的な比較には困らない。むしろ、前述のように、比表面積測定をおこなう前の排気処理が結果におよぼす影響のほうがはるかに大きく、比表面積の値を相互に比較する場合には、前処理条件の詳細な記述がだいじである。

いっぽう、BET 式をもちいる解析により、 v_m と同時に定数 c が算出されるが、おなじ組成の試料をつかってもばらついた値が出てくるので、この意味を問題にすることはほとんどないが、比表面積のデータの意味について考えれば、値そのものは重要である。さきにのべたように、測定に最適な相対圧 x の範囲は、経験的によく観測される c の値にもとづいている。したがって、測定の結果もとめられた c の値が極端に大きい（たとえば 500 以上）、あるいは小さい（たとえば 20 以下）場合には、それぞれより低い、あるいは高い相対圧の範囲で測定をやりなおす必要がある。したがって、比表面積のデータがえられたときにはかならず c の値を確認するのがのぞましい。

流通法による比表面積測定

ある平衡圧における吸着量を測定して、BET 一点法³¹で比表面積をもとめるやり方の 1 つが流通法（流動法）である。一定組成のヘリウム-窒素混合ガスを試料セル中に流通させながら、試料セルを液体窒素温度に冷却すると窒素だけが吸着され、逆にこの状態から室温にもどすと吸着した窒素が放出される。この窒素量を定量すれば、流通ガス中の窒素圧下での吸着量をもとめられる。定容法の自動吸着量測定装置もすこしずつ安価になりつつあるが、流通法の装置の

³⁰ 比表面積という用語の「比」が、この吸着質と試料の面積を比べるという意味であると説明する解説書（前述の「吸着の化学 第2版」）もあるが、上述のように「単位量」あたり、と考えるべきであろう。

³¹ 流通法が原理的に BET 一点法である、ということではなく、キャリアガスの組成が吸着平衡の窒素分圧となるので、 P/P_0 をかえようと思えば、キャリアガス組成をかえる必要があり、実質的に一点法でおこなうことになる、という意味である。

ほうがまだ安価である。ガラスの真空ラインがない場合、あるいはあっても測定時間の短縮が必要な場合には、採用してもいい方法である。装置の基本的な構成は熱伝導度検出器（TCD）付きのガスクロマトグラフとおなじであるので、専用の装置を購入できない場合には、ガスクロマトグラフのなかでもっとも安価なこのタイプのをすこし改造すれば使用でき、2流路のものであれば、キャリアガスを交換すればそのままガスクロマトグラフとしても利用可能である。

ガスクロマトグラフの改造による流通法吸着量測定装置の製作³²

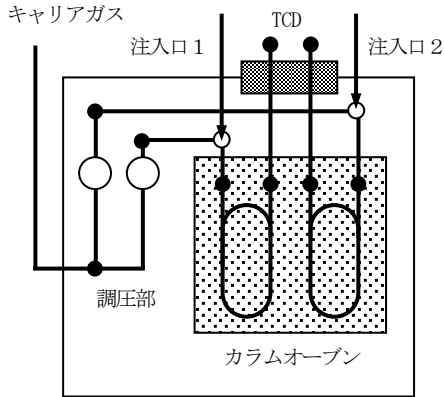
通常の熱伝導度検出器をそなえたガスクロマトグラフは独立した2流路をもっており、これを改造して表面積測定装置とすることができる。流通させるガスとして、30%程度の窒素をふくむヘリウムのボンベを購入して使用する場合がもっとも簡単である³³。この場合、キャリアガスを交換すれば、1本の通常カラムでガスクロマトグラフィー分析をおこなうこともできる³⁴が、空のカラム（セルの前後に1つずつ、合計2個必要）のうちの1つをべつにつけるくふうが必要となる（配管のジョイントとカラム接続のジョイントはことなることが多い）。あまり欲ばらないほうがよい。

セルをくふうすれば、温度調節が可能なカラムオープン中でガスを流しながら前処理（脱水）することも考えられるが、カラムオープン内に液体窒素のデュワー瓶を入れるのはむずかしいので、結局、測定時にセルをつけかえる操作はさけられない。また、この場合には前処理時と測定時に配管の変更をするか、べつに6方バルブをつけるなどのくふうが必要となる。したがって、ガスクロマトグラフのオープンと温度調節機構を利用するのはあきらめて、前処理

³² [服部忠「流通法によるアルミナ参照触媒の BET 表面積」触媒学会編『触媒講座 別巻 触媒実験ハンドブック』講談社サイエンティフィック（1986）p.167] および、近畿大学理工学部助教授古南博氏のアドバイスを受けて製作した（定容法自動測定装置を購入したため、現在は使用していない）。

³³ 通常、簡単さと価格は反比例し、便利なものは高いことが多い。

³⁴ 吸着量測定時に通常カラムに窒素-ヘリウムの混合ガスを流すのがもったいない、という場合には、ボンベ交換にくわえて配管変更が必要。



●はジョイントをあらわす。それぞれ形式がことなる場合があるので、場合によっては自作する必要もあるが、補修部品をさがせば適当なものが多い。島津製作所では、配管製作用のキットを販売している。

6方バルブはガスサンプラ用にジョイントがついたものが市販されている。

標準窒素パルス打ち込みのために、下図のようにガスサンプラを入れてもよいが、注入口2から打ち込む方式でも問題ない。

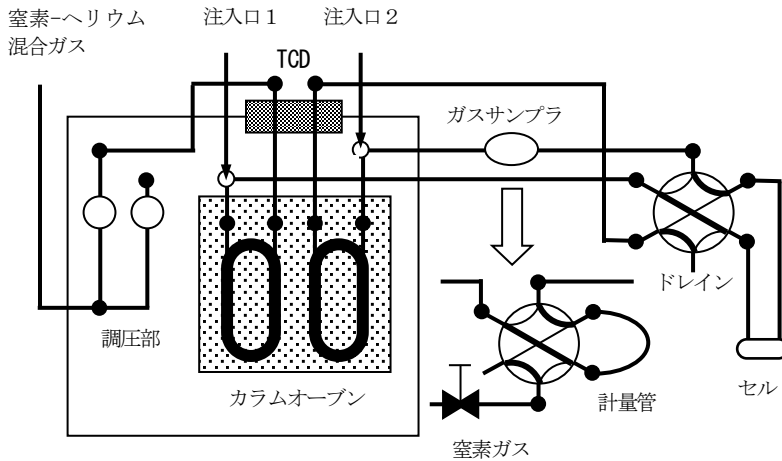


図2-8 熱伝導度検出器つきガスクロマトグラフを改造して流通法吸着測定装置をつくる
上：改造前 下：改造後

と測定をガスクロマトグラフの外に設置したセルホルダにセルをつけておこなうのがもっとも簡便である。前処理時の加熱は、袋状のヒータ（マントルヒー

タ) をもちいる。図 2-8 のように 6 方バルブ³⁵をつけておくと、サンプルセルのつけかえの際に検出器 (TCD) のフィラメント電流を切る必要がなくなる (TCD の安定性は、検出器自体の温度によってほとんどきまるので、フィラメント電流をいったん切っても、10 min 程度までばースラインは水平になるが、切りわすれてセルをはずすとフィラメントを焼き切ることになる)。また、このバルブ操作により、前処理時にはセルからの排気が TCD に入らないようになっている。通常のカラムのかわりに、空の太いステンレスカラム (内径 6 mm×長さ 2 m: 内容積約 56 cm³) を接続する。調圧器 (流量調節) の一方は使用しないので閉じておく (バルブ操作だけでよい)。TCD からのベント (bent) を配管で引き回しているのは、流路の抵抗をつけるためである。抵抗が小さすぎると、調圧器部のマスフローコントローラがはたらかないことがある。

図 2-8 のようにガスサンプラをつけ、一定体積の計量管³⁶をつかって一定量の窒素を打ち込めるようにしておくと、TCD の感度補正につかえるが、実際には、注入口 2 からガスタイトシリンジで打ち込む場合と精度はほとんどかわらない。

■実例：流通法吸着測定

30%³⁷窒素-ヘリウム混合ガスを接続し、6 方バルブのドレイン部に石けん膜流量計、およびセルを接続し、図 2-8 の細線のバルブ位置にあわせて、40～60 cm³ 程度の流量になるように調節する。カラムオープン切ったまま、検出器部温度を 50℃程度に設定する。TCD のフィラメント電流は、窒素にあわせてきめる。いったんセルをはずし、空のセル重量を秤量 (グリースをつかう接続の場合にはグリースがついていない状態) してから、試料を入れ、ふたたび接続する。ヒータをとりつけて、所定温度・時間で加熱処理をする。室温まで下げてから、6 方バルブを図 2-8 の太線の位置に操作する。レコーダ (データ処

³⁵ 6 方バルブには図のタイプのもので、となりどうしが接続されるタイプの 2 種類があるので、どちらであるかを確認する。

³⁶ ささまざまな容量のものが市販されている。

³⁷ 30% のものをつかえば、相対圧 P/P_0 が 0.30 となる。 P_0 をべつにもとめて、 x をえる。

理装置)の記録をスタート(信号の極性は、あらかじめ注入口2から窒素を打ち込んで正のピークが出るのと逆にしておく)する。ベースラインが安定していることを確認してから、セルの試料が入っている部分を液体窒素につける。窒素が吸着することによってピークが現れ、ベースラインまで復帰したら、信号極性を逆にする。液体窒素のデューワー瓶をはずし、アセトンを入れたビーカーにつける。脱離した窒素のピークが現れ、ベースラインまで復帰したら、記録をやめる。必要に応じてこの操作をくりかえして、吸着と脱離の各ピーク面積の平均値をもとめる。ピーク面積が試料のそれと同程度になるような適量の窒素を、図 2-8 にしめすようなガスサンプル、あるいは注入口2からシリンジによって打ち込み、えられた標準ピークの面積と比較することによって、吸着と脱離量をもとめる。両者はひとしいのが理想であるが、ふつうは吸着ピークのほうがテーリングがすくない場合が多く、面積計算における誤差がすくないため、これを採用することが多い。

大気圧 (P_0) を気圧計などをもちいてべつに測定して x を計算し、式 2.8 に吸着量 v とともに代入して v_u を、さらに式 2.16 をつかって比表面積がもとめられる。

2-2 X線回折による構造解析

X線回折測定による結晶構造の解析³⁸

回折現象は、電磁波(波の性質ももつ電子線をふくむ)が周期的層状構造のある固体である結晶に侵入するとき、ある特定の侵入角度のときに散乱(反射)³⁹強度が強くなる現象である。ここで言う層状構造とは、結晶中の原子の配

³⁸ 「折(せつ)」と「析(せき)」はよくとりちがえていて、学会の予稿や修士論文をチェックするときに修正した記憶があるが、さいきんはワードプロセッサなので、まちがっていることはすくない(手で書けばまちがうかもしれないが……)。

³⁹ 「反射」は界面(表面)で粒子や進行波がはねかえされる現象[日本化学会編「標準化学用

列であり，2次元的に整列した結晶面が電磁波の反射面となる．平行な各結晶面からの散乱X線の位相がそろって強度が大きくなるのは，以下のブラッグ(Bragg)条件が成立する場合である．

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.19)$$

ここで d は結晶面の間隔(「面間隔」)， θ は入射角， n は整数，および λ は電磁波の波長である．ブラッグ式の左辺は各面での散乱による光路差(光(ここではX線=X線は光の一種)の通過する距離のちがいであり，図 2-9 の左側から入射するX線の先頭(左側の点線)から，散乱するX線の先頭(右側の点線)の距離をあらわしている．

このような回折は，ブラッグ反射(あるいは単に「反射」とよばれる．無機

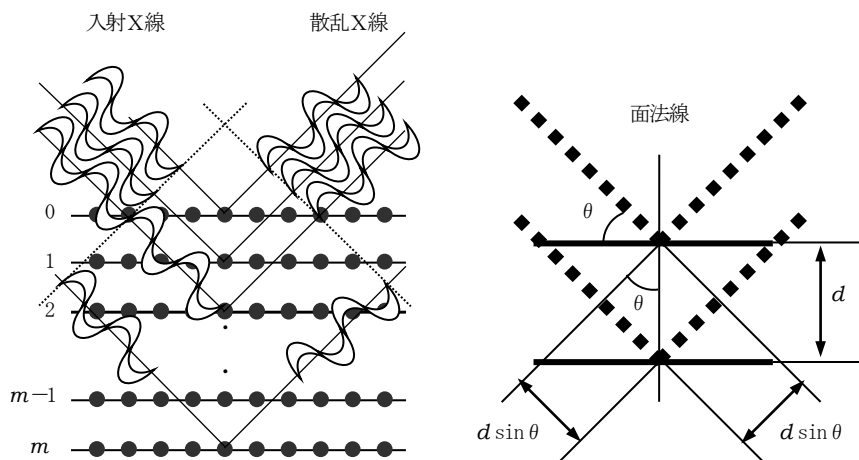


図 2-9

(左) 各結晶面(ここでは水平の線)におけるX線の散乱の位相がそろった状態:ブラッグ反射
(右) 拡大したもの:光路長が $2d \sin \theta$ になる

語辞典」丸善(1993)]であり，回折は，散乱(粒子に当たった波が粒子を中心とする球面波を生じる現象[同上])の一種なので，反射ではないが，多くの人が，回折現象を反射とよぶ。

化合物の結晶では、結晶面の間隔は 0.5 nm 程度以下であり、 n が 1 であるとする
と、 λ の値は 0.1 nm 程度のもをつかえばいいことになる。結晶の回折に X
線⁴⁰がつかわれるのは、その波長が適していること、および、発生させるのが
比較的容易であるためと思われる。

ブラッグ条件について、 n が 1 の場合には、各結晶面での散乱 X 線の位相
は、それぞれ 1 波長ずつずれて、結果として位相がそろっていることになる。
波長 λ と面間隔 d がそれぞれ 0.15 nm (よくつかわれる Cu K α 線がこの程度の
波長である)、0.30 nm であるとする、 n が 4 のときに $\sin \theta = 1$ となってしまう
ので、このケースでは n の最大値は 3 となる。さらに面間隔が小さくなれば、
とりうる n の値は小さくなり、逆に面間隔が大きくなると、高次の回折が
いくつも現れることになる。このとき、 θ が小さい領域では、 $\sin \theta$ の値は θ に
ほぼ比例するので、ブラッグ条件を満足する角度はおおよそ倍数関係となる。

結晶構造

結晶とは空間的に周期的な原子の配列構造をもつもので、周期性の最小単位
を単位格子とよぶ。単位格子はかならず平行六面体である(そうでないと単位
格子をならべたときにすきまができてしまう)。単位格子の各頂点はかならず
原子の中心であるが、それ以外の原子が格子中にふくまれていてもかまわない。
図 2-10 のように 3 種類の辺の長さを、 a 、 b 、および c 、各辺のなす角を α 、
 β 、および γ とすることが多い。

酸化チタンの結晶型のうち、ルチル (rutile)
型のを図 2-11 にしめす。各頂点はチタン原子
が占めている。この格子はすべての角が直角であ
り、正方形の面を上下に 2 つと、長方形の面を 4
つもっている。このような場合、単位格子を空間

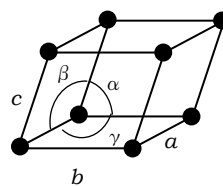


図 2-10 結晶の単位格子

⁴⁰ エックス線。波長範囲が 0.01~数十ナノメートルの電磁波。本来の X 線の定義は波長範囲
ではなく発生源にもとづくもので、電子のかかわる反応により生じるものである。原子核
の変化により生じるガンマ線 (γ 線) と区別される。

座標⁴¹⁾に置く場合には、1つの頂点を原点とし、正方形を xy 平面上になるように置く。すなわち、 x 軸と y 軸方向の単位格子の長さ a と b はひとしく、 c とはことなる ($a = b \neq c$)。チタン原子 (イオン) は各頂点のあるものが $1/8$ だけ格子にふくまれており、さらに中心に1個あるので、合計2個。酸素は A

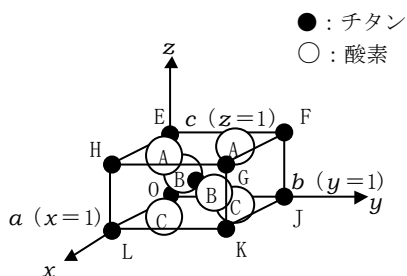


図 2-11 ルチル型酸化チタンの結晶構造の単位格子

と C が半分だけ単位格子内にあり、単位格子内の B が2個あるので合計4個である。当然ではあるが、単位格子内の組成比は全体の組成比とひとしく、 TiO_2 となっている。また、酸素原子は3つのチタン原子に囲まれ、逆にチタン原子は6個の酸素原子に囲まれていることから、チタンと酸素の組成比が $1:2$ であることがわかる。中心にあるチタン原子は A, B, および C 各2個の酸素がつくる八面体の中心にある。酸化チタンには数種の結晶構造 (天然のものは、アナターズ, ルチル, およびブルカイトが知られているが、人工のものも存在する) があるが、いずれもこの八面体が規則的に連なったものである。ルチルでは、 c 軸 (z 軸) 方向に2稜共有 (のこりは頂点が共有) で連なっていることが理解できる。結晶格子内の原子配列を考えると、平面内の原子密度が高い面ほど強い回折をしめすことになる。

結晶面

結晶面はそれを区別するために指数 (index) づけがされており、六方晶系と三方晶系以外の晶系では、 (hkl) の形で表示される⁴²⁾。これをミラー指数とよ

⁴¹⁾ xyz の3軸は図 2-11 のように配置することになっているようである (著者は根拠を知らない)。この配置は、 x , y , z をそれぞれ親指, 人差し指, 中指としたときに右手の関係である。 x と y が入れかわった配置, すなわち左手の関係のものも可能だが、通常はつかわれない。

⁴²⁾ 結晶学において、 (hkl) は面をあらわす指数である。これに対して、 $[hkl]$ は方位をあらわす指数で、 (hkl) 面に垂直な方向をしめす。また、XRD で面をあらわすときは、 hkl (か

ぶ。結晶面の各座標軸の切片の値を単位長さであらわしたとき、その逆数に一定の数をかけて、互いに素な整数を h , k , および l とするものである。たとえば、FGKJ をふくむ結晶面は x 軸および z 軸とは交わらず、 y 軸と $y=1$ で交わる。軸と交わらないということは切片は無限大という意味になるのでその逆数は 0 である。1 の逆数は 1 なので、この面は (010) 面である。またおなじように考えると、HLJF と 2 個の A、および 2 個の C をふくむ面は (110) 面となる。

これに対して GKOE をふくむ結晶面は、 z 軸とは交わらないが、 x 軸と y 軸とは 0 で交わっている。これでは逆数をもとめられないので、とりにもう 1 つ単位格子を置いてそのなかで考える。左側の xy 平面上に単位格子を置くと、GKOE をふくむ結晶面は、 x 軸とは 1 で、 y 軸とは -1 で交わる。この面のミラー指数は $(1\bar{1}0)$ である。上線はマイナスをあらわす⁴³。右奥に単位格子を置いた場合もおなじであり、 $(\bar{1}10)$ となる。これはまったくおなじ面であるので、まとめて $\{1\bar{1}0\}$ とする。単位格子のなかで、さきののべた (110) 面 (HFJL) と $(1\bar{1}0)$ 面 (EGKO) はべつの面のように思えるが、じつはおなじである。図 2-12 のように EGKO 面をならべてみると、K のチタンを中心にとれば、(110) 面とおなじであることがわかる。したがって、(110), $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$ などはずべて等価であり、 $\{110\}$ 面と総称できる。図 2-11 の単位

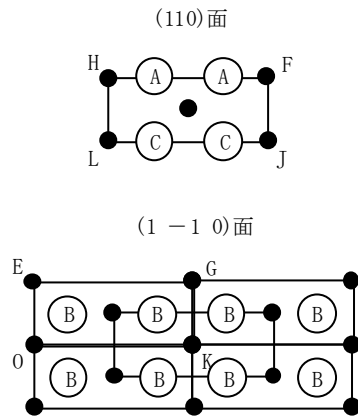


図 2-12 ルチル型酸化チタンの(110)と $(1\bar{1}0)$ 面は等価

つこなし。消滅則や高次の回折があるため、バーチャルな指数が出るからと思われる) とすることが多いが、 (hkl) で表示されていることもある。

⁴³ $(1\bar{1}0)$ を表示するとき、上線 (ワードプロセッサでは処理がめんどう。この原稿では Word の「数式」を使用。あるいは、 1^- と入力しておいて字間を 1 字分につめる) がつかえないときは、 $(1\bar{1}0)$ と書いてもよいようである。この場合、数値と数値の間にはスペースを置く。

格子だけを見ると， xy 平面上にこのように配置するのと，平面上で 90° 回転させてから配置するのでは，意味がことなるように思えるが，じつはどちらでもかまわないことが理解できる．

消滅則

結晶面が存在すれば，それに対応する回折が起こるが，すべての結晶面に対応する回折が観測される可能性があるのは，格子の頂点位置だけに原子が存在する単純格子だけで，それ以外の空間格子では観測されない結晶面の回折がある．例をしめすと，白金は図 2-13 のような面心立方格子⁴⁴の結晶構造である．色をつけた面は (100) 面⁴⁵で，面間隔が d ($=a=0.39232$ nm) である．この (100) 面での回折 (散乱) は起こるが，2つの (100) 面のちょうど中央にもこれらと平行な結晶面 (200) ($d=0.19616$ nm) があって，この面でも回折 (散乱) が起こる．この結晶面は縦の格子面の中央にある原子をふくむもので，面内の原子の配列は (100) とまったくおなじである．(200) 面で回折した X 線は (100) 面とちょうど半波長だけ位相がずれているので互いに打ち消しあう結果，面間隔 d に相当する回折は観測されなくなる．かわりに面間隔 $d/2$ ($=0.196$ nm) に相当する (200) 面の回折が強く現れることになる．これが消滅則である．(110) 面も同様で，面の中心に位置する原子だけをふくむ (220) 面が存在するので，(110) 面の回折ピークは観測されない．これに対し，(111) 面 ($d=0.22650$ nm) の回折ピークは観測される．(222) 面 ($d=0.11325$ nm) は (111) 面にふくまれるからである．fcc で

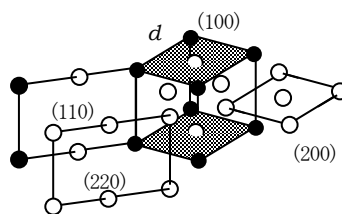


図 2-13 白金の面心立方格子と消滅則

- : 格子の頂点
- : 格子面の中央の原子

⁴⁴ fcc : face-centered cubic. 立方体の各頂点および各面の中心に原子がある．立方最密充填構造 (ccp : cubic closest packing) ともよぶ．

⁴⁵ 図で上下方向が z 軸であるとする (001) 面だが，(100) 面と等価であるので，通常は 0 以外の数字が左になるように指数を書くようである．

は、 (hkl) の指数すべてが奇数あるいは偶数の面の回折は消滅しない。ただし、これまでの議論は、各面にふくまれる原子の構成がひとしい場合で、平行な高指数面があっても、ことなる原子がふくまれていたり、数がことなる場合には、完全には消滅しない。

高次の回折

消滅則の場合のように、 (110) 面のピークは現れず、 (220) 面のピークが出現するケースとはべつに、低指数面と高指数面⁴⁶の両方が観測される場合がある。これは、ブラッグの式において、 n の値が1の場合の回折にくわえて、2の場合の回折が観測されるときである。たとえば、単純立方格子（立方体の頂点位置のみに原子が存在）において (100) 面の回折ピークが観測されるのと同時に、 (200) 面の面間隔に相当するピークが存在する場合である。もし実際にこのような結晶面があれば、消滅則によって (100) 面の回折ピークは現れないはずである。実際に存在することのない面に対応する回折ピークが現れるのは、 n の値が1と2の両方（あるいは3以上でも）でブラッグの条件が成立するからで、本当は (200) 面ではなく (100) 面からの回折であるが、指数づけをする場合には、仮想的に (200) 面があるものとして考えるのがふつうである。したがって、指数づけをしたX線回折パターンを見たときに、たとえば、 (110) と (220) があれば、通常は (330) や (440) も現れるが、これらの高指数面は仮想的なものであることが多い。いっぽう、 (200) ピークが観測されるが、 (100) ピークはない、という場合には、消滅則によるものと推定できる。

X線回折パターンからえられる結晶構造以外の情報

回折現象は一定の厚さの層状構造をもつ物質であれば起こりうる。したがって、結晶面という周期構造以外でも、板状の結晶が積層している場合や、結晶にインターカレーション（挿入反応）が起こるとき、あるいは規則的な細孔構造をもつ多孔体材料などでも、結晶面にもとづくもの以外の回折ピークが現れ

⁴⁶ 数字が大きいのが高指数面で面間隔は狭い。

る場合がある。さらに、一定サイズの単分散粒子を累積させて層状にした場合でも、粒子の直径に相当する周期構造も対象となる。

X線源

基本的には、波長が適当な範囲内であればどんなX線でもつかえるが、銅をターゲットとして電子線を照射したときに発生するX線のうち、広い波長範囲をもつために測定には適さない連続X線（制動X線）と K_{β} （波長：0.1392218 nm）部分をニッケルをフィルターとしてもちいて除去し、特性X線（ CuK_{α} 、波長（重みつき平均値）：0.1541838 nm）をとりだしたものをつかう装置がほとんどである。

