

# 触媒粉体の表面状態を評価する

## 1 触媒化学の可能性と課題

触媒は多くの化学プロセスにおいて欠かせないものであり、反応内容に応じて多くの種類が開発され化学工業に使用されています。昨今では、カーボンニュートラル、グリーンケミストリーといった持続可能な地球環境の実現に向けた取り組みにおいて、主な因子となる  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$  の酸化還元反応に不可欠なものであるため、ますます重要性が高まっています。その多くを占める不均一系触媒と呼ばれる固体触媒は、ペレットや粉体の形で取り扱われ、反応物や生成物との分離が容易という利点があることから広く利用されています。しかし、固体であるため、その組成ムラや表面と内部（バルク）の違いから、再現性良く一定の性能を持つ触媒を調製することは簡単ではありません。そのため、長い研究の歴史の中で培われた調製方法には各社のノウハウが詰まっています。

## 2 触媒のキャラクタリゼーション

触媒、粉体の性能（活性、選択性）を評価する手段として、反応物の量やその割合を直接測定することができる GC、MS、NMR などによる測定があります。さらにその性能を生むメカニズムを解析するには、それ自体の特性と構造を知ること（キャラクタリゼーション）が必要になります。キャラ

クタリゼーションには、主に各種ビームをプローブとする方法と、様々な分子をプローブとする方法があります。前者には SEM、TEM といった電子顕微鏡による表面観察や XRD、IR とった分光学的手法があり、後者には窒素、アルゴンなどを物理吸着させるガス吸着測定や、 $\text{CO}$ 、水素を化学吸着させる TPD（Temperature Programmed Desorption；昇温脱離法）/TPR（Temperature Programmed Reduction；昇温還元法）、金属表面積測定などがあります（表 1）。

本稿では、性能評価に結び付くパラメーターとなりうる物性値であり、キャラクタリゼーションにも欠かせない、粉体の水銀圧入測定とガス吸着測定による比表面積、細孔評価について紹介します。

## 3 細孔 / 比表面積と触媒活性

触媒としてアルミナ、シリカ、チタニアなどの無機酸化物が多く使用されます。触媒の性能を左右する重要な点の一つは、反応分子が通りやすいか否かです。通常、粒子自体のサイズは粒度分布測定などで計測できますが、通りやすさを評価するには、細孔の大きさを評価します。図 1 は水銀圧入法を用いてアルミナの細孔を評価したものです。このアルミナは三次粒子から構成される直径数ミリメートルの粒子で、一次粒子、二次

表 1 代表的な触媒のキャラクタリゼーション手法

| 得られる情報          | 分析手法                                                                         |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 比表面積、細孔分布、細孔容積  | ガス吸着法 ( $\text{N}_2$ , Ar, Kr), 水銀圧入法 (ポロシメーター)                              |
| 担持金属の粒子径、分散度    | $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ パルス吸着法 (MSA)                                      |
| 表面特性 (吸着種、酸塩基性) | 昇温脱離法 ( $\text{NH}_3$ -TPD), 昇温反応法 ( $\text{H}_2$ -TPR), <i>in situ</i> FTIR |
| 結晶構造、結晶子の大きさ    | X線回折法 (XRD), 赤外分光法 (FTIR), ラマン分光法                                            |
| 粒子径、粒子径分布       | X線小角散乱 (SAXS), 粒度分布測定 (湿式, 乾式)                                               |
| 触媒粒子形状          | 電子顕微鏡 (SEM, TEM)                                                             |
| 表面の三次元構造        | 原子間力顕微鏡 (AFM)                                                                |
| 常磁性種の分析         | 電子スピン共鳴法 (ESR)                                                               |
| 原子の配位環境         | 核磁気共鳴法 (NMR)                                                                 |
| 表面状態            | X線光電子分光法 (XPS), オージェ電子分光法 (AES), 二次イオン質量分析法 (SIMS)                           |
| 原子間距離、配位数       | X線吸収分光法 (XAFS, EXAFS, XANES)                                                 |
| 熱特性             | 熱重量・示差熱同時分析 / 質量分析 (TG-DTA/MS), 示差走査熱量測定 (DSC)                               |
| バルクの組成          | ICP 発光分析 (ICP-AES), ICP 質量分析 (ICP-MS), 原子吸光法 (AAS), 蛍光 X 線分析 (XRF)           |

粒子それぞれの粒子間空隙のサイズは二つのピークから知ることができます。研究現場では、これらの情報から焼成温度をコントロールすることで反応分子が通りやすい大きさの粒子サイズを持つアルミナを得ています。

また、もう一つの重要な点として反応場の大きさが挙げられます。分子の反応場の大きさは、真空下で窒素分子を吸着させ、得られた吸着等温線から物理式を用いて算出される BET 比表面積で評価することができます。一般的には比表面積が大きいほど活性が高いと言えます。図 2 にアルミナの吸着等温線を示しました。この吸着等温線を IUPAC の分類型に当てはめることで、およその物理的な表面の状態を知ることができ、各種物理式を使って、図 2 中にある細孔分布曲線などを得ることで 100 nm 以下の細孔を評価することができます。

