

資料

参照触媒を用いた測定法の標準化

— 2. COパルス法による金属表面積測定法 —

触媒学会参照触媒委員会

1. はじめに

参照担持金属触媒の調製が始まって、その保管・配布、金属表面積の測定と結果報告などにつき多くの研究室の御協力により、昭和55年より計6回にわたって討論会を重ねた結果^{1~3)}、Pt触媒については再現性も正確さもほぼ満足したマニュアルが完成した。これは参照触媒を用いた測定法の標準化その1であるBET表面積測定法⁴⁾に続くものである。Pt以外のPd, Ph, RuについてもPt用マニュアルに準拠し、細部を若干変更することによりマニュアル化の目処がきつつある。ここではPt用の標準化マニュアルと、その他貴金属触媒系へのその応用につき述べる。なお、参照触媒と測定法の標準化の意義、担持貴金属触媒の金属表面積測定法の標準化への歩みなどについては他所に詳しく述べられている^{1~2)}ので、参照願いたい。

表1に参照触媒として使用した担持金属触媒のリストを掲げた。

2. 測定法

2.1 装置

典型的な装置の概略を図1に示した。熱伝導度検出器9を備えた常圧流通装置で、試料前処理用の加熱炉7及びCOパルス導入部3を有している。市販の装置もあるが、ガスクロを改造して使用している例も多い。この装

置はBET流通法装置としても使える。キャリアガス(ヘリウム, N₂などの不活性ガス)は、Pt触媒の場合には市販のポンペを使用して再現性のあるデータが得られるが、他の触媒にも使用することを考えると、乾燥・脱酸素の方が安全である。高純度ガスを用いるか、CO導入部3の上流にモレキュラーシーブ(液窒温度)や、脱酸素剤(酸化マンガンや還元銅カラムなど。ガスクリーンやオキシトラップなどの市販品もある)を取付けると

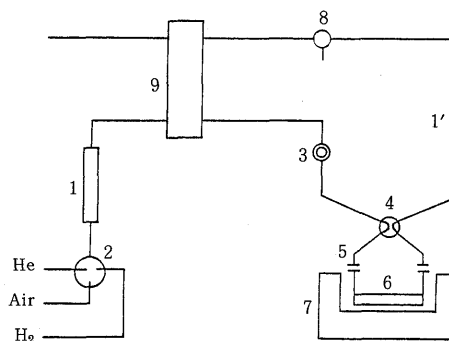


図1 COパルス法装置の概略

1, 1': 流量計, 2: ガス切替えコック, 3: COパルス導入部
4: 流路切替えコック, 5: コネクター, 6: 試料管, 7: 加熱炉, 8: バージ用コック, 9: 熱伝導度検出器

表1 担持金属触媒リスト

番号	記号 ^{a)}	金属含有率	調製法	原料
10	JRC-A4-0.5 Pt (1.0)	0.5 wt %	含浸(吸着)	H ₂ PtCl ₆
11	JRC-A4-0.5 Pt (0.5)	0.5	含浸(吸着)	H ₂ PtCl ₆
12	JRC-A4-0.5 Pt (0.1)	0.5	含浸(吸着)	H ₂ PtCl ₆
13	JRC-A4-5.0 Pt (1.0)	5.0	含浸(蒸発乾固)	H ₂ PtCl ₆
14	JRC-A4-5.0 Pt (0.2)	5.0	含浸(蒸発乾固)	H ₂ PtCl ₆
15	JRC-A4-0.5 Rh (2)	0.50	含浸(吸着)	RhCl ₃
16	JRC-S3-0.5 Rh	0.49	含浸(蒸発乾固)	RhCl ₃
17	JRC-A4-0.5 Ru	0.38	含浸(吸着)	RuCl ₃
17-2	JRC-A4-0.5 Ru (2)	0.49	含浸(蒸発乾固)	RuCl ₃
18	JRC-S3-0.5 Ru	0.51	含浸(蒸発乾固)	RuCl ₃
19	JRC-A4-0.5 Pd (2)	0.48	含浸(吸着)	PdCl ₂
20	JRC-S3-0.5 Pd	0.52	含浸(蒸発乾固)	PdCl ₂

^{a)} A4とS3は担体(JRC-ALO-4およびJRC-SIO-3)を表わす。

S3の組成: SiO₂, 95.78%; Al₂O₃, 0.55; Fe₂O₃, 0.065; Na₂O, 0.305; SO₄, 0.030.

