

## 資料

## 参照触媒を用いた測定法の標準化

## — 3. 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

担持金属触媒の金属表面積を測定する方法としては、電子顕微鏡法、X線回折法、静止法による $H_2$ 、 $CO$ の吸着量の測定、パルス法による $H_2$ 、 $CO$ 、 $O_2$ の吸着量の測定、 $H_2-O_2$ 滴定法など色々な方法がある。

上記方法の中で $CO$ パルス法は、金属表面積の簡易測定法として一般によく用いられている方法であるが、標準化されていなかった。このような背景から参照触媒委員会を中心に参照触媒(Pt, Rh, Ru, Pd担持触媒)を使った標準化の試みが行われ、昭和55年より計6回にわたる討論会を重ねた結果<sup>1)~4)</sup>、Pt触媒については、再現性、正確さともほぼ満足したマニュアルが提案されている<sup>5)</sup>。しかし、Pt以外のRh, Ru, Pdについては、上記マニュアル通りでは、測定値のばらつきが大きいことから<sup>4)</sup>、引き続き参照触媒セッションなどで検討された結果<sup>6), 7)</sup>、Ptマニュアルに準拠した方法で、キャリアガスの精製(酸素、水分の除去)及び各金属に応じた最適前処理方法を行うことにより、再現性の良いデータが得られるようになってきており、標準的な測定方法を確立することができた。

本報では、担持貴金属触媒の金属表面積の簡易測定法としての $CO$ パルス法を対象に、測定法の概略、注意事項を紹介したのち、参照触媒の金属表面積の測定値の集計結果とばらつきの原因について記述する。

なお、Pt触媒のマニュアルは、すでに報告されているので<sup>5)</sup>、かなりの部分引用しており、その後のPt以外のRh, Ru, Pd担持触媒及び塩素フリー触媒に関する検討結果<sup>6), 7)</sup>に基づいて一部補正を行った。

## 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。キャリアガス(ヘリウム、 $N_2$ などの不活性ガス)は、Pt触媒の場合には市販のポンプを使用しても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・脱酸素することが好ましい。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、ガスクリンやオキシトラップなどの市販品もある)を取付けるとよい。

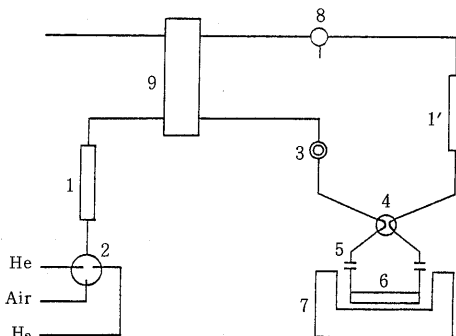
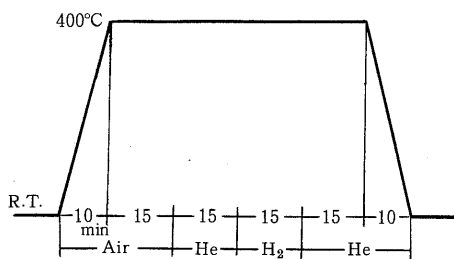


図1 COパルス法装置の概略

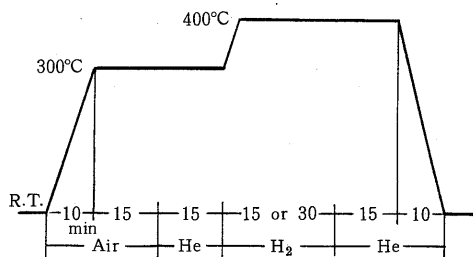
1, 1': 流量計, 2: ガス切替えコック, 3:  $CO$ パルス導入部  
4: 流路切替えコック, 5: コネクター, 6: 試料管, 7: 加熱炉, 8: バージ用コック, 9: 熱伝導度検出器

## 2.2 試料の前処理

前処理は以下の手順で行う。なお、加熱パターンを図2に示す。



(a) Pt, Rh 担持触媒



(b) Pd, Ru 担持触媒

図2 前処理における加熱パターン

- (1) 試料管 6 に試料 50~200mg 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 cm<sup>3</sup>/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 からパージされるようにする。
- (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) キャリアガスに切換え 400℃ に 15 分間保持する。
- (6) 次に H<sub>2</sub> に切換え 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 cm<sup>3</sup>/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、金属によってはシタリング又は再分散の原因となる可能性があり、Ru、Pd 触媒では空気処理温度を 300℃ にすることが好ましい。また(6)の水素還元処理において、Ru 触媒の場合、還元時間を 30 分にすることが好ましい。