これら物性値によって固体、粉体の表面を“値付け”することで、サンプル間の相対比較が可能となり、顕微鏡観察の情報などとあわせてサンプルの表面状態を把握することができます。

#### 4 当社のナレッジをご活用ください

今回は粉体表面の細孔構造の物性評価に焦点を当てましたが、当社はこれら前述の手法だけでなく多くの分析手法およびその分析装置を有しております。触媒、粉体に限らず多くの材料に対してあらゆる角度から多面的に評価し、その総合的な解析からお客様が役立つ情報を得るお手伝いをさせていただきます。

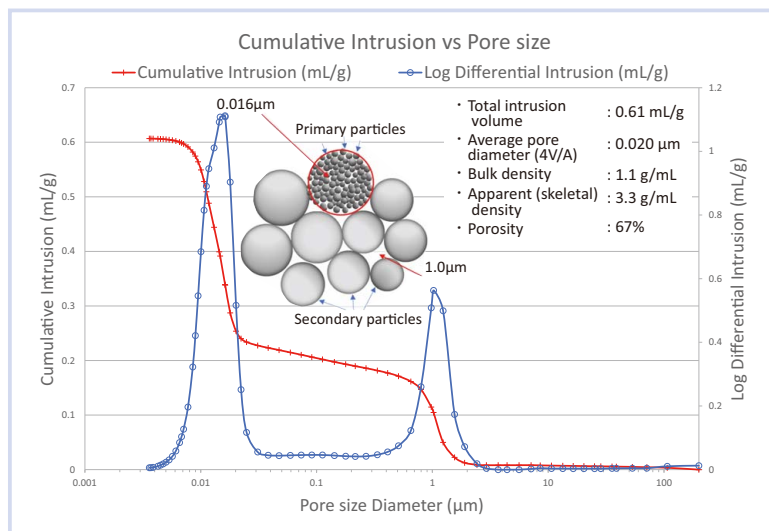


図1 Hgポロシメーターによるアルミナの細孔分布曲線

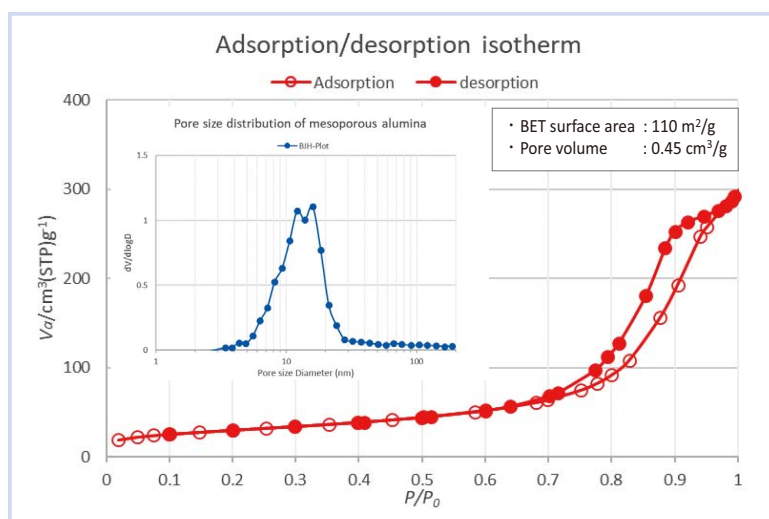


図2 アルミナの窒素ガス吸着等温線、BJH法による細孔分布曲線



山口 拓哉  
(やまぐち たくや)  
愛媛ラボラトリー

〈主な投稿・学会発表〉  
1) 山口拓哉: "PEFC 電極触媒の評価技術", (2010), (愛知県産業技術研究所 主催「燃料電池に関する技術研究会」)  
〈所属学会など〉  
一般社団法人 触媒学会

|         |                                                                                                                                                                                                                             |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 対象試料    | 化学品・化成品 金属 セラミックス ガラス プラスチック・樹脂 ゴム 炭素材料 複合材料 フィルム・膜 添加剤<br>触媒 接着剤・接合剤 燃料 オイル・潤滑油 バイオマス 医薬品 医療機器・医用器械 再生医療等製品 細胞<br>バイオマーカー 化粧品 食品 食品容器・包装材 自動車 電子機器 電池・キャパシタ 電子部品 ウェーハ 半導体<br>センサー クリーンルーム 製造環境 作業環境 ガス 薬液 水(超純水、純水、飲料水、排水) |
| シーン     | 研究開発 設計 製造 品質管理(劣化、異物) 製造管理(異物、汚染) 廃棄物(排ガス)<br>環境影響(水、河川水、海水、排水、土壌、大気) 安全性 登録 教育                                                                                                                                            |
| 技術・ノウハウ | 元素分析・無機分析 クロマトグラフ 表面・形態観察 分光分析 物性評価 化学構造解析 危険性評価 細胞評価<br>遺伝子解析 オミクス解析 安全性評価 登録申請                                                                                                                                            |