

B-AD-028

BELCAT による CuO の水素 TPR 測定

概要

TPR とは Temperature Programmed Reduction(Reaction)の略で、水素による触媒の還元性を評価する方法として利用されています。担持銅触媒¹⁾、ヘテロポリ酸²⁾、ニッケル系触媒³⁾、Bi-Mo や Fe-Sb などの酸化物⁴⁾、担持 V₂O₅⁵⁾、Re 系触媒⁶⁾など多数の応用例があります。また TPR は TPD よりも実験条件、特に活性ガス (H₂) 濃度、ガス流速、触媒量の影響を受けやすいため、これらに注意する必要があります。実験としては昇温時のキャリアガス中の水素ガス成分濃度変化あるいは反応生成物の量を時間あるいは温度の関数として記録します。この場合、TPD 用の装置をほとんどそのまま用いることができるが、検出器として TCD を用いている場合には、検出器の前に H₂O トラップをつけなくてはなりません。

TPR 曲線から活性化エネルギー E_r を求めるのに下記式が提案されています。

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) + p \ln[G]_m + (q-1) \ln[S]_m = \frac{E_r}{RT_p} + const. \quad (1)$$

ここで、 $[G]_m$, $[S]_m$ はそれぞれピーク温度での水素ガス濃度、触媒側成分濃度、 p および q はそれぞれに対する反応次数です。一般に p , q の値を正確に決定することができないため、 $p=q=1$ とおかれることが一般的です⁷⁾。

岩本らは銅イオン交換 Y 型ゼオライト (CuNaY) の T P R 測定を 273~1123K の範囲で測定しました (図 1)⁸⁾。

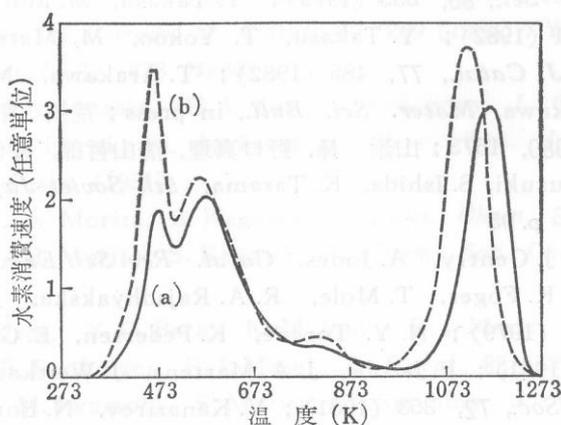
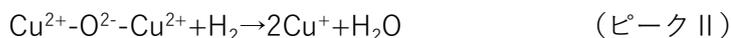


図 1 CuNaY の TPR 曲線

その結果 473(I), 593(II), 803(III), 1123(IV) に 4 つの還元ピークが現れていることがわかります。水素消費量が 273~773K, 773~1273K の範囲内でそれぞれ約 0.5mol(H₂)/mol(Cu) であること、773K 還元で Cu²⁺ の ESR スペクトルがすべて消失すること、試料の色が青緑色(273K)→白色(≒773K)→赤茶色(>800K)と変化する、773K 還元試料では Cu⁺-CO の強い IR 吸着が認

められるものの、1173K 還元試料では Cu^+ -CO は認められないこと、473K で還元した CuNaY の TPD 曲線を測定すると、 Cu-O-Cu に帰属できる TPD ピーク⁹⁾ が得られることなどから彼らは 4 つの還元ピークを以下の還元過程に帰属しました。



この研究法はモルデナイト、ZSM-5 の Cu^{2+} 交換体にも拡張され¹⁰⁾、ゼオライト骨格中の金属イオン特性の解明に有力な方法となっています。また TPR 測定後、室温付近に冷却し酸素パルスによる化学吸着量測定し全還元量を求めることを行う例も有ります。これは TPR の再現性が乏しいことと検出器のリニアリティの問題などが考えられます。

実験・結果

TPR 実験では水素濃度変化を TCD で検出することができますが、He キャリアガスの場合、 H_2 との熱伝導度差が少なく検出が難しいことが知られています。つまり、TCD による検出の場合 Ar 希釈 H_2 キャリアガスを用いることが多く、還元反応にて生じた水を TCD 検出器前でトラップする必要が有ることに注意を要します。

測定の一例として、BELCAT を用いた CuO の H_2 -TPR 測定を行った事例を紹介します。

測定装置	: BELCAT
検出器	: TCD(半拡散型 4 素子)
使用サンプル	: CuO (和光純薬工業 Lot No.APJ4311)
使用ガス	: 5% H_2/Ar
昇温速度	: 10 °C/min.

