

担持貴金属触媒の低温（180 K）からの昇温還元法（TPR）

伊藤 伸一

筑波大学数理物質科学等技術室（物性・分子工学専攻）

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

概要

貴金属微粒子をシリカ (SiO_2) やアルミナ (Al_2O_3) などに担持した担持貴金属触媒のキャラクタリゼーションのひとつである昇温還元法について検討した。小型の電気炉を作成し、これを液体窒素で 180 K (-93°C) まで冷却してから昇温を開始した（冷却電気炉法）。その結果、直線性のよい昇温プロファイルが得られた。

キーワード：昇温還元法、Temperature-programmed reduction (TPR)、担持貴金属触媒、冷却電気炉法

1. はじめに

担持貴金属触媒のキャラクタリゼーションのひとつに昇温還元法（Temperature-programmed reduction: TPR）がある^[1]。これは、アルゴンなどの不活性ガスで希釈した水素ガスを一定流量触媒に流通させながら一定の速度で温度を上げていき、触媒の還元特性を調べる方法である。酸化物担体に担持した貴金属微粒子（白金 (Pt) やパラジウム (Pd)）は、室温付近から還元が始まるので、室温で水素を流通させただけで還元が起こることが考えられ、より正確な還元特性を知るためには、より低温から行う必要がある。反応管内に固定した触媒を室温以下に冷却するには、反応管そのものをアセトンシャーベット (-94°C : 179 K) などであらかじめ冷却しておかなければならない。しかし、このままでは室温との温度差が大きく、アセトンシャーベットを除去するとただちに触媒層の温度が急激に上がり、一定の速度での昇温が難しい。一つの方法として、コイル状の銅パイプを反応管に巻きつけ、パイプ内に冷媒を流通させるものがある。この方法については、電気炉で昇温した際にパイプ内に残った冷媒の突沸や、万が一、パイプが閉塞した場合には内圧が上昇する危険がある。

そこで、小型の電気炉を製作し、これを液体窒素で 180 K 以下に直接冷却し、昇温する方法を検討した。その結果、直線性のよい昇温プロファイルが得られた。これ以降、この方法を冷却電気炉法と呼ぶ。

2. 昇温還元法

昇温還元法（Temperature-programmed reduction: TPR）とは、触媒化学の分野で用いられるキャラクタリゼーションの一つで、触媒の還元性を調べる方法である。実験装置の概略を figure 1 に示した。測

定原理は次の通りである。アルゴンベースの 5%水素ガスを用いる。分岐したガスの一方は、フローコントローラー 1 で流量制御（一般的には 30 mL/min 程度）したのち反応器に導入し、TCD ガスクロマトグラフのカラム 1 に導入する。もう一方のガスはフローコントローラー 2 で流量制御し、ガスクロマトグラフのカラム 2 に導入する。これらの 2 系統のガス流量は同じに設定する。カラムの充填剤にはモレキュラシーブを用いると、触媒の還元により生成した水を吸着するので都合がよい。また、カラムの直前にトラップを入れて水を除去してもよい。電気炉を一定の速度で昇温すると、触媒の還元が起こり水素を消費する。ガスクロマトグラフの検出器 1 に導入されるガス組成が変化することで、記録計に還元の様子が記録される。すなわち、還元挙動がわかる。前述のように、低温からの TPR を行うため電気炉を直接液体窒素で冷却する方法を検討した。市販の電気炉では無理があるので、今回新たに製作した。その方法について次節で述べる。

