

## 固体触媒の酸・塩基性測定 (昇温脱離法(TPD))

### [概要]

固体表面の酸、塩基性質は触媒活性に影響を与える重要なファクターです。これら酸、塩基性質の測定には、昇温脱離法 (Temperature-Programmed Desorption 以下 TPD と略す) が用いられます。TPD では固体酸点、塩基点の量や強度が測定できますので、触媒開発において有効なデータの取得が可能となります。

### [方法]

TPD とは、固体試料にプローブ分子 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  等) を吸着させ、試料層の温度を連続的に上昇させることによって生じる脱離ガスを測定する方法です。

一般に、酸点の量や強度を調べるには、塩基プローブ分子のアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を触媒に吸着させ、温度を連続的に上昇させることによって脱離するアンモニアの量、脱離温度を測定します (以下  $\text{NH}_3$ -TPD と略す)。弱い酸点に吸着している  $\text{NH}_3$  は低温で脱離し (l (low) - ピーク)、強い酸点に吸着している  $\text{NH}_3$  は高温で脱離する (h (high) - ピーク) ことから、酸点の強度がわかります。

同様に、塩基点の量や強度を調べるには、酸プローブ分子である二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を吸着させて TPD 測定を行います ( $\text{CO}_2$ -TPD)。

装置：全自動昇温脱離スペクトル装置 TPD-1-ATw 日本ベル製

検出器：四重極型質量分析計 (Q-MASS) (質量数 1 ~ 100)

測定温度範囲：室温 ~ 800

### 【事例 1】 ゼオライトの $\text{NH}_3$ -TPD 測定

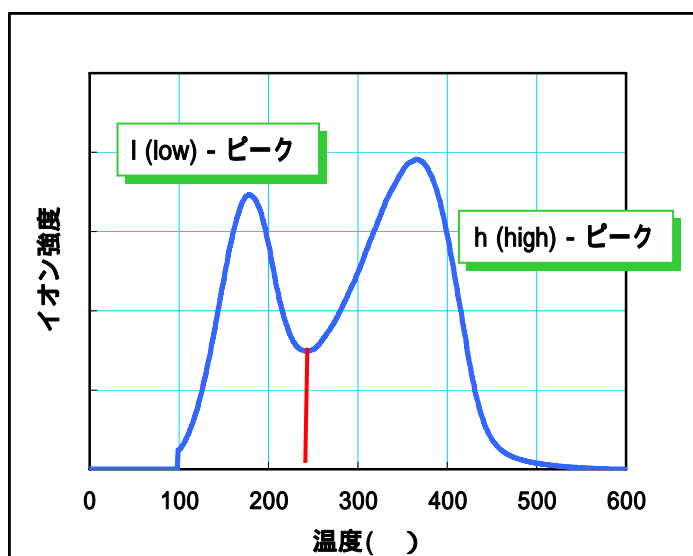


図 - 1 ゼオライトの  $\text{NH}_3$ -TPD 測定

#### 測定条件

サンプル量 0.05g  
 前処理 500 1hr 脱気  
 $\text{NH}_3$  吸着 100 1hr  
 $\text{NH}_3$  脱気 100 1hr  
 測定 100 ~ 600  
 10 /min で昇温  
 検出器 Q-MASS  $\text{NH}_3$  m/z=16  
 (質量数 1 ~ 100 まで対応)

#### 測定結果

ピーク温度( )	
l - ピーク	h - ピーク
179	365

$\text{NH}_3$ 脱離量 ( $\mu\text{mol/g}$ )	
l - ピーク	h - ピーク
550	910

## 【事例 2】 NH<sub>3</sub>-TPD 測定 水蒸気処理法

ゼオライト等では、NH<sub>3</sub>-TPD 測定を行う際に、NH<sub>3</sub>の吸着・脱離後に水蒸気を導入することで、前述の l - ピークを減少させ、h - ピークのみを検出することができます。この方法を水蒸気処理法と言います。

