

ナノおよびメソ細孔材料を利用した酸素・メタン分子活性化

Activation of oxygen or methane molecules by utilizing nano- and meso-porous materials

岡山大学大学院自然科学研究科 特別契約職員 (助教) 板谷 篤司

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, **Atsushi Itadani**

1. はじめに

二酸化炭素や一酸化二窒素と同様に温室効果ガスとして知られるメタンは一方で新しいエネルギー源として注目されている。C1 アルコールやアルデヒド等を原料として有用なものを生産する化学工業において、これらの出発原料は、直接、メタンからつくられたものが多い。最近、我々は、ゼオライトを銅イオンで交換した試料 (CuMFI) が、室温でさえ、メタンガスを活性化することを見出した^[1]。この CuMFI は、室温で窒素^[2] や水素^[3] も強く吸着することで知られており、様々なガスの吸着剤や活性化剤としての応用が期待されている物質である。また、活性サイトは、CuMFI を高温で真空加熱処理することによって試料中に形成される一価の銅イオン (Cu⁺) 種であることも明らかにされている^[1-3]。さらに、最近、この試料は、室温で酸素ガスも吸着することがわかってきた。そこで、メタンや酸素の両方を活性化できれば、付加価値のある物質、例えば、メタノール合成等にこの CuMFI 試料は応用できると考えられる^[4]。

本研究は、この CuMFI をモデル触媒として、より効率的な酸素・メタン活性化材料を開発するための知見を得ることを目的とした。そのために、まず、CuMFI 中の活性サイトのキャラクター化を行った。得られた知見を基に、ナノおよびメソ細孔を有する材料に銅イオンを担持し、酸素・メタン活性化の可能性について検討した。

2. 実験方法

CuMFI の調製は、ナトリウム型の MFI ゼ

オライト (NaMFI; 東ソー製、Si/Al=11.9) を出発原料として用い、NaMFI を酢酸銅と酢酸アンモニウムの混合水溶液中、室温で1時間攪拌することにより行った^[5]。銅イオン交換率の異なる CuMFI 試料は、攪拌操作を繰り返すことにより得た。得られた試料は、CuMFI-X (X: 銅イオン交換率 (%)) と表記する。イオン交換率は、2個のナトリウムイオンが1個の銅イオンと交換されたときを100%と定義している。吸着実験前、試料を、873 Kで4時間、1.3 mPaのもと真空加熱処理した。前処理した試料について、容量法により298 Kで吸着等温線を測定した (これを一次吸着とよぶ)。一次吸着終了後、試料を298 Kで4時間、1.3 mPaのもと真空排気処理を行い、再び、298 Kで吸着等温線を測定した (これを二次吸着とよぶ)。拡散反射 (DR UV-Vis-NIR) および赤外線吸収 (IR) スペクトルの測定は、*in situ*、室温で測定した。X線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルは、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光を用いて室温で行った。

3. 結果と考察

銅イオン交換率の異なる CuMFI について、298Kで測定した酸素およびメタンの吸着等温線を図1に示す。いずれの等温線も低圧領域で吸着量の著しい増加がみられる。特に興味深いことは、銅イオン交換率が高い CuMFI-135 試料で一次吸着等温線と二次吸着等温線との間に吸着量の差がみられる。すなわち、酸素やメタンは CuMFI-135 上で不可逆吸着されており、室温付近の温度でさえ CuMFI-135 はこれらのガスと強く相互作用していることが明らかであ

