

# 吸着メタノール種の赤外吸収分光分析による酸化物表面の解析

山田省吾・田中真実・加藤秀一郎・羽田政明

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター  
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

## Surface Characterization of Metal Oxides by Infrared Spectroscopy Following Methanol Adsorption

Shogo Yamada, Makoto Tanaka, Shuichiro Kato, Masaaki Haneda

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology  
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

This paper overviewed the availability of IR spectroscopy following methanol adsorption as surface characterization of metal oxides. The results obtained for CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were introduced.

**Keywords:** Surface characterization, Metal oxides, Methanol adsorption, *in situ* FT-IR

### 1. はじめに

触媒化学分野において、セラミックス材料は石油化学における触媒としてだけでなく、希少かつ高活性な貴金属のための担体や助触媒としても広く活用されている。著者らは、これまで酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) や酸化ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>)、さらにはその複合酸化物 (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: CZ) について精力的に研究してきている<sup>1)</sup>。これらの酸化物は高い酸素イオン伝導性を有する材料として知られており、固体酸化物形燃料電池の電解質<sup>2)</sup> やガソリン自動車用の排ガス浄化触媒 (三元触媒) に OSC (Oxygen Storage Capacity) 材として添加されている<sup>3)</sup>。またディーゼル車用排ガス浄化触媒においても、粒子状物質 (PM: Particulate Matter) を燃焼除去するための触媒成分としての利用<sup>4)</sup> や尿素による窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の選択還元 (尿素 SCR) 触媒への利用<sup>5)</sup> が検討されている。

酸化セリウムが有する OSC 機能は、酸化還元雰囲気に応じた可逆的な価数変化 (Ce<sup>4+</sup> ⇌ Ce<sup>3+</sup>) にともなう酸素の吸放出によるものであり<sup>6)</sup>、結晶格子内での酸素の移動性 (拡散) が重要である。しかしながら触媒反応は触媒表面で進行することを考えると、酸化セリウムの表面状態、特に配位不飽和サイト (酸素欠損サイト) と関連することが推察される。酸化物の表面状態の解析手法として X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) が知られているが、対象とする元

素の価数評価に有効であるが、カチオンサイトの配位不飽和性を測ることはできない。また X 線吸収分光法 (X-ray absorption fine structure: XAFS) では目的元素の配位状態を調べることができるが、バルクも含めた特性の評価であり、表面の情報のみを得ることができない。

フランス カン大学の研究グループでは、酸化セリウム系触媒の表面配位不飽和サイトを評価するための手法として、メタノールをプローブ分子として吸着させ、表面に生成するメトキシ (-OCH<sub>3</sub>) 基の吸収ピークを解析する手法を提案している<sup>7-9)</sup>。Fig. 1 には CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> に室温でメタノールを吸着させ、同温で物理吸着分を排気した後に測定したスペクトル (触媒 + 吸着種の IR スペクトルから触媒のスペクトルを差し引いた“差スペクトル”) を示す。図から明らかのように 3200~2800 cm<sup>-1</sup> に CH<sub>3</sub>O 基の C-H 伸縮振動 (ν<sub>CH</sub>) による IR ピークが、また 1200~1000 cm<sup>-1</sup> には O-C 伸縮振動 (ν<sub>OC</sub>) による IR ピークが観察された。これらの中で、特に O-C 伸縮振動は CH<sub>3</sub>O 基の吸着サイトの配位状態に強く依存することが知られている。

本稿では、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系複合酸化物について著者らが検討した表面状態の解析手法としてのメタノール吸着種の IR 測定の有効性について解説する。また、本法の CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系複合酸化物以外の酸化物への展開として、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Ba/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について検討した事例も解説する。

