

触媒粉体の表面物性評価技術

愛媛事業所 山口 拓哉・柴原 一博

1 はじめに

触媒の2011年度国内生産量は10万トン以上、出荷金額は30億円超である¹⁾。その用途は石油改質、クラッキング、ガソリン精製、プラスチック、化学繊維、染料、洗剤、塗料、接着剤などの化学工業分野、自動車や工場排ガスの浄化などの環境保全分野、燃料電池などの新エネルギー分野にわたる。生体触媒である酵素なども含めると触媒の種類は膨大である。このように触媒は我々の生活になくってはならないものとなっている。

触媒を安定的に生産し、新規開発を行うために、触媒を分析評価し、キャラクタリゼーションする技術はますます重要となってきた。具体的には、触媒反応の転化率、選択率、反応速度および反応機構、触媒の劣化具合などを測定、分析および解明することである。

近年では化学工業触媒粉体に適用する評価手法だけでなく、新エネルギー分野で燃料電池電極に使用される触媒や、燃料電池に用いられる燃料の改質触媒に適用する評価手法も重要となってきた²⁾。表1に触媒反応の種類を示した。

ここでは固体触媒、不均一系触媒およびその材料の分析、評価方法について紹介し、前述の電池材料へのこれら手法の適用についても紹介する。

2 触媒の評価手法

触媒表面で反応分子が結合と開裂を行う部位を活性点といい、その活性点を特定、定量することが触媒反応を解明することひいては新触媒を開発することに役立つ。しかし、一口に活性点といっても、不均一系触媒では錯体などを用いる不均一系触媒と比較してその特定は容易でない。なぜなら、文字通り固体表面は均一でない場合が多く、またその均一でない状態が触媒作用を発現する一要素となっている場合

があるからである。

加えて、固体表面はその内部（バルク）とは異なり、分子の結合が切れた特異な電子状態が表面に露出しているため、バルクとは異なった性質を持つ。そのため、このような固体表面を分析、評価することが重要となる。

触媒表面の分析評価によく使われる手法は、吸着現象を利用するものと、光学的手法を用いるものに大別される。表2に評価手法の一例を示した³⁾。

前者が分子をプローブとしてその化学、物理吸着および脱離挙動から表面を探索するのに対して、後者は赤外線、紫外線、X線などの光子や電子線をプローブとして、固体表面での吸収、透過、反射、励起などの現象から表面を探索する。いずれの方法も、固体表面でのこれらプローブの何らかの応答を情報源とする上では同じである。

固体表面を分析、評価するうえで、光学的手法は吸着種や分子の化学結合状態など多くの情報が得られる反面、局所的な情報に留まる場合が多い。たとえば、電子顕微鏡などによる表面観察では、うまくすればそのままの表面状態を詳細に“観る”ことができるが、試料表面全体となると膨大

な視野数での観察が必要となり、全体的平均的な評価には向かない。

吸着現象を用いる手法は、あくまでプローブ分子の吸着量、脱離量といった定量的な限られた測定値を各種理論や物理式に当てはめて表面情報としているだけであるが、固体表面すべての平均的な情報を得ることができ、複数試料の比較評価に役立つ。加えて、吸着現象が触媒活性と相関があり、活性評価の値付けに用いることができるケースでは、測定に手間、時間および費用があまりかからない利点を生かして、光学的手法を用いるケースの代用となる場合がある。

すなわち、これら吸着現象を用いる手法と光学的手法は相補関係にあり、両方を目的や試料に応じて使い分けたり、組み合わせたりして使用することが触媒を評価、解析するうえで効果的である。

