

●パルス吸着法を用いた担持金属触媒の金属表面積測定

TN135

Evaluation of Metal Surface Area of Catalysts by Pulse Chemisorption

[概要]

担持金属触媒では、表面に存在する金属の粒径や分散度が、活性や選択性に大きく影響することがあります。粒径や分散度の評価にはSEM、TEM等の電子顕微鏡やX線回折法、X線小角散乱法などの手法が適用されます。しかしこれらの手法は、測定領域が全体に対して小さい場合や、担体表面に露出した原子以外の情報を含む場合があります。

一酸化炭素、水素は、多くの金属に不可逆的に吸着します。この特性を利用することで金属表面積を評価することが可能です。パルス吸着法は、試料に一定量のガスをパルス状に繰り返し導入します(図1)。導入初期のパルスでは、化学吸着が生じるため、排出量は導入量に対して減少します。やがて、吸着が完了し定常状態になると、導入量のほとんどが排出されます。導入量と排出量の差分合計を吸着量として求め、金属種および金属含有量をもとに金属表面積、金属粒子径、分散度を算出することができます。

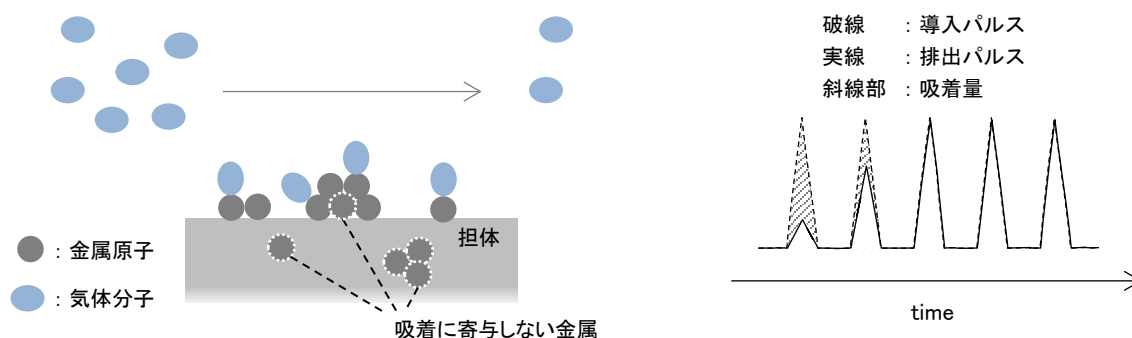


図1 パルス吸着法の測定概念

[事例1] 貴金属触媒の評価

一酸化炭素パルス法を用いたPt/Al₂O₃の前処理および測定パターンを図2に、評価結果を表1に示しました。測定は触媒学会参照触媒部会の条件を準用しました。貴金属元素に化学吸着する一酸化炭素、水素を用いることでパラジウム、ルテニウム、ロジウムなどの評価が可能です。

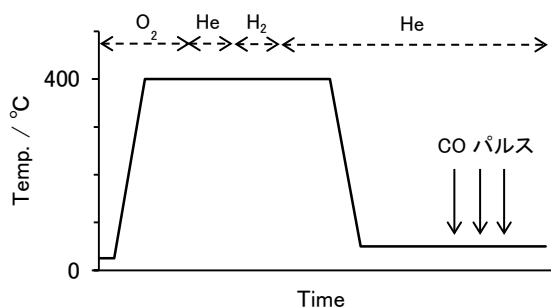


図2 Pt/Al₂O₃の前処理および測定パターン (触媒学会参照触媒部会の条件を準用)

表 1 Pt/Al₂O₃ 触媒の評価結果

| 試料 | Pt / mass% | CO 吸着量 / mLg ⁻¹ (0°C) | 金属表面積 / m ² g _{cat} ⁻¹ | 粒子径 / nm | 分散度 / % |
|-------------------------------------|---------------|-------------------------------------|--|-------------|------------|
| Pt/Al ₂ O ₃ ① | 2 | 0.60 | 1.3 | 4.5 | 25 |
| Pt/Al ₂ O ₃ ② | 1 | 0.55 | 1.2 | 2.4 | 48 |

[事例 2] 銅触媒の評価

環境触媒や有機合成触媒などには高価な貴金属触媒が利用されてきました。貴金属は埋蔵量が少なく、資源枯渇やコストの面から卑金属への代替が望まれます。

銅触媒は、排ガス浄化触媒や医薬品などの有機合成触媒への適用、代替が期待され、研究が進められています。銅原子上では式 (1) で示される反応が起こることが知られており、亜酸化窒素ガスをパルス導入することで銅触媒の金属表面積、金属粒子径、分散度の評価をすることが可能です。

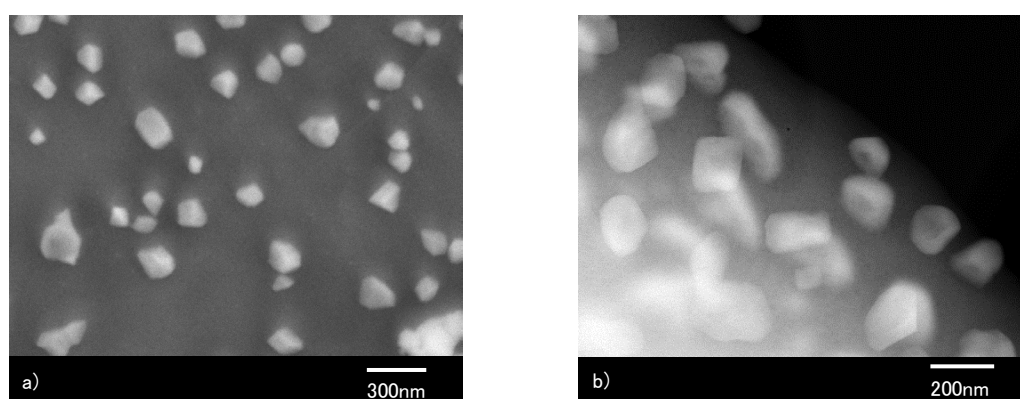


反応後のガスをカラム分離することで、N₂の生成を確認することができます。これによって、亜酸化窒素の消費が銅原子上での反応によるものか、あるいは担体への吸着によるものであるか、を推測判断することも可能です。

亜酸化窒素パルス法を用いた Cu/Al₂O₃ の評価結果を表 2 に示しました。比較として取得した電子顕微鏡写真を図 3 に示しました。パルス法の結果から算出した粒子径は顕微鏡観察の結果とよく一致していることが確認できます。

表 2 銅触媒の評価結果

| 試料 | Cu / mass% | N ₂ O 消費量 / mLg ⁻¹ (0°C) | 金属表面積 / m ² g _{cat} ⁻¹ | 粒子径 / nm | 分散度 / % |
|-----------------------------------|---------------|---|--|-------------|------------|
| Cu/Al ₂ O ₃ | 20 | 0.38 | 1.4 | 95 | 1.1 |

図 3 Cu/Al₂O₃ の電子顕微鏡像 a) SEM, b) STEM

[関連分析]

高分解能 SEM による Pt 触媒の最表面と内部の観察：<http://www.scas.co.jp/analysis/pdf/tn434.pdf>

作成：愛媛事業所 (TY9906) 4-T0-(6) 改訂(KS1410)