

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04118

研究課題名(和文)ゼオライト空間を利用した超常磁性及び一価ニッケル種の創製とそれらの物性・触媒活性

研究課題名(英文)Creation of Ni(0) with superparamagnetic nature and Ni(I) species and their characterization

研究代表者

黒田 泰重 (Kuroda, Yasushige)

岡山大学・自然科学研究科・特任教授

研究者番号：40116455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ゼオライトを反応容器として利用することにより、サブナノサイズのニッケルクラスターの創出に成功し、その特異な磁気特性を見いだした。更に、通常の条件で、安定な種としての存在が知られていない一価ニッケル種を調製し、その形成機構と反応特異性を明らかにした。加えて、酸化・還元に対して不活性な亜鉛イオンを用い、イオン交換サイトとAl配置についても、検討した。さらに、ゼオライト中に新奇な亜鉛種を創出し、メタンの活性化に成功した。細分化されたナノサイズの金属微粒子などによって、新奇な電子状態を発現できることは大変興味深い。以上のように、全く新しい化学を確立した画期的で、学術的に重要な研究となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々はゼオライトを特異反応場創製のためのリアクションポットとして利用することによって、今までにない、金属イオンの新奇な(表面新物質としての)特性を創出できることを提案している。本研究により、電荷をもたないサブナノサイズのニッケルクラスター、一価ニッケル種や原子状亜鉛種、一価亜鉛種などがゼオライト中で安定に存在できるという驚くべき発見となった。これらの成果により、分布幅の狭い状態でニッケルクラスターや一価ニッケル種および原子状亜鉛種、一価亜鉛種などの磁気特性や触媒能を利用した系への展開が期待される。以上のように、本研究は画期的な内容であり、学術的にも応用化学の面でも意義深い研究である。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in creating sub-nano sized stable Ni-cluster by utilizing zeolite as a nano-reaction pot and found its prominent superparamagnetic property, and also preparing a novel monovalent nickel ion which accelerates the CO-oxidation reaction even at 300 K. In addition, a monovalent zinc ion, as well as an atomic zinc species, were prepared in zeolite which activate dioxygen at 300 K, resulting in the formation of zinc-oxyl species via zinc ozonide. It has been clarified that thus formed zinc oxyl species activates methane to form methanol at 300 K. On the basis of these data, it has become apparent that the zeolite-lattice as a specific reaction field confers unprecedented electronic states onto the exchanged ions. As a future perspective, it is expected that these fascinating results will give new guidelines for developing efficient materials which exhibit helpful functionalities in both academic and applied fields.

研究分野：無機化学

キーワード：ゼオライト ゼオライトを利用した新奇電子状態創出 超常磁性ニッケル種 ニッケルクラスター ニッケル超산화物形成 室温でのCO酸化反応 亜鉛イオン-オキシル種 室温でのメタン活性化

