

## パルス化学吸着量測定 — 金属分散度評価 —

## 概要

金属担持触媒は、工業的に水素化、脱水素、異性化反応などに用いられ重要な役割を有しています。これら金属担持触媒において、金属の分散度が増加すると反応に有効な活性点の数が増すだけでなく、金属粒子の corner や edge 部の原子の寄与が増加し、金属と単体の相互作用によって反応活性や選択性が変化します。このため金属分散度を知ることは金属触媒の場合とても重要となります。また貴金属触媒の場合、担持量はその触媒材料のコストにつながるため、いかに少ない量で活性を上げるかが重要な課題となります。

金属分散度評価は水素や CO の化学吸着量の測定により行われています。また CO パルス測定方法は、金属表面積の簡易測定法として一般に良く用いられています。CO の化学吸着形態は 1 個の金属原子に 1 つの CO 分子が吸着する Linear 型、2 個の金属原子に 1 つの CO 分子が吸着する Bridge 型、1 個の金属原子に 2 つの CO 分子が吸着する Twin 型の 3 種類がある（図 1）ことが知られており、それぞれストイキオメトリファクターが 1, 2, 0.5 になります。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)法により決定できます<sup>6)</sup>。CO 吸着は金属の特性に強く影響し、Cu,Ag,Au に対する CO の吸着相互作用は弱く、室温排気で脱離します。Fe,Pt,Ir などでは linear 型が支配的で、Ni,Co、特に Pd,では、bridge 型が支配的、Rh では twin 型が多く見られます（表 1）。また金属の担持構造や CO の被覆率によっても吸着構造が変化することが知られています。

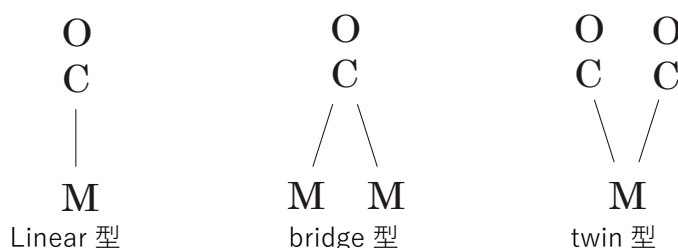


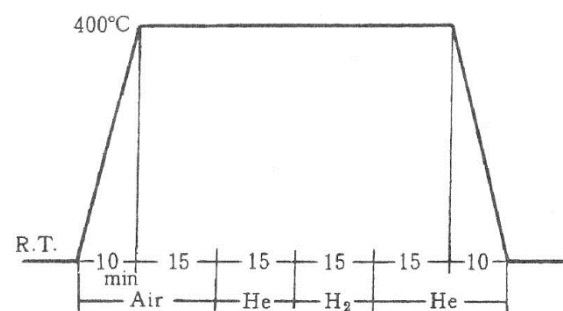
図 1 CO 分子の吸着状態

表 1 担持金属上の CO の吸着型と  $\nu(\text{C-O})/\text{cm}^{-1}$ 

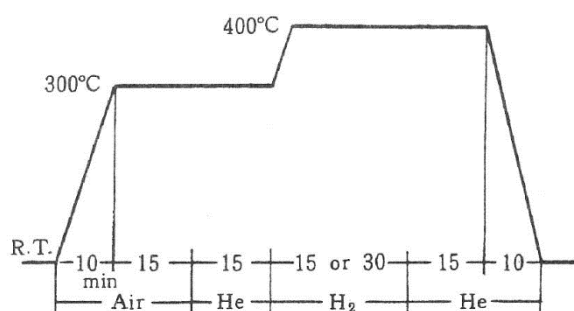
	linear 型	bridge 型	twin 型
Cu,Ag,Au	2100~2160	—	—
Fe,Pt,Ir	2000~2070	small	—
Co,Ni,Pd	1980~2080	1800~1900	—
Rh	~2060	~1900	2100,2030
Ru	~2030	~1900	—

前処理は、高温下における酸化および還元処理によって金属の清浄表面を露出させます。担持金属によってその金属が焼結または再分散する可能性があり、参照触媒委員会より右図の前処理パターンが提案されています<sup>1-3)</sup>。

前処理後、室温付近（約 50℃）まで冷却した後、CO ガスをパルス導入します。通常始めの 1、2 回のパルスは化学吸着が起こり、その後のパルス面積より小さくなります。パルス面積が変化しなくなるまで続け、その面積から始めの 1,2 回の小さな面積を引いたものが化学吸着量になります。



