

# 多孔質ガラスに担持したニッケルの分散度におよぼす還元焼成の影響

藤吉 一誠

(受理 平成元年 5 月 31 日)

## Effect of Hydrogen Reduction on Dispersion of Nickel Supported on Porous Glass

Issei FUJIYOSHI

### ABSTRACT

Nickel adsorbed on porous vycor glass was reduced by hydrogen in order to prepare a supported nickel catalyst. The effect of hydrogen reduction on dispersion was investigated by the measurement of hydrogen uptake and by the measurement of BET surface area, and by the observation of TEM micrographs.

TEM observation showed that mean crystallite size was about 5 nm below 773 K, over 8 nm above 873K after 20 hours. The mechanisms of sintering appeared to be crystallite migration below 773 K, atomic migration above 873 K.

Crystallite sintering was fast enough to affect dispersion above 873 K. The dispersion and BET surface area decreased simultaneously during hydrogen reduction. This effect was notable at a higher temperature. It is believed that the viscous support flow is peculiar to glass buried crystallite at an elevated temperature.

The mean crystallite size by the chemisorption method did not always agree with that employed by the TEM method, because the results of the chemisorption method included a few unestablished factors, such as the extent of reduction, the degree of burial and the shape of the crystallite.

### 緒 言

ある組成のホウケイ酸ガラスは熱処理により酸に可溶性な  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  相と不溶性な  $\text{SiO}_2$  相とに分離する。シリカ濃度が55%以上では  $\text{SiO}_2$  相は連続した網目構造を形成している。この分相ガラスを酸処理すると  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  相が溶出して多孔質バイコールガラス(以下 PVG と略す)が得られる。PVG は0.5～500nmの範囲で孔径操作が可能であり<sup>3,5,12)</sup>, 耐薬品性, 耐熱性が優れているため<sup>15,16)</sup>, 近年は多孔材料としてのたとえば金属の担体, 吸着剤, ろ過膜など多方面への応用開発が急速に進んでいる<sup>12,15)</sup>。

筆者は PVG が表面シラノール基を多量に含む点に着目し, そのカチオン交換特性について検討して来た。

その結果 PVG は金属のアンミン錯イオンを効率良く吸着でき, 吸着機構がアンモニア配位子と表面シラノール基との逐次的な配位子交換であるためキレート効果によって吸着が安定化することがわかった<sup>11)</sup>。このため水洗により吸着金属以外のイオン類を除去し, 金属イオンのみを PVG 表面に固定することが可能になった。

この方法を用いると Duprezら<sup>4)</sup>が行ったように担持触媒の調製において空気焼成が不要となる。これは調製行程を短縮するために有用である。そのほかに, 金属が原子状に吸着しているので, ほかの担持法たとえば含浸法, 共沈法及び気相担持法などよりも高分散が期待される。これらの特徴を効率の良い触媒の調製へ応用するには還元焼成の温度および焼成時間などの

調製条件が金属の分散度におよぼす影響を解明することが必要である。

本研究ではまず分散度の算出に必要な水素吸着量の測定条件を確定した。次にニッケルが吸着したPVGを空気焼成を省略して水素による還元焼成を行い、担持触媒を調製した。分散度に影響する要因としてニッケル粒子のシタリング、加熱によるPVG担体の構造変化などが考えられる。これらの影響を検討するため水素吸着量の測定、TEM法によるニッケル粒子の観察、BET法による担体の表面積測定などを行った。

## 1. 計算方法

### 1.1 分散度

金属の有効分散の尺度として金属の露出量と担持量の比で定義される分散度が有意義である。ニッケルにおける水素の化学吸着の量論比が後述のように $H/Ni=1$ であるから、水素吸着量を $v$ および担持量を $w$ とすると分散度 $D$ は次式で与えられる。

