

# 定量性を備えた昇温脱離装置を用いた計測技術の開発

牛木龍二・恩田紘樹

Development of measurement technology by quantitative  
temperature programmed desorption apparatus  
Ryuji USHIKI, Koki ONDA

活性化された金属（活性金属）にプローブガスを吸着させ、その脱離温度から活性金属の表面状態を評価することを目的として昇温脱離（TPD）装置を設計、試作した。また、TPD装置の性能を評価するために、表面特性が良く知られているシリカ担持ニッケル触媒（Ni/SiO<sub>2</sub>）のCO-TPD測定を行った結果、物理吸着および化学吸着したCOに由来すると考えられる脱離ピークが確認された。このことから、本研究で試作したTPD装置を用いることで、活性金属の表面状態を評価できることが確認できた。

キーワード：CO-TPD、シリカ担持ニッケル触媒、物理吸着、化学吸着

Temperature programmed desorption (TPD) apparatus was designed and set up to measure desorption behavior of probe gas like carbon monoxide. It has been, for instance, considered that desorption temperature may reveal chemical state of active site. Therefore, measurement of CO-TPD was made on well-defined silica supported nickel catalyst (Ni/SiO<sub>2</sub>) to confirm performance of the designed TPD apparatus and as a result, physisorbed and chemisorbed CO were recognized on Ni/SiO<sub>2</sub>. These results suggested that surface information on active site of heterogeneous catalysts could be evaluated by using the designed TPD apparatus in this work.

Keywords : CO-TPD, Ni/SiO<sub>2</sub>, physisorption, chemisorption, active sites

## 1 はじめに

金属試料の表面分析には X 線光電子分光（XPS）や電子線マイクロアナライザー（EPMA）が汎用的に用いられる。しかし、センターが保有するこれらの装置では、測定前に試料を外気に露出する必要があり、触媒や摺動部材といった活性の高い金属表面を *in situ* で評価することは困難な状況である。

一方、試料にプローブガスを飽和吸着させた後、試料温度を連続的に上昇させた場合の脱離温度および脱離量を測定する昇温脱離法（Temperature Programmed Desorption:TPD）では、表1に示す様にプローブガス種により固体金属表面に関する様々な知見が得られる。

表1 TPD測定で代表的なプローブガス種と得られる固体表面の情報

プローブガス種	得られる固体表面の情報
CO	活性金属表面積、金属分散度
CO <sub>2</sub>	塩基点の数、強度
NH <sub>3</sub>	酸点の数、強度

これらを踏まえ、本研究では活性化された金属(活性金属)にプローブガスを吸着させ、その脱離温度から活性金属の表面状態を評価することを目的として、TPD装置を設計、試作した。また、試作したTPD装置を用い、表面特性がよく知られているシリカ担持ニッケル触媒（Ni/SiO<sub>2</sub>）の