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1950年頃、Barrerが合成ゼオライトの調製に成功したことに端を発し、ゼオライトに関する多くの研究や応用がなされ、一般にはゼオライトはすでにわかりきった物質であるかのように思われている。しかし、産業に多大の貢献をしている重要な物質であるにも関わらず、ゼオライト中に存在する交換イオン(特に遷移金属イオン)の触媒反応における詳細な役割、また、ゼオライト中のAlが骨格中のどの位置に存在するかという根本的なこと、イオン交換の状態やゼオライトによる形状選択性以外の空間の役割は明らかになっていない。ゼオライト中のAlの位置を明らかにし、そのAlの位置が交換金属イオンの特性を引き出す役割を解明し、狙った位置にAlを配置させるという設計ができればこれまで以上の高機能な特性を発現できると考える。Alの位置や量が異なる各種のゼオライト試料について、各種の金属イオンをイオン交換し、その新奇的な電子状態を通して、Alの位置に関する情報を得ることは極めて重要なことである。そこで、(1)各種ゼオライト合成し、(2) Ni_n^0 種の形成量と生成メカニズムとその反応が誘発されるサイト(Al配置)との関係を解明する。さらに、(3)形成された Ni_n^0 種の示す物性と反応性。(4)形成 Ni_n^0 種の骨格との相互作用。(5)磁場印加条件下での反応性の解析。(6) Ni^+ 種の特異な反応性と Ni^+ 種が形成されるサイトの解明とAl配置との関連。(7) Ni^+ 種による酸素の活性化と活性酸素種と小分子との反応性。(8)他の金属イオンにおける各種反応性などを検討する必要がある。また、(9)これらの新奇的な化学種の磁気特性および H_2O や CO_2 と CH_4 との反応性を含む他の分子との反応性も大変興味深い。 Ni_n^0 クラスターや Ni^+ 種の形成過程と Ni_n^0 の磁気特性や反応性および Ni^+ の反応性を解明することも重要である。ゼオライトとNiを含む不均化酵素系の類似性などを考慮し、反応性とAl配置との関係を明らかにし、新奇電子状態の創出のための総合的な知見を得る必要がある。上述したアイデアに基づく、革新的で、斬新な着想による、ゼオライト空間しかも骨格中のAlの配置に依存した、均一なサイズ分布を有する金属クラスター調製法の発見とその機構の解明は極めて重要であると考えられる。しかも、このようにして形成されたMFI型ゼオライト中のニッケルクラスターが示す、予期しなかった磁性挙動に関しても極めて重要な物性情報が得られるものと期待される。また、異なるタイプのゼオライトや骨格中のAlの配置やAlの量、金属イオンの交換量を変化させることによって、 Ni^+ 量やクラスターサイズなどをかなり任意にコントロールできる可能性もある。しかも、Ni金属はメタンの水蒸気改質などエネルギー変換触媒で使用されているけれども、それらの触媒反応に対する金属のサイズ効果などは全く解明されていない。また、 Ni^+ イオンの特異な吸着特性や吸着分子の活性化現象の解明および粒子サイズの分布の整った Ni_n^0 クラスターの創製およびその磁気特性やその高活性な触媒作用などの特性解明が可能となれば、物性及び触媒分野での研究として極めてインパクトの高い革新的な研究となるものと期待でき、 Ni_n^0 クラスターや Ni^+ に関する新しい無機化学や触媒化学を展開できる。電荷をもたない原子状亜鉛や Ni_n^0 クラスターがゼオライト中で安定に存在できることは驚くべきことである。このような背景に基づいて、本研究をスタートさせた。

2. 研究の目的

ゼオライト空間内に交換された金属イオンには、通常の金属イオン(金属)とは全く異なる、新奇的な電子状態が創出される場合があり、我々はそれらをUltra-ionとかUltra-atomと提案している。例えば、ゼオライト中では Cu^+ イオンが安定化され、それは室温で N_2 や H_2 、更にXeとも強い結合を形成する。また、 Zn^+ イオンや原子状 Zn^0 も形成されること、それらは室温付近でメタン活性化も引き起こすことを発見した。これらの現象にはゼオライト骨格中のAl配置や空間を構成する曲率が重要な因子であることを明らかにした。本研究の目的は、 Ni^{2+} を含む各種ゼオライトを特異反応場とした系において、超常磁性を示す新奇ニッケルクラスター(Ni_n^0)やほとんど知られていない Ni^+ イオン種を創製できることがわかってきたので、これらの種の形成過程、形成された種の物性及び特異反応場として役割の解明し、新しい触媒材料開発のための指針を得ることである。

3. 研究の方法

X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectrum: The Ni K-edge XAFS (both EXAFS and XANES) spectra were measured at the beam line NW10A equipped with a double-crystal monochromator Si(311) of the Photon Factory in the Institute of Materials Structure Science (KEK, Tsukuba) under the ring-operating conditions of 6.5 GeV and 50 mA.

Magnetization Measurement: Magnetic measurements were carried out with a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer (MPMS XL: Quantum Design Co., USA) with a maximum applied field H of 10,000 Oe in a temperature range of 2 – 300 K. For the zero-field-cooling (ZFC) magnetization (M) versus temperature (T) measurements, the sample was first cooled from RT down to 2 K without applied field. After that, the magnetization was measured in the warming cycle under an external field of 500 Oe. For the field-cooling (FC) magnetization measurement, the sample which was cooled under the same external field intensity down to 2 K and a subsequent warming process allows the recording of the field-cooling (FC) curve.