$$D=8.93 \times 10^{-5} v/w \quad (1)$$

### 1.2 化学吸着法によるニッケルの粒子径

水素の化学吸着量から平均直径を算出するためにニッケル粒子の形状を球体と仮定する。球体の直径 $d$ 、体積 $V$ および表面積 $S$ の間には $d=6V/S$ の関係が成り立っている。 $V$ は担持量をニッケルの密度で除した値を持つ。 $S$ については、ニッケルにおける水素の化学吸着の量論比が $H/Ni=1$ であり、またニッケル原子の断面積が $6.77 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ <sup>1,17)</sup>であるので $1 \text{ cm}^3$ -STPの吸着水素が $3.63 \times 10^{18} \text{ nm}^2$ のニッケル表面積に相当する。したがって化学吸着法による平均直径 $d_{\text{chem}}$ は次式で与えられる。

$$d_{\text{chem}}=10.9w/v \quad (2)$$

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の調製

PVGの原料ガラスは $\text{SiO}_2$  62.5%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  27.28%、 $\text{Na}_2\text{O}$  7.22%および $\text{Al}_2\text{O}_3$  3.0%の組成を持つホウケイ酸ガラスであり、大阪工業技術試験所で製造されたものである。これを773Kで30h熱処理して分相させ、80~100meshに分級したのち、353Kの1N塩酸で酸処理して多孔化した<sup>9,10)</sup>。これにより比表面積が $419 \text{ m}^2/\text{g}$ そして孔径が2nmの均一な細孔を持つPVGが得られた。ニッケルの吸着に用いるイオン交換母液の組成は塩化ニッケル0.05mol/l、塩化アンモニウム

0.2mol/lで、pHが7.5であった。この条件下にニッケルはアンミン錯イオンとして存在する。この母液にPVGを分散して303Kの温度で70h振とう攪拌し、ニッケルイオンを吸着平衡とした。ニッケルが吸着したPVGを水で十分に洗浄し、393Kで3h乾燥した。この時の担持量は $6.68 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であった。

### 2.2 還元焼成

Ni/PVGを白金バスケットに採り、これを石英ガラス製焼成管に入れ、常温にて水素を $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ の速度で通気した。焼成条件を厳密にする必要があるため、あらかじめ所定の温度に予熱した電気炉に焼成管を挿入することにより迅速に昇温した。所定時間の還元焼成を終了した後、焼成管を炉から引き出すことにより迅速に降温を行った。還元温度は673, 773, 873および973K、還元時間は6hおよび20hであった。

### 2.3 水素吸着法

ガス吸着装置はFig.1に示すような概要であり、全体が硬質ガラスで構成されている。精秤したNi/PVGを試料管に採り、装置に取り付けた。室温で1h真空排気を行った後、さらに473Kで数時間真空排気を行った。真空度が $10^{-4} \text{ mmHg}$ となった後に備え付けのオイルマンオメーターにより脱気が完全であることを確認した。純度が99.9999%の市販品水素を装置内に導入し、水銀マンオメーターを用いて圧力を150mmHgに設定した。恒温槽の温度は298Kであった。試料管のコックを開いて吸着を行わせると同時に、吸着量と同体積の水銀をガスビューレット注入して圧力を一定に維持した。

### 2.4 BET表面積

上記の装置を用いて窒素吸着実験を行い、高木らの

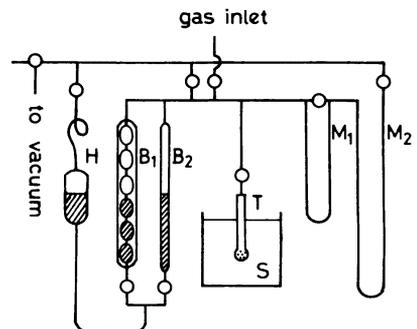


Fig. 1 Overall scheme of gas adsorption apparatus. B1, Ball gas buret; B2, gas buret; M1, Oil manometer; M2, mercury manometer; H, Mercury holder; S, Thermostat; T, Sample tube

改良法<sup>18)</sup>に従って、多点法により BET 表面積を算出した。

## 2. 5 電子顕微鏡法

微粉碎した Ni/PVG の懸濁液を銅メッシュに張られたコロジオン膜上に採り、乾燥の後カーボン蒸着を施した。この試料を日立 H-700 型電子顕微鏡に取り付け、200kv の加速電圧の下に倍率が 20 万倍の TEM 像を観察した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 水素吸着量の測定法