### 2.3 測定

前処理後から測定にかけては O<sub>2</sub> の漏れ込みに注意する必要がある。コック部分を N<sub>2</sub> 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。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 20~200 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 回パルスする。

(10) コック 4 を切換えて CO 量の較正(パルス量とピーク面積値を対応させるためのブランク実験)を行う。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。大気中に出出して秤る場合には吸湿しないように迅速に行う。

### 2.4 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り (cm<sup>3</sup> CO/g 触媒) で示すか、CO の担持金属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。

### 2.5 測定上の注意事項

上記マニュアルの選定には、特に再現性の検討が優先しており、今後さらに測定値の正確さの検討を加えていく必要がある。そもそも金属表面積とは何かと問われると、上記マニュアルで測定した値が、前処理前の試料の状態と全く同じ状態を測定したとは言い切れないという問題が残る。例えば上記前処理温度より低い温度で調製

された触媒では、前処理による熱履歴を受けたために、シタリング、又は金属の再分散が起こる。また、C1 などの残存アニオン、他の添加金属の影響も考慮しなければならない。このような限界を理解して頂いた上で、以下に測定上の注意点を述べる。

#### (1) 前処理

試料保存中の汚れ、有機物の付着などにより、空気処理をしないと金属表面積が低い値を示すことがある。一方、金属によっては、特に Ru では顕著であるが、高温での空気処理は金属のシタリングを起こす可能性が高い。還元処理も含め、一般に 500℃ 以上の熱処理はシタリング又は、逆に金属の再分散などの変質を起こすので好ましくない。また、長時間の保存などにより水分を多量に吸着した試料では、前処理での昇温時のガス雰囲気注意到を要する。例えば Pd ではそのような試料を不活性ガス中で高温処理するとシタリングが起こる。

#### (2) 空気 (O<sub>2</sub>) の混入

例えば分散度 0.6 の試料 100mg 上に、O<sub>2</sub> の混入が 100 ppm あるキャリアーガスを 40ml/min で 1 時間流通させたとき、O<sub>2</sub> が全て吸着 (O/M=1) したとすると、金属被覆率は約 100% である。特に酸素との結合力の強い Rh では顕著な CO 吸着量の低下を招く。

## 3. 集計結果

今回検討の対象とした参照触媒(貴金属担持)のリストを表 1 に示す。No. 10~20 の触媒は原料に塩化物を使用しているため、触媒中に塩素が残留している<sup>9)</sup>。No. 29~32 の触媒は、塩素の分散度に与える影響をなくすために調製した塩素フリーの触媒である。

また、No. 16, 18, 20 の触媒は、シリカを担体としているが、分散度が低かったため今回の検討からは除外した。

### 3.1 Pt 担持触媒

Pt 担持参照触媒についての測定値の集計結果を表 2 に示す。No. 10~12、No. 13, 14 の触媒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 H<sub>2</sub> 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。図 3 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い値を与えるものと解釈される。