UV-Vis-NIR Spectroscopic Studies: The optical properties of the samples treated under various

conditions were monitored on a JASCO UV-Vis-NIR spectrophotometer (V570) equipped with an integrating sphere attachment. UV-Vis-NIR DR spectra were recorded at RT in the wave-number range of 50,000–4,000 cm^{-1} (200–2,500 nm). The powdered sample was placed in a vacuum reflectance cell made of fused silica.

XRD Measurements: Synchrotron X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out at the Super-Photon ring 8 GeV (SPring-8), Beam Line 2, with diffractometer ($\lambda = 0.70 \text{ \AA}$), and at RT for the NiMFI-85 samples treated under various conditions.

Infrared (IR) Spectra: The IR spectra were recorded at RT on a JASCO FT/IR-6600INORG spectrophotometer with a mercury cadmium telluride (MCT) detector kept at the temperature of liquid N_2 (accumulation: 256 scans; nominal resolution of 2 cm^{-1}).

Electron Spin Resonance (ESR) Spectra: The ESR spectra were recorded at RT with a JEOL JFS-FA200 spectrometer operating at about 9.5 GHz.

Temperature-Programmed Desorption (TPD): TPD experiments were performed using a TPD-1-AT apparatus (BEL Japan, Inc.) with a quadrupole mass analyzer or TCD as the detector.

Thermogravimetric Analysis: TG analyses of the samples were done on a TGA-9600 ULVAC instrument in the temperature range 300 – 1073 K at a scan rate of 10 K min^{-1} .

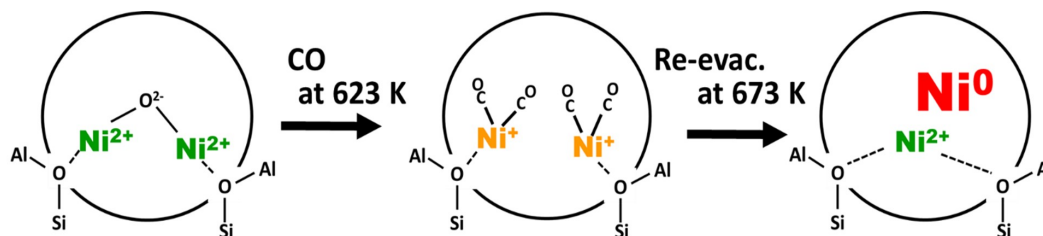
DFT Calculation Method: All DFT cluster calculation was carried out using a Gaussian 09 program. A B3LIP functional was used with a 6-311G(d,p) basis set for all atoms.

