

平衡に支配された昇温脱離スペクトルから吸着熱を算出する方法

片田 直伸・丹羽 幹
鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻

Methods for Calculating Heat of Adsorption from Temperature-Programmed Desorption Spectrum under Equilibrium Control

Naonobu KATADA and Miki NIWA
Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering
Tottori University, Tottori, 680-8552 Japan
E-mail: katada@chem.tottori-u.ac.jp

Abstract: Methods for calculation of heat of adsorption from a TPD (temperature-programmed desorption) spectrum are reviewed. Ammonia TPD is well analyzed by these methods to clarify the acidic properties of various solid catalysts.

Key Words: Ammonia TPD, Adsorption heat, Solid acid catalyst

1. 固体酸性質測定のためのアンモニア TPD 法

酸は触媒として付加・異性化・縮合・分解・置換などのさまざまな反応を促進する。教科書には硫酸や塩化アルミニウムなど、溶液に溶けた酸が酸触媒の例として記されていることが多いが、溶液の酸は反応後に生成物から分離することが困難で、中和して廃棄されることが多いので、環境負荷抑制の観点から使用が困難となってきた。そこで固体表面に酸点を有する固体酸触媒が工業的に広く用いられている。固体酸触媒の一つであるゼオライトは、例えば原油中の大きな炭化水素分子を分解して利用価値の高いガソリン留分をつくるアルカン分解反応に用いられており、固体酸触媒は石油文明を支えていると言える。

溶液の酸の性質(H^+ の数や酸強度など)は指示薬法で測定できる。しかし固体の酸性質を指示薬法で測定するのは困難で、測定法は確立されていない。このことは新しい固体酸触媒の開発にブレーキをかけている。例えば、USY (超安定化 Y)ゼオライトは石油中のアルカン分解触媒として 40 年以上用いられているにも関わらず、この触媒の酸性質の特徴も酸点の発現機構も完全にはわかっていない。このため、なぜこの触媒が高い活性を持つのか、理由は明らかでない。近年、より大きな炭化水素分子を分解できる新しい触媒が求められているが、従来の触媒に関する情報が足らないの

で、多くの研究が行われているにも関わらず、USY より高い性能を持つ触媒は見出されていない。固体酸性質の測定法を確立することは、資源・エネルギー問題の解決のために極めて重要である。

固体表面の化学的機能の解析のため、昇温脱離 (temperature-programmed desorption, TPD)法が広く用いられている。この方法では、プローブとなる気体分子を低温で吸着させ、不活性気体(キャリアガス)流中で固体試料を昇温し、脱離したプローブ分子の濃度をモニタし、濃度の温度に対する相関を描く。一例を図 1 に示す。これを TPD スペクトルと呼び、脱離ピークの大きさ、位置、形状から吸着点の数、吸着の強さ、その分布などを定量的に測定できる。吸着量や吸着熱そのものを測定する種々の方法に比べ、簡便な装置で高い精度で定量できるのが特徴である。

筆者らは固体酸点の測定のためのアンモニア TPD 法を開発してきた。アンモニアは塩基性の気体であるので酸点に吸着する。アンモニア TPD 法では脱離ピークの大きさ、すなわち脱離した(=吸着した)アンモニアの分子数から酸点の数(酸量)を決定できる。これに加え、通常のアンモニア TPD の条件では測定中に平衡が成立し、気相アンモニアの再吸着が自由に起きているので、ピークの大きさ、位置、形から平衡に関するパラメータ(アンモニア吸着熱など)を求めることができる。アンモニアを強く吸着する吸着点は強い酸点であるから、

アンモニア吸着熱は酸強度の指標である。また吸着熱は明確な定義を持つパラメータであるから、他の物理化学的指標、例えば H_0 指数と関連づけることもできる。

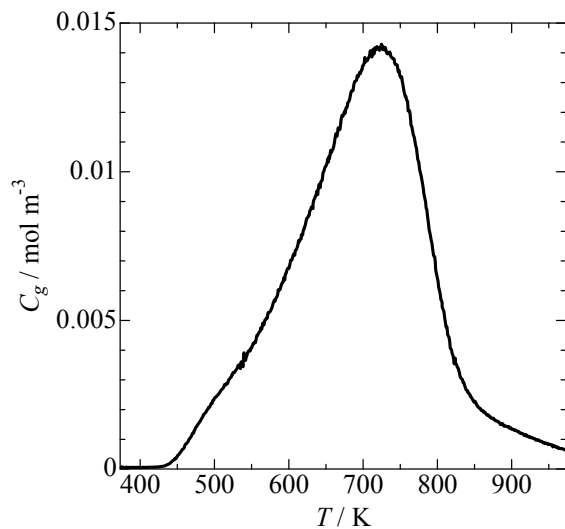


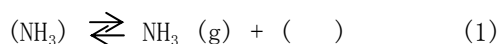
図 1 アンモニア TPD スペクトルの一例。試料はゼオライトの一種モルデナイト。

ただし、吸着熱の計算は単純ではなく、熱力学に基づく解析を必要とする。筆者らはアンモニア TPD の実験法の開発と並行して、吸着熱の具体的な計算手順を提案し、これが内外で広く使われてきた。本稿では TPD スペクトルに関する熱力学的考察、吸着熱の算出法およびその進歩について解説する。この方法はアンモニア TPD に限らず、平衡支配の TPD 過程に対して一般的に使えるはずである。

