

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550236

研究課題名(和文) 固体NMRによる固体酸触媒材料の酸性質の計測・評価

研究課題名(英文) Measurements and evaluation of acid properties of solid acid catalysts by means of solid-state NMR

研究代表者

林 繁信 (HAYASHI, SHIGENOBU)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・招聘研究員

研究者番号：00344185

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルサイズの空間を内部に持つ多孔質材料は吸着、分離、触媒などの機能を持つ。本研究では、多孔質材料における内表面の性質を計測・評価する技術を確立することをめざした。ナノ空間の内表面の性質を調べるために、プローブとなる分子をナノ空間に導入した。プローブ分子としてトリメチルホスフィンオキシド(TMPO)を用い、その固体高分解能NMRスペクトルの観測を行った。吸着TMPOの ^{31}P 化学シフト値から酸強度を、 ^1H シグナルの強度から酸量を決定することができ、酸触媒機能を持つ多孔質材料の酸性質を計測・評価することができた。

研究成果の概要(英文)：Porous materials with nanometer-sized pores inside have functions such as adsorption, separation and catalysis. The properties of the inner surface of the nanospace are closely correlated with those functions. In the present study, we have aimed to establish a method to measure and evaluate the inner-surface properties of porous materials. We introduced probe molecules into the pores. We selected trimethylphosphine oxide (TMPO) as a probe molecule, and we have measured high-resolution solid-state NMR spectra. The acid strength was estimated from the ^{31}P chemical shifts of the adsorbed TMPO, and the amount of the adsorbed TMPO was determined by the signal intensity of the ^1H NMR signal. Thus, the acid properties of the porous materials with acid catalytic function are successfully evaluated.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：固体NMR 固体酸触媒 酸性質 計測・評価 多孔質材料 プローブ分子

1. 研究開始当初の背景

多孔質材料は、吸着、分離、触媒などの機能を持っており、いろいろなところで実際に利用されている。シリカゲル、活性炭、ゼオライトなどはよく知られた多孔質材料である。1990年代初めにはナノメートルサイズの1次元チャンネルが規則正しく配列したメソポア材料が合成された。近年、配位金属錯体を骨格とする多孔質材料も生み出された。

このような多孔質材料のナノおよびサブナノメートルサイズの空間(ナノ空間)において、分子はバルクとは異なった挙動を示す。分子単独では、通常、固体、液体、気体の状態を示し、明確な相転移点を示す。ところが、ナノ空間において分子は、固体、液体、気体のどの状態とも帰属できない特異的な挙動を示す。ホストとゲスト間の相互作用に起因すると考えられるが、分子レベルでの理解が十分にされているとは言いがたい。

一方、持続可能性社会の実現のために「グリーンケミストリー」が提唱され、環境負荷の少ない反応プロセスの開発が望まれている。そのためには、環境負荷の少ない触媒の開発が必要不可欠である。アルミノケイ酸塩系触媒に代表されるような固体酸・塩基触媒は、その組成から環境負荷の少ない触媒となりうる。また、最近では、液体硫酸に替わりうるような高い酸性質を持った、ナノグラフェン(Nature, 438, 178 (2005))、層状金属酸化物ナノシート(J. Am. Chem. Soc., 130, 7230 (2008))などの固体超強酸触媒の開発も進められている。このような高性能の固体酸・塩基触媒を開発するためには、酸・塩基強度および酸・塩基量の計測・評価技術が必要不可欠である。