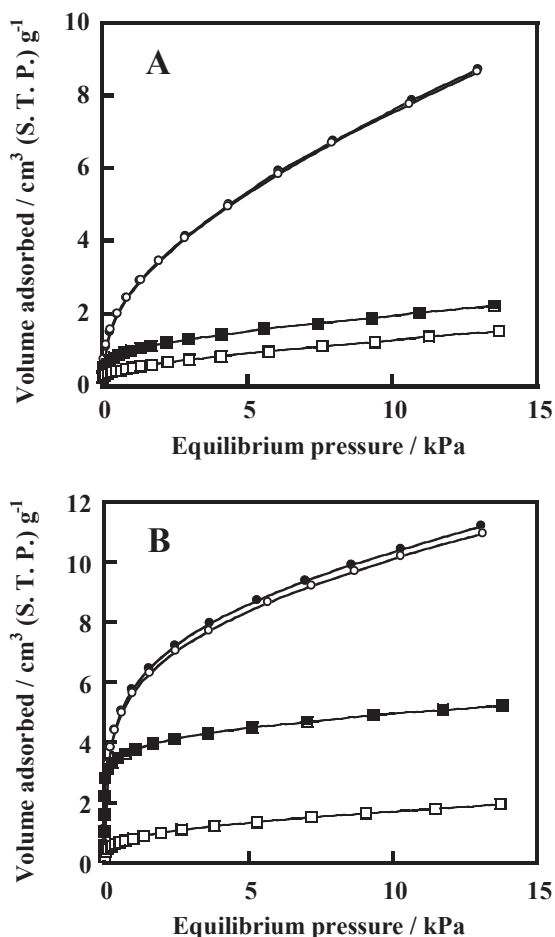


図1 (A) CuMFI-75 および (B) CuMFI-135 の酸素 (■, □) および (●, ○) メタン吸着等温線; (■, ●): 一次吸着; (□, ○): 二次吸着。

る。このように CuMFI-135 上に強く吸着した酸素およびメタンについて、試料中の Cu^+ 活性サイトの数に対する不可逆吸着した気体分子の数の割合を求めた。CuMFI-75 および CuMFI-135 に強く吸着した酸素については 0.08 および 0.19 とそれぞれ見積もられた。同様に、メタンについては ≈ 0 (CuMFI-75) および 0.02 (CuMFI-135) という値が求まった。これらの結果から、酸素およびメタンと強く相互作用する Cu^+ 活性サイトは、銅イオン交換率が高くなるにつれて CuMFI 中に形成されること、さらに、そのような試料中に存在する Cu^+ サイトのうちのおよそ 20% (酸素の場合) ある

いは 2% (メタンの場合) の Cu^+ のみがこれらのガスとの強い相互作用に寄与することが示唆された。

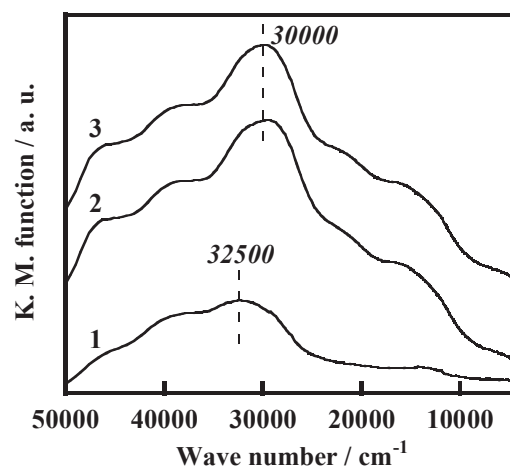


図2 CuMFI-135 の DR UV-Vis-NIR スペクトル: (1) 873 K で真空加熱処理したもの; (2) 室温で酸素を吸着させたもの; (3) 室温で再排気したもの。

図2に酸素吸着前後で測定した CuMFI-135 についての DR UV-Vis-NIR スペクトルを示す。873 K で真空加熱処理した試料について、 32500 cm^{-1} を中心としたバンドが観測されており、このバンドは Cu^+ の $3d^{10}$ から $3d^9 4s^1$ への電子遷移に帰属できる。酸素吸着後、 30000 cm^{-1} 付近にバンドが出現したことから、このバンドを銅-酸素吸着種に帰属した。 30000 cm^{-1} 付近のバンドは室温での再排気によってもバンドの位置や強度はほとんど変わらなかった。また、CuMFI-75 試料についても同様の実験を行ったところ、 30000 cm^{-1} 付近にバンドは観測されたが CuMFI-135 についてのものよりもバンドの強度が小さかった。したがって、 30000 cm^{-1} 付近にバンドを示す銅-酸素吸着種は吸着等温線で観測された不可逆吸着種に相当すると考えることができる。そこで、このような吸着酸素種の構造情報を得るために XAFS スペクトルの測定を行った。

