

超硬質ガラス製高真空吸着量測定・昇温脱離 (TPD) 測定装置の製作

伊藤 伸一^a

筑波大学数理物質科学等技術室 (物質工学域)

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

概要

担持金属触媒のガス吸着量測定および吸着種の昇温脱離 (TPD) 測定のための超硬質ガラス製高真空吸着量測定装置を製作した。試料の前処理は酸素処理、水素処理、真空脱気処理で、最高処理温度は 923 K。真空脱気処理に必要とされる到達真空度は 1×10^{-6} Torr (1 Torr = 133.3 Pa) である。吸着ガスは水素 (H_2)、一酸化炭素 (CO) または二酸化炭素 (CO_2) である。本装置にガスクロマトグラフを接続し、TPD による吸着種の脱離挙動を調べることができる。

キーワード: 担持金属触媒、吸着量測定、昇温脱離法 (TPD)、昇温還元法 (TPR)

1. はじめに

固体触媒 (担持金属触媒) は化学反応に必要不可欠であり、工業的に重要なものである。最近では、担持金属触媒を用いてバイオエタノールから燃料電池の燃料となる水素や化学合成原料であるアセトアルデヒドを生成する反応についての報告もある^[1]。担持金属触媒や燃料電池用電極に用いられる金属は白金 (Pt) などの貴金属が多い。よく知られているように、白金などの貴金属は産出量が少なく高価格であり、効率よく用いるために、 SiO_2 などの表面積の大きい担体に微粒子として担持する方法が採られている (Pt/SiO_2)。担持金属触媒や燃料電池用電極の金属粒子径・金属分散度を測定するためには、水素還元処理の後に高真空での高温脱気処理が必要である。高温脱気処理の後、水素 (H_2) 吸着量あるいは一酸化炭素 (CO) 吸着量測定を行う。担持金属触媒や燃料電池電極の水素吸着量、CO 吸着量や吸着後の昇温脱離測定を行うための閉鎖系吸着量測定・昇温脱離測定装置を製作した。

今回の発表は、研究室においてガラス工作技術を駆使して吸着量測定装置を製作した記録である。装置の製作を中心に述べるとともに、 Pt/SiO_2 触媒の測定結果についても述べる。

2. 製作と真空度測定

2.1 装置の概略

本装置の概略図を Fig. 1 に示した。ガス溜めシリンダーは 3 本あり、左から水素、CO、酸素である。可燃性ガスの水素と支燃性ガスの酸素はなるべく離れて設置した。真空ポンプ系はロータリーポンプと

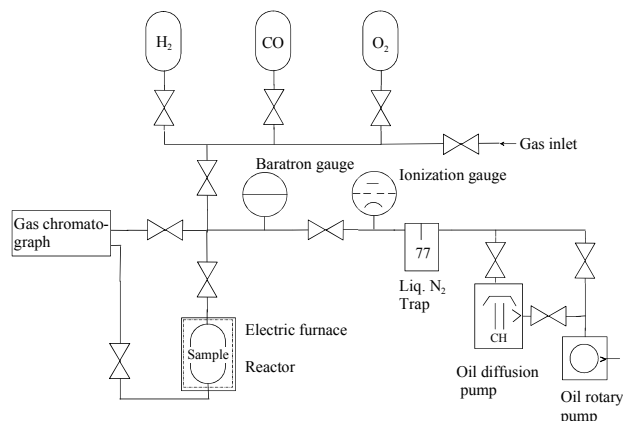


Fig. 1 The experimental apparatus for adsorption measurement and temperature-programmed desorption (TPD).

油拡散ポンプを併用し、到達真空度を 1×10^{-6} Torr を実現した。液体窒素トラップの上流に真空度測定のためのピラニー真空計、電離真空計を接続した。

反応セル部分は石英製で高温 (923 K) での処理が可能である。電気炉は本装置専用に自作した (後述)。

本装置を製作するための主な部品は下記のとおりである。

穴あき L アングル (40 mm × 40 mm × 1800 mm)
アングル用キャスター (ストッパー付き、ストッパー無各 2 個)

配管用ステンレスパイプ (外径 1/8 インチ)
スウェジロック (Swagelok) ユニオン等

ガラス製コック、ガス溜め用コック付きガラス製シリンダー、固定用鉄パイプ (外径 13 mm)、ガラス管固定用クランプ、石英製反作用セル (幕張理化学硝子製作所)

クランプ (大)、ムッフ、
ビニールテープ (赤、青、黒)
中肉厚パイレックスガラス管 (外径 10 mm)

ピラニー真空計・電離真空計 (若井田理学)
隔膜式真空計 (Baratron)

電気炉用源線ボビン
耐熱性リボン

^a E-mail: ito@ims.tsukuba.ac.jp

鉄クロム線 ($\phi 0.5 \text{ mm}$, $7.5 \text{ } \Omega/\text{m}$)
温度コントローラー
電気配線用コネクタおよびコード (1.25 m^2)