我々は、ナノ空間における分子の挙動を分子レベルで解明し、ホスト-ゲスト間相互作用、ゲスト-ゲスト間相互作用を微視的な視点から明らかにすることを目指して研究を進めてきた。研究手法としては、固体核磁気共鳴(NMR)法を中心に用いてきた。固体NMR法は、試料を非破壊で測定できること、サブナノメートルレベルの情報が見られること、材料の内部まで観測が可能であること、原理的にシグナル強度に定量性のあることなど、他の方法に比べ優れた特徴がある。たとえば、*p*-ニトロアニリンは、結晶中では全く分子運動が観測されないが、ナノ空間では非常に速い運動をしていることがわかった(Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 3777 (2003); J. Phys. Chem. B, 110, 90 (2006); Micropor. Mesopor. Mater., 91, 92 (2006)など)。また、ベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、アセトニトリルなどの分子の運動が、細孔のサイズ、分子のサイズ、細孔壁の性質、分子の性質によって決まることを示した(Micropor. Mesopor. Mater., 66, 253 (2003))。

我々は、最近、プローブ分子を用いた固体NMR法によりナノ空間の内表面の性質を明らかにすることをめざして研究を進めて

きた。固体NMR法で用いる特殊な試料管(MASローター)の気密性をテストする方法を考案して実施し、水やガス状物質に対してよい気密性を持つことを確認した(Anal. Sci., 25, 133 (2009))。次に、内表面の性質を調べるプローブ分子として、トリメチルホスフィンオキシド(TMPO)を選択して、ナノ空間への導入を試みた。この過程で試料調製上のいくつかの問題点を明らかにし、新たに、固体であるトリメチルホスフィンオキシドを気相から導入することが可能であることを見いだした(Chem. Lett., 38, 960 (2009))。溶媒を用いずにプローブ分子を導入でき、この方法は今後の応用が期待できる。

2. 研究の目的

多孔質材料における吸着、分離、触媒などの機能は、細孔やメソ孔のサイズだけではなく、その内表面の性質に大きく依存する。図1に模式図を示した。本研究では、多孔質材料における内表面の性質を計測・評価する技術を確立することを目的とする。機能として触媒機能に着目し、酸強度および酸量の計測・評価を行う。

従来から、酸強度および酸量の計測・評価にはいくつかの方法が提案されている。たとえば、アンモニアガスなどを用いた昇温脱離法で全酸量の定量が行われている。この方法で得られるのはマクロな情報であり、それだけでは酸強度の分布や酸性質の発現機構を原子レベルで理解することができない。赤外分光法を用いた測定も行われているが、酸量の定量性には注意を要する。

本研究では、固体NMR法を用いる。固体NMR法は、試料を非破壊で測定できること、サブナノメートルレベルの情報が見られること、材料の内部まで観測が可能であること、原理的にシグナル強度に定量性のあることなど、他の方法に比べ優れた特徴がある。

酸性質の担い手は「水素」であることが多い。リン酸基、硫酸基、カルボキシ基などの酸性基は、P-OH、S-OH、C-OH結合を含む。

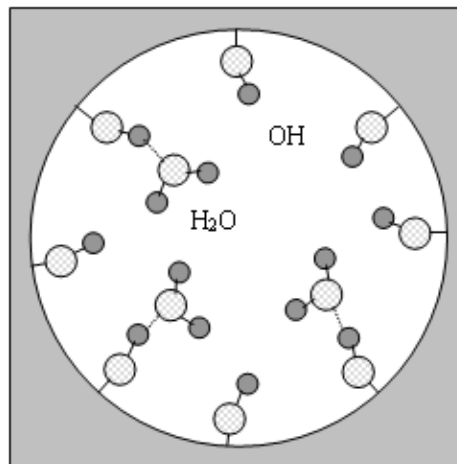


図1. ナノ空間の模式図

水酸基 OH も酸性質を示す。このように、酸性質を原子レベルで理解するためには、「水素」を直接観測することが重要である。NMR法は、「水素」を直接観測することのできる数少ない手法である。「水素」を完全に選択観測することが可能である。さらに、軽水素と重水素を完全に選択的に観測することも可能である。固体NMR法により、「水素」を直接観測して、その量と酸性質を計測・評価する方法を確立する。

