

## 《 解 説 》

## メタンをプローブに用いた赤外分光法による塩基点の評価

木島まどか, 大久保達也

東京大学大学院工学系研究科

固体表面や細孔性材料の細孔内における活性点の評価は、触媒や吸着材料としての利用を考える上で重要であるが、塩基点の評価手法はまだ確立されているとはいえない。プローブ分子を用いた赤外分光法による固体表面の評価は、このような目的に対して有効である。メタンは塩基点のプローブとして有望であるが、塩基点だけでなくゼオライトのカチオンサイトなど、強い静電場を有するサイトとも相互作用する。しかし静電場サイトに選択的に吸着するCOとの2成分吸着を行うと、メタンの静電場サイトへの吸着を同定することができる。本解説では、プローブ分子に必要とされる条件、メタンおよびCOのスペクトルの解釈について概説した後、メタンとCOの2成分吸着を用いてチタノシリケートETS-10のNaおよびCsイオン交換体について塩基点評価を行った結果を紹介する。

## 1. 塩基点のプローブとしてのメタン

固体表面や細孔性材料の細孔内における活性点の評価は、触媒や吸着材料としての利用を考える上で重要である。現段階では、酸点の評価方法はほぼ確立されているが、塩基点に関してはまだ十分とはいえない。プローブ分子を用いた赤外分光法による固体表面の評価は、このような目的に対して有効である。この手法は、ある静電場内に置かれた分子の特性振動数が静電場の影響で変化するvibrational Stark effect<sup>1)</sup>や、化学吸着による電荷移動に伴い分子の特性振動数が変化することを利用して、材料表面や細孔内の静電場強度や化学吸着サイトの強さやその量を知る、というものである。

赤外分光法におけるプローブ分子に必要とされる条件は、Knözingerの総説<sup>2,3)</sup>に詳しい。ここでは簡単に紹介する。

- ① 材料との相互作用によりプローブ分子のスペクトルが変化したとき、その相互作用の種類を特定できる。
- ② プローブ分子が酸、塩基どちらかに選択的に

吸着する。

- ③ 相互作用の強さの指標となる量（振動数変化の大きさなど）が測定できる。
- ④ 分子吸光係数が測定に十分なだけ大きい。
- ⑤ 分子吸光係数が計算できることが望ましい。
- ⑥ 相互作用の強さの指標となる量が十分に大きく、強度の異なるサイトを識別できる。
- ⑦ 分子サイズが小さく、狭い細孔などにアクセスできる。
- ⑧ 反応性が低い。

ただし、これらの条件は理想的なものであり、これら全てを満たすプローブ分子があるわけではない。現在、これらの条件のうちいくつかを満たす塩基点評価のプローブ分子として、CH酸であるクロロホルム、アセチレン、メタン、NH酸であるピロールなどが検討されており、Lavalley<sup>4)</sup>、Knözinger<sup>2,3)</sup>が総説にまとめている。この中でメタンは、他のプローブ分子に比べて、分子径が小さい、反応性が低い、構造が単純でスペクトルがわかりやすい、などの利点を持っており、塩基点のプローブとして有望である。しかし材料との相互作用が小さいため、十分な吸着量を得るためには冷却が必要であり、特殊なセルを必要とする。

メタンは上の条件のほとんどを満たすが、②に関して、塩基点だけでなくゼオライトのカチオンサイ

トなど、強い静電場を有するサイト（時としてルイス酸として働く）とも相互作用するため、スペクトルの解釈に注意を要する。これはメタンに限ったことではなく、例えばクロロホルム<sup>5,6)</sup>やアセチレン<sup>3)</sup>においてもこの問題が指摘されている。しかしメタンの場合、静電場を有するサイトに選択的に吸着するCOとの2成分吸着を行うことによって、静電場サイトへの吸着を識別することができ、実際にCeO<sub>7</sub>、MgO<sup>8,9)</sup>、やゼオライトY<sup>10)</sup>について、2成分吸着が用いられている。COは分散力の指標である $\epsilon_L$ が91.7 K<sup>11)</sup>であり、メタンの148.6 K<sup>11)</sup>に比べて小さいが、双極子をもつため十分に強い静電場を有するサイトにはメタンより強く吸着する。つまり、あらかじめメタンを吸着させておいた後にCOを導入した時、メタンとCOの交換が進むようであれば、それは強い静電場を有するサイトへの吸着に起因するピークであるということが出来る。また、COはメタンと同程度の分子サイズを持つ（ $\sigma_L$ はCOで0.3690 nm<sup>11)</sup>、メタンで0.3758 nm<sup>11)</sup>）ため、立体的な問題も最小限にとどめられる。このように、適切な大きさの分散力を持つ極性分子COが存在することから、メタンおよびメタンとCOの2成分吸着の利用は、塩基点評価に適している。