なお、近年筆者らは赤外分光 (IR) と質量分析 (MS) を組み合わせたアンモニア IRMS-TPD 法によって、TPD スペクトルに対する特定の種類の酸点の寄与を抜き出して測定する方法も開発した [1]。スペクトルが得られた後の数学的解析法は同じなので、本稿では区別しないで議論する。

2. 理論式の導出

筆者らは、通常のアンモニア TPD 測定では、多くの固体酸触媒上で平衡 (1) が成立し、再吸着が自由に起きていることを見出した [2, 3]。



ただし、 (NH_3) は吸着したアンモニアを示し、 $()$ は空の吸着点を示す。

(1) 式の平衡定数 K はつぎのように書ける。

$$K = \frac{1 - \theta}{\theta} \frac{C_g RT}{P^\circ} \quad (2)$$

ただし、 θ , C_g , R , T , P° はそれぞれ被覆率 (酸点のうちアンモニアが吸着したものの割合)、気相アンモニア濃度 (mol m^{-3})、気体定数 ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、温度 (K)、標準状態の圧力 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) である。この平衡定数は熱力学的パラメータと (3) 式のように関連づけられる。

$$K = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} \quad (3)$$

ただし、 ΔH° , ΔS° はそれぞれ (1) 式 (アンモニアの脱離) に伴う標準エンタルピー (J mol^{-1}) およびエントロピー変化 ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) である。 ΔH° は吸着熱とも呼ばれる。

(2), (3) 式から (4) 式が導かれる。

$$C_g = \frac{\theta}{1 - \theta} \frac{P^\circ}{RT} e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} \quad (4)$$

(4) 式は気相アンモニア濃度の温度依存性を示している。すなわち TPD スペクトルの数学的な記述である。

一方、アンモニアの脱離速度は被覆率の減少速度に酸点の数を乗じたものであり、これが気相のアンモニアの排出速度に等しいから、(5) 式が導かれる。

$$FC_g = -\beta A_0 W \frac{d\theta}{dT} \quad (5)$$

ただし、 β , F , A_0 , W はそれぞれ昇温速度 (K s^{-1})、キャリアガスの流速 ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)、固体試料の単位重量あたりの酸量 (mol kg^{-1})、試料量 (kg) である。後の参考のために示すと、現実によく観測される A_0 は $0.01 \sim 5 \text{ mol kg}^{-1}$ 程度で、よく用いられる β , F , W はそれぞれ 0.17 K s^{-1} , $6 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ kg}$ 程度である。

(4), (5) 式からは (6) の関係が得られる。

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{F}{\beta A_0 W} \frac{P^\circ}{RT} e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} \quad (6)$$

(4)および(6)式がアンモニア TPD スペクトルを記述する理論式である.

3. 多点法[2]

(4)式を温度で微分すると(7)式が得られる.

$$\frac{dC_g}{dT} = \frac{P^\circ}{R} e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} \frac{1}{(1-\theta)T} \left\{ \frac{1}{1-\theta} \frac{d\theta}{dT} + \frac{\theta(\Delta H^\circ - RT)}{RT^2} \right\} \quad (7)$$

(7)式に(6)式を代入すると(8)式が得られる.

$$\frac{dC_g}{dT} = \frac{P^\circ}{R} e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} \frac{\theta}{(1-\theta)RT} \left\{ -\frac{1}{(1-\theta)^2} \frac{F}{\beta A_0 W} P^\circ e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} + \frac{\Delta H^\circ - RT}{T} \right\} \quad (8)$$

脱離ピークの頂点では dC_g/dT がゼロなので、(9)式が成立する.

$$T_m \frac{F}{A_0 W} = e^{\frac{\Delta H^\circ}{RT_m}} \frac{\beta(1-\theta_m)^2 (\Delta H^\circ - RT_m)}{P^\circ e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}} \quad (9)$$

ただし、 T_m 、 θ_m はそれぞれピーク頂点での温度(K)と被覆率である.

(9)式の両辺の対数を取って(10)式が得られる.

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} = \frac{\Delta H^\circ}{RT_m} + \ln \frac{\beta(1-\theta_m)^2 (\Delta H^\circ - RT_m)}{P^\circ e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}} \quad (10)$$

この式は、TPD スペクトルにおけるピーク位置 T_m が実験条件 W/F に左右されることを示している. 実際に1つの試料で W/F を3桁ほど変えて測定すると、ピーク温度は200 K以上変化する. これを異なる書き方で説明すると、測定中に系内でアンモニアの再吸着が自由に起きるため、キャリアガス流速に対して試料量が多いといった脱離したアンモニアの再吸着が多く繰り返され、高い温度になるまでアンモニアが系外に排出されない

ということである.

このことは、アンモニア TPD 法の短所を示しているように見える. TPD スペクトルの脱離温度は固体の酸強度を直接には示さないし、実験条件の異なるスペクトルの脱離温度を比較しても意味がない. 仮に実験条件を揃えて行ったとしても、(10)式によれば、固体の特性である A_0 によって T_m が左右される (A_0 がどれほど大きく T_m に影響するかを後で示す). すなわち、未知の試料の酸強度を分析することは不可能に見える.