### 3.2 Rh, Ru, Pd 担持触媒

Rh, Ru, Pd を担持した参照触媒について、空気処理

表1 担持金属触媒リスト

番号	記号 <sup>a)</sup>	金属含有率	調製法	原料	空気焼成 <sup>b)</sup>	水素還元 <sup>b)</sup>
10	JRC-A4-0.5 Pt (1.0)	0.5 wt%	含浸(吸着)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	450×3	300×3
11	JRC-A4-0.5 Pt (0.5)	0.5	含浸(吸着)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	450×3	300×3
12	JRC-A4-0.5 Pt (0.1)	0.5	含浸(吸着)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	450×3	300×3
13	JRC-A4-5.0 Pt (1.0)	5.0	含浸(蒸発乾固)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	450×3	300×3
14	JRC-A4-5.0 Pt (0.2)	5.0	含浸(蒸発乾固)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	450×3	300×3
15	JRC-A4-0.5 Rh (2)	0.50	含浸(吸着)	RhCl <sub>3</sub>	300×5	450×3
16	JRC-S3-0.5 Rh	0.49	含浸(蒸発乾固)	RhCl <sub>3</sub>	300×5	450×4
17	JRC-A4-0.5 Ru	0.38	含浸(吸着)	RuCl <sub>3</sub>	200×5	350×2
17-2	JRC-A4-0.5 Ru (2)	0.49	含浸(蒸発乾固)	RuCl <sub>3</sub>	250×6	350×4
18	JRC-S3-0.5 Ru	0.51	含浸(蒸発乾固)	RuCl <sub>3</sub>	250×6	350×4
19	JRC-A4-0.5 Pd (2)	0.48	含浸(吸着)	PdCl <sub>2</sub>	330×5	450×4
20	JRC-S3-0.5 Pd	0.52	含浸(蒸発乾固)	PdCl <sub>2</sub>	330×5	450×4
29	JRC-A4-0.5 Pt (3)	0.5	含浸(Pore-fill)	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	450×3	—
30	JRC-A4-0.5 Pd (3)	0.5	含浸(Pore-fill)	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	450×3	—
31	JRC-A4-0.5 Rh (3)	0.49	含浸(Pore-fill)	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	450×3	—
32	JRC-A4-0.5 Ru (3)	0.48	含浸(Pore-fill)	Ru(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	450×3	—

a) A4とS3は担体(JRC-ALO-4及びJRC-SIO-3)を表す

b) 例えば450℃×3を450×3と表示

表2 Pt触媒の分散度の測定結果

	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.29
測定点数	8	8	8	5	4	8
分散度の平均値	0.66	0.68	0.26	0.60	0.10	0.68
相対標準偏差(%)	11.3	6.5	22.0	8.7	11.0	15.7

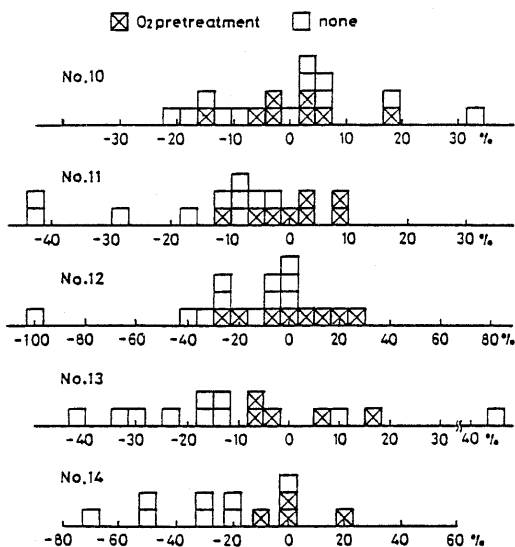


図3 Pt触媒の分散度の度数分布

横軸はO<sub>2</sub>処理を行なったときの平均値からのずれを示す

の有無の差異を除外してマニュアルに準拠し測定した結果を図4に示す。図4の結果を踏まえ、各触媒ごとに前処理の分散度と与える影響について検討した結果を以下に記す。

(1) Rh担持触媒(No.15)については、測定研究機関により分散度は0.4から1.2までばらついているが、マニ

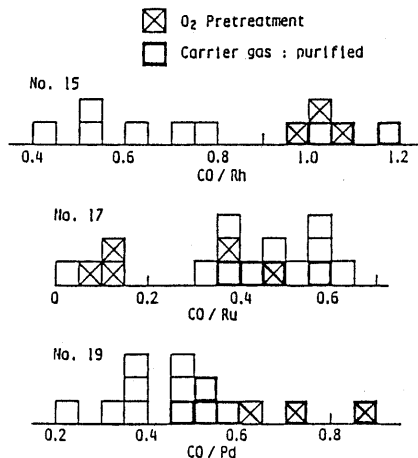


図4 Rh, Ru, Pd触媒の分散度と度数分布

ユアルと同様、空気処理を行い、キャリアガスの精製を行った場合には、分散度は1.0から1.2の範囲で良く一致している。Rh触媒の前処理温度の影響について検討した結果、前処理温度400±50℃の範囲で分散度はほぼ一定の値を示すこと、またキャリアガス精製の有無については、No.15の触媒の場合、分散度は0.2から1.2の範囲でばらつくことが明らかになった。このことからRh触媒の場合、特にキャリアガスの精製に注意する必要がある。(和歌山高専 妻木の報告<sup>6)</sup>)

