触媒(反応)を詳しく知るためには

触媒は"Black box"である!



1970年代頃から、Black Boxの中を覗くための手段が現れてきた。

① 触媒の物理的・化学的性質を調べる(キャラクタリゼーション)
 ⇒ 反応分子の活性化・反応は触媒の性質で決まるところがあるため

不均一触媒反応は表面で起こるため、触媒表面の性質を調べることが重要!

 ② 触媒表面で起こっている反応の動的な観察
 ⇒ 触媒反応は反応物質の吸着を経て進行。吸着種の反応条件下での 動的挙動の観察が極めて重要

Nagoya Institute of Technology

触媒のキャラクタリゼーションに用いられる代表的な機器分析

触媒のキャラクタリゼーション手法

解析法	得られる情報
X線回折法(XRD)	結晶構造 ビークの解析から結晶子径(必ずしも粒子径ではない)や格子歪に関する情報が得られる。低角度 側の散乱部分の解析からナノ粒子の平均粒子径が推定できる(X線小角散乱:SAXS)
走査型電子顕微鏡(SEM) 透過型電子顕微鏡(TEM)	触媒粒子の形状、粒子径が直接観察できる EDX(エネルギー分散型X線分析:XRFの一つ)との併用により、SEM。TEMの観察オーダーでの 局所元素分析が可能。 TEMでは電子線回折によりナノ領域での構造解析が可能。
走査トンネル顕微鏡(STM) 原子間力顕微鏡(AFM)	原子サイズの分解能を持ち、原理的には原子、分子の直接観察が可能
紫外・可視分光法(UV-Vis)	d-d遷移、金属との配位子間の電子遷移から、価数、配位構造、配位子場などの情報が得られる。 固体のバンド間遷移(吸収端)の解析からバンドギャップエネルギーが見積もれる。
X線吸収分光法(XAFS)	X線吸収近傍構造(XANES)の解析から、測定原子の電子状態、結合(配位)している原子の種類、 結合様式、配位構造に関する情報が得られる。 広域X線吸収微細構造(EXAFS)の解析から、測定原子の周囲の局所構造(結合距離、配位数、 構造の乱れ)に関する情報が得られる。
赤外吸収分光法(IR) ラマン分光法	分子等の結合や構造に関する情報が得られ、吸着種、反応中間体の同定、XRDで検出できない 固体の構造の同定などが可能
核磁気共鳴法(NMR)	溶液NMRは主に有機化合物の構造解析に、固体NMRは測定対象原子の配位環境(配位数、配 位元素の種類など)の測定に用いられる。

「環境エネルギー材料合成特論(7)」

~ 触媒キャラクタリゼーション ~

名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命·応用化学専攻

先進セラミックス研究センター

羽田政明

他、比表面積、細孔径分布測定、パルス吸着(貴金属分散度)、昇温脱離・昇温還元など

赤外分光法による表面キャラクタリゼーション

Nagoya Institute of Technology

2

<キャラクタリゼーションの目的に応じたプローブ分子の選択が重要>

・ 担持金属種(貴金属・遷移金属)の評価(電子状態・配位状態)

- プローブ分子としてCOやNOが用いられる

(M.C. Kung et al., Catal.Rev.Sci.Eng., 27 (1985) 425-460 --- CO吸着、NO吸着の総説)
 (K.I. Hadjiivanov, Catal.Rev.Sci.Eng., 42 (2000) 71-144 --- NO吸着の総説)
 (WA. Brown et al., J.Phys.Chem.B, 104 (2000) 2578-2595 --- 単結晶上へのNO吸着の総説)
 (莫原、御園生、表面. 28 (1990) 87-102 --- NO吸着特性に関する総説)

• 担体酸化物の酸塩基特性の評価(量、タイプ、強度)

- 固体酸:NH₃、ピリジン、アセトニトリル、CO、ジメチルピリジンなど

(山崎、野村, 触媒, 53 (2011) 371-376 --- 固体酸キャラクタリゼーションの解説)
 (J.A. Lercher et al., Catal.Today, 27 (1996) 353-376 --- 酸化物・ゼオライトの固体酸評価の総説)
 (A, Satsuma et al., Appl.Catal.A, 433-434 (2012) 135-145 --- 金属酸化物の酸塩基評価の解説)

- 固体塩基:CO₂、クロロホルム、ベンズアルデヒド、ニトロベンゼン、COなど

(J.C. Lavalley, Cayal.Today, 27 (1996) 377-401 ---- 固体塩基キャラクタリゼーションの総説)
 (A, Satsuma et al., Appl.Catal.A, 433-434 (2012) 135-145 --- 金属酸化物の酸塩基評価の解説)

CeO₂-ZrO₂の評価(Ce、Zrの表面配位状態) プローブ分子としてメタノールが用いられる

(J.C. Lavalley et al., J.Chem.Soc., Faraday Trans., 93 (1997) 1159-1168) (M. Daturi et al., Phys.Chem.Chem.Phys., 1 (1999) 5717-5724)

1

<透過法による測定>

IRセル

<拡散反射法による測定>



IRスペクトルによる吸着CO種の観察





1927 = 0.004 a.u. Pdº-CO Pd(111) 1754 (Pdº)3-CO Pd/CZ 2092 2115 = 0.01 a.u. Ptº-CC Pt/CZ 2087 Rh*(CO) = 0.02 a.u. 2016

吸着したCO種のFT-IRスペクトル

2080

1957 Pd(100



> 貴金属の種類(Pt、Pd、Rh)により吸着CO種のIRスペクトルは大きく異なる > ほぼ文献と一致するスペクトルが得られるが、触媒によって異なる場合もある ⇒ 粒子径効果や担体効果によるものなので詳細な解析が必要!