(a) Pt, Rh 担持触媒



(b) Pd, Ru 担持触媒

図 2 前処理パターン

金属分散度ならびに金属表面積、金属粒子径は以下の計算パラメータを用いて計算することができます。

### 計算式

$$\begin{aligned} \text{金属分散度、Dm} / \% &= \frac{\text{化学吸着サイト}}{\text{担持金属原子数}} \times 100 \\ &= \frac{V_{chem} \cdot SF \cdot MW}{c / 100} \times 100 \end{aligned}$$

$$\text{金属表面積(触媒1g当たり)、} A_m (m^2 / g) = V_{chem} \cdot 6.02 \times 10^{23} \cdot SF \cdot \sigma_m \cdot 10^{-18}$$

$$\text{金属表面積(担持金属1g当たり)、} A_m (m^2 / g) = \frac{V_{chem} \cdot 6.02 \times 10^{23} \cdot SF \cdot \sigma_m \cdot 10^{-18} \cdot 100}{c}$$

$$\begin{aligned} \text{平均粒子径、} S_m (nm) &= 2r \times 10^9 \\ &= \frac{6c}{A_m \times 100 \times \rho \times 10^6} \times 10^9 \\ &= \frac{60c}{A_m \times \rho} \end{aligned}$$

**計算パラメータ**

$V_{chem} / \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	: 化学吸着量	$SF$	: スイッチャウトリ-ファクター
$MW$	: 担持金属原子量	$c / \text{wt}\%$	: 担持金属量
$\sigma_m / \text{nm}^2$	: 担持金属断面積	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	: 担持金属密度

下記の現象により CO パルスから評価した金属粒子径（分散度）が、X 線回折や電子顕微鏡法から測定される金属の幾何学的サイズと著しく異なることがあることに注意が必要です。

**スピルオーバー**

Pt/C や Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の系において H<sub>2</sub> による金属分散度が 1 以上になる現象。担体上に水素が吸着していると考えられています。

**SMSI**

Strong Metal Support Interaction の略で、担持金属と担体の相互作用が強く H<sub>2</sub>、CO 吸着能が低下する現象。

**実験**

装置	: BELCATII
サンプル	: 2% Pt アルミナ粉末 (エヌ・イー・ケム・キャット製 (Lot No. 137-80110))
吸着ガス濃度	: CO 99.90%
担持金属	: Pt
	原子量 195.08
	密度 21.45 g・cm <sup>-3</sup>
	金属断面積 0.08 nm <sup>2</sup> ・atom <sup>-1</sup>
化学量論比	: 1

**前処理プログラム**

使用ガス	min	設定温度/°C
0:He	40	400
0:He	15	400
2:O <sub>2</sub>	15	400
0:He	15	400
1:H <sub>2</sub>	15	400
0:He	15	400
0:He	5	50

## 測定プログラム

吸着温度/°C	50
吸着ガス名	CO
計量管サイズ/cm <sup>3</sup> (S.T.P.)	0.3664
TCD 安定待ち時間/min	10
吸着ガス計量管内導入時間/sec	30
計量管内圧力安定待ち時間/sec	10
パルス検出方法	自動検出 TCD 出力 0.02% mV/sec
吸着平衡判断	最終 3 パルス検出量の誤差 2%以内