2.2 装置骨格の形成

アングルを用いて装置の骨格を形成した。装置は、将来移動することも考えて、キャスターを取り付けたが、その高さはドアの通過やエレベーターの利用に問題ないよう 190 cm 以下とした。ガラス配管や圧力計、ガス導入部のサイズの都合上、横幅は 90 cm 、奥行きは 80 cm とした。アングルは長さ 180 cm のものを、アングルカッターなどで必要な長さにカットした。この切断箇所は鋭利なためこれに触れてけがをすることがあるので、切断箇所はすべてヤスリで処理した (Fig. 2)。4 本の柱となるアングルの一方にストッパー付きキャスターをアングル専用ネジで固定した (Fig. 3)。柱になるアングルを横に並べ

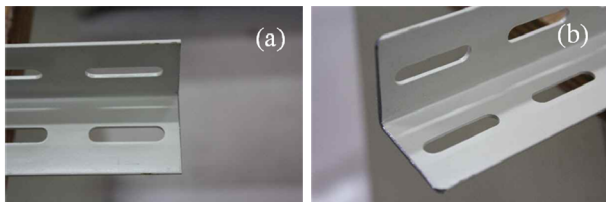


Fig. 2 Cut of an angle iron.
(a) after cut, (b) after treatment by a file.



Fig. 3 The fixing of a caster to a pillar.



Fig. 4 Constructing of pillars and shelves.

棚になる枠を組み上げていき (Fig. 4)、最後に立てる。柱と棚の連結部分は強度を持たせるため、コーナー専用の三角板を使ってアングルを固定した (Fig. 5)。またこの時点では、アングルを固定するネジは締めすぎないようにした。多少ぐらつくが、骨格を立てたのち、棚となるアングルや柱の水平・垂直を合わせながらネジを締めた。このとき、水準器を用いて水平・垂直を合わせた (Fig. 6)。床が歪んでいる場合もあるので、場所を移動しながら最も安定した状態で各所を固定した。骨格が決まったら、ガス導入のためのパネルを Fig. 7 のように取り付けた。



Fig. 5 The fixing of pillars and shelves using triangles.



Fig. 6 The adjustment of horizontal and vertical.

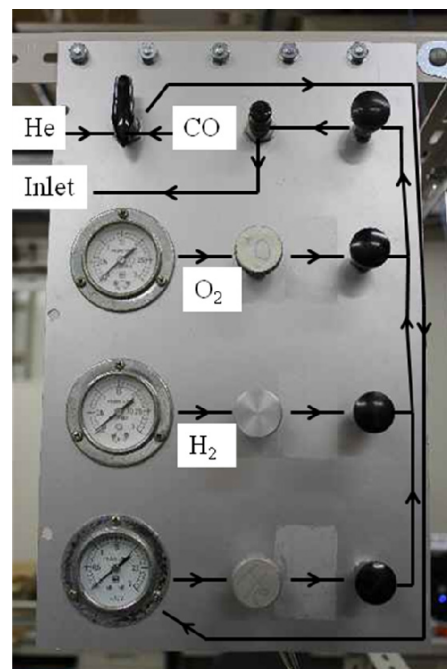


Fig. 7 The gas inlet of the apparatus.

Fig. 7 のパネルについて、一酸化炭素 (CO) はガス溜めに入れる時以外は使用頻度が少ないのでヘリウム (He) のラインと切り替えて使うように配管した。ここで注意しておかなければならないのは、実験する際にはそれぞれのガスを単独で流通させることを基本としておくことである。パネルを見るとわかるが、酸素と水素を同時に流してしまうと爆鳴気が出るので危険であるから、使用者には事前の注意喚起を行う。それぞれのガスは、ボンベから約 0.2 MPa (ゲージ圧) で供給されるので圧力調整器と圧力計で 0.02 MPa (ゲージ圧) まで減圧し、流量制御バルブを通してガラス配管内へ導入するようにした。この圧力は、万が一、ガラス系のバルブ操作を誤った時に、破裂などの事故が起こらないようにするためである。実際にガス溜めに充填するガスの圧力は最大でも 500 Torr (1 気圧=760 Torr) を超えないようにした。配管は外径 1/8 インチ (in) のステンレスパイプを用い、継ぎ手はスウェジロック (Swagelok) を用いた。ガラス管との接続には異径ユニオン (1/8 in-6 mm) とテフロンフェールを用いた。

ガラス製のガス溜めを固定するためのクランプを Fig. 8 のように、鉄製パイプとムッフで固定した。締め付けはスパナを使用した。鉄製パイプとアングルとの固定には U 字ボルトを使用した。また、このパイプも水準器で水平を確認しながら固定した。



Fig. 8 The frame of the apparatus and clamps for fixing of gas cylinders made of glass.



Fig. 9 The fixing of gas cylinders by clamps. The cylinders are protected by plastic tape; red is for hydrogen, blue is for carbon monoxide, black is for oxygen.