これは、h - ピークが酸点に結合した NH<sub>3</sub>の脱離に起因すると考えられることに対して、l - ピークは酸点に結合した NH<sub>3</sub>上に水素結合した NH<sub>3</sub>、もしくは物理吸着の NH<sub>3</sub>の脱離に起因すると考えられます。水は NH<sub>3</sub>より弱い塩基ですので、酸点上の NH<sub>3</sub>を置換することはできませんが、OHの極性がNHより強いことにより、水素結合した NH<sub>3</sub>を置換できます。また、水は NH<sub>3</sub>より沸点が高いため、表面に物理吸着した NH<sub>3</sub>を置換できます。よって、水蒸気処理を行うことで水素結合や物理吸着の NH<sub>3</sub>が除去され、TPD 測定時には真の酸性質を示す l - ピークのみが検出されます。

下記の測定結果のように、l - ピークは徐々に減少していきませんが、真の酸点に結合した NH<sub>3</sub>に起因する l - ピーク (h - ピーク) は水蒸気処理の有無にかかわらず同じ NH<sub>3</sub>脱離量を示します。

このように、水蒸気処理を行うことによって、真の酸点を検出することができます。

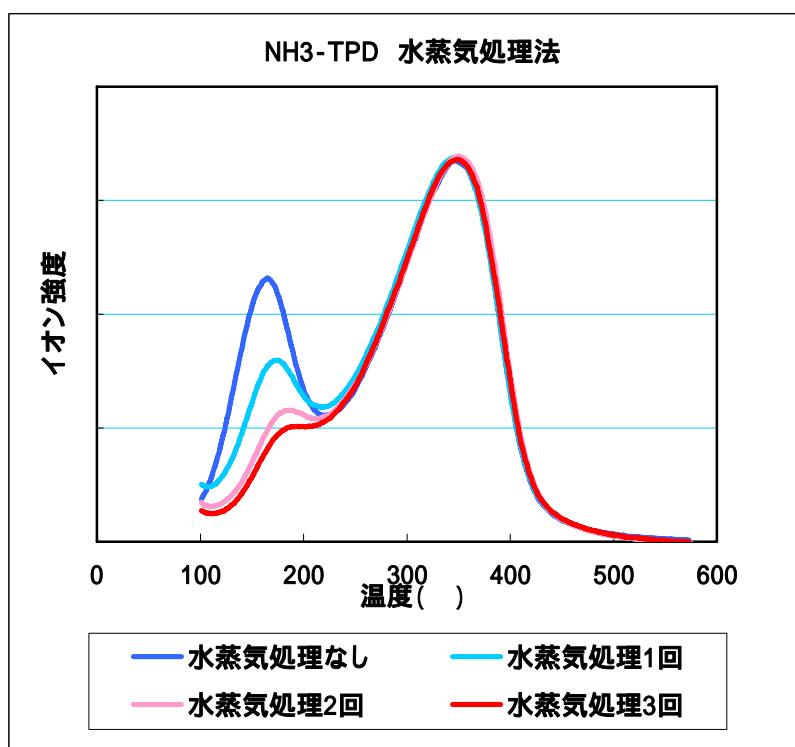


図 - 2 水蒸気処理法による l - ピークの減少

### 測定条件

サンプル量	0.01g	
前処理	500	1hr 脱気
NH <sub>3</sub> 吸着	100	30min
NH <sub>3</sub> 脱気	100	30min
水蒸気処理	100	1hr } 回数に応じて
脱気	100	1hr } 繰り返す
測定	100	~600
		10 /min で昇温
検出器	Q-MASS NH <sub>3</sub>	m/z=16

### 測定結果

	NH <sub>3</sub> 脱離量 (μmol/g)	
	l - ピーク	h - ピーク
水蒸気処理なし	510	1100
水蒸気処理1回	380	1100
水蒸気処理2回	270	1100
水蒸気処理3回	230	1100