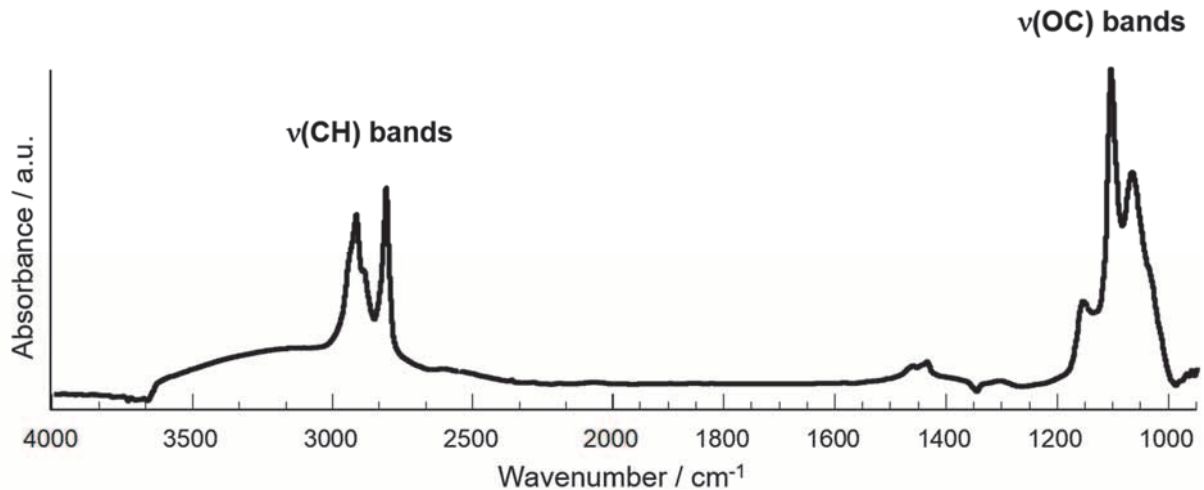


Fig. 1 FT-IR difference spectrum of adsorbed CH<sub>3</sub>OH species on CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> remaining after evacuation at room temperature.

## 2. CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系複合酸化物

Fig. 2 には沈殿法で調製した CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> および CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ce/Zr=1/1) に室温でメタノールを吸着・排気処理後に測定した  $\nu_{OC}$  領域の IR スペクトルを示す。なお、測定にあたっては、石英ガラス製の IR セルを使用し、前処理としてディスク状の試料を 600°C で酸化処理・真空排気処理を行った後に、室温で 1.33kPa のメタノール蒸気を導入することで IR スペクトルを測定した。図から明らかのように CeO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> では吸着メタノール種の IR ピークに違いが見られ、CeO<sub>2</sub> では 1106、1060、1041、1012 cm<sup>-1</sup> に、また ZrO<sub>2</sub> では 1163、1067cm<sup>-1</sup> にピークが観察される。メトキシ基の吸着サイトによって IR ピークの吸収波数が異なり、Fig. 3 に示すように、高波数側から I (Ce<sup>4+</sup>)、II (Ce<sup>3+</sup>)、II' (Ce<sup>4+</sup>)、III (Ce<sup>4+</sup>) および I (Zr<sup>4+</sup>)、II (Zr<sup>4+</sup>) と帰属されている。なお“T”は直線型、“II”は架橋型、“III”は多中心架橋型の吸着状態を意味する。観察される吸着種の中で、II (Ce<sup>3+</sup>)、II' (Ce<sup>4+</sup>) が配位不飽和サイトに吸着した CH<sub>3</sub>O 基によるものである。また、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> では CeO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> で現れた複合的なピークが観察されるが、各ピークの強度比は単独酸化物とは異なり、かつ全体的にピークシフトしている。これらの結果は、CeO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> の複合化により表面状態が変化していることを示唆しており、メタノールを吸着プローブ分子とする FT-IR による測定が CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系複合酸化物の表面状態の解析に有効であることが検証できた。

CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系複合酸化物は固溶体として利用されることが多いため、I (Ce<sup>4+</sup>) と I (Zr<sup>4+</sup>) に帰属されるピークの面積はセリウム含有量と非常によく相関性があることが報告されている<sup>8)</sup>。一方、実際の三元触媒では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> などのゾルをバインダーしてハニカム基材にコートされることから、実触媒の評価におい

て不均一な複合化状態であっても定性的かつ定量的な評価が可能であることが重要である。そこで、市販の CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 粉末 (Ce/Zr モル比=1/3) と市販の ZrO<sub>2</sub> 粉末を物理的に混合し、900°C で熱処理を行った試料について吸着メタノール種の IR スペクトルを測定した。Fig. 4 に室温でメタノールを吸着・排気処理後の IR 差スペクトルを示す。ZrO<sub>2</sub> 添加量を 5 ~ 35 w% と多くすることで I (Zr<sup>4+</sup>) ピークが増大し、一方で I (Ce<sup>4+</sup>)、II (Ce<sup>3+</sup>)、III (Ce<sup>4+</sup>) のピークは低下した。これは

