

令和元年6月4日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04564

研究課題名(和文) 固体表面と吸着分子の相互作用「吸着振動」の直接観測

研究課題名(英文) Direct observation of adsorption vibrations of adsorbates on solid surfaces

研究代表者

野村 淳子 (Nomura, Junko)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：60234936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：赤外分光器と測定法を開発することで、分子の吸着振動をin-situで観測した。金属イオン交換型ゼオライトのカチオン振動をアルカリ金属について検討し、振動波数が311 cm⁻¹ (Li⁺) から87 cm⁻¹ (Cs⁺) へと順に、イオンの質量と半径に依存してシフトしていることを明確にした。分子カチオンではピリジン誘導体において、質量よりもピリジン環の電子密度が振動数(吸着力)に大きく影響を与えることがわかった。さらに、同じカチオン種でもゼオライトの構造により約50 cm⁻¹ (0.6 kJ/mol) のエネルギー差が存在し、これが「閉じ込め空間場の効果」に対応するものであることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでは、シンクロトロンや特殊な検出器などが用いられていたため、報告例の少ない分子の吸着に由来する振動(400 cm⁻¹以下)を、装置と測定法を開発することでその場観測ができるようにした。ゼオライトはその空間構造やサイズによって吸着分子の「閉じ込め効果」が存在することが示唆されていたが、これを様々なゼオライトを用いて同一種の吸着振動によって直接観測し比較することで、その効果の違い(約50 cm⁻¹, 0.6 kJ/mol)が分子間力に匹敵するエネルギーであることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In-situ observation of adsorption vibrations was attained by developing the FT-IR spectrometer as well as measurement methods. The shift of cation vibrations over a series of alkaline metal-exchanged zeolite was interpreted in terms of mass and ionic radius of the metal. For molecular cations, the adsorption mode of pyridine derivatives found the independence of the frequency on the mass but the presence of strong effect on the charge of pyridine ring. Furthermore, the comparison of the same cation vibration over various zeolites with different topologies clarified the presence of "confinement effect" within the limited space of zeolites, which were different by about 50 cm⁻¹, i. e., 0.6 kJ/mol, depending on zeolite topology. This level of energy difference is less than van der Waals interaction, and is in agreement with the recent report from a theoretical calculation study.

研究分野：触媒化学、赤外分光

キーワード：赤外分光 吸着 固体表面 触媒機能

1. 研究開始当初の背景

触媒の表面特性や活性点に関しては、吸着した分子の内部振動を中赤外光 ($4600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) によって観測することで、間接的に調べられている。しかし、「吸着」そのものを直接観測する研究は、固体触媒とその表面に吸着した分子との相互作用を調べる上で極めて重要なアプローチである。吸着に関する振動は中赤外光の低波数限界 (400 cm^{-1}) よりさらに低波数領域に現れる。この領域の光は通常の赤外光源では測定に耐えるパワーを有しておらず、さらに分光器内の材料に特別のものが必要になるため、測定が困難であることが知られている。この研究への取り組みは、1980年代後半から1990年代前半にかけて、金属単結晶表面上に吸着したCOについて行われ、「金属—CO」振動を詳細に観測することで、表面物理の分野で詳しく調べられた。実験系では、シンクロトロン光源からの強い遠赤外光、ヘリウム冷却が必要な超高感度のポロメーター検出器、および分光器内材料に特別なものを用い、さらに規定された清浄表面の調製や分子の吸着を超高真空系内で行なっているため、実際に触媒として機能する材料について調べるのには、ほど遠い条件であった。

報告者は学生の頃より赤外分光法を用いた触媒に関する研究を一貫して行なっており、これまでに多様な触媒を対象とし、その経験値は該当分野で高く評価されている。それらの研究の中に、プローブ分子を吸着させて触媒表面に存在する様々なサイトを観察・評価する方法がある。この研究で実績を残して来たものの、プローブ分子の分子内振動により触媒の表面特性評価を行なうことが間接的な手法なので、「本当にそれで良いのか」という疑問を抱き、その限界を感じ、本研究への取り組みを考えるに至った。