ガラス製の装置を製作する場合、上の方から順に作っていく方がよいと筆者は考えている。その理由は、下から組み上げていくと工具や部品などを誤って落としてしまったときに、下にあるガラス製工作物にあたって壊してしまうからである。

ガス溜めの固定を Fig. 9 に示した。ガラス製のガス溜めは直径が 8 cm、長さ 60 cm で容量は 3 L である。直角に高真空ガラスコックが付いているものを購入した。ガラスは少しでもキズがつくと、そこからひび割れし破損するので、保護のためカラービニールテープを巻いた。色分けの基準として、ガスボンベの色に合わせた。すなわち、赤は水素用、青は一酸化炭素用、黒は酸素用である。クランプでの締め付けは、強すぎるとよくないので加減しながら行った。

2.3 ガラス工作

ガラス工作の基本は、切断、引き伸ばしと軸だし、曲げ、直管継ぎ、異径管継ぎ、T 字継ぎなどである。この節では、これらの基本について超硬質ガラス(パイレックスなどの硼ケイ酸ガラス) を中心に述べた後、実際の装置製作について述べる。なお、ガラス工作については人によってやり方が少し異なる場合がある。今回は、筆者が普段行っている方法を記した。また、良い参考書を見つけたので、そちらも参照していただきたい^[2,3]。また、安全対策として、加熱されたガラスは発光するのでサングラスを、加熱以外の加工時にも安全メガネを着用した。

切断には三通りの方法がある。一つはヤスリで管の軸に直角にキズをつけ、手で折る方法である。Fig. 10 (左) に示したように硝子管の軸に直角にヤスリを当て、ヤスリを矢印の方向に回転させ (あるいはガラス管を逆向きに回転させ) キズを付ける。キズの長さは管の円周の 1/4 程度で、キズのなるべく近いところを両手で持ち、引っ張る力を 6 割程度、折る力を 4 割程度に加減して折る。ガラスは張力に弱いという性質を利用する。周りに人がいない場合や、スペースに余裕がある場合は水平にもって折るが、そうでない場合は垂直に持ち (左手が下、右手が上)、キズを自分の側に向けて、左手を固定してキズより上の方を自分と反対側の方へ向けて折る。このときも、引っ張る力を 6 割程度、折る力を 4 割程度とする (Fig. 11)。この方法はガラス管の外径が 10 mm 程度までが適している。外径が 15 mm 以上ではこの方法では難しい。二つめは、焼玉法と呼ばれている。ガラス管にキズをつけ、そのキズの端から 1~2 mm くらい離れた箇所にガスバーナーで焼いた直径 3 mm くらいのガラスの焼玉をあてるものである。キズの部分が急激に加熱されひびが入る (Fig. 12)。

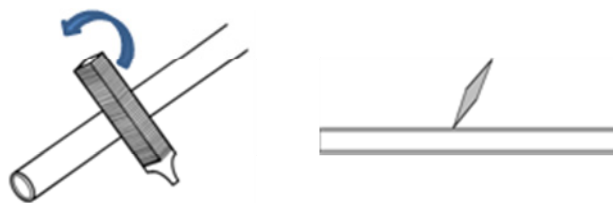


Fig. 10 Scratching a glass tube by a file.

焼玉法はガラス管の外径が 15 mm くらいまでなら一度で全周囲にひびが入るが、太い管の場合一度では完全にひびが入らない。その場合は、一度はいったひびの近くに再び焼玉を当ててひびを伸ばしていく。ひびが全周囲に入れば、軽く引っ張るだけで簡単に切断できる。焼玉は、同じ種類のガラス棒を用いる。棒がない場合は、硝子管を溶かして玉にしたものをゆっくりと引き伸ばし、直径 3 mm くらい、長さ 10 cm くらいの棒を作って使用する。焼玉の温度は、高すぎても低すぎても良くない。温度が高すぎると、硝子管にあてたときに、ひびは入っても硝子管とガラス棒が溶着してしまい良くない。また、焼玉の温度が低すぎると、ひびが入らない。ガラス棒を加熱して棒の先端がややオレンジ色になったころ合いがよく、炎から出して一呼吸した後ガラス管のキズの近くにあてるとよい。ただし、焼玉法は石英ガラスには使えない。石英ガラスは急激な熱変化に対しても熱膨張変化が少なくひびが入らないので、外径が 12 mm を超える場合には次の三つ目の方法を用いる。電動カッターを用いれば、外径の太いガラス管や石英管を切断することができる。高速で回転するダイヤモンドカッターで切断する。いずれの場合においてもガラスの切断面は鋭い刃物になっており、ケガをしやすいため焼鈍しておく。ガラス管表面のキズとひびの見分け方は、正面から見るよりやや斜めから見るとわかりやすい。ひびが入っている場合は、斜めから見るとガラス管の肉厚の分だけ幅のある亀裂が白く光って見える。

引き伸ばしは太い管を加熱し、引き伸ばすことで細い管を作ることである。特に同心（軸が同じ）のときは、軸だしと言う（Fig. 13）。ガラス管を加工するさいに回転させながら加熱するときなどに必要である。コツは加熱の際に管を回転（1 秒に 1 回転くらいの速さ）させ均一に加熱することと、引き伸ばす際にはガラス管を回転させながら引くことである。ガラスを溶かし過ぎると水平に引いたとき重力によりたわんでしまう。その際には、鉛直方向に引くとまっすぐ伸びる。ただし、太い管では熱気流が上に上がるので持ち手が暑くなる。

曲げは曲率半径が大きければ、外径が 30 mm くらいのガラス管でも可能である。ガラス管を回転させながら曲げる部分を均一に加熱する。ガラス管が少し軟化したら少し曲げてみる。ガラス管の外径が 15 mm を超える場合、狭い範囲を一気に曲げようとすると管がつぶれるので、場所をずらしながら曲げる。ガラス管の外径が 10 mm 程度以下のもので U 字管を作る場合は、幅の大きい炎を使い数 cm の範囲を均一に加熱し、ガラス管が軟化したら一度で曲げる。