8

添加物の影響

Nagoya Institute of Technology

アルカリ金属を添加したPt/ZrO2上の Nbを添加したPt/ZrO₂上の 吸着CO種のIRスペクトル 吸着CO種のIRスペクトル Pt/ZrO. 2%Pt/2.5%Na/ZrO, 225°C solid: CO+N2 dashed: CO+H2O+N2 Pt-CO C-H CO formate 1800 1600 2000 Wavenumbers (cm⁻¹) 225°C 2%Pt/ZrO₂ Pt-CO Pt/0.3Nb/ZrO solid: CO+N. dashed: CO+H,O+N, CO2 C-H formate 3000 2500 2000 1800 1600 Wavenumbers (cm⁻¹) Wavenumbers (cm⁻¹) (J.M. Pigos et al., Appl.Catal.A, 328 (2007) 14-26) (J. Goscianska et al., Catal.Today 152 (2010) 33-41)

Płが担持されている担体酸化物の固体酸塩基特性によりPł粒子表面の電子状態が大きく異なり、 吸着C0種のFT-IRスペクトルから表面電子状態に関する情報を得ることができる

9

11

固体酸塩基の評価

Nagoya Institute of Technology

<固体酸評価>

Table 1 Proton affinity and vibrational frequency of basic probe molecules adsobed on Lewis and Bronsted acid sites.

D	Proton affinity ²⁶⁾	Lewis acid sites6,7,17)		Brønsted acid sites6,7,17)	
Base	/ kJ mol ⁻¹	Mode	Frequency / cm-1	Mode	Frequency / cm-1
Pyridine	924	19 b (v _{CN})	1455-1438	19 b (v _{CN})	~1540
Ammonia	852	σ_{symNH3}	1700-1600	σ_{asNH4+}	~1440
Acetonitrile	788	$v_{\rm CN}$	2340-2290	$v_{\rm CN}$	2340-2290
Carbon monoxide	596	v _{co}	2240-2150	v _{co}	2190~

(山崎、野村,触媒,53(2011)371-376)



吸着CO種のIRピーク波数

Al₂O3に担持された白金族金属上での吸着CO種とIRピーク波数(文献より抜粋)

	吸着種	ピーク波数	
Pt/Al ₂ O ₃	Pt ²⁺ -CO	2180-2150cm ⁻¹	
	Pt ⁺ -CO	2130cm ⁻¹	
	Pt⁰-CO	2100-2060cm ⁻¹	
Pd/Al ₂ O ₃	Pd ²⁺ -CO	2170-2145cm ⁻¹	
	Pd+-CO	2135-2110cm ⁻¹	
	Pd⁰-CO	2100-2050cm ⁻¹	
	Pdº-CO-Pdº	1980cm ⁻¹	
Rh/Al ₂ O ₃	Rh ²⁺ -CO	2116-2120cm ⁻¹	
	Rh⁺-(CO) ₂	2096-2102cm ⁻¹	
		2022-2032cm ⁻¹	
	Rh⁺-CO	2080-2100cm ⁻¹	
	Rh⁰-CO	2042-2076cm ⁻¹	

(注:担体や前処理条件によりビーク位置は異なることから、文献データを精査することが重要)

(Pt, Pd: K.I. Hadjiivanov et al., Adv.Catal., 47 (2002) 307-511) (Rh: C.A. Rice et al., J.Phys.Chem., 74 (1981) 6487-6497)

Nagoya Institute of Technology

H-MFI-40上に吸着した

ビリジン種のIRスペクトル

10

固体酸塩基の評価

アセトニトリル(CD₃CN):酸点の強度

ピリジン:酸点のタイプ(B酸 or L酸)、酸点の数





Fig. 8. IR intensity change as a function of adsorbed pyridine on Al₂O₁ (\bigcirc , TiO₂ (\bigcirc , TiO₂ (\bigcirc , TiO₂ (\bigcirc , Na-FAU-5.6 (\diamond), Na-MOR-20 (\triangle) and Na-MFI-23.8 (*). Average Lewis acid absorption coefficient of pyridine (r_{1}): 1.73 cm µmol⁻¹.

Nagoya Institute of Technology

固体酸塩基の評価



固体酸塩基の評価



 「触媒活性が最高のキャラクタリゼーション」とも言われており、 触媒のキャラクタリゼーションは活性と合わせて議論すること が重要である!