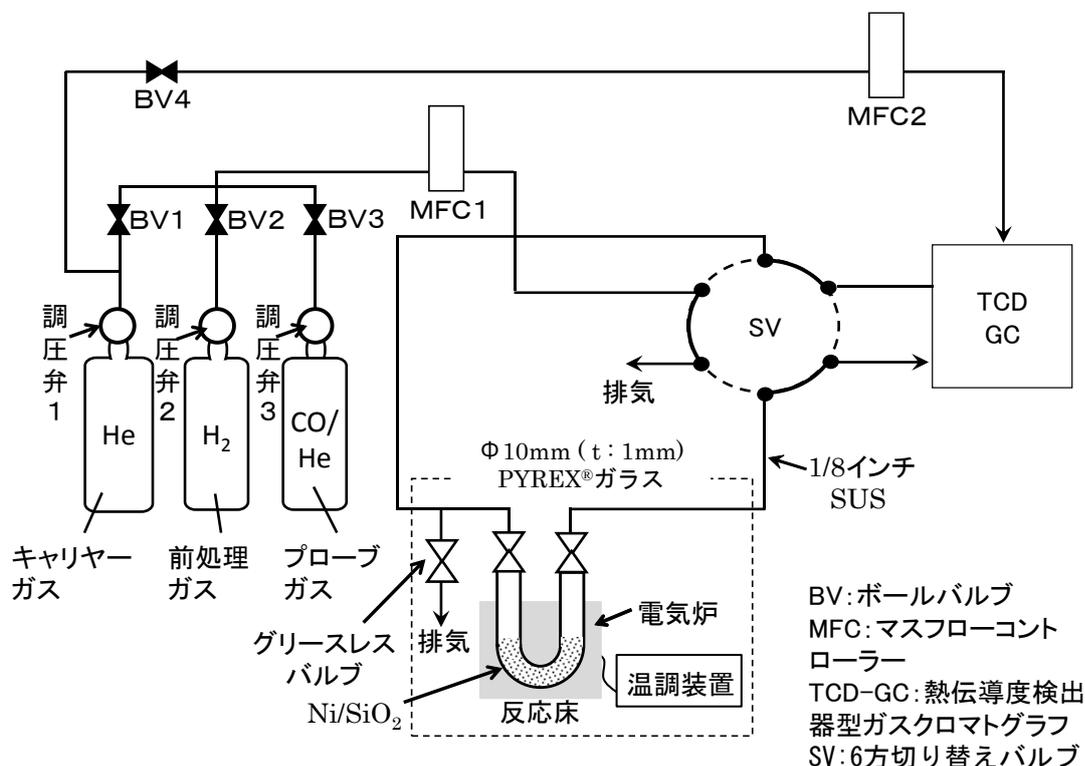


図1 本研究で作製した TPD 装置の PFD

CO-TPD を測定し、活性金属の表面状態の評価につながる可能性について検証した。

## 2 TPD 装置の設計および作製

本研究で作製した TPD 装置の PFD を図1に示す。配管には外径 3.17mm(内径 2.17mm)のジーエルサイエンス製 SUS316 配管を用い、調圧弁にはユタカ製 GF2-2506-LN-V、ボールバルブ (BV) には Swagelok 製 SS-41GS2、六方切り替えバルブ (SV) にはジーエルサイエンス製 GS-231、マスフローコントローラー (MFC) にはコフロック製 MODEL8500 を用いた。また、反応床には外径 10mm(肉厚 1mm)の PYREX®製ガラスを用い、グリースレスバルブには草野科学製 SA-3 を用いた。なお、反応床の材質にガラスを用いたのは、プローブガスと反応する可能性が低いこと、反応床内部を目視により観察できること、および試料の設置や交換が容易なためである。

反応床の加熱には 0.6kW の電気炉を用いた。また、反応床温度はシマデン製温調装置を用い制御し、温度の計測には熱電対を用いた。さらに反応床からの出口ガスを直接分析するため、TPD 装置に熱伝導度検出器型ガスクロマトグラフ (TCD-

GC)(GC-8A、島津製作所製)をオンラインで接続した。

## 3 試作 TPD 装置による Ni/SiO<sub>2</sub> の CO 昇温脱離測定

### 3.1 Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒の調製

SiO<sub>2</sub>(Silica Gel60、比表面積 410m<sup>2</sup>/g、Merck 製)を電気炉(FO-300、ヤマト科学製)で 500 °C で 2 時間焼成した。仕上がり試料重量基準で Ni が 10wt.% 含有されるよう、硝酸ニッケル六水和物(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、試薬特級、和光純薬製)にイオン交換水を溶解させた。これにイオン交換水を加え、飽和吸水量の約 1.2 倍容の硝酸ニッケル水溶液を調製した。この水溶液を予め焼成した所定量の SiO<sub>2</sub> に含浸させ、1 時間静置した。得られたスラリーをロータリーエバポレーターに移し、50 °C に加温しながらアスピレーターで減圧乾燥後、石英製炉心管に移し、横型管状電気炉(KTF-30 N、光洋製)で空気を約 200ml/min で通気しながら 500 °C で 2 時間焼成し、SiO<sub>2</sub> 担持 Ni 触媒(Ni/SiO<sub>2</sub>)の前駆体を得た。

### 3.2 試料の前処理

§3.1 で調製した Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒 0.5g を TPD 装置の反応床に設置後、図2に示す