しかしながら、(10)式を基にすれば、詳しい解析を経て、酸点とアンモニアの間の反応の性質を示すパラメータ ΔH° 、 ΔS° を求めることができる. 平衡が成立していることは、短所ではなく長所なのである.

$$(10) \text{ 式の } \ln \frac{\beta(1-\theta_m)^2 (\Delta H^\circ - RT_m)}{P^\circ e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}} \text{ に現実によく}$$

得られるパラメータを当てはめると-20程度でほぼ一定となる. この項を定数と見なすと、

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} \text{ は } 1/T_m \text{ の一次関数となる.}$$

(10)式の中で、 R 、 P° は定数、 W 、 F 、 β は実験条件、 T_m 、 A_0 、 θ_m は実験によって得られる実測値である. 残りの未知の変数 ΔH° 、 ΔS° は、酸点とアンモニアの間の反応の性質を示すパラメータである. 未知の変数はこれら2つしかないので、1つの試料に対して異なる W/F で数回の測定を行い、

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} \text{ を } 1/T_m \text{ に対してプロットし、得られ}$$

た直線の傾きと切片からこれら2つのパラメータ ΔH° 、 ΔS° を求めることができる. この方法は厳密に実測値のみからアンモニア吸着の熱力学的パラメータを求める方法で、数回の実験を要するので多点法と呼んでいる.

多点法のプロットの例を図2に示す. このプロットの傾きが $\Delta H^\circ/R$ なので、傾きに R を乗じて ΔH° を得る. つぎに、このプロットの切片が $\ln \frac{\beta(1-\theta_m)^2 (\Delta H^\circ - RT_m)}{P^\circ e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}}$ であるので、パラメータを

全部代入して ΔS° を得る. ΔH° としては90~160 kJ mol⁻¹程度が得られることが多い. まれに $\Delta H^\circ > 200$ kJ mol⁻¹ の非常に高い値が観察される[4].

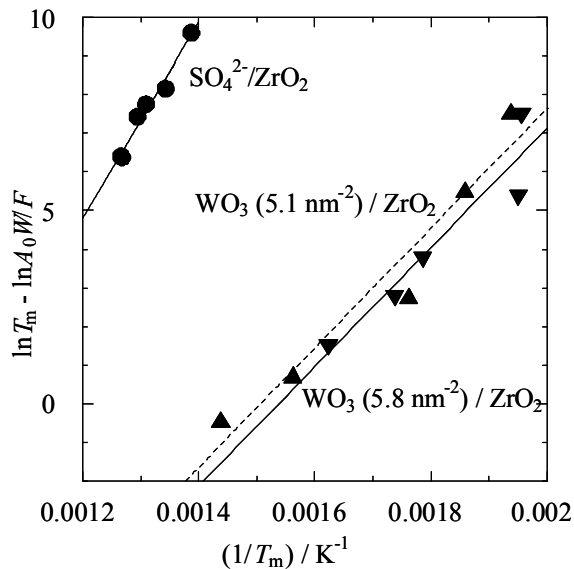


図 2 多点法のためのプロットの例. このプロットからは, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ では 200 kJ mol^{-1} , WO_3/ZrO_2 では 130 kJ mol^{-1} の ΔH° が得られた.

4. 一点法 [2]

多点法で多くのゼオライトおよび複合酸化物触媒の ΔH° , ΔS° を決定したところ, ΔS° は測定したどの固体酸についてもほぼ一定であることがわかった. ΔS° から気体の混合によるエントロピー増加を差し引くと, アンモニア脱離のエントロピーはどの固体酸上でも約 $95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で一定である. Troutonの法則によると, 多くの液体の蒸発エントロピーは $90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度で一定で, これは蒸発によって獲得される並進の自由度に相当する[5]. 測定された脱離エントロピーはこの値と近いと考えてもよい. さらに, アンモニアの蒸発エントロピー $97 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ にほとんど一致している. このことは, 種々の固体酸上でのアンモニアの自由度が共通であること, 脱離によって並進の自由度を獲得することを示しており, 測定の妥当性を支持しており, また多くの固体酸が共通の ΔS° 値を持つことを示唆している.

そこで ΔS° が一定と仮定すると, (10)式における未知のパラメータは ΔH° だけとなる. したがって1回の測定から(10)式を用いて ΔH° を算出することが可能である. この ΔH° こそが, 酸点とアンモニアの結合の質的な強さ, すなわち酸強度を示すアンモニア吸着熱である.

ただし, ΔH° 以外のパラメータが全てわかったとしても, (10)式を ΔH° に関する方程式として解くのは困難である. そこで, ΔH° を試行錯誤で変

化させ,

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_m} - \ln \frac{\beta(1-\theta_m)^2(\Delta H^\circ - RT_m)}{P^\circ e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}} = 0 \quad (11)$$

が成立する ΔH° を選ぶのが現実的な方法である. この方法によって, 1回の測定から酸量・酸強度(アンモニア吸着熱)を決定できる.

5. TPD スペクトルを示す関数の性質

A_0 と ΔH° のTPDスペクトルへの影響は(5), (6)式に示されているが, ここでシミュレーションを用いて具体的な影響を説明する.

(6)式右辺のパラメータのうち, R , P° , W , F , β , ΔS° はここまで述べたように既知である. したがって, ある温度 T における θ がわかっているとき, A_0 と ΔH° を仮定すると, わずかな温度上昇 dT の間の被覆率の減少速度 $-d\theta/dT$ を(6)式で計算することができる. 測定開始時の θ を1に近いとし(ただし0による除算の回避のために例えば0.99999とする必要がある), わずかな温度(例えば1K)の上昇の間の $-d\theta/dT$ を(6)式で計算する. これを(5)に代入すると, その温度における C_g を算出できる. 一方, 得られた $-d\theta/dT$ に dT を乗じると $-d\theta$ が得られ, これを最初の θ から引くと, dT だけ温度が上がった後の θ を計算できる. これらを繰り返すと θ , $-d\theta/dT$, C_g を T の関数として得ることができる. つまり, A_0 と ΔH° を仮定するとTPDスペクトル(T の関数としての C_g)をシミュレートすることができる. シミュレートされたスペクトルの例を図3と図4に示す. これらの例では実験条件が現実的な条件で統一され, A_0 と ΔH° のみを変化させてスペクトルが描かれている.