表面積: 183 m²/g, 細孔容積: 1.702 cm³/g.

よい。

2.2 試料の前処理

Pt 触媒用の前処理マニュアルは以下の通りである。図 2 にはそのときの熱処理パターンを示した。

- (1) 試料管 6 に試料 100~200 mg を大気中で粗秤し、コネクター 5 で本体と接続し加熱炉 7 をセットする。
- (2) ガス切換えコックより 20~40 cm³/min の流速で空気を流通する。その際コック 4 の操作によりガスは試料側を通り、コック 8 からパーズされるようにする。
- (3) 試料を加熱し 400℃ に 10~30 分で昇温する。
- (4) 400℃ に 15 分間保持する。
- (5) キャリアガスに切替え 400℃ に 15 分間保持する。
- (6) 次に H₂ に切替え 400℃ に 15 分間保持する。
- (7) キャリアガスに戻して同温で 15 分保持後室温まで冷却(放冷)する。

上記(3)~(7)までの各ガスの流速は 20~40 cm³/min 程度とする。(2)~(4)の空気処理は、試料保存中の有機物汚染を除くことを主目的としたものであるが、金属によってはシンタリングの原因となったり、触媒中の残存アニオン(Cl⁻, SO₄²⁻ など)の量を変化させることが知られており、Pt 以外の Pd, Rh, Ru 担持触媒では上記前処理のうち空気処理を省略して H₂ 還元のみを行なう((2)の空気を H₂ に変え、(6)を省略する)。但し好適な還元温度は金属により異なっており、Pd, Rh, Ru の順に 300~400, 400~450, 450℃ である¹⁾。空気処理を行なうと Pd では金属表面積が増加し、Rh, Ru では減少した。

2.3 測定

前処理後から測定にかけては O₂ の漏れ込みに注意する必要がある。前述のように他の添加金属を含まない Pt 触媒では問題は無かったが、一般的にはキャリアガスの精製が必要である。さらには、コック部分を N₂ シールしたり、パルス導入部にはサンプリングコックを用いることが好ましい。シリンジによるインジェクション方式では、セラムキャップからの O₂ の透過、シリンジ針中への大気の拡散などを極力防ぐことが肝要である。いずれにしても前処理が終了したら直ちに測定を開始すべきである。

(8) コック 8 を検出器 9 の流路に戻した後、室温で CO のパルスを開始する。2~3 回のパルスで定常値に達するようにパルス量を選ぶ(CO として 50~200 μl 程度。CO を不活性ガスで希釈して使用するのも一法である。パルス回数が多いと測定誤差が大きくなる傾向がある)。パルス間隔は 2~3 分とする。

(9) 定常到達後に更に 2 回パルスを送る。

(10) コック 4 を切替えて CO 量の較正(パルス量とピク面積値を対応させるためのブランク実験)を行なう。一般に定常値はこのブランク実験の面積値よりも小さい。これは主として可逆吸着 CO が存在するためと思われる。この寄与を各回のパルスで一定にする意味からもパルス間隔を一定(2~3 分間)にすることが好ましい。

