

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750128

研究課題名(和文) セラミックス材料の細孔を利用した小分子の活性化

研究課題名(英文) Activation of Small Molecule by Utilizing Pore of Ceramics Material

研究代表者

板谷 篤司 (ITADANI, Atsushi)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・研究員

研究者番号：60379708

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：セラミックス材料であるゼオライトやメソ多孔体シリカの細孔を反応場として利用すれば、本来、不活性なガスとして知られるものでも活性化することができる。本研究では、室温で窒素に対して高い不可逆吸着特性を示す銅イオン交換ゼオライト試料の調製法を確立した。また、酵素であるニトロゲナーゼの窒素固定を考慮に入れ、エタンをプローブ分子として用いることにより、ゼオライト細孔内に形成された二核銅サイトの状態を調べた。その結果、銅イオン交換ゼオライト中の窒素の固定化に対する活性中心の状態を理解する上でも重要な情報を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：When the pores of ceramics materials such as zeolite and mesoporous silica are utilized as the reaction field, the gaseous molecules which are originally known as the inert gases are activated. In this work, we established the preparation method of copper ion-exchanged zeolite having the irreversible adsorption property of dinitrogen gas at room temperature. Taking account of nitrogenase enzyme exhibiting the fixation of dinitrogen, we examined the state of dual copper site formed in zeolite pore by using ethane as a probe molecule. The result gave the important information for the understanding of the state of active center for the fixation of dinitrogen in the copper ion-exchanged zeolite.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：セラミックス ゼオライト 細孔 窒素 吸着 活性化 エタン

1. 研究開始当初の背景

セラミックス材料であるゼオライトやメソ多孔体シリカは多孔性やイオン交換性の性質をもっている。それゆえ、これらの物質の細孔を反応場として利用する試みが触媒化学や表面化学の分野で行われている。例えば、銅イオンで交換した MFI 型のゼオライトが窒素酸化物の分解触媒として有効であることはよく知られている。我々は、この銅イオン交換 MFI 型ゼオライトに高温での真空加熱処理を施すと室温でさえも窒素分子を強く吸着することを見出した。さらに、様々な分光学的測定や吸着熱測定などのエネルギー的な考察を行うことにより、ゼオライト中で形成された一価の銅イオン ( $\text{Cu}^+$ ) 種が窒素酸化物の分解や窒素分子の吸着に対して活性なサイトとなることがわかった。ここで、ゼオライト細孔内では  $\text{Cu}^+$  種は安定な状態で存在する。しかも、このような  $\text{Cu}^+$  種が活性サイトとして働くことによりゼオライト試料が示す特異な吸着特性や触媒活性はバルクのそれらとは異なる。それゆえ、セラミックス材料の細孔内で安定化された金属イオンの特異性を利用した室温での新規化合物の合成が可能となる。

2. 研究の目的

本研究課題は、セラミックス材料の一種であるゼオライトの細孔内で安定化された金属イオンを利用して、本来不活性なガスとして知られる窒素分子の吸着・活性化を室温付近の温度で検討することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、銅イオンをターゲットとして行った。ナトリウム型のゼオライト ( $\text{Si}/\text{Al} = 11.9$ ) を出発原料として用い、これを種々の銅塩水溶液 ( $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ ) 中、室温で 1 時間分散させた (銅イオン交換)。この操作を所定の回数繰り返したのち、蒸留水での洗浄および乾燥を経て試料を得た。また、銅イオン交換溶液として  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  に  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  や  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  を加えた水溶液も用いて銅イオン交換操作を行った。アンモニウム型ゼオライトを出発物質として用いた試料も得た。これらの試料を 873 K で真空加熱処理した後、吸着等温線を容量法により室温で測定した。吸着熱の測定は、断熱型の熱量計を用いて室温で行った。赤外線吸収 (IR) や X 線吸収微細構造 (XAFS) などの分光測定は、透過法により *in situ* セルを用いて室温で行った。

4. 研究成果

銅イオン交換ゼオライトへの室温における窒素吸着前後の XAFS 測定から、試料中の  $\text{Cu}^+$  種と窒素とが相互作用することによって、ゼオライト細孔内で  $\text{Cu}^+-\text{N}\equiv\text{N}$  種が形成されていることがわかった。次に、ゼオライト試料の銅イオン交換法およびイオン交換率の