図3では A_0 を一定として ΔH° の影響が示されている. 自明のことであるが, A_0 が一定なのでピークの面積は一定で, ΔH° すなわち吸着の強さが大きいほどピークは高温に現れる. この条件では, ΔH° が 20 kJ mol^{-1} 増すとピーク温度が100Kほど増すことがわかる.

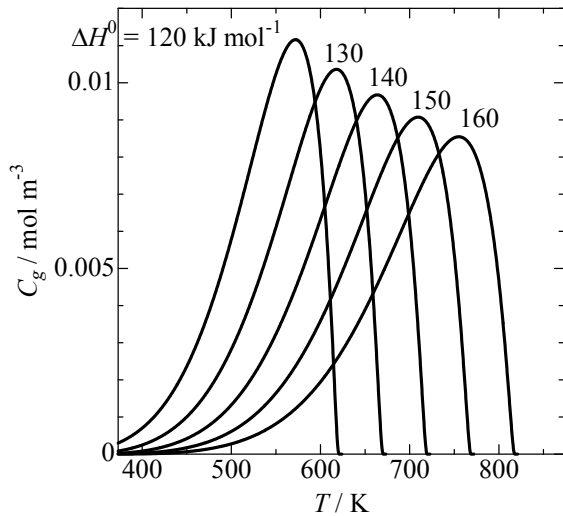


図3 A_0 を一定とし、 ΔH^0 を等間隔で変化させたときの(5)、(6)式による C_g の計算値. $\beta = 0.17 \text{ K s}^{-1}$, $W = 10^{-4} \text{ kg}$, $A_0 = 0.6 \text{ mol kg}^{-1}$, $F = 7.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\Delta S^0 = 95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ + 混合のエントロピーと仮定し、図中に記した ΔH^0 を仮定した.

一方、図4では ΔH^0 を一定として A_0 の影響が示されている。 A_0 が大きいほどピーク面積が大きいのは当然だが、 ΔH^0 が一定であるにもかかわらず、 A_0 が大きいほどピークが高温に現れている。これは、(10)式に示されたように、ピーク温度に対して A_0 が影響するためである。表現を変えると、 A_0 が大きいほど系内のアンモニアの量が多いので、いったん脱離したアンモニアの再吸着が起きやすく、再吸着によってピークが高温にシフトしたことを示している。このシフトは無視できる大きさではなく、この条件では A_0 が0.1から1 mol kg⁻¹まで増加すると100 Kほどシフトしている。このシフトの程度は図3において ΔH^0 が20 kJ mol⁻¹増した場合と同等である。 A_0 の影響を考慮せず、単にピーク温度だけから酸強度を評価した場合、これらの酸量と酸強度の違いを混同してしまうことになる。

実際の研究でアンモニア TPD が用いられる場合、例えばある種のゼオライトの結晶構造を保ったまま Al 量をしだいに増やしたり減らしたりしたとき、酸強度が変化するかどうかを議論することが多い。原則として A_0 は Al 原子数と同じであるから、 A_0 もまた増減する。このようなとき、 A_0 によるピーク温度のシフトを酸強度の変化と混同すると、完全に間違った結論を得てしまうことになる。

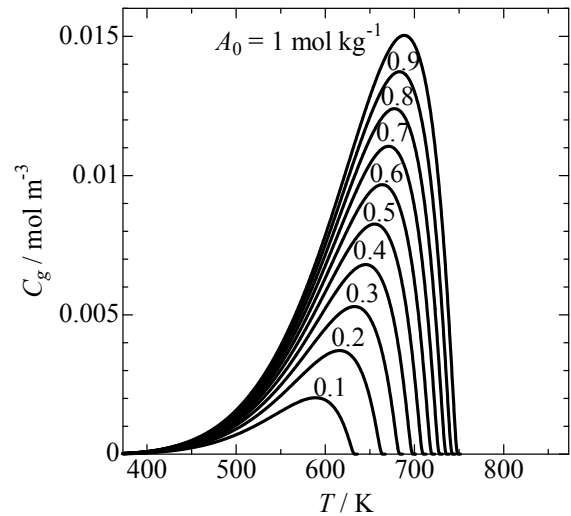


図4 ΔH^0 を一定とし、 A_0 を等間隔で変化させたときの(5)、(6)式による C_g の計算値. $\Delta H^0 = 140 \text{ kJ mol}^{-1}$ と仮定し、図中に記した A_0 を仮定した。他の条件は図3と同じとした。

6. カーブフィッティング法[6]

さて、シミュレーションによって得られた図3や図4のスペクトルの形状は、図1のような典型的なゼオライト上で実測されるスペクトルによく似ている。

そこで、試行錯誤で A_0 と ΔH^0 を変化させてスペクトルを描く。スペクトルが実測値とフィットするとき、仮定した A_0 と ΔH^0 が固体の酸量と酸強度(アンモニア吸着熱)を示すはずである。このようにして A_0 と ΔH^0 を求める方法をカーブフィッティング法と呼んでいる。

多点法および一点法で得られる酸強度はピーク温度という1つの情報から得られる代表値である。固体の酸強度には分布があるかも知れない。カーブフィッティング法では、以下に述べるようにピークの形を利用して酸強度の分布を求めることができる。