(11) 試料を精秤し試料量を決定する。大気中に取り出して秤る場合には吸湿しないように迅速に行なう。

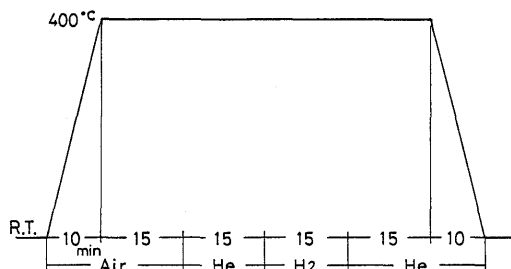


図 2 前処理における加熱パターン

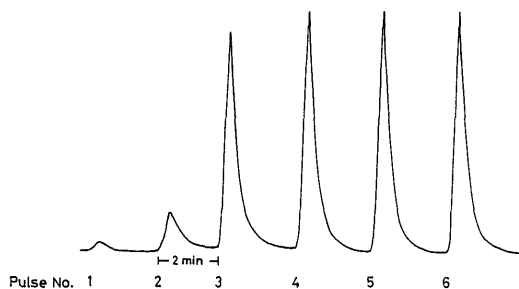


図 3 CO パルス実験例

図 3 に典型的な CO パルスの実験例を示す。

3. 計 算

定常後の CO パルスの 3 回の平均値と、測定時の各回のパルス面積の差を CO 吸着量とし、その総計を触媒重量当たり (cm³ CO/g 触媒) で示すか、CO の Pt へのストイキオメトリーを仮定 (CO/Pt = 1 など) して金属分散度(露出金属量/仕込み金属量)として金属表面積を表示する。

4. 集計結果

表 2 に Pt/Al₂O₃ 参照触媒についての測定値の集計結果を示す。触媒試料 No. 10~12, No. 13~14 はそれぞれ調製時の焼成温度を変えて金属分散度を制御したものであり、測定点数は本マニュアルに従って測定値を提出頂いた研究室数を表わしている。測定値の標準偏差はいずれも 20% 程度に収まっている。ASTM には静止法による H₂ 化学吸着量の標準試験法が制定されている。細かい点まで具体的に指定してある非常に厳密な方法であり測定に 10 時間程度を要するが、その測定誤差は 20% 程度と言われている。一方本 CO パルス法は真空装置を必要とせず、シリーズに操作を行なっても 3 時間程度の簡便法であるが、それと同程度の精度を得ていることになる。

測定マニュアルの作成にあたっては精度を維持しつつ簡便、迅速であることに努めた。そのためガス精製、前処理や操作を可能な限り省略し、処理時間やパルス間隔なども極力短縮した。これが結果的には精度を向上させ

表2 Pt 触媒の分散度の集計結果

	No. 10 A4-0.5Pt (1.0)	No. 11 A4-0.5Pt (0.5)	No. 12 A4-0.5Pt (0.1)	No. 13 A4-5.0Pt (1.0)	No. 14 A4-5.0Pt (0.2)
測定点数	8	8	8	5	4
分散度の平均値	0.66	0.68	0.26	0.60	0.10
相対標準偏差(%)	11.3	6.5	22	8.7	11
95%信頼区間(%)	9.4 ^{a)}	5.5	18	11	18

a) 真の値(母平均)は95%の確率で平均値±9.4%の範囲内にある。

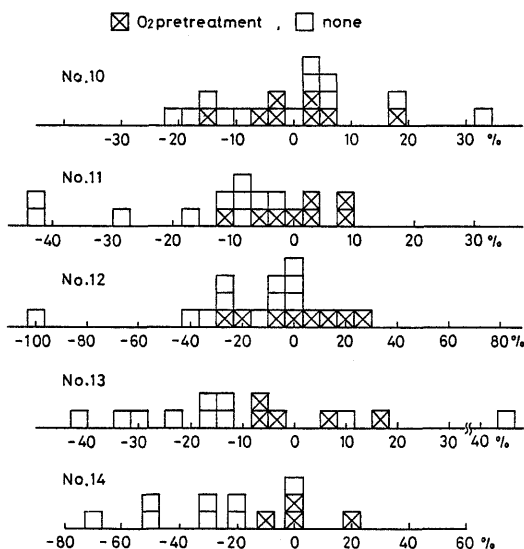


図4 Pt 触媒の分散度の度数分布

横軸はO₂処理を行なったときの平均値からのずれを示す

ている一因ともなっているようである。

H₂による前処理は350~450℃では顕著な差は生じないが、触媒調製時の還元温度よりも低いと一般に低い金属表面積値を与えた。図4にはマニュアルに従って測定した結果と、空気前処理を省略した結果の測定値の度数分布を示した。空気処理を省略したデータに大きなバラツキが認められる。試料は一般にポリエチ袋に入れて保管されているが、その間に有機物などの汚染を受けた試料では空気処理を省くと低値を与えるものと解釈される。なお後述のCO以外の吸着ガスの場合も含めて測定値には測定グループによって高め又は低めに一定のかたよりが見られる。装置特性、測定手法の個人差などが反映されるのであろう。