違いによるこのような  $\text{Cu}^+-\text{N}\equiv\text{N}$  種の形成量の違いを調べた。

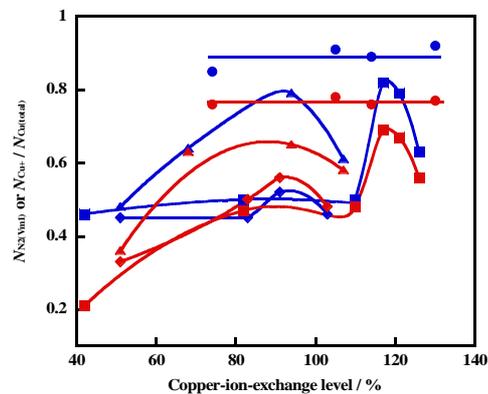


図 1 銅イオン交換率に対する  $N_{\text{N}_2(\text{Vm}1)}/N_{\text{Cu}(\text{total})}$  (赤) および  $N_{\text{Cu}^+}/N_{\text{Cu}(\text{total})}$  (青) の値のプロット; (□):  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  に  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  を加えた水溶液で調製した試料; (○):  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$  水溶液で調製した試料; (◇):  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  水溶液で調製した試料。

おのこの試料についての  $N_{\text{N}_2(\text{Vm}1)}/N_{\text{Cu}(\text{total})}$  の値をイオン交換率の関数としてプロットしたものを図 1 に示す。ここで、 $N_{\text{N}_2(\text{Vm}1)}$  は物理吸着した窒素分子の数を、 $N_{\text{Cu}(\text{total})}$  は試料中の銅イオンの数を表している。この図中には真空加熱処理により形成された  $\text{Cu}^+$  種の割合もプロットされている ( $N_{\text{Cu}^+}/N_{\text{Cu}(\text{total})}$ :  $N_{\text{Cu}^+}$  は形成された  $\text{Cu}^+$  種の数)。  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$  や  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  水溶液を用いて調製した試料の場合、 $N_{\text{N}_2(\text{Vm}1)}/N_{\text{Cu}(\text{total})}$  の比の値は銅イオン交換率が 90–100% の範囲で最大値を示す。  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液を用いて銅イオン交換した試料の場合、興味深いことに、 $N_{\text{N}_2(\text{Vm}1)}/N_{\text{Cu}(\text{total})}$  の値は、銅イオン交換率が 110–117% に増加したときに劇的に増加している。このことは、銅イオン交換率の違いによりゼオライト中に交換された銅イオンのイオン交換状態が異なることが原因であると解釈された。  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  と  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  の混合溶液を用いて調製した試料については  $N_{\text{N}_2(\text{Vm}1)}/N_{\text{Cu}(\text{total})}$  の値はイオン交換率に依存せずほぼ一定の値 (約 0.8) を示すことがわかった。このような  $N_{\text{N}_2(\text{Vm}1)}/N_{\text{Cu}(\text{total})}$  の値の変化の傾向は  $N_{\text{Cu}^+}/N_{\text{Cu}(\text{total})}$  の値の変化のそれとよく一致している。すなわち、ゼオライト試料中に形成された  $\text{Cu}^+$  種の大部分が室温における窒素との相互作用で活性サイトとして働くことを意味する。図 1 の結果から、おのこの試料中に交換された銅イオンの真空加熱処理による還元特性は、イオン交換溶液やイオン交換率によってかなり異なっていることが明らかである。本研究で調製した試料はいずれも不可逆的に窒素を吸着することもわかった。さらに、アンモニウム型ゼオライトを  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液でイオン交換する方法や  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  と  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  の混合溶

液を用いたイオン交換法で調製した試料は他の方法で銅イオン交換した試料と比べ不可逆吸着窒素種の形成割合が比較的多いということも本研究により明らかとなり、強く窒素を吸着・固定化する銅イオン交換ゼオライトの調製法を確立した。

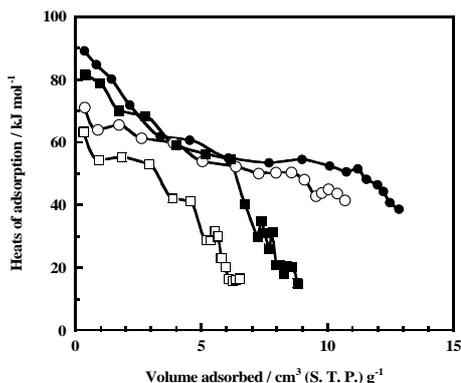


図2 窒素吸着熱曲線;(○、△): $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ に $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ を加えた水溶液で調製した試料;(□、◇):アンモニウム型ゼオライトを $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液でイオン交換した試料。(○、△):試料を前処理後測定したもの(一次吸着);(□、◇):一次吸着測定後、室温で真空排気後、再び測定したもの(二次吸着)。一次吸着と二次吸着の差が不可逆吸着に相当する。

