

B-AD-033

## 貴金属担持触媒の金属分散度測定

## 概要

金属担持触媒は工業的に用いられる多くの反応において必須であり、その高機能化と高効率化に対する研究が盛んに行われています。

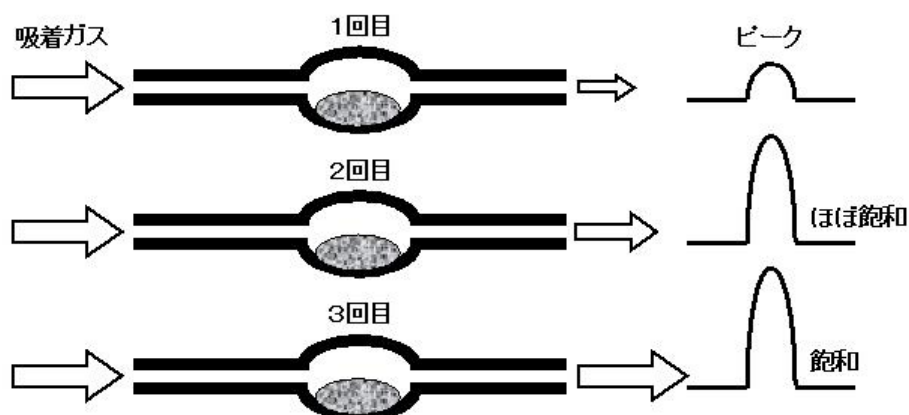
金属担持触媒は、金属の表面積を増加させることで反応の活性点が増加し、触媒効率が上昇します。また、金属の担持量が同じでも金属分散度を高くすることでより多くの金属表面積を得ることができます。特に、高価な貴金属の担持触媒の場合、コスト低減のために、担持量を押しさえつつ高い活性を維持する手法として高分散度化および劣化（分散度低下）抑制に関する研究・開発が進んでいます。

金属分散度を測定する方法として、CO あるいは H<sub>2</sub> の差吸着測定、CO あるいは H<sub>2</sub> パルスによる化学吸着量測定等がありますが、パルス吸着法は測定時間が短く、迅速なキャラクタリゼーションを行うのに適しています。本報告は、触媒分析装置[BELCAT]を用いたパルス金属分散度測定に関して詳しく述べるものです。

## 実験

## 1. 測定原理

キャリアガス気流中で試料に吸着ガスを飽和に到達するまでをパルス導入し、飽和時のパルスピークとの面積の差からガス消費量を算出します。



計算法を以下に示します。

単位吸着量[試料 1g あたりの吸着量] / cm<sup>3</sup>・g<sup>-1</sup>

$$Vm = V_{Chem} / m$$

$V_{chem}$  : 吸着量 / cm<sup>3</sup>

$m$ : 試料重量 / g

金属分散度[金属の表面露出率] / %

$$Dm = \frac{V_{Chem} \times SF / 22414 \times MW}{c} \times 100$$

$V_{chem}$  : 吸着量 / cm<sup>3</sup>

$MW$  : 金属原子量 / g・mol<sup>-1</sup>

$m$ : 試料重量 / g

$SF$  : ストイキオメトリファクター(化学量論比)

金属重量[試料に担持された金属の重量] / g

$$c = m \times p / 100$$

$p$  : 担持金属含有率/%

金属表面積[試料 1g あたりの金属表面積] /  $m^2 \cdot g^{-1}$

$$Am(\text{Sample}) = \frac{V_{\text{Chem}} \times SF / 22414 \times 6.02 \times 10^{23} \times \sigma_m \times 10^{-18}}{m}$$

$\sigma_m$  : 1 原子の金属断面積 /  $nm^2$

金属表面積[担持金属 1g あたりの金属表面積] /  $m^2 \cdot g^{-1}$

$$Am(\text{Metal}) = \frac{V_{\text{Chem}} \times SF / 22414 \times 6.02 \times 10^{23} \times \sigma_m \times 10^{-18}}{c}$$

金属粒子径[金属粒子を球体とした場合の直径] / nm

$$\text{金属 1g あたりの面積} : \frac{4\pi r^2 \times \alpha}{c} = Am(\text{Metal}) \quad (1)$$

$r$  : 金属粒子半径 / m

$\alpha$  : 金属粒子数

$$\text{金属 1g あたりの体積} : \frac{4/3\pi r^3 \times \alpha}{c} = 1/(\rho \times 10^6) \quad (2)$$

$\rho$  : 金属密度 /  $g \cdot cm^{-3}$

$$(2)/(1) \text{より} \quad : r/3 = (Am(\text{Metal}) \times \rho \times 10^6)$$

$$r = 3/(Am(\text{Metal}) \times \rho \times 10^6) \quad (3)$$

$$\text{金属粒子径} \quad : \quad d = 2r \times 10^9$$

$$(3) \text{を代入} \quad : \quad d = 6/(Am(\text{Metal}) \times \rho \times 10^6) \times 10^9$$

