【技術資料】金属触媒の劣化解析(ESCA、炭素分析)

概要

金属触媒は固体触媒の一種で、金属酸化物などの担体に高活性の金属微粒子が担持されています。触媒劣化因子として、担持金属の変質やコーキング(触媒使用で生じる炭素蓄積)等が考えられます。本資料では、X 線光電子分光法(ESCA または XPS)による金属価数、酸素燃焼-赤外線吸収法によるコーキング量の解析事例を紹介します。

分析装置

1) 金属価数解析(X 線光電子分光法)
- 装 置 : VersaProbe Ⅱ(アルバック・ファイ製)
- 条 件 : X 線源 AlKα (1486.6eV)

2) コーキング量解析(酸素燃焼-赤外線吸収法)
- 装 置 : CS844(LECO 社製)
- 試料量 : 約 10mg

試料

ルテニウム(Ru)触媒【図 1】
[担体:アルミナ(Al_2O_3)、水素化反応前後]

【図 1】試料外観
(Ru 担持 Al_2O_3 粉末)

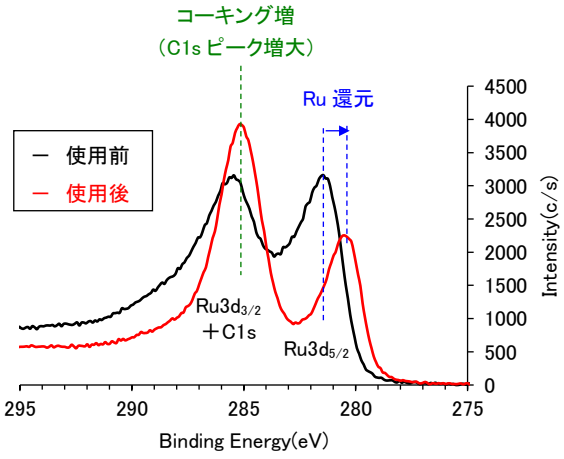
結果及び考察

1) 金属価数解析

ESCA は試料に X 線を照射して発生する光電子を検出する手法で、ピーク位置(結合エネルギー)から構成元素や化学状態、ピーク強度から組成を解析できます。検出可能な元素は Li～U と幅広く、様々な金属触媒を分析可能です。

触媒使用前後のルテニウム(Ru3d)及び炭素(C1s)ピークを図 2 に示します。Ru3d ピークは原理的に 2 本に分裂します($Ru3d_{5/2}$, $Ru3d_{3/2}$)。触媒使用後、$Ru3d_{5/2}$ ピークが低エネルギーシフトしていたことから、Ru が還元されていると推定されます。ピーク位置(約 280.2eV)より、触媒使用後の Ru 価数は 0 価と考えられます。

一方、C1s ピーク(約 285eV【図 2】)は触媒使用後に増大し、コーキング(触媒使用で生じる炭素蓄積)が推定されます。ただし、C1s は $Ru3d_{3/2}$ とピークが干渉するため、ESCA によるコーキング量解析(C 組成解析)は困難です。



【図 2】Ru3d 及び C1s 高分解能スペクトル

株式会社 東ソー分析センター
お問い合わせ tarc_toiawase@tosoh-arc.co.jp

2） コーキング量解析

酸素燃焼-赤外線吸収法によって C を定量し、コーキング量を解析しました。同手法は試料を酸素気流中で加熱燃焼させ、CO_2 として回収した炭素を赤外線検出器で計測することで数 ppm～数十%の C 濃度を評価できます。

触媒使用前後の C 濃度を表 1 に示します。計 3 回の測定結果は再現性良好であり、コーキング由来と考えられる C 濃度の増加を確認できました。

【表 1】C 定量解析結果

Ru 触媒	測定 1 回目	測定 2 回目	測定 3 回目	平均
使用前	0.13wt%	0.13wt%	0.12wt%	0.13wt%
使用後	4.7wt%	4.7wt%	4.7wt%	4.7wt%

まとめ

ESCA 及び酸素燃焼-赤外線吸収法により、金属触媒の劣化因子となり得る金属価数変化やコーキング量を解析可能です。今回分析した Ru 触媒では、触媒使用後における Ru の還元を明らかとし、コーキングを定量化しました。

弊社では本資料以外の触媒解析技術も多数保有しており、触媒性能に寄与する構造因子を多角的な視点から評価できます。

適用分野：ゼオライト、セラミックス、その他無機製品

キーワード：金属触媒、固体触媒、価数、コーキング、劣化解析、ESCA、XPS、燃焼法、LECO