図2に、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ に $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ を加えた水溶液を用いて調製した試料およびアンモニウム型ゼオライトを出発物質として用いた試料の室温における窒素吸着熱曲線を示す。これらの試料と窒素との吸着初期段階における相互作用エネルギーは $90\text{--}80\text{ kJ mol}^{-1}$ であった。これらの熱の値は、窒素活性化触媒として知られるロジウムを含んだ系と比べてもかなり高いことがわかった。

上記の結果で明らかにされた室温における窒素の不可逆吸着に有効な銅イオン交換ゼオライト試料に窒素を吸着させたときのIRおよびDR-NIRスペクトルを図3に示す。 $2295\text{ cm}^{-1}$ に $\text{N}\equiv\text{N}$ 伸縮の基準振動に帰属される吸収バンドが観測された(図3(a))。気体窒素の振動数( $2331\text{ cm}^{-1}$ )と比べ、観測したバンドの振動数は低波数側にシフトしている。窒素のガス圧の増加とともに、このバンドの強度は次第に増加する。また、このバンドの結合音および倍音が $2654$ (図3(b))および $4553$ (図3(c)) $\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ観測された。これらの結果から、 $\text{Cu}^+\text{-N}$ の振動数が $360\text{ cm}^{-1}$ と見積もることができた。

ここで、話は変わるが、酵素であるニトロゲナーゼは窒素を固定化することで知られている。また、このニトロゲナーゼはアセチレンを活性化し、酵素中の活性サイト上で橋かけしたアセチレン種が形成される。最近、アセチレンと同様に、炭素2原子からなるエ

タン分子を室温で銅イオン交換ゼオライトは活性化することもわかってきた。そこで、活性サイトの状態をXAFS測定やIRスペクトル測定、吸着熱測定から詳細に調べた。図4は $873\text{ K}$ で真空加熱処理した銅イオン交換ゼオライト試料のEXAFSスペクトルを示す。約 $1.6\text{ \AA}$ 付近に観測されたバンドは最近接酸素原子による後方散乱に、また、 $2.3\text{ \AA}$ 付近に観測されたバンドは $\text{Cu-Cu}$ 種によるものであると帰属できる。さらに、 $2.3\text{ \AA}$ 付近のバンドを解析した結果、 $\text{Cu-Cu}$ 間の距離は $2.65\text{ \AA}$ と見積もることができた。すなわち、ゼオライト細孔内で二核の $\text{Cu}^+$ サイトが形成されていることがわかった。銅イオン交換ゼオライトに室温でエタンを吸着させると、エタンは二核 $\text{Cu}^+$ 種に橋かけした状態で吸着していることが明らかとなった。