図1のスペクトル実測値を図5の太線として再掲する。ピーク面積から $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$ であることはわかっている。(5)、(6)式にこの A_0 および測定条件を代入してスペクトルをシミュレートし、実測値とフィットするスペクトルを与える ΔH^0 を探索する。 $\Delta H^0 = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ のとき図5の細線が得られ、脱離温度がほぼ等しい。このことは、測定された ΔH^0 の平均値が148 kJ mol⁻¹に近いことを示している。実際にこのスペクトルか

らは一点法でほぼ同じ値が得られる。

しかし、図 5 の実測値のピーク幅は計算値より少し広い。計算では ΔH° を単一の値と仮定しているが、現実には ΔH° に若干の分布があるためと考えられる。そこで、少し異なる ΔH° を持つ複数の種類の酸点を仮定し、これらからの脱離ピーク合計を描くことにする。ただし、複数のピークを合計する際、 A_0 のピーク温度への影響をつぎのように考慮する必要がある。

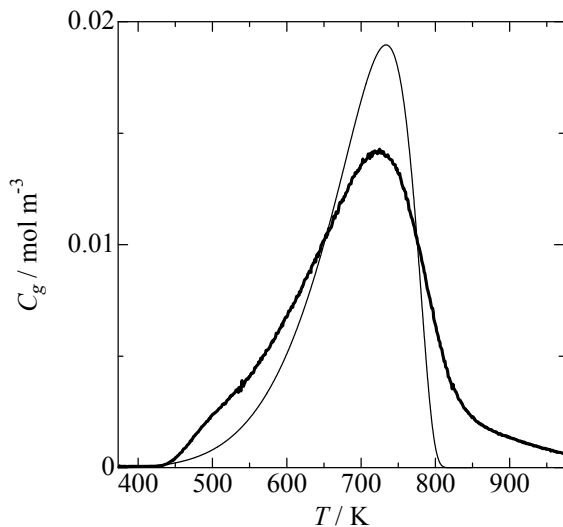


図 5 図 1 の TPD スペクトル実測値(太線)と、 $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ を仮定したシミュレーション(細線)。

まず、影響を考慮しないとどうなるかを示す。図 5 のシミュレーション(細線)を図 6 の A として再掲する。A では全ての酸点が 148 kJ mol^{-1} の ΔH° を持つと仮定したが、仮定を変え、酸点のうち 1/2 が 148 kJ mol^{-1} の ΔH° , 1/4 が 10 kJ mol^{-1} 低い ΔH° , 1/4 が 10 kJ mol^{-1} 高い ΔH° を持つとする。つまり、酸強度の平均値は同じであるが、酸強度に分布があると仮定する。そこで、 $A_0 = 0.3125 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 138 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B), $A_0 = 0.625 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ (C), $A_0 = 0.3125 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 158 \text{ kJ mol}^{-1}$ (D) の 3 つのスペクトル成分を算出し、図 6 に示す。注目すべきことは、C のスペクトルは A と同じ酸強度を持つにもかかわらず、酸量が小さいのでやや低温にピークを持つことである(図 4 に示したとおり、 ΔH° は一定であっても A_0 が小さいほどピーク温度は低い)。B~D の 3 成分を合計した E では、A よりピークの幅が広く、酸強度に分布を持たせたことが反映されている。そ

れは想定したとおりだが、A と比べて低温側のみに幅が広がっており、ピーク頂点温度も E の方が A より低い。酸強度の平均値は同じはずなので、これは合理的でない。

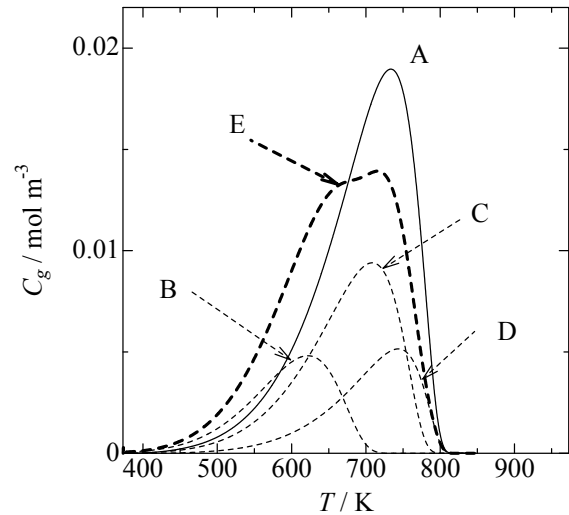


図 6 $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ (A), $A_0 = 0.3125 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 138 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B), $A_0 = 0.625 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ (C), $A_0 = 0.3125 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 158 \text{ kJ mol}^{-1}$ (D) を仮定したシミュレーションおよび、B, C, D の合計(E)。 ΔS° のうち混合エントロピーは図 1 の実測値の気相組成から求めた。他の条件は図 3 と同じである。

このようなことが起きるのは、(10)式が示すように ΔH° が一定のとき A_0 が小さいほどピーク温度が低くなるためである。酸点の種類を分割してそれぞれについて小さな A_0 を仮定すると、ピークは低温に描かれることになる。酸点の種類を細かく分け、 A_0 を小さくするほどピークは低温に移動する。したがって、同じ脱離温度をシミュレートするためには高い ΔH° を仮定することが必要になってしまう。ピークの幅が広いほど酸強度が強くと算出されることになり、合理的でない。

また、これを異なる表現で説明すると、例えば B のスペクトルを計算する際には同じ種類の酸点から脱離したアンモニアの再吸着しか考慮されず、系内に共存する C や D を示す酸点からのアンモニアの再吸着が無視されているからである。このように異なる種類の酸点からの再吸着を無視すれば、再吸着の影響が過小評価され、ピークは低温に描かれる。