ごくたまに、モリブデンなどを陰極（ターゲット）とする装置の結果を見ることがあるが、生データだとおなじ結晶でも回折角がことなるので、見慣れていると、銅陰極の装置の結果と混乱することがある。

X線発生管の制御特性として管電圧と管電流があり、測定条件として記録される。X線に被爆すると人体に障害が現れることがあるため、装置はX線が漏れないようにシールドケースに納められている。現在市販されている装置では、ドアを開けるとX線の電源が切れる（インターロック）ようになっている。

なお、X線回折（X-Ray Diffraction）は「XRD」と略される。NMR（Nuclear Magnetic Resonance）とおなじように、学術論文では説明なしにこの略語をつかって「XRD 測定により結晶系を同定した」というふうにもちいられる。結晶

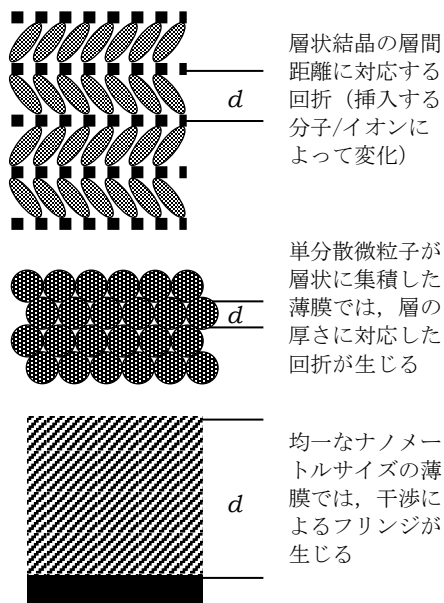


図 2-14 結晶面以外でX線回折が起こる可能性

やそのX線回折をとりあつかう場合には、長さの単位としてオングストローム ($\text{\AA}=0.1 \text{ nm}=10^{-10} \text{ m}$)⁴⁷がつかわれてきたが、現在は SI 単位系 (暫定併用単位) ではないため、nm (ナノメートル) が使用される。

X線回折パターンが 2θ である理由： ゴニオメータ

X線管から試料に照射し、回折X線の強度を測定する装置がX線回折測定装置である。X線管と試料表面のなす角 θ を変化させながら、同時に、X線検出器と試料表面のなす角がおなじ θ になるように移動させる装置がゴニオメータ⁴⁸である。したがって、X線管からのビーム方向と検出器の向きはなす角度が 2θ となる。X線回折パターンの横軸が「 2θ 」と表示されるのはこのためである。X線管を固定し、試料台と検出器を水平面上で回転させるのがもっとも簡単であるので、かつてはこの「横型 (水平) ゴニオメータ」が多かったが、試料を立てる必要があった。粉末X線回折測定では、ガラスあるいはアルミニウム板などの1 mm程度の凹みに試料をつめ、表面を平坦にしておく。横型ゴニオメータでは、試料が「落ちて」しまうので、回折に影響をあたえない (と考えられる) ワセリンなどをつかって固定する必要がある。X線回折測定は本来は非破壊測定であるが、ワセリンなどと混合すると、後で分離するのがむずかしい。このような問題点などを考慮して、垂直ゴニオメータを装着したものが採用されることも多い。この方式では、試料を水平に固定したままX線管と検出器を回転させるか、X線管は固定して検出器だけを回転させるため、試料ホルダを水平、あるいはほぼ水平にたもてるので、落ちる心配がない。なお、発散X線をつかう集中X線カメラ法でも同様に回折パターンを測定できる (著者は使用した経験がない) が、ほとんど使用されていない。実際の回折計では、集

⁴⁷ 無機物の結晶の単位格子の大きさは1 nm以下のものがほとんどなので、ナノメートルよりオングストロームをつかうほうが、数値が1桁になってわかりやすい。今でも結晶関連の本ではオングストロームをつかっている場合がある。また、ナノメートルでは、「0.33 nm」のように、小数点以下になるため、「330 pm」のように、ピコメートル (10^{-12} m) の単位にすることもある。

⁴⁸ 測角計=goniometer。X線管と検出器をすべてふくめてX線回折計 (ディフラクトメータ=diffractometer) とよばれる。日本語で「~計」とよばれる装置名は英語の「~meter」

中カメラの条件をみたとすような回転軸の設定がされているそうである。

横軸に 2θ 、縦軸に回折強度をプロットしたものが XRD パターンあるいは XRD チャートである⁴⁹。

粉末 X 線回折

試料として粉末をセルにつめると、粉末粒子はそれぞれバラバラの方向を向いているが、実際に回折を起こしうる粒子数は非常に多いので、確率的には、ある結晶面がセル表面と平行になっている粒子がかならず存在し、その結果として回折が観測される。ゴニオメータによって $\theta - 2\theta$ の角度を変化させると、試料にふくまれる結晶のすべての結晶面に対応する回折によって回折パターンが記録されることになる。これが粉末 X 線回折、あるいは X 線粉末法である。

X 線の侵入深さを、たとえば入射 X 線の 95% が吸収される深さと定義する⁵⁰と、これは数〜数十マイクロメートル程度である。したがって、表面からこの程度の厚みのなかにある結晶粒子はすべて回折に関与する。上記のように「ある結晶面がセル表面に平行になっている粒子が多数存在する」のはこのように厚みのなか存在するという意味である。逆に言うと、基板の表面に微粒子からなる数マイクロメートル程度の薄膜があるような試料とする場合には、X 線の一部は薄膜を通過して下地の基板にも到達し、そこで回折を起こす場合があり、XRD パターンは薄膜部分と基板の両者の足し算として観測される。また、薄膜部分の回折パターンについても薄膜の表面だけでなく、X 線が散乱して回折が起こる厚さの部分について内部の情報の平均値であることに注意する必要がある。

化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition=CVD) などの手法をつかって薄膜

の翻訳である。

⁴⁹ 横軸がエネルギー (あるいはエネルギーに関連する物理量。たとえば光の波長) であるグラフ (プロット) をスペクトルとよぶ。XRD でつかう 2θ はエネルギーを示すものではないので、「XRD スペクトル」ではない。「diffractogram」というよび方もある。「chromatogram」の「-gram」とおなじである。

⁵⁰ X 線にかぎらず電磁波の吸収は表面からの深さに対して指数関数的に減衰するため、侵入深さについてはこのような定義が必要である。

を堆積させる場合には、基板の表面に対して特定の結晶軸方向に結晶が成長する可能性がある。このような選択成長をさせた試料では、後述するピークのうち、表面に平行な結晶面に対応するものが高い強度で観測される。粉末試料のXRDパターンと比較することによって、どの結晶面が強く現れるのかを判別することが可能である。

■実例：酸化チタンの粉末X線回折パターンの測定

酸化チタンにかぎらず、粉末試料のX線回折パターンの測定のための一般的な手順をのべる。

- (1) 試料の装填： 粉末試料はメノウ乳鉢中で粉砕しておく。内部標準法で、標準試料を添加するときは、両者を精秤して混合、粉砕する。試料ホルダは、ガラス製で 0.5 mm 程度の深さのくぼみをつけたものがつかいやすい。すこしあふれる程度の量をくぼみに入れ、上からスライドガラスで水平に押しつけて均一につめる。スライドガラスの辺で、試料ホルダのガラス面上についた粉末と、くぼみから上にはみだした部分を削るようにしてとる。ガラス面上にわずかにのこった粉末は、キムワイプなどでふきとっておく。試料上面とガラス上面が「つらいち」⁵¹になっていることがだいじである。ゴニオメータが水平に動くタイプのもので、試料ホルダを立てて測定する場合には、白色ワセリンをくわえて試料を練り、粉末の場合と同様に試料ホ

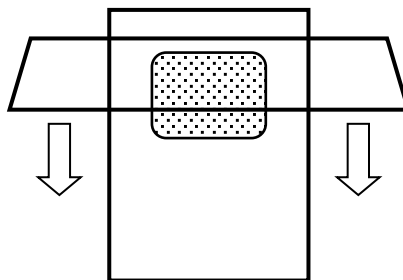


図 2-15 粉末の XRD サンプルホルダへの装填

ガラスのくぼみに少しはみだすくらいに入れた粉末をつめて、スライドガラスではみだしたものをかきとる。

⁵¹ 「面一」と書いて「つらいち」と読む。2つの面が同一平面であること。

ルダにつめる⁵²。

- (2) X線回折パターンの測定： 試料ホルダをセットする。このとき、試料ホルダが接する部分に粉末粒子などがはさみ込まれないように注意する⁵³こと。X線の入射位置が所定位置からずれるからである。

X線管などの標準的な条件は、それぞれの装置によってさまざまである。ゴニオメータの走査範囲は $10\sim 90^\circ$ 程度、走査速度は $1\sim 5^\circ \text{ min}^{-1}$ 程度がよい。層状結晶などで、大きな面間隔のピークの出現が予想される場合には、さらに低角度からの走査をおこなうが、最小角度は、装置によってことなる。ピークの半値幅を正確にもとめる場合などには、特定のピーク部分だけを低速（たとえば $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$ ）で走査する。回折パターンにノイズが多いときは、粉末を粉砕しなおすか、走査速度を下げしてみる。

- (3) データ処理と後始末： 今どきのコンピュータ制御のものは、ほとんどすることはない。データはプリントアウトし、コード番号をつけてファイルしておくのがよい。ワセリンなどをつかわないで測定した場合には、粉末試料は回収できる。

薄膜X線回折（小角入射）

粉末を試料とする場合には、原理的には、試料（試料ホルダ）の表面とX線管のなす角度を固定し、X線管-試料-検出器がなす角を 2θ として記録すれば、 $\theta - 2\theta$ の測定とおなじである。薄膜試料について通常の $\theta - 2\theta$ 測定をおこなうと、X線が薄膜を透過して基板に達して基板の回折が起こるため、薄膜と基板の両方の回折線が観測される。試料ホルダ面に対してすれすれの固定角度（ 1° 程度以下）でX線を入射し、検出器だけを回転させて 2θ 測定をおこなうと、回折強度は小さいが、薄膜部分だけのX線回折パターンをえることがで

⁵² 2液混合型のエポキシ樹脂接着剤についているプラスチックのへらがつかいやすい。もうすこし大きければさらにつかいやすいのだが…… 厚めのテフロン板で特注するという手もある。

⁵³ もともと、装置内で粉が落ちることが問題だが……

きる。X線の入射角度を変化させて測定すれば、表面からの厚みのことなるパターンをえることができ、深さ方向の構造分布を推定することが可能である。なお、原理から明らかなように、薄膜の配向性が強い場合、すなわち結晶の方位がそろっている場合には、この方法では回折ピークが現れない。薄膜がランダムな方向を向いた微結晶の集合体であることを前提としている。

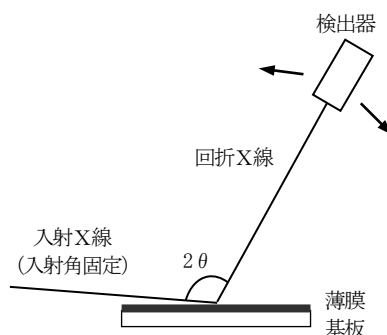


図 2-16 薄膜X線回折測定

結晶相の同定

試料中の元素組成がある程度わかっているならば、X線回折パターンから、その試料にふくまれる結晶が何であるかを知ることができる。これを「結晶相の同定」とよび、有機物の同定とおなじ意味の定性分析である。ただし、これは試料が「結晶である」ことが前提であり、アモルファス（無定形）試料には適用できない。結晶中の原子配列は、後述するリートベルト法によって、ある程度解析的にもとめることが可能であるが、金属錯体をふくむ有機物のようにこれまでにない新しい結晶を対象にすることはきわめてまれで、天然の鉱物、あるいは人工の結晶粉末試料のX線回折パターンのデータベースからちかいものを検索してえらぶのが通例である。現在つかわれているのは、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) から引き継いだ ICDD (International Center for Diffraction Data) の Powder Diffraction File (PDF) というデータベースである。さいしょは、American Society for Testing and Materials⁵⁴がこのデータベースをつくりはじめ、他の学協会が参加して、現在の形になった。実測の回折ピークからもとめた面間隔とその相対ピーク強度（もっとも強い回折線の強度を 100 とする）、および、指数づけがされているも

⁵⁴ ASTM：日本では「あすとむ」と読むことが多い。

のについてはその面指数をリストにしたものであり、検索しやすい強度の大きいものから3本をべつに抜きだしてある。元来はカードの形で提供していたので、今も ASTM カードとよぶ場合がある。その後、1ページに2枚ずつカードをならべた体裁の冊子⁵⁵⁾になった。現在ではデジタル化されており⁵⁶⁾、CD-ROMによって購入できるが、最近のX線回折測定装置ではデータ処理用コンピュータにこの内容がオプションとして搭載（購入）されていることが多い。このため、ICDDのデータベースであることを意識しないでも、このデータベースを検索して似たパターンをさがしてくれる。日本の主要な国立大学には、そのカードが入っているので、手検索も可能である。また、8番目までの強度の回折線に対応する面間隔をリストした Index to the Powder Diffraction File という冊子があれば、だいたいの見当はつけられる。

標準試料との比較

標準試料が入手可能であれば、そのX線回折パターンを記録し、未知試料と比較することもできる。実際には、天然の鉱物の標本か、べつに用途がある合成単結晶にかざられる。後者は純度が高い場合が多いが、前者は不純物をふくむことがある。不純物が母体とはべつの結晶を形成しているときは、パターンからそれをとりのぞく必要がある。厳密に言えば、この作業は面倒なものとなる。不純物が微量で、母体の結晶中に分散して入っている場合、あるいは結晶欠陥があつて、本来の原子位置にないような場合には、結晶の構造がすこし歪むため、回折角度や回折ピーク幅に影響が出るが、測定誤差範囲におさまることが多い。さきにのべた ICDD-PDF でも鉱物のデータが多い。たとえば、酸化チタンのうちブルカイト (brookite) は天然結晶のデータにもとづいている。アナターズ (anatase) とルチル (rutile) は合成 (人工) 結晶である⁵⁷⁾。

表 2-1 に酸化チタンのアナターズ、ブルカイト、およびルチル結晶のX線回

⁵⁵⁾ 著者がつかったのはこの時代のもの。

⁵⁶⁾ もともと数値 (文字) データだけだったのでデジタル化するのは容易。

⁵⁷⁾ データの鉱物名のところに「syn.」とあるものは合成品。かつてのカードには鉱物の産地も書いてあったように記憶している。

折ピークをしめす。

酸化チタンの各結晶相の推定

標準的な Cu K α をつかった場合⁵⁸についてのべる。27.4° にピークがあれば、ルチルがふくまれている可能性が高い。36.1 と 54.3° が見えればほぼまちがいない。アナターズとブルカイトは、どちらも似通った位置に最強回折線をあたえるが、ブルカイトは近接した2本のピークが重なっているため、ピークは通常のピークより幅ひろになっている。このような特徴があり、さらに 30.8° にピークが観測されれば、ブルカイトである可能性がたかい。いっぽう、25° 付近にピークがあり、30.8° にピークがなければ、アナターズである。37~39° 付近の3本ならんだ（まんなかの1本が高い）ピークがアナターズの特徴である。混合している場合には、ルチルは分別できるが、アナターズとブルカイトの分離はむずかしい。定量もふくめてリートベルト（Rietveld）法によって分離、解析できるようだが、著者には経験がないため、解析プログラムの開発者である泉富士夫氏の解説⁵⁹をあげておく。

結晶相の定量

混合物のX線回折パターンから、それぞれの結晶相を定量する方法については、むかしの解説書には長々とのべられていたが、「機器分析のてびき」では、定量に関してはまったく触れられていない⁶⁰。経験的には、何らかのデータ処理

⁵⁸ 他のX線源の場合には、表 2-1 の対応する面間隔と、もちいたX線の波長をブラッグの式に代入すればX線回折パターンのピーク位置を計算できる。

⁵⁹ 泉富士夫「リートベルト解析のノウハウとテクニック」(<http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/know-how/knowhow.pdf>)。この解説によれば、「Rietvelt」とまちがってつづられていることが多いそうである。おそらく、読みが「リートベルト」とにごらないからである。たしかに、[足立吟也「粉末X線回折法」泉美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫監修『第2版 機器分析のてびき 第3集』化学同人（1996）p.71]でもまちがっている。

⁶⁰ 足立吟也「粉末X線回折法」泉美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫監修『第2版 機器分析のてびき 第3集』化学同人（1996）p.71。

表 2-1 アナタース、ブルカイトおよびルチル結晶のX線回折ピーク

d : 面間隔, (hkl): 面指数, 2θ : Cu K_{α} の場合の回折角 [°], I : 最強回折線を 100 とした場合の相対強度. 低角度側から 37 本分のピークを収録

アナタース (211272)				ブルカイト (291360)				ルチル (211276)			
d /nm	(hkl)	2θ	I	d /nm	(hkl)	2θ	I	d /nm	(hkl)	2θ	I
0.35200	101	25.280	100	0.35120	120	25.338	100	0.32470	110	27.445	100
0.24310	103	36.944	10	0.34650	111	25.688	80	0.24870	101	36.084	50
0.23780	004	37.799	20	0.29000	121	30.806	90	0.22970	200	39.185	8
0.23320	112	38.573	10	0.27290	200	32.789	4	0.21880	111	41.224	25
0.18920	200	48.047	35	0.24760	012	36.249	25	0.20540	210	44.049	10
0.16999	105	53.887	20	0.24090	201	37.294	18	0.16874	211	54.319	60
0.16665	211	55.058	20	0.23700	131	37.931	6	0.16237	220	56.638	20
0.14930	213	62.116	4	0.23440	220	38.368	4	0.14797	002	62.738	10
0.14808	204	62.686	14	0.23320	211	38.573	4	0.14528	310	64.036	10
0.13641	116	68.757	6	0.22960	040	39.203	5	0.14243	221	65.475	2
0.13378	220	70.306	6	0.22540	112	39.964	8	0.13598	301	69.005	20
0.12795	107	74.026	2	0.22440	022	40.150	18	0.13465	112	69.785	12
0.12649	215	75.026	10	0.21330	221	42.337	16	0.13041	311	72.404	2
0.12509	301	76.014	4	0.19685	032	46.069	16	0.12739	320	74.406	1
0.11894	008	80.721	2	0.18934	231	48.009	30	0.12441	202	76.504	4
0.11725	303	82.132	2	0.18514	132	49.169	18	0.12006	212	79.816	2
0.11664	224	82.655	6	0.18332	212	49.690	3	0.11702	321	82.329	6
0.11608	312	83.143	4	0.17568	240	52.009	3	0.11483	400	84.254	4
0.10600	217	93.213	2	0.16908	320	54.201	20	0.11143	410	87.457	2
0.10517	305	94.174	4	0.16617	241	55.230	30	0.10936	222	89.550	8
0.10436	321	95.135	4	0.16486	151	55.707	5	0.10827	330	90.700	4
0.10182	109	98.310	2	0.16098	113	57.172	13	0.10425	411	95.267	6
0.10070	208	99.795	2	0.15968	232	57.681	2	0.10364	312	96.009	6
0.09967	323	101.212	2	0.15408	123	59.987	7	0.10271	420	97.168	4
0.09555	316	107.438	4	0.14942	052	62.061	10	0.10167	331	98.506	1
0.09464	400	108.952	4	0.14729	160	63.060	4	0.09703	421	105.089	2
0.09246	307	112.829	2	0.14656	312	63.411	9	0.09644	103	106.009	2
0.09192	325	113.850	2	0.14609	251	63.639	12	0.09438	113	109.396	2
0.09138	411	114.897	2	0.14515	203	64.100	12	0.09072	402	116.215	4
0.08966	219	118.427	4	0.14415	133	64.598	6	0.09009	510	117.515	4
0.08890	228	120.091	2	0.14336	213	64.998	10	0.08892	213	120.046	8
0.08819	413	121.712	2	0.14167	161	65.871	9	0.08774	431	122.775	8
0.08793	404	122.323	2	0.13640	400	68.763	5	0.08738	332	123.646	8
0.08464	420	131.019	2	0.13358	332	70.426	8	0.08437	422	131.831	6
0.08308	327	135.980	2	0.13186	401	71.485	3	0.08292	303	136.530	8
0.08268	415	137.372	4	0.13116	233	71.926	2	0.08196	521	140.032	12
0.08102	309	143.865	2	0.12852	004	73.643	2	0.08120	440	143.094	2

によって定量も可能だと思われる。たとえば内部標準法⁶¹では、一定量の標準物質 S を添加して結晶相 A を定量する場合、添加前の A 成分の重量分率 w_A は、標準物質添加試料の回折パターン中の S と A の（積分）ピーク強度比と比例関係にあり、

$$w_A = r \frac{I_A}{I_S} \quad (2.20)$$

であたえられるので、比例定数 r を既知試料をつかってもとめればよい。たとえば、結晶相 A としてメルク製アナターズ酸化チタンを、希釈剤（マトリクス）として酸化ニッケル (NiO) を、標準物質 S として炭酸カルシウム ($\text{CaCO}_3 \cdot$ つねに 20 wt%) をつかって、ピークの面積強度によって検量線を引くと直線関係がえられ、 r の値として 20 がえられた⁶²。2成分の結晶がある場合、たとえば、アナターズとルチルが共存するとき、それぞれについて上の検量線をつくり、それぞれの分率をもとめると、その和が 100%にならないような事態も起こる。定量のときに問題となると考えられるのは、

- (1) 標準試料： 何を標準試料として検量線を作成するか、について基準がない。たとえば単結晶を粉砕するというのも、一見魅力的な方法だが、相当粉砕しないと、S/N 比の高いパターンがえられない。比較的高温で熱処理した粉末、という程度の条件だと、とくに酸化チタンの場合には無数に候補が存在する。
- (2) 結晶子の大きさの影響： つぎにのべるアモルファスとアナターズの混合試料について、アモルファス部分を熱分析によってべつに定量し、のこり

⁶¹ B. D. Cullity 著，松村源太郎訳「新版カリティ X線回折要論」アグネ（1980）p. 381.