2. 研究の目的

上記、単結晶表面上のCO吸着系の研究をより汎用性のある実用触媒について行うための方法を模索してきた。「吸着振動」をきちんと取り扱うためには、固体表面の構造が明確である必要がある。また、通常の分光器や検出器を用いて良好なシグナルを得るためには、単位触媒重量あたりの吸着量をより多くする必要がある。そこで、結晶構造と吸着活性点が規定されている多孔質材料であるゼオライトに着目し、研究に着手することとした。ゼオライトは代表的な酸触媒としてすでに実用触媒として用いられており、触媒材料としての注目度も大きく、基礎学問的な研究で得られた知見が実触媒系に活かされる可能性も多い。そのため、表面酸点の性質についても古くから様々な手法を用いて研究されてきた。赤外分光法を用いた研究では、これまでにCOやピリジンなどをプローブ分子とし、活性点へと吸着させ、吸着分子の内部振動を観てその波数から配位不飽和度等が論じられていた。しかし、吸着分子の分子内振動は吸着の強さを反映する十分な感度を有していないことが多い。また、触媒反応活性や選択性、あるいはNMRなど、他の手法から予測される酸性質評価結果と赤外分光法からの評価結果が異なることもあった。このため、「吸着」そのものを観測するのが一番直接的な評価であると結論した。赤外吸収の波数はエネルギーに比例するので、吸着振動の波数は固体表面と吸着分子間の相互作用の大きさに、そのまま関連づけることができる。本研究は、前例はないが、既存の装置と温度および圧力の雰囲気制御可能な系を組み合わせ、固体表面と吸着分子間の相互作用である「吸着モード」を直接観測することを目的とした。また、結果から考察される相互作用の強弱に与えるゼオライト空間の「場の効果」(confinement effect)について考察することも併せて考えた。

3. 研究の方法

分光器は市販のFT-IRを用いたが、遠赤外仕様にするため、ビームスプリッターや窓板を $600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ の光を透過するものになっている(それぞれ、マイラーとポリエチレン)。触媒の前処理や分子の吸着は閉鎖循環系とin-situセルを組み合わせで行うが、セルの真空を保つための窓板を、通常の赤外分光測定に使われるNaCl、KBrおよびCaF₂に代えて、 600 cm^{-1} 以下の波数に吸収のないポリエチレンを用いた。まずは測定条件として、柔らかいポリエチレン窓板の強度を保つため厚みの設定、および測定は数に対応した触媒試料の量や前処理条件などの調査を行った。特に、窓板の厚みは、加熱真空排気処理に耐える強度を有し、なおかつ光の散乱を最小限にとどめるなど、実験・測定条件によって破損がないように調節した。試料はディスク上に圧縮成形し、分解能 4 cm^{-1} で256回スキャンした。

ゼオライトの酸性質は、SiがAlに同型置換することで形成される、SiとAlに架橋したブレンステッド酸性水酸基に起因する。ここが吸着および反応活性点となるので、その密度を増やすためにAlが多く含有したゼオライト(Y型ゼオライト、FAU構造)をはじめの試料として選んだ。酸性水酸基のプロトン各種アルカリイオン交換することで、構造が同じでも様々な種類の試料を作成することができるので、まずはアルカリイオン交換型Yゼオライトを一連の材料とし、アルカリイオンの質量や半径と振動波数との関係を調べた。ついで、アンモニウム型Yゼオライトを高温真空排気することでプロトン型とし、さらにそこへアンモニアを再吸着することでアンモニウムカチオンの吸着振動の挙動を確認した。類似の測定を分子性カチオンであるピリジニウムイオンを生じるピリジンおよびピリジン誘導体の吸着にて観測し、振動

数に対する質量と力の定数(電子密度)の寄与について考察した。また、同じ吸着種について、ゼオライトのトポロジー、すなわち細孔空間の大きさや形状、を変えて比較することで、ゼオライト特有の「細孔空間への分子の閉じ込め効果」について検討をした。さらに、アルコールやエーテル類の吸着振動観測により、水素結合を直接観測することも試みた。

