熱測定, 分光, 密度汎関数計算の三位一体型 ゼオライト固体酸性質研究

丹羽 幹・片田直伸・鈴木克生

鳥取大学工学研究科化学・生物応用工学専攻 ☎ 680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101

(2008 年 10 月 22 日受理)

Trinity Study on the Zeolite Acidity using Thermal Measurements, Spectroscopy, and Density Functional Theory Calculation

Miki NIWA, Naonobu KATADA and Katsuki SUZUKI

Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori University
Koyama-cho, Tottori 680-8552

(Received October 22, 2008)

Our recent progress in the study on zeolite acidity is reviewed. An IRMS-TPD (infrared spectroscopy/mass spectroscopy-temperature programmed desorption) of ammonia experiment provides us not only number and strength of the acid site, but the structure of Brønsted or Lewis character. When more than two kinds of the Brønsted acid sites exist, these acid sites can be measured individually and directly. This is an important advantage of the method, because any other methods cannot provide such precise characterization data. Furthermore, these findings are supported by the DFT (density functional theory) calculation. Three techniques, *i.e.*, TPD, IR, and DFT, therefore, are combined into a powerful technique to study the zeolite acidity. Studies on four kinds of Brønsted acid sites in HY and cation exchanged HY zeolites, known as catalysts for the cracking of hydrocarbons, are explained as examples.

KEYWORDS : zeolite, acidity, TPD, IR, DFT

1. は じ め に

三位一体型の研究などと変わった題名をつけたが、これは、熱測定, 分光, それに理論計算の三つの異なる手段で、ゼオライト酸性質を総合的に研究することによって、情報量の多い優れた研究が可能になることを強調しているのである。

現代のキャラクタリゼーションでは、さまざまな方法を用いて、多面的な解析が行われる。どのような方法を取捨選択するかは、研究の質をたかめるために重要であろう。むやみにいろいろなものを測定しても、情報の質はあがらない。ここで紹介する実験方法は、アンモニアの TPD を中心とするものであるが、これに IR と DFT を組み合わせることによって、強力な研究手段となっ

ている。

2. アンモニア-TPD 測定法からわかること

酸性をもつゼオライトや酸化物にアンモニアを吸着させ、温度を一定の速度であげることによって、徐々に脱離してくるアンモニアの気相濃度を測定し、温度変化に対するアンモニア気相濃度変化を知る実験をアンモニア昇温脱離 (TPD: temperature programmed desorption) とよんでいる。この実験によって、脱離したアンモニアの量から酸量がわかり、その熱的挙動を解析することによって酸強度に相当するアンモニアの吸着熱が測定される。

詳しい説明は省略するが、いくつかの実験結果を解析した結果¹⁾、この実験では気相と吸着相のアンモニアは平衡にあり、この平衡系から一部のアンモニアが徐々に系外にでるというモデルで説明できることがわかった。

このモデルに基づいて理論的に導かれた気相アンモニア濃度 C_g はつぎのように書くことができる。すなわち、

$$C_g = -\frac{\beta A_0 W}{F} \frac{d\theta}{dT} = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{P^0}{RT} e^{-\frac{\Delta H}{RT} e^{\frac{\Delta S}{R}}}$$

ここで、 β : 昇温速度, A_0 : 酸量, W : サンプル量, F : キャリヤーガス流速, θ : アンモニアによる酸点の被覆率, P^0 : 大気圧 1.013 bar, R : 気体定数 0.0831 LbarK⁻¹ mol⁻¹, T : 測定温度であり, ΔH と ΔS がアンモニアの脱離によるエンタルピー変化およびエントロピー変化を示している。 ΔS は相変化と物理混合の二つの項からなるもので、前者の相変化 (すなわち、脱離) による値は液体アンモニアが気体アンモニアに蒸発する際の ΔS にほぼ等しいことが実験的に確認されている。これは、アンモニア脱離にともない並進エントロピーのみが増大することを意味し、物理化学的に合理的な値である。したがって、この値を測定試料に依存しない定数項とみなすことができる。この結果、未知数は A_0 と ΔH だけなので、これらの数値を仮定し、上の式によって C_g を計算し、これを温度に対してプロットし、実測値と比較することにより、測定値を決定できる。このカーブフィッティングはパソコンの Excel を使って行うことができるので、ぜひ皆さんにこの方法を利用してもらいたいと思っている²⁾。