## 2. スペクトルの解釈

### 2.1 吸着メタン

メタンは四つの特性振動を持つ。このうち、全対称伸縮振動 $\nu_1$ と縮重変角振動 $\nu_2$ は赤外不活性、三重縮重伸縮振動 $\nu_3$ と三重縮重変角振動 $\nu_4$ は赤外活性である。しかし、吸着により分極が起きると、本来赤外不活性な振動によっても双極子モーメント変化が起き、赤外活性になる。特に $\nu_1$ は赤外活性になったときの吸収係数変化が $\nu_2$ より大きく、吸着種のスペクトルが比較的に見やすい。

メタンの分極によって全対称伸縮振動の特性振動数 $\nu_1$ も変化し、相互作用のない分子に対する振動数シフトの大きさ $|\Delta\nu_1|$ は相互作用の大きさと対応する。これまで種々のゼオライトについてメタンの吸着状態が赤外分光によって調べられている（例えばZSM-5<sup>12)</sup>、L<sup>13)</sup>）が、これらはカチオンのサイズが小さい方、つまり局所電場が強い方が $|\Delta\nu_1|$ が大きくなっており、カチオンサイトとの静電的な相互作用と考えられている。このような場合には、密度汎

関数法を用いた検討<sup>14)</sup>などにより、 $|\Delta\nu_1|$ が電場強度 $E$ の2乗に比例することが示されている。 $|\Delta\nu_1|$ と $E$ の量的関係を求める方法はいくつか提案されている（例えばDuranら<sup>15)</sup>）が、まだ十分に確立されているとは言えない。塩基点におけるメタンの吸着についての実験的検討は、上に述べたように塩基性酸化物CeO、MgOおよびゼオライトYについて報告があるのみである。計算による検討例も限られている<sup>16)</sup>。

### 2.2 吸着CO

COの伸縮振動の回転基底準位間の遷移（Q枝）は本来禁制であるが、吸着すると禁制が解け、吸収が現れる。COはゼオライトのカチオンと強く相互作用し、実験<sup>3,17,18)</sup>および計算<sup>18-20)</sup>による検討によって、COとカチオンの相互作用はほとんど静電場とCOの双極子との静電相互作用で説明できることが示されている。これらによると、相互作用のない分子に対する振動数シフト $|\Delta\nu|$ は電場強度 $E$ に比例する。 $|\Delta\nu|$ と $E$ の関係は、メタンと同様いくつかの計算方法で求められている（例えばPacchioniら<sup>20)</sup>）。

## 3. 適用例：チタノシリケートETS-10の塩基点評価

結晶性のマイクロポーラス材料であるETS-10の塩基点評価を行った例を紹介する。ETS-10は近年合成された<sup>21)</sup>チタノシリケートであるが、Philippouら<sup>22)</sup>によって、非常に強い塩基性を示すことがイソプロパノールの転化反応を用いて明らかにされている。著者らはETS-10のNaおよびCsイオン交換体それぞれについて、メタンとCOの吸着を行い赤外分光法により塩基点の強度を評価した。

### 3.1 実験

材料は、Dasら<sup>23)</sup>の方法によりETS-10とETS-4の混合物を得、これを種結晶としてKrishnaら<sup>24)</sup>の方法により(Na, K)-ETS-10を合成した。これを塩化物を用いてイオン交換し、NaおよびCsイオン交換体を得た。XRDにより(Na, K)-ETS-10が合成され、イオン交換によっても構造が壊れないことを確認した。また液体窒素温度におけるアルゴン吸着測定から、得られた材料がマイクロ孔を有することを確認した。細孔容量はNa体、Cs体それぞれ0.085 cm<sup>3</sup>/g、0.056 cm<sup>3</sup>/gであった。