⁶² 1) 西本清一，大谷文章，坂本章，鍵谷勤，日本化学会誌，246-252（1984）。2) S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 61-68（1985）。XRD による酸化チタンの結晶相の定量については，[R. A. Spurr, H. Myers, *Anal. Chem.*, **29**, 760-762（1957）] という古典的文献があり，著者らも引用したことがあるが，基本的には式 2.20 をしめしているだけである。装置や条件がちがえば変化するのは当然で，この論文の係数 r をそのままつかうことはできない（ここにしめた係数も同様）。「第 4 章 Section 2 結果と考察 (Results and Discussion)」参照。

の部分アナターズであるとして、その分率をもとめた。これを、X線回折パターンにおける標準試料とのピーク強度比からもとめた分率と比較すると、結晶子の大きさが小さいほど両者の相違が大きいことがわかった。したがって、定量のための検量線には、粒径依存性があると考えざるをえない。通常は、上記(1)のように、粒径(結晶子の大きさ)が大きいものをえらぶ傾向にあるので、未知試料の粒径が小さい場合には、検量線を適用できない可能性がある。

- (3) アモルファスの存在： つぎにのべるように、アモルファスをふくむ場合にはそのとりあつかいがむずかしい。とくに問題なのは、アモルファスは、結晶とはちがって、その構造が試料によってまちまちである可能性がある、ということと、分析法によって、アモルファスと結晶の識別の境界線がことなっている可能性がある点である。

■実例：アモルファス酸化チタン中のアナターズ結晶の定量

アモルファス酸化チタンの標準試料としては、出光興産製アモルファス酸化チタン(UF-IT-S)をもちいた。著者の知るかぎり、これ以外にアモルファス酸化チタンとよべるものは存在しない。このアモルファス酸化チタンの物性・特性については、後述する。アナターズの標準試料として、アナターズ単相で比較的結晶が成長した酸化チタン試料を用意する。酸化チタンの代表的な結晶相であるアナターズは熱処理するとルチルに転移するため、アナターズの単相は調製しにくいと考えることが多いが、現実的には、XRDにおいてアナターズの結晶ピークが検出限界以下であるルチルの完全単一相のほうをめずらしく、市販品でルチルと称しているものでも、XRDでしらべるとアナターズをふくんでいることが多い。いっぽう、アナターズの結晶ピークしか検出されない場合でも、水酸化チタンやアモルファス酸化チタンがふくまれている可能性は否定できない。著者の研究室では、メルク(Merck)社製酸化チタン(試薬コードART.808)をアナターズの標準試料として便宜的につかっている。比表面積が $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下であるので、結晶が十分に成長している(粒径が150 nm以上)

のはたしかである．また，内部標準としては炭酸カルシウム (CaCO_3) をもちいる⁶³．試料あるいはアモルファスとアナタースの標準試料をさまざまな比率で混合し，さらにこの混合物と炭酸カルシウムを 80 : 20 の重量比で混合して XRD 測定をおこなう． 2θ がそれぞれ 25.3, および 29° 付近のアナタースおよび炭酸カルシウムの最強回折線ピークの面積比 R をもとめる．ただし，アナタースと炭酸カルシウムだけを混合した場合の R を 1 に規格化しておく．アナタース-アモルファス混合標準試料中のアナタース分率 f_{anatase} と R の間には図 2-17 のような関係がえられた⁶⁴．論文として報告した段階では，これを下にしめす直線関係としてあつかった．

$$f_{\text{anatase}} = 1.063 R - 0.091 \quad (2.21)$$

未知試料についても炭酸カルシウムと混合して XRD 測定をおこない，この検量線にもとづいて未知試料中のアナタース分率 f_{anatase} をもとめることができる．ただし，この係数は，装置や標準試料によって変化するので，いつでも成立するわけではない．ここにしめすように一定比率の標準物質を混合して測定する方法は内部標準法とよばれる手法⁶⁵なので，式 2.20 からわかるように，検量線はかならず原点をとる直線のはずだが，図 2-17 から明らかなように原点をとらない．当時はアナタースとアモルファスの標準試料の粒径が大きくなるのが原因であると推察した．しかし後になって，Klug と Alexander の解説⁶⁶を見ると，アモルファスとアナタースの X 線の質量吸収係数 (μ^*) と密度 (ρ) の比にちがいがあれば，曲線になる可能性もある．シミュレーションをおこなった結果，アモルファスの μ^*/ρ がアナタースの 0.78 倍であると仮定すれば，図 2-17 の曲線をほぼ再現できる．このとき，

⁶³ アナタースやルチルの主要ピークと重なりがない内部標準物質としては，炭酸カルシウムのほかには酸化ニッケル (NiO) がある．

⁶⁴ B. Ohtani, Y. Ogawa, S.-i. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3746-3752 (1997)

⁶⁵ 加藤誠軌「セラミックス基礎講座 3 X線回折分析」内田老鶴圃 (1990)

⁶⁶ H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials (2nd edition)", Wiley, New York (1974)

$$f_{\text{anatase}} = \frac{0.78}{\frac{1}{R} - 0.22} \quad (2.22)$$

がえられる。これは、アナターズに比べてアモルファス酸化チタンの回折（実際には回折線をしめさないが）が弱いことに対応しており、定性的には理解できる。ただ、これが、アモルファスという状態によるものなのか、粒子径が小さいことによるのかはこの実験だけでは結論できない。後述する熱分析⁶⁷によって、アモルファス分率を算出

すると、アナターズ結晶でも粒径が小さい場合には、回折強度が相対的に小さくなることが明らかになっている⁶⁸ので、アモルファスの場合も粒径の効果が大きいのではないと思われる。実際的には、未知試料中の f_{anatase} が 0.2~0.8 程度の範囲にあれば、どちらの式（検量線）をつかっても、えられる結果に大きなちがいはない。

結晶子の大きさ

シェラー式⁶⁹がよく知られている。

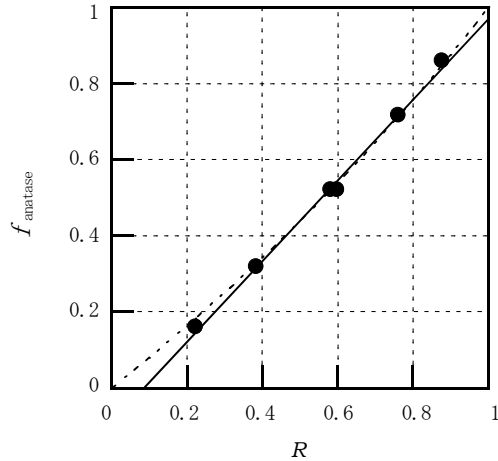


図 2-17 アナターズ-アモルファス酸化チタンの検量線

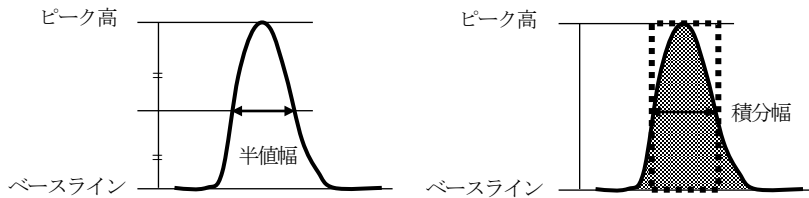
⁶⁷ 「第2章 Section 3 ■実例：DSC による酸化チタン中のアモルファス成分の定量」参照。

⁶⁸ したがって、この検量線はアナターズの結晶子の大きさが十分に大きいときのみ成立する [B. Ohtani, Y. Ogawa, S.-i. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3746-3752 (1997)].

⁶⁹ 「Scherrer」. 「r」が3回出てくる。論文中でもつづりがまちがっていることがよくある・デバイ (Debye)-シェラー式が正しいとする解説もある [小野嘉夫, 御園生誠, 諸岡良彦編「触媒の事典」朝倉書店 (2000)].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.23)$$

β は、 $K_{\alpha 2}$ 線の影響や装置がもつ誤差によるピーク幅のひろがりをも補正した真の半値幅である。これの単位はラジアン (rad)⁷⁰であり、「°」ではないことに注意。定数 K （「形状因子」ともよばれる）はピーク幅として半値幅（FWHM=Full Width at Half Maximum）をもちいる場合には 0.9、積分幅をもちいる場合には 1 であるとされている⁷¹。この定数 K の数値の有効数字は、本当は 2～3桁程度である。式の誘導は後述する。えられる D の意味は「結晶子のひろがり（大きさ）」であり、厳密には結晶子径ではないが、「結晶子径」、場合によっては「粒径」と称されることもある。この式の由来は、粒子中の各結晶面に入射した X線の散乱が互いに完全に打ち消しあうことによって回折が消滅する、あるいは強度が低下する条件を考慮したものである。つぎにしめすのは、日本において X線回折に関してよく知られているカリティの解説書⁷²によるものである。



半値幅：ベースライン（バックグラウンド）を引き、これと平行でピークトップをとおり直線を引き、ピーク高の半分のところから平行線を引き、ピークの幅をもとめる

積分幅：ベースラインを引き、これと平行でピークトップをとおり直線を引き、ピーク高をもとめる。ピークの面積をもとめ、これとおなじ面積で高さがピーク高と等しい長方形を描く。この幅が積分幅

図 2-18 半値幅と積分幅

⁷⁰ X線回折に関するさまざまな式の誘導には、たとえば、 θ が十分に小さいときには $\sin \theta = \theta / \text{rad}$ などの近似をつかっていることが多く、そのため、回折計をつかって度 (°) の単位でもとめられる角度データをラジアンに換算することが多い。

⁷¹ 通常の X線回折計でえられるのは半値幅である。積分幅は、写真で測定していたころのなごりか？

⁷² B. D. Cullity 著、松村源太郎訳「新版カリティ X線回折要論」アグネ (1980)

ブラッグ条件 (式 2.19) が $n=1$ のときに成立しているとする、結晶中の i 番目の結晶面と $(i+1)$ 番目の結晶面において散乱する X 線は回折 X 線のなかでちょうど 1 波長 (λ) ずれている。X 線の入射角がこの回折角 θ よりほんのすこし大きい場合を考える。 i 番目と $(i+1)$ 番目の結晶面による散乱 X 線の位相のずれは、 $(\lambda + \Delta\lambda)$ となる。結晶が m 枚の結晶面で構成されているとすると、0 番目 (表面) と m 番目の結晶面での位相のずれは、 $\lambda + m\Delta\lambda$ である。仮に、 $m\Delta\lambda = \lambda$ 、すなわち、0 番目と m 番目の結晶面でちょうど

2 波長分の位相がずれがあるとする。このとき、結晶の厚みのちょうど中央には、1 番目の面と 1.5λ ずれた面が存在する⁷³。この面のすぐ上とすぐ下では、位相が $-\Delta\lambda$ と $\Delta\lambda$ ずつずれているので、この 2 つの面からの散乱 X 線は完全に打ち消しあうことになる。厚みの中央にある面をはさんでこの事情はすべておなじなので、結局、 $2\theta_{\text{dif}} + \Delta 2\theta$ で入射した X 線の回折強度は 0 になる。逆に言うと、入射角度が

$$2\theta_{\text{dif}} < 2\theta < 2\theta_{\text{dif}} + \Delta 2\theta \quad (2.24)$$

の範囲にある場合には、散乱 X 線は完全には打ち消されないため、ちょうど回折角のときより強度は弱いものの回折 X 線が生じる。すなわち、角度を変化させて回折強度を測定すると、最大値の $2\theta_{\text{dif}}$ を過ぎてから $(2\theta_{\text{dif}} + \Delta 2\theta)$ で

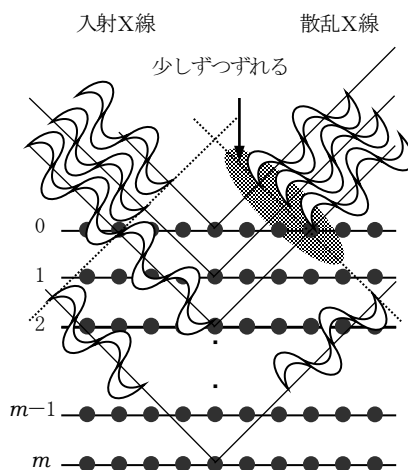


図 2-19 回折角より少しことなる角度で入射した X 線の反射

⁷³ 「結晶面の数が偶数ならそんな面はないじゃないか」という議論はしない。ある程度の数の面があれば、そのような面が存在すると考えてよい。

強度が 0 になるまでは、なだらかに強度が低下することになる。この角度の条件は、結晶の厚さ（結晶面の枚数）によってきまる。結晶の厚さが大きければ大きいほど許容できる角度は小さく、逆に結晶の厚さが小さければ小さいほど、すこし入射角度がずれても回折が起こることになる。これが、他の要素をとりのぞいた回折ピークの幅の本質である。より大きな（より発達した）結晶ほど鋭いピークであるのは、このように許容角度誤差が小さいことによる。

シェラー式の誘導

上記の考え方にもとづいて、シェラー式を導いてみる。

$$2\theta_1 = 2\theta_{\text{dif}} + \Delta 2\theta \quad (2.25)$$

$$2\theta_2 = 2\theta_{\text{dif}} - \Delta 2\theta \quad (2.26)$$

とすると、 2θ でプロットした回折ピークの半値幅 W が「すそ」の長さの半分であるとすると、

$$W = \frac{2\theta_1 - 2\theta_2}{2} = \theta_1 - \theta_2 \quad (2.27)$$

それぞれの角度について結晶の表裏の 2 つの面での回折条件から、

$$2md \sin \theta_1 = (m+1)\lambda, \quad 2md \sin \theta_2 = (m-1)\lambda \quad (2.28/2.29)$$

がえられる。 md は結晶の厚さ D なので、各辺どうしを引き算して三角関数を変換すると、

$$2D \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (2.30)$$

θ_{dif} はおよそ θ_1 と θ_2 の平均値である。また、 θ_1 と θ_2 の差はきわめて小さいので、角度をラジアン単位で書けば、近似的に、

$$\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) = \cos \theta_{\text{dif}}, \quad \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \quad (2.31/2.32)$$

半値幅 W の式と、これらをつかって変形すると、

$$D = \frac{\lambda}{W \cos \theta_{\text{dif}}} \quad (2.33)$$

シェラー式では、右辺の分子に定数 K が入るが、この誘導法ではこれが 1 となる。この定数の根拠をしめしている和書は見あたらない。シェラーの式を解説している文献では、ほとんどが「0.9 であるとする」か、「半値幅なら 0.9、積分幅なら 1 である」としか書いていない。X線回折のバイブルとも言える Klug と Alexander の本⁷⁴を読むと、最初にシェラーが 1945 年に式を提案した際の K の値は 0.94 であつたらしい⁷⁵。Klug らは、原理的には上記とおなじだが、ピーク強度についてより定量的な議論をおこなっている。すなわち、入射角が回折角 θ から微小な角度である ε だけ大きい場合において、 ε が微小であることを途中の変形につかうと、結晶面 1 層での光路差 Δl は、

$$\begin{aligned} \Delta l &= 2d \sin(\theta + \varepsilon) = 2d(\sin \theta \cos \varepsilon + \cos \theta \sin \varepsilon) \\ &= n\lambda \cos \varepsilon + \sin \varepsilon 2d \cos \theta = n\lambda + 2\varepsilon d \cos \theta \end{aligned} \quad (2.34)$$

微小角 ε によって生じる位相差 α は、上の光路差の式の第 2 項から、

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta l = (2\pi n +) \frac{4\pi}{\lambda} \varepsilon d \cos \theta = \frac{4\pi \varepsilon d \cos \theta}{\lambda} \quad (2.35)$$

振幅 a と方向（ベクトル）がひとしく、位相が均等にずれて合計 α ずれている m 個の波の振幅 A 、および、回折角度における振幅 A_0 は、

⁷⁴ H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials (2nd edition)", Wiley, New York (1974). 残念ながら翻訳はない。日本の X線回折に関する著書の多くは、この本を参考にしているように思われる。

⁷⁵ ちなみにこの論文は Scherrer の単著であり、Debye の名前はない。結晶子の大きさを示す式を「デバイ-シェラーの式」とよぶのは、回折計をもちいないで粉末回折パターンを測定するデバイ-シェラー法と混同したのではないかと想像する。

$$A = am \frac{\sin\left(m \frac{\alpha}{2}\right)}{m \frac{\alpha}{2}}, \quad A_0 = am \quad (2.36/2.37)$$

であることが知られている（らしい）。電磁波の強度が振幅の2乗に比例することを考慮すると、回折強度がピーク値の半分（half-height）になる条件は、

$$\frac{A^2}{A_0^2} = \frac{1}{2} = \frac{\sin^2\left(m \frac{\alpha}{2}\right)}{\left(m \frac{\alpha}{2}\right)^2} \quad (2.38)$$

この式を満足する $m\alpha/2$ の値は数値的に 1.40 rad（ラジアン）である。したがって、

$$m \frac{\alpha}{2} = \frac{2\pi m \varepsilon d \cos \theta}{\lambda} = 1.40 \quad \text{より} \quad \varepsilon = \frac{1.40 \lambda}{2\pi m d \cos \theta} \quad (2.39/2.40)$$

実際にはピークは両側にひろがるので2倍、さらに 2θ スケールで見るとさらに2倍したものが実際の半値幅となる。 md は対象とする結晶面に垂直方向の厚さになるから、

$$\beta = 4\varepsilon = \frac{4(1.40\lambda)}{2\pi m d \cos \theta} = \frac{0.89\lambda}{D \cos \theta} \quad (2.41)$$

がえられる。多くの解説書において定数 K の値が 0.9 であるとするのは、この 0.89 をまるめた結果と思われる。実際に、この Klug らの本のなかで測定例をしめした箇所があるが、そこでは 0.9 という値をつかっている⁷⁶。

Klug らの本では、平板状の結晶がランダムに積層している場合には $K=1.84$ という記述があり、また、結晶の形（立方体、正八面体、正四面体、あるいは球）と結晶面のミラー指数によって定数がことなるとするもの⁷⁷もあるが、引

⁷⁶ 「1.40」という3桁の有効数字のデータをつかひながら「0.89」と2桁に落とした理由は不明。有効数字が3桁なら「0.891」となる。

⁷⁷ 触媒学会編「触媒工学講座5 触媒調製および試験法」地人書館（1965）p.409.

用文献がふりく詳細は不明である。実際には、結晶の形を走査型あるいは透過型電子顕微鏡で確認する必要があるので、あまり利用価値はないように思われる。

以上の議論からわかるようにシェラー式によってもとめられるのは、回折を起こす結晶面の法線（垂直）方向の厚さである。「結晶子のひろがり」と表現されるのはこのためである。結晶が球形であれば粒径であると言えるが、異方性をもっている場合には、とりあつかいに注意する必要がある。また、後でのべるように、結晶子が大きくなるとピーク幅が小さくなって β の測定誤差が大きくなるため、この方法によって測ることができるのは、100 nm（文献によっては200 nm）までの大きさである⁷⁸とされている。

真の回折線幅（半値幅）のもとめ方

シェラー式の β は、実験的にえられるピークの半値幅から、結晶子の大きさ由来するもの以外のピーク幅のひろがりをとりのぞいたものである。結晶子の大きさによるもの以外でピーク幅がひろがる要因としては、(1) K_{α_2} 線によるもの、(2) 装置の光学系によるもの、および(3) 結晶子の不均一歪によるものが知られている。ここでは、(1)と(2)についてのべ、(3)はべつの項として解説する。

- (1) K_{α_2} 線によるひろがり：銅をターゲットとするX線管では、 K_{α} 線をつかうことが多い。このなかには、 K_{α_1} (0.15405 nm) と K_{α_2} (0.15443 nm) の2種類のX線がふくまれている。 K_{α} 線とは、電子線によって原子からK殻（主量子数 1・1s 軌道）の電子がたたきだされたところに、L殻（主量子数 2）の 2p 軌道から電子が落ち込む際に余剰のエネルギーを電磁波（X線）として発生するもので、M殻（主量子数 3）の 3p 軌道から落ち込む場合には K_{β} 線とよばれる。L殻の 2p 軌道のエネルギーはスピン-軌道相互作用（スピン-軌道結合）によって $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ に分裂しており、Cu K_{α} の場合、

⁷⁸ 実際問題として、試料のピークの半値幅が単結晶試料のそれとほとんどおなじになり、装置によるひろがりの補正ができなくなる。

エネルギーの高い $2p_{2/3}$ (L_{III}) から落ち込めば K_{α_1} 線が, $2p_{3/2}$ (L_{II}) からなら K_{α_2} 線が発生する (α の後の数字は強度の順). この 2 つを分離して試料に照射することはむずかしいので, 実際には混合波長の X 線を照射する. 両者の強度比がほぼ 2 : 1 であるため, 面間隔の算出などには, この重みつき平均の波長として 0.15418 nm がつかわれるが, 回折ピークの半値幅もこの二重線のためにひろがっているので補正する必要がある. とくに高回折角の場合にひろがり大きい.

補正をおこなうには, 2 種類の X 線による回折ピークの形状がおなじであることと, および両者の強度比が 2 : 1 であることを仮定し, 測定でえられた回折ピークをそれぞれの X 線による回折ピークに分離し, K_{α_1} だけによるものの半値幅をもとめるものである. コンピュータによるピーク分離が利用できない時代には, ガウス関数などでピークの曲線を近似してえられた補正曲線に, 実測値をあてはめて補正值をもとめた. たとえば, 二重線による回折角度のずれ Δ を次式で近似し,

$$\Delta \cong \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1} \sin \theta \quad (2.42)$$

実測半値幅 (ラジアン単位) B_0 との比, Δ/B_0 を補正曲線にあてはめて, B/B_0 (B は補正後の半値幅 (ラジアン単位)) をもとめることができる. 補正曲線の例を図 2-21 にしめす⁷⁹⁾. この補正曲線は, 回折ピークの形が,

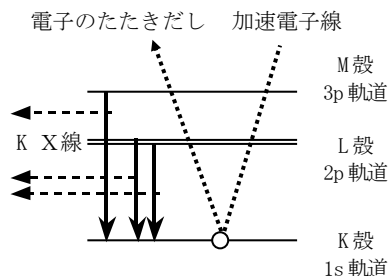


図 2-20 特性 X 線の発生

加速電子線によってたたきだされたところに電子が落ち込むときに余剰のエネルギーが X 線として発生.

⁷⁹⁾ H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials (2nd edition)", Wiley, New York (1974)

Gaussian と Cauchy の中間的なものと考えてもとめたものである。X線回折に関する解説書は多いが、和書のなかでは、ここでしめしたような二重線によるひろがりの補正法についてくわしく紹介しているものはほとんどない。式 2.42 の分数部分はX線管の種類によってきまる定数 (Cu K_αなら 2.47×10^{-3}) で

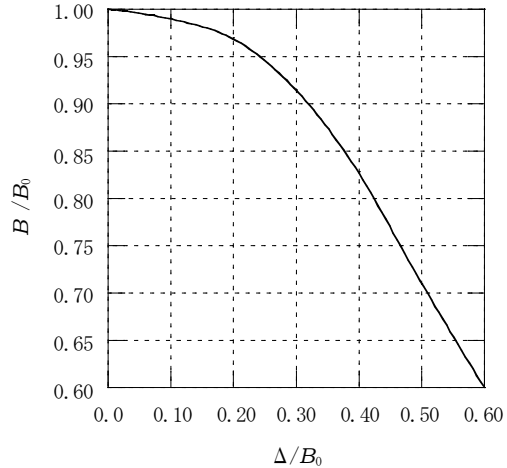


図 2-21 K_α二重線による広がり補正曲線の例

あり、回折角 θ が大きくなると Δ が大きくなるため、図 2-21 において右側となり、補正值が大きくなることが理解できる。

現在では、ほとんどの粉末X線回折測定装置には、コンピュータ上でピーク分離をおこない、自動的に補正後の半値幅 B がえられる。なぜ二重線による回折角度のずれが式 2.42 になるのか、と問われて、つぎのように誘導した時代とは隔世の感がある。おなじ結晶面 (面間隔 d) に対して K_α二重線が回折を起こす場合、

$$2d \sin \theta_1 = \lambda_1, \quad 2d \sin \theta_2 = \lambda_2 \quad (2.43)$$

$$\Delta = \theta_2 - \theta_1 \cong \sin \theta_2 - \sin \theta_1 = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{2d} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1} \sin \theta_1 \cong \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1} \sin \theta \quad (2.44)$$

また、X線に単色化装置⁸⁰をつけて K_{α2}線をとりぞくことができるX線回

⁸⁰ モノクロメータ=monochromator [monochrometer ではないことに注意].

折測定装置も市販されている。さらに、シンクロトロン放射光ではX線の発生機構がことなるために、X線管をつかう場合とはちがって K_{α} 二重線による問題は生じないが、現状では利用はかぎられる。

- (2) 装置の光学系によるひろがり： X線管から発生するX線はスリットによってビームを絞られるが、完全な平行光ではなく、若干のひろがりをもって試料に入射するために回折ピークはひろがりをもつ。これは、装置

に固有の問題であり、使用する装置について実験的に補正をほどこす必要がある。結晶子に大きさによるひろがりが無視できる程度の十分な大きさの結晶子サイズをもち、後述する結晶子の不均一歪みがない標準試料として、単体ケイ素（シリコン）あるいは石英（水晶）の単結晶がつかわれることが多いが、測定試料とおなじ化学物質（おなじ結晶型）で条件をみたくものが入手できればなおよい。これらの標準試料をある程度の大きさまで粉碎し（数十マイクロメートル程度。乳鉢による粉碎では $1\mu\text{m}$ 以下にすることはむずかしい）、X線回折パターンを記録する。えられた回折ピークの半値幅 b と K_{α} 二重線によるひろがりの補正をおこなった半値幅 B の比を、図 2-22 のような補正曲線をあてはめて真の半値幅 β をえる。

多くの解説書（和書）では、

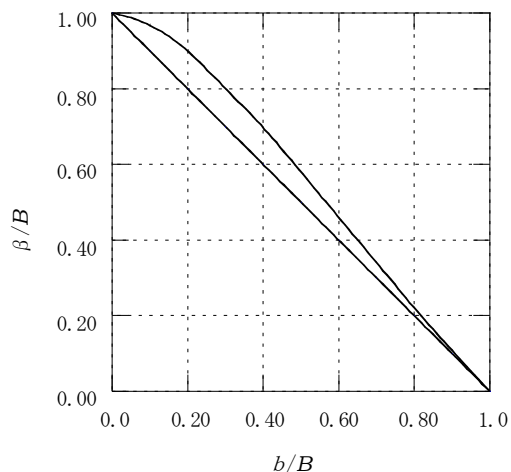


図 2-22 装置の光学系によるひろがりの補正曲線の例

(上) 低角 (下) 高角 (145° 以上) 回折

$$\beta = B - b, \quad \text{あるいは,} \quad \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (2.45/2.46)$$

をもちいると記述している。回折ピークの形状を、前者では Cauchy 型、後者では Gaussian 型と仮定してえられる。しかし、Klug と Alexander の解説によると、これは積分幅をもちいる議論であり、X線回折計をつかって半値幅をもとめる場合には、上記のような補正曲線を適用することをしめしている。図 2-22 の高角用の補正曲線は直線であり、これは式 2.45 と一致するが、適用できるのは 2θ が 145° 程度以上にかざられる。低角用の補正曲線は、式 2.46 とは一致しない。

以上のようにしてえられた真の半値幅 β は、結晶子の大きさによるものと結晶子の不均一歪みによるものがふくまれる⁸¹。結晶子の大きさだけであると仮定するのがほとんどで、この場合には β の値（ラジアン単位）をシェラー式に適用してもとめればよい。

格子の不整ひずみによるピーク幅のひろがり

上述のように、結晶子の大きさをもとめる場合、光触媒の分野にかぎらず、材料科学分野では、上記のシェラー式をつかうことがほとんどであるが、シェラー式に代入するピークのひろがり (β) は、結晶子の大きさだけでなく、結晶格子の不整ひずみにも影響を受けることが知られている⁸²。これを定式化したものをつぎにしめす⁸³。

⁸¹ 層状結晶が乱雑に凝集する効果を議論する場合もあるようだが、ここでは省略。

⁸² ……が、ピーク半値幅に関する議論では、 K_α 二重線と装置によるひろがりの補正だけをのべている解説書がほとんどである。格子のひずみによるひろがりかどの程度なのか、ということを検証している例はほとんどない。ただし、ふるい解説書では、きちんとした説明がある [触媒学会編「触媒工学講座5 触媒調製および試験法」地人書館 (1965) p. 416]。じつは、著者もこの問題を解説書 [加藤誠軌「セラミックス基礎講座3 X線回折分析」内田老鶴圃 (1990)] を通じて知りつつ、きちんと検証したことはなかった。