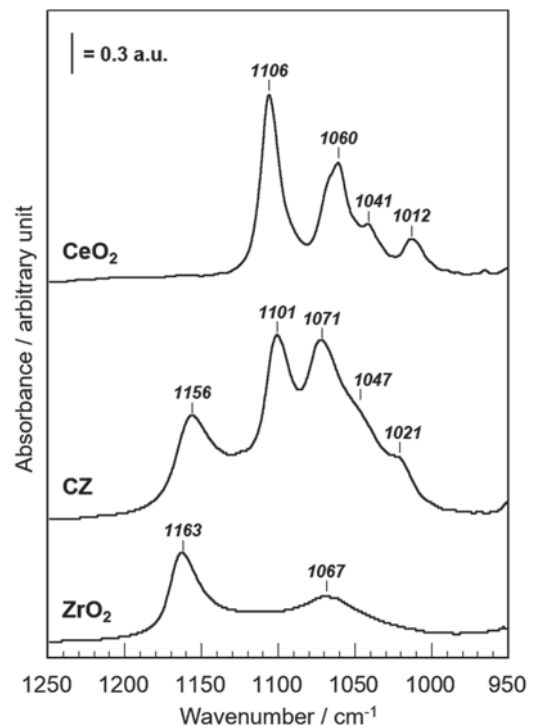


Fig. 2 FT-IR difference spectrum in  $\nu_{OC}$  stretching region of CH<sub>3</sub>O species adsorbed on CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (CZ) and ZrO<sub>2</sub> remaining after evacuation at room temperature.

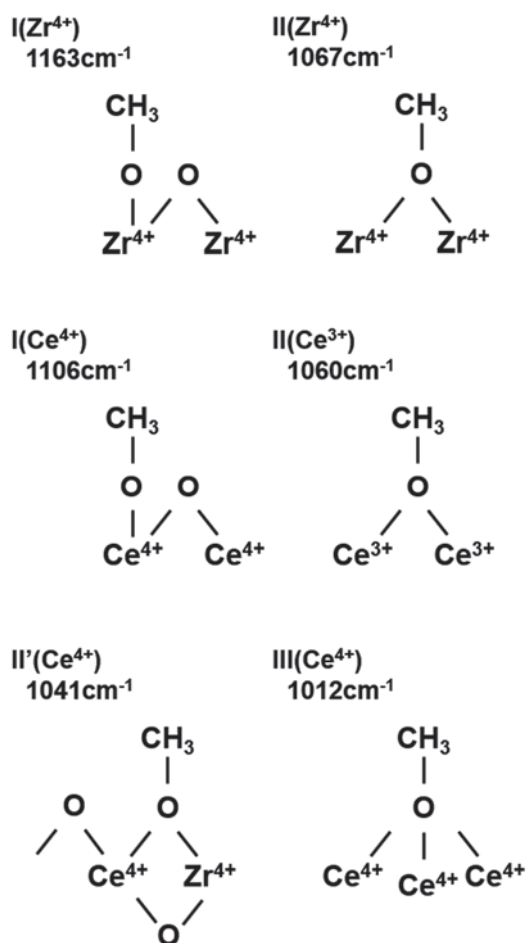


Fig. 3 Proposed assignments of  $\nu(\text{oc})$  bands of  $\text{CH}_3\text{O}$  species adsorbed on  $\text{CeO}_2$ , CZ and  $\text{ZrO}_2$ .<sup>7-9)</sup>

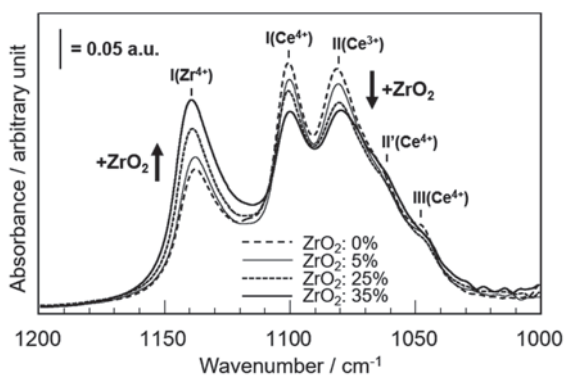


Fig. 4 A change in the FT-IR difference spectrum of  $\text{CH}_3\text{O}$  species adsorbed on a mixture of CZ and  $\text{ZrO}_2$ .