(2) Ru 担持触媒 (No. 17) については、測定研究機関により 0.05 から 0.61 までばらついている。Ru 触媒の場合、空気処理により分散度が低下し、還元温度が高いほど分散度は高く、またキャリアガスの精製により分散度が高くなる傾向がみられた。

Ru 触媒の空気処理温度、水素還元温度の影響について検討した結果、空気処理温度 350°C 以上では分散度が低くなること、水素還元温度が高くなるほど分散度が高くなることが明らかになった。このことから Ru 触媒の場合、空気処理温度を 300°C にすることを推奨したい。(三菱重工業 今井らの報告<sup>7)</sup>)

(3) Pd 担持触媒 (No. 19) については、測定研究機関により分散度は 0.2 から 0.9 までばらついているが、空気処理を行い、またキャリアガスの精製を行うことにより分散度は高くなり、ばらつきは小さくなる。

Pd 触媒の空気処理の影響について検討した結果、塩素フリーの触媒 (No. 30) においては空気処理温度の影響は見られなかったが、塩素を有する触媒 (No. 19) においては、処理温度が 400°C 以上になると温度が高くなるほど再分散が起こり分散度が高くなることが明らかになった。このことから Pd 触媒の場合、空気処理温度を 300°C で行うことを推奨したい。(日本石油 安井らの報告<sup>6)</sup>)

#### 4. 他の測定法との比較

CO パルス法により測定した金属分散度と静止法による不可逆吸着の CO より計算した金属分散度との比較を図 5 に示す。非常に良い直線関係が得られており、実用的な観点からは CO パルス法による金属表面積の簡易測定法は、正確さの点でもある程度満足できる結果を与えることがわかる。

また、他の H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 又は H<sub>2</sub>S のパルス法、静止法との比較についても、良い相関関係が得られている。詳細については、前報<sup>5)</sup> を参照されたい。

パルス法、静止法による H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> の吸着量から計算した金属分散度の系統的な比較が埼玉大 三浦らにより行われており、塩素を含有する Ru 触媒を除いて、CO パルス法が適用可能であること、また静止法による測定値とも良く一致することが報告されている<sup>7)</sup>。

電子顕微鏡 (TEM) による測定値との比較も行われており、CO パルス法の測定値とほぼ対応していることが

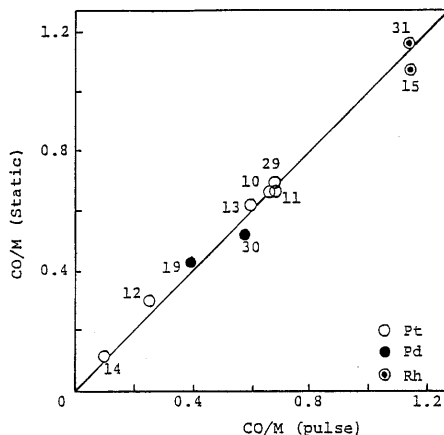


図 5 CO パルス法と CO 静止法の比較 (図中の数字は触媒番号)

豊田中研 曾布川らにより報告されている<sup>7)</sup>。

#### 5. おわりに

CO パルスによる金属表面積の測定は、以上述べたように比較的簡単な装置で短時間に測定できるという特徴があり、簡易測定法としては有効な方法である。

なお、今回のマニュアル作成に当たっては、再現性の検討が優先しており、正確さの検討については、まだ充分ではない。今後さらに静止法、他のガスの吸着量、TEM, XRD, IR 等の測定による検討を加え、さらに精度の高いマニュアルに改良して頂けたら幸いである。

(三菱重工業(株)広島研究所 今井哲也)

#### 文 献

- 1) 松本, 触媒, **22**, 410 (1980)
- 2) 野尻, 触媒, **23**, 488 (1981)
- 3) Y. Murakami, Preparation of Catalysts III, p. 775 (1983)
- 4) 参照触媒委員会, 触媒, **26**, 280 (1984)
- 5) 参照触媒委員会, 触媒, **28**, 41 (1986)
- 6) 第 58 回触媒討論会, 参照触媒セッション (1986)
- 7) 第 62 回触媒討論会, 参照触媒セッション (1988)