Ni/PVG の水素吸着における吸着等温線は Fig. 2 に示すように 80mmHg 以上の平衡圧において一定であり、飽和吸着となった。また予備的実験の結果、PVG 担体は水素を吸着しなかった。これにより水素吸着量は 1 点法で測定できることがわかる。水素吸着では平衡に長時間を要するので 1 点法が極めて有益である。以下の測定においては温度 298 K、平衡圧 150mmHg の条件下に水素吸着量を測定した。

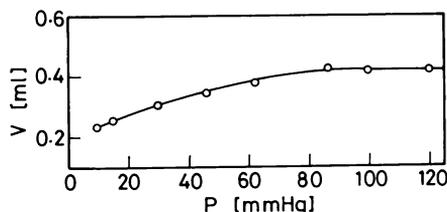


Fig. 2 Adsorption isotherm of hydrogen on Ni/PVG at 298 K

金属における水素の解離吸着においては次のラングミア式が成り立っている。

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abp^{0.5}} \quad (3)$$

上の吸着等温データを  $1/v$  対  $p^{-0.5}$  の関係にプロットすると Fig. 3 に示すように低圧域における接線の接片が高圧域における飽和吸着量の測定値と一致した。ニッケル上に水素が解離吸着するのであり、ニッケル原子と吸着した水素原子の量論比は 1 対 1 であることがわかる。このことは Selwood<sup>17)</sup> や Bartholomew<sup>1)</sup> の結果と一致する。高圧域でラングミア理論に合わなくなるのは化学吸着においてニッケル原子は正に、水素原子は負に分極しており、(111) のような金属密度が周密な面においては吸着原子間の反発が強くなる

<sup>19)</sup> ためである。

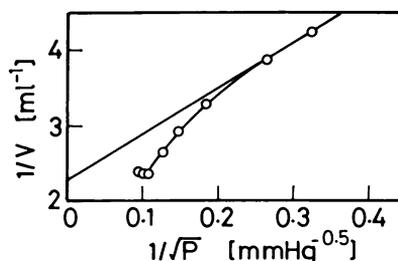


Fig. 3 Langmuir plot of hydrogen uptake assuming dissociation during adsorption

### 3. 2 ニッケル粒子のシタリング

773K で 20h 還元焼成された試料の TEM 像の例を Fig. 4 に示す。ニッケルの粒子が黒点として観察される。電子顕微鏡を操作して試料のほかの表面を見てもこのような分散がみられたので、ニッケルが均一に分散したことがわかる。

目盛り付きルーベを用いて TEM 像から測定した粒子径分布を Fig. 5 に示す。673K および 773K においては 5 nm 付近の粒子が多く、10nm 以上の粒子はほとんど見られなかった。これに対し 873K および 973K では 5 nm 以下の粒子はほとんど見られず、8 nm 以上の粒子が大部分であった。

これらの結果は 773K 以下と 873K 以上でシタリングの機構が異なることを示唆している。吸着法であるので還元焼成以前にニッケルイオンが PVG 表面に複数の配位結合により固定されている<sup>11)</sup>。高温の還元雰囲気には曝されると配位結合が切断されて、ニッケル原子が表面拡散を開始し、2 次元クラスターを経て、微小な 3 次元粒子が形成される。小さい粒子は表面拡散、衝突および融合を繰り返しながら粒子径を増大させる。それとともに拡散の移動速度が減少し、粒子粒子径の増大が遅くなる。この粒子移動機構<sup>13,14)</sup>においては粒子は巨大化できなくなる。773K 以下の結果は粒子移動機構で説明できる。これに対し 873K 以上は次のような原子移動が考えられる。温度が上昇すると小さい粒子から金属原子の分離が可能になる。それが表面を拡散し、より大きな粒子と衝突して捕獲される。この原子移動機構<sup>7,8)</sup>では小さい粒子は消滅し、大きな粒子は益々大きくなる。原子の移動が速いので粒子成長が速くなる。873K 以上の観察結果は原子移