次に、観測した「水素」が実際に触媒機能を持つかを調べるための計測・評価方法の開発を行う。固体酸触媒において、その酸強度はモデル反応を行うことにより議論されている。ここでいう「酸強度」には、触媒活性点固有の酸強度だけでなく、触媒活性点への反応分子のアクセスのし易さも暗に含まれている。プローブ分子を導入して、プローブ分子の挙動を固体NMR法によって分子レベルで観測することにより、多孔質材料の内表面の酸強度だけでなく、反応分子のアクセスのし易さも評価できる。

本研究では、分子をプローブとして多孔質材料内に導入し、その分子の挙動（吸着サイト及びダイナミクス）を固体NMR法によって詳細に観測する。プローブ分子としては塩基性分子を用いる。塩基性分子を用いることによりナノ空間内表面の酸性質を調べることができる。プローブ分子の細孔もしくはメソ孔における挙動を明らかにすることにより、プローブ分子の塩基性を反映した挙動から多孔質材料の内表面の性質を明らかにすることができると思われる。

3. 研究の方法

本研究では、多孔質材料における内表面の性質を計測・評価する技術を確立することを目的としている。触媒機能に着目し、酸強度および酸量の計測・評価を行う。手法として固体NMR法を用い、細孔もしくはメソ孔を持つ物質としては、ゼオライトやその類縁化合物、メソポーラス物質を取り上げる。固体NMR法は、原理的には、非破壊・非接触で測定できる手法であり、in situ 測定に適している。ところが、表面の性質を計測・評価する場合のNMR用試料の調製法、NMR測定の仕方、得られたスペクトルの解析法などほとんど確立していない。

平成23年度は、固体NMR法により、「水素」を直接観測して、その量と酸性質を計測・評価する方法を開発する。

我々は、プロトン (^1H) の固体高分解能NMR測定により、無機固体酸塩の水酸基、固体酸触媒のブレンステッド酸点の測定を試みた。試料のマジック角回転 (MAS) によりスペクトルの高分解能化をはかり、10 kHz 以上の高速回転により高分解能NMRスペクトルを得ることができた (Solid State Commun., 132, 443 (2004); J. Phys. Chem. B, 108, 11549 (2004) など)。

多孔質材料の内表面は空気中の水分に敏感なため、NMR測定は空気中の水分を完全に遮断した状態で行う必要がある。ある種の「in situ」測定技術が必須である。我々は、固体NMR法で用いる特殊な試料管 (MASローター) の気密性をテストする方法を考案して実施し、水やガス状物質に対してよい気密性を持つことを確認した (Anal. Sci., 25, 133 (2009))。

非常に吸湿性の高い多孔質材料では、空気中の水分を完全に遮断して試料を調製しMASローターに充填することは至難である。本研究では、空気中の水の影響をできる限り除去するようにするとともに、水が混入した場合でも固体NMR法で混入量を定量してその影響を評価できるようにする。

固体NMR装置は、ブルカー社製 ASX400型NMR装置(磁場強度 9.4 T, 1994年設置)、ASX200型NMR装置(磁場強度 4.7 T, 1994年設置)を用いる予定である。また、NMR試料を調製するために、既設の簡易型真空グローブボックス、ガラス製および金属製真空ラインを用いる。

平成24年度は、分子をプローブとして細孔もしくはメソ孔に導入し、その分子の挙動(吸着サイト及びダイナミクス)を固体NMR法によって詳細に観測する。

酸点として働くかどうかは、反応分子に代わるプローブ分子を作用させて調べる必要がある。プローブ分子は、容易に手に入り取り扱いの容易な化合物であること、NMRの検出感度が高いこと、固体酸触媒の酸強度に対応したシグナル位置(化学シフト)を与えることなどの必要条件を満たさなければならない。我々は、塩基性分子をプローブとして固体NMR測定を試みた。重水素化アセトニトリル(塩基性)をプローブ分子として用い、水酸基が酸点として働くかどうかをプロトンの固体高分解能NMR測定によって調べたところ、アセトニトリルとの相互作用によりシグナル位置の変化が観測され、酸点として作用することが確認できた。ただし、酸強度や酸量の定量性については今後の課題として残った (J. Am. Chem. Soc., 125, 5479 (2003); Chem. Mater., 18, 3039 (2006) など)。