4. 研究成果

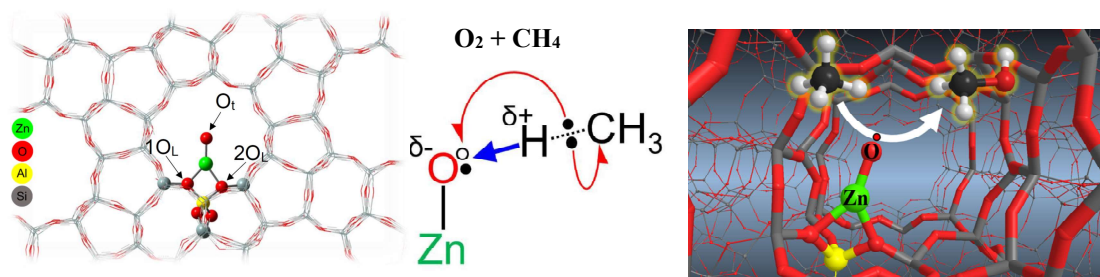
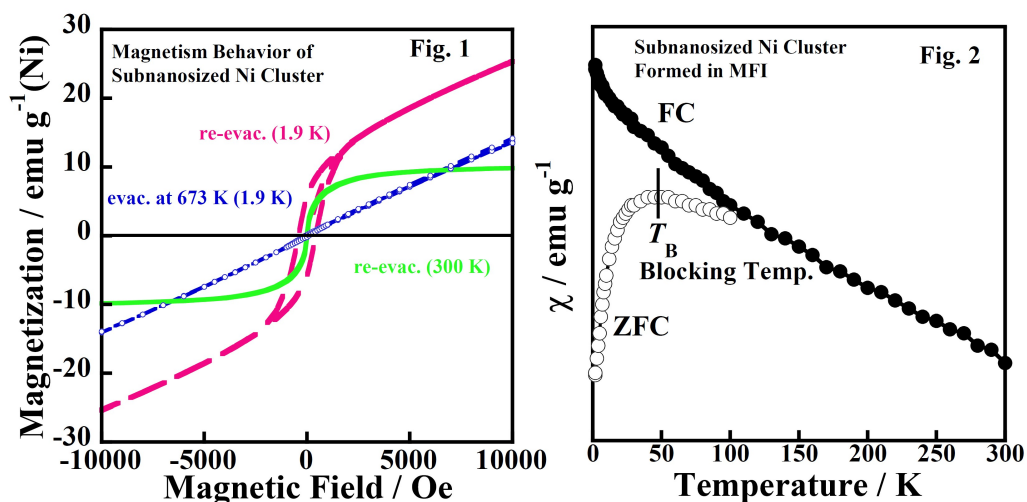
近年、クラスター種や微粒子の物性や触媒作用の特異性に関する研究が盛んに行われている。これらのクラスター種は安定ではなく、容易に集合化し大きなクラスターとなり、特異な物性や触媒作用は簡単に失われてしまうことが知られている。Iglesiaの研究チームなどは2010以降、ゼオライト空間を利用し、そのサブナノサイズの空間内にクラスター種を調製し、その触媒特性の研究を行っている。さらに、微粒子、表面の薄膜や固体表面に担持した試料の興味深い磁気特異性発現に関する研究例もあり、表面に形成されたクラスターや薄膜はバルクの磁気特性と全く異なる特性を示す場合があることが報告されている。我々は、ゼオライトサブナノ空間中に金属クラスター種を調製したときに、どのような特異な磁気特性が発現するのかという点に興味をもった。研究では、まず、バルクで強磁性の磁気特性を示すNiについて、Sub-nanoサイズの細孔を利用することによって、微粒子Ni種を調製し、その磁気特性を明らかにしようとした。そのために、ゼオライトを利用して安定なクラスター種の形成をめざした。バルク状態のニッケルは強磁性の性質を有することはよく知られている。このNiを微粒子化したときに、どのような磁気特性を示すのかという点に注目した。Ni^{II}MFI試料を真空加熱することによって脱水し、Ni^{II}-O-Ni^{II}種に変化させ、その後、CO処理により[Ni^I(CO)₂]⁺種が細孔中に形成されることを見いだした。その後、673 Kで再排気すると一価ニッケルイオンの不均化反応が起こり、安定な(Ni₆)⁰クラスターが形成されることがわかった。これらの事実をEXAFS、UV-Vis-NIR領域の拡散反射スペクトルなどの解析により明らかにした(スキーム1)。この様な過程で調製したクラスター種の磁気特性は300 Kではヒステリシスを与えないけれども(Fig. 1 緑色で表示)、低温(1.9 K)では特徴的なヒステリシス曲線を示した(Fig. 1 中で赤色表示)。