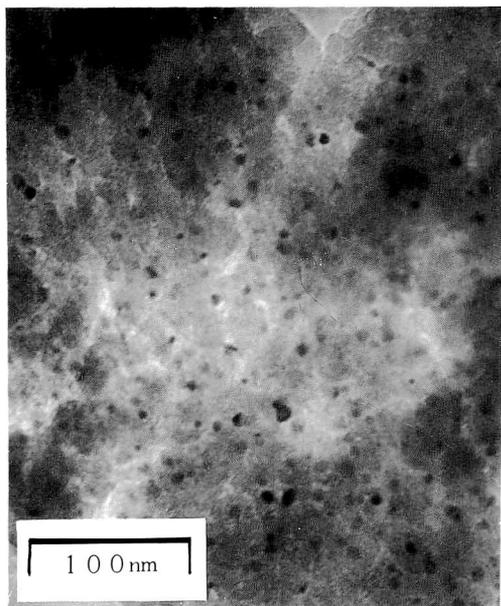


Fig. 4 TEM micrograph of Ni/PVG reduced at 773 K after 20 h

動機構で説明できる。

### 3. 3 分散度の温度依存性

673, 773, 873および973Kの各温度において6h水素還元したNi/PVGの分散度とBET表面積の比較をFig. 6に示す。873K以下において分散度が温度とともに増加したのはニッケル成分の還元反応が温度とともに速くなることに対応している。しかし973Kにおいては分散度がBET表面積とともに減少した。還元時間が20hの場合にもFig. 7に示すように773K以上では分散度が表面積とともに減少した。Fig. 5に示したように20hでは873K以上で773K以下よりも粒子径が2倍近く増大するのであるから、ニッケル粒子のシンタリングも分散度の減少に寄与したと考えられる。文献<sup>2)</sup>にはNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合に類似した結果が報告されている。

分散度とBET表面積の同時減少は以下に述べるPVG担体の粘性流動に起因する。Elmer<sup>6)</sup>はPVGの熱収縮の機構を次のように説明している。PVGに多量に含まれている表面シラノール基は加熱されると脱水縮合して、シロキサン基を生成する。孔径が2nmのミクロ孔内部に向かい合って存するシロキサン基は高温において相互作用をおよぼし直径方向にシロキサン結合を生じる。このようにして細孔が閉塞すると

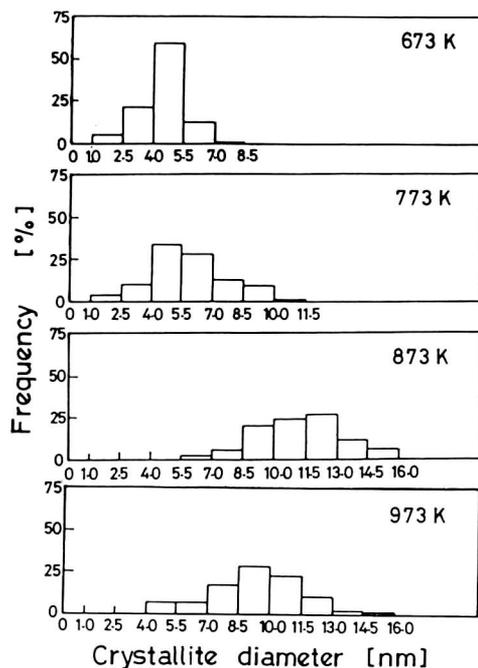


Fig. 5 Crystallite size distribution of dispersed nickel in Ni/PVG reduced at temperatures of 673 to 973 K