赤外分光測定は、錠剤成型器を用いて試料を厚さ

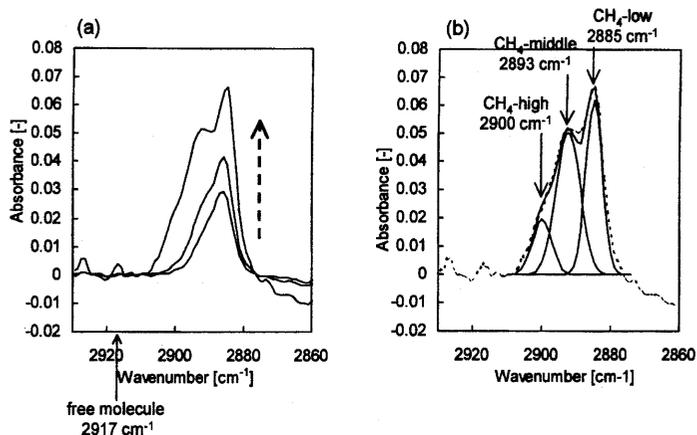


図1 (a) Infrared spectra of methane  $\nu_1$  on Na-ETS-10. The dotted arrow indicates the increase of equilibrium gas phase pressure. (b) After deconvolution of the highest spectrum of (a).

表1 The frequencies  $\nu_1$  and the shift widths  $\Delta\nu_1$  of methane adsorbed on ETS-10, and the strengths of the electric fields  $E$  estimated with the  $\Delta\nu_1$  values.

		$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$E$ [V/nm]*
Na-ETS-10	CH <sub>4</sub> -high	2900	-17	-
	CH <sub>4</sub> -middle	2893	-24	9.0
	CH <sub>4</sub> -low	2885	-32	10.1
Cs-ETS-10		2893	-24	-

\* Estimated according to Ref.15.

100  $\mu\text{m}$  の自立ウェハに成型し、透過法によって行った。セルはSpecac社製のものを用いた。まず真空下523 Kで3時間、脱水を行った。これを真空引きしながら自然放冷したのち液体窒素でさらに冷却し、試料近傍のヒーターを用いて測定温度である113 Kに制御し測定を行った。測定はNicolet社製のMagna-IR 560を用い、分解能2 cm<sup>-1</sup>、積算回数50回で行った。

### 3.2 Na-ETS-10の評価

図1(a)にNa-ETS-10にメタンを導入していったときの全対称伸縮振動 $\nu_1$ のスペクトル変化を示す。各スペクトルは、ガスを一定量導入した後、平衡に達してから測定したものであり、図中の矢印は気相圧の増加を示している。図1(b)に、ガウス分布を仮定してピーク分離をした結果を示す。ピーク分離の結果から、三つの吸収帯があることがわかる。これら

の吸収帯の振動数および相互作用のない分子(特性振動数2917 cm<sup>-1</sup><sup>25)</sup>に対する振動数シフト $\Delta\nu_1$ を表1にまとめた。図1(a)で、低圧において低波数側(CH<sub>4</sub>-low)のピークが先に増加することから、このピークに対応する吸着サイトにおいて、メタンと材料との相互作用が他の吸着サイトより大きいことがわかる。これはCH<sub>4</sub>-lowの $|\Delta\nu_1|$ が大きいことと対応している。

メタンを吸着させた状態からCOを導入したときの、メタンの $\nu_1$ のスペクトル変化を図2(a)に、COのスペクトル変化を図2(b)に示す。また、これをピーク分離したときの、それぞれのピークの強度変化を図3(a)に示す。これらから、COの導入によりメタンの低波数側の二つのピーク(CH<sub>4</sub>-lowとCH<sub>4</sub>-middle)が減少したことがわかる。よって、これらのサイトは静電場を有するカチオンサイトと考えられる。(厳密には、カチオンだけでなく骨格の酸素原子とも相互作用している可能性も考える必要があるが、それについては省略する。)高波数側にあるもうひとつのピーク(CH<sub>4</sub>-high)はCOの導入による影響がなく、静電場のほとんどないサイトである。このようなサイトとして、骨格の酸素原子が塩基点として働き、メタンが酸となって酸-塩基相互作用していることが考えられる。