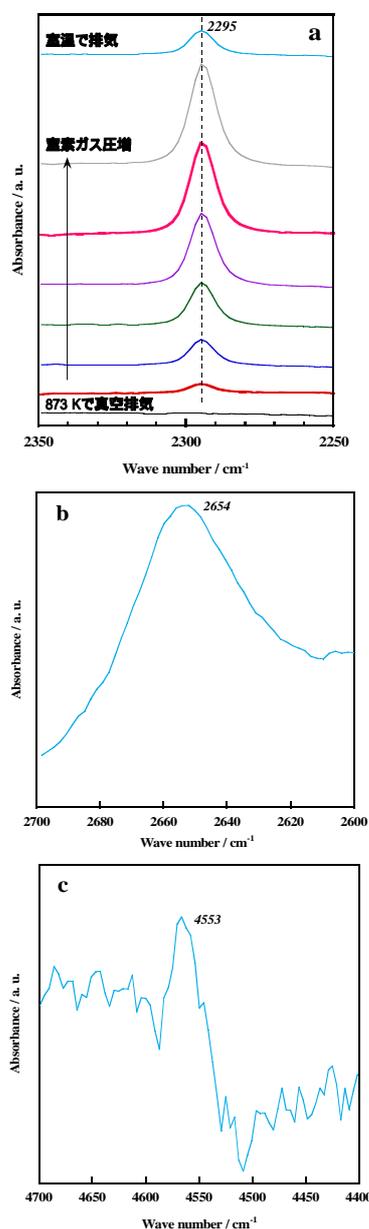


図3 銅イオン交換ゼオライト試料に窒素を吸着させたときのIR (a, b) およびDR-NIRスペクトル。

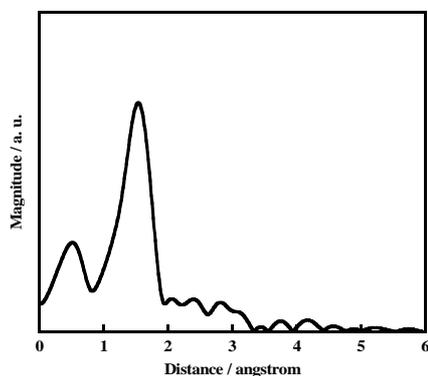


図4 873 K で真空加熱処理した銅イオン交換ゼオライト試料の EXAFS スペクトル。

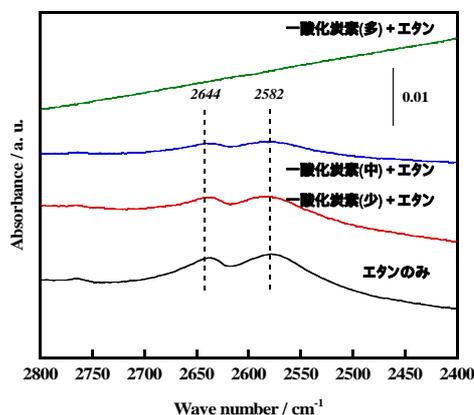


図5 銅イオン交換ゼオライトに吸着したエタンの IR スペクトル。

次に、一酸化炭素とエタンの共吸着法を利用して、このような二核  $\text{Cu}^+$  種を形成している  $\text{Cu}^+$  種の状態を検討した。銅イオン交換ゼオライト中の二核  $\text{Cu}^+$  サイトに室温でエタンが吸着すると、エタン分子中の C-H 伸縮振動に帰属できる IR バンドが 2644 および 2582  $\text{cm}^{-1}$  に観測される。そこで、予め、所定の量の一酸化炭素を試料に吸着させておいて、エタンを吸着させる実験を行った。これまでの研究により、ゼオライト中には少なくとも二種類の  $\text{Cu}^+$  種の存在が確認されている（一酸化炭素を吸着させると、2159 および 2151  $\text{cm}^{-1}$  に IR バンドを示す  $\text{Cu}^+$  種）。図中で一酸化炭素(少)と表記したスペクトルは、2159  $\text{cm}^{-1}$  に IR バンドを示す  $\text{Cu}^+$  種を一酸化炭素で覆ったことを、一酸化炭素(中)と表記したスペクトルは、2159  $\text{cm}^{-1}$  に IR バンドを示す  $\text{Cu}^+$  種と 2151  $\text{cm}^{-1}$  に IR バンドを示す  $\text{Cu}^+$  種の一部を一酸化炭素で覆ったことを、一酸化炭素(多)と表記したスペクトルは、2159 および 2151  $\text{cm}^{-1}$  に IR バンドを示す  $\text{Cu}^+$  種を一酸化炭素で覆ったことを意味する。これらの結果から、エタンを橋かけして吸着する二核  $\text{Cu}^+$

サイトは一酸化炭素を吸着すると 2151  $\text{cm}^{-1}$  に IR バンドを示す二つの  $\text{Cu}^+$  種からなっていることが明らかとなった。さらに、このような二核  $\text{Cu}^+$  種に吸着したエタンの吸着熱は 67  $\text{kJ mol}^{-1}$  となることがはじめて明らかにされた。以上の結果から、銅イオン交換ゼオライト中の窒素の固定化に対する活性中心の状態を理解する上でも重要な情報を得ることができた。

## 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2件)

A. Itadani, Y. Sogawa, A. Oda, H. Torigoe, T. Ohkubo, and Y. Kuroda, Further Evidence for the Existence of a Dual- $\text{Cu}^+$  Site in MFI Working as the Efficient Site for  $\text{C}_2\text{H}_6$  Adsorption at Room Temperature, *Langmuir*, 査読有, **29**, 9727–9733 (2013). DOI: 10.1021/la4018568.

A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, Formation of a Stable Monomeric  $\text{Zn}^0$  and  $\text{Zn}^+$  Species in MFI-Type Zeolite: Insight from in-situ XAFS Spectroscopy and DFT Calculation, *Photon Factory Activity Report 2012 (Highlights, PartA)*, 査読無, No. 30 **2013**, 44–45.

[学会発表](計1件)

板谷篤司, 鳥越裕恵, 織田晃, 大久保貴広, 湯村尚史, 小林久芳, 黒田泰重, アルカリ土類金属イオン交換 MFI 型ゼオライトの二酸化炭素吸着特性, 第 26 回日本吸着学会研究発表会 2012 年 11 月 15 日, 産業技術総合研究所 (つくば)。

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

板谷 篤司 (ITADANI ATSUSHI)

京都大学物質 - 細胞統合システム拠点

研究者番号: 60379708