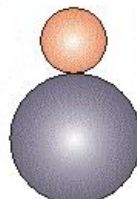
$$d = 6000/(Am(\text{Metal}) \times \rho)$$

上記の計算に必要なパラメーターの1つに化学量論比[SF]があります。これは、1つの吸着ガス分子が何個の金属原子に対して吸着しているかを示す数値であり、吸着ガスの化学吸着の形態によって決定されます。COの化学吸着の形態は1個の金属原子に1つのCO分子が吸着するLinear型[SF: 1]、2個の金属原子に1つのCO分子が吸着するBridge型[SF: 2]、1個の金属原子に2つのCO分子が吸着するTwin型[SF: 0.5]の3種類があります。このような担持金属粒子上への分子の吸着構造は赤外分光(IR)法により決定することができます。吸着の形態は金属の特性に影響されます。Cu, Ag, AuにへのCO吸着は弱く、室温での排気で容易に脱離します。Fe, Pt, Irではlinear型が支配的に、Pd, Ni, Co [特にPd]では、bridge型が支配的になります。Rhではtwin型を見ることができます。

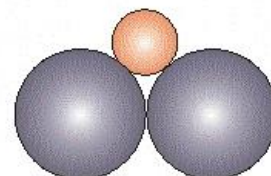
吸着分子



twin型



linear型



bridge型

H<sub>2</sub>は解離してH<sup>+</sup>となり、化学吸着します。1個の金属原子に1つのH<sup>+</sup>が吸着するLinear型ですが、一般的にその吸着力はCOよりも弱いとされます[SF:2]。これらは金属の担持構造や吸着ガスの被覆率によっても変化する場合があります。

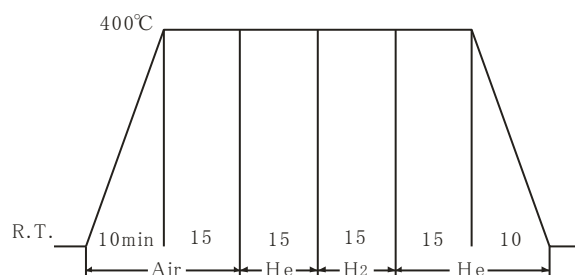
## 2. 測定方法

金属分散度測定は、前処理を行った試料にキャリアガス気流中で吸着ガスをパルス導入させて行います。測定の注意点として以下の2点が挙げられます。

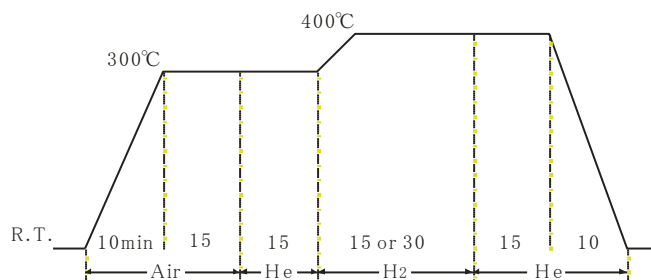
- ① TCD 検出器を用いる場合、CO パルス測定ではキャリアガスとしてヘリウムを、H<sub>2</sub> パルス測定ではアルゴンか窒素を使用します。これはヘリウムと水素、CO とアルゴン・窒素の熱伝導度の差があまり無いからです。
- ② 2~3 パルスで飽和に到達するように、パルス導入量を設定します。（試料への全吸着量に対して導入量が多すぎる、あるいは少なすぎる場合、測定の精度が下がります。

### 前処理

触媒学会参照触媒委員会制定の「CO パルス法による金属表面積測定法」では、以下の2つの前処理パターンを推奨しています。



①Pt, Rh 担持触媒



②Pd, Ru 担持触媒

試料	: 50~200 mg
測定温度	: R.T.
ガス流量	: 20~40 cm <sup>3</sup> /min
パルス量	: 20~200 μl(0°C, 1atm) :2~3 回で飽和に到達する量
パルス間隔	: 2~3 min
試料重量は測定終了後重量を使用する。	

空気処理は有機物汚染の除去を目的としたものですが、Pd, Ru で空気処理温度を 300°Cとしているのはシンタリングや再分散を抑制するためです。また、Ru は還元時間を 30min にすることを推奨しています。また、キャリアガスに酸素が混入すると（特に酸素との結合力の強い Rh では）吸着量の低下を招く場合があります。

多量に水分を吸着した試料(特に Pd)を不活性ガス中で高温まで昇温するとシンタリングがおきる場合があります。

#### 担体効果

担体上に金属を担持した試料の測定を行う場合、[担体効果]によって金属分散度が正確に測定できない場合があります。

#### 担体効果① スピルオーバー

Pt/C や Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の試料で H<sub>2</sub> パルス法による金属分散度が 100% 以上になる現象です。金属に吸着した H<sup>+</sup> が担体上に移動し、空いた金属表面にさらに水素が吸着していると考えられます。