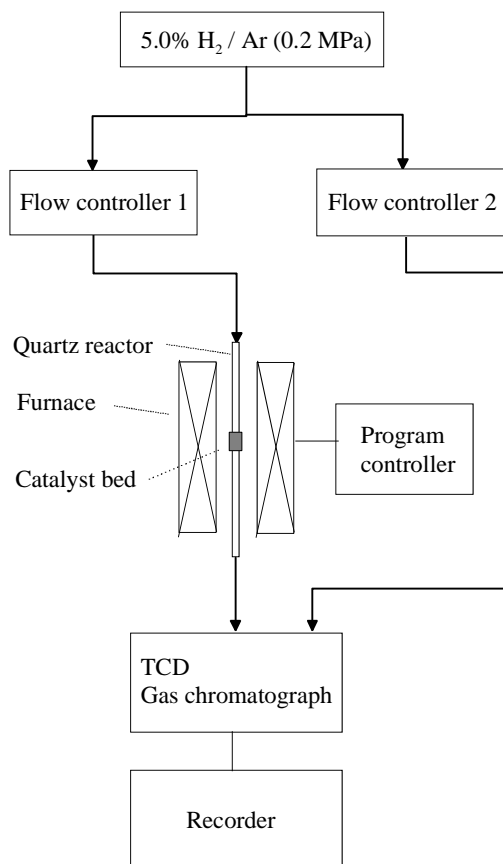


Figure 1. The outline of experimental apparatus for Temperature-programmed reduction (TPR).

また、低温からの TPR を行う場合は、触媒を入れる反応器も水素/アルゴンガスを流す前に冷却しておく必要がある。冷却には、アセトンシャーベットを使用する。アセトンシャーベットはデュワー瓶に入れたアセトンに液体窒素を攪拌しながら徐々に加えていくと、 -94°C : 179 K でシャーベット状になり冷却剤として使用されるものである。そのため、反応器の形状も円筒状のものから、U字型に変更した(後述)。

3. 電気炉の製作

電気炉の製作には次のものを使用した。

電熱線：鉄クロム合金線 $0.5\text{ mm } \phi$ ($6.4\ \Omega/\text{m}$)、 2 m

電気炉用ボビン：外径 45 mm 、内径 35 mm 、長さ 200 mm

断熱（耐熱）シート： $200\text{ mm} \times 700\text{ mm} \times 1\text{ mm}$

断熱（耐熱）リボン： $25\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 、長さ 3 m

コード： 1.25 mm^2 、 1 m

コードコネクタ： 100 V 用プラグ

圧着端子： 1.25 mm^2 用スリーブ

碍子：内径 1 mm 、外径 3.5 mm 、長さ 5 mm

Figure 2 に電気炉製作の準備の様子を示した。断熱（耐熱）リボンは、最初に使用するとき可燃性のガスが生じるので、あらかじめ予備加熱を行う。Figure 2(a) に示したように、ドラフトチャンバー内でガスバーナーを使用し、処理を行った。写真ではよく見えないが、炎がでて可燃性ガスが燃えた。炎が消えれば処理が完了する。色は白色から灰色に変化した。この断熱（耐熱）リボンは、かつてはその

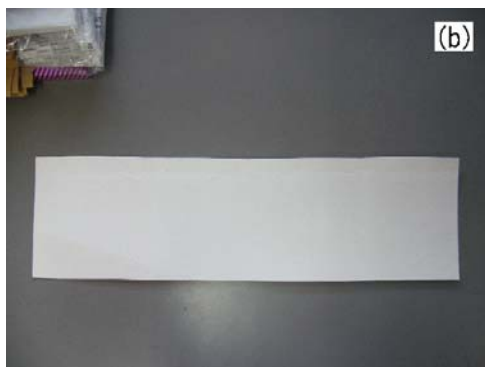


Figure 2. Preparation of materials for furnace. (a) precalcination of heat-resistant ribbon, (b) heat-resistant sheet.

素材にアスベストが使用されていたが、現在ではセピオライトなどの別の物質が使用されている。補強のための細線が編みこまれているが、これがときおり漏電の原因となることがあるので、注意が必要である。Figure 2(b) は断熱（耐熱）シートである。厚みは 1 mm ほどであるが、破れやすいので慎重に扱う必要がある。絶縁性があるので、電気炉を製作するにはボビンに電熱線を巻きつけた上から、この断熱（耐熱）シートで覆う。

Figure 3(a) に示したように、電気炉用ボビンに電熱線を巻きつけ、両端は同じ種類の電熱線を利用し固定した。電気炉の中心部は、約 10 mm のピッチで



Figure 3. Production of furnace. (a) after setting of heating wire (iron-chrome wire: $0.5\text{ mm } \phi$, 2 m), (b) after coating with heat-resistant sheet, (c) after coating with heat-resistant ribbon.