4. 研究成果

図1にSi/Al比2.8のアルカリイオン交換型Yゼオライトのカチオン振動スペクトルを比較した。前処理として423 Kで真空排気し吸着水を除去したのち、室温にて測定を行った。プロトン型では水素と1つの格子酸素が共有結合を有しているためOHとして3610 cm⁻¹付近に吸収を有するので遠赤外領域に吸収は現れないが、アルカリイオン交換型では図2のモデルのように、ゼオライトの細孔空間内で複数の格子酸素がマイナス電荷を担い、カチオンと弱い結合を持ち存在することが知られている。このため、格子全体とカチオン間のいわゆる「カチオン振動」は400 cm⁻¹より低いエネルギーを有し、図1に数字で示したピークトップ波数を持って観測された。なお、400-350 cm⁻¹に現れている吸収は、ゼオライト格子のSi-O結合に由来し、すべての試料に共通して観測されている。図1で観測されたピークトップ波数を古典力学的な式に当てはめてみると、アルカリイオンの質量のみを換算質量として用いたときに良い直線関係が得られた。すなわち、この振動に関しては振動しているのは主にカチオンで固体表面は無限質量としてみなして良いこと、およびカチオンの大きさが変わっても電荷が同じため、力の定数は一定であるということが考察された。なお、真空排気中で温度を変化させると、温度上昇に伴ってピークがブロードになり、低波数にシフトした。また、この変化は可逆的であることも確認された。この挙動は、これまでの研究結果と合わせて考えると、加熱によりカチオンがエネルギーを受け取り、一箇所に留まらずゼオライトケージ内を動き出した結果であると考察される。