さらに、我々は、プローブ分子として、リン(P)を含む塩基性有機化合物、トリメチルホスフィンオキシド(TMPO)を選択して、多孔質材料の内表面の酸性質を調べることを試みた。 ^{31}P は天然存在比100%であり、NMRにおいて比較的感度の高い核種である。また、化学シフト範囲も広い。このプローブ分子を多孔質材料に導入して固体NMR測定を行ない、試料調製上のいくつかの問題点を明らかにした。一つは、プローブ分子を溶媒に溶かして導入したが、溶媒分子も同時に吸着してしまうこと、もう一つは、溶媒を除去する場合にプローブ分子も一部除去されてしまうことである。従来の報告では全くふれられていなかったことである。そこで、新

たに、固体である TMPO を気相から導入することが可能であることを見いだした (Chem. Lett., 38, 960 (2009))。気相法では溶媒を用いずにプローブ分子を導入でき、今後の応用が期待される。

本研究では、プローブ分子として TMPO に代表されるリン (P) を含む塩基性有機化合物を使用する。溶媒を用いた方法 (溶媒法) と気相法によりプローブ分子を導入して、TMPO の吸着状態と吸着量、溶媒分子の吸着状態と吸着量を固体 NMR 法により調べ、溶媒法と気相法の利点、欠点を比較する。また、気相法は最近我々が提案した方法であり、現時点では適用例が限られているので、種々の多孔質材料への適用を試みる。

平成 25 年度は、プローブ分子の導入法の最適化を図る。特に、気相法におけるプローブ分子の導入条件の最適化を検討する。多孔質材料に導入されたプローブ分子は、細孔およびメソ孔の内表面の酸点と相互作用を行う。酸強度は均一ではなく、強度の強い点からプローブ分子が吸着すると考えられる。また、酸点より過剰量のプローブ分子が導入されると酸点と直接相互作用できないプローブ分子が出てくる。プローブ分子をナノ空間に均一に導入することにより、酸強度の分布、酸点の全体量を知ることができる。

以上により、酸触媒機能を持つ多孔質材料における酸性質を計測・評価する技術を確立する。

4. 研究成果

(1) 溶媒法における残留溶媒

プローブ分子を溶媒法によって導入するときに、多孔質材料によって溶媒分子も同時に吸着してしまうこと、さらに、溶媒を除去する場合にプローブ分子も一部除去されてしまう。この現象に多孔質材料のどのような要因が効いているかを検討した。

種々のゼオライトにジクロロメタンを吸着させた後、真空排気した試料について固体 NMR スペクトルを測定した。ゼオライトとして細孔系の異なる ZSM-5、モルデナイト、ベータ、Y 型ゼオライトを取り上げた。いずれも、酸触媒能を持つ H 型とし、ZSM-5 およびモルデナイトでは Si/Al 比の異なるものを数種類用意した。

脱離しないで残ったジクロロメタンの量を ^1H MAS NMR スペクトルによって定量した。ブレンステッド酸の強度や量ではジクロロメタンの量を説明することができなかった。細孔のサイズがもっとも効いていると考えられた。ZSM-5 とモルデナイトの細孔サイズが溶媒のジクロロメタンを残留させるのにちょうどよいことが示された。すなわち、プローブ分子を導入する場合、細孔サイズと溶媒分子のサイズを考慮して溶媒法の適否を判別し、場合によっては気相法を適用することが適当と考えられる。

残留したジクロロメタンの ^1H および ^{13}C

MAS NMR スペクトルにおいてサイドバンドの強度が低かった。また、残留重ジクロロメタンの ^2H NMR スペクトルの線幅が小さかった。これらの結果は、いずれも、脱離しないで残ったジクロロメタンが非常に動きやすい状態であることを示した。ジクロロメタン分子が特定のサイトに吸着しているというより、細孔壁に閉じ込められているといった描像の方が正しいと言える。