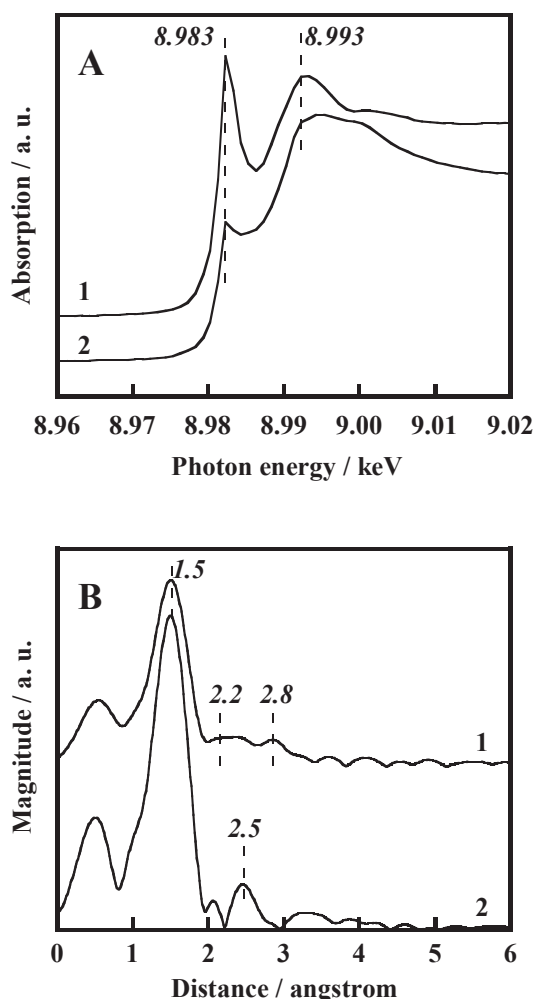


図3 CuMFI-135の(A) XANES および(B) EXAFS スペクトル：(1) 873 Kで真空加熱処理したもの；(2) 室温で酸素を吸着させ、その後、室温で再排気したもの。

酸素吸着前後のCuMFI-135についてのX線吸収端近傍微細構造(XANES)スペクトルを図3Aに示す。873 Kで真空加熱処理した試料について、Cu⁺の1s-4p遷移に帰属できる特徴的なバンドが8.983 (1s-4p_π) および8.993 (1s-4p_σ) keVに出現している。Cu⁺による二つのバンドの出現は、Cu⁺がlinearあるいはplanar配位構造をとっていると考えることによって説明される^[6]。室温で酸素を不可逆吸着させると、8.983 keVのバンドの強度は著しく減少した。このことからCu⁺は室温で酸素

と強く相互作用していることは明らかである。広域X線吸収端微細構造(EXAFS)スペクトルをフーリエ変換した銅周りの動径分布関数を図3Bに示す。873 Kで真空加熱処理後の試料について、約1.5 Å (位相シフト補正前)に最近接酸素原子からのback-scatteringに起因するバンドが観測されている。このバンドをCu-Oでカーブフィッティング解析したところ、Cu周りには2個あるいは3個の酸素原子が配位していることがわかった。さらに、2.2および2.8 Å (位相シフト補正前)付近にもバンドが出現しており、これらのバンドは最近接銅原子からのback-scatteringによるものである。これらのバンドはCuMFI-75ではほとんどみられなかった。2.2および2.8 ÅのバンドをCu-Cuでカーブフィッティング解析すると、いずれの場合も銅周りに存在する銅イオンの数は約1個と求まった。次に酸素を強く吸着した試料について新たなバンドが2.5 Å (位相シフト補正前)付近に出現した。この2.5 Åのバンドは、Cu-OあるいはCu-Cuに起因すると考えられ、どちらによるものなのかは現段階では明らかとなっていないが、本研究ではこのバンドをCu-Oでカーブフィッティング解析を試みた。その結果、銅周りの酸素原子の配位数は4個と求まった(ただし、この値は骨格酸素原子の数を含んでいる)。これらの結果から、CuMFI上に強く吸着した酸素は現段階では(end-on)cis-μ-1,2-peroxo dicopperのような構造をとっていると考えている。すなわち、このような二核構造をとるCu⁺サイトが酸素活性化サイトであることが示唆された。吸着データおよび上述した分光測定データを考慮すると、このような二核Cu⁺サイトは、銅イオン交換率が高いCuMFI試料で形成される。一方、これまでの我々の研究において、メタン活性化サイトは単核のCu⁺サイトであることを明らかにしている^[1]。