直管継ぎは、外径が同じ 2 本のガラス管を継ぐもので、一方から吹きを入れるので他方の管の端は閉じておく。Fig. 14 のように 2 本のガラス管の継ぐ部分を同時に回転させながら均一に加熱する。ガラス管の端が加熱されオレンジ色になったら、炎から出して着ける。この段階ではまだ完全には着いていない。炎をやや細くして左右の管を同期しながら 180 度往復回転し溶かす。すると、溶けたガラスが表面張力により内側によっていくので、炎から出して吹きを入れる。熔融と吹きを繰り返す、最後に少し吹き入れたのち少し引っ張って平滑な継ぎ目とする。

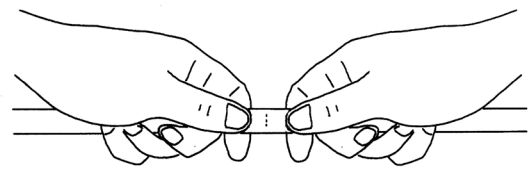
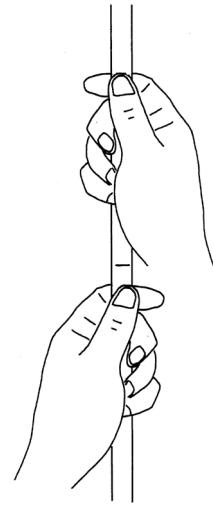


Fig. 11 Cut of a glass tube after scratching.

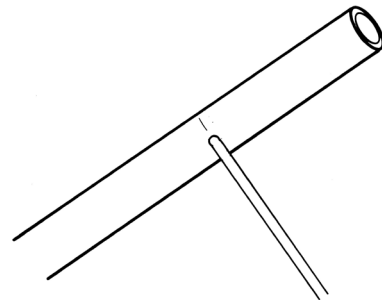


Fig. 12 Yakidama method for cut of a glass tube after scratching.

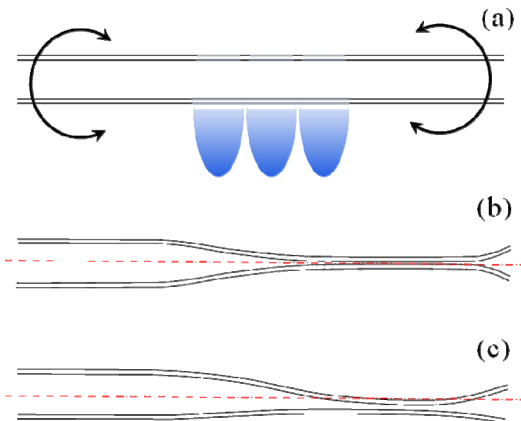


Fig. 13 Hikinobashi and Jikudashi of a glass tube. (a) melt of the glass tube by a large blue flame, (b) the same axle (good), (c) disagreement of the axle.

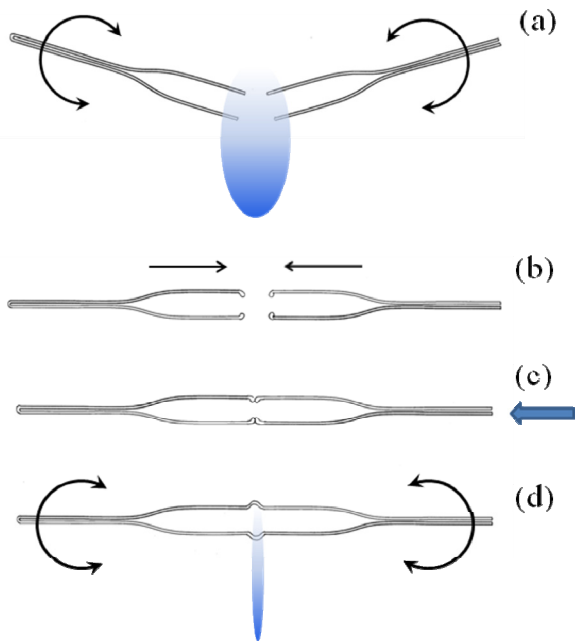


Fig. 14 Connection of glass tubes.
(a) melt by blue flame, (b) connection of the end of glass tube, (c) a little blowing, (d) after (c), melt and a little blowing.