(2) シリカライトに吸着したトリメチルホスフィンオキシド

Al をほとんど含まない MFI 型ゼオライト、シリカライトに吸着したトリメチルホスフィンオキシド (TMPO) の状態を固体 NMR によって調べた。TMPO を気相法、溶媒法の 2 つの方法によってシリカライトに導入し、 ^{31}P および ^1H MAS NMR スペクトルを測定した。図 2 に ^{31}P スペクトルを示した。いくつかの ^{31}P シグナルが観測され、ほとんどのシグナルが結晶 TMPO のシグナルより低周波数側に観測された。その中で 30 ppm のシグナルが最強だったが、30 ppm 付近に最強のシグナルが観測されたのは今回が初めてのケースであった。気相法、溶媒法いずれも 30 ppm 付近にシグナルが観測され、TMPO の導入法には依らなかった。気相法の試料において 30 ppm 付近のシグナルは 10 か月後には 37 ppm にシフトし、スピニングサイドバンドの強度が増加した。このことは、TMPO 分子がより安定で狭いサイトに移動し、分子運動が抑制されたことを示している。この試料の温度を上げて ^{31}P スペクトルを測定すると、33 ppm にシグナルを示す、運動している分子の割合が大きくなった。シリカナノ粒子やメソポーラスシリカについても TMPO を導入し、 ^{31}P スペクトルの測定を行った。その結果と

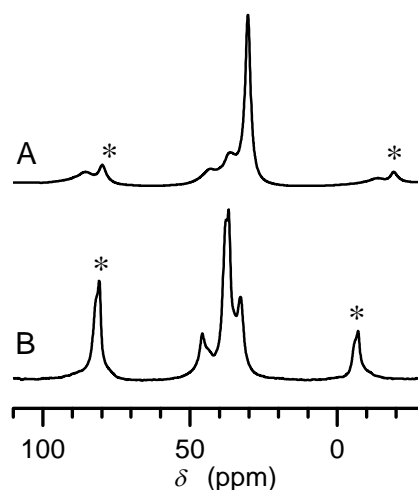


図 2. シリカライトに吸着したトリメチルホスフィンオキシドの ^{31}P MAS NMR スペクトル。気相法で作製。A: 作製したての試料、B: 10 か月後。

比較すると、結晶 TMPO のシグナルより低周波数側に観測された ^{31}P シグナルは、MFI 型構造の細孔に閉じ込められ、かつ、プレnstेटド酸点と相互作用していない TMPO 分子と帰属された。

以上のことから、相互作用していない TMPO の ^{31}P 化学シフトが 30 ppm であり、何らかの相互作用をすると 30 ppm より高周波数側へシフトすることが示された。

(3) ZSM-5 型ゼオライトの酸性質

トリメチルホスフィンオキシド (TMPO) をプローブ分子として用い、ZSM-5 型ゼオライトの酸性質を固体 NMR によって調べた。

TMPO は気相から 373 K で導入した。TMPO の導入量は ^1H MAS NMR スペクトルのシグナル強度から定量した。一方、プレnstेटド酸量は、 ^{29}Si MAS NMR スペクトルから求めた Si/Al 比、および、 ^{27}Al MAS NMR スペクトルから求めた 4 配位 Al 量から決定し、導入した TMPO 量と比較した。

プローブ分子の導入温度を 373 K にすることで、TMPO の導入量を増加させることができ、酸点のほとんどをプローブ分子で調べることができた。図 3 に、 ^{31}P MAS NMR スペクトルを示した。導入した TMPO 量とプレnstेटド酸量との比較から、90 ~ 60 ppm の範囲に観測された ^{31}P シグナルはプレnstेटド酸点に吸着した TMPO に帰属された。いくつかの成分から成っており、高周波数側のシグナルほど酸強度の強い酸点に吸着している。一方、60 ~ 40 ppm の範囲に観測されたシグナルはプレnstेटド酸点以外に吸着した TMPO に帰属された。