これを解決するためには全ての平衡を解析すべきであるが、極めて複雑になるのでつぎのよう

に近似する. A_0 を変えずに ΔH° の異なる酸点を仮定して複数のピークを描き, これらにその酸点の存在比を乗じてスペクトルを合成する. ここに挙げた例では, B, C, D の代わりにそれぞれ $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 138 \text{ kJ mol}^{-1}$ (F), $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ (G), $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 158 \text{ kJ mol}^{-1}$ (H) の 3 つのスペクトル成分を算出し, $F/4 + G/2 + H/4$ を全体のスペクトルとして得る. これらの曲線を図 7 に示す. このようにして得られたスペクトル L は, ピークの温度がほぼ A と同じで, ピークの幅が広い. このようにして, 酸量と平均酸強度が同じで酸強度に分布があることを表現できる.

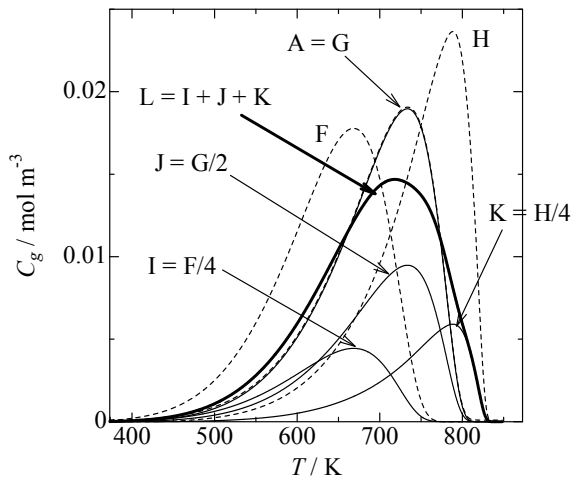


図 7 $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ (A), $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 138 \text{ kJ mol}^{-1}$ (F), $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ (G, Aと同じ), $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 158 \text{ kJ mol}^{-1}$ (H)を仮定したシミュレーションおよび, $F/4$ (I), $G/2$ (J), $H/4$ (K), I, J, Kの合計(L). 他のパラメータは図 6と同じである.

つぎに, 酸強度の分布を仮定する. 他に情報がないので, ここでは ΔH° がガウス関数にしたがって分布を持つと仮定する(ただしこの仮定には物理的意味はない). すると, 仮定すべき変数は ΔH° の平均値と標準偏差の 2 つである. また, 滑らかな分布を持つ多数の構成要素を仮定すると計算時間が長くなるので, ΔH° の分布を 7 領域に分け, 異なる ΔH° を持つ 7 種類の酸点を表 1 のように仮定する. これらの酸点からの脱離スペクトルを図 7 と同じ原理で合計する. 実測値とよくフィットするスペクトルを与える A_0 , ΔH°_{avg} , σ が測定した試料の酸量, 平均酸強度, 酸強度分布をそれぞれ示す.

この方法で, 1 回の測定から酸量, 酸強度, その分布を求めることができる. 図 1 のスペクトルに適用した例を図 8 に示す. 固体酸触媒の重要な一群であるゼオライトでは, 多くの試料でアンモニア吸着熱に数 kJ mol^{-1} の分布を仮定するとこのような良いフィッティングが得られる.

表 1 ΔH° の平均値が ΔH°_{avg} で標準偏差が σ のガウス分布を仮定したときの, 7 種類の酸点の量(全酸量に対する割合 f) と強度 (ΔH°)

f	ΔH°
0.0059	$\Delta H^\circ_{avg} - 3\sigma$
0.060	$\Delta H^\circ_{avg} - 2\sigma$
0.24	$\Delta H^\circ_{avg} - \sigma$
0.38	ΔH°_{avg}
0.24	$\Delta H^\circ_{avg} + \sigma$
0.060	$\Delta H^\circ_{avg} + 2\sigma$
0.0059	$\Delta H^\circ_{avg} + 3\sigma$

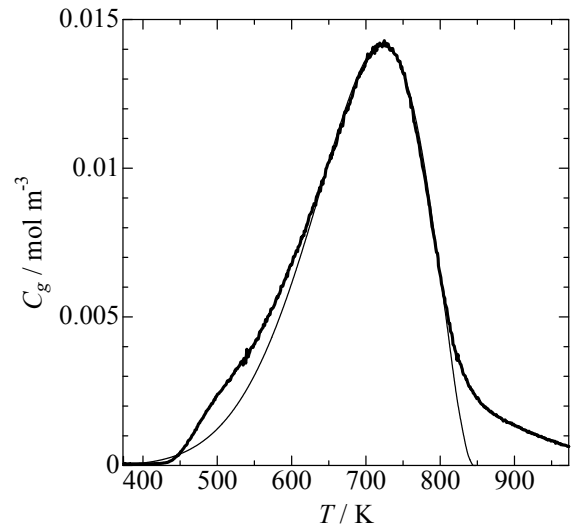


図 8 図 1 のアンモニア TPD スペクトル実測値(太線)と, カーブフィッティング法による最適シミュレーション(細線)の比較. $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{avg} = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\sigma = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ と仮定した. その他のパラメータは図 3 と同じ.