他法との比較

図5には横軸にCOパルス法の平均値を目盛り他の手法の金属分散度との比較を示した。図中のH/M、CO/M、O/M及びS/MはそれぞれH₂、CO、O₂及びH₂Sによる化学吸着法であることと、金属Mに対するその化学量論の仮定を表わしている。この場合Mは物論Ptである。H/Mの場合にはパルス法、静止法の他にエチレン滴定(reactionと表示)のデータも比較してある。CO

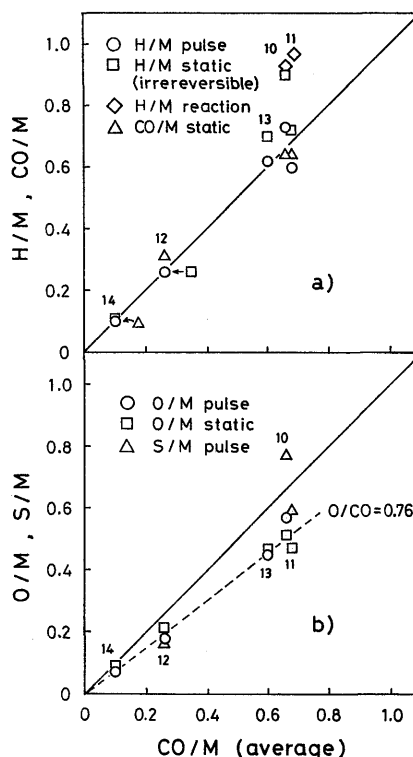


図5 COパルス法と他の方法の比較

図中の数字は試料No.

パルス法はO/M、H/Mのパルス法と非常に良い直線性がありH/CO=1、O/CO=0.76の関係がある。静止法でのCO/M、H/Mは不可逆吸着の値を採用しているが、静止法のO/Mと同様に、パルス法と同様な良い相関を持っている。O/Mでは可逆吸着はほとんど認められず、パルス法でのO₂ピークも非常に切れが良くテーリングが無いが、H/M、CO/Mでのパルスはかなりテーリングがあり、可逆な吸脱着が存在するものと思われる。金属表面積の真の値についての検討が現状では不足しているが、簡略なCOパルス法が他の方法に代用できることは明らかである。

その他に本試料又は類似の試料につき電子顕微鏡(TEM)、IR、X線回折、TPDの測定も行なっている。分散度の高い(0.6前後)試料の場合にはTEM測定にか

からない小粒子も多数存在すると考えねばならないが、CO パルス法から計算した平均粒子径とかなり良い対応がありそうである。IRからは、吸着COはリニア型が主体であるが、分散度の高い試料、担持量の多い試料ではブリッジ型の存在が認められた。試料 No. 10, 11, 13 ではPtはX線的に非晶質であったが、No. 12, 14のPt(111)面の結晶子径はそれぞれ87, 188 Åで、COパルス法から計算した粒子径の共にほぼ2倍であった。H₂のTPDでは低温側と高温側に2つのピークが認められ、No. 11では分散度は1を越えた。

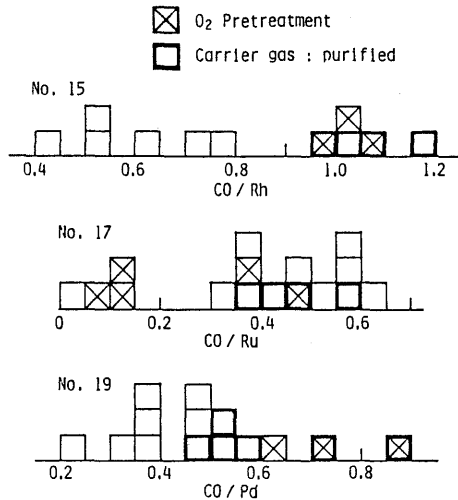


図6 Pt用マニュアルによるRh, Ru, Pd触媒の分散度の度数分布

Pt以外の貴金属触媒の金属表面積

Rh, Ru, Pdを担持した参照触媒についてのデータの一部を図6に示した。Ptのマニュアルに準拠し細部を変えればかなり再現性のあるデータを得られる見込みがあるが、今後更にデータの積上げが必要であろう。現在までの検討の詳細については文献1)の該当項目を参照されたい。