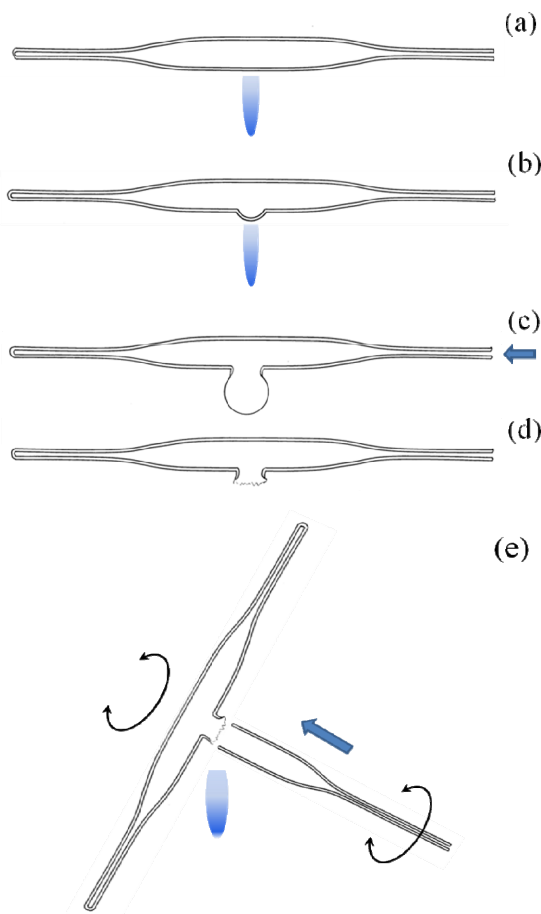


Fig. 15 Make of T joint.
(a) melt of a part of glass tube, (b) melt of a small hill, (c) a little blowing, (d) cut of the end of bubble, (e) connection of other glass tube.

異径管継ぎの場合も、直管継ぎと同じ要領でおこなう。外径の大きい管を軸だして、外径の小さい管と同じになる部分を切断し、その部分同士をつなげる。ガラス管の外径が極端に異なる場合は、一段で継ぐよりも、段階的に細い管に継ぐ。

T 字継ぎは字のごとく、T の字のように継ぐことである。一方の端が閉じてある管を用意する。Fig. 15 のように外径 10 mm のガラス管で作る場合、ガラス管の外径と同じかまたはやや細い炎で一か所を加熱する。ガラスが熔けたら炎から出して吹きを入れる。このとき、熔けた部分がやや膨らむ。もう一度炎に当てて加熱し、軟化したら炎から出して吹きを入れる。2~3 度繰り返して直径数 cm の球を作る。このとき、球の肉厚はかなり薄くなっており、その付け根の部分をヤスリで切り落とす。ただし、この時付け根の部分を完全にとってしまわないようにする。このガラスの薄膜は表面に水の分子膜がまだついていないので、目に入ったり吸い込んだりすると付着して大変なことになるので処理には十分気をつける。吹きが強すぎて吹き破ってしまうと空気中に漂うことになるので特に注意する。この次の段階からは、直管継ぎと同様で枝管となるガラス管を用意し、つなげる部分を同時に加熱し熔けてオレンジ色になったら着ける。後は直管継ぎと同じ要領で行う。同様に L 字継ぎもできる。太い管などを鋭角で継ぎたい場合にも有効である。

上記のガラス工作技術を用いて、Fig. 1 に示した装置を製作した。ガラス工作により接続する主なガラス機器はガス溜め、高真空二方コック、トラップ管、油拡散ポンプである。Fig. 16 に高真空二方コックの仕組みを示した。枝管の A と B が繋がっている。コックを 180 度回転すれば B と C が繋がる。C の部分を真空にしておくことで、コックは大気圧によって押されるので密着する。したがって、このコックを配管するときには、B を真空ポンプ側に繋げる。

Fig. 17 に水素用ガス溜めにコックをつける手順を示した。工作中は熱気が上がるので、耐熱性リボン巻いて保護した。この耐熱性リボンは、最初に使用する際にいやなにおいの可燃性ガスを出して燃えるので、予めドラフトチャンバー内で焼いてから使用した。ただし、焼きすぎはぼろぼろになって細かい粉じんが出るので良くない。また、ガス溜めに付いていたコックは外して、かわりにこの断熱リボン巻いたものを詰めて栓をした。工作时に吹きをいれるので、空気が漏れないように詰めた。

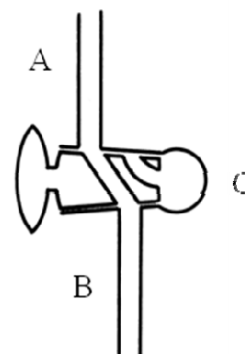


Fig. 16 Two way cock for high vacuum.

左手で付けるコックをもち、バーナーを回転させながら付けるガラス管の両端を均一に加熱し、表面がオレンジ色に輝いてきたところで両端をつなげた (Fig. 17 (a))。硝子管の両端が予め平らに処理されていないと完全に着かない。その場合は、タングステン棒でガラスの肉を上へ寄せて付ける (Fig. 17(b))。タングステン棒は、ピンバイスに挟み、先端をヤスリで研いで尖らせておく。ガラスと同じ温度になるとくっつき、冷めると外れる性質がある。ガラスを加熱しながらタングステン棒の先端も加熱し、ガラスが柔らかくなったところでタングステン棒の先端をガラス管の接続部分に押し付け、1 mm ほど上向きに肉を寄せてつなげる。上向きに肉を寄せる理由は、ガラスが加工中に柔らかくなり重力で下に肉が寄っていくためである。タングステン棒をガラスから離すときには、バーナーの炎は当てずゆっくりと離すと、タングステンの温度が下がって離れやすい。ガラスにタングステン棒の先端を当てる時に、タングステン棒が十分熱せられていないと、ガラスに付かずにガラスが逃げていく。下手をすると、管をつぶして閉塞させてしまう。コックは固定していないので、ガラス工作が終わるまで左手で常に持っていたが、予めクランプ等で固定しておいても良い。熔融と吹き入れを繰り返し (Fig. 17 (c))、最後に歪を残さないようオレンジ色の炎 (比較的低温) で 1~2 分焼鈍しを行った (Fig. 17 (d))。