7. ソルバーによるカーブフィッティング法[7]

カーブフィッティング法では酸強度の分布をある程度求めることができるが, 実測されたスペクトルが単一の酸強度を仮定したシミュレーションに似た形状であるとき, すなわち酸強度分布が狭い場合にしか適用できない. 非ゼオライトの多

くの固体酸が、図 9 (Observed) のように幅広い TPD スペクトルを示し、これは広い、あるいは複雑な酸強度分布を反映している。このような場合には、酸強度分布の仮定の方法に工夫が必要である。

そこでカーブフィッティング法を発展させ、90～250 kJ mol⁻¹まで 5 kJ mol⁻¹刻みの ΔH° を持つ 33 種の酸点を仮定し、これら 33 種の酸量を変化させて TPD スペクトルをシミュレートし、実測されたスペクトルと一致するように 33 種の酸量の組み合わせを選ぶ方法を考案した。ただし変数が多すぎて自由度が大きく、客観的に最適な組み合わせを選ぶことは手作業では困難である。そこで Microsoft Excel のソルバー機能を用いる方法を開発した。

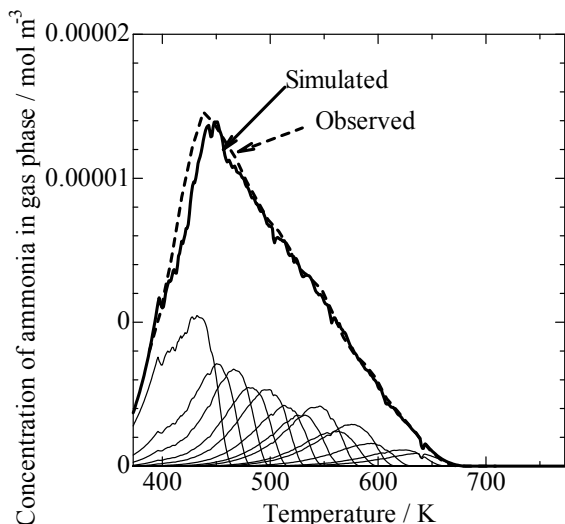


図 9 SO₄²⁻/ZrO₂ のブレンステッド酸のアンモニア TPD スペクトル(太破線)と、仮定した各種の酸点からのスペクトル成分のシミュレーション(細実線), その合計(太実線)の比較。β = 0.17 K s⁻¹, W = 8.6 × 10⁻⁶ kg, A₀ = 0.074 mol kg⁻¹, F = 6.8 × 10⁻⁵ m³ s⁻¹, ΔS° = 95 J K⁻¹ mol⁻¹ + 混合のエントロピーと仮定し、図 10 に示す分布を持つ ΔH° を仮定した。成分(細実線)は図 7 の I, J, K と同じ原理で算出した。

図 9 (Observed) のスペクトルに対して解析を行ったところ、図 10 のような ΔH° の分布が提案された。図 10 にはそれぞれの ΔH° を持つ酸点の存在頻度が、ΔH° による微分曲線の形式で表されている。この分布に基づいて TPD スペクトルをシミュレートしたところ、図 9 (Simulated) のようなスペクトルが得られ、実測値とほぼ一致した。したがってこの試料の ΔH° は図 10 のような分布

を持ち、ΔH° = 130 kJ mol⁻¹ 程度の酸点が多いが、これより強い酸点も存在し、ΔH° は 200 kJ mol⁻¹ 程度まで連続的に分布していると言える。このようにして、酸量と酸強度の分布を詳細に求めることができる。

この方法によって得られる TPD スペクトルのシミュレーションは十分に滑らかであるが(図 9)、酸強度分布は ΔH° にして 5 kJ mol⁻¹ 刻みの粗い曲線(図 10)として得られる。酸点の分割数を増やすと精密になるはずだが、Microsoft Excel の計算可能容量や速度からは酸点の種類をこれ以上増やすことは困難で、専用のソフトウェアの開発が必要である。

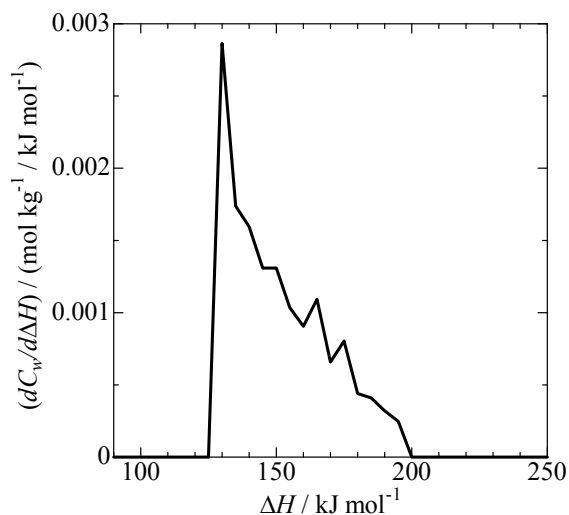


図 10 図 9 の TPD スペクトルから得られた酸強度分布。

8. 算出された吸着熱の評価と意義

以上のように、アンモニア TPD スペクトルを解析し、酸強度を示すアンモニア吸着熱 ΔH° を求める方法を開発した。多点法によると複数の測定から ΔH°、ΔS° (代表値) を求めることができる。一点法では 1 回の測定から ΔH° (代表値) を求めることができる。カーブフィッティング法では ΔH° の分布が狭い場合にその分布を求めることができる。ソルバーによるカーブフィッティング法では ΔH° の分布が広い場合にも分布を求めることができ、ΔH° の分布曲線が得られる。

いくつかの測定について、得られたアンモニア吸着熱を微小熱量計による直接測定値と比較したところ、おおむね一致した[6]。これはアンモニア TPD の実験・解析法両方の正確さを実証している。