⁸³ ウィリアムソン-ホール (Williamson-Hall) プロットとよぶ。また、この式をつかって XRD ピークのひろがりを、結晶子のサイズと格子の不整歪みに分けて解析することをウィリアムソン-ホール法とよぶ [名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター解析設計研究部門 解析システム研究グループ井田隆氏のウェブページ「機能解析特論」<http://www.crl.nitech.ac.jp/ida/education/structureanalysis/index-j.html>]。原文献はおそらく、[G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metall.* 1, 22 (1953)]。

$$\beta \cos \theta = \frac{\Delta d}{d} \sin \theta + \frac{0.9 \lambda}{D} \quad (2.47)$$

この式で、不整ひずみがない ($\Delta d=0$) 場合がシェラー式となるので、逆に言えば、シェラー式はこのような格子ひずみの影響がないときにのみ有効ということになる。式 2.47 によれば、 $\sin \theta$ に対して $\beta \cos \theta$ をプロットすると、直線がえられ、切片が結晶子サイズ、傾きが不整ひずみに関係する。もし、ひずみが等方的なら、XRD のすべてのピークについてのプロットが1本の直線上になることになるが、異方的なら、おなじ平行な指数面ごとにべつべつの直線がえられることになる。実際には、正確な半値幅をもとめることができるピークの数はいくつあり、最低限、最強回折線をあたえる結晶面とそれに平行なもの

をえらんでプロットすることになる。たとえばアナターズ結晶では、最強回折線である、101 と 303、404 などの回折線のそれぞれについて、 K_{α} 二重線と装置によるひろがりの補正をおこなったのちプロットする。図 2-23 にしめすように、直線関係がえられる。傾きが不整ひずみの度合いを、 y 切片⁸⁴がシェラー式に代入すべき半値幅をあらわす。このサンプルは比較的粒径が大きい市販のアナターズ粉末⁸⁵であるが、不整ひずみが存在する。これにひずみが大きくなる

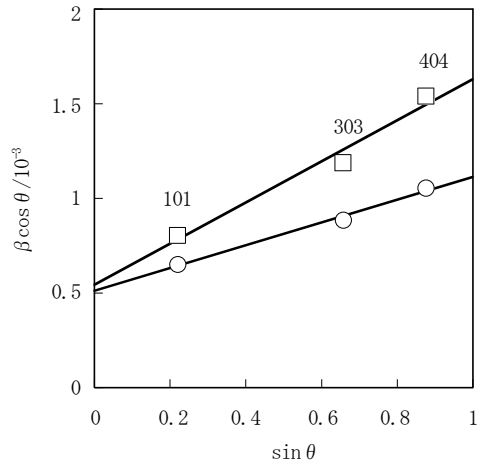


図 2-23 アナターズ酸化チタンのウィリアムソン-ホールプロットの例

- : 市販アナターズ酸化チタン
- : それを処理したもの

⁸⁴ 切片では、 $\sin \theta$ が 0 なので、 $\cos \theta$ は 1 であり、 β にひとしい。

⁸⁵ 比表面積がおおよそ $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。

ような処理をする⁸⁶と、傾きが大きくなり、たしかにひずみが増したことがわかる。しかし、 y 切片はいずれの場合でもほとんどおなじであり、結晶子のひろがりほとんど変化していない。

シェラー式をつかって結晶子のひろがりをもとめる場合には、ここでしめすような結晶格子の不整ひずみの効果は（著者の研究もふくめて）無視されてきた。しかし、市販の酸化チタン試料で、十分に熱処理されていると予想されたものでも、比較的大きなひずみをもっており、そのためにピークの半値幅がひろがっている。シェラー式による評価については、ひずみの効果を考慮に入れた再解析が必要である。

2-3 光吸収特性

光吸収

光の吸収を測定する基本は透過法である。試料に入射する光の強度（エネルギーあるいは光子数）を I_0 、試料を透過した光の強度を I とすると、透過率 T (%)⁸⁷は、

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 = t \times 100 \quad (2.48)$$

試料が気体や液体状である場合には、セル (cell) に入れて測定するので、それによる入射光の減衰がさげられない。そのため、実際には、セルをつかう場合には、何も入れない（あるいは空気：試料が気体の場合）か、試料溶液とおなじ溶媒（試料が溶液の場合）で測定したとき、セルをとおって検出器に達した光強度を I_0 、セルに試料を入れて測定したときの光強度を I とする。波長を

⁸⁶ 論文作成中なので、具体的な実験については言及できない。

⁸⁷ 英語は「transmittance」。 t は透過度 (transmissivity, transmittancy または transmittance)。

かえたときの T の値をプロットすれば透過スペクトルがえられるが、たったこれだけのことで、コンピュータをつかわずにおこなうことを考えるとかなりむずかしい⁸⁸。これを、アナログの機械式で解決したのが、ダブルビーム分光光度計⁸⁹である。光源からの光を、回転する鏡⁹⁰をつかって、光源-セル-検出器という光路をきりかえ、試料（サンプル・Sample）と参照（リファレンス・Reference）の2つのセルに交互に光が通過するようにし、アナログの演算器で、光強度のわり算をしてペンに描かせていた。このため、測定につかう石英セルはおなじものをかならずペアでつかうことになっていた⁹¹。検出器として光電子増倍管⁹²があたりまえだったが、だんだんとダイオードアレーをつかうシングルビームのものが増えている⁹³。

⁸⁸ 光吸収についての教科書や講義の大部分は「ランバート・ベールの法則」である。これはこれでかなりだいじなポイントではあるが、透過率のスペクトルを取得するにはどうしたらいいか、ということが理解できないのに、「吸光度」を教えてもしかたがない。

⁸⁹ 初期のころはともかく、純粋なシングルビームはほとんど市販されていなかったようである。セルを装着する場所が1つでも、実際には光路を2つに分割し、光源からの強度の変動や波長依存性をキャンセルするようになっていたようである。この場合、セルじしんや溶媒の吸収（減衰）を補正するためには、セルと溶媒だけのスペクトルを測定して、紙の上で引き算する必要がある（……が、そこまでする必要のある測定にはダブルビームの分光光度計をつかったものと思われる）。ちなみに、ただ光を分けるのが、分光器（spectroscope）で、スペクトルを描かせることができるのが、分光計あるいは分光光度計（spectrometer または spectrophotometer）。「自記～」という用語も死語になりつつあるが、これはスペクトルを描いてくれるという意味。そうではない分光光度計とは何か、というと、つまみで波長を設定しては、光強度をアナログまたはデジタルのメータを読んで、自分で記録するのである。

⁹⁰ そのため、電源のスイッチを入れると「ガーラガラガラ」と音がして、いかにも仕事をしてますという感じがした。今は可動部分がないのでしずかである。

⁹¹ 鉛筆で摺り面に「s」、「r」と書いて区別するのがふつう。鉛筆は有機溶媒でも水でもとけないのでベスト。

⁹² 光電子増倍管ともいう。英語では「photomultiplier」なので、たいがいは「フォトマル」で通じるが、おそらく和製英語と思われる。光電子を加速して電極にぶつけて生じる2次電子をまたべつの電極にぶつけて……というふうにかスケード式に増やすことによって、さいごは電流として検出する高感度の光量測定装置。スーパーカミオカンデでニュートリノ検出用につかっていて、大部分がこわれた話は有名。2次電子を加速するための高電圧電源と、大光量の光が入ったときに破損するのをふせぐ保護回路（装置）が必要。

⁹³ スペクトルをコンピュータで記憶させることができるなら、セルを1つだけつけたシングルビームの測定でもよいことになるが、試料と参照を2回測らないといけない、という不便さもないわけではない。フォトダイオードアレーをつかうと、光電子増倍管に比べて

あまりにあたりまえの話で、教科書や解説書には書いていないのだが、透過率 T は入射光強度 I_0 には依存しない。ある測定試料について、ある波長で透過率を測定したときにえられる透過率は、光強度をかえてもつねに一定である⁹⁴。つまり透過法で測定する場合、光の吸収は、絶対値ではなく、割合がきまっているということである。たとえば、散乱のない（すくない）透明な光触媒の薄膜を測定するなら、透過率のスペクトルをとればよい。実際の光触媒反応をおこなう条件での入射光量（あるいはそのスペクトル）を測定し、その波長における吸収率（absorptivity）をかければ、吸収光量をもとめることができる。吸収率 α は、

$$\alpha = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - t = \frac{100 - T}{100} \quad (2.49)$$

であらわされる。なお、このあたりの事情は、紫外・可視から赤外領域もふくめて光ならすべておなじである⁹⁵。分光光度計は、紫外・可視⁹⁶（波長 200～900 nm 程度）のものが多く、これに近赤外（～1,100 あるいは 1,600 nm 程度）がついているもの、および赤外分光光度計が市販されている。

吸光度とランバート・ベールの法則

光吸収と、溶液濃度 ($c/\text{mol dm}^{-3}$)、セルの光路長 (l/cm)、およびモル吸光係数 ($\varepsilon/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) の関係式（「第 1 章 Section 3 固定化光触媒による色素の分解」参照）は、

電源や装置構成が簡単になる。

⁹⁴ したがって、べつの分光光度計をつかっても、透過率やスペクトルもつねにおなじであるはずだが、実際にはことなる場合がある。これは、各波長における波長精度（波長分布）がちがうからである。

⁹⁵ 波長と対象となる吸収領域の厚さによってきまっている。

⁹⁶ 「ultraviolet-visible (range) spectrophotometer」。日本語では「ゆーぶい」がふつうだったが、最近は「ゆーぶいびす」とよんでいる人が多い。著者はむかしながらの「電子吸収スペクトル (electronic absorption spectroscopy)」がすきだが、誰に言っても通じない。近赤外光は「NIR=near infrared」。

$$-\log_{10} t = A = \epsilon c l \quad (2.50)$$

であり、 A は吸光度 (absorbance) とよばれる無名数 (単位のない数値だけの物理量⁹⁷⁾ である。この式の誘導はどの教科書にもあるので省略⁹⁸⁾するが、この式が意味することは、光吸収が、光子という粒子と化学物質の衝突によって起こるということである。吸光度が 1 なら透過率は 10%，吸光度が 2 なら透過率は 1% である。吸光度から濃度をもとめる場合、透過率が小さい領域では、測定精度が落ちる⁹⁹⁾。

光触媒のように固体の場合でも、光の吸収はおなじ形の式で表現できる。

$$-\log_e t = \alpha l \quad (2.51)$$

α (cm^{-1}) は吸収係数で、固体なので濃度項はない。注意すべきことは、ランバート・ベールの法則では、対数の底が 10 の常用対数をつかっているのに対して、固体の場合には、底が e の自然対数をつかうことである。光の散乱がない (すくない) 試料があれば、透過法によって α をもとめることができる。酸化チタンの α についてのデータがあってもよさそうなものだが、たいいていの物性値がのっているランドルト・ベルンシュタイン数値表¹⁰⁰⁾にもない。ルチル酸化チ

⁹⁷⁾ (物理量) = (数値) × (単位) である。グラフで「rate/mol s⁻¹」のように表示されるのは、物理量を単位でわって数値だけにした、という意味である。ちなみに、対数は数値だけしかつかえない。t は無名数だが、そうでない物理量の場合には、まず単位でわってから対数をとる。

⁹⁸⁾ 「なぜ光の強度が直線的に減少しないのか」という疑問に対して、「非常にうすい厚さのなかでは直線的に減少するが、それを積分すれば、直線ではなくなる」というのが定性的な解釈であるが、通常のセルの光路長 (1 cm) は、「非常にうすくない」ことをしめしている解説はほとんどない。これに触れているのは、著者が知るかぎり、[杉森彰「化学サポートシリーズ 化学をとらえ直す—多面的なものの見方と考え方」裳華房 (2000) p. 29] だけである。

⁹⁹⁾ 吸光度測定の限界は、光電子増倍管なら 2 程度だと教えられてきたが、フォトダイオードアレーなら最低 3 程度までは大丈夫なようである。宣伝のスペックでは、「吸光度 5 以上でも大丈夫」というのもある。データの質を考える意味では、こういうのは教育上よろしくない。

¹⁰⁰⁾ [K.-H. Hellwege, O. Madelung eds., "Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series", Vol. 17 (Semiconductors) Springer-Verlag, Berlin (1984)] には、酸化チタンの吸光度の図はあるが、吸収係数ではない。

タンの反射率のクラマース-クロニッヒ解析によりもとめた複素屈折率¹⁰¹の消衰係数 k をつかって α を計算した結果を図 2-24 にしめす。非常に大きな値で、300 nm 以下ではほぼ 10^6 cm^{-1} である。これを式 2.51 に代入すると、10 nm の厚さで入射光強度が $1/e$ (約 0.37), 100 nm の厚さで約 14% まで減少する。また、 α を対数スケールでしめすと、吸収端 (バンドギャップに相当するエネルギー) より長波長側の光でも、吸収は対数スケールでほぼ直線的に減少するが、ゼロになることはない。アナタースやブルカイトのデータはない。吸収端波長はことなるが、短波長領域での吸光係数はほぼおなじオーダーであると推定できる。また、ほかの半導体もおなじように、吸収端より十分に短波長側の

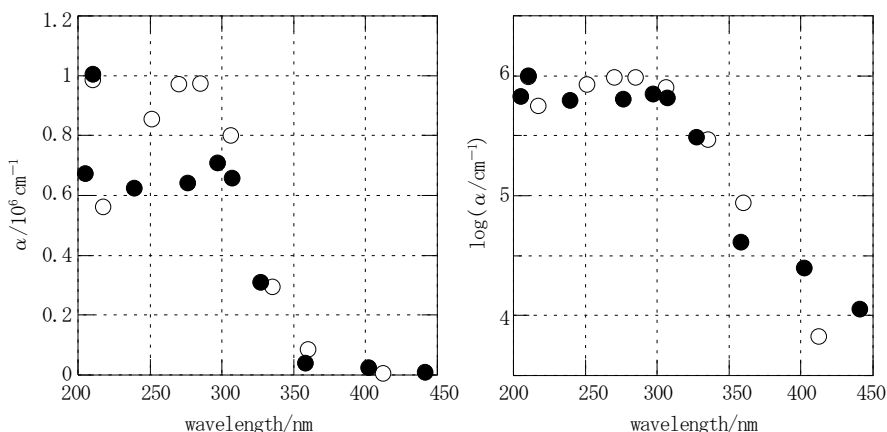


図 2-24 ルチル酸化チタンの吸光係数 α とその常用対数

反射率からもとめた消衰係数 k のデータをつかって計算したもの。

● : 光の電場の振動方向が c 軸に垂直 ○ : c 軸に平行

¹⁰¹ [M. W. Ribarsky, "Titanium Dioxide(TiO₂) (Rutile)", in "Handbook of Optical Constants of Solids", Academic Press, New York (1985) p. 795] に掲載のデータから抜粋したもの。原文献の具体的な実験/計算方法 (クラマース-クロニッヒ解析) は著者の理解の範疇をこえている。光の電場の振動方向が、ルチル結晶の c 軸に垂直と平行方向の 2 種類のデータがあることはわかった。複素反射率のクラマース-クロニッヒ解析については [大成誠之助「固体スペクトロスコピー」裳華房 (1994) p. 26] 参照。「脚注 111」参照。

光なら、吸収係数は 10^5 cm^{-1} 以上であると考えられる¹⁰²。

光反射と散乱

固体試料が、その表面で光を反射（正反射）する場合、透過法とおなじように入射光と反射光の強度を比較すれば、試料による光吸収が、入射光の減少分としてもとめられるような気がするが、じつはそう簡単ではない。透過法以外の測定法では、「何を反射の基準にするのか」が一義的にきめられない¹⁰³からである。すなわち、透過法では、試料を光路からはずしてえられるスペクトルが基準となり、これを引き算すればよいが、反射法では、試料を光路からはずすと、反射するものがないので、検出器に光がとどかないことになる。このため、何らかの標準反射物質を用意する¹⁰⁴。

拡散反射の場合でも事情はおなじである。絶対拡散反射率（ R ）をもとめる場合には積分球を使用する。積分球の内部に塗った硫酸バリウム（ BaSO_4 ）などの高反射率材料¹⁰⁵による拡散反射率が 100% であると仮定し、試料を入れたときのスペクトルを入れないときのスペクトルでわり算したものが、絶対反射率のスペクトルとなる。試料の厚みが光の拡散距離より十分大きい¹⁰⁶場合には、 R_∞ と表記される¹⁰⁷ことが多い。

¹⁰² たとえば、Si, GaAs, InP, CdTe, Zn_3P_2 , および CdS については、[N. Lewis, "Theory of Semiconductor Materials", in N. Serpone, E. Pelizzetti eds., "Photocatalysis-Fundamentals and Applications" John Wiley and Sons, New York (1989) p.62] に α のプロットがある。

¹⁰³ 著者が知る唯一の例外は、ポンプ-プローブ拡散反射分光法で、ポンプ光がない状態での反射（拡散反射）スペクトルを基準にすればよい。ただし、これは光励起状態の（拡散）反射吸収を知るだけで、通常の基底状態のスペクトルはえられない。「第1章 Section 4 超高速レーザーによる光触媒の励起初期過程の解析」参照。

¹⁰⁴ 正反射での測定では鏡がつかわれる。材質や製法によって、反射率のスペクトルはことなる。著者は赤外分光法で使用したことはあるが、紫外可視分光法では経験がない。

¹⁰⁵ 紫外部から近赤外部について 95%以上であると考えられている。硫酸バリウムは耐久性に難があり、あたらしい素材も開発されている。たとえば、Labsphere 社スペクトラロン (<http://www.systems-eng.co.jp/labsphere/products03.html>)。

¹⁰⁶ ……と言われても拡散距離は反射率に依存するので、「この点は大丈夫だろう」と仮定する以外に方法はないように思われる。

¹⁰⁷ 正確には「拡散反射率」は絶対値でも相対値でも、この「 ∞ 」がついたものを考える。

相対拡散反射率の測定

絶対拡散反射率ではなく、拡散反射光の一部を検出するのが相対拡散反射率である。測定のセットアップの一例を図 2-25 にしめす。サンプルホルダはガラス製で、XRD 測定用とおなじように凹みをつけ、ここに基準物質（硫酸マグネシウムなど）あるいは試料をつめる¹⁰⁸。光源¹⁰⁹からの光を光ファイバーで導いて、ななめから入射する。拡散反射光は光ファイバーで分光計に導入し、スペクトルをえる。基準物質と試料の反射光の強度を、それぞれ r_{∞} (reference) と r_{∞} (sample) とすると、相対反射率 r_{∞} は、

$$r_{\infty} = \frac{r_{\infty}(\text{sample})}{r_{\infty}(\text{reference})} \quad (2.52)$$

である。クベルカ-ムンク (Kubelka-Munk) 関数 $f(r_{\infty})$ ¹¹⁰は、

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1-r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (2.53)$$

とあらわされる。ここで K と S は、それぞれ吸収係数 (吸光係数¹¹¹) と散乱係

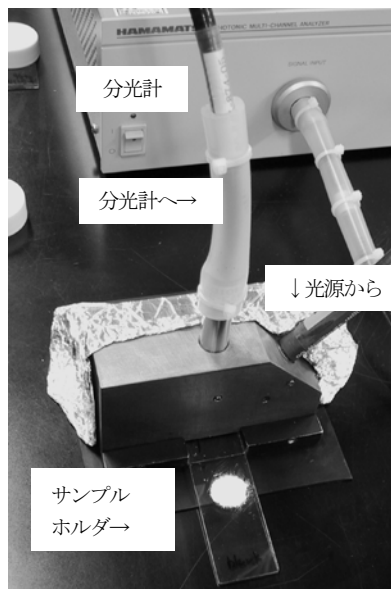


図 2-25 相対拡散反射率 (スペクトル) 測定装置

¹⁰⁸ 測定時には写真の状態からスライドさせて、光源からの光が当たる位置に固定する。

¹⁰⁹ 分光器部分が故障したふるい (それもべつの大学の研究室からもらった) 紫外可視分光光度計の光源部分だけをつかっている。

¹¹⁰ 絶対拡散反射率 R_{∞} をつかうのが本来の定義だが、通常は測定しやすい相対拡散反射率もちいる。「KM 関数」あるいは「K-M 関数」と略されることが多い。

¹¹¹ 「吸光係数」「吸収係数」というのははっきりしない用語で、かつ英語でも「absorption

数であり、前者は、物質と光の相互作用により吸収される現象に対応していて、入射強度 I_0 、厚さ l の試料を通過したときの光の強度を I とすると、

$$I = I_0 e^{-KI} \quad (2.54)$$

の関係がある。したがって、 K の値は、試料中にある光吸収物質の濃度に比例する¹¹²から、クベルカ-ムンク関数を波長に対してプロットしたとき、散乱係数 S が一定であると仮定すると、吸収スペクトルになる。しかし、それはあくまで仮定であって、結局クベルカ-ムンク関数を考えても、散乱係数（の値、あるいはその波長依存性の相対変化）がわからないと、光吸収の情報はえられないことになる。実際のクベルカ-ムンク関数のつかいみちとしては、固体の粉末を基準物質で希釈したときに、相対拡散反射率をクベルカ-ムンク変換することによって、濃度（の相対値）をもとめるということである。

光触媒による光吸収

以上のような議論にもとづいて考えると、光触媒による光の吸収をしらべる場合には、クベルカ-ムンク関数ではなく、相対拡散反射率 r_∞ 、あるいは可能ならば絶対拡散反射率 R_∞ をもとめるのが適当であると考えられる。吸収の意味をあらわにするには、つぎのような吸光率（あるいは吸収率・absorption） α をしめしてもよい。

$$\alpha = 1 - r_\infty \quad (2.55)$$

懸濁液の光吸収については、積分球のそと側に懸濁液が入ったセルを置き、散

coefficient」「extinction coefficient」があり、対応関係は人によってちがう。化学の分野では、すべてをおなじようにあつかっているように思われ、光の強度の減少が吸収だけによると見え、式 2.54 において e のかわりに 10（常用対数）を入れた式をみたく係数だけを想定しているようである。複素屈折率 ($n-ik$, あるいは $n+ik$) を考えるときには、 k (extinction coefficient) を「減衰係数」とか「消衰係数」、「消衰指数」とよぶ。この場合、式 2.54 の K (通常は「 α 」をつかうことが多い) は、 $4\pi k/\lambda_0$ (λ_0 は真空中での光の波長) に対応する。ちなみに「吸収係数」は気体の液体に対する溶解度（ベンゼンの吸収係数）をさすこともある。

¹¹² したがって、 $K = \epsilon cl$ と書ける。 ϵ , c , および l は、それぞれモル吸光係数、モル濃度、および試料の厚さであるが、どうやって l をもとめるかがわからない。

乱光を測定した結果が報告されている¹¹³が、積分球のそとにセルを置くかぎり、後方散乱光 (back scattering=光源の方向に向かう散乱光) を捕捉できないので、吸収の絶対値は測定できない¹¹⁴。

光音響分光法 (PAS) の原理

通常の分光測定では、吸収以外の反射や散乱、透過光量を測定し、入射光量からこれらをさしひいて吸収光量をもとめることがほとんどである。これに対し、光音響分光法 (PAS=Photo Acoustic Spectroscopy) では、光吸収によって生じる熱を検出する。光吸収によって励起状態が生じ、これからの発光を測定する方法と原理的にちがいのものがあり、励起状態から基底状態にもどるときに生じる熱を音に変換して観察する。発光法では、励起状態から発光しない場合には測定できないが、熱はほぼすべての化学物質で発生すると考えてよい。PAS の唯一の和文の専門書と言える「光音響分光法とその応用—PAS」¹¹⁵では、

吸収分光法の場合、入射光と透過光の大きさの比をとるから、本質的に光源強度は感度に影響を与えないが、発光法の場合、入射光の強さは感度に影響し、一般に強い光源の使用は感度向上につながる。吸収分光法より高感度であるといわれるゆえんはここにあるが、光音響分光法は熱の発生の大きさを音の強さに変換して測定するから、発光法と類似した関係にある。すなわち、光源強度が増加すれば、感度も向上するであろう。

とされている。おそらくこれも1つの事実であるが、著者の感触としては、発光法や PAS の感度が高いのは、差をとらないことも理由であると思っている。たとえば、吸光分光法において、入射光強度 I_0 と透過強度 I の引き算で吸収光量をもとめる場合、吸収量が小さい場合には、有効数字が減少する場合があ

¹¹³ 1) L. Sun, J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4127 (1996)

2) M. I. Cabrera, O. M. Alfano, A. E. Cassano, *J. Phys. Chem.*, **100**, 20043–20050 (1996)

¹¹⁴ このことを文献2)の著者も認めている。

¹¹⁵ 沢田嗣郎, 織田昌平, 鷲尾邦彦「日本分光学会測定法シリーズ1 光音響分光法とその応用—PAS」学会出版センター (1982) p. 18.