次項からは、以下、それぞれの手法を用いた分析評価法を紹介する。

3 吸着を用いる分析手法

吸着とは、一般的に固相、液相および気相の界面に物質が濃縮される現象を表すが、本稿では主に分子が固体表面に、化学

表1 触媒反応の種類

触媒		反応相
均一系触媒反応	液相状態が多い	液相の場合が多い
不均一系触媒反応	無機担体に担持された、金属あるいは金属酸化物	気相（反応物）/ 固相（触媒）

表2 触媒の評価手法の例

分類	評価法	用途
吸着現象を用いた分析	ガス吸着測定	比表面積、細孔分布、親水性、金属表面積
	昇温脱離法 TPD	酸点・塩基点およびその数
分光を用いた分析	電子顕微鏡	表面状態、粒子径、分散状態、元素分析 原子配列状態
	X線光電子分光 XPS	電子構造・化学状態
	X線回折法 XRD	結晶構造、結晶性
	X線吸収微細構造 XAFS	原子間距離、配位数、配位状態
	赤外分光法 IR	吸着種の構造、結合状態

吸着もしくは物理吸着する現象を利用した分析手法について説明する。

前項でも少しふれたように固体表面はバルクと異なった性質を持つため、同じ固体物質でもそれを細分化して微小な粉体にする、バルクであった部分が表面になり、もとの固体物質の性質とは異なる表面部分の性質が顕著に表れた物質となる。

固体触媒ではその表面に活性点が存在するため、表面積が大きいことは活性点が多く存在できることを示す。つまり、化学反応の反応場が広いことを意味する。そのため、表面積を測定することは、触媒評価をする上での第一ステップとして必須項目である。

触媒としてほぼ均一であれば、活性点も比表面積に応じて増えることが予想される。しかし、活性点はその数だけではなく、強度が反応性や選択性に影響する。固体表面の活性点の評価は、プローブあるいは反応系として、ガス種やその濃度を変化させることによって解析が可能となる。これらの代表的な例として、ガス吸着測定、昇温脱離測定、熱分析を利用した手法について以下に紹介する。

3.1 ガス吸着測定

表面積の測定は、窒素、アルゴンもしくはクリプトンガスを吸着させるガス吸着法が用いられる。一般的には窒素ガスを用いることが多く、あらかじめ試料表面に付着している炭酸ガス、水分等を加熱処理によって除去し、液体窒素温度下で窒素ガスの分圧を変えながら吸着させて、得た吸着等温線を各種理論式に当てはめて比表面積を得る⁴⁾。

本法を用いれば、比表面積だけでなく、マイクロ孔およびメソ孔とよばれる約0.4nm～100nmの細孔径分布を得ることができる。

吸着を用いる手法ではないが、固体表面を濡らさない性質を持つ水銀を試料表面細孔に圧入することで、その圧力と圧入量から数nm～数100 μ mのメソ孔～マクロ孔の細孔分布を得ることができる。