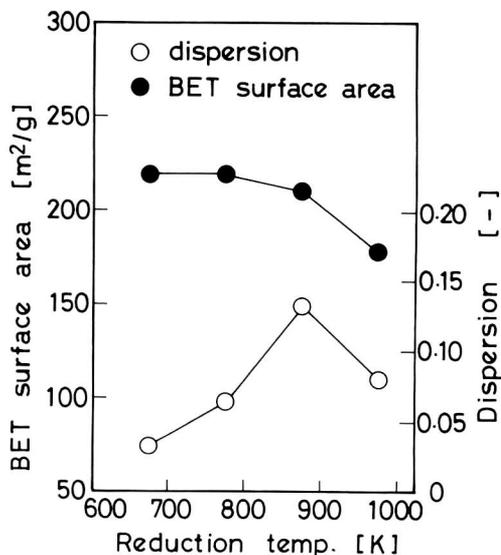


Fig. 6 BET surface area and dispersion of Ni/PVG reduced after 6 h

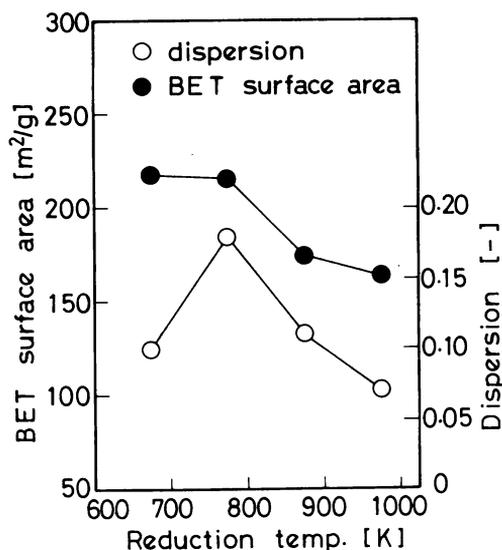


Fig. 7 BET surface area and dispersion of Ni/PVG reduced after 20 h

もに細孔骨格に歪が蓄積される。また、PVGに含まれる3%のホウ酸成分がガラスの歪点を降下させる。このため加熱のある時点で細孔骨格が粘性流動を起こして、歪が除かれる。このようにして進行する細孔構造の再配置がPVGの収縮をもたらすのである。粘性流動では表面積の減少とニッケル粒子の埋没が同時に進行すると考えられる。

### 3. 4 化学吸着法とTEM法による粒子径の比較

Ni/PVGを773Kで還元焼成し、その平均粒子径をTEM法 ( $d_{\text{TEM}}$ ) および化学吸着法 ( $d_{\text{chem}}$ ) で測定し、Fig. 8の結果を得た。 $d_{\text{TEM}}$ は粒子径が緩慢に増大することを示している。これに対し $d_{\text{chem}}$ は著しく変化した。 $d_{\text{chem}}$ が初期に非常に大きな値を持つのは還元度が低いためであり、還元時間とともに $d_{\text{TEM}}$ に接近し、18~21hにおいて両者が一致した。23h以後における $d_{\text{chem}}$ の急激な増大は担体の粘性流動により粒子の埋没が進行して、水素吸着量が急激に減少したためである。673, 733, 873および973Kの各温度で20h還元焼成したNi/PVGの $d_{\text{chem}}$ と $d_{\text{TEM}}$ の比較をFig. 9に示す。773Kでは両者がほぼ一致しているが、他の温度では一致しなかった。673Kでは還元が完全でないため $d_{\text{chem}}$ が実際より大きく算出された。873Kにおける $d_{\text{TEM}}$ と $d_{\text{chem}}$ の不一致については2つの原因が考えられる。1つは担体の粘性流動による粒子の埋没である。もう1つは粒子の形状に関する。原子移

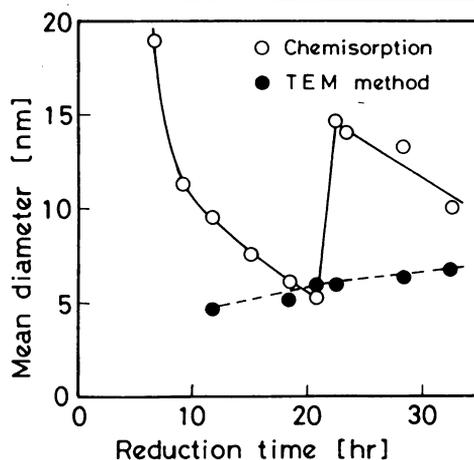


Fig. 8 Crystallite size calculated by the TEM method and by the chemisorption method for Ni/PVG reduced at 773 K

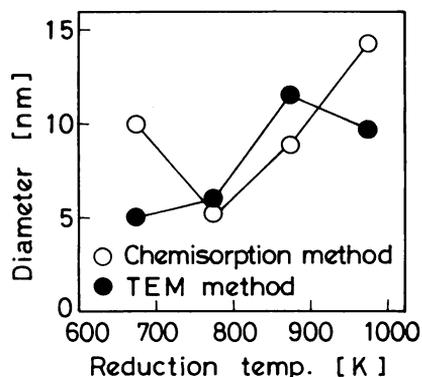


Fig. 9 Crystallite size calculated by the TEM method and by the chemisorption method for Ni/PVG reduced at temperatures of 673 to 973 K after 20 h