このように、アンモニアの TPD からは酸量 A_0 と酸強度に相当する ΔH が正確に求められる。1997 年ごろまでに報告したわれわれのゼオライトに関する研究では、この二つの項目について、非常に簡単な以下の二つの結論に到達している。

- (1) 酸量は骨格内にある Al 量に等しい。
- (2) 酸強度 ΔH は酸量によらず、ゼオライトの結晶構造に依存する。

3. IRMS-TPD からわかること

ところが、アンモニアの TPD 測定には、キャラクターゼーション技術として大きな欠点内在している。それは、酸点の構造に関する情報がまったく得られないことである。別の言葉で言えば、酸点が Lewis 酸か Brønsted 酸かがわからない。このため、吸着ピリジンの IR 測定などの補足的実験が行われなければならない。

筆者らはこの欠点を克服するべく、アンモニアの TPD 実験装置に IR スペクトロスコピーを組み込む改良をおこない、現在の IRMS-TPD 実験に至っている。この測定で意図したことは簡単なことで、吸着アンモニアを IR で、気相アンモニアを MS で同時測定することによって、脱離するアンモニアがどの吸着種からのものであるかを判定し、酸性質が Lewis 酸か Brønsted 酸かを

区別しようとするものである。すでに IR を使って吸着種の温度変化を観察する研究は報告されていたが、MS と組み合わせる試みはわれわれの知る限りほとんどない。定性的な評価に強い IR と定量性に特徴がある MS を連動させたアンモニア TPD 測定によって、酸性質に関する情報量が飛躍的に増大した。単にこれまでの TPD が改良されたというのではなく、他のどのような方法をもってしても得られないような情報が得られることになったことは注目に値する。

Fig. 1 は Y ゼオライトの骨格構造を示す。サッカーボールのような形の立体をソーダライトケージとよび、これらが六角形の柱 (D6R: double 6 rings) で連結されており、中央に直径が 13Å 程度のおおきな空間が形作られる。この中央の空間をスーパーケージとよび、触媒あるいは吸着剤としての機能はこの空間にあらわれる。Y ゼオライトは石油精製触媒として、もっとも人類の福祉に貢献しているゼオライトであり、その触媒機能を解析し、さらに高活性な触媒を開発できれば、高い研究意義を見出すことができる。

はじめに IRMS-TPD 実験結果の一例³⁾を説明したい。Fig. 2 は、HY ゼオライトにおける NH₃ 吸着前後の差ス

Fig. 1. Structure of HY with four kinds of oxygen, 1-4.

Fig. 2. Difference spectra of adsorbed ammonia measured at the indicated temperatures during ammonia TPD on the in situ HY. Back ground measured at 373 K after the evacuation was shown as a comparison.

ペクトルを示したものである。なお、実際には NH_4Y を使用し、これを脱気して HY とし大気にふれないようにそのまま TPD 実験に移行する。このようにすることで、 Y ゼオライト本来の酸性質を測定することができる。この試料を *in situ* 調製の HY と呼んでいる。このとき昇温脱離実験がおこなわれているので、測定温度は 373 から 573 K へと徐々に上昇している。実験では 10 K ごとに IR を測定しており、アンモニア吸着種が見られなくなるまで測定する。

Fig. 2 の 3000 から 2000 cm^{-1} にある幅広い吸収は NH の伸縮振動に関係するものでここでは利用しない。1430 cm^{-1} 付近のバンドは NH_4^+ の変角振動であり、ここから Brønsted 酸上の NH_4^+ の挙動を定量化することができる。また 1665 cm^{-1} に、もう一つのアンモニアに関連する変角振動が見られる。これらの面積を温度ごとに定量し、その面積の温度に対する微分変化を測定することによって、次に示す IR-TPD とよぶデータが得られる。