前者と後者の使い分けとしては、前者は

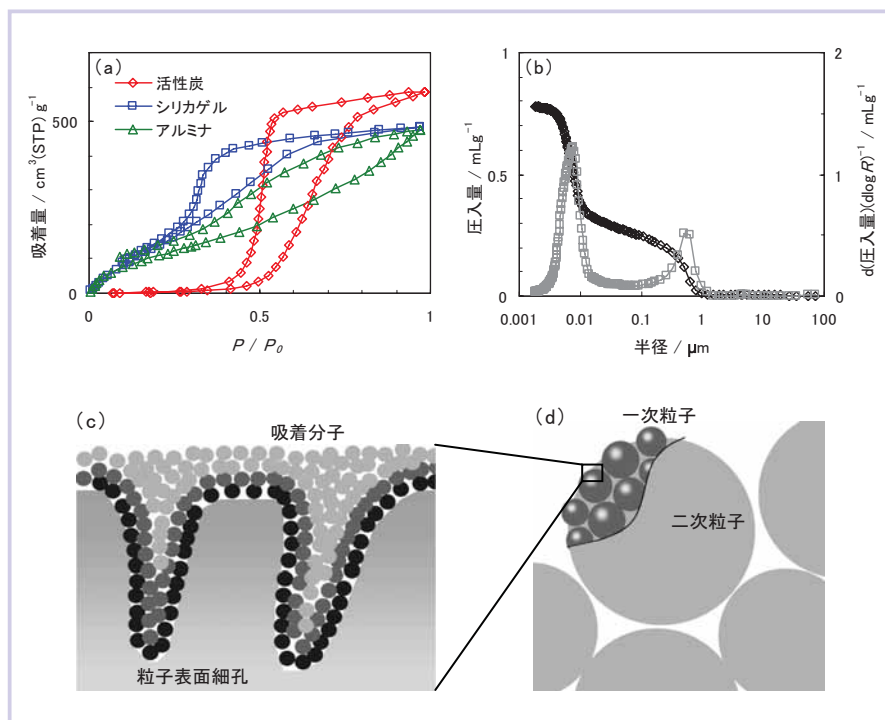


図1 吸着等温線と細孔分布例 (a) 窒素ガス吸着等温線, (b) アルミナの水銀圧入曲線, (c) 試料表面細孔, (d) 一次粒子間空隙, 二次粒子間空隙

アルミナやゼオライト等の表面に存在する細孔や一次粒子間の隙間を測定するのに対して、後者は一次粒子間や二次粒子間の隙間を測定する。

図1に触媒担体としてよく用いられる物質の窒素吸着等温線とアルミナの細孔分布を示した。これら手法は、組み合わせで評価することで、反応場の広さだけでなく触媒粒子の大きさを推測する手段にもなりうる。

前述のガス吸着の方法を用いて、窒素などの代わりに水蒸気を試料表面に吸着させて、試料表面の水の吸着特性を評価することができる。本法で求めた水蒸気吸着等温線にBET理論を当てはめると、固体表面の水を吸着するサイトの表面積を求めることができ、さらに、前述の表面積との比をとることで、試料表面の親水性評価ができる。ただし、固体表面での水分子の挙動は複雑であり、水分子と固体表面の親和力より水分子同士の親和力が強い場合は、クラスターを形成した水分子が試料表面に吸着するといった現象が起こることがあるため、前述の評価方法が適さない場合があることに気をつけなければならない。

3.2 昇温脱離測定

触媒表面の活性点は、超高倍率の顕微鏡を使用して表面を観察しても、それがどこにどれくらいあるかを知ることは容易ではない。そこで、活性点の性質、量などは、表面に存在すると想定される活性点と選択的に反応する分子をプローブとして吸着もしくは脱離させて、その挙動から推測する方法が利用される。

酸触媒の酸点は、シリカアルミナやゼオライト等の表面水酸基によって発現するが、その酸量や酸強度の測定には昇温脱離法(TPD)が有効である。具体的には、塩基プローブであるアンモニアを約100℃で試料に流通もしくはバッチで吸着させ、その後、昇温し脱離するアンモニアをTCDもしくは質量分析計で検出する。酸強度は脱離ピークの温度、酸量はその面積として求める。

これにより反応系に有効な酸点の評価が可能となる。TCDを検出器とした場合、試料から発生する水の影響が問題になることがある。しかし、質量分析計を用いた場合は水の影響を受けにくい m/z 16 (NH_2^+)を検出することでこの問題を避け

ることが可能となる。

図2はMFI型ゼオライトのアンモニア脱離スペクトルである。スペクトルは二つのピークを示し、酸強度の異なる酸点が存在することを示唆している。複数の試料を比較する際に重要になるのは、W/Fつまり測定流速あたりの試料量であり、これを揃えることで正確な比較ができる。

その他にも、白金やロジウムなどの金属粒子をアルミナ、コーゼライト等に担持させた担持金属触媒に一酸化炭素をパルス導入し、吸着量と金属密度、濃度、格子定数等から金属分散度、表面積、粒子径を求める方法がある⁵⁾。