る¹¹⁶のに対し、引き算をしないで、ゼロからの増加を見る発光法や PAS では、測定値の有効数字がそのままもたれる。

光音響スペクトルの測定と解析¹¹⁷

PAS では、試料を密封したセル内に入れ、分光した光をライトチョップ¹¹⁸をとおして試料に断続的に照射¹¹⁹する。試料中の成分が光を吸収する場合には、何らかの励起状態が生じ、このうち、発光や化学反応¹²⁰など以外の過程によって熱が生じる。固体試料の場合、生じた熱によって表面にある気体（ほとんどの場合は空気¹²¹）を膨張させる。光を断続的に照射しているため、熱も断続的に発生し、このため、気体の膨張も周期的である。これを音として検出する。多くの PAS 装置では、マイクロフォンをつかい、ライトチョップからの同期信号（10 Hz～1 kHz 程度）をつかって、ロックイン検出する。光強度とマイクロフォンなどの装置の感度の補正のため、炭素粉末¹²²を試料のかわりにセルに入れ、えられたスペクトルをつかって補正する。ある波長 λ における試料と炭素粉末からの PAS 信号の強度 $I_0(\text{sample})$ 、 $I_0(\text{carbon})$ から、

$$I = \frac{I_0(\text{sample})}{I_0(\text{carbon})} \quad (2.56)$$

¹¹⁶ たとえば、0.525 から 0.520 に減少したとすると、吸収は 0.005 であり、有効数字は減少する。発光法などで強度が小さければ測定の有効数字が小さくておなじことであるように思えるが、誤差範囲を考えると、ことなっている。「第 2 章 Section 3 吸着量の測定」参照。

¹¹⁷ PAS の光触媒粉末系への応用は、東京電気通信大学教授の豊田太郎氏から教わったことが多い。さいきんの論文としては、[T. Toyoda, I. Tsuboya, *Rev. Sci. Instruments*, **74**, 782-784 (2003)] がある。図 2-26 は著者の研究室の博士課程大学院生村上直也氏によるもの。

¹¹⁸ 「light chopper」。「回転セクター」ともよばれる。ただ、切り欠きのついた円板をモーターで回しているだけだが、ロックイン検出（後述）のために同期信号を出す必要がある。

¹¹⁹ キセノンランプ、あるいは、発光ダイオード（LED）の電源電圧に交流成分を重畳させて測定することもできる。

¹²⁰ 励起状態からの化学反応は、基本的に発熱反応であり、検出される可能性があるが、著者の知るかぎりでは、報告はないようである。光化学反応で気体の発生がある場合の検出については報告がある [R. C. Gray, A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **52**, 109 (1978)]。

¹²¹ セル内の空気を置換すれば、べつの気体でも測定可能。

¹²² 著者の研究室では、カーボン板（ニラコ・073461）を乳鉢で粉末状にしたものを使用。

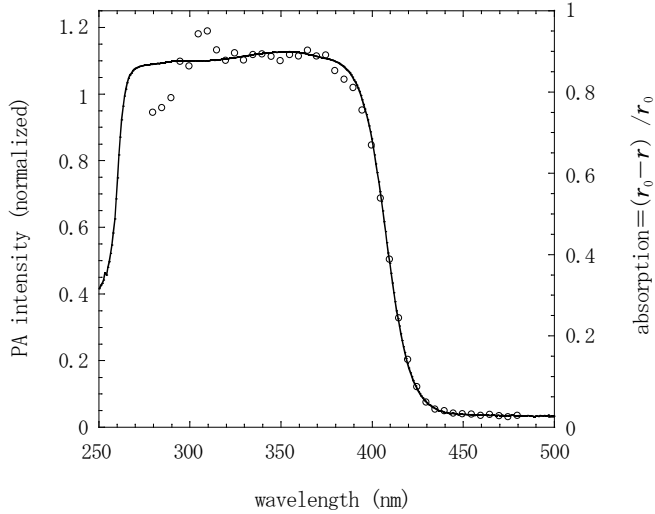


図 2-26 主としてルチルからなる酸化チタンの光音響スペクトル

○：規格化したもの。 実線：（拡散反射）吸収スペクトル
 酸化チタン 200 mg，セル：アルミニウム製石英ガラス窓つき・セル内容積約
 0.8 cm³，光源：300 W キセノンランプからの光を回折格子分光器（日本分光
 CT-10T）で分光して照射．変調周波数 80 Hz（I CREATE SYSTEM PS-
 M810/4K）．ロックインアンプ：NF 回路設計ブロック（LI5640+LI-75A）．

がもとめられる．これを波長に対してプロットすると，光音響スペクトルがえられる．このスペクトルは散乱などの影響はすくなく，試料の光吸収に由来するものと考えられている．

えられるスペクトルの解析には，いくつかの注意点がある．

- (1) 間接的に熱を測定することになるので，試料の光吸収のパラメータだけでなく，熱的性質が複雑に影響している．このため，単純な光吸収スペクトルと対応するものではない．熱拡散長が光透過深さより小さいときだけに，光音響信号は光学的特性に比例したものとなるが，逆の場合には，信号が飽和し，光吸収が大きくても信号が増えない，ということも起こる．

これには、変調周波数も関係している。

- (2) 変調周波数を高くすると、試料の光吸収にもとづく熱分布のうち、より表面にちかいたころの、低くすると、より深いところの情報がえられる。同時に、検出信号の位相成分も変化するので、ある程度定量的な解釈も可能である。したがって、変調周波数の選択も重要である。
- (3) 光音響信号が飽和していない場合のスペクトルは、固体試料の拡散反射スペクトルを吸収率 (absorption) であらわしたものに対応する (図 2-26 参照)。

2-4 走査型電子顕微鏡分析

走査型電子顕微鏡 (SEM) の原理と特徴

SEM (Scanning Electron Microscope)¹²³は、試料にほそく絞った電子線¹²⁴を照射し、試料表面から出る2次電子¹²⁵を10 kV程度の電圧で検出器に引き込んで、その発生量を電子線を走査(xy平面で動かす)しながら計測することによって、2次元の像をえる装置である。2次電子の総量を見ているので、おなじ材料なら¹²⁶コントラストは生じないはずだが、実際には試料の凹凸によって2

¹²³ 通常は、「せむ」とよばれている。えられる画像は「SEM像(せむぞう)」。かつては(今でも)、走査したときの2次電子量をブラウン管(CRT)に輝度のちがいとして表示していたので、記録するには、この画像を直接写真にとっていた(たいがいは、現像をまつ必要がないポラロイド写真)。画像が写真のように見えることと、実際に写真をつかっていたせいで、本当は写真ではないSEM像を「SEM写真」とよぶことが多い。

¹²⁴ 「電子ビーム」ともよばれる。加速電圧は数十キロボルト程度以下で、透過型電子顕微鏡とちがって加速電圧が高ければよい、というわけではない。場合によっては、低加速での測定をおこなうこともある。

¹²⁵ 固体表面に電子(1次電子)を衝突させたときに放出される電子。これをつかって、光電子を増幅させるのが光電子増倍管(photomultiplier)。

¹²⁶ ことなる化学物質なら、当然、発生する2次電子数はことなるが、それ以上に試料表面の

次電子発生量がことなり、凸部が多く凹部がすくないため、えられる像は3次元的な試料形状のように見える像¹²⁷がえられる。倍率は、測定方式に依存するが、300,000~800,000倍程度までが多い。2次電子と同時に発生する反射電子¹²⁸や特性X線を検出することによって、定性分析も可能。特性X線の検出・マッピングには、エネルギー分散形X線分析装置(EDX=Energy Dispersive X-ray spectrometer)¹²⁹をSEM本体に組み込んでおこなう。

電子線源は2種類ある。1つはタングステンヘアピン型で、タングステンフィラメントに電流を流して熱電子を発生させる。もう1つは、電界放射(FE=Field Emission)型で、ケイ素(シリコン)のチップに電界をかけて電子を発生させる¹³⁰。前者に比べて後者は電子線をさらにほそく絞れるため、高分解能(高倍率)¹³¹観察が可能である。

絶縁体試料に電子線を照射すると、試料表面に負電荷が蓄積(チャージアップ)するため、正常なSEM像がえられない。触媒や光触媒では、ほとんどの試料が絶縁性¹³²なので、真空蒸着やスパッタリングによって金などを表面に析出

凹凸の効果などが大きい。そのため、2次電子量からの化学分析はむずかしい。

¹²⁷ 通常は、2次電子が多いところが明るく(白く)、すくないところが暗く(黒く)表示される「ポジティブ像」である。あたりまえだが、肉眼で見る試料の色とは関係ない。

¹²⁸ 2次電子とちがって、反射電子は大きな運動エネルギーをもっているため、検出器の引き込み(加速)電圧を制御し、2次電子と分離して反射電子だけを定量することも可能。

¹²⁹ SEMのメーカーは、EDXをもっていないことが多いので、たいがいはEDXの専門メーカーである他社製品をつかっている。ちなみに、エネルギー分散型とは、ケイ素(シリコン)の検出器をつかってX線のエネルギーを分別定量するもので、分光結晶をつかってX線の波長で分別定量する波長分散型X線分析装置(WDX=Wavelength Dispersive X-ray spectrometer)より多用されている。WDXより分解能が低い点についても技術革新で克服されつつある。なお、「EDAX」はEDXの商品名。「分散」と言えば、赤外分光光度計には、波長を走査する「波長分散型」と、走査しない「フーリエ変換(FT)型」がある。

¹³⁰ この電子線源の分類により、「たぐすてんせむ」と「えふいーせむ」と呼称するが、タングステンフィラメント型は単に「SEM」としていることもある。逆に、FE-SEMを「高分解能SEM」の意味だと思っている人もいる。

¹³¹ 最高分解能(2次電子分解能)が1nmであるとする機種が多い。

¹³² 「半導体光触媒」という呼称にもかかわらず、じつは「絶縁体」としてふるまうことがほとんどである。絶縁体ではなく、半導体として特性(物性)が発揮されることはほぼないと断言できる。

させる。いっぽう低真空 SEM では、絶縁体試料をそのまま観察できる¹³³。水分をふくんでいてもよいので、乾燥によって構造が変化する試料でもそれをさけることが可能だが、電子線を散乱させる気体分子があるため、分解能は上げられない。

SEM 分析によってわかること

光触媒について SEM 分析をおこなってえられる情報は、形状と表面組成である。数ナノメートル以上の粒子であれば、その形状がわかる。ただし、形状といっても、光学顕微鏡とおなじように目に見える形として像を認識すると、実際とはことなる場合がある¹³⁴ので注意が必要である。担持金属などでは、装置の分解能以下のものは見えないので、透過型電子顕微鏡などをつかうことになる。微粒子は、1次粒子が集合して2次粒子を形成している。SEM では2次粒子を見ていることが多い。とくに1次粒子が分解能以下のサイズなら、SEM 像だけでは、1次粒子なのか2次粒子なのかを判別する手段はない。特性X線による分析をすると、元素組成がわかる¹³⁵。また、薄膜試料を破断し、断面を観察すると、膜内のモルフォロジー、たとえば、結晶の成長方向などを知ることができる。基本的には表面分析なので、固体の内部の情報は出てこない。これが、つぎにのべる透過型電子顕微鏡との大きなちがいで、たとえば結晶の外形をのぞくと、結晶構造に関する情報はSEM ではえられない。

¹³³ 電子線によって気体分子からできるカチオンが、表面の負電荷を中和するのがその原理である。

¹³⁴ 実際の形と SEM 像の対応については、[秋鹿研一「SEM 用試料の作り方と表面分析」触媒学会編『触媒講座 別巻 触媒実験ハンドブック』講談社サイエンティフィク (1986) p.229] 参照 (この元文献は [田中敬一、永谷隆編「図説走査電子顕微鏡—生物試料作製法」朝倉書店 (1980)])。

¹³⁵ 電子線は絞られており、脱出深さが短いために、発生する2次電子はほぼ電子入射位置からのものだけが検出されるが、入射した電子は試料内部で拡散し、そこで特性X線を発生させる。X線は電子とちがって透過性が高いので、空間分解能は SEM 像よりもずっと低くなり、最高 100 nm 程度とされている。

2-5 透過型電子顕微鏡分析

透過型電子顕微鏡 (TEM) の原理と特徴

試料に電子線を照射すると、電子は試料との相互作用によって吸収あるいは散乱されるか、そのまま透過する。試料から出てくる透過電子と散乱電子のうち、散乱電子を絞り（対物可動絞り）で除去し、透過電子を結像¹³⁶させて観察するのが、透過型電子顕微鏡 (TEM=Transmission Electron Microscope) である。したがって、原理的には光学顕微鏡とおなじで、可視光のかわりに電子線を、光学レンズのかわりに電磁（あるいは「磁界」）レンズをつかっただと考えればよい。電子線は波動と考えたときの波長が短い¹³⁷ので、分解能は高く、原子の配列を見ることも原理的に可能である。SEM とおなじく、装置内は真空である。SEM では、真空度がわるくなると散乱によって電子線のビーム径が大きくなって分解能が下がるが、TEM では透過電子が散乱されるので、結像しない。このため、TEM では高真空をたもつ必要がある。電子線源として、タングステンヘアピン型と電界放射 (FE) 型があるのは SEM とおなじ¹³⁸。電子線を絞り、発生する特性X線をつかって、微小領域 (1 nm 径程度)¹³⁹の元素分析をおこなうことも可能である。

¹³⁶ 散乱電子のみを結像させるのが「暗視野像」で、これを意識する場合には、透過電子を結像させたものを「明視野像」とよぶ。

¹³⁷ 電子線は電磁波ではないので、その波長は一定ではなく、加速電圧に依存する。波長 λ (nm) は、加速電圧を V ボルトとすると $(1.50/V)^{1/2} [h/(2meV)]^{1/2}$: h はプランク定数 (6.626×10^{-34} J s), m は電子の質量 (9.109×10^{-31} kg), e は電子の電荷 (1.602×10^{-19} C)] でもとめられる。ドブロイの物質波の考えにもとづいているので、「ドブロイ波長」ともよばれる。加速電圧 100 kV で 0.0037 nm, 200 kV で 0.0027 nm となる。波長が短いほど分解能が高いので、加速電圧が高いほど分解能が上がることになり、TEM ではより高い加速電圧がつかわれる。

¹³⁸ SEM の場合とおなじく、前者は単に「TEM」、後者が「FE-TEM」とよばれることが多い。

¹³⁹ SEM の EDX とおなじだが、TEM の試料はうすいので、入射した電子のひろがりほとんど無視できる。このため、位置分解能は入射電子線のスポットサイズにほぼひとしくなる。

TEM 分析試料の準備

TEM では透過した電子を観察するので、試料はすくなくとも一部は電子線を透過させる必要がある。この点が SEM との大きなちがいで、試料の準備がだいじな要素となる。電子デバイスのように試料が比較的大きい固体の場合、アルゴンイオンでエッチングするイオンミリングや集束イオンビームミリング (FIB = Focused Ion Beam milling) などによって、100 nm 程度以下の薄膜とする¹⁴⁰。いっぽう、生物試料や有機物試料では、樹脂溶液に試料を分散させてから固化させ、ウルトラマイクロトーム¹⁴¹とよばれる器械で薄片に切り出す。

■ 実例：粉末試料 TEM 観察の準備¹⁴²

試料の支持体として、穴あき銅板にコロジオン（あるいは、ポリビニルフォルマール）膜をはり、補強とチャージアップ防止のために、それに無定形（アモルファス）炭素を蒸着した市販のマイクログリッド¹⁴³をもちいる。グリッドの操作のために、先細のピンセット¹⁴⁴が必要。顕微鏡用のスライドガラスを2枚用意し、水平に置いた1枚の中央部に2-プロパノールを数滴たらし、粉末試料をごく微量¹⁴⁵置く。もう1枚のスライドガラスを静かにかぶせ、指の腹で押

¹⁴⁰ ……らしい。イオンミリングは XPS のアルゴンイオンスパッタリングとおなじ原理だが、まわりに「枠」がついた薄膜をつくるために、さきにデンプリングをおこなって試料の中央部をうすくしてからイオンミリングをする。

¹⁴¹ 光学顕微鏡測定試料でもマイクロトームによって包埋試料を薄片に切り出す。TEM 観察用はおもにダイヤモンドカッターをつかう「ウルトラ」マイクロトームが必要。光触媒などの粉末試料でもつかえる技術だが、あまり報告例はないようである。

¹⁴² 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻教授の井上正志（いのうえまさし）氏に教わったもの。[小林隆史，磯田正二「電子顕微鏡（透過型・走査型）」泉美治，小川雅彌，加藤俊二，塩川二郎，芝哲夫監修『第2版 機器分析のてびき 第3集』化学同人（1996）p. 101] では類似の方法が疎水性試料の調製法として紹介されているが、酸化チタンなどの親水性の粒子でも適用可能である。

¹⁴³ 穴あき銅板だけなら「グリッド」で、穴のあいたポリマー膜をつけたものをこうよぶようである。たとえば、応研商事 (<http://www.okenshoji.co.jp/index.html>)。

¹⁴⁴ 値段が高いものを購入して専用でつかわないと、せっかくなかったサンプルを飛ばしてしまうなど「えらい目」にあうことになる。

¹⁴⁵ というのがどのくらいかを表現することができないが、後で「すりあわせた」ときに、にがりが見えるようでは多すぎる。

さえながら、粉末粒子が均一にひろがるまで2枚のスライドガラスをすりあわせる。スライドガラスを左右に引きはがし、水を入れたシャーレに水面よりすこしかたむけてしずかに入れる。光を反射させてみると、かすかにうすい粒子の層ができているのが見える¹⁴⁶。ピンセットでもったマイクログリッドを、その粒子層にななめに挿入する。マイクログリッドについたかどうかは、実際に観察する以外にはたしかめようがないので、心配なら何枚かつくっておく。粒子層への挿入をくりかえすと、たいていは「つきすぎ」になる



図 2-27 スライドガラスにはさんで粉末をすりつぶして分散させる

¹⁴⁷。なお、大きな1次粒子（あるいは強く凝集した2次粒子）は、それ以下の大きさにはならない。

試料ホルダに装着するときは、TEM に装着する前に試料ホルダ全体をひっくりかえして、マイクログリッドが落ちないことを確認しておく。微粒子を観察するときにもっともよい「場所」は、マイクログリッドの穴につきだしている部分である。下に何もないので、観察が容易になる。

TEM 分析によってわかること

以下にのべるような解析ができるが、だいじなことは、TEM では試料の一部だけを採取して装置にセットし、そのうちで「見える」部分だけを観察してい

¹⁴⁶ ……か見えないか、という程度である。時間が経つと沈んでしまうので、ゆっくり見ているひまはない。

¹⁴⁷ 「ちゃんとしてないんじゃないか」と心配して、「もういちどやってみるか」と考えるのが人情であるが、その衝動を抑えるのがだいじである。

ることである。したがって、えられた結果は試料全体の平均値でも代表値でもない。「ほんの一部だけを見ていて、大部分はまったくちがうものかも知れない」という覚悟をもつ必要がある¹⁴⁸。

像の明暗は電子線の透過量によってきまる。通常は、透過量が多いほど明るく（白く）、すくないほど暗い（黒い）。透過量は、通過距離と化学物質の種類に依存する吸収・散乱の度合いの積できまる。吸収の度合いは、原子番号が大きいほど大きい（非弾性衝突）ので、より重い原子をふくむ部分が黒っぽく見える。たとえば、酸化チタンに白金を担持させた場合には、白っぽい酸化チタン粒子の上に、黒っぽい白金が見えることになる。1 μm

程度以上の粒子では、電子線がほとんど透過しないので、像はまっ黒になるが、周辺部は電子線の進行方向の厚みが小さいので、一部だけが「見える」ことになる。おなじ理由で、中空の粒子を観察する場合には、周辺部だけの「輪」が観測される。どのような場合でも、小さい（数ナノメートル程度）観察領域に粒子などの重なりがあるときには、その解釈がむずかしい。

結晶格子中の結晶面（原子密度が高い平面）が電子線と（たまたま）平行になっている場合には、格子縞（lattice fringe）が観測される。明暗の線の間隔を測ると、どの結晶面を（よこから）見ているのかを知ることができる。また、格子縞が重なってモアレが生じることもある。粒子が球状にちかい場合に

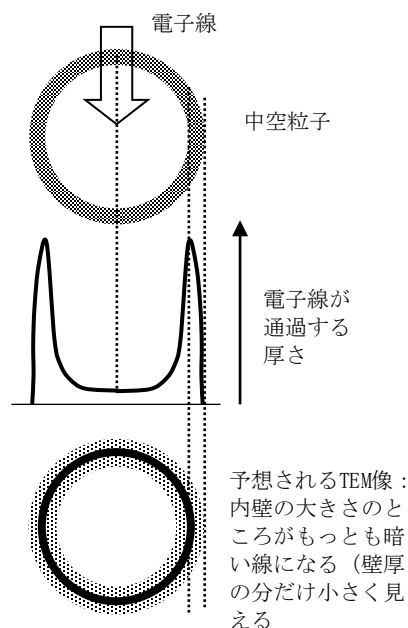


図 2-28 中空の球状粒子の TEM の見え方

¹⁴⁸ 分解能が高い分析装置の宿命であろう。

は、さまざまな結晶面に由来する格子縞が観察されることになるが、粒子の外形として特定のひろい結晶面が優先的に現れる場合には、多くの粒子は、その面がマイクログリッド面に接するように配置されるので、その面に垂直な結晶面があれば、それが見える確率が高い。逆に、ひろい平坦面をもつ結晶粒子を観察するときには、試料ホルダをかたむけると、特定の角度で格子縞が見える場合があり、これによって結晶方位を知ることができる。

粒子の TEM 像の解釈について注意する必要があるのは、試料の向きである。通常、マイクログリッドは水平に置き、電子線の向きと垂直である。粉末試料を観察するとき、板状や針状の結晶の場合には、これらの結晶がマイクログリッドに「立つ」ことはまずない。したがって、板厚方向の情報はえられない¹⁴⁹。これは誰でもわかる話だが、もし粒子が球状 (TEM 像では円形) に見えたとしても、球なのか円板なのかを区別する方法はない。上記の格子縞の情報とあわせて考えれば、推定することはできる。

電子回折¹⁵⁰による結晶構造の解析¹⁵¹

電子は波動としてふるまうから、X線回折とおなじように、電子回折が起こる。回折が起こるブラッグ条件は、

¹⁴⁹ 板状の粒子であるとして、板厚が2次元の大きさより小さいであろう、ということだけは言える。

¹⁵⁰ 「TEM の電子線回折は electron beam diffraction になるが、本当は electron diffraction であり、『電子回折』とよぶべき。また、回折パターン (diffraction pattern) は実格子空間ではなく、逆格子空間をあらわしているので、image ではなく、『回折像』はおかしい」という指摘がある [高見知秀「反射高速電子回折図形解釈の練習問題」表面科学, 25, 363-369 (2004)]. この解説は反射高速電子回折 (RHEED) の解釈に関するものであるが、なかなか興味深い。「RHEED に関する教科書・参考書的な素晴らしい解説はすでにいくつかあるが、『問題集』に対応する、実際の RHEED 図形の解釈の具体例となると『問題』がある。すなわち、清浄表面での美しい RHEED 図形での解釈は『教科書』にのっているが、実際の実験でよく観察されるような『美しくない』RHEED 図形での解釈の具体例となると既報論文を見ることになる。ところが、既報の論文の場合、あきらかに誤った解釈をしているものがある」というぐあいである。著者は面識はないし、RHEED の実験をしたこともないが、強い親近感をおぼえる。

¹⁵¹ 著者の研究室で電子回折をつかって構造解析をした例としては、[B. Ohtani, S. Ikeda, H. Nakayama, S. -i. Nishimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5308-5313 (2000)] がある。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.57)$$

であり、X線回折とまったく同じだが、波長が短いのでやや様相はことなる。たとえば、200 kV の加速電子線をつかう TEM の場合には、その波長 λ は、0.0027386 nm¹⁵²なので、たとえば、試料として金をつかい、その (111) 面による回折を考え、面間隔 (d) 0.23550 nm を式 2.57 に代入すると、 $n=1$ のとき、 $\theta = 0.333^\circ$ (0.0581 rad) というように非常に小さな角度である。電子線の進行方向に対してこの (111) 面がちょうどこの角度に位置している場合に、試料位置から 2θ 方向に回折線が生じる。試料が単結晶であれば、ちょうどこの方向を向いていないと回折線は生じないことになる¹⁵³が、多結晶 (微粒子の集合体) の場合には、粉末X線回折の場合とおなじように、試料位置から円錐状に回折線が出るので、回折パターンは円になる。薄膜の場合には、板の厚さ方向 (ひろい面に垂直) な結晶面だけの情報がえられる。同一結晶内で回折した電子線がさらに回折する場合や薄片状の結晶が重なっている場合、あるいは双晶では、複雑な回折パターンをしめすことがある (らしい)¹⁵⁴。

図 2-29 にしめすように、パターンの中心¹⁵⁵ (直進した電子線の位置) を Q、回折線の位置を P とし、その距離を R とすると、

¹⁵² 後述するように、波長をもとめなくても電子回折パターンの解析は可能。

¹⁵³ 素人の著者には「そんなにうまくいくはずはない」という感触がぬぐいきれない。比較的大きな薄片状の試料の電子回折をとったことがあるが、視野にある粒子はすべて電子回折をしめた。電子線のひろがり、 10^{-4} rad (開き角) 程度と言われているので、そのせいにもできないし、どうして回折が起こるのかという疑問がのこっている。誰も不思議に思わないのか、このあたりについて書いた解説書はお目にかかったことがない。

¹⁵⁴ これがいちばんいいのかどうかは自信がないが、電子回折については、[滝山一善「機器分析実技シリーズ 電子顕微鏡分析法」共立出版 (1985)] や [小林隆史、磯田正二「電子顕微鏡 (透過型・走査型)」泉美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫監修『第2版 機器分析のてびき 第3集』化学同人 (1996) p.105] に解説がある。なお、後者において、電子回折の標準試料としての金結晶の面間隔は、JCPDS-PDF の値とはことなっている (たとえば、(111) 面は JCPDS-PDF では 0.23550 nm)。