2.4 装置の到達真空度の確認

ガラス工作が終了したら装置を作動させ、到達真空度を確認した。まず、すべてのガラスコックをアセトンで清浄にしてから、グリースを塗布した。常温で使用するコックには、アピエゾングリースの N タイプを使用した。電気炉に近いコックについては、T タイプを使用した。ロータリーポンプを作動させ、すべてのコックのグリースがなじむまでコックをゆっくり回転した。この時点でやや大きな漏れがあったのでロータリーポンプを停止し、その部分の熔融と吹き入れを繰り返し行いピンホールを塞いだ。再びロータリーポンプを作動させ、液体窒素トラップを設置したのち、油拡散ポンプを作動させた。1 時間程度待ち、ピラニー真空計で真空度を確認したところ 1 Torr 以下であったものの、電離真空計が作動するほど低い圧力にならなかった。これは、ガラスを溶接した部分にピンホールがあるためで、テスラコイルでピンホールの場所を確認し、再び装置を止め、ガスバーナーの青炎で熔融・吹き入れを繰り返し、ピンホールをつぶした。この作業を繰り返し行った結果、真空度は目的の 1×10^{-6} Torr に到達した。

2.5 電気炉の製作

Fig. 18 に示したように、源線ボビンに鉄クロム線 (0.5 mm ϕ 、2 m、15 Ω) を巻きつけ、その周りに断熱用耐熱シートを巻きつけ、鉄クロム線で縛って固定した。さらにその上から、ワイヤーを編みこんである断熱リボン巻きつけた。ヒーターとして使用する鉄クロム線の上からじかに断熱リボン巻きつけると、断熱リボンの中に編みこんであるワイヤーによりショートするので、はじめに断熱用耐熱

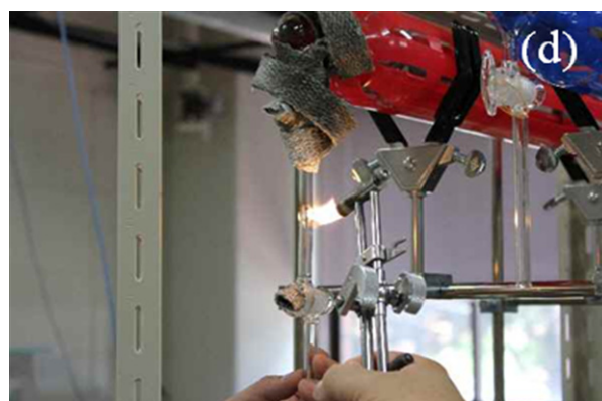
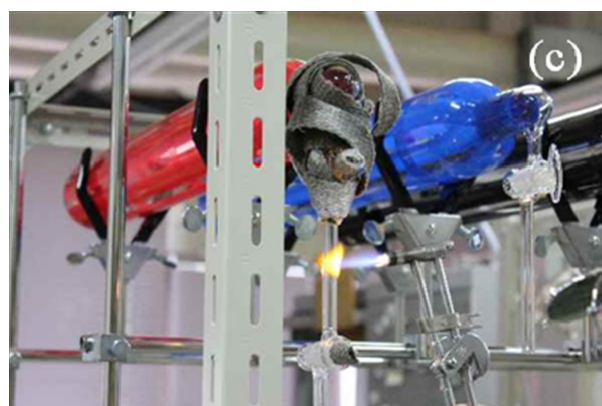
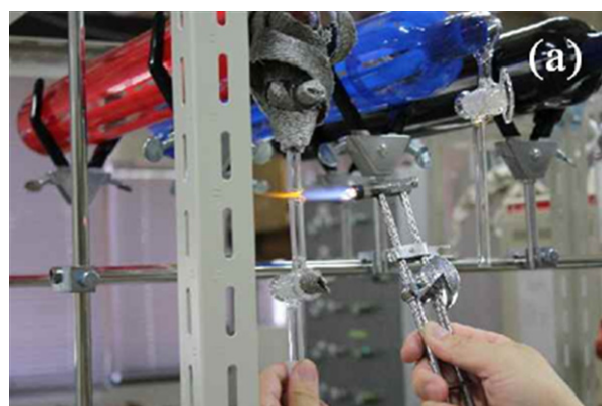


Fig. 17 Connection of a glass cock.
(a) melt of the end of the glass tube, (b) connection by a tungsten rod, (c) melt and a little blowing (from the under of the glass cock), (d) annealing.