前処理プログラム

使用ガス	min	目標温度
1: H_2/Ar	60	30

測定プログラム

TCD 安定待ち時間	20 min
目標温度	1000 °C
昇温速度	10 °C/min
目標温度保持時間	30 min

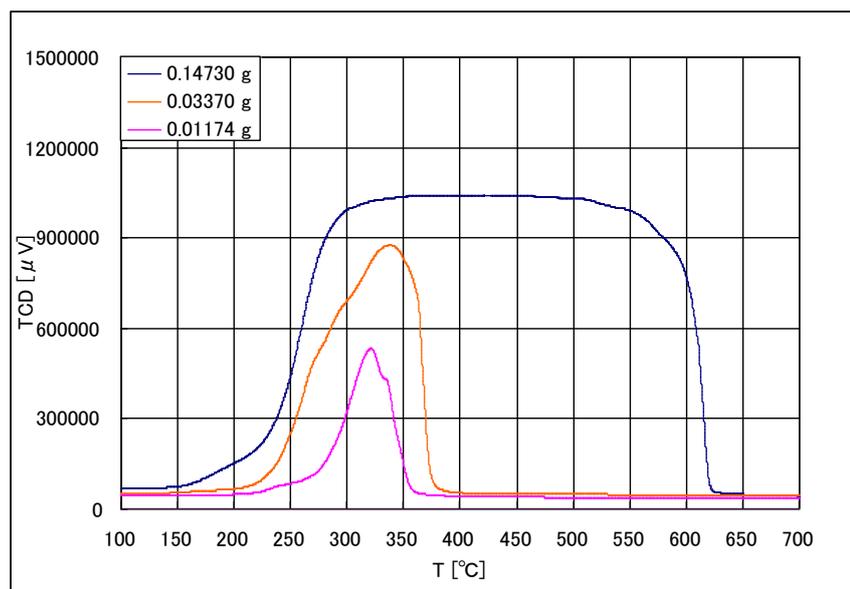


図2 CuO TPR スペクトル

図2 からわかるようにサンプル量を変化するだけでピークの形状は著しく変化することがわかります。またサンプル重量 0.14 g のピーク形状は完全に導入した水素が消費され水素濃度変化が飽和してしまっています。このようなスペクトルが得られた場合はサンプル量を減らすかキャリアガス中の水素濃度を増やすことが良いでしょう。

参考文献

- 1) 竹沢暢恒、小林晴夫、表面、**20**, 555 (1982); S.J. Gentry, P.T. Walsh, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **78**, 1515 (1982); m. Shimokawabe, N. Takezawa, H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 1337 (1983); F.S. Delk II, A. Vavere, J. Catal., **85**, 380 (1984).
- 2) 新山浩雄、常木英昭、越後谷悦郎、日化誌, 996 (1979); S. Yoshida, H. Niiyama, E. Echigoya, J. Phys. Chem., **86**, 3150 (1982); K. Katamura, T. Nakamura, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, Chem. Lett., 89 (1981).
- 3) F. Nozaki, R. Adachi, J. Catal., **40**, 166 (1975); J.M. Jenkins, B.D. McNicol, S.D. Robertson, Chem. Tech., **7**, 316 (1977); R. Burch, A.R. Flambard, J. Catal., **85**, 16 (1984).
- 4) H. Miura, Y. Morikawa, T. Shirasaki, J. Catal., **39**, 22 (1975); W. Ueda, C. Chen, K. Asakawa, Y. Morooka, T. Ikawa, Chem. Lett., 135 (1984); 嶋村正良、野崎文男、日化誌、1879 (1982)
- 5) M. Niwa, Y. Murakami, J. Catal., **76**, 9 (1982); F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer, P.J. Gellings, J. Phys. Chem., **84**, 2783 (1980); 岩本正和、平田準一郎、竹中利寿、松上和人、鹿川修一、触媒, **24**, 276 (1982)
- 6) B.H. Issacs, E.E. Petersen, J. Catal., **77**, 43 (1982); R.L. Mieville, ACS Meeting, p464, Steatle (1983); R.J. Bertolacini, R.J. Pellet, Studies in Surface Science and Catalyst, vol.6, p73, Elsevier (1980); M. Komiyama, Y. Ogino, Y. Akai, M. Goto, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2,

79, 1719 (1983)

- 7) S.J. Gentry, N.W. Hurst, A. Jones, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **75**, 1688 (1979)
- 8) M. Iwamoto, H. Nagano, H. Furukawa, S. Kagawa, Chem. Lett., 471 (1983); 岩本正和、長野洋己、中村昌憲、大浦昌三、鹿川修一、触媒, **24**, 303 (1982)
- 9) M. Iwamoto, M. Nakamura, H. Nagano, S. Kagawa, T. Seiyama, J. Phys. Chem., **86**, 153 (1982)
- 10) 岩本正和、尾崎和昭、鹿川修一、触媒, **25**, 368 (1983); 岩本正和、多賀俊幸、小西友之、鹿川修一、触媒, **26**, 324 (1984)

文責：仲井 和之 中村 薫