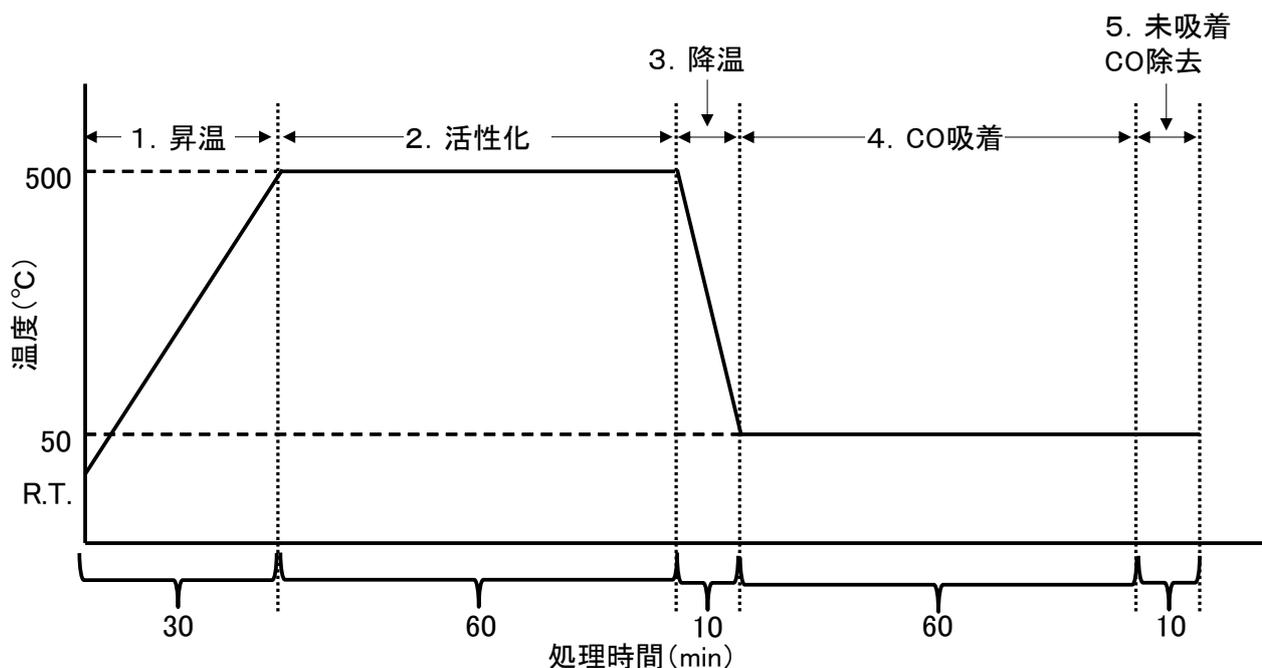


図2 測定試料前処理の温度プロフィール

試料の前処理工程を行った。試料の前処理時には図1中のSVを切り替え、ガスが破線部に流れるようにした。以下、具体的な手順を記載する。

(工程1：昇温) 調圧弁1およびBV1を開け、HeガスをMFC1により流量を50ml/minに制御し、反応床へ導入しながら、反応床を電気炉を用いて室温から500°Cに昇温した。このとき500°Cに昇温するまでに30分を要した。

(工程2：活性化) 反応床の温度を500°Cに保持しながら調圧弁1およびBV1を閉じ、調圧弁2およびBV2を開け、H<sub>2</sub>をMFC1により流量50ml/minに制御しながら反応床に導入し、1時間保持した。

(工程3：降温) 調圧弁2およびBV2を閉じ、調圧弁1およびBV1を開けてHeガスをMFC1により流量50ml/minに制御し、反応床に導入しながら、反応床温度を50°Cまで降温した。このとき50°Cに降温するまでに10分を要した。

(工程4：CO吸着) 調圧弁1およびBV1を閉じ、調圧弁3およびBV3を開け10%CO(バランス：He)をMFC1により流量50ml/minに制御しながら反応床に導入して1時間保持し、試料にCOを飽和吸着させた。