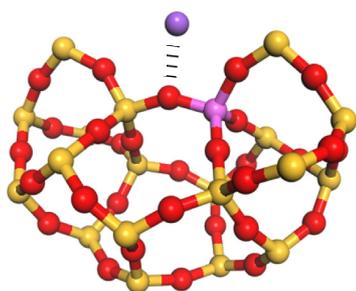


図2 Y型ゼオライトのカチオン振動モデル

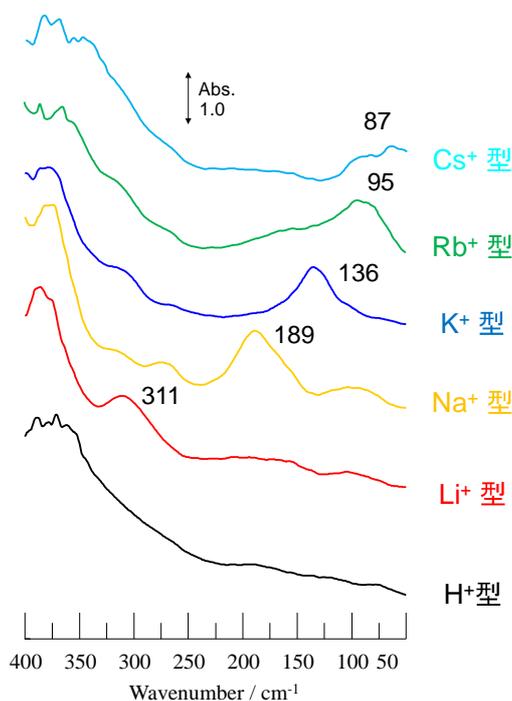


図1 各種イオン交換型Yゼオライトのカチオン振動

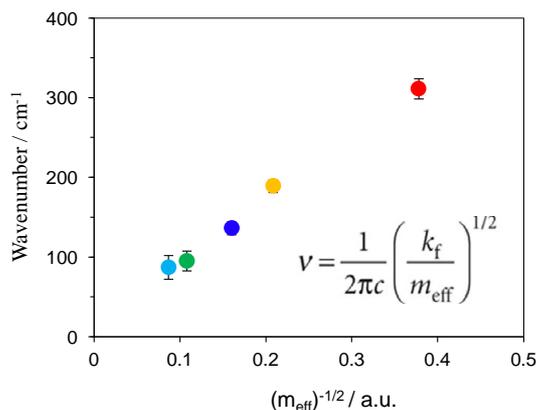


図3 Y型ゼオライトのカチオン振動とイオン質量の関係 m_{eff} : Effective mass

次に分子性カチオンであるアンモニウム型Yゼオライトを用いて in-situ 観測を行った。アンモニウムイオンもゼオライトの複数の格子酸素と相互作用をして細孔空間に存在していることが計算化学から示唆されている。従って、吸着振動もアルカリカチオン体と同様に低波数に現れることが予想される。図4(a)は343 Kで真空排気を行い、吸着水を除去した際のアンモニウム型Yゼオライトのスペクトルで、さらに温度を上げて真空排気することで、アンモニアが脱離しプロトン体に変化することが知られている。これを523 Kで真空排気すると(b)のスペクトルが観測され、176 cm⁻¹のピークが消失することがわかった。確認のため、アンモニアを少量(導入圧500 Pa)吸着させると、176 cm⁻¹にピークが現れ、導入量を増加させることで元の積分強度までピーク面積が回復した。このように、同一試料を一連の in-situ 操作で観測するこ

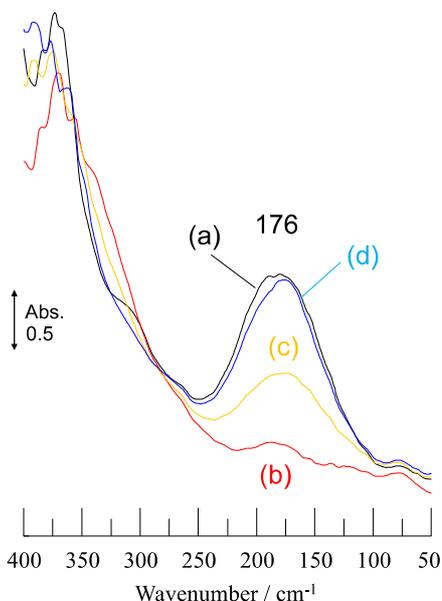


図4 NH₄⁺型Yゼオライトのカチオン振動 (a) 343 K 排気後、(b) 523 K 排気後、(c) NH₃ 再吸着 (500 Pa)、(d) NH₃ 再吸着 (2000 Pa) 測定は全て298 K

接観測を試みた。ゼオライト酸性水酸基(図5のSiとAl間の水酸基)にアルコール、エーテルおよびケトン、図5に示すような構造で吸着することが既に知られている。アルコールの場合には2つの水酸基で水素結合を形成し、室温では交換が容易に起こり、

二つの水素は等価で平衡状態にある。この時、OH伸縮振動はアルコール側が3500-3300 cm⁻¹付近に、固体の酸性水酸基のものは2800-1300 cm⁻¹に非常にブロードニングして観測される。水素結合は2種類存在するが、今回観測されたのは、より強いゼオライトOHとアルコールの

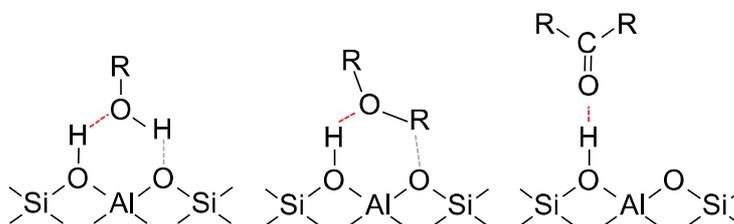


図5 ゼオライト酸性水酸基へのアルコール(左)、エーテル(中)およびケトン(右)の吸着構造

酸素(図5赤い点線)間の水素結合に帰属した。水素結合の振動はメタノール、ジメチルエーテル、アセトンにおいてそれぞれ、103 cm⁻¹、112 cm⁻¹、175 cm⁻¹に観測された。このような「水素結合の直接観測」はこれまでに