また、得られたアンモニア吸着熱が酸強度の指標である OH 伸縮振動の波数と対応していること[8]も、本手法の妥当性を支持している。

アンモニア吸着熱は物理化学的に定義の明確なパラメータなので、従来の酸強度の尺度である H_0 指数に変換もできる[9]。また、アルカン分解などの触媒反応の速度や、さらに精密には活性化エネルギーとよく対応しており、触媒作用を合理的に説明でき、高い活性を持つ触媒の設計指針を与えている[8, 10]。また、本解析方法は固体酸上のアンモニア TPD に限らず平衡支配の TPD に広く適用でき、Na ゼオライト上のトルエンの吸着性質の解析にも応用される[11]など、波及効果も大きい。

さらに、固体酸触媒の重要な一群であるゼオライトにおいては、測定されたアンモニア吸着熱が密度汎関数理論 (density functional theory, DFT) による計算値とよく一致する[10, 12-15]。このことは解析法の妥当性を示しているのみならず、実験と理論を一体として研究することによって、固体酸の原理を解明する基礎的な知見をもたらしている。例を挙げると、Y 型ゼオライトの細孔に突き出した酸点の裏側(壁の中)に Ca^{2+} など多価カチオンを配置すると電子が吸引され、酸点が強められること[14]、このような他種のカチオンの影響のない場合には、結晶構造に由来する構造的なひずみによって酸強度が決まること[16]など、固体酸性質がどのように決まっているのかに関する重要な発見がなされている。

参考文献

- [1] Niwa, M., Suzuki, K., Katada, N., Kanougi, T., and Atoguchi, T. : Ammonia IRMS-TPD study on the distribution of acid sites in mordenite, *J. Phys. Chem., B*, 109, pp. 18749-18757, 2005.
- [2] Niwa, M., Katada, N., Sawa M., and Murakami, Y. : Temperature-Programmed Desorption of Ammonia with Readsorption Based on the Derived Theoretical Equation, *J. Phys. Chem.*, 99, pp. 8812-8816, 1995.
- [3] Naito, N., Katada, N., and Niwa, M. : Tungsten Oxide Monolayer Loaded on Zirconia: Determination of Acidity Generated on the Monolayer, *J. Phys. Chem., B*, 103, pp. 7206-7213, 1999.
- [4] 片田直伸, 丹羽 幹 : 固体酸性質測定における最近の進歩, *触媒*, 48, pp. 9-14, 2006.
- [5] 大門 寛, 堂免一成訳 : バーロー物理化学第6版(上), p. 222, 東京化学同人, 1999.
- [6] Katada, N., Igi, H., Kim, J.-H., and Niwa, M. : Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium, *J. Phys. Chem., B*, 101, pp. 5969-5977, 1997.
- [7] Katada, N., Tsubaki, T., and Niwa, M. : Measurements of Number and Strength Distribution of Brønsted and Lewis Acid Sites on Sulfated Zirconia by Ammonia IRMS-TPD Method, *Appl. Catal., A: Gen.*, 340, pp. 76-86, 2008.
- [8] Suzuki, K., Noda, T., Katada, N., and Niwa, M. : IRMS-TPD of ammonia: Direct and Individual Measurement of Brønsted Acidity in Zeolites and its Relationship with the Catalytic Cracking Activity, *J. Catal.*, 250, pp. 151-160, 2007.
- [9] Katada, N., Endo, J., Notsu, K., Yasunobu, N., Naito, N., and Niwa, M. : Superacidity and Catalytic Activity of Sulfated Zirconia, *J. Phys. Chem., B*, 104, pp. 10321-10328, 2000.
- [10] Noda, T., Suzuki, K., Katada, N., and Niwa, M. : Combined Study of IRMS-TPD Measurement and DFT Calculation on Brønsted Acidity and Catalytic Cracking Activity of Cation Exchanged Y Zeolites, *J. Catal.*, 259, pp. 203-210, 2008.
- [11] Yoshimoto, R., Hara, K., Okumura, K., Katada, N., and Niwa, M. : Analysis of Toluene Adsorption on Na-form Zeolite Using Temperature-Programmed Desorption Method, *J. Phys. Chem., C*, 111, pp. 1474-1479, 2007.
- [12] Suzuki, K., Sastre, G., Katada, N., and Niwa, M. : Quantitative Measurements of Brønsted Acidity of Zeolites by Ammonia IRMS-TPD Method and Density Functional Calculation, *Chem. Lett.*, 36, pp. 1034-1035, 2007.
- [13] Suzuki, K., Sastre, G., Katada, N., and Niwa, M. : Ammonia IRMS-TPD Measurements and DFT Calculation on Acidic Hydroxyl Groups in CHA-type Zeolite, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, pp. 5980-5987, 2007.
- [14] Suzuki, K., Noda, T., Sastre, G., Katada, N., and Niwa, M. : Periodic Density Functional Calculation on Brønsted Acidity of Modified Y-type Zeolite, *J. Phys. Chem., C*, 113, pp. 5672-5680, 2009.
- [15] Suzuki, K., Sastre, G., Katada, N., and Niwa, M. : Periodic DFT Calculation of the Energy of Ammonia Adsorption on Zeolite Brønsted Acid Sites to Support the Ammonia IRMS-TPD Experiment, *Chem. Lett.*, 38, pp. 354-355, 2009.
- [16] Katada, N., Suzuki, K., Noda, T., Sastre, G., and Niwa, M. : Correlation between Brønsted Acid Strength and Local Structure in Zeolites, *J. Phys. Chem., C*, doi: 10.1021/jp903788n.

(受理 平成 21 年 10 月 28 日)