Nagoya Institute of Technology

ラマン効果とは

ラマン効果は、物質に光を入射したとき、散乱された光の中に入射された光の波長と異なる波長 の光が含まれる現象。インドの物理学者チャンドラセカール・ラマンが発見した。 ラマン効果により散乱された光と入射光のエネルギー差は物質内の分子や結晶の振動準位や回転 準位、もしくは電子準位のエネルギーに対応している。分子や結晶はその構造に応じた特有の振 動エネルギーを持つため、単色光源であるレーザーを用いることで物質の同定などに用いられて いる。



ラマン散乱光の振動数と入射光の振動数の差は物質の構造に特有の値をとることから、ラマン効果は赤外 分光法と同様に分子の構造や状態を知るための非破壊分析法として利用されている。ラマン散乱と赤外線 吸収の選択則は異なるため、赤外分光法とは相補的関係にある。 現代では、光源として単色光であるレーザー光を物質に照射して、発生したラマン散乱光を分光器、もし

くは干渉計で検出することでラマンスペクトルを得ることができる。通常、ラマンスペクトルは縦軸にラマン散乱強度、横軸にラマンシフト(単位は波数、cm⁻¹)をとったグラフとなる。

(豊橋技術科学大学 角田範義教授 講演会資料より)

Nagoya Institute of Technology

17

担持貴金属のラマン観察



ラマン分光の特徴

・ラマン分光では、固体、液体、気体などサンプルの形態を問わず、水溶液をはじめ、強酸、強塩基の溶液でも測定が可能である。測定には特別な材質のセルを必要とせず、石英セル以外にガラスセルやプラスチック容器も使用できる。

・サンプルは基本的には前処理の必要がなく、非破壊、非接触で分析ができ るが、有機物などの場合はレーザーの照射によって焦げる場合があるので注 意が必要である。ラマン分光法は同じ振動分光法である赤外分光法と比較さ れることが多く、上に挙げたような点が赤外分光法に対するラマン分光法の 特徴となっている。また、赤外分光法では苦手とされる、無極性分子やカー ボン系の黒色のサンプルの分析もラマン分光法は得意としている。ただし、 ラマン分光法が赤外分光法に優っているわけではなく、両者はお互いの弱点 を補い合う関係にあり、複合的に解析することによってより詳細な分子振動 に関する情報を得ることが可能となるのである。

・ラマン分光法の短所には、蛍光などの強い発光があるサンプルに対しては 適用できないことが挙げられる。蛍光やりん光によるバックグラウンドがラ マン散乱光を隠してしまい、測定が不可能になるためである。

分子科学研究所器機センターたより(第3号)より

Nagoya Institute of Technology

18

貴金属の粒子径評価方法

- 電子顕微鏡(TEM·SEM)による観察
 - 粒子の形状を直接観察:粒子径分布の評価が可能
 - 高分散(ほぼ原子状)した粒子の観察は困難

X線回折法による評価

- XRD回折ピークのline broadening法により解析: Scherreの式を活用
- 大きい粒子(3nm以上)のみ

 $d = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta}$ λ :X線の波長 β :半値幅(rad) θ :ビーク位置

- ガス吸着法による評価
 - 金属原子上に分子が化学吸着する現象を利用
 - H₂吸着:白金族原子1個にH原子1個が解離吸着
 - スピルオーバー現象が起こることが多い
 - CO吸着:白金族原子1個にCO分子が1個吸着(例外はあるが)
 - 塩基性担体を用いる場合、担体上へのCO吸着を考える必要がある
 - 吸着等温線
 - パルス法・・・汎用性の高い方法

パルス法による分散度評価

Nagoya Institute of Technology





*in situ/ operando*解析



*in situ/ operando*解析

Nagoya Institute of Technology

in situ FT-IRによる吸着種の動的挙動の観察

C₃H₆酸化反応

- ・透過法による評価
- ·触媒前処理 400°C、15分間、還元処理 (5% H₂/He)
- ・反応ガス組成 C₃H₆=0.06%, O₂=1%, He希釈、50ml/min
- ・触媒:30mg、ø10mm disk
- ・150~200°CでIRスペクトルの 経時変化を測定











(T. Tanabe et al, Top.Catal., 52 (2009) 1433)

Nagoya Institute of Technology

120

27

Time / min

25

XAFS/MS法







装置スキーム例

SSITKA(定常状態同位体過渡速度論解析)法





排ガス浄化触媒のための新規解析法

Nagoya Institute of Technology

- モノリスタイプの触媒を直接解析する -



Fig. 2 Schematic drawing of the new operands cell for monoidhic-shaped catalys characterisation by transmission FTIR. Top (ht, is well the cell in perspective) — large other (as the start cooling system) — After kindlow, 4 — Rel cell support, 5 — monoidh (in order) to improve the IR signal, small circular holes were realized in the walls perpendicular to the beam, except for the central walls, 6 — gas indet, 7 — over. Top right and bottom, an exploded sizes with the catalyst instruction the analysis chamber (in the fag at the catalyst instruction) at the analysis chamber of the the central yard (if the catalyst is analysed by IR; in the scheme below the only art of the monoidh in monitord, as it has been the case in the reported study).

(S.B. Rasmussen, M. Daturi et al., Phys.Chem.Chem.Phys., 14 (2012) 2171)

Nagoya Institute of Technology