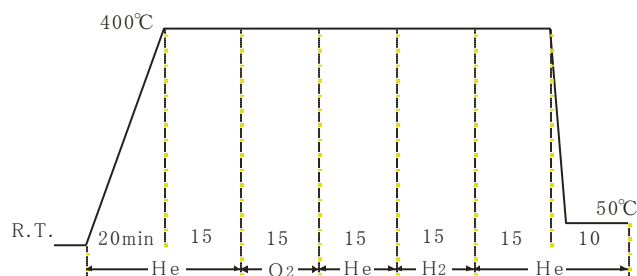
#### 担体効果② SMSI[Strong Metal Support Interaction]

担持された金属と担体との間の相互作用が強く、金属に対する H<sub>2</sub> および CO の吸着力が低下する現象です。例えば、Ni/SiO<sub>2</sub> では H<sub>2</sub> が吸着しますが、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では H<sub>2</sub> がほとんど吸着しません。

### 2.3. 測定例

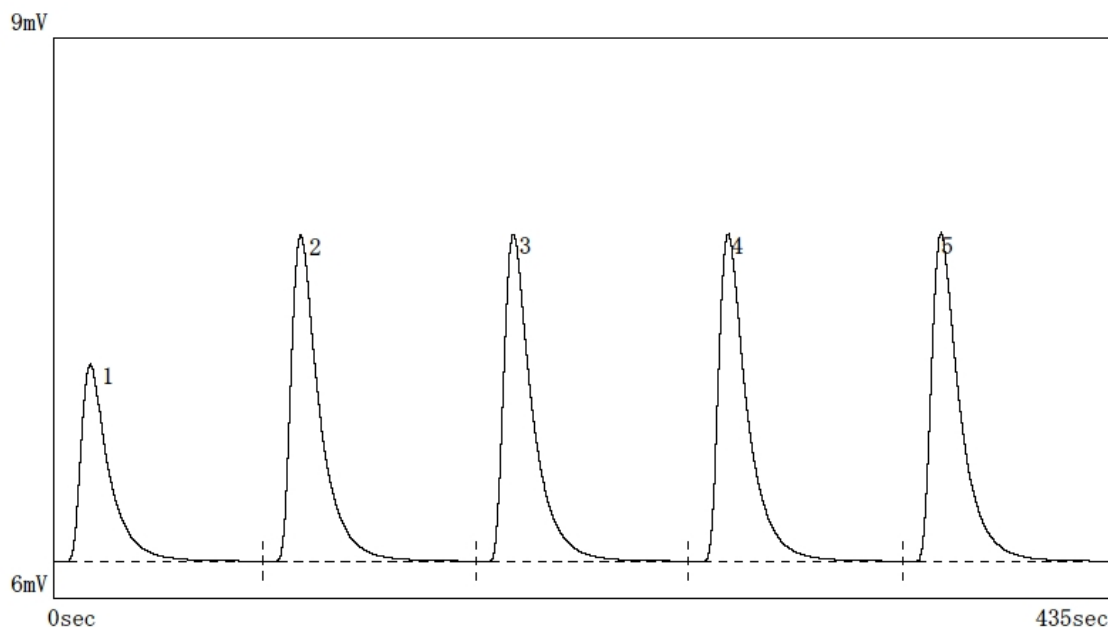
代表的な測定の例として、CO パルスによる 2%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の金属分散度測定を行いました。

#### 前処理



測定装置	: BELCAT
試料	: 50 mg 金属分散度参照試料(2%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
測定温度	: 50°C
ガス流量	: 30 cm <sup>3</sup> /min
パルス量	: 100 μl(0°C, 1atm)
パルス間隔	: 2~3 min

試料重量は測定終了前重量を使用します。



単位吸着量 $V_m$	: 0.604 $\text{cm}^3/\text{g}$
金属分散度 $D_m$	: 25.4 %
金属表面積 Sample $A_m$	: 1.30 $\text{m}^2/\text{g}$
金属表面積 Metal $A_m$	: 62.8 $\text{m}^2/\text{g}$
平均粒子径 $l_m$	: 4.45 nm

## 1. 結論

パルス金属分散度測定の方法と測定方法について紹介し、一般的な貴金属担持触媒の測定例を挙げました。測定に使用するパルスガスは、CO か H<sub>2</sub> が一般的であり、それぞれ特徴がありますが、解析において CO ではその吸着構造によって「化学量論比」が変化することに留意する必要があります。適切なパルス量でパルス測定を行うことにより、誤差が少なく、安定した測定結果が得られます。(1-2 回のパルス導入で吸着飽和に達するのが理想とされています。)

文責：多和田 尚吾