$\text{CeO}_2$  サイトを  $\text{ZrO}_2$  が被覆することによるものであり、I ( $\text{Zr}^{4+}$ ) ピーク強度変化から  $\text{ZrO}_2$  の被覆率を見積ることが可能である。また II' ( $\text{Ce}^{4+}$ ) に帰属される  $1047\text{cm}^{-1}$  のピーク強度が  $\text{ZrO}_2$  添加により増大しており、添加した  $\text{ZrO}_2$  の一部が複合化されることで表面の配位不飽和サイトが増大することを示唆している。

以上のように、メタノール吸着により生成する  $\text{CH}_3\text{O}$  基に帰属される IR ピークの強度（面積）を評価するこ

とにより、試料表面の  $\text{Ce}^{4+/3+}$  サイトや  $\text{Zr}^{4+}$  サイトおよび配位不飽和サイトの割合を定性的・定量的に解析することが可能である。

### 3. $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

酸化セリウム系触媒の表面配位状態を解析する手法としてメタノール吸着種の IR 測定を解説したが、その他にも  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>10)</sup> や  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ <sup>11)</sup>、 $\text{ZrO}_2$ <sup>12)</sup> の表面解析としての有効性も報告されている。著者らは、水熱法により合成した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ナノ粒子を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に分散担持した触媒が高い NO 選択還元活性を示すことを報告するとともに、吸着メタノール種の IR 測定から推察される表面状態と触媒活性への影響について検討した<sup>13)</sup>。Fig. 5 に  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  にメタノールを吸着・排気後に測定した  $\nu_{\text{CH}}$  領域の IR スペクトルを示す。 $\nu_{\text{CH}}$  領域の IR ピークは吸着サイトの配位状態の影響が比較的小さいとされているが、アルミナ表面に存在するルイス酸点の強さ ( $\text{Al}$  原子の配位状態) に依存して、 $2850\text{ cm}^{-1}$  付近と  $2825\text{ cm}^{-1}$  付近に 2 本のピークが現れる<sup>10)</sup>。前者が 4 配位の  $\text{Al}^{3+}$  サイト (強いルイス酸点) に吸着した  $\text{CH}_3\text{O}$  種 (type-I)、後者が 6 配位の  $\text{Al}^{3+}$  サイト (弱いルイス酸点) に吸着した  $\text{CH}_3\text{O}$  種 (type-II) と帰属されている。Fig. 5 に示すように、アルミナに吸着したメタノールは  $2844\text{ cm}^{-1}$  と  $2816\text{ cm}^{-1}$  にピークが観察され、文献とよく一致している。アルミナに酸化ガリウムナノ粒子を担持すると、図 5 から明らかなように、 $2844\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、反対に  $2816\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度が強くなった。これはガリウムの添加により 4 配位の  $\text{Al}^{3+}$  サイトが減少したことを示唆する結果である。換言すれば、6 配位の  $\text{Al}^{3+}$  サイトの割合が高くなったことを示唆している。 $\text{CH}_3\text{O}$  基は  $\text{Al}^{3+}$  サイトに加え、 $\text{Ga}^{3+}$  サイトにも

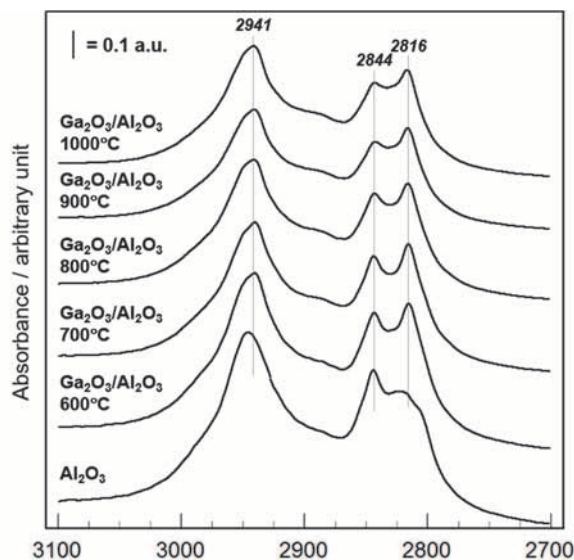


Fig. 5 FT-IR difference spectra of  $\text{CH}_3\text{O}$  species adsorbed on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcined at different temperatures after evacuation at  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>13)</sup>