¹⁵⁵ 中心は強度がつよく、大きなスポットになっていることが多い。コントラストが大きくなりすぎるので、微小のスプーン形状のものを試料と検出面の間に入れることもある。いずれにしても中心位置をきめるのがむずかしいので、対称になっている (と思われる) 2点の中点をとるか、リング状のパターンでは直径を測る。

$$R=L \tan 2 \theta \quad (2.58)$$

が成り立つ。ここで、 L は試料から検出位置までの距離（カメラ長= camera length）である。 θ が微小なので、以下の近似がつかえる。ブラッグの式（式 2.57）に代入すると、

$$2 \sin \theta = 2 \theta = \tan 2 \theta \quad (2.59)$$

$$\frac{n \lambda}{d} = 2 \sin \theta = \tan 2 \theta = \frac{R}{L},$$

$$d = n \lambda L \frac{1}{R} \quad (2.60/2.61)$$

一定の加速電圧で測定するかぎり、 λ は一定であるので、 $n \lambda L$ は一定である。既知の試料について電子回折測定をおこない、強度の強い回折について R をもとめ、面間隔でわりつけると、 $n \lambda L$ をもとめることが可能である。

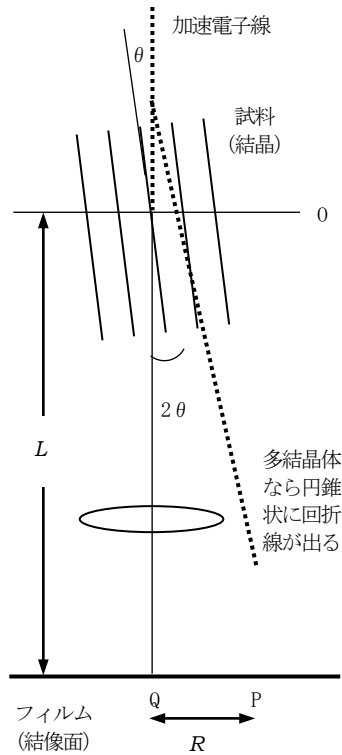


図 2-29 TEM による電子回折の模式図

2-6 粒径分布の測定

粒径とは何か

たいていの場合には、球状であることを前提としている。この場合には、「粒径」と言えば直径である。異方性がある場合、たとえば柱状の場合には、粒径にくわえてアスペクト比 (aspect ratio [たてよこ比]) をしめすことが多い。平均値をとる場合には、前述したように、どのような平均をとるのか、という

問題が生じる。関連用語としては、粒度分析（りゅうどぶんせき）がある。「粒度」の定義はわからないが、粒度分析とは、「粒度分布」¹⁵⁶を測定する意味のようである。つまり、さまざまな粒径の混合物としての粉体を対象として、粒径の分布を測定することになる。これからもわかるように、粒径をもとめることは、粒径の分布をもとめることにほかならない。

1 次粒子と 2 次粒子

粒子には 1 次粒子と 2 次粒子¹⁵⁷があるが、そのちがいははっきりしないところがある。その理由は、1 次粒子が定義されていない¹⁵⁸からである。1 次粒子が定義されれば、2 次粒子は「1 次粒子が集合したもの」と言える。1 次粒子と 2 次粒子は原子と分子のような関係とも言えるが、1 次粒子も固体状態であり、1 つの単結晶を 1 次粒子と考える手もあるが、アモルファスならどうするか、双晶ならどうするか、ということになる。おそらく、共通の認識は、「ちょっとやそつでは（正確に言えば物理的な方法では）分割されない固体粒子が 1 次粒子」¹⁵⁹程度であろう。通常の大きさは、数ナノメートルから数十マイクロメートル程度である。

2 次粒子はそれらが集合したものであるが、集合のしかたでその性質は大きくことなる。粉体工学の分野¹⁶⁰では、

- (1) アグリゲート (aggregate) : 1 次粒子の（結晶）面と面が付着した強い 2 次粒子

¹⁵⁶ 「粒度」の定義がはっきりしない以上、「粒径分布」のほうがわかりやすいような気がするが、装置の名前としては「粒度分布計」が多い。

¹⁵⁷ 3 次（以上の）粒子はない（タンパク質の構造では、1～4 次構造までである [1 次：アミノ酸配列・2 次：折りたたみ構造・3 次：立体構造・4 次：タンパク質の集合体]）。通常は、「一次粒子」「二次粒子」と漢数字をつかう場合と、ここでしめすように算用数字（アラビア数字）の場合がある。数えるときに、どちらをつかうかは好みがわかれていて、『理化学辞典』は漢数字派、『標準化学用語辞典』は算用数字派である。この本では、他の数え方と同様に、算用数字をつかうことにした。

¹⁵⁸ 上記の『理化学辞典』にも『標準化学用語辞典』にもものっていない。

¹⁵⁹ 粒子間の結合が化学結合かどうか、ということでもないようである。

¹⁶⁰ 森山登「分散・凝集の化学」産業図書（1995）p. 67.

(2) アグロメレート (agglomerate)¹⁶¹ : 1次粒子の角や稜で付着した比較的弱く壊れやすい2次粒子

と分類しているが、

(3) フロック (flock) : サスペンション (懸濁液) に凝集剤をくわえて凝集させ、大きな凝集体 (かたまり) としたもの¹⁶²

という用語もつかわれている。これらの2次粒子が物理的な手段によって、1次粒子に分解するかどうかは、付着のメカニズムによってきまる。いずれにしても、粒径には1次粒径と2次粒径が存在する。

粒径の測定法

粉体は工業的にも利用が多く、また、粒径がその性質をきめることが多いので、さまざまな測定法と測定装置があり、またその技術は日進月歩である。代表的かどうかはわからないが、光触媒の粉末に関係ありそうなものを簡単に紹介する。

(1) 電子顕微鏡法 : 顕微鏡画像内の粒子が円形に見えるなら、それを球形とみなして直径を測る。できるだけ多くの視野について、できるだけ多くの粒子について平均をとるのがよい。また、円形でない場合には、最大幅と最小幅の積をとるなどのくふうが必要。現実的には、粒子径の一定の幅、たとえば1 nm きざみ (0~1, 1~2, 2~3 nm……) のなかにある粒子数を数え、棒グラフでしめすことが多い。電子顕微鏡に付属のコンピュータなどで、画像処理ができるものなら、粒子数の統計をとることが可能な場合がある。十分にたくさん¹⁶³の粒子について計測すれば、統計的な処理によ

¹⁶¹ 「aggregate」と「agglomerate」は互いによく似た単語だが、「r」と「l」のちがいがからかわかるように語源がちがうらしい。前者は「greg (群れ)」、後者は「glomus (糸球)」[小学館ランダムハウス英和大辞典第2版編集委員会編「小学館ランダムハウス英和大辞典 第2版」小学館 (1993)]。

¹⁶² 上記「分散・凝集の化学」p. 107。

¹⁶³ 1,000個くらいの平均を出せば、かなり胸をはって報告できるが、たいていその手の画像は

って、平均値と標準偏差をもとめることが可能。問題点は、試料中のほんの一部の粒子だけを対象にしているので、電子顕微鏡試料の作製方法に影響を受ける可能性があることと、数えられるものだけを数えることである。後者については、たとえば、走査型電子顕微鏡で、1次粒子と2次粒子を区別できるかどうかは、測定条件などに依存し、観測者の経験によってもきまる。

なお、この方法では、数平均値をつかうことが多いが、たとえば各粒径区間の中央値をつかって球としての体積を算出し、重量（体積）平均をもとめることも可能。

- (2) レーザ回折（散乱）法： 粒子にレーザ光を照射したときに、粒径に依存して回折・散乱光の分布がことなることを利用し、粒子群からの回折・散乱強度分布の角度依存性（光強度分布パターン）を測定することによって粒径分布をもとめるもの。パターンを計算するとき、散乱理論をつかってシミュレートすることになるが、粒子と媒体の屈折率の設定が必要である。この方法の問題点は屈折率設定にあり、適切な値をつかわないと、おなじ測定データから似ても似つかぬ粒径分布がえられることになる。粒子が単一成分でなかったり、屈折率が不明な場合には、信頼性に問題がのこる。極端に粒径がことなる粒子の混合物では、小さな粒子の分布が出ないなどの現象が生じることもあり、単純な粒径分布以外では注意が必要。また、計算では粒状の粒子を仮定している。粒子が実際には球形でない場合には、体積換算粒径（おなじ体積の球の直径）として表示されることになっている¹⁶⁴。測定粒径範囲は数ナノメートルから数ミリメートルとされている。2次粒子がどのように検知されるのかはよくわからない部分がある。データは体積基準と数基準のどちらでも表示されることが多い。

ピントがあってなかったり、粒子が重なっていたりして、100個くらいで話をすまざるをえないことが多い（すくなくとも著者の研究室では）。

¹⁶⁴ なってはいはいるが、そうであるという保証はないように思われる（メーカーの技術者と話をしたことがあるが、「そのはずだ」というだけで、実際に球状以外の粒子について、本当にそうになっているかを検証しているわけではないようだった）。

- (3) 動的光散乱法： 溶媒中の微粒子はブラウン運動をしていて、その動きは粒径が小さいほど速く、大きいほどおそい。この状態でレーザー光を照射すると、粒子による散乱光が生じ、べつの粒子による散乱光と干渉しあうことになるが、この干渉光の強度分布も粒子の動きに対応して変化する。これをもと¹⁶⁵にして粒径分布を測る装置である。レーザー回折法とはちがって、溶媒（分散媒）の屈折率と粘度のみが必要で、試料粒子の屈折率のデータが不要という長所がある。粒径測定範囲は 1~5,000 nm 程度。粒子が凝集している場合、いっしょに運動するのであれば1つの粒子として検知されるようである。レーザー回折法の装置よりは高価である。
- (4) 電気的検知体法（エレクトロゾーン法）： さいしょに開発したメーカー名をつけて「コールターカウンタ」とよばれている。細孔（アパチャ）をあけた壁の両側に電極を配置して電流を流しておく。粒子をふくむ溶液を吸引するなどして細孔を通過させると、粒子が穴の電解液を排除するため、電気抵抗が増加し、粒子が通過するときに電圧パルスが発生する。パルスの強度は、細孔を通過する粒子の体積に比例する。この原理をつかって粒径分布を測定する¹⁶⁶。1~100 μm 程度の粒径を測定できるが、適当な細孔を用意する必要がある。

2-7 ラマン分光法

短距離秩序と長距離秩序

固体は結晶か無定形（アモルファス=amorphous）のいずれか、あるいはそれらの混合物である。結晶には「長距離秩序がある」と言い、単位格子内の原子

¹⁶⁵ 中間の部分は省略（よくわからないので……）する。「動的光散乱法」で検索すれば、いろいろなメーカーのウェブページでその説明を見ることができる。

¹⁶⁶ たいへんわかりやすい原理なので、著者は好きなのだが、つかったことはない。細胞の数

の配置がきまれば、無限遠の位置にある原子の配列を決定できる。これに対して無定形物質は長距離の秩序がない。しかし、まったく無秩序というわけではなく、「短距離秩序」が存在する。たとえば、酸化チタンで考えれば、チタンイオンのまわりにはかならず酸素イオンが6個、酸素イオンのまわりにはチタンイオンが3個存在するという程度の規則があり、結晶の場合とまったくことなるといわけではない。固体の化学物質に長距離の秩序が存在する場合には、X線の回折現象が起こり、これをつかってその構造を解析できることはすでに解説した。いっぽう、短距離秩序しかない無定形物質は、X線回折にはハローとよばれる幅ひろい（ブロードな）ピークをあたえるが、これからえられる情報はほとんどない。しかし、ラマン分光法によって、有機化合物のなかの結合をしらべるのとおなじように、固体の短距離秩序を知ることができる。

ラマン分光による酸化チタンの解析¹⁶⁷

粉末状態でのラマン測定はそれほどむずかしくない。たとえば、アルゴンイオンレーザーの514.5 nmの光（数十ミリワット程度）を、試料をつめたセルに照射し、後方散乱光から514.5 nmの光をノッチフィルター¹⁶⁸で除去してから、分光器で分光して測定する。アナタース結晶では144, 197, 399, 515, および638 cm^{-1} に、ルチル結晶では143, 447, 612, および826 cm^{-1} にピークが現れると報告¹⁶⁹されている。このうち、アナタースの144 cm^{-1} のピーク強度がいち

を計測するのにつかわれているようである。

¹⁶⁷ 著者の研究例としては、TiO₂(B)の調製と光触媒活性の評価に関する「B. Ohtani, K. Tennou, S.-i. Nishimoto, T. Inui, *J. Photosci.*, **2**, 7-11 (1995)」がある。

¹⁶⁸ ラマン分光測定のための、各種のレーザー発振線（レイリー散乱光）を除去するためのカットフィルターが販売されている。たとえば、オプトライン ([http://www.opto-line.co.jp/jp/pdf/Raman&Notch_Filter_catalog\(Ver.1_2\).pdf](http://www.opto-line.co.jp/jp/pdf/Raman&Notch_Filter_catalog(Ver.1_2).pdf))。

¹⁶⁹ P. P. Lottici, D. Bersani, M. Braghini, A. Montenero, *J. Mater. Sci.*, **23**, 177-183 (1993). これ以外にも多数の報告がある。各ピークの位置（ラマンシフト）は数毎センチメートル (cm^{-1}) 程度のちがいがあがるが、測定誤差によるものと思われる。なお、「 cm^{-1} 」は波数（光が1 cm すすむ間の振動回数）で、「毎センチメートル」「wavenumber (wave number)」と読む。むかしは「かいぎー」とも読んだが、今はすたれており、世代間のギャップがある。波長を cm 単位であらわして逆数をとれば波数になる。たとえば、400 nm なら 25,000 cm^{-1} である。波数はエネルギーに比例する量なので便利な場合がある。

じるしく大きい。これらのピークはチタンと酸素の結合に由来するものなので、きわめて小さい結晶でも現れると考えられ、XRD ではピークが観測されないような粉末でも、ラマン分光法ではピークをあたえることがある。したがって、粉末をラマン分光法で解析することにより、ほかの手法ではえられない構造特性の情報がえられる可能性がある。

Section 3

化学的な特性——反応性

3-1 組成と純度

組成と純度

有機化合物では燃焼を利用して元素分析をおこない、化学組成と純度をもとめられるのに対して、固体の無機物質では厳密な意味での元素組成を知ることにはむずかしい。たとえば酸化チタンは TiO_2 という組成式¹⁷⁰でしめされるが、これはあくまでもチタンと酸素の元素組成比が 2 にちかく、 Ti_2O_3 や TiO のような組成比ではない、ということであらわしているだけで、分析によって Ti と O の比が 2.000……（有効数字が無限大）とえられたという意味ではない¹⁷¹。結晶質なら、ほとんどの場合に X 線回折パターンによって結晶型を同定し、これをもって組成分析を完了したと考えるのがふつう¹⁷²である。

酸化チタンのような金属酸化物や硫化カドミウムのような金属硫化物では、試料中の金属成分の重量比をもとめることは比較的簡単である。固体試料を適当な無機酸などに溶解させ、ふくまれる金属イオン量を定量分析すればよい。成分となる金属の質量分率が想定する組成にあうかどうか、不純物としての他

¹⁷⁰ 酸化チタンは分子ではなく、 TiO_2 という構造ユニットがあるわけではない。したがって、「 TiO_2 」は分子式ではなく組成式である。おなじ意味で酸化チタンに対して分子量という表現もあてはまらない。

¹⁷¹ 物理の分野では、単結晶の酸素欠陥の量を精密にもとめて、「 $\text{TiO}_{1.9987}$ 」というような表記をする場合もある。

¹⁷² 最近では、リートベルト解析（「第 2 章 Section 2 酸化チタンの各結晶相の推定」参照）を利用することが多いようである。

の金属種がどの程度ふくまれているのか、あるいは検出限界以下なのか、ということを確認することが可能である。

■実例：TiO₂(B) 中のチタンおよびカリウム量の定量

TiO₂(B) とは、Marchand らによって報告¹⁷³された人工の酸化チタン結晶である¹⁷⁴。チタン酸カリウム (K₂Ti₄O₉) のカリウムをイオン交換してえられるチタン酸水和物 (H₂Ti₄O₉ · H₂O) を焼成することによって合成する。さいしよの論文中的 XRD パターンがあやまってべつの結晶のものに入れかわって掲載されていたため、結晶型を決定することができず、やむをえず組成分析をおこなった経験がある¹⁷⁵。やり方は、試料を硫酸アンモニウムをふくむ熱濃硫酸に溶解させ¹⁷⁶、溶液中のチタンイオンとカリウムイオンをそれぞれ吸光光度法、原子吸光法によって定量するものである。

試料 0.500 g を三角フラスコにとり、濃硫酸 25 cm³ と硫酸アンモニウム 25 g をくわえる。試料が全部溶解して明るい黄色（黄金色）になるまで、ガスバーナーでゆっくりと加熱し、室温まで放冷する。加熱時には亜硫酸ガス (SO₂) が発生するため、かならずドラ

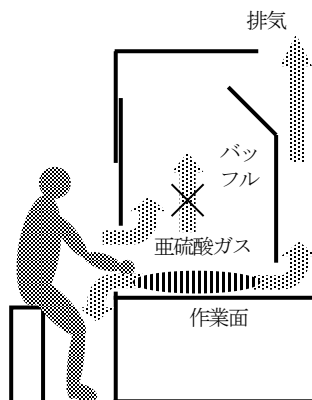


図 2-30 空気より重いガスをドラフトであつかう場合の対策

空気より重いガスを上方へ吸引しても、外気が上がるだけで、重いガスは手前からあふれてしまう。奥の下部から吸引するのがよい。

¹⁷³ R. Marchand, L. Brohan, M. Trounoix, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 1129-1133 (1980)

¹⁷⁴ この名称のなかの「B」が brookite (ブルカイト) の意味であると誤解している人もいるが、まったくべつのものである。

¹⁷⁵ B. Ohtani, K. Tennou, S.-i. Nishimoto, T. Inui, *J. Photosci.*, **2**, 7-11 (1995). 上記報告の XRD パターンがまちがっていることを結論するのに半年以上要した。原著者が気づいていたかどうかは不明だが、研究にはこのような無駄な時間がつきまとう。

¹⁷⁶ J. A. Rahm, *Anal. Chem.*, **24**, 1832-1833 (1952)

フト中で作業する。亜硫酸ガスは密度が空気より高い（空気より重い）ので、天井から吸引するタイプのドラフトだと、ドラフトの作業面付近に滞留し、やがてドラフト前面から床に流れだすことがある。このため、作業者が気づかないうちに、部屋の反対側にいる人が急に咳き込むというような事態が起きる。できれば、ドラフトの作業面奥から吸引するタイプのものをつかうか、この吸引方式に切り替えてつかうこと。

反応物（ほとんどが濃硫酸）をビーカの中の適当量の水の中にくわえ（濃硫酸に水を入れないこと）、三角フラスコに付着しているものも水で洗い入れる。さらに、この水溶液を 100 cm³あるいは 200 cm³のメスフラスコに入れ、三角フラスコの場合と同様にビーカにのこっているものも洗い入れる。この操作は試料溶液の体積をきめるために必要であり、この実験の定量精度はほとんどこの段階できまるといってよい。メスフラスコを適切に使用すれば、3桁の有効数字を確保できる。もっともだいじな点は、標線までの体積の 80% くらいまで水でうすめたらよく混ぜて均一にすること（密度の分布ができるのをふせぐ）、標線より上についた溶液を水で洗い落とすこと、標線ちかくまで水を入れたら標線より上の水¹⁷⁾をキムワイブなどでぬぐいとること、および、メニスカス底部を標線にあわせることである。以前は、メスフラスコのガラスの材質によっては、加熱すると内容積が変わる可能性があり、洗浄しても加熱乾燥しないのが原則であった。現在は、ほとんど膨張率の小さいパイレックス (Pyrex) ガラスであるため、その心配はほぼないといえる。むしろ

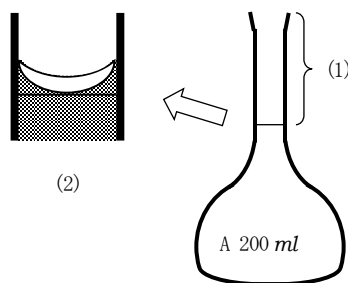


図 2-31 メスフラスコの使用時の注意点

- (1) 標線のちかくまで水を入れ、この部分の水滴をキムワイブなどでとる。
- (2) 壁に水滴がつかないように注意しながらスポイトなどで水を入れ、メニスカス底部を標線にあわせる。

¹⁷⁾ 「標線より上には溶液はついていないはず。ついてるのは水」ということである。

る、上記のような基本的な操作法を誤ることによって生じる誤差のほうが大きいと思われる¹⁷⁸。このえられた溶液の一部をとって、水で適当な濃度に希釈し、チタンとカリウムの定量をおこなう。カリウムの定量は、イオン交換が完全であることをしめすためである。なお、カリウムの場合にはほとんどガラスからの漏出はないが、ナトリウムはガラスに多くふくまれており、ナトリウムの定量が必要な場合には、溶解作業をふくめてガラス製の容器などはつかえない。ICP¹⁷⁹が利用できる環境であれば、そのまま分析すればよい。原子吸光法でも定量可能であるが、チタンの感度は比較的低いので、吸光光度法をつかう場合が多い¹⁸⁰。

原子吸光法による元素の含有量の測定¹⁸¹

試料中の金属成分を原子状態の気体にし、原子に特有の光吸収を測定して定量する¹⁸²。もともとは、海や河川、湖沼などの水分析に多用されていたが、この分野では、誘導結合プラズマ発光分析（ICP）におきかわっている。原子吸光

¹⁷⁸ なお、市販のメスフラスコには、容量のほかに「A」（あるいは「B」）の表示がある。これは誤差規格を示している。以前は、入用（にゅうよう＝einguss：容器に入った状態での体積）と出用（でよう＝aufguss：容器から出したときの体積・メスシリンダがこれにあたる）を区別するために、それぞれ「E」「A」と表示されていたが、現在は出用のメスフラスコはありえない（もともと用途があったとは思えない）という意味なのか、表示されていない。

¹⁷⁹ 誘導結合プラズマ発光分析装置：アルゴンプラズマ中に試料を投入し、各原子からの特性発光を分析する装置で、同時に多数の元素の分析ができ、感度も高い。プラズマ中で発生したイオンを質量分析する ICP 質量分析法（ICP-MS）はさらに感度が高い（およそ 1 桁）。ICP は Inductively Coupled Plasma（高周波誘導結合プラズマ）の頭文字で、一種の光源の名称にすぎず、分析法をあらわしているわけではないが、これをつかった分析を ICP と略称することが多い。

¹⁸⁰ たとえば、同仁化学研究所（<http://www.dojindo.co.jp/>）「Diantipyrylmethane（4,4'-Diantipyrylmethane, monohydrate）」などの比色試薬が販売されている。

¹⁸¹ 詳細については、たとえば、平嶋克亨「原子吸光分析法」泉美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫監修『第2版 機器分析のてびき 第3集』化学同人（1996）p.19などを参照。原子吸光法に関する著者の知識と技術のほとんどは、学部・修士課程の研究室の先輩である吉川正和氏（現 京都工芸繊維大学繊維学部教授）から教わったものである。

¹⁸² 英語名は atomic absorption spectrophotometer であるが、他の装置のように略称（たとえば「AA」とすることも可能）でよばれることはほとんどなく、日本では「原子吸光（げんしきゆうこう）」とよばれることが多い。

法の最大の欠点は、測定対象元素ごとに光源（ホロワカソードランプ）をそろえなければならない点にあるので、このような準備が不要で、かつ感度が高い ICP が利用できるのであれば、あえて原子吸光測定装置を購入、使用する必要はない。

装置の感度は、おもに元素の種類によってきまる。著者の感覚では、銀 (Ag) が基準になっている。銀の場合、数十ミリグラム程度の光触媒に数重量パーセントの銀が析出するような実験をおこなったときに、測定が精度よくおこなえる。光源からの光の 1% を吸収する試料溶液濃度である「1% 吸収濃度」¹⁸³ で比較すると、銀 ($0.06 \text{ ppm} = \mu\text{g cm}^{-3}$) と同程度、またはより感度が高い元素として (元素記号のアルファベット順)、つぎのようなものがある。

Be, Ca, Cd, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Zn

これら以外は 1 桁程度以上感度が低い¹⁸⁴ので、上記のような測定条件に制限が出てくることになり、ホロワカソードランプを購入する前に十分に検討する必要がある。

■実例：原子吸光法による光触媒上の銀の析出量の定量

光触媒反応によって、酸化チタン上に銀が析出する反応については、第 1 章 Section 2 で説明した。その実験のうちで原子吸光法による分析の詳細である。

(1) 原子吸光測定装置の準備 (検量線溶液) : 通常の原子吸光測定装置 (アセチレン-空気炎のフレーム法) で銀の定量をおこなう場合、測定濃度範囲はおおよそ $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度であるので、2.00, 4.00, 6.00, 8.00, $10.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度の検量線溶液を各 500 cm^3 ずつ調製する。まず、 $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度の硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液 (以下「保存溶液」) を 100 cm^3 メスフラスコをつかって調製する (メスフラスコの使用上の注意点は前述)。当然ではあるが、銀イオンは塩素イオンがあると塩化