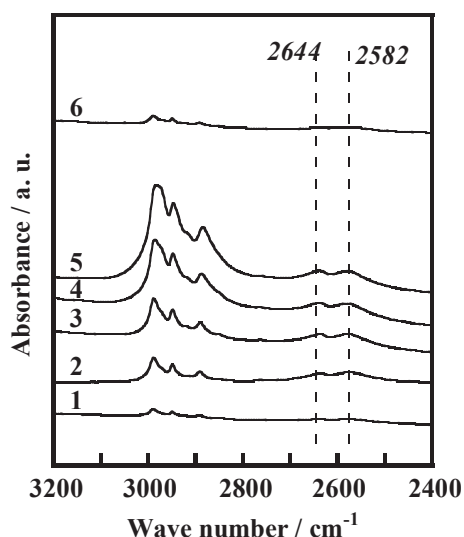


図4 CuMFI-135 に室温でエタンを吸着させたときの IR スペクトル：(1) 0.27 Pa；(2) 10 Pa；(3) 80 Pa；(4) 420 Pa；(5) 980 Pa（いずれもエタン平衡圧）。(6) 吸着後、室温で再排気したときのスペクトル。それぞれのスペクトルは、吸着後あるいは再排気後のスペクトルから 873 K で前処理したときのスペクトルを引いた差スペクトルを表している。

二核 Cu^+ サイトについてさらに詳細な情報を得るために、メタンと同じアルカン分子であるエタンガスをプローブとして用いた実験を行った。図4に、CuMFI-135 を室温でエタンガスにさらしたときの IR スペクトルを示す。ごく低圧のエタンガスに CuMFI-135 をさらすと 2644 および 2582 cm^{-1} に IR バンドを示した。これらのバンドは CuMFI 中の単核の Cu^+ に吸着されたエタン種によるとこれまでに報告されている⁷⁾。本研究で我々は、CuMFI-135 中の二核サイトに酸素を強く吸着させた後、エタンガスに試料をさらすと、2644 および 2582 cm^{-1} の IR バンドはほとんど観測できないことを見出した（図5）。このことは酸素活性化サイトがエタン活性化サイトに相当することを示唆したものであるとともに、2644 および 2582 cm^{-1} に観測される IR バンドは、単核の Cu^+ サイトに吸着したエタン種によるものではなく、二核の Cu^+ サイトに吸着したエタン種に帰属でき

ることを示したものである。

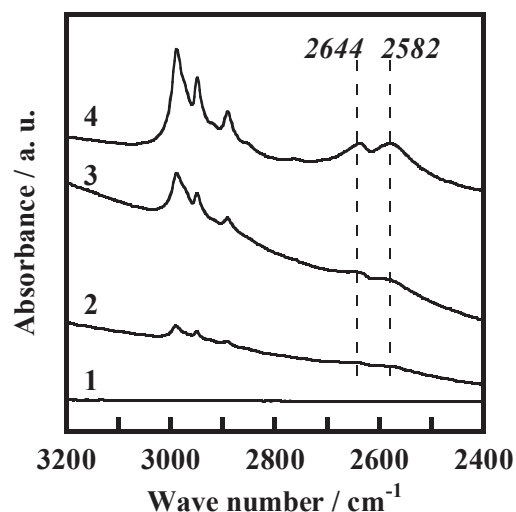


図5 酸素を吸着した CuMFI-135 にエタンを吸着させたときの IR スペクトル：(1) 酸素吸着後室温で再排気；(2) 2.66 Pa；(3) 70 Pa（いずれもエタン平衡圧）。(4) 図4のスペクトル3（エタン平衡圧 80 Pa）。図4と同様にそれぞれのスペクトルは差スペクトルを表している。