図3(b)には、COの低波数側のピーク(CO-low)の強度に対する、メタンの低波数側の二つのピーク(CH<sub>4</sub>-lowとCH<sub>4</sub>-middle)の強度減少量を示した。これら二つのピークの強度減少量はCO-lowの強度

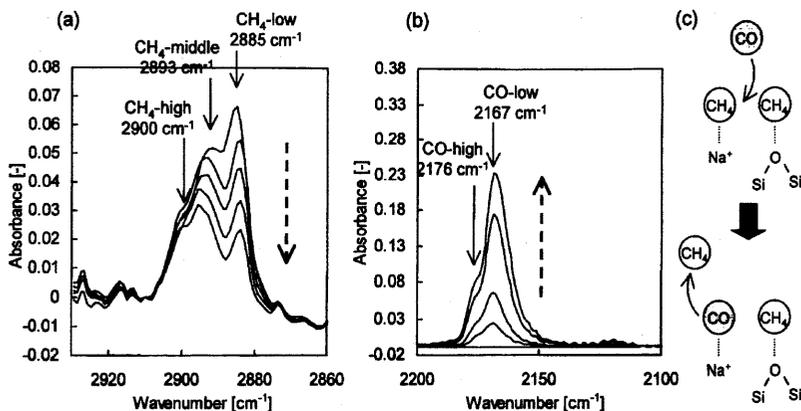


図2 Spectral changes of (a) methane  $\nu_1$  and (b) carbon monoxide along with the subsequent adsorption of carbon monoxide to methane on Na-ETS-10. The dotted arrows indicate the increase of equilibrium gas phase pressure of carbon monoxide. (c) Image of the replacement of methane by carbon monoxide on cationic sites.

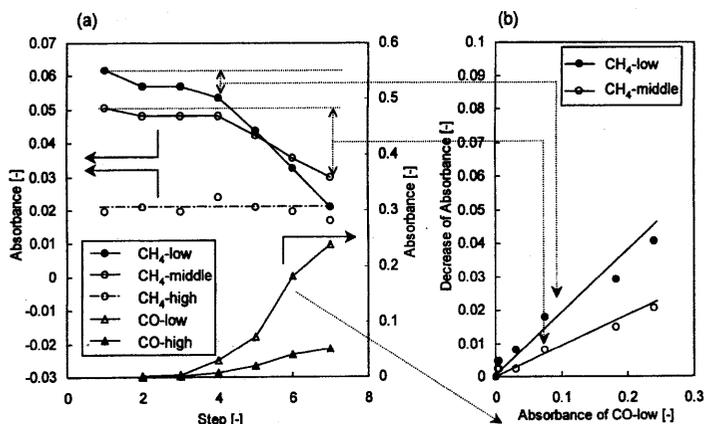


図3 (a) Variations of the absorption intensity of methane and carbon monoxide along with the increase of equilibrium gas phase pressure of carbon monoxide. A larger step corresponds to a higher equilibrium pressure. (b) Dependence of the decrease of  $\text{CH}_4$ -middle and  $\text{CH}_4$ -low by the introduction of carbon monoxide on the intensity of  $\text{CO}$ -low.

増加と比例している。また、図3(a)からわかるように、 $\text{CO}$ -lowと $\text{CO}$ -highの吸収強度もほぼ比例関係にある。これらのことから、メタンの低波数側の二つのピークに対応するサイトに吸着したメタン分子が、 $\text{CO}$ の二つのピークに対応するサイトに吸着した $\text{CO}$ 分子によって置換されたことが言える(図2(c))。ここでは、それぞれのサイトの対応関係までは明確にみられなかった。