また、低温で測定した磁気特性(飽和磁化率、残留磁化、抗磁力など)の値がバルクのそれらより大きいという、興味深い特徴を有することがわかった。比較のために、試料を673 Kで真空排気した試料について、1.9 Kで測定した磁気特性を示した(Fig. 1 中で青色表示)。この試料では、磁場強度にほぼ比例した磁気特性が明らかとなり、ヒステリシスはほとんど観測できなかった。さらに、(Ni₆)⁰クラスターを形成させた試料について、磁場をかけた状態で低温にした場合(FC)と磁場をかけないで低温にした(ZFC)後の低温(1.9 K)から室温までの磁化率の温度変化を示した(Fig. 2)。これらの実験結果は、このようにして形成された(Ni₆)⁰種は超常磁性の性質を有することを示している(ブロッキング温度、T_Bは約50 Kである)。さらに、この種を673 Kで酸素との反応により再酸化し、その後、CO処理、再真空排気を経ると(Ni₆)⁰種が再生できることが明らかになった。このように、形成された(Ni₆)⁰クラスター種が示す磁気特性は完全に元に戻る事が明らかになり、ゼオライト細孔内で(Ni₆)⁰クラスターが安定に形成されていることの証拠であると結論した。この系の触媒作用についても興味もたれる。一方、真空熱処理後、CO処理により細孔中に形成された[Ni^I(CO)₂]⁺種は室温で酸素と反応し、超酸化物種を形成し、その種は室温でCOを酸化するという特性を有することも明らかにした。この反応について、DFT計算法を適用し、中間生成物や反応性について解析した。ところで、Ni種の場合は、上述したように、酸化還元反応が容易に生ずるため、活性点の解析・解明が困難であると判断し、酸化還元に対してより不活性なZn²⁺イオン交換ゼオライトについて検討した。その結果、イオン交換サイトのモデル化に成功すると共に、珍しい一価亜鉛種が形成されること、その点を活性点として、酸素の活性化(オゾナイド種の形成)という現象を見いだした。さらに、亜鉛オゾナイド種の驚くべき反応性(室温での真空排気によるオキシル種の形成)を見いだした。さらに、このようにして形成されたオキシル種を活性点とした室温でのメタンの活性化による、メタノールの合成にも成功した(スキーム2)。