もう一つ注目「される」、あるいは「すべき」ことは OH に関することである。Fig. 2 の back ground で示した吸着前の IR スペクトルにみられるように、 HY には二種類の OH が観測される。低波数と高波数の二つの OH はそれぞれ、ソーダライトケージと D6R にある OH およびスーパーケージにある OH であることがわかっている。アンモニアを吸着させるとこれらの OH は消失し、温度上昇によってアンモニアが脱離するにともない、その強度が徐々に回復する。Fig. 3 は Fig. 2 の OH 領域を拡大したもので、ネガティブ側の OH バンド強度変化はその回復の様子を示したものである。この図をみると、二種類の OH がそれぞれさらに二つにわかれており、合計 4 種類の OH の変化が認められる。

Y ゼオライトにあるカチオン占有サイト、すなわち T

Fig. 3. Enlarged portion of the change of OH intensity shown in Fig. 2. Dotted line shows the OH band back ground measured at 373 K before ammonia adsorption.

サイトは一種類しかないのが特徴である。別の言葉で言うと、 Y ゼオライト中のすべての T サイトは等価であり、ここに 4 つの酸素が正四面体構造で結合している。この酸素に H^+ が結合したものが Brønsted 酸点であるため、Brønsted 酸点は最大 4 種類ある。Fig. 1 に 1 から 4 と指数付けされているのは、この 4 種類の Brønsted 酸点となる酸素原子を示している。しかし、中性子回折をもちいた実験では O4H は認められなかった。また、もっとも低波数にある OH は O3H と同定されている。これらの事実を参考にして、高波数から低波数に現われる OH を O1H, O1'H, O2H, および O3H と同定した。ここで、O1H と O1'H は同じ種類の酸素に結合した OH であるが、二種類あらわれるのは隣接する Al 濃度に差があるためであると考えている。これら 4 つの OH の面積を定量し、温度に対する微分変化を計算して OH の IR-TPD を計算する。

Fig. 4 の上下には、以上のようにして計算した NH_4^+ と吸着 NH_3 および OH の IR-TPD を示している。ここには、MS で検出したアンモニア濃度変化、すなわち MS-TPD も比較のために示している。この図からつぎのような定性的および定量的な考察が可能である。はじめに、 NH_4^+ の変角振動と同定できるバンドは 3 種類あり、1496 と 1369 cm^{-1} の吸収は 1430 cm^{-1} のそれとは異なる熱的挙動を示す。ただし、この 3 種類のバンド位置の異なる NH_4^+ は同定されていない。また、1665 cm^{-1} の吸収はそれらとはかなり異なる挙動を示し弱い吸着種であるが、 NH_3 か NH_4^+ の同定はまだ正確にできない。OH については、3526 cm^{-1} のものとそれ以外のものは、異なる熱的挙動を示している。したがって、1665 cm^{-1}

Fig. 4. IR-TPD of NH_4^+ at 1496, 1430, and 1369 cm^{-1} , adsorbed NH_3 at 1665 cm^{-1} , and OH bands at 3526, 3648, 3625, and 3571 cm^{-1} with MS-TPD for a comparison. A parameter to cancel the extinction coefficient 5 was used for the band at 1665 cm^{-1} . 10 times of the OH intensities were shown.

のアンモニアは 3526 cm^{-1} の O3H と関係があり、それ以外の NH_4^+ の吸着種は残りの 3 種の OH 上に吸着していると考えられる。O3H は D6R 内にあるので、 NH_4^+ 構造が安定化しない可能性があり、 NH_3 が OH と水素結合することで強度に影響を与えているかもしれない。

吸着アンモニア、すなわち吸着 NH_3 と NH_4^+ の IR-TPD を合計したものは MS-TPD と同じ曲線となるべきであり、また OH の IR-TPD は正負逆の対称的な曲線とならねばならない。しかし、強度をそのまま合計しても、予測された結果にならないことが Fig. 4 からわかる。これは、IR 吸収には吸光度係数の差があるためで、この係数の差をキャンセルするパラメータを強度にかけてからそれらの和を求めなければならない。Fig. 5(a) はこの係数を仮定して、吸着アンモニアの IR-TPD と MS-TPD を照合させたものである。なお、パラメータはどのサンプルにおいてもできるだけ良好にフィッティングできるように選んだものである。また Fig. 5(b) は高波数側の三種の OH の強度の和を NH_4^+ の IR-TPD にフィットさせ、O3H の強度変化を 1665 cm^{-1} の吸着 NH_3 の IR-TPD にフィットさせたものである。このようにして、4 種の OH に関する IR-TPD が得られるので、ここから

Fig. 5. Curve fitting of corrected IR-TPD for OH and NH_4^+ and NH_3 bands to MS-TPD : (a) fitting of sum of IR-TPD for NH_4^+ and NH_3 bands (corrected IR-TPD) to MS-TPD ; (b) fitting of IR-TPD profiles of OH, NH_4^+ and NH_3 bands.