## 結果

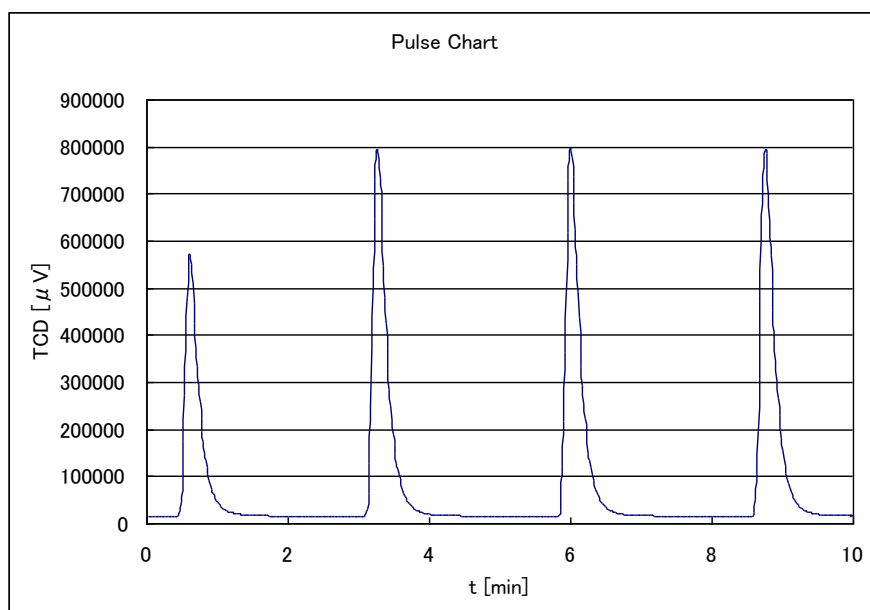


図 3. 2% Pt アルミ粉末-CO パルス測定

表 3 % Pt アルミ粉末金属分散度・金属表面積・平均粒子径まとめ

サンプル重量 /g	パルス導入量 /cm <sup>3</sup> (S.T.P.)	化学吸着量 /cm <sup>3</sup> ・g <sup>-1</sup>	金属分散度 /%	金属表面積 (担持金属 g 当たり) /m <sup>2</sup> ・g <sup>-1</sup>	金属表面積 (触媒 g 当たり) /m <sup>2</sup> ・g <sup>-1</sup>	平均粒子径 /nm
0.1815	0.367	0.690	30.0	74.2	1.48	3.8
0.1617	0.366	0.678	29.5	72.8	1.46	3.8
0.1560	0.365	0.709	30.8	76.1	1.52	3.7
0.1980	0.367	0.670	29.2	72.0	1.44	3.9
平均		0.687±0.015	29.8±0.63	73.8±1.5	1.476±0.0315	3.8±0.08

## 参考文献

- 1) 触媒学会参照触媒委員会、触媒, **33**, 249 (1991)
- 2) M. Niwa, M. Iwamoto, K. Segawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, 3735 (1986)
- 3) 触媒学会参照触媒委員会、触媒, **31**, 317 (1989)
- 4) 秋鹿研一、服部忠、“触媒実験ハンドブック”、触媒講座 (別巻), 261, 講談社(1986)
- 5) Kasahara, S., Miyabe, S., Shimizu, T., Takase, H. and Yamada, M., 石油学会誌, **38**, 81 (1995).
- 6) 奥原敏夫、御園生誠、表面, **18**, 357 (1980)

文責：仲井 和之 中村 薫

## APENDIX

## 化学吸着測定におけるパラメータ例

下記の表は、BELCAT シリーズにより金属分散度をパルス測定にて評価する時に必要なパラメータの参考例です。これらの値は各種過去の研究例を参考にし、まとめたものであり、実際の状態を保証する物では有りません。あくまで参考として利用し、詳しくは過去の文献などを調べるなどして数値を決定してください。

金属	金属分子量	金属密度 g cm <sup>3</sup>	金属表面積 nm <sup>2</sup> atom <sup>-1</sup>	吸着ガス	S.F.
Pt(白金)	195.080	21.450	0.0800	H <sub>2</sub>	2
				CO	1 or 2
Pd(パ ラジ ュム)	106.420	12.023	0.0787	H <sub>2</sub>	2
				CO	1 or 2
Ni(ニッケル)	58.693	8.908	0.0649	H <sub>2</sub>	2
				CO	1 or 2
Re(レニウム)	186.207	21.020	0.0649	H <sub>2</sub>	2
				CO	1 or 2
Rh(ロジ ュム)	102.906	12.410	0.0752	H <sub>2</sub>	2
				CO	1 or 2
Ru(ルテニウム)	101.07	12.410	0.0614	H <sub>2</sub>	2
				CO	1 or 2
Fe(鉄)	55.845	7.874	0.0614	H <sub>2</sub>	2
				CO	1 or 2
Co(コバルト)	58.933	8.900	0.0662		
Cu(銅)	63.546	8.960	0.0680	N <sub>2</sub> O	2
Ag(銀)	107.868	10.500	0.0869		
Au(金)	196.967	19.320	0.0870		
MoO <sub>3</sub> (MoS <sub>2</sub> )	127.938			NO	1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231.533			NO	1 or 2
CaO	56.079			CO <sub>2</sub>	1