

EDX 分光法による TiO₂ 担持 Pd 触媒における Pd 含量の定量

Determination of Pd contents by EDX spectroscopy in TiO₂-supported Pd catalysts

工学部応用化学科 大嶋 正明, 加藤 美佐, 徳永 誠, 伊藤 耕輝

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University

Masa-aki OSHIMA, Misa KATO, Makoto TOKUNAGA, Koki ITO

Pd content in Pd/TiO₂ catalysts containing about 0.5-5.0 wt% Pd was determined by EDX spectroscopy and ICP emission spectroscopy. There was a good linearity and correlation between values of Pd content obtained by EDX spectroscopy and those obtained by ICP emission spectroscopy, but the former values were 1.25 times lower than the latter values. The results indicate that EDX spectroscopy is the useful method for the determination of Pd content in Pd/TiO₂.

1. 緒言

担持金属触媒は、水素化反応・脱水素反応などに高い活性を示すことから、数多くの研究が行われている。一般的に用いられる担持金属触媒には、活性成分として 0.1~10 wt% 程度の金属を含有しており、研究上、有効数字 2 桁以上の精度でその含量を決定する必要がある。金属含有量(金属担持量)の決定にはプラズマ発光分光法(ICP)が最も信頼性の高い定量法として知られているが、この場合、担持金属触媒から王水などで金属成分のみを溶出させ、蒸発乾固後、1 vol% 程度の硝酸水溶液に再溶解させて測定試料溶液を調製する必要があり、多数のサンプルを簡便に測定可能とは言い難い。一方、X線や電子線の照射により発生する元素固有のエネルギー値を持つ二次 X 線を利用した定量分析手法(蛍光 X 線分析法など)は、検出元素間の相対組成しか分からないこと、試料の形状や含有元素の組み合わせなどにより測定誤差を生じやすいことなどの欠点がある反面、試料に特別な前処理を必要としない、迅速に測定できる等の利点を有する。このような X 線分光法の検出器には大別して、波長分散型分光器(WDX)とエネルギー分散型分光器(EDX)とがあり、それぞれ一長一短があるが、EDX を使った X 線分光法は、エネルギー分解能が低いことを除けば、測定が迅速であり感度も高いという利点がある。

そこで本研究では ICP 法により Pd 担持量を決定した 0.5~5.0 wt% チタニア担持 Pd 触媒について、走査型電子顕微鏡(SEM)に備えられた EDX 分光器を使って Pd/TiO₂ 触媒中の Pd の定量を試みた。

2. 実験方法

チタニア担持 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 及び 5.0 wt% Pd 触媒は、所定量の PdCl₂ を含む 0.1 mol% 塩酸水溶液とチタニアを混合させ、蒸発乾固、130 °C で一晚乾燥後、空气中、500 °C で 3 時間焼成、さらに水素気流中、400 °C で 5 時間還元して調製した。ICP 発光分光法による試料の前処理は、およそ 0.2 g の還元触媒を 200 °C、1 時間減圧乾燥して水分を除去し、さらに重量を精秤後、50 °C の王水中で 2 時間処理して Pd を溶出させ、さらに濾過によりチタニアを除いて溶液を蒸発乾固、1

mol%の硝酸水溶液に再溶解させた。この試料をICPの測定可能な濃度まで適宜、希釈して定量用の試料溶液とした。X線分光法に用いたサンプルは、還元後の触媒をメノウ乳鉢で細かく粉砕し、直径10 mm、厚さ約1 mmのディスクに加圧成型して作製した。測定にはSEM(日立製S-4100)に備えられたEDX分光器(KEVEX製Quantum Dry)を使用し、測定は加速電圧 = 15 keV、分析部位の大きさはS-4100の最低倍率(スポット面積 = 約5.7 mm²)とし、同一ディスク内において3カ所以上を測定して各データの平均を定量分析値とした。

3. 結果と考察

EDX分光器を使ったX線分光法により得られる測定データはTiとPdのモル比であるため、TiをTiO₂として存在すると仮定して担持量を計算した。ICP発光分光法の場合には、精秤した触媒から溶出した全Pd量を溶出液中の濃度として測定することになるため、完全に溶出できていれば十分な精度で担持量が算出可能である。

Fig.1には各担持量のPd/TiO₂について、ICP発光分光法により求めたPd担持量を縦軸、X線分光法より求めたPd担持量を横軸にとってプロットした。この図より両測定法により得られたPd担持量の間には直線関係が成立し、かつ良い相関関係を示すことが分かる。また、0.5 wt%のPdを含むサンプルについては、X線分光法による測定ではPdのピークを確認できなかったことから、このEDX検出器におけるPd検出下限界は1 wt%程度であることが分かった。

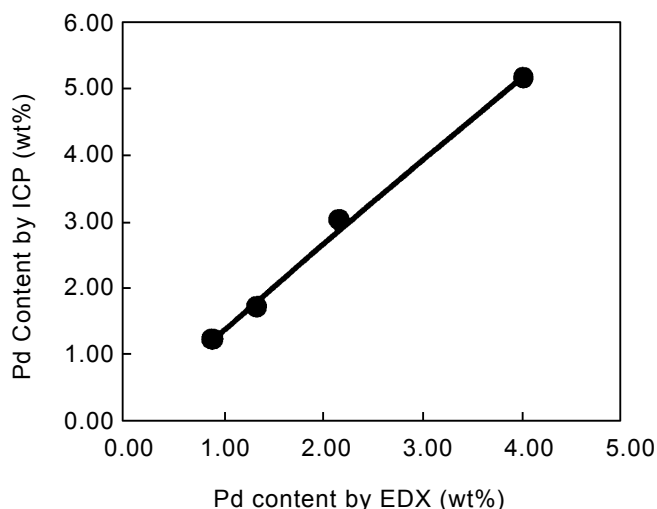


Fig. 1 Pd content of Pd/TiO₂ determined by ICP and EDX analysis

次に直線の傾きについて見ると、傾きがおおよそ1.25となっておりX線分光法を使って求めたPd担持量はICP発光分光法により求めた値よりも相対的に多少小さいことを示している。X線分光法の定量計算プログラムには、ピークのデコンボリューション、各元素間の相対感度補正や吸収補正などは組み込まれているため、本来傾きは1になるべきである。この原因については、今のところ良くわからないが、1)各元素の存在状態(化合物なのか混合物なのか等)により発生したX線の強度が影響を受けるため、予め補正係数を算定した試料と大きく状態が異なる試料では、当然、正確な組成比は求められない、2)EDX分光器によるX線分光法の場合にはバックグラウンドが比較的大きいため、定量分析計算におけるバックグラウンド除去処理によって、強度の弱いピークが相対的に小さく見積もられている、などの可能性¹⁾が考えられる。

いずれにしてもこの結果は、X線分光法で定量する場合には、事前にICP発光分光法により検量線を作製する必要があることを示しているが、検量線さえ作成可能であれば、強酸などを使った煩雑な前処理工程なしに簡便に触媒成分の定量が可能である。

1) 加藤誠軌 編著, X線分光分析, 内田老鶴, 1998