動機構では粒子が平板状に形成され、さらに粒子内部の原子の再配置により3次的に成長する。873Kより973Kにおいて $d_{\text{TEM}}$ が小さいのは3次的な成長が高温において速くなることを示すものである。このことから粒子形状の球体近似が成立してないと考えられた。

## 結 言

カチオン交換法によりPVGにニッケルイオンを吸着させ、673, 773, 873および973Kの各温度において還元焼成を行った。Ni/PVGの水素吸着量、BET表

面積および TEM 法による粒子径分布などの測定を行った。

Ni/PVG における水素の化学吸着は解離吸着であり、また 80mmHg 以上の平衡圧において 1 点法による水素吸着量の測定が可能であった。

TEM 像の観察によりニッケル粒子の均一分布が確認された。また 773K 以下では粒子径の成長が緩慢であるのに対して、873K 以上ではそれが速くなり、直径 5 nm 以下の粒子がほとんど存在しなかった。このようなニッケルのシタリングは 773K 以下では粒子移動機構、873K では原子移動機構で説明された。

分散度は 873K 以上でシタリングの影響を受けた。また BET 表面積の減少とともに分散度が著しく減少した。この現象は高温において顕著であった。PVG 担体が加熱によりガラスに特有な粘性流動を起こして、ニッケル粒子の埋没と担体表面積の減少が同時に進行するためと考えられた。

水素吸着法および TEM 法によるニッケル粒子径を比較した。773K で 18~21h 還元焼成した場合に両者は一致したが、それ以外の条件では著しく相違した。水素吸着法ではニッケル成分の還元度、粒子の埋没など未確定な要因が含まれている。また 873K 以上において粒子の球体近似が成立しないことも不一致の原因となった。

#### Nomenclature

D	= dispersion	[-]
$d_{\text{chem}}$	= crystallite diameter by chemisorption method	[nm]
$d_{\text{TEM}}$	= crystallite diameter by TEM method	[nm]
p	= equilibrium pressure	[mmHg]
v	= hydrogen uptake	[ml-STP/g]
w	= supported quantity	[mol/g]

#### Literature cited

- 1) Bartholomew C. H. and Pannel, J. Catal., **65**, 390 (1980)
- 2) Bartholomew C. H., R. B. Pannell and R. W. Fowler, J. Catal., **79**, 34 (1983)
- 3) Dobyichin D. P., Journal of Applied Chemistry, **35**, 51 (1962)
- 4) Duprez D., M. Mendez and J. A. Dalmon, Applied Catalysis, **21**, 1 (1986)
- 5) Eguchi K., Report of Government Industrial Research Institute Osaka, **355**, 1 (1979)
- 6) Elmer T. H., Am. Ceram. Soc. Bull., **62**, 513 (1983)
- 7) Flynn P. C. and S. E. Wanke, J.Catal., **34**, 390 (1974)
- 8) Flynn P.C. and S. E. Wanke, J.Catal., **34**, 400 (1974)
- 9) Fujiyoshi I and T. Sakurai, Kakoronbunshu, **6**, 551, (1980)
- 10) Fujiyoshi I and T. Sakurai, The Research Reports of the Faculty of Engineering Kagoshima Univ., **26**, 125 (1984)
- 11) Fujiyoshi I., Kakoronbunshu, **14**, 401 (1988)
- 12) Makishima A., Hyomen, **21**, 105 (1983)
- 13) Ruckenstein E. and B. Pulvermacher, AIChE J., **19**, 356 (1973)
- 14) Ruckenstein E. and B. Pulvermacher, J. Catal., **29**, 224 (1973)
- 15) Sakaino T., Takozairyo, 265 (1975), Gihodo
- 16) Sakaino T., Homen, **9**, 115 (1971)
- 17) Selwood P. W., J. Catal., **42**, 148 (1976)
- 18) Takaki T. and T. Tominaga, Shokubai, **2**, 473 (1960)
- 19) Toya T., Shokubai, **4**, 21 (1962)