最新表面科学講座（第XXIV講）
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔3〕，102–108（2014）

ナノサイズの空間を有する無機化合物から発現する特異な性質 化学吸着（1）

黒田泰重*,†

*岡山大学大学院自然科学研究科（理学系） 岡山県岡山市北区津島中3-1-1（〒700-8530）
† Corresponding Author, E-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

（2013年12月12日受付，2014年1月30日受理）

要　　旨

粉体の固体無機化合物は触媒や吸着剤として使用されるので，これらの化合物の表面の特性を理解し，より高活性な物質の開発のためのデザインを行うことはきわめて重要である。これらの粉体表面で機能する活性点の解析法について，エネルギー・構造・電子状態の観点から説明する。引き続いて，これらの解析法と関連づけながら，金属イオン交換ゼオライト（とくに一価銅イオン，亜鉛種）が示す特異な化学吸着特性（窒素，キセノン，水素）を紹介する。とくに，室温での窒素吸着，キセノン化学吸着種，水素分子の活性化，原子状亜鉛や一価亜鉛種形成などの興味深い現象について述べる。

キーワード：吸着熱，XAFS法，DFT計算法，銅イオン交換MFI型ゼオライトによる室温での窒素およびキセノン吸着，亜鉛イオン交換MFI型ゼオライトによる水素の活性化

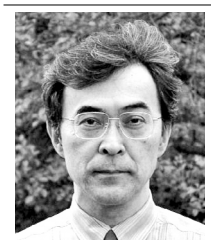
1. はじめに

固体の無機化合物の表面が示す特徴を利用することによって，それらを触媒や吸着剤などとしても使うことができる。実際，無機固体化合物は触媒材料や吸着剤など多方面で利用され，実生活において重要な役割を果たしている。これらの特性をうまく利用した機能性の高い固体無機化合物をデザインし，合成することは，固体表面を特異反応場として利用した機能性材料の開発のためには必要不可欠なことである。固体表面では，バルクの連続構造が途絶えることにより，不飽和な結合状態が存在する。そのため，表面ではほかの分子との反応性が高くなる。固体無機化合物表面をうまくデザインすることによって，特殊な反応場として利用することが可能となる。その目的を達成するために，表面状態の解析・解明を行うことはきわめて重要な研究であることは言うまでもない。

このような