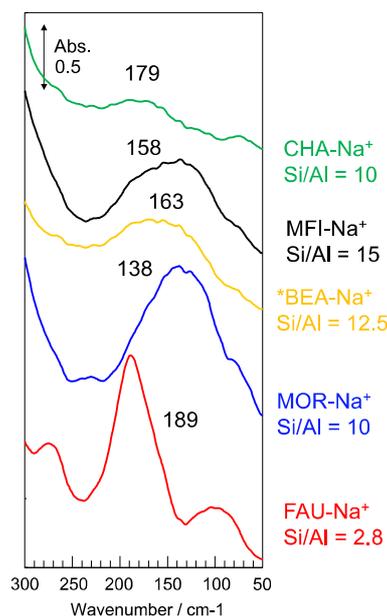


図7 Na⁺型各種ゼオライトのカチオン振動比較

とで、明確なピークの同定をすることができた。さらに重アンモニウム型(NH₄⁺)ゼオライトを用いて換算質量と吸収波数の関係を検討したが、もともと変化の割合が少ないため、明確な差は観測されなかった。分子性カチオンに関しては、図4(b)のプロトン体に対し、ピリジン吸着させてさらに検討を進めた。ピリジン吸着では対応する吸収は137 cm⁻¹に現れ、さらにピリジン誘導体(2,4,6-trimethyl、3,5-dimethylおよび3-fluoroピリジニウムイオン)について検討を行った。2,4,6-trimethylおよび3,5-dimethyl置換体では、質量が増加したのに高波数側にシフトし、逆に3-fluoro体では低波数側にシフトした。このことから質量の変化より、むしろ電子供与あるいは吸引効果の方が大きく影響することがわかった。すなわち、メチル基の置換によりピリジン環の電子密度が高くなると(2,4,6-trimethylおよび3,5-dimethyl置換体)吸着が強くなり、逆に電子吸引性のフルオロ基の置換により電子密度が低くなると(3-fluoro体)吸着が弱くなることが確認できた。(最後に詳細をまとめた。)

さらに含酸素化合物を吸着させることで、酸性水酸基と吸着分子間の「水素結合」の直

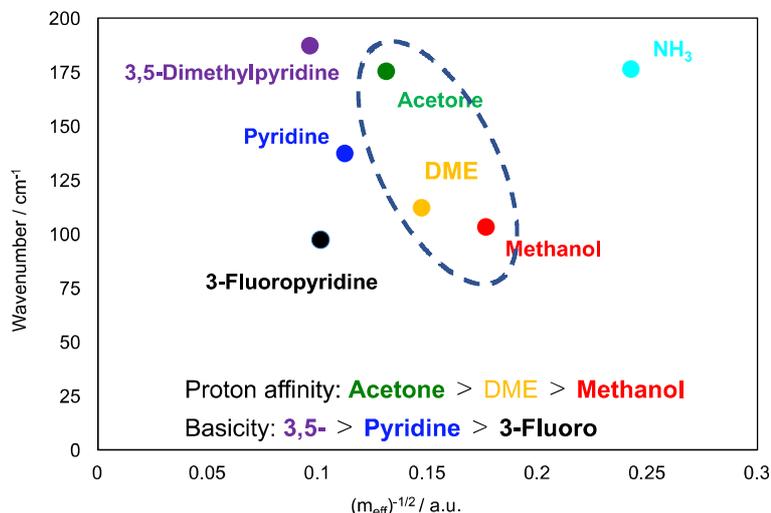


図6 ゼオライト酸性水酸基への吸着振動波数のまとめ(点線内は水素結合でその他はカチオン振動)

例がなく、分光法を用いてそのエネルギーを計測する新たな手法として注目される。

分子性カチオン振動と含酸素化合物の水素結合の波数を、換算質量のみを考慮してまとめると、図6のようになった。まず、水素結合系（転載の囲み内）に着目すると、質量には全く依存せず、むしろプロトンアフィニティーに対して序列が一致した。これは水素結合という性質から、十分に予期されることである。次に先に示した分子カチオンについてピリジン誘導体を比較すると、プロトンを受け取る前の分子の塩基性に吸着振動波数が依存することがわかった。すなわち、どちらも場合も、その吸着（固体との相互作用）の強さが直接吸着振動の吸収波数に直接反映されることが明らかとなった。