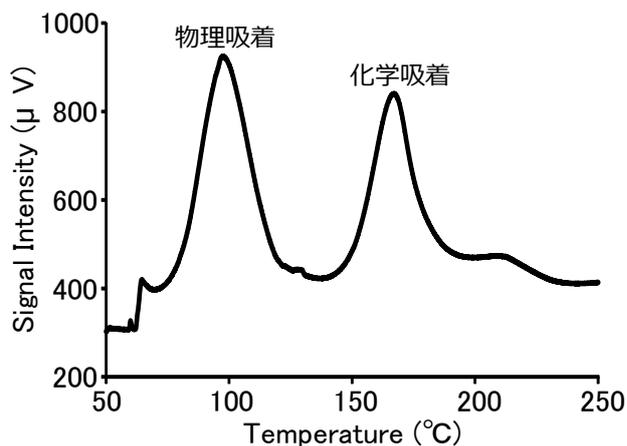


図3 TPD装置で得られたNi/SiO<sub>2</sub>のCO脱離スペクトル

(工程5：未吸着CO除去) 調圧弁3およびBV3を閉じ、調圧弁1およびBV1を開けHeガスをMFC1により流量50ml/minで反応床に導入して10分間保持し、未吸着のCOを系内より排除した。その後、調圧弁1およびBV1を閉じた。

### 3.3 Ni/SiO<sub>2</sub>のCO-TPD測定

CO-TPD測定時には調圧弁1およびBV4を開け、かつSVを切り替えてHeが実線部に流れるようにした。また、Heの流量制御にはMFC2を用い、流量は50ml/min(stp)で保持した。反応床を電気炉で昇温速度10°C/minで50から500°Cまで昇温した。昇温過程で触媒から脱離してくるCOは分離カラムを用いず、TCD-

GC の検出器に導入した。この際に TCD-GC 用の MFC に差圧を持たせるため、ガラスビーズ (60~80 メッシュ) を充填した 3mm $\phi$ ×2m の SUS 管をカラムの代わりに取り付けた。なお、オープン温度は 50 °C に保った。

## 4 結果および考察

### 4. 1 TPD 装置の性能評価

本実験で設計、試作した TPD 装置の性能を評価するため、Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒の CO-TPD 測定を行った。図 3 に示す様に、脱離スペクトルには 2 本のピークが見られ、低温側及び高温側の CO 脱離ピーク温度はそれぞれ 98°C および 167°C だった。

Ni 担持量が 20wt.% の Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いた CO-TPD では、90 °C と 180 °C にそれぞれ物理吸着 CO および化学吸着 CO の脱離に起因すると思われるピークを示す脱離スペクトルが報告されている<sup>1)</sup>。本研究で試作した TPD 装置を用いた Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒の CO-TPD 測定では 98 °C と 167 °C にそれぞれピークが観測されたことから、担持 Ni 上の物理吸着 CO および化学吸着 CO を検出できていると考えられた。脱離温度に差異が見られたことに関しては、実際に本研究で用いた Ni 担持量 10wt.% の Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒での脱離ピーク同士は重なっていなかったのに対し、担持量 20wt.% の Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒では、低温と高温の脱離ピークが重なることが報告されており、後者では、脱離量が多いためにピーク同士が重なり、見かけの脱離温度がシフトした可能性が考えられた。一般的に、金属担持触媒では担持量が高い場合には、担持金属が還元されやすく<sup>2)</sup>、低酸化数を示す傾向がある。このことから、Ni 担持量が 20wt.% の Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒では、Ni 担持量 10wt.% の Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒に比べ Ni<sup>0</sup> のような還元サイトが多いために、化学吸着を反映する高温での脱離量が多く、脱離温度がシフトしたことも影響していると推定された。

今回試作した TPD 装置は、CO の吸着エネルギー、吸着量を測定することが可能であることが確認された。今後は、実用部材の表面状態の考察に活用したい。

## 5. まとめ

- ① TPD 装置を設計、作製した。
- ② 本研究で設計、作製した TPD 装置を用い Ni/SiO<sub>2</sub> の CO-TPD を行ったところ、2 つの CO 脱離ピークが確認され、担持 Ni 上の物理吸着 CO および化学吸着 CO を検出できていると考えられた。

今後、さらに TPD 装置を改良し、プローブガスの金属表面反応による生成物も定量分析測定できるようにすることで、*in situ* な金属表面状態の評価が可能になるものと思われる。

## 文献

- 1) 森聰明, 増田浩之, 今井寿穂, 村上雄一, *日本化学会誌*, **11**, 1443-1448 (1979)
- 2) 野沢勲, 白崎高保, *日本化学会誌*, **8**, 1062-1065 (1978)