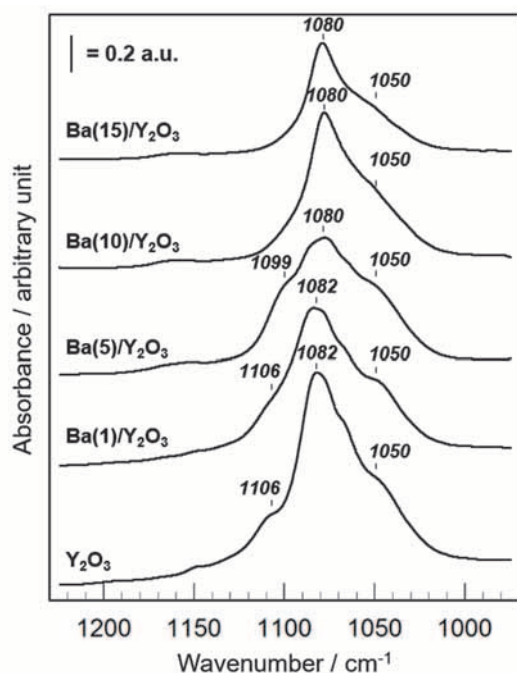


Fig. 6 FT-IR difference spectra of  $\text{CH}_3\text{O}$  species adsorbed on  $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$  with different Ba contents after evacuation at  $100^\circ\text{C}$ .<sup>16)</sup>

吸着することができ、 $2816\text{ cm}^{-1}$  付近に IR 吸収ピークを与えることが知られている<sup>11)</sup>。別途測定した XRD から、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  において  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が存在していることがわかっており、これを考慮すると、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  で観察された  $2816\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の増大は 6 配位の  $\text{Ga}^{3+}$  サイトに由来するものと考えられる。つまり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に担持した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ナノ粒子は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  には固溶しないで、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  として分散担持されていると結論できる。

以上のように、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  上での NO 選択還元反応における活性点構造の解析において、メタノール吸着種の IR 測定の有効性を示すことができた。

#### 4. $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$

Boreskov<sup>14)</sup> は、種々の酸化物触媒の NO 直接分解活性は  $\text{CH}_4$  や  $\text{H}_2$  の酸化活性、酸素交換活性と良好な相関性があることを報告している。著者らは NO 直接分解反応に関する研究を精力的に実施し、酸化活性があまり高くない酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) にアルカリ土類 ( $\text{Ba}$  など) を担持した触媒が高い NO 分解活性を示すことを見出した<sup>15)</sup>。また最近では、NO 直接分解触媒の活性点とメタン酸化カップリング反応の活性点の類似性に着目した検討を  $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$  触媒について実施し、両者の反応活性に良好な相関性があることを見出した<sup>16)</sup>。いずれの反応においても  $\text{Ba}$  の分散性が重要であると推察しているが、 $\text{CO}_2\text{-TPD}$  による塩基性評価でのみしか検討しておらず、他の手法からの解析の必要性を感じていた。

そこで、著者らは  $\text{Y}_2\text{O}_3$  表面にはメタノールが吸着し、 $\text{Ba}$  添加により吸着した  $\text{CH}_3\text{O}$  基の吸着状態が変化するものと推察し、メタノール吸着種の IR 測定を実施した。