巻きつけた。次に、figure 3(b) のように、上から断熱（耐熱）シートを巻きつけ、やはり同じ種類の電熱線で固定した。さらに、一度空焼きした断熱（耐熱）リボンを巻きつけたのち、電熱線の両端を圧着端子でコードと接続した（figure 3(c)）。また、電熱線がむき出しになるのは、漏電や感電の原因となるので、露出しないように碍子を使用した。コードのもう一方の端には、コードコネクタを接続した。電気炉の温度制御は、市販のプログラム温度調節器を用いた。一定の昇温速度で電気炉の温度を制御できるもので、試運転を行い P、I、D の 3 つのパラメーターの最適値を求め設定した。

4. TPR 用反応管の製作

Figure 4 に反応管の寸法を示した。材質は石英で、本学研究基盤総合センターのガラス工作部門に製作を依頼した。U 字の底の部分から 25 mm 上に内径の細い部分をつくり、この位置に石英ウールを用いて触媒を固定するようにした。実験装置のガスの配管は、ステンレスパイプを使用した。石英反応管との接続には Swagelok（テフロンフェルール）を使用した。この U 字型反応管については、当初パイレックスガラスの管を研究室で細工し使用していた。しかし、担持貴金属触媒の貴金属と添加物（主に酸化物）との相互作用を調べるためには、より高温で還元特性を調べる必要があったことから、石英を使用することにした。

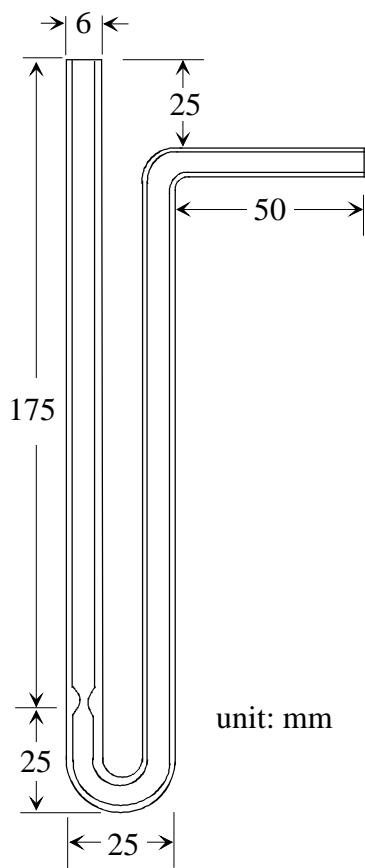


Figure 4. The quartz tube for TPR.

5. 測定方法

TPR の測定方法を述べる。反応管の形状が異なるが、そのほかは同じであるから Figure 1 の概略図を基に述べる。U 字型の反応管に石英ウールを詰め、担持貴金属触媒 50 mg を詰め、さらに上から石英ウールを軽く詰めた。触媒はあらかじめ空気焼成または酸素処理を行った。反応管を配管し、ヘリウムで空気を置換したのち、アセトンシャーベットに浸けた。ガスを水素/アルゴンガスに切り替え、フローコントローラー 1 と 2 で流量を設定した。ガスクロマトグラフを起動し、カラム温度 328 K、検出器温度 383 K、カレント電流 60 mA に設定した（島津製作所 GC-8A）。ガスクロマトグラフからの信号が安定したのち、冷却電気炉の準備を行った。Figure 5 に電気炉を液体窒素で直接冷却する様子を示した。換気に注意し、炉心の温度を測定し、170 K 程度まで冷却した。電気炉の温度が安定したら、反応管を冷やしているアセトンシャーベットを外し、ただちに電気炉を設置した。電気炉の温度が徐々に上昇するので、180 K になったら、プログラム昇温を開始した。昇温速度は 10 K/min。ガスクロマトグラフの出力信号は、記録計（島津製作所 C-R8A）で記録した。