吸着した TMPO 分子のメチル基の ^{13}C シグナルは Si/Al 比、TMPO 吸着量によってシフトした。 ^{13}C 化学シフト値は吸着サイトの酸強度だけではなく TMPO が閉じ込められた

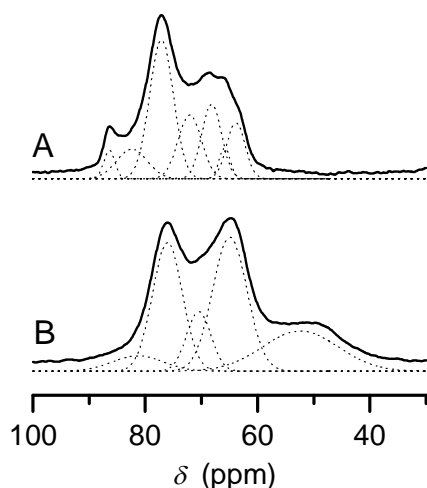


図 3. ZSM-5 型ゼオライト (Si/Al = 14.8) に吸着したトリメチルホスフィンオキシドの ^{31}P MAS NMR スペクトル。TMPO の導入量：(A) 0.42、(B) 1.64 mmol/g。

スペースの大きさにも依存していた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

林繁信、治村圭子、小島奈津子、Acid Property of MFI-type zeolites probed by trimethylphosphine oxide studied by solid-state NMR, Micropor. Mesopor. Mater., 査読有、Vol.186、2014、pp.101-105

林繁信、治村圭子、小島奈津子、Adsorption of trimethylphosphine oxide on silicalite studied by solid-state NMR, Bull. Chem. Soc. Japan, 査読有、Vol, 87, No. 1, 2014、pp. 1-7

小島奈津子、林繁信、Undesorbed dichloromethane in zeolites studied by solid-state NMR, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有、Vol.84、No.10、2009、1090-1095.

[学会発表](計 7 件)

林繁信、治村圭子、小島奈津子、トリメチルホスフィンオキシドを用いた ZSM-5 型ゼオライトの酸性質の評価、第 52 回 NMR 討論会、2013 年 11 月 14 日、金沢

林繁信、治村圭子、小島奈津子、固体 NMR によるシリカライトへのトリメチルホスフィンオキシドの吸着、日本化学会春季年会第 93 春季年会、2013 年 3 月 24 日、草津

林繁信、固体 NMR による多孔質材料の内表面の性質、理研シンポジウム 第 13 回 分析・解析技術と化学の最先端、2012 年 12 月 12 日、和光

林繁信、治村圭子、小島奈津子、トリメチルホスフィンオキシドを用いた固体表面の酸性質観測、2012 年 11 月 10 日、名古屋

小島奈津子、林繁信、固体 NMR による H 型モルデナイトの酸性質の観測、2011 年 12 月 1 日、大阪

小島奈津子、林繁信、Surface acid property of zeolites studied by solid-state NMR、第 50 回 NMR 討論会 記念国際シンポジウム (ISNMR2011)、2011 年 11 月 16 日、横浜

林繁信、固体酸触媒におけるプレnstेटド酸点の観測、第 50 回固体 NMR・材料フォーラム、2011 年 10 月 25 日、京都

[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]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

林 繁信 (HAYASHI SHIGENOBU)
産業技術総合研究所・計測フロンティア研
究部門・招聘研究員
研究者番号：00344185

(2)研究分担者

(なし)

(3)連携研究者

(なし)

(4)研究協力者

小島 奈津子 (KOJIMA NATSUKO)
産業技術総合研究所・計測フロンティア研
究部門・テクニカルスタッフ
研究者番号：(なし)

治村 圭子 (JIMURA KEIKO)
産業技術総合研究所・計測フロンティア研
究部門・テクニカルスタッフ
研究者番号：(なし)