さらに、周期表において、Niの隣に位置するCoについても過酸化物種の調製に成功し、この種が形成される活性点のモデル化も行った。

以上で述べたように、これらの研究過程で得られた成果は画期的な内容であり、基礎化学や応用化学の両面から、今後の益々の進展が期待される。特に、本研究では、ゼオライトを利用した新奇電子状態の発現という、これまでに無い、全く新しい考えの提案で有り、新しい無機化学分野構築にもつながる重要な研究内容であると考えている。また、メタンからメタノールの合成はエネルギー問題（メタンハイドレートの採掘）とも関連した、新しい触媒開発へのヒントとなると考えている。いずれにせよ、これらの研究内容に関して、今後、さらなる研究が必要であると思う。



スキーム 1 : Ni クラスタ形成過程



スキーム 2 : ゼオライト中の亜鉛オキシドからメタン合成反応過程のモデル

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

1. A. Oda, T. Ohkubo, and Y. Kuroda, Room Temperature O Transfer from NO to CO Mediated by Nearest Cd(I) Ions in MFI Zeolite Cavity, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 2308–2317. 査読有, DOI: 10.1039/C8DT04425B. (selected as Front inside cover).
2. A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda Room-Temperature Activation of the C-H bond in Methane over Terminal Zn^{II}-Oxyl Species in an MFI Zeolite: A Combined Spectroscopic and Computational Study of the Reactive Frontier Molecular Orbitals and Their Origins, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 327–338. 査読有, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02425. (selected as supplementary cover art).
3. 黒田泰重, ゼオライトを利用した特異な電子状態創出および新奇物質創製, ゼオライト, 2018, 35(4), 145–155. 査読無.
4. 黒田泰重, ゼオライトを利用した新奇電子状態の創出と小分子の吸着・活性化, Adsorption News, 2018, 32(1), 3–10. 査読無.
5. T. Ohkubo, M. Nishi, M. Yamasaki, H. Takagi, and Y. Kuroda, Surplus adsorption of bromide ion into π -conjugated carbon nanospaces assisted by proton coadsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 508, 415–418. 査読有, DOI: 10.1016/j.jcis.08.066.
6. A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, Why do zeolites induce unprecedented electronic state on exchanged metal ions?, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 25105–25114. 査読有, DOI: 10.1039/C7CP02669B.
7. A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, Identification of Stable Zn^{II}-Oxyl Species Enforced by MFI and Its Reversible Reactivity with O₂ at RT, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2017**, 56, 9715–9718. 査読有, DOI: 10.1002/anie.201702570.
8. Y. Hirose, A. Itadani, T. Ohkubo, H. Hashimoto, J. Takada, S. Kittaka, and Y. Kuroda, Tubular nitrogen-doped TiO₂ samples with efficient photocatalytic properties based on long-lived charge separation under visible-light irradiation: synthesis, characterization and reactivity, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 4435–4451. 査読有, DOI: 10.1039/C6DT04914A.
9. T. Yumura, M. Kumondai, Y. Kuroda, T. Wakasugi, and H. Kobayashi, Utilizing super-atom orbital ideas to understand properties of silver clusters inside ZSM-5 zeolite, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 4950–4959. 査読有, DOI: 10.1039/C6ra26492a.
10. T. Ohkubo, T. Kusudo, and Y. Kuroda, Asymmetric hydration structure around calcium ion restricted in micropore fabricated in activated carbons, *J. Phys. Condens. Matter*, **2016**, 28, 464003-1–464003-7. 査読有, DOI:10.1088/0953-8984/28/46/464003.
11. A. Itadani, A. Oda, H. Torigoe, T. Ohkubo, M. Sato, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, Material Exhibiting Efficient CO₂ Adsorption at Room Temperature for Concentrations Lower Than 1000 ppm: Elucidation of the State of Barium-Ion Exchanged in an MFI-Type Zeolite, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 8821–8833. 査読有, DOI: 10.1021/acsami.6b00909.

[学会発表] (計 10 件)

1. 豆成優樹・織田晃・大久保貴広・黒田泰重, MFI 型ゼオライト特有のサイト上創出された Co の新奇な酸素活性化能: [Co(III)O₂]⁺形成サイトの局所構造解析, 第 32 回日本吸着学会研究発表会, 2018.
2. 黒田泰重, 新奇な吸着・活性場および物質創出場としてのゼオライト, 第 28 回吸着シンポジウム (吸着夏の学校) (招待講演), 2018.
3. Oda Akira, Ohkubo Takahiro, Kuroda Yasushige, RT hydroxylation of methane over Zn(II)-Oxyl created in MFI zeolite, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.
4. 豆成優樹・織田晃・大久保貴広・黒田泰重, Co(I)イオン交換ゼオライト上で起こる室温における酸素の二電子還元: Co(III)-peroxo の形成機構, 電子構造, ならびに反応性, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.
5. 黒田泰重, ゼオライト空間を利用した新奇電子状態の創出 (特別講演), 第 33 回ゼオライト研究発表会, 2017.
6. 黒田泰重, ゼオライトを利用した新奇電子状態の創出と小分子の吸着・活性化, 第 31 回日本吸着学会研究発表会 (学会賞受賞講演), 2017.
7. 南條翼・織田晃・大久保貴広・黒田泰重, ゼオライト場を利用した Ni(II)超酸化物種の創製と CO の常温酸化, 第 25 回 ゼオライト夏の学校, 2017 (ポスター受賞).
8. Yasushige Kuroda, Unprecedented electronic states of exchanged ions endowed by zeolite lattice-From where does such specificity come?-, 6th Symposium on Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials (6-CBNM), 2017.
9. 南條翼・織田晃・砂月幸成・大久保貴広・黒田泰重, MFI 型ゼオライトを反応場とした Ni⁺種の創製とその酸化・還元特性, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.

10. 南條翼・織田晃・砂月幸成・大久保貴広・黒田泰重, ゼオライト場を利用したニッケルの新奇電子状態創出とその特性, コロイドおよび界面化学討論会, 2016.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：大久保 貴広
ローマ字氏名：Ohkubo Takahiro
所属研究機関名：岡山大学
部局名：自然科学研究科
職名：准教授
研究者番号 (8 桁)：30385554

研究分担者氏名：砂月 幸成
ローマ字氏名：Sunatuki Yukinari
所属研究機関名：岡山大学
部局名：自然生命科学研究支援センター
職名：助教
研究者番号 (8 桁)：80362987