昇温が終わったら、得られた還元ピークの面積から還元量等を計算する。還元ピーク面積の検量は、酸化銅（CuO）を基準物質として行うが、今回この結果については割愛した。



Figure 5. Cooling down of the furnace with liquid N₂.

6. TPR 測定結果

TPR 測定結果の一例を figure 6 に示した。用いた試料は酸化物担体にパラジウム（Pd）を 6 wt% 担持したものである。グラフの横軸は経過時間を、左縦軸は水素消費量（任意単位）を、右縦軸は温度をそれぞれ示している。赤線で示されているように測定開始直後にわずかな温度の乱れがあったが、それ以降は直線的に昇温した。10 分後、300 K 付近に大きなピークが現れた。これは、パラジウムの還元によるものである。ピークの立ち上がりは 260 K (-13°C) 付近からみられることから、今回の低温からの TPR ではじめて正確な還元挙動を知ることができた。17 分後、360 K 付近に逆向き（下向き）にピークが出

ているが、これは還元したパラジウムが、吸蔵した水素を放出したためであると考えられる^[2]。また、200 K 付近の小さなピークは、アセトンシャーベットと冷却電気炉を付け替えた際のわずかな時間の温

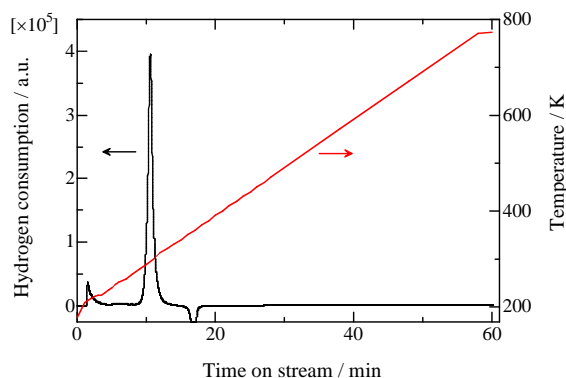


Figure 6. TPR profile of a supported palladium catalyst after calcination in air at 773 K.

度変化により水素/アルゴンガスの流量がわずかに変化したことによるものであると考えている。

7. 謝辞

本報告を行うに当たり、ご指導をいただきました本学数理物質科学研究科、物性・分子工学専攻、国森公夫教授、富重圭一准教授に感謝いたします。TPR測定については、本学数理物質科学研究科（博士前期課程）物性・分子工学専攻、福土広多君にご協力いただきました。感謝いたします。石英反応管の製作については、本学研究基盤総合センターのガラス工作部門に依頼した。明都茂氏、門脇英樹氏に感謝いたします。また、今回の成果は、平成20年度科学研究費補助金、奨励研究（課題番号20915008）の一部から得られました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 触媒講座第3巻、p145、講談社(1985)、東京。
- [2] R. Compsi, F. Cuevas, R. Gadiou, E. Leroy, M. Hirscher, C. Vix-Guterl, M. Latroche, Carbon, 46, (2008) 206-214.

Temperature-programmed reduction (TPR) technique of supported noble metal catalyst from low temperature (180 K).

Shin-ichi Ito

Institute of Materials Science, Technical Service Office for Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573 Japan

Temperature-programmed reduction (TPR) technique of supported noble metal catalyst from low temperature (180 K) was constructed. A small electric furnace was produced for the TPR. The furnace was directly cooled down with liquid N₂ to 180 K before the TPR measurement (cold furnace method). The temperature was increased linearly from 180 K to 773 K by this method.

Keywords: Temperature-programmed reduction (TPR); noble metal catalyst; cold furnace method