### 3.3 Cs-ETS-10の評価

図4に、Cs-ETS-10におけるメタンの $\nu_1$ のスペクトルを示す。Cs-ETS-10におけるメタンの吸着では、

Na-ETS-10と異なり、ピークはひとつしか見られなかった。一方、 $\text{CO}$ のスペクトルは、気相とほぼ同じ位置にピークが見られ、Cs-ETS-10の細孔内の静電場はNa-ETS-10と異なり非常に弱いということがわかった(表2)。それに対して図4からわかるように、メタンの $\nu_1$ はNa-ETS-10と同程度の $|\Delta\nu_1|$ を示している。このことから、Cs-ETS-10におけるメタンの分極は静電場以外の相互作用によるものと考えられる。このようなサイトとして、骨格の酸素原子が塩基点として働いていることが考えられる。

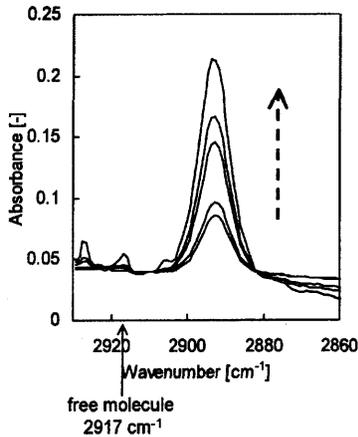


図4 Infrared spectra of methane  $\nu_1$  on Cs-ETS-10. The dotted arrow indicates the increase of equilibrium gas phase pressure.

表2 The frequencies  $\nu$  and the shift widths  $\Delta\nu$  of carbon monoxide adsorbed on ETS-10, and the strengths of the electric fields  $E$  estimated with the  $\Delta\nu$  values.

		$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$E$ [V/nm]*
Na-ETS-10	CO-high	2176	24	3.9
	CO-low	2167	17	2.7
Cs-ETS-10		2145	2	0.32

\* Estimated according to Ref.20.

### 3.4 他の固体塩基との塩基強度の比較

既往の研究で報告されている、塩基点への吸着に帰属される吸収帯のピーク位置と、ここで紹介したETS-10におけるピーク位置の関係を図5に示した(Na-ETS-10の点線<2893, 2884 cm<sup>-1</sup>>は、カチオンサイトへの吸着であるが、塩基点とも相互作用している可能性が残っている)。ETS-10の塩基点におけるメタンの分極は、MgO (2900, 2890 cm<sup>-1</sup>) やゼオライトY (Cs体2889 cm<sup>-1</sup>, Na体2900 cm<sup>-1</sup>)と同程度であり、ETS-10がこれらと同程度の強度の塩基性を有することが示された。Phillippouらによって報告されているイソプロパノールの転化反応では、アセトンの選択性が大きいことから、Cs-ETS-10の方が(Na, K)-ETS-10より塩基性が強いとしている。このことはNa体の2900 cm<sup>-1</sup>とCs体

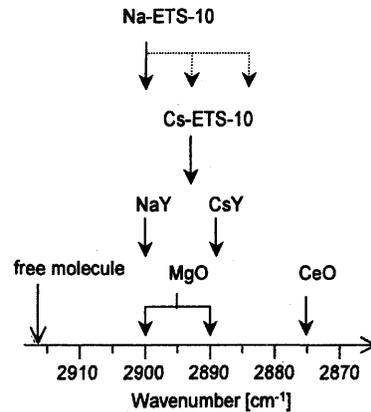


図5 Frequencies of absorption bands of methane  $\nu_1$  which are assigned to methane molecules adsorbed on basic sites, on ETS-10, CeO<sup>7)</sup>, MgO<sup>8)</sup> zeolite Y<sup>10)</sup>. The dotted arrows of Na-ETS-10 indicate the bands which have some possibilities of the basic sites.

の2893 cm<sup>-1</sup>の違いに依ると考えることもできるが、今回の結果でNa体において強い静電場の存在が確認できた(表2)ことから、(Na, K)-ETS-10で強い静電場を持つカチオンサイトがルイス酸触媒として働き、プロベンの生成量が大きくなったためにアセトン選択率が下がっている可能性も考えられる。

### 4. 今後の展望

メタンをプローブとした赤外分光法による塩基点評価は、低温用の測定系さえ整えば、測定時間も短く簡便な方法である。つまり、現状の問題は測定系を整えることの困難さにあるように思う。著者らが用いたセルは市販のものであるが、前処理温度を523 Kまでしか上げられないなど、改善すべき点があった。