この方法は従来、ルテニウムを担持したアンモニア合成触媒等の評価によく用いられてきたが、最近では、燃料電池の電極触媒に使用されるカーボン担持白金などの評価にもよく用いられるようになった。ただし、この場合は、通常、表面の有機物除去のために行われる高温酸化処理はせずに低い温度で測定する必要がある。

3.3 熱分析手法の利用

触媒担体として用いられる酸化物の表面は温度変化によって水酸基脱離や結晶転移などが生じる上、担体が様々な物質を吸着するため、担体あるいは触媒の熱特性や温度依存性、吸着質の脱離温度を解析することが重要となる。これらの評価には各種熱分析の手法が適用できる。

試料雰囲気制御および昇温評価という点では、熱重量測定質量分析法(TG-MS)がTPD同様に適用可能である。この場合、供試量によってはTPDに比べて感

度が劣るものの、試料の質量が評価できることの利点は大きく、担体の酸化還元反応や、結晶構造変化の評価に用いられる。更に、反応原料と触媒の混合系試料として供試し、実動作環境を模した系で熱反応を評価することも可能である。もちろん、一般的な化学物質の熱分解評価などに用いることも可能である。

図3は熱重量測定を用いてセリアの酸素貯蔵能(OSC)評価を実施した例である。CeO₂のCe³⁺とCe⁴⁺の酸化還元電位は比較的小さく、CeO₂ = CeO_{2-x} + x/2O₂で表される反応は可逆的に進行することからOSCを発現する。図3から、CeO_{2-x}の還元はその反応速度が小さいのに対し、CeO_{2-x}は速やかに酸化が進行することが伺える。

セリアの実用においてはこの還元速度を大きくするために、白金やパラジウムなどが添加され、多くの場合は他の酸化物との固溶体をとる。この場合、酸化還元時の単純な質量変化あるいは消費ガス量には金属触媒による酸化還元消費分が含まれる場合があるため、解析には注意が必要である。

4 光学的手法

固体表面の分析、解析には赤外線、紫外線およびX線といった光子を用いた分光法が多く使用され、表面観察には電子を利用する各種電子顕微鏡がよく用いられる。

これらの手法を触媒表面の分析、測定に用いることで、吸着を用いた手法だけでは得られない表面の化学結合、吸着種および価数などの定性的な情報が得られ触媒反応解析に役立つ。ただ単に材料をそ

のまま測定するだけの静的な分析だけでなく、加熱、真空およびガス流通といった実際に触媒が使用される雰囲気に近い状態で動的に“その場観察”を行う、つまり*in situ*分析が行えるようになったことで、これらの重要度が増している。

本稿では、特に*in situ*分析手法として触媒評価によく用いられる手法であるFT-IR、XRDについて説明する。

4.1 *in situ* FT-IR

実際の触媒反応は表面活性点に反応物質が吸着、活性化し反応が進行する。この吸着の様式や反応中間体の生成過程を観察する上ではFT-IR法が有効である。

有機化合物の定性に用いられるFT-IRと原理は同様で、試料に照射した赤外光の透過(あるいは反射)光を、干渉計を用いて分光し、赤外吸収スペクトルを得る。金属や表面酸点と選択吸着するガスをプローブとして導入し、温度、濃度などを変化させながら吸着したプローブの赤外吸収を観測することで吸着種の構造や結合状態、結合力などを評価することが可能である。

図4は還元処理したアルミナ担持白金触媒に一酸化炭素ガスを流通したのち、ヘリウムパージしたときの赤外吸収を示したものである。担持された白金に吸着した一酸化炭素の吸収が確認される。減圧や昇温しながらこの吸収を観察することによって*in situ*での触媒評価が可能となる。