CuMFI 中の二核の Cu^+ サイトに吸着した酸素種とメタンとの反応性について検討した。図6は、CuMFI-135 中の二核サイトに酸素を強く吸着させた後、紫外線照射処理を施し、次いで、メタンを導入し、紫外線を照射したときの DR UV-Vis-NIR スペクトルを示している。吸着した酸素種に紫外線を照射すると 30000 cm^{-1} のバンドは消滅し、22000 cm^{-1} 付近にバンドが出現した。このバンドは bis(μ -oxo)dicopper 種によると帰属した。次に室温でメタンを導入し、再び紫外線照射処理を行うと 22000 cm^{-1} のバンドの強度は照射時間の増加とともに弱くなっていくことがわかる。このことは、bis(μ -oxo)dicopper 種とメタンが反応していることによると解釈できる。現在、反応生成物の検出を試みている。さらに、メソ細孔を有するシリカ物質（MCM-41）に銅イオンを交換した試料についても同様の試みを行っている。

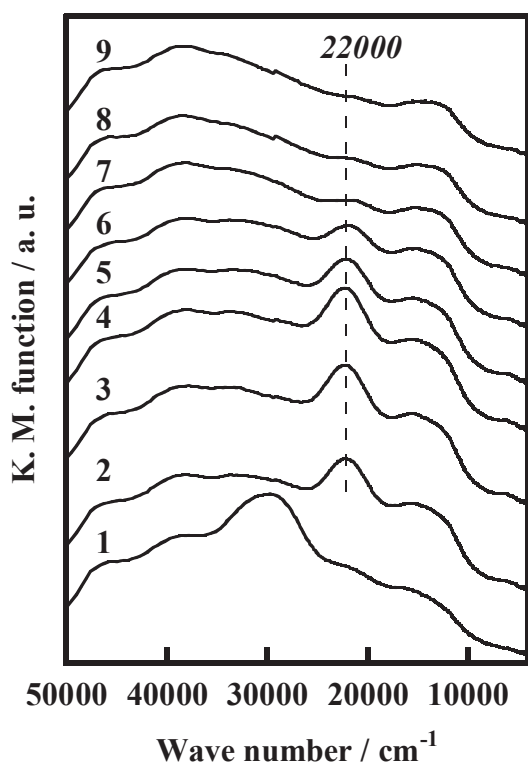


図6 CuMFI-135のUV-Vis-NIRスペクトル：(1)酸素吸着後室温で再排気；(2) 10 min；(3) 30 min；(4) メタンを導入（平衡圧630 Pa）；(5) 10 min；(6) 30 min；(7) 60 min；(8) 120 min；(9) 180 min。時間は紫外線を照射した時間の合計を表している。

4. まとめ

ゼオライトのようなナノ細孔（反応場）を有する試料中にCu⁺イオンを形成させると室温で酸素やメタンを活性化できることがわかった。また、これらのガスの活性化サイトの状態を検討したところ、二核構造をとるCu⁺サイ

トが酸素の活性化に重要な働きを示すことが明らかとなった。ここで得られた知見は、新規活性化触媒を開発するうえでの活性化サイトの構築に有用な情報であると考えている。

謝辞

本研究は岡山大学大学院自然科学研究科（理学系）黒田泰重教授との共同研究によるものです。また、本研究を行うにあたり援助していただいた財団法人近畿地方発明センターに感謝いたします。

参考文献

- [1] A. Itadani *et al.* *J. Phys. Chem. C* **113**, 7213 (2009).
- [2] Y. Kuroda *et al.* *J. Phys. Chem. B* **103**, 2155 (1999).
- [3] Y. Kuroda *et al.* *Chem. Lett.* 1580 (2004).
- [4] 例えば、M. H. Groothaert *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1394 (2005).
- [5] A. Itadani *et al.* *J. Phys. Chem. C* **111**, 12011 (2007).
- [6] L-S. Kau *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6433 (1987); L-S. Kau *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7103 (1989)
- [7] E. Pidko and V. Kazansky *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1939 (2005).

研究成果発表

- 1) A. Itadani *et al.* *J. Phys. Chem. C* in press.