上で示した理論式をつかってそれぞれの OH の量と強度を定量することができる。

かなり煩雑な説明がつづいたが、実はこのやや煩雑な手続きが必要なことがこの測定 of 欠点であり、いくつかの数値の選択には誤差が入る欠点がある。しかし、このようにして定量化されたとき、Table 1 に示したような 4 種の OH の個々の酸量酸強度 (アンモニア吸着熱、すなわち、 ΔH) が得られるのは、非常に重要なことである。なぜなら、他の方法によっては、このような個々の OH の詳しい熱力学的なデータを得ることはできないからである。つまり、この方法独自の詳細な酸性質に関する情報が得られることに注意してもらいたい。

上の例でも紹介したが、アンモニア TPD の過程で IR を連続的にとることによって、かさなっていた OH ピークの分割が可能になることがある。これは他の場合にも経験したこと、この方法の利点の一つである。

Table 1. Assignment, number (A_0) and strength (ΔH) of OH on *in situ* prepared HY.

Band Position/ cm^{-1}	Assignment	Position	A_0 mol kg^{-1}	ΔH kJ mol^{-1}
3648	O1H	Super cage	0.58	108
3625	O1'H	cage	0.57	110
3571	O2H	Sodalite cage	1.1	119
3526	O3H	Hexagonal prism	0.80	105

Fig. 6. A relationship between the acid strength ΔH and the IR band position of the Brønsted OH located in an 8 to 12 member ring (●) in various zeolites. Large derivations from the relation are found on the OH in 6 member ring (○).

さまざまなゼオライトを使ってこれと同じ測定をおこない、得られた ΔH と OH の IR のバンド位置を比較すると、Fig. 6 に示したようにこれらにはほぼよい相関性が認められた⁴⁾。この相関性は酸素 8 から 12 員環（酸素 n 員環：細孔が n 個の酸素から構成されていることを示すもので、細孔径の目安である。）内にある Brønsted 酸点に関して成立し、6 員環内の OH はここから大きく外れる。IR バンド位置が低波数になるほど、強い酸性質を示すことは量子化学的に合理的に説明されることである。相関性から大きく外れるのは、OH がゼオライトの壁との水素結合によってシフトするか、6 員環の立体障害によって吸着熱が大きく変わっているかのどちらかであろう。

4. DFT 計算が IRMS-TPD 実験結果をサポートする

ここまで、IRMS-TPD 実験によって、Brønsted 酸点の量と強度が定量されることを説明してきた。とくに Y 型ゼオライトの場合に 4 種類の OH がそれぞれ定量化されることがわかった。次に、これが量子化学的な計算によって、サポートされていくことを示したい。

最近 DFT 計算を用いて、さまざまな化学反応、測定結果が解析されている。とくに NMR スペクトルと組み合わせると強力な研究が可能であることが経験されている。このように理論と実験を総合することによって、非常にくわしい解析ができる。われわれのアンモニア IRMS-TPD においてもこれと同じく、実験結果が正確に理論によってサポートされることがわかった。

最初にこれが詳細に行われたのはシャバサイトに関するものである⁵⁾。シャバサイトは Y ゼオライトと同じく、T サイトが一種類しかなく、また構造が単純なため、一つのセル内にある原子数が少ない特徴がある。このため、省略することなく正確に構築されたモデルを使っても、短時間で計算ができる特徴がある。なお、このような正確なセルモデルを使う計算方法は周期境界条件の計算と呼ばれている。