酸点の評価は前述の塩基性ガスをプローブとしたTPDによって可能である。この酸点は、ブレンステッド酸点(H⁺供与)、ルイス酸点(電子対受容)に二分され、そ

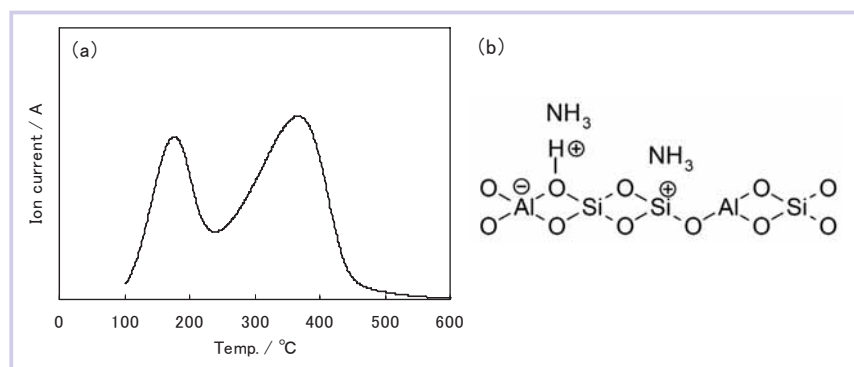


図2 (a) MFI型ゼオライトのアンモニア脱離スペクトルと (b) 酸点に吸着したアンモニアの模式図

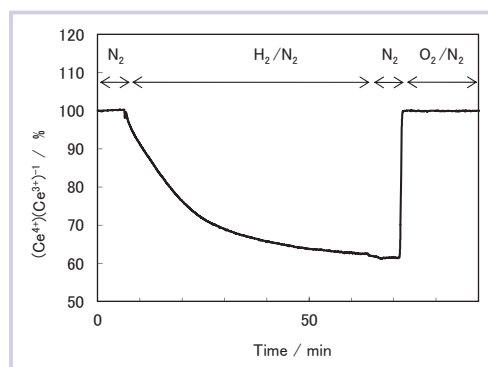
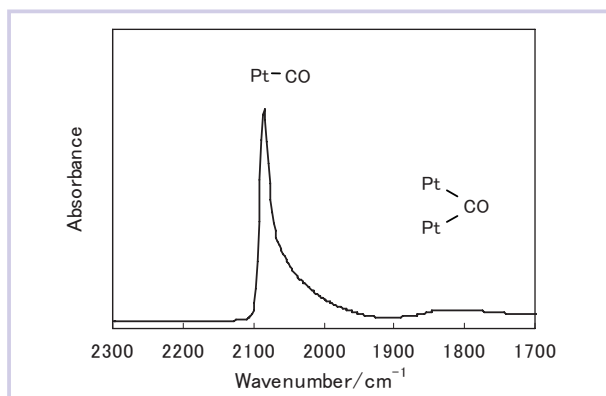
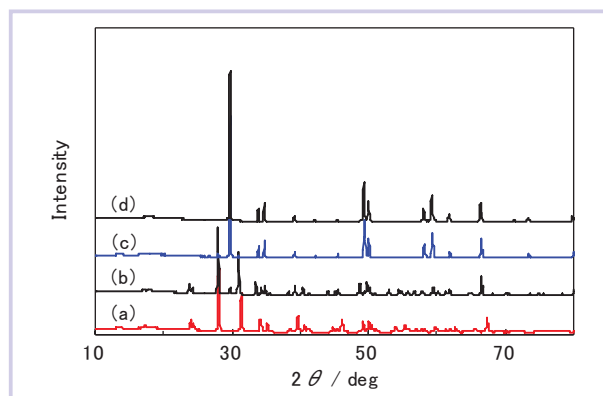


図3 CeO₂の酸化還元挙動(700℃定温評価)

図4 Pt/Al₂O₃に吸着した一酸化炭素の赤外吸収スペクトル図5 ZrO₂のXRDパターン(a):25°C, (b):1100°C, (c):1200°C, (d):1300°C

それぞれ触媒反応への寄与が異なる。このため、これらを分別評価することが必要である。TPDでは酸点の強度およびその総量は評価することが出来るが、酸点の識別はできない。