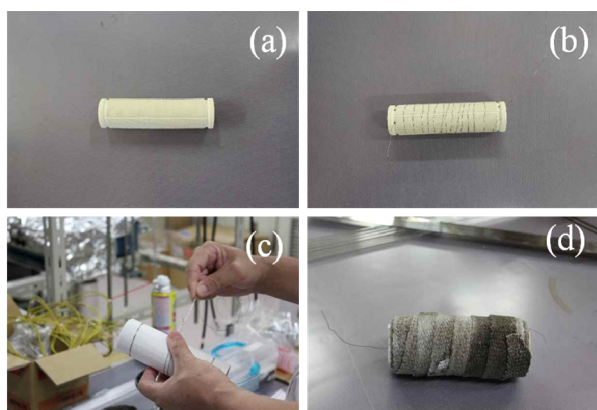


Fig. 18 Construction of electric furnace.
(a) ceramic bobbin, (b) wrapping of iron-chromium wire,
(c) wrapping of heat-resistant sheet, (d) wrapping of heat-resistant ribbon.

シートを巻きつけた。温度調整は、装置本体に接続した石英反応セルに K タイプ熱電対（アルメル・クロメル）を取り付け温度制御器によりプログラム制御した。

2.6 分析系（ガスクロマトグラフ）

ガスクロマトグラフは島津製作所製 GC-8A 熱伝導度検出器 (TCD) を用いた。2 系統あるキャリヤガス的一方はサーマルマスフローコントローラーで流量制御し試料部分へ導入した。試料部分を通過したキャリヤガスは、昇温によって脱離したガスとともにトラップ（必要に応じて使用）を通過した後ガスクロマトグラフ検出器へ導いた。参照側はガスクロマトグラフ本体の流量計で制御した。キャリヤガスはヘリウム (He) を使用した。吸着ガスは、CO などの場合が多いので熱伝導度の大きく異なる He が適している（感度大）。He 流量は 30 ml min^{-1} 、カラム温度 393 K、検出器温度 413 K、カレント電流 120 mA。検出電流はインテグレーター（島津製作所 クロマトパック C-R6A）を用いて記録した。

3. 吸着量測定および TPD 測定

3.1 試料

今回測定した担持金属触媒はシリカ (SiO_2) に白金を担持した Pt/ SiO_2 触媒である。富士シリシア製 SiO_2 、G-6（窒素比表面積 $530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）に白金前駆体としてジニトロジアミノ白金 ($\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$) の沸騰水溶液を含浸、乾燥後、空气中 773 K で 3 時間焼成した。白金の担持率は 2.0 wt% である。吸着量測定および TPD 測定に用いた量は 160 mg であった。

3.2 前処理

試料の前処理は、装置の反応セル中で行った。還元処理を水素 100 Torr、773 K で 1 時間行った。その後、真空脱気処理を 723 K で 1 時間行った。

3.3 吸着量測定

前処理後、水素吸着量測定を行った。あらかじめ水素吸着量の見当をつけておき、水素導入 1 時間後の吸着平衡圧が 2~8 Torr の範囲に入るよう導入量を決め、室温で吸着を行った。水素導入 1 時間後の吸着平衡圧と導入直後の水素圧力、セル容積から吸着量を計算し、試料に含まれる全白金原子数に対する吸着水素原子の割合を H/Pt であらわした。

前処理直後の水素吸着では、白金上に解離吸着した水素原子が担体上に移動するスピルオーバーが起こる。白金上に解離吸着した水素原子とスピルオーバーした水素原子の全吸着量 ($\text{H}_{\text{total}}/\text{Pt}$) が求められる。このあと、室温で 10 分程度真空排気すると、スピルオーバーした水素は脱離する。その後、ふたたび水素を導入して吸着させると、スピルオーバーの分だけ吸着がおこる。これを可逆吸着量 ($\text{H}_{\text{revers}}/\text{Pt}$) とすると、全吸着量から可逆吸着量を差し引いた値が白金表面に不可逆に吸着した水素原子である ($\text{H}_{\text{irrevers}}/\text{Pt}$)。この不可逆吸着量は白金の分散度 (D) とほぼ等しく、また、白金の分散度と平均粒子径 (d nm) との関係は次の式で示される。

$$D = 1.135/d$$

ここで、1.135 は一つの白金微粒子を構成する原子がすべて表面に露出すると仮定して計算された粒子径 (nm) を示す。おおむね、白金原子 10 個程度が集まった微粒子の大きさである。なお、当然のことながらこの数値は他の貴金属では異なる値となる。

水素吸着量測定の後、723 K で真空脱気を 1 時間行った後、水素吸着量測定と同様に室温において CO 吸着量測定を行った。CO の全吸着量、可逆吸着量、不可逆吸着量をそれぞれ、 $\text{CO}_{\text{total}}/\text{Pt}$ 、 $\text{CO}_{\text{revers}}/\text{Pt}$ 、 $\text{CO}_{\text{irrevers}}/\text{Pt}$ のようにあらわした。CO 吸着量の測定後、昇温脱離測定を行った。

3.4 昇温脱離 (TPD) 測定

CO 吸着測定の後、室温において吸着セル内を真空排気したのち、ヘリウムをガス導入部から常圧まで導入する。Fig. 1 のガスクロマトグラフと試料部をつなぐコックを開け、サーマルマスフローコントローラー (TMC) でヘリウムキャリヤガスを流量制御し、ガスクロマトグラフが安定するのを待つ。吸着セルに小型電気炉を取り付け、ガスクロマトグラフが安定した後、昇温を開始する。昇温速度は 10 K min^{-1} で 773 K まで昇温した。