実験の解析方法は上で示した Y ゼオライトとほとんど同じであるので、省略する。Table 2 には、実験でも

とめられた 4 種の OH の量と強度（アンモニア吸着熱）を示した。計算では、アンモニアの吸着熱を計算した。実際には、Accelrys 社の開発した計算ソフト DMol³ を使用し、交換相関汎関数として HCTH と呼ばれるものを用いた。計算するものは、ゼオライト、アンモニア、およびアンモニアの吸着したゼオライトの三つのエネルギー値 E で、 $E_{\text{ads}}(\text{NH}_3) = E(\text{ZH}) + E(\text{NH}_3) - E(\text{ZNH}_4)$ として吸着熱 $E_{\text{ads}}(\text{NH}_3)$ を計算する。なお、この計算式の値は正であり、脱離に伴う内部エネルギー変化（アンモニア吸着エネルギー）に対応している。

実験ではアンモニア吸着熱 ΔH が得られるが、吸着エネルギーは ΔU である。熱力学の第一法則 $\Delta U = \Delta H - RT$ の関係から、 ΔH を ΔU に補正しているが、補正值はわずかである。表に示したように、4 種の OH に関する実験値 ΔU は計算値 $E_{\text{ad}}(\text{NH}_3)$ とかなりよく一致している。したがって、実験と理論の照合は十分よく、実測値はほぼ良好にサポートされている。

周期境界条件の計算は、おおくの場合かなり長い時間を要するので、利用しにくい欠点がある。シャバサイトほど計算時間の短い例はめずらしい。そこで、もう少し簡単なモデルで計算することもよく行われている。ここでは、Si, Al, O の 8 個の原子からなる Brønsted 酸のクラスターを構築し、この周辺に最適化計算を行わない固

Fig. 7. Comparison of the measured ΔU with calculated E_{ads} on various zeolites.

Table 2. Number (A_0) and strength (ΔH) of the Brønsted OH in Chabazite and adsorption energy of ammonia (E_{ads}) calculated by DFT method, where $\Delta U = \Delta H - RT_m$.

$\nu_{\text{(OH)}}$ /cm ⁻¹	Assignment	A_0 /mol kg ⁻¹	ΔH /kJ mol ⁻¹	T_m /K	ΔU /kJ mol ⁻¹	E_{ads} /kJmol ⁻¹
3644	O2H	0.50	139	633	134	129.3
3616	O1H	0.65	136	623	131	127.9
3575	O3H	0.52	133	593	128	131.3
3538	O4H	0.40	105	463	101	110.1

定化したゼオライト構造において、上と同じ計算を行っている。Fig. 7はいくつかの代表的なゼオライト構造についての計算をおこない、実測値との対応を示したものである⁶⁾。両者はほぼよい相関性があることがわかる。しかし、ZSM-5やMWWのような活性の高い重要なゼオライトでは、酸点は何種類もあり、構造による強度の分布が無視できない大きさである。したがって、Fig. 7の結果には任意性があるとの批判を受けざるを得ない状況である。したがって、予備的な計算結果が得られたとして紹介しておきたい。

また、DFT法によってOHの伸縮振動が計算できる。やや計算時間はかかるものの、ゼオライト構造だけから得られる構造のパラメータであり、測定値と比較することは直接的な評価方法である。

5. 三位一体型の研究

このようにして、IRMS-TPDとDFT計算を組み合わせることで、実験的かつ理論的に有意義な研究が可能であることがわかった。そこで、最後にこの方法を応用することによって、修飾Yゼオライトの酸性質がどのように強められるかを研究した例を紹介する。

上で紹介したYゼオライトはもともと活性の乏しいゼオライトであり、このままではパラフィンの分解に対する触媒活性はない。アルカリ土類カチオンであるCa, Ba,あるいはスチーム処理して脱アルミニウムを促し、超安定化Y (USY)とすることによって、強い酸性質を示し、パラフィン分解活性をもつようになる。

はじめに、CaやBaをイオン交換すると低波数のOHが優先的に消失するので、これらのカチオンはソーダライトケージあるいはD6Rに位置するO2H, O3Hとイオン交換すると予想される。IRMS-TPDで解析すると、スーパーケージ中のOH酸強度がイオン交換によって徐々に強まることがわかった。これにともない炭化水素分解のターンオーバー数(反応速度/活性サイト数)は増大する。