そこで、ピリジン吸着FT-IRがよく用いられる。これはブレンステッド酸点、ルイス酸点にピリジンを吸着させた際に、それぞれピリジニウムイオン、配位結合ピリジンになったピリジン環の赤外吸収変化を利用する方法である⁵⁾。これによってブレンステッド酸点とルイス酸点の分別評価が可能となる。

上記のような手法は吸着種をプローブとして導入し、表面サイトの性質を推定する方法であるが、模擬反応ガスの表面吸着状態、またはその反応を直接観察することも可能である。

4.2 高温 XRD

X線回折は、Bragg式で表される結晶格子でのX線回折現象を利用し、試料の結晶構造や結晶性、結晶子サイズなどを調べることが可能である。

X線と物質との相互作用は、電子線のものに比べると小さいため、結果的に浸入深さは大きくなる。従って、一般的なX線回折法はこれまで述べてきた表面の評価よりもバルク体の評価になり、表面に絞った評価をする際にはX線の入射角を小さくする必要がある。

一方、X線の物質との相互作用が比較的小さい点は *in situ* 化を比較的容易なものとする。例えば、高温環境にさらされる排

ガス浄化触媒では、担体の結晶構造や金属触媒粒子径が変化するため、これら进行评估する際に高温XRDが適用可能である。

ジルコニアは排ガス除去触媒や固体酸化物形燃料電池の空気極の担体などに用いられ、温度によって単斜晶、正方晶、三方晶と結晶構造が変化することが知られている⁶⁾。

図5はジルコニアの高温XRDスペクトルで、単斜晶から正方晶への構造変化を捉えたものである。触媒担体などとして実用される場合は、焼結による比表面積の低下や結晶安定性向上などのため、他の酸化物と固溶体の形で用いられる。

XRD測定に当たっては試料材質に応じた情報深さを考慮することが第一であるが、高温測定の場合は、これに加えて特にシンタリングなどにより光源と試料面位置が変化する場合がある。平行ビーム光学系を用いることによって多くの場合はこの問題が解消されるが、X線強度は集中法光学系に比べると低下するため汎用機で測定する場合は試料と目的に応じて注意する必要がある。

5 おわりに

ここで紹介した分析手法の基本理は比較的早く、BET比表面積測定の基本理論がS. Brunauerらによって論文発表されたのは1938年である。これらの測定手法は静的な測定だけでなく、機器や付属するセルなどの進化によって、動的な解析や精度の高い測定値を得ることが可能になったことで、現在においてもますます広く利用されている。

同様に、残念ながら今回は紹介しきれなかった比較的新しいその他のキャラクタリゼーション手法(XPS, Raman, NMR, XAFSなど)についても日々、進化し、これらと共に触媒評価や新触媒開発に役立っている。

我々は、分析機器の進化に伴い、独自の分析手法のバリエーションを増やし、それらを複合的に解析する技術を向上させることに取り組んでいる。今後も分析のプロとしてお客様の触媒分野における研究開発にお役にたてるよう努力を続けてゆく。

文献

- 1) 経済産業省 化学工業統計月報
- 2) 触媒化学 大島幸一郎・大塚浩二・川崎昌博・木村俊作・田中一義・田中勝久・中条善樹・江口浩一 編著 丸善出版
- 3) 触媒便覧 触媒学会/編 講談社サイエンティフィック
- 4) 吸着の科学 近藤精一・石川達雄・阿部郁夫 共著 丸善
- 5) 新しい触媒化学 菊池英一・瀬川幸一・多田旭男・射水雄三・服部英 共著 三共出版
- 6) 岩波理化学辞典第5版 長倉三郎・井口洋夫・江沢洋・岩村秀・佐藤文隆・久保亮五 編集 岩波書店

山口 拓哉
(やまぐち たくや)
愛媛事業所柴原 一博
(しばはら かずひろ)
愛媛事業所