4. 測定結果

吸着量測定の結果は、 $\text{H}_{\text{irrevers}}/\text{Pt} = 0.30$ 、 $\text{CO}_{\text{irrevers}}/\text{Pt} = 0.26$ で互いに近い値を示した。また、以前に別の装置で測定した値にも近いことがわかった。昇温脱離 (TPD) 測定の結果は Fig. 19 に示した。420 K 付近を極大とする脱離がみられるが、これが Pt 上に吸着した CO の脱離と考えられる。標準ガスによるキャリブレーションとピーク面積から求めた脱離した CO 量は、吸着量した CO 量にほぼ等しいこともわかった。以上の事から、今回製作した装置の性能は吸着量測定および昇温脱離測定に必要な性能を保持していることが示された。

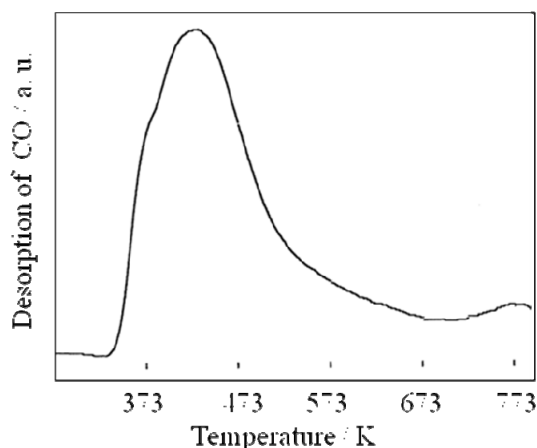


Fig. 19 The result of CO-TPD of Pt/SiO₂ catalyst after CO adsorption at the room temperature.

5. 他の実験装置への発展

本装置は真空系の装置であり、固体触媒の前処理を行った後、吸着量測定および昇温脱離 (TPD) 以外にいくつかの実験を行うことが可能である。今回は、TPD 実験における脱離ガスの検出は TCD ガスクロマトグラフを用いたが、差動排気を用いて質量分析器に接続すれば、より明確な脱離成分の識別を行うことが可能である。このほか TCD ガスクロマトグラフによる検出では、吸着セルに外部から 0.5 vol%O₂/He や 5.0 vol%H₂/Ar ガスを流通しプログラム昇温することで固体触媒の昇温酸化測定 (TPO) や昇温還元測定 (TPR) を行うことができる。また、吸着セル部分を FTIR に組み込めば、吸着種の赤外吸収スペクトルを測定することができる。ガスの切り替えやセルの交換で、上記の測定を行い固体触媒のキャラクタリゼーションに広く応用できる。

6. おわりに

今回報告した装置は筑波大学数理物質系の中村潤児教授の研究室で製作したものである。近い将来、教室系技術職員の減少に伴い技術の継承が重要な課題となってくることから、本報告ではなるべく詳細な部分についても記述した。筆者の場合、かつて筑波大学で教授を務められた内島俊雄先生、国森公夫先生にガラス工作の基礎と応用技術について教えていただいた。筆者の場合、ガラス工作に関してはプロフェッショナルではない。しかし、研究室レベルで出来ることは、なるべく自分で行ったほうが研究のフットワークがよくなると思う。ガラス工作は単なる知識だけでは簡単にできるものではないが、少しでも後進のために記録を残しておくことは重要と考えている。そのような観点から記述した本報告が多少でも後進の参考になれば筆者の喜びとなる。

謝辞

今回の装置製作と報告についてご指導とご鞭撻を賜りました筑波大学数理物質系の中村潤児教授、近藤剛弘講師に感謝申し上げます。ガラス工作技術については、筑波大学研究基盤総合センター工作部門ガラス工作室の明都茂氏、門脇英樹氏にご助言を賜りました。また、石英反応管の工作等にも迅速に対応していただき、感謝申し上げます。装置の製作にあたり、協力していただいた中村研究室の宗倉正哲君、新田晋史君、白田勇人君、佐治俊輔君に感謝いたします。

参考文献

- [1] Shin-ichi Ito, Keiichi Tomishige, *Catal. Commun.* **12** (2010) 157-160.
- [2] 飯田武夫、「ガラス細工法—基礎と実際—」、廣川書店、東京、1980.
- [3] 高木貞恵、「化学者のためのガラス細工法」、三共出版、東京、1980.

Make of an apparatus for adsorption measurement and temperature-programmed desorption (TPD) by glass work technique

Shin-ichi Ito

Technical Service Office for Pure and Applied Sciences, Graduate School of Pure and Applied Sciences,
University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573 Japan

An apparatus for adsorption measurement and temperature-programmed desorption (TPD) was made by glass work technique. A sample can be treated in atmospheric pressure of oxygen or hydrogen (in-situ) at high temperature (~973 K). An evacuation after the treatment is possible below 1.33×10^{-4} Pa (1.00×10^{-6} Torr). An adsorption gas was hydrogen, carbon monoxide or carbon dioxide. This apparatus was connected to a TCD gas chromatograph. After the adsorption measurements, it is possible to measure TPD. It is also possible to measure a temperature-programmed reduction (TPR).

Keywords: Supported metal catalyst, Adsorption measurement, Temperature-programmed desorption (TPD), Temperature-programmed reduction (TPR).