イオン交換したX,あるいはY型ゼオライトのX線構造解析によると、これらのイオンのイオン交換サイトはI, I'あるいはIIの位置であると結論付けられている。そこで、Fig. 8に示したように、2価の金属カチオンをこれらのサイトにおいたとき、スーパーケージにあるOHへのアンモニア吸着熱がどのように変わるかを計算した。Fig. 8は慣れないとすぐにはわからないものであるが、IはD6Rの中心、I'はD6Rのうちのソーダライト側の6員環の中央、またIIはスーパーケージに面する6員環の中央に位置する。Table 3にその計算結果を示したが、I'あるいはIIの位置にカチオンをおいたと

Fig. 8. Structure model of metal cation M exchanged in sites I, I' and II and NH_4^+ adsorbed on the O1 atom.

Table 3. Ammonia adsorption energy (E_{ads}) calculated by DFT method and ΔH and ΔU of ammonia adsorption on the O1H as NH_4^+ on HY(no), BaHY, CaHY and LaHY, where Ba^{2+} , Ca^{2+} , or LaOH^{2+} is assumed to be exchanged in the sites I, I' and II.

Metal cation	$E_{\text{ads}}(\text{DFT})$ /kJ mol ⁻¹			$\Delta H(\text{TPD})$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta U(\text{TPD})$ /kJ mol ⁻¹
	site I	site I'	site II		
(no)	99	100	95	110	106
Ba	116	104	109	118	114
Ca	97	106	116	122	118
LaOH	—	110	—	118	114

きの計算結果が実測値の傾向によく一致している⁷⁾。したがって、カチオンはこれらの位置にあり、このカチオンの効果によってBrønsted酸性質が強められていると結論できる。これは、カチオンのLewis酸性、つまり電子吸引力によってO1に結合したH⁺のカチオン性が強められると考えられる。

USYの場合には骨格からでたAlはおそらく AlOH^{2+} となって安定化し、おなじようにBrønsted酸性質の増大に寄与していると考えられる。カチオンによるOHバンド位置の実験値は理論値とよく一致しており、この点からも構造とその物理化学的な性質はよく説明される。

この構造モデルと活性化機構はすでに複数の研究者により提案されている。ここでは、実験と理論の両面からその考え方の正しいことを証明できた。

6. ま と め

以上をまとめて、この方法の特徴をおさらいしておきたい。まずTPDからは、酸量 A_0 と酸強度 ΔH が測定される。IRによって脱離アンモニアを同定し、脱離ピークの分割方法の指針をあたえられ、OHバンドの伸縮振動数が決定される。DFT計算によって、構造を特定した酸点へのアンモニア吸着エネルギーとOHの伸縮振動数が計算できる。これらの三つの手法を総合することによって、酸性質を正確にキャラクター化すること

とが可能である。筆者らの目的はもともと触媒活性の正確な理解にある。パラフィン分解反応速度を一次反応条件で測定し、これを A_0 でわって計算したターンオーバー数は ΔH とよい相関性を示し、この反応が Brønsted 酸点上での触媒反応であることを強く示唆している。

なお、この解説ではゼオライトの酸性質に限定して、おもにその Brønsted 酸性質に関する解析を紹介した。実は正確な構造をもつゼオライトを測定した場合、Brønsted 酸性質がほとんどであったため、これに特化した研究となった。ただし、これが大きな理由で DFT を用いる精密な量子化学的な考察にいたったものである。ゼオライトの場合においても、もちいるカチオンによっては Lewis 酸性質が顕著となることもあり、酸化物触媒の場合においては、両方がみられ、その区別が重要とな

ることを経験している。

文 献

- 1) N. Katada and M. Niwa : Catalysis Surveys from Asia **8**, 161 (2004).
- 2) http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~niwa/index_j.htm
- 3) K. Suzuki, N. Katada and M. Niwa : J. Phys. Chem., C **111**, 894 (2007).
- 4) K. Suzuki, T. Noda, N. Katada and M. Niwa : J. Catal. **250**, 151 (2007).
- 5) K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada and M. Niwa : Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 5980 (2007).
- 6) K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada and M. Niwa : Chem. Lett. **36**, 1034 (2007).
- 7) T. Noda, K. Suzuki, N. Katada and M. Niwa : J. Catal. **259**, 203 (2008).