5. 若干のコメント及び今後

5.1 担体の選定について

Pt系の参照触媒としてはPt/Al₂O₃系につき主として検討が為され本マニュアルが策定されたが、担体として参照アルミナのJRC-ALO-4が使われている。この担体はSO₄をほとんど含有していないので、SMSIの現象を示さない⁵⁾という理由で選定された。SO₄を含有する担体を使用する場合には特に前処理に注意する必要がある。

5.2 残存Cl

5.1のSO₄も含め触媒中の残存アニオンの影響については不明な点が多い。表1に掲げた触媒中の残存Clを、いくつかの研究室で種々の方法で測定頂いた結果を表3に示した。前処理の違いを反映してClの測定値には大きな不一致が見られるが、驚く程多量のClが触媒上に残存していることが明らかである。本マニュアルは従って多量のClの残存した試料での金属表面積の測定結果をもとに作られたことになる。

現在、Clの影響の有無を調べる目的で、Clを含有しない触媒を調製し、参照触媒討論会の延長として金属表面積の測定を行なう計画を立てているので、是非皆様の積極的な御参加をお願いしたい。

表3 担持金属触媒中のCl残存量

触 媒		Cl分析法 %					
番号	記 号	A法	B法	C法	D法	E法	F法
10	JRC-A4-0.5Pt(1.0)	0.025	0.30	0.42		0.5	
11	JRC-A4-0.5Pt(0.5)			0.39			
12	JRC-A4-0.5Pt(0.1)			0.43			
13	JRC-A4-5.0Pt(1.0)	0.147	1.29	0.75			
14	JRC-A4-5.0Pt(0.2)			0.61			
15	JRC-A4-0.5Rh[2]	0.023	0.23	0.35		0.4	0.035
16	JRC-S3-0.5Rh			0.04		<0.1	0.060
17	JRC-A4-0.5Ru	0.017	0.25	0.37		0.4	0.040
17-2	JRC-A4-0.5Ru[2]	0.198	0.48	0.77			0.15
18	JRC-S3-0.5Ru			0.09			0.13
19	JRC-A4-0.5Pd[2]	0.018	0.38	0.54	0.34	0.5	0.050
20	JRC-S3-0.5Pd			0.06	0.07	<0.1	0.080

A法, 超音波水抽出後イオンクロマトグラフィー(日揮衣浦研); B法, 高周波加熱燃焼(吸収液は炭酸ナトリウム溶液)後イオンクロマトグラフィー(日揮衣浦研); C法, 130℃×3hr乾燥後電位差滴定(日石中研); D法, Na₂CO₃中1,000℃溶融後イオンクロマトグラフィー(豊田中研); E法, EPMA(豊田中研); F法, (1+1)H₂SO₄で140℃溶解後水蒸気蒸留して比濁分析(日本エンゲルハルド市川研)

アニオン以外に共存金属(多元系)の検討も意味が有ろうし, CO パルス法で測定される金属表面積の学問的な意味も明確にする必要がある。

5.3 Pt 以外

Pt 以外については今後更に測定点数をふやして, 前記マニュアルの見直しと信頼度の向上に努め, マニュアルを完成させたい。Ni 系については文献 1) を検討をもとに根本的な見直しが必要であろう。

(三菱油化中研 野尻直弘)

文 献

- 1) 参照触媒委員会, 触媒, **26**, 280 (1984)
- 2) Y. Murakami, Preparation of Catalysts III, p775 (1983)
- 3) 松本, 触媒, **22**, 410 (1980), 野尻, 触媒, **23**, 488 (1981)
- 4) 服部, 触媒, **26**, 495 (1984)
- 5) 国森ら, 触媒, **23**, 365 (1981)