Fig. 6 に  $\text{Ba}$  担持量の異なる  $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$  にメタノールを吸着・排気後に測定した O-C 伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  では、 $1082\text{ cm}^{-1}$  のピークに加え、 $1106\text{ cm}^{-1}$  と  $1050\text{ cm}^{-1}$  にショルダーピークが観察された。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  に吸着した  $\text{CH}_3\text{O}$  基に関する報告がないことから、同じ立方晶をとる  $\text{CeO}_2$  の場合と比較すると<sup>7-9)</sup>、 $1106$ 、 $1082$ 、 $1050\text{ cm}^{-1}$  のピークはそれぞれ  $\text{Y}^{3+}$  サイトに linear に吸着した  $\text{CH}_3\text{O}$  基、酸素欠損サイトと隣接した  $\text{Y}^{3+}$  サイトに bridge で吸着した  $\text{CH}_3\text{O}$  基、 $\text{Y}^{3+}$  サイトに bridge で吸着した  $\text{CH}_3\text{O}$  基に帰属できる。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  に  $\text{Ba}$  を添加すると、Fig. 6 から明らかなように全体的にピーク強度が減少するとともに、 $1106\text{ cm}^{-1}$  ピークの消失と  $1082\text{ cm}^{-1}$  ピークの低波数側へのシフトが見られた。 $\text{Ba}$  種が単純に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  表面に分散すると仮定すると、 $\text{Ba}$  担持量とともにピーク強度が一樣に低下すると推察される。しかし、実際には  $\text{Y}^{3+}$  サイトに linear に吸着した  $\text{CH}_3\text{O}$  基による  $1106\text{ cm}^{-1}$  のピークが消失したことから、 $\text{Y}^{3+}$  サイトの一部が  $\text{Ba}^{2+}$  で置換されたことが示唆される。電子供与性を示す  $\text{Ba}^{2+}$  が置換されることで、 $\text{Y}^{3+}$  サイトを経由しての  $\text{CH}_3\text{O}$  基に電子が移動することで O-C 伸縮振動が弱められることで  $1082\text{ cm}^{-1}$  ピークの低波数シフトが生じたものと考えられる。 $1106\text{ cm}^{-1}$  ピークの消失とメタン酸化カップリング活性に比較的よい相関性が得られたことから、 $\text{Y}^{3+}$  サイトに  $\text{Ba}^{2+}$  が置換することで創成された  $\text{Ba}^{2+}\text{-O-Y}^{3+}$  ペアサイトが活性点であると推察した。

以上のように、添加した元素がメタノールを吸着しない特性を利用することで、IR により測定できる担体に吸着したメタノール種の吸着状態から添加元素の分散状態を解析することが可能である。

#### 5. まとめ

本稿では、酸化物の表面状態を解析する手法として、プローブ分子であるメタノールの吸着状態を赤外吸収分光法 (IR) で評価する方法を解説した。様々な用途がある酸化セリウム系材料については、多くの文献があるように、メタノール吸着により生成する  $\text{CH}_3\text{O}$  基に帰属される IR ピークの強度 (面積) から、試料表面カチオンの配位不飽和状態を解析することができる。また  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{Ba}/\text{Y}_2\text{O}_3$  などの担持触媒においても、担体表面に吸着したメタノール種の吸着状態から活性成分の分散状態を解析することが可能である。以上のように、本法が様々な酸化物の表面状態解析に有効に利用されることが期待される。

## REFERENCES

- 1) K. Kusatsugu, Y. Nakamura, M. Haneda, *Appl. Catal. A*, **587**, 117268 (2019).
- 2) N. Izu, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, S535-S539 (2004).
- 3) 小澤正邦, セラミックス基盤工学研究センター年報, **2**, 1-8 (2002).
- 4) Ed. by A. Trovarelli, "Catalysis by Ceria and Related Materials", Imperial College Press, 91-406 (2002).
- 5) R. Zhang, N. Liu, Z. Luo, W. Yang, X. Liang, R. Xu, B. Chen, D. Duprez, S. Royer, *ChemCatChem*, **6**, 2263-2269 (2014).
- 6) H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, *J. Catal.*, **86**, 254-265 (1984).
- 7) A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1159-1168 (1997).
- 8) M. Daturi, C. Binet, J.-C. Lavalley, A. Galtayries, R. Sporken, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5717-5724 (1999).
- 9) M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.-C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, N. Hickey, J. Kašpar, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9186-9194 (2000).
- 10) G. Busca, P.F. Rossi, V. Lorenzelli, M. Benaissa, J. Travert, J.-C. Lavalley, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5433-5439 (1985).
- 11) S.E. Collins, L.E. Briand, L.A. Gambaro, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14988-15000 (2008).
- 12) G. Colón, M. Pijolat, F. Valdivieso, H. Vidal, J. Kašpar, E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J.-C. Lavalley, R.T. Baker, S. Bernal, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3717-3726 (1998).
- 13) 加藤秀一朗, 羽田政明, 先進セラミックス研究センター年報, **7**, 1-5 (2018).
- 14) G.K. Boreskov, *Discuss. Faraday Soc.*, **41**, 263-276 (1966).
- 15) M. Haneda, Y. Doi, M. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 1383-1389 (2011).
- 16) M. Haneda, M. Tanaka, Y. Doi, N. Bion, *Mol. Catal.*, **457**, 74-81 (2018).