固体塩基の種類が少ないことも、このような研究があまり多くなされていない理由の一つと考えられる。近年、ETS-10の他にも新しいタイプの比表面積の大きい固体塩基が報告<sup>26)</sup>されている。新規材料の開発とともに塩基点の評価手法確立の必要性も高まるであろう。

### 文 献

- 1) D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3179 (1993).
- 2) H. Knözinger, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; G. Ertl, H. Knözinger, and J. Ed. Weitkamp, Wiley-

- VCH: Weinheim, Vol.2, p.707 (1997).
- 3) H. Knözinger and S. Huber, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2047 (1997).
  - 4) J. C. Lavalley, *Catalysis Today*, **27**, 377 (1996).
  - 5) E. Bosch, S. Huber, J. Weitkamp, and H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 579 (1999).
  - 6) M. Sánchez-Sánchez, T. Blasco, and F. Rey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4529 (1999).
  - 7) C. Li and Q. Xin, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1992 (1992).
  - 8) C. Li, G. Li, and Q. Xin, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1993 (1994).
  - 9) A. M. Ferrari, S. Huber, H. Knözinger, K. M. Neyman, and N. Rösch, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4548 (1998).
  - 10) S. Huber and H. Knözinger, *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 111 (1995).
  - 11) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and J. E. Ploing, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Ed., McGraw-Hill (1987).
  - 12) T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Langmuir*, **4**, 433 (1988).
  - 13) T. Yamazaki, K. Honma, M. Katoh, and S. Ozawa, *Chem. Lett.*, 1101 (1996).
  - 14) A. M. Ferrari, K. M. Neyman, S. Huber, H. Knözinger, and N. Rosch, *Langmuir*, **14**, 5559 (1998).
  - 15) M. Duran, J. L. Andrés, A. Lledós, and J. Bertrán, *J. Chem. Phys.*, **90**, 328 (1989).
  - 16) L. A. M. M. Barbosa, G. M. Zhidomirov, and R. A. van Santen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3909 (2000).
  - 17) A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spoto, L. Carnelli, and C. O. Areán, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9577 (1994).
  - 18) P. Ugliengo, E. Garrone, A. M. Ferrari, A. Zecchina, and C. O. Areán, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4839 (1999).
  - 19) A. M. Ferrari, P. Unliengo, and E. Garrone, *J. Chem. Phys.*, **105**, 4129 (1996).
  - 20) G. Pacchioni, G. Cogliandro, and P. S. Bagus, *Int. J. Quant. Chem.*, **42**, 1115 (1992).
  - 21) M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, and S. Lidin, *Nature*, **367**, 347 (1994).
  - 22) A. Philippou, J. Rocha, and M. W. Anderson, *Catal. Lett.*, **57**, 151 (1999).
  - 23) T. K. Das, A. J. Chandwadkar, and S. Sivasanker, *Chem. Commun.*, 1105 (1996).
  - 24) R. M. Krishna, A. M. Prakash, V. Kurshev, and L. Kevan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4119 (1999).
  - 25) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed., John Wiley & Sons, Inc., Vol.2 (1986).
  - 26) S. Kaskel and K. Schlichte, *J. Catal.*, **201**, 270 (2001).

---

## Characterization of Basic Sites by Infrared Spectroscopy using Methane as a Probe Molecule

Madoka Kishima and Tatsuya Okubo

Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

Characterization of active sites and potential fields on solid surfaces or in pores of porous materials provides useful information toward the application for catalysis or adsorption. Compared with acidic sites, characterization methods for basic sites have not been well established yet. *In situ* infrared spectroscopy using probe molecules is a useful technique for this purpose. Methane is a strong candidate as a probe molecule for basic sites, although it is also sensitive to the electric fields that exist, for example, around the extra-framework cations of zeolites. A competitive adsorption with carbon monoxide partly solves this problem, because this technique makes it possible to identify the methane molecules adsorbed on the sites that have strong electric fields. In this article, some requirements for a probe molecule and the way to interpret spectra are reviewed. Then, the results of an application of this technique to titanosilicate ETS-10 (Na- and Cs-exchanged forms) are briefly introduced.

Keywords: basic site, methane, infrared spectroscopy, carbon monoxide, titanosilicate