最後に、吸着カチオンを Na^+ に固定して、ゼオライトのトポロジーを変化させて比較した。局所的には格子酸素とカチオンとの相互作用でその違いは大きくないはずであるが、図7で観られるように、最大およそ 50 cm^{-1} ($0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) の違いが観測された。この値はファンデルワールス力に相当し、この小さな違いがゼオライトの“confinement effect”（空間閉じ込め効果）に相当し、様々な空間形状を有するゼオライト個々に特有の、反応性や選択性違いとして現れているものと理解することができる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件) 全て査読あり

1. T. Kubota, R. Osuga, T. Yokoi, J. N. Kondo, “Consideration of acid strength of a single OH group on zeolites by isotope exchange reaction with ethane at high temperatures”, *Top. Catal.*, 60 (2017) 1496-1505.
2. R. Osuga, T. Yokoi, K. Doitomi, H. Hirao, J. N. Kondo, “IR Investigation of Dynamic Behavior of Brønsted Acid Sites on Zeolites at High Temperatures”, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 25411-2542.
3. R. Osuga, T. Yokoi, J. N. Kondo, “Probing the basicity of lattice oxygen on H-form zeolites using CO_2 ”, *J. Catal.*, 371 (2019) 291-297.
4. R. Osuga, Y. Hiyoshi, T. Yokoi, J. N. Kondo, “Reaction-probe infrared investigation on drastic change in reactivity of mesoporous silica for acetalization of cyclohexanone with methanol; pore-size dependence”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 278 (2019) 91-98.
5. 大須賀 遼太, 野村 淳子, 「IR を利用した固体酸触媒の反応機構解析」、*触媒*, 60, 14-20 (2018).
6. 大須賀 遼太, 野村 淳子, 「赤外分光法を用いた高温におけるゼオライト上のブレンステッド酸点の挙動解明」、*ゼオライト*, 35 (3) 101-108 (2018).

〔学会発表〕(計 25 件)

国内 12 件

1. 大須賀遼太, 横井俊之, 野村淳子, 「プロトン型ゼオライトの格子塩基性と触媒反応との関わり」、ゼオライト学会第 33 回研究発表会、2017 年
2. 大須賀遼太, 横井俊之, 野村淳子, 「IR 法を用いた金属イオン交換ゼオライトのメタン活性化能の検討」石油学会第 47 回石油・石油化学討論会、2017 年
3. 大須賀遼太, 横井俊之, 野村淳子, 「赤外分光法を用いた高温でのゼオライト酸性水酸基の評価」、触媒学会第 122 回触媒討論会、2018 年
4. 大須賀遼太, 横井俊之, 野村淳子, 「 CO_2 をプローブ分子とした固体酸触媒の塩基性評価」、ゼオライト学会第 34 回研究発表会、2018 年

など

国際 13 件 (うち招待講演 1 件)

1. R. Osuga, T. Yokoi, J. N. Kondo, “Far-IR study of low frequency modes on various zeolites”, 5th Ito International Research Center (IIRC), RIKEN, the Institute for Solid State Physics (ISSP, University of Tokyo) and Surface & Interface Spectroscopy (2017).

2. R. Osuga, T. Yokoi, J. N. Kondo, “IR observation of proton-hopping and oxygen-basicity on zeolites”, 2018 International Symposium on Advancement and Prospect on Catalytic Science & Technology, (2018). (招待講演)

3. R. Osuga, T. Yokoi, J. N. Kondo, “Investigation of the basicity of lattice oxygens on H-form zeolites using FT-IR”, International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC18), (2018).

4. R. Osuga, Y. Hiyoshi, T. Yokoi, J. N. Kondo, “IR investigation of curvature effect of mesoporous silica for acetalization of cyclohexanone”, Taiwan-Japan-US Joint Workshop on Energy Materials and Sustainable Development (2018).

など

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 特になし

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。