¹⁸³ 原子吸光の装置のメーカーではかならずこの資料を用意している。

¹⁸⁴ たとえば、チタン (Ti) は約 3 ppm で、銀と比べて 2 桁感度が低い。

銀の沈殿をつくるので、水道水はつかえない。イオン交換水あるいは蒸留水もちいること。500 cm³ のメスフラスコにピペッタ（一定量あるいは可変量の液体をとりかえ式のプラスチックチップ中に採取/排出するピペット）で 1.00 cm³ の硝酸銀水溶液を入れ、水をくわえて 500 cm³ とする。これをプラスチックビンに入れる。プラスチックビンは白色で内ブタがついているものがよい¹⁸⁵。銀イオンをふくむ溶液は光により還元されて析出することがあるので、着色ビンがよいとする解説書もあるが、白色のビンをつかって暗所に保管するほうがよい¹⁸⁶。また着色ガラスビンの場合には、重金属がふくまれている可能性もある。メスフラスコ内部にのこった硝酸銀溶液を水で数回置換洗浄し¹⁸⁷、保存溶液 2.00 cm³（1.00 cm³ で 2 回）くわえて希釈する¹⁸⁸。保存溶液の使用量を順次増やして検量線溶液 5 本とする。装置により最大濃度がことなる場合には、保存溶液をつくる時に濃度を調整すればよい。要は、最大濃度と比べて、濃度が 100, 80, 60, 40, および 20% の溶液もちいるということである。検量線溶液と保存溶液を暗所に保管する。銀が析出して黒くなっていたり、測定して検量線の直線性が低下したときは、保存溶液をつかって検量線溶液をつくりなおす。

- (2) 装置の準備： 目的元素（ここでは銀）のホロワカソードランプを装着して通電する。バーナーの位置を調節する（バーナーの種類と条件によって、光をとおすのに適切な炎の位置（高さ）がきまっている）。必要なら、**図 2-32** のような治具をつくり、クリップの足をバーナーの溝（スリット）

¹⁸⁵ 市販の緩衝溶液の使用済みプラスチック（ポリエチレン）ビンが最適である。内ブタつきのビンをあけるときは、まず何度か転倒させて、なかみを均一にする（揮発した水分が上部に凝集していると、溶液の濃度が変化している）。外ブタをとって（当然）うらがえしに置き、内ブタについている液滴を軽くたたいて落としてから、内ブタをとり、外ブタのなかにうらがえしに置く。とじるときには、外ブタといっしょに内ブタをビンの上に置き、内ブタを押し込んで、外ブタをしめる。

¹⁸⁶ 着色ビンだと析出してもすぐにわからないが、白色なら気づきやすいからである。

¹⁸⁷ 銀イオンをふくむ廃液は回収して重金属含有水溶液として処分する。

¹⁸⁸ メスフラスコ内部を乾燥する必要はない、希釈にもちいる水とおなじ水で洗浄すれば、それがのこっていても問題ない。

に差し込んで、検出光のスポット位置を見ながら、バーナーのとりつけ位置調整¹⁸⁹をおこなう。

多くの装置では、バーナーは予混合式¹⁹⁰であり、噴霧した試料の一部だけがフレームに入り、のこりはドレインチューブをとおって廃液ビンに落ちる。廃液ビンにはいつも水が入っていてドレインチューブの先端が浸かっているようにしないと、燃料や助燃ガスがドレインチューブから放出されるので注意。

- (3) 検量線の作成： 検量線溶液を順次測定して検量線を作成する。フレーム中の対象金属原子の量は比較的変動が大きいので、平均化が必要である。現在市販されているほとんどの装置¹⁹¹では、吸光度をデジタル化して平均化してデータとし、これをもとに検量線を作成してくれることが多い。かつてはペンレコーダで記録したものをもとに「めのこ」で平均値をもとめていたので、「おかしな」結果はすぐにわかり、再測定をするなどの対応も可能であったが、

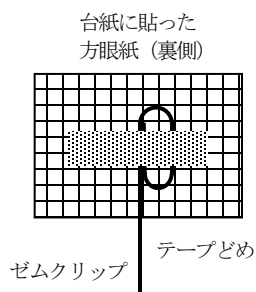


図 2-32 バーナーの位置あわせ用具

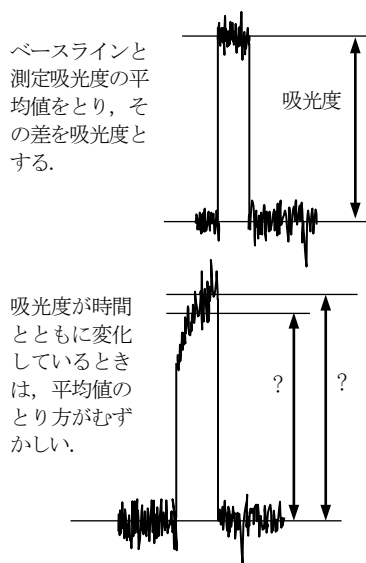


図 2-33 原子吸光法の生データの例

¹⁸⁹ スリットの両端でおこなう。

¹⁹⁰ 燃料ガスと助燃ガス中に試料溶液を噴霧し、それをバーナーのスリットから出す。噴霧器（スプレー）から出た微粒子はガスの流れにそってバーナーまで到達するが、大きな粒子（液滴）は途中で落ちる（あるいは強制的に落とす）ようになっている。

¹⁹¹ かつては純国産（このことばも死語にちかいが）の装置がなく、高価であったが、今は国産のものが比較的安価に購入できる。

今では逆にそれがむずかしい。検量線の精度に大きな影響をあたえるのがベースライン（バックグラウンド）である。通常のフレイム型では、試料溶液や検量線溶液を測定しない間は、プラスチックビーカーに入れたイオン交換水や蒸留水などをつねに噴霧することになっている。バックグラウンドが変動するのは、装置の問題（光源や検出器の安定性）によるものをのぞくと、ほとんどは、この水の「汚れ」が理由である。水溶液はポリエチレンのチューブによって吸引されてフレイム内に噴霧される。元来、ポリエチレンの表面は水に濡れない（疎水的）ので、試料や検量線溶液がのこることはすくないが、長時間使用すると表面が酸化劣化して濡れるようになるので、ときどき交換する。また、液滴がのこると汚染につながるので、水溶液を交換するときには、チューブの先端を容器（あるいはビーカー）の口ではじいて液滴がのこらないようにするのがポイントである。

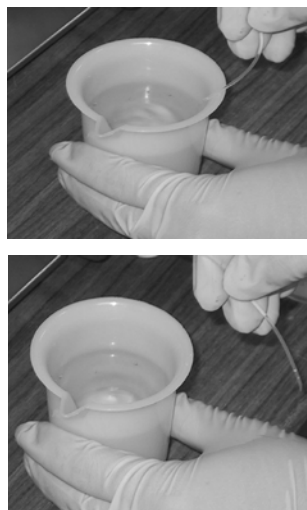


図 2-34 原子吸光のサンプルリングチューブのあつかい方

(上) 容器の口にひっかけて、(下) はじく

- (4) 反応混合物の処理と測定： 目的の成分を何らかの方法で溶液にする。酸化チタン上の銀は、濃硝酸によって溶解できる。これは選択的であるが、酸化チタンがとけてもべつに問題はない。著者の研究室では、遠心管などの入った銀担持酸化チタン（通常 50 mg 程度）は洗浄後、110℃で一週間乾燥させ、ドラフト中で 1 cm³ の濃硝酸をガラスのホールピペットでくわえる。銀の量によっては、黄～オレンジ色の二酸化窒素（NO₂）が発生するのが見える。遠心管の上部を横から息をふき、発生ガスを追いだす。懸濁液の色が白色（酸化チタン）になるまで混合物を振り混ぜて反応させる。適

当量の水をくわえてから遠心分離し、上ずみを直接、あるいはさらに希釈してから分析をおこなう。この2段階の希釈の倍率は、(a) 最終濃度が、検量線溶液の最大濃度と最小濃度の間に入ることと、(b) 分析溶液の体積が 10~15 cm³ 程度になるようにする、ということを考えてきめる。どのような場合でも、予想がはずれることを考慮して、全部の分析がおわるまでは、試料溶液を保存しておく。測定時の注意点は、検量線溶液の場合とおなじで、「試料容器をあける前に容器を転倒させ、内ブタをたたいて液滴を落とす」とことと、前述の「ポリエチレンパイプの先端の水滴をはじいて落とす」ことがとくに重要である。

選択的溶解による酸化チタン結晶含量の定量

熱濃硫酸による溶解¹⁹²は非選択的であり、酸化チタンはすべて溶解する。これに対して、フッ化水素酸（フッ酸）は結晶選択的であるとされており、アナターズとルチルの混合物からは、ルチルがとけのこるとされている¹⁹³。ただし、溶解前後の粉末のX線回折パターンからは、アナターズがすべて溶解していることはわかるが、ルチルがまったく溶解していないかどうかは不明であるので、のこったルチル量は最小値であると考えべきである。

粉末上ではなく、電極上の析出物については、フッ化水素酸の濃度によっては、アモルファスの溶解（エッチング¹⁹⁴）速度がアナターズより速いという報告¹⁹⁵もあり、著者も結晶とアモルファスの分別の可能性を検討したことがあるが、粒径の小さい結晶部分の溶解がさけられず、断念した経験がある。条件をつめれば、実現する可能性はのこっている。

¹⁹² 「第2章 Section 3 ■実例：TiO₂(B) 中のチタンおよびカリウム量の定量」参照。

¹⁹³ T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2417-2420 (2001)

¹⁹⁴ 「etching」。溶解するという操作のことを、もとの動詞をつかって「etch する」と言う人もいるが、専門外の人の前でつかうのは、はばかられるところである。

¹⁹⁵ E. T. Fitzgibbons, K. J. Sladek, W. H. Hartwig, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 735-739 (1972).

3-2 熱分析 (Thermal Analysis)

熱分析の概要

熱分析とは、試料を加熱、冷却させながら、物性や化学反応性を連続的に測定するもので、何らかの測定装置に温度制御機構がついていれば、熱分析とすることができるが、一般的に熱分析とされているのは、(1) 熱重量分析 (thermal gravimetry : TG), (2) 示差熱分析 (differential thermal analysis : DTA), および (3) 示差走査熱量分析 (differential scanning calorimetry : DSC) の3つである。これらについては、NMR や XRD とおなじように、説明なしで略号でよばれることがほとんどである。えられる結果は、試料によって多種多様である。光触媒に関連するものとしては、光触媒にふくまれる水分量、有機物の分解過程と温度、結晶転移、あるいはアモルファスの結晶化などがあげられる。ちなみに、この熱分析の結果をもとに熱処理条件をきめたり、焼成試料の物性を推定することもあるが、熱分析での昇温速度 (10 K min^{-1} 程度¹⁹⁶が標準) と焼成時の昇温速度がことなること、および、焼成では一定温度である程度の時間熱処理するので、熱分析の温度と焼成の温度では意味がことなることに注意すべきである。たとえば、熱分析の結果から、ある温度で結晶転移を起こすことがわかったとして、その温度以下で焼成したからといって、結晶転移を起こしていないとは断定できない。

熱重量分析 (TG)

試料を一定速度で加熱しながら重量変化を追跡する。熱電対の上のせた試料ホルダを、温度を精密制御した電気炉中で加熱する。熱電対部分をふくめた資料部が天秤の一部となっていて、重量変化を記録できる。天秤部をのぞけば、つぎの DTA と共通¹⁹⁷なので、TG と DTA が一体となっていることが多い。通

¹⁹⁶ 速いほどピークは鋭くなるが、ピークの分離は低下する。ちなみに、K (ケルビン) は絶対温度の単位であるが、ここでの温度差 (°) についてもつかってよいことになっている。

¹⁹⁷ DTA では、もう1つ基準物質用の試料ホルダと熱電対がある。

常は、電気炉の温度調節用にべつに熱電対がついており、記録するのは、試料ホルダ下の熱電対で測った温度とそのときの重量である。試料部は各種のガス雰囲気にできることが多いが、大気中での測定結果をしめすことが多い。詳細については、つぎの DTA といっしょに説明する。

示差熱分析 (DTA)

「differential」の訳語が「示差 (しさ)」になった経緯はよくわからないが、この分析法の意味は、試料と基準物質をおなじ状態で加熱したときに、それぞれの試料の温度の差を記録するということである。したがって、基準物質は、あたえられた熱量に対して単調に温度が上昇する (電気炉内の温度調節用の熱電対で測った温度とおなじ) ものをえらぶ必要がある。よくつかわれるのは十分に熱処理した α -アルミナ粉末である。TG と一体になっているものでは、試料側のみが天秤になっている。電気炉の温度を直線的に上昇させると、試料で吸熱過程 (endothermic・物理的か化学的かを問わない) があれば、試料温度は基準物質温度より低くなり、逆に発熱過程 (exothermic) があれば、試料温度は基準物質より高くなる。通常は、温度変化を左から右にとり、吸熱過程は下向きに、発熱過程は上向きになるようにプロットし、それぞれ「endo」「exo」と表示することが多い。上でのべた TG をおなじチャートに記録すると、現れたピークの過程を推定するのが容易になる¹⁹⁸。

¹⁹⁸ 現在では、結果はすべてパーソナルコンピュータで処理されるから、上記のような横軸が温度、縦軸が示差熱 (と重量) というチャートがえられるのが当然のように思えるが、コンピュータ制御でないときには、3ペンの記録計 (レコーダ) をつかい、1つ目のペンが温度、2つ目が重量、そして3つ目が示差熱といったぐあいであった。よっぽど特殊な (高価な) レコーダでもないかぎり、チャート紙は一定速度で送られ、3色のペンが記録するわけであるが、ペンどうしの動きが交差することができないので、3つのペンの原点はすべてすこしずつずれている (たとえば 10 mm ずつ)。このため、測定後にペン位置のずれを考慮に入れながらデータを全部読んで、罫紙とよばれる紙にデータを集計していた。今となっては想像もつかない話である。だいたいどこでも大学や学科名を印刷した罫紙というものがあつたが、すでに存在しない。もともとは和文タイプライターで印字するためのものではないかと思われるが、この和文タイプライターも、グリコ・森永事件も知らない世代には説明不能である。

DTA と TG データの解釈

TG については重量が増加する場合と減少する場合、および変化しない場合の3つが、DTA については吸熱、発熱、および変化なしの3つがある。両方とも変化しなければピークにならないので、その場合をのぞくと、合計で8とおりのパターンに大別でき、さらに、ピークが出現するだいたいの温度や測定の雰

表 2-2 示差熱分析と熱重量分析の結果の大別

DTA	TG	雰囲気	過程（ [] 内は一例）	頻度
発熱	増加	空気 (酸化的)	酸化による固体酸化物の形成 [金属から金属酸化物]	○
発熱	減少	空気 (酸化的)	酸化（燃焼）反応生成物が気体になる [有機物の燃焼]	◎
		依存しない	脱離をとまなう化学反応（縮合）・吸着物の脱離	○
発熱	一定	依存しない	同一組成でより安定な結晶相への転移 [アモルファスのアナターズへの結晶化]	○
吸熱	増加	還元雰囲気	還元・水素化物の形成	△
吸熱	減少	依存しない	付着成分の揮発 [物理吸着水の脱離]・脱水縮合 [表面水酸基の脱水縮合]・固体成分の昇華・熱分解 [酸化物からの酸素脱離]	◎
吸熱	一定	依存しない	固体の融解・同一組成で別の結晶相への転移（可逆過程）	△
一定	増加	—	(可能性低い)	×
一定	減少	—	(可能性低い)	×

囲気も考慮に入れると表 2-2 のように分類できる。

ここであげた過程は可能性をしめすだけで、これらに限定されるわけではないことに注意。また、大きなピークと小さなピークが重なる場合には、ピーク形状からだけでは、吸熱・発熱のいずれのピークなのかを判別するのはむずかしい。これは、熱分析のように両方向にピークが生じうる場合に特有の現象で、図 2-35 にしめすように、2種のピークが重なったときに、どちら向きのピークであるかを判別するのは論理的に不可能である。ピークの帰属の判断のたすけになるのは、昇温したサンプルの冷却時の測定をして比較することで、これによって可逆と不可逆の過程を区別できる。実際には、可逆な過程（相転移など）でも加熱時と冷却時のピーク温度は一致しないヒステリシスをしめす。また、途中まで加熱したのち、もういちど室温にもどして再測定することもおこなわれる。なお、DTA のピーク強度は、その過程の量的な尺度にはなるが、絶対値をもとめることができない。つまり、ことなる試料についておなじ位置（温度）にピークがあり、おなじ過程に帰属できる場合、ピークの大小関係と試料の特性を関係づけることはできるが、ことなる位置にあるピークどうしの量的な比較はむずかしい。この点がつぎの DSC とことなる点である。

ピークの判別の際に問題になるもう 1 つのポイントはベースラインである。装置の「くせ」もある¹⁹⁹が、本質的には、基準（参照）試料と測定試料の熱容量（比熱と使用重量の

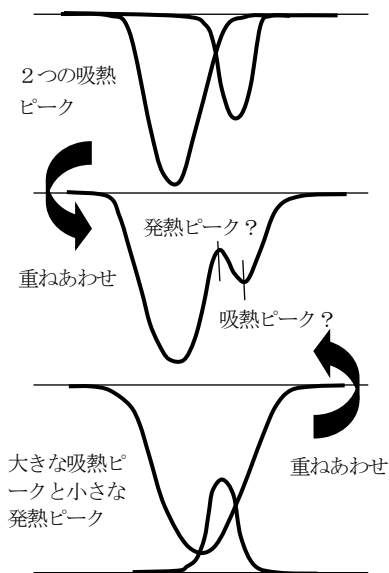


図 2-35 2種類のピークの重ねあわせ

¹⁹⁹ 市販の装置にはベースラインの補正機構がついていることが多い。

積) がことなると、ベースラインは水平にはならない。熱によって試料が物理的、化学的に変化するのを追跡しているわけだから、測定試料の比熱が全温度領域で一定であることはのぞめない。したがって、厳密な意味で「水平なベースライン」はありえないのだが、ベースラインの曲がり問題になるときは、基準試料と測定試料の使用量を調節してみるのも一手である。

光触媒の関連では、物理吸着水（水分子として付着しているもの）の脱離、脱水（表面水酸基からの水の脱離）、結晶相の変化、および光触媒あるいは担持金属の酸化がよく見られる現象である。

示差走査熱量分析 (DSC)

DTA では発熱か吸熱かという半定量的（おなじ物質でおなじ原因の熱変化であればピークの強度から相対量を知ることは可能）な測定であったが、DSC ではその変化にともなって出入りする熱量の絶対値を知ることができる。基本的には、基準試料と測定試料を熱抵抗を介して加熱ブロック上に置き、ブロックを加熱しながら両試料の間の温度差を測定²⁰⁰することによって、流入する熱量を測定する装置である。試料セルからの熱の拡散も関係するので、試料セルをふくむ部分に一定流量の気体を流通させる²⁰¹。したがって、雰囲気制御できるとも言えるのだが、実際にはセルは密閉するので、DTA の場合のように自由にえらべるというわけではなく、通常は窒素だけと考えたほうがよい²⁰²。このため、酸化反応のような化学変化による熱の出入りを測定することはできない。気体流量がかわれば測定値の絶対量が変わるため、一定流量をたもつ必要がある²⁰³。

DSC では、試料の熱伝導が重要であり、熱伝導性が高い金属性のセル内に試料をできるだけ高密度になるようにつめることが重要なポイントになる。試料

²⁰⁰ DSC でも DTA と同じように温度差を計るタイプもある（らしい）。

²⁰¹ DSC ではガス雰囲気がかわると表示される熱量の値が変わる。著者は、窒素以外のガスを流通させる DSC は見たことがない。

²⁰² ヘリウムでも測定可能だが、感度が低下するため使用する意味はほとんどないらしい。

²⁰³ 市販装置では当然ながらマスフローコントローラが装備されている。

セルとして多用されるのがアルミニウム製のもので、「身」とフタの組になっていて、「身」のなかに試料を入れ、フタをして、クリンパとよばれる器械で圧縮・密封する。このため、原則として試料の回収とセルの再使用はおこなわない。また、アルミニウムが軟化するため、測定は 600 °C 程度が限界となる。装置じしんの最高使用温度がもっと高く、高温領域での測定が必要という場合には、安価なアルミニウムではなく、白金製のセルをつかうこともある。

■実例：DSC による酸化チタン中のアモルファス成分の定量²⁰⁴

アモルファスは結晶と比較して熱力学的に不安定であり、アモルファス部分が結晶化すると発熱する。出光興産製アモルファス酸化チタン (UF-IT-S) をアルミニウム製セルに密封し、窒素雰囲気下で DSC 分析をおこなうと、723 K (450 °C) 付近に発熱ピークが認められた。いちど 973 K まで昇温したサンプルでは、ピークは現れなかった。べつの TG 測定では、この温度領域では重量変化はなく、考えられる理由は同一組成での結晶転移しかない。また、試料をこの温度で加熱すると、アナタース結晶相の XRD パターンをあたえた。したがって、これをアモルファス-アナタースの結晶化ピークと考え、ベースラインより上の面積から、装置に固有の係数をかけて、発熱量をもとめたところ、 217 J g^{-1} ($4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) がえられた。アモルファス-アナタース混合物では、試料の DSC ピーク面積からアモルファス分率をもとめることができる。おなじ試料に対して、XRD によりアナタース分率を測定した結果と比較すると、結晶子の大きさが小さい場合には、XRD による定量に誤差を生じることがわかった。

²⁰⁴ B. Ohtani, Y. Ogawa, S.-i. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3746-3752 (1997). 「第 2 章 Section 2 ■実例：アモルファス酸化チタン中のアナタース結晶の定量」参照。

3-3 X線光電子分光法 (XPS)

XPSの測定原理

X線光電子分光法は、X-ray photoelectron spectroscopy から XPS, あるいは Electron Spectroscopy for Chemical Analysis から ESCA とよばれる。X線は試料中に数百マイクロメートルから数ミリメートル程度の深さまで侵入²⁰⁵し、原子から電子をたたきだす。しかし、固体中の電子は平均自由行程が小さいため、固体から脱出できる電子はそのうちのほんの一部である。1000 eV の運動エネルギーをもつ電子の平均自由行程は金属中で 0.5~2 nm, 酸化物中で 1.5~4 nm. 運動エネルギーが小さければさらに小さくなる。したがって、試料表面から数ナノメートルの部分からの情報だけがえられることになる。

X線源はマグネシウムあるいはアルミニウムをターゲットとし、それに加速電子線を当ててX線を発生させるX線発生管²⁰⁶をもちいて試料にX線を照射し、試料から飛びだした電子²⁰⁷の運動エネルギー分布を測定する。試料中の原子がもつ電子は、X線のエネルギーを吸収して原子核からの束縛(結合エネルギー²⁰⁸)をのがれ、あまったエネルギーを運動エネルギーとして飛びだすことになる。したがって、

$$(\text{結合エネルギー/eV}) = (\text{X線のエネルギー/eV}) - (\text{運動エネルギー/eV}) \quad (2.62)$$

となる。ここで結合エネルギーは真空レベルを基準としたものである²⁰⁹。マグ

²⁰⁵ X線をふくめて電磁波が固体に侵入すると、吸収によって、しだいに強度が減少するが、減少の度合いは深さに対して指数関数的であり、どれだけ深さが大きくなっても、ゼロになることはない。このため、電磁波の侵入深さは、たとえば「入射強度に対して強度が $1/e$ (e は自然対数の底) になる深さ」というふうに定義する必要がある。この点を認識しないで引用すると意味がわからなくなる。

²⁰⁶ 第2章 Section 2 X線源 参照。

²⁰⁷ これを「光電子 (photoelectron)」とよぶ。

²⁰⁸ 「binding energy」. 「束縛エネルギー」ともよばれる。

²⁰⁹ 実際には、試料とアナライザはべつの材質なので、仕事関数 (work function・表面から真空まで電子を引きだすのに要するエネルギー) のちがいがあり、そのため、アナライザで検出される運動エネルギーはその影響を受ける。

ネシウムとアルミニウムをターゲットとするX線管が発する K_{α} 放射X線のエネルギーは、1253.6 および 1486.6 eV なので、それ以下の結合エネルギーのみを測定できる。式 2.62 からもとめた結合エネルギーをよこ軸に、光電子数をたて軸にとったスペクトル²¹⁰がえられる。結合エネルギーは、元素とその軌道に特有の値をもつので、元素分析をおこなうことができる。また、原子の化学状態によってその値がシフトするため、その原子の状態、とくに荷電状態を知ることができるため、化学分析ができることになる。このため、前述のように ESCA とよばれる。これは、簡単に言えば、原子の酸化状態(価数)によって結合エネルギーが変化することであり、より酸化された価数の大きいカチオンになれば、電子を束縛することになり、運動エネルギーは小さく(えられる結合エネルギー値は大きく)なる。

XPS 測定-測定試料

光電子は気体分子と衝突して減衰するので、装置内は真空にする。一般にその圧力は 1.0×10^{-2} Pa (約 7.5×10^{-5} mmHg) 以下程度である。したがって、試料中の水分など揮発成分はあらかじめ取りのぞいて、装置を汚染しないように注意する必要がある。装置の測定室の前に処理室をもうけ、ここで何らかの化学・物理処理をしてから、大気に触れさせずに測定する場合もある。粉末試料は、微粒子が飛散して真空系を汚染することがあるため、装置の管理者からはきられる。赤外分光測定用の錠剤成型器などを利用してペレットにして測定する。試料サイズは、直径 10 mm 程度²¹¹の試料ホルダにとりつけられるもの。X線は試料表面の 1 mm 径程度の領域に照射され、そこからの光電子を検出するしくみなので、その程度のあらい位置分解能がある。

²¹⁰ よこ軸(独立変数)がエネルギーであるプロットをスペクトルとよぶ。ふつうは、エネルギーが小さいのが左側で、右に行くほどエネルギーが大きくなるようにするが、XPSの場合には、右から左へエネルギーが大きくなるように描くことが多い。著者はその理由を知らないが、測定値が運動エネルギーなので、さいしょはそれを独立変数として、左から右へエネルギー値として大きくなるように描いたなごりではないかと想像している。

²¹¹ もちろん装置によってことなる。

帯電とその補正

試料にX線が当たって電子が放出されると、金属などの導電性試料をのぞいて、試料が正に帯電（チャージアップ=charge up）することになる。このため、電子は放出されにくくなり、スペクトルは高結合エネルギー側にシフトする。あらかじめ少量の金を蒸着しておいて、Au 4f_{7/2} のピークの結合エネルギーを 83.8 eV とするか、炭素²¹²の C 1s 電子の結合エネルギーを 285.0 eV²¹³とすることが多い。最近の装置では、帯電を防止するために、電子線を照射する機構をそなえたものもある（ようである）。

定性と定量分析

通常は、ワイドレンジ（wide range・全測定可能エネルギー領域）測定をおこない、つぎに測定したい元素（の特定の軌道）の光電子ピークのエネルギー範囲（ナローレンジ=narrow range）を精密に測定することが多い。ワイドレンジのスペクトルの各ピークをそれぞれの元素に帰属し、ピーク強度に感度係数（atomic sensitive factor）をかけて補正することによって、元素の存在割合を算出することができる²¹⁴。これは表面分析であるが、およそ数ナノメートルと考えられる光電子の脱出深さが、その「表面」の厚さに相当する。しかしたとえば、ナノメートルサイズの微粒子の集積体のような試料の場合、集積体としては表面の情報であるが、微粒子の1つ1つについては、表面ではなく

²¹² 何も炭素分（有機物）を表面につけたおぼえがなくても、かならずこのあたりにピークが生じる。炭化水素に由来すると考えられており、空気中の浮遊分子が試料の表面へ吸着したものである。逆に、有機化合物を表面に積極的に付着（結合）させた試料では、炭化水素のピークが見えないことがあり、上記の金のようなべつの標準が必要になる場合もある。困るのは、炭化水素のピークが複数のピークからなっているような場合で、どこを基準の位置にするかの判断がむずかしい。

²¹³ 284.0 や 284.8 eV とする文献もある。[中島剛「ESCA」泉美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫監修『第2版 機器分析のてびき 第3集』化学同人（1996）p.89]では2種類の値が出てくる。文献に測定法を記載するときは、炭素のピークをいくつに設定したのかをしめす必要がある。

²¹⁴ 今どきの装置は自動的に算出してくれるようである。光触媒や触媒関係の分析では、表面の元素の組成をもとめようとするのは（すくなくとも著者の場合には）すくなく、状態分析を重要視することが多い。大きな理由は、組成分析があくまで相対値しかえられないこと、どのくらいの深さからの情報であるかを特定できない（しにくい）からである。

バルクの情報となる（後述）。

各元素のピーク位置においては、その化学状態（酸化状態）²¹⁵によってピーク位置がシフトする²¹⁶。ピーク位置と酸化状態については文献値²¹⁷もあるが、その酸化状態をもつ標準試料を同様に測定して、ピーク位置を比べるのがもっとも説得力がある²¹⁸。複数の状態が共存している場合には、ピークはそれぞれの重ねあわせとなる。もともと、スピン-軌道相互作用により、1種類の状態でも複数のピークが一定比率で現れる²¹⁹場合もあるので、それらが分裂すれば複雑になる。それを分離するのが波形分離（デコンボリューション=deconvolution²²⁰）である。ほとんどの装置では、これをほぼ自動的におこなうソフトウェアが付属している。著者の研究で、このXPSによる化学分析をおこなった例としては、酸化チタンに担持させたパラジウムの状態分析²²¹や、硫化カドミウムナノ粒子の積層膜の分析²²²、あるいは、ダイヤモンド表面に化学的に固定した有機官能基の分析²²³などがある。

²¹⁵ たとえば有機化合物中の炭素で、結合しているのが、水素、フッ素、あるいは酸素などのいずれであるかによってシフト量がことなる。

²¹⁶ さいきん、酸化チタンに窒素をドーピングして、可視光に応答するようにする研究がさかんにおこなわれている。窒素の存在状態についてXPSで分析することが多く（それしかないとも言える）、報告では「…… eVのN 1sピークはTi-N結合に帰属される」というような表現が頻出する。おそらく、最初の論文がそのような表現をしたためと思われるが、その原理から明らかなように、XPSのピークは、（赤外分光法のように）ある特定の原子間の結合に帰属されるわけではなく、あくまで対象する原子の酸化状態をしめしている。そのため、著者には上記の表現の意味が理解できない。

²¹⁷ 「J. Chastain ed., "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp. (1992)」が有名。

²¹⁸ しかし、やはり同定にはなりえない。

²¹⁹ たとえば、ピークの帰属として「 $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ 」と書かれているのが、このスピン-軌道相互作用によるピーク。

²²⁰ このことば、すこし大きめの英和辞典でものっていないことがある。科学用語以外の一般的な意味がないのかもしれない。

²²¹ B. Ohtani, M. Kakimoto, S.-i. Nishimoto, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **70**, 265-272 (1993)

²²² T. Nakanishi, B. Ohtani, K. Uosaki, *J. Phys. Chem B.*, **102**, 1571-1577 (1998)

²²³ B. Ohtani, Y.-h. Kim, T. Yano, K. Hashimoto, A. Fujishima, K. Uosaki, *Chem. Lett.*, 953-954 (1998)

深さ方向分析

前述のように、XPS は試料の表面情報ではあるが、数ナノメートルの深さのものである。通常の測定では、X線が照射された試料表面から垂直方向に検出器を置いて測定する²⁴。この角度を小さくすると、表面からの深さがおなじでも、光電子の通過する距離が長くなるため、より表面にちかい光電子だけが検出されることになる。原理的には、検出器角度を 30° にすれば、信号をあたえる部分の試料の厚みは 90° の場合の $1/2$ になる。このように試料ホルダの向きをかえることによって、検出器角度をかえて測定する方法を、角度分解測定 (angle-resolved measurement) とよび、最外表面に存在する化学種の特定と、深さ方向の分布を知るためにつかわれている。便利な方法ではあるが、角度を小さくすると、検出器に到達する光電子の数は減少し、信号強度が下がるので、低角での検出には限界 (およそ 10°) がある。

逆に、もっと深い部分の分析をするためには、物理的に表面層を除去する以外に方法はない。ほとんどの装置で、アルゴンイオンエッチングをおこなうことができるようになっている。これは、加速したアルゴンイオンを試料表面にぶつけるもので、削り方の制

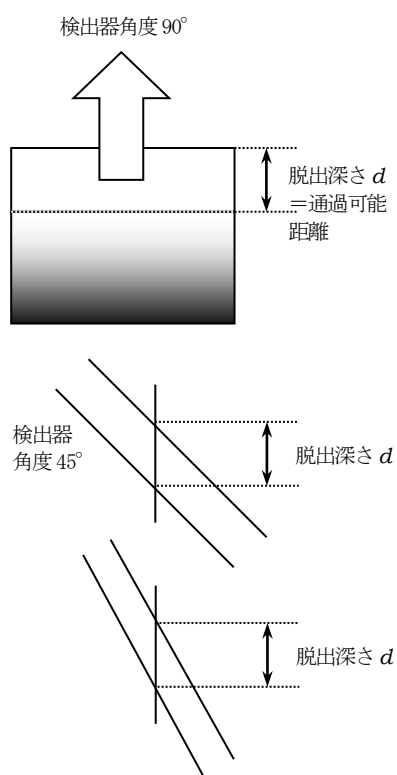


図 2-36 角度分解 XPS 測定

²⁴ 実際には、試料のほうを動かしているが……

御はエッチング時間によっておこなう。試料によって、エッチング効率がことなるため、どれだけ削られたかを正確に知ることはむずかしい。また、エッチングによって試料が化学的な変化を受ける可能性は否定できない。微粒子の集合体を試料とする場合には、どこが表面なのか（図 2-37）、ということになり、結果の解釈がむずかしい。エッチングにあまり過大な期待をしないほうがよい。

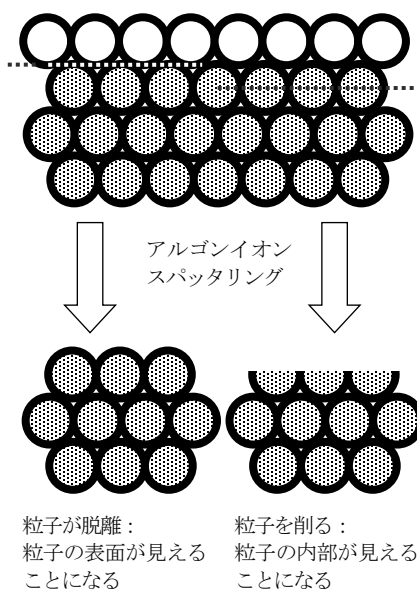


図 2-37 粒子の集合体を試料とする
XPS 測定とスパッタリング

3-4 光触媒の結晶欠陥

酸化チタンの結晶欠陥

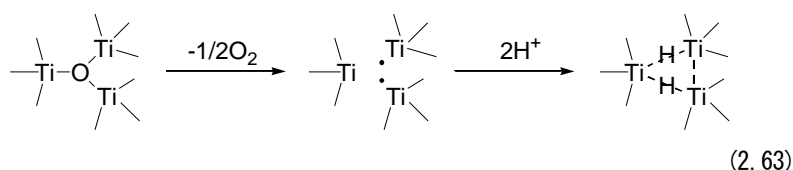
結晶欠陥は一種の構造であり、物理特性であるが、光触媒粒子の結晶中の欠陥について、物理的な測定をおこなった例はほとんどない。そもそも欠陥とは何なのかという議論がすっきりしていないのが現状と言える。酸化チタンについて言えば、結晶欠陥としての酸素欠陥についてよく知られている。これは、酸化チタンを高温で排気、あるいは水素処理することによって生成する。酸化チタン（ルチル）の単結晶は白色（半透明）で絶縁性であるが、高温で水素還元処理をおこなうと、黒色に変化して電気伝導性をしめす。これは、酸素欠陥が生じるためであるとされているが、具体的な構造についての知見はすくない。また、同様の挙動について、着色の原因が「3価のチタン（イオン） $[Ti^{3+}]^{25}$ が生成するため」という表現もある。いっぽう、アモルファス（無定形）

²⁵ 「3価」と「酸化」はどちらも読みが「さんか」なのでまぎらわしい。「ていーあいさんぷらす」という日本語なのか英語なのかわからない読み方が定着しつつある。この読み方は、クラブのイベントを紹介するときの「1人 2,000 円ワンドリンク（ひとりにせんえんわん

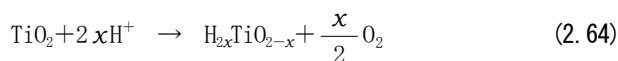
の酸化チタンからなる電極を電解還元すると、プロトンやリチウムイオンが挿入（インターカレーション）されることが報告されている。さらに、後述するように、白金などをつけていない酸化チタンを還元剤（電子供与体）の水溶液に懸濁させ、無酸素下で光を照射すると、灰あるいは青灰色に変化することも知られている。ここまでの知見をまとめると、

- (1) 酸化チタンを高温還元処理すると酸素欠陥が生じる
- (2) 酸化チタンの同様の着色は3価のチタンイオンの生成による
- (3) 酸化チタン電極を電解還元すると、カチオンが挿入される
- (4) 室温の光化学反応でも還元的な雰囲気では酸化チタンが着色する

となる。これらが、おなじことをべつの側面から見ているのかどうかの判断はむずかしいが、仮にこれが1つの現象であると考えれば、つぎのように再構成することが可能である。酸化チタンの結晶格子中の酸素イオン2個は、熱処理によって中性の酸素分子となって脱離し、その酸素に隣接するチタンイオン(Ti^{4+}) 3個²²⁶に対して2個の電子がのこされる。電荷の中性をたもつためには、そこに2個のカチオンが挿入される必要があり、通常条件では水のなかのプロトンが挿入される。



化学反応式（反応量論式）であらわせばつぎのようになる。



どりんく）」と似ている。

²²⁶ 便宜的に酸化チタンの構造を平面状に描くと、脱離する酸素原子に隣接するチタンイオンは2個になるが、3次元の結晶中では、酸素イオンは3つのチタンイオンに取り囲まれている。

この式にはあらわれないが、結果として $2x$ 個の 3 価のチタンイオンが生成していることになる。とくに重要なのは、この反応がどこまですすむのか、つまり、酸化チタン中の全部の Ti^{4+} が還元されることもあるのか、ということである。

酸化チタンの光化学還元

酸化チタン粉末を、メタノールあるいはトリエタノールアミン²⁷⁾の水溶液に懸濁させ、無酸素下で紫外光を照射すると、酸化チタン粒子の色が白から灰色（あるいは青灰色）に変化する。照射後空気にさらすと、しだいに退色する。また、白金コロイドを注入すると、水素が発生する。酸化チタンに白金などの貴金属を担持させると、色変化はほとんど観察されず、かわりに水素の発生が認められる。

■実例：光化学反応による酸化チタンの還元²⁸⁾

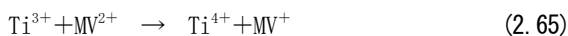
トリエタノールアミンの 10 vol% 水溶液（メタノール水溶液でもよいが、照射後にメチルビオロゲン水溶液をくわえる前に、アルカリ性にする必要がある） 5.0 cm^3 と、酸化チタン粉末 50 mg、テフロンコートマグネット（10 mm）を試験管（ $15\text{ mm} \times 105\text{ mm}$ ）²⁹⁾に入れ、15 min のアルゴンバブリングをして、ダブルキャップで密栓する。25°C の恒温水槽中で、400 W 高圧水銀灯の紫外光を照射する。攪拌速度は 1000 rpm。所定時間照射後、窒素置換したグローブボックス内で、脱気したメチルビオロゲン（ MV^{2+} ）水溶液（ $25\text{ mm}^3 \cdot$ 約 $60\text{ }\mu\text{mol}$ のメチルビオロゲンをふくむ）を注入し、ダブルキャップに開いたシリンジの針の穴を急速硬化型エポキシ樹脂で埋める。グローブボックスからとりだして、遠心分離器で酸化チタンを沈殿させる。もういちどグローブボックスにもど

²⁷⁾ 俗称である。IUPAC 名は「tris(2-hydroxyethyl)amine」あるいは「nitrilo-2,2',2"-triethanol」。

²⁸⁾ S. Ikeda, N. Sugiyama, S.-y. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Torimoto, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 778-783 (2003)

²⁹⁾ 通常の光触媒反応用の試験管より短いのは、そのまま遠心分離をおこなうため。

し、上ずみをシリンジフィルター²³⁰をとおして枝付き石英セル（光路長 0.1 cm = 1 mm）²³¹に入れ、ダブルキャップで密栓する。グローブボックス内の小型分光光度計²³²、あるいはグローブボックスから出して分光光度計にセットし、606 nm における吸光度を測定し、その波長におけるメチルピオロゲンカチオンラジカル（MV^{•+}）のモル吸光係数（13700 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹）²³³をつかって、MV^{•+}の生成量を算出する。還元状態の酸化チタンを Ti³⁺とあらわすとすると、その量は MV^{•+}の生成量にひとしいと考えられる。



えられた値から単位重量あたりの Ti³⁺量をもとめる。

光化学還元量の意味

さまざまな酸化チタン粉末について、還元量（Ti³⁺生成量）の時間変化を見ると、

- (1) 長時間の光照射により一定量還元されると、それ以上は進行しない（飽和する）
- (2) 酸化チタンの種類によって飽和還元量がことなる
- (3) 飽和量はいずれの場合でも、酸化チタン中のチタンイオンの総量の 1%以下である

ことが明らかになった。これらのことから、酸化チタンの光化学還元は、酸化チタン試料によってきまる特定のチタンイオン部位だけで起こると考えること

²³⁰ 「第1章 Section 3 高速液体クロマトグラフィー（HPLC）」参照。

²³¹ グローブボックスに入れただけでは、小さい容器類のなかの空気はのこっていることが多い。使用前にグローブボックス内で、窒素などをふき込んで空気を追いだしておく。

²³² 波長 606 nm における吸光度が測定できればよい。「606 nm」という波長選択ができない場合は、600 nm でもえられる結果はほとんどかわらない。

²³³ T. Watanabe, K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2617 (1982). メチルピオロゲンカチオンラジカルのスペクトルとして信頼できる報告はこれしかないが、この文献でも、メチルピオロゲンカチオンラジカルの生成量の見積りにまったく疑問がない、というわけでもない。

ができる。

式 2.65 の反応について考えると、メチルビオロゲンの1電子還元反応については、プロトンは関与しないが、 Ti^{3+} が酸化チタン中(表面もふくむ)に存在するので、酸化還元能を電極電位であらわすと、酸化チタンの表面水酸基の酸解離にもとづく pH 依存性をしめすはずである。実際に、メチルビオロゲンをくわえる前の懸濁液の pH をかえて実験すると、ある特定の pH よりも高い領域でのみメチルビオロゲンの還元が起こることがわかった。この結果を利用して Ti^{3+} の電子のエネルギー位置を推定すると、アナターズ、ルチルのいずれの場合でも、伝導帯の下端のすぐ下あたりにあることがわかった。

以上のことから、この光化学反応によって変化する酸化チタン中のサイトは、容易に酸素を放出して電子を蓄積するサイトであり、一種の欠陥サイトと見ることができる。さまざまな酸化チタンについて測定してえられた還元量と比表面積の関係の模式図を図 2-39 にしめす。還元量は比表面積が大きくなると増加したが、プロットが y 切片をもつことから、表面積に比例する部分と、表面積とは無関係に一定の部分に分けることができる。前者が表面にある欠陥サイト、後者がバルクにある欠陥サイトと考えることが可能である。プロットの傾きは、表面の欠陥密度に対応し、酸化チタンの調製法によってことなる値となった。これについては、「第3章 Section 2

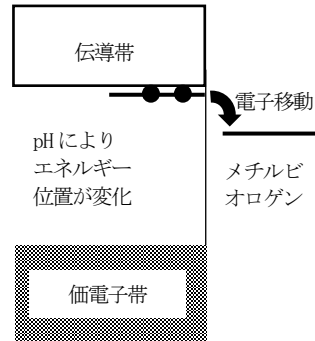


図 2-38 光化学還元された酸化チタン (Ti^{3+})

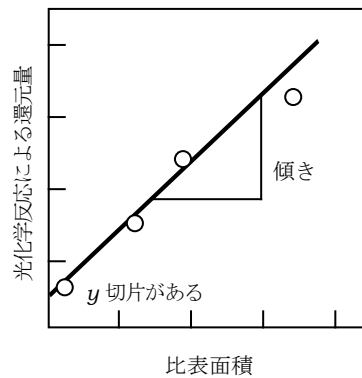


図 2-39 光化学反応による酸化チタンの還元量と比表面積の関係の模式図

有機溶媒中での反応」において議論する。

3-5 光触媒表面の化学特性

吸着特性

反応基質の吸着量は、光触媒反応の速度に影響するだいたいの特性の1つである。基本的に吸着現象は平衡反応であり、平衡時の吸着量は、固体表面の面積や性質によってきまるとともに、溶液や気相中の反応基質の濃度や圧力に依存する。気相からの窒素分子の物理吸着量の測定による比表面積の測定については、すでに解説した²³⁴。液相からの吸着については、ラングミュア吸着等温式とフロイドリッヒ吸着等温式がよく解析につかわれる²³⁵。

吸着量の測定

吸着する化学物質を入れた（溶液あるいは気体）セルに、固体を入れて吸着平衡になるまで待ち、化学物質量の減少量を吸着量、そのときの溶液の濃度（あるいは気体の圧力）を平衡濃度とする実験がほとんど²³⁶である。注意すべき点は、

- (1) 平衡であることの確認： 平衡に達したことを何らかの方法で確認する。
たいていは、ある時間経過後に溶液濃度の変化がないことをチェックすることによっておこなう。
- (2) 平衡濃度（圧力）をもちいる： 仕込み濃度ではなく、平衡時の濃度（圧

²³⁴ 「第2章 Section 2 2-1 比表面積測定の原理と実験」参照。

²³⁵ 「第1章 Section 4 固体表面への化学物質の吸着」参照。

²³⁶ 減少量ではない測定としては、（著者は経験がないが）放射性同位元素をふくむ吸着する化学物質をつかい、平衡に達した後で固体だけを分離し、その放射能から吸着量を測定するという方法をきいたことがある。

力) が吸着等温式のプロットに必要である。

- (3) 吸着量測定の誤差： 吸着量の測定は、上記のように減少量をつかって計算することが多い。この方法は、減少量がすくないときに誤差が大きくなるという問題がある。たとえば、1%の誤差で濃度を定量できるとする。さしよに 100 であった濃度が 95 になったとする。減少量は、誤差を考慮すると、

$$(100 \pm 1) - (95 \pm 0.95) = (3.05 \sim 6.95) = (5 \pm 1.95) \quad (2.66)$$

となり、誤差がほぼ 40% になっていることがわかる。変化量の逆数に比例して誤差が大きくなるため、ある程度の濃度変化がないと正確に吸着量をもとめることはむずかしい。

ラングミュア式を適用する場合には、前述の速度式²³⁷と同様にさまざまな線型化式があるので、データにあわせて式をえらぶ必要がある。

酸塩基特性

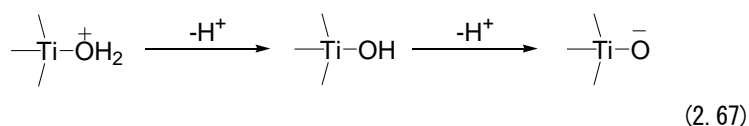
固体触媒の表面が酸性あるいは塩基性をしめすことはふるくから知られており、触媒反応では、これら（とくに酸点）が活性サイトとして機能することが多い。これらが、反応基質の吸着と脱着および反応中間体の挙動に大きな影響をあたえる可能性があるため、固体としての光触媒の性質を考える際には、この酸塩基特性もだいじである。ただし、水溶液懸濁系の反応では、固体表面の酸塩基としての性質は水分子により「平均化」されると考えられており、水がない気相反応系とは様相がことなる。結果的には、水中では表面水酸基だけを考えればよいことになる。

酸化チタンなどの金属酸化物の表面には、表面水酸基が存在するとされており、さまざまな分光学的手法、たとえば赤外分光法や NMR で確認されている。その表面水酸基量の定量には、ふるくから多くの研究者がとりくんできたが、

²³⁷ 「第 1 章 Section 4 ラングミュア式による反応速度の解析——表面反応律速」の式 1.79～1.81 の k を削除し、 r を吸着量 x に読み替える。

決定的なものはないように思われる。それは、「表面水酸基とは何か」ということがはっきりしないからである。著者の知識と経験から、酸化チタンの表面水酸基について言えることは、以下のとおりである。

- (1) 酸化チタンの懸濁液を滴定すると、酸化チタンが緩衝作用をしめすことがわかる。これは、酸化チタンの表面水酸基が弱酸、弱塩基として作用するためであると説明できる。模式的には、以下のようにあらわされる²³⁸。



すなわち、低い pH (酸性) 領域では、酸化チタンの表面は正に、高い pH (塩基性) 領域では、負に帯電している。表面水酸基は、2種類の酸解離定数 (pK_a) をもち、1つ1つの水酸基についてはその値は一定であると考えられるが、表面上に隣接して存在するため、互いの酸解離に影響をおよぼし、滴定曲線は単純な酸塩基滴定のように単純ではない。

- (2) 滴定によってもとめた表面水酸基量は、市販のアナターズおよびルチル粉末について、1平方ナノメートルあたりおよそ1~2個であるが、P 25 (AEROXIDE TiO₂ P 25) では、この2倍程度となる。この結果は、これまでの表面水酸基の P 25 に関する測定データ²³⁹とよく一致する。
- (3) 表面水酸基の解離・非解離の状態によって、表面の電荷が正になったり、負になったりするため、電荷をもった化学物質の影響に大きな影響をあたえる。たとえば、カチオンは、表面水酸基の正電荷との反発のため、低 pH では吸着しにくい。また、低 pH あるいは高 pH 領域において、電荷をもった粒子間の反発によって安定な懸濁 (分散) 状態をたもっているところに電解質をくわえると、沈殿することがある。

²³⁸ B. Ohtani, Y. Okugawa, S.-i. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3550-3555 (1987)

²³⁹ 高橋浩, 堤和男訳「固体表面の官能基 (下)」, 表面, **5**, 604-608 (1967)

- (4) 酸化チタンの表面水酸基は、フェノール性水酸基²⁴⁾やカルボキシル基をもつ有機化合物と脱水縮合して表面に有機化合物を固定することができる。また、フッ化物イオン (F⁻) と置換する。これらの性質を利用して、表面水酸基量を定量できると考えられている。

²⁴⁾ 1) S. Ikeda, C. Abe, T. Torimoto, B. Ohtani, *Electrochemistry*, **70**, 442-445 (2002)

2) S. Ikeda, C. Abe, T. Torimoto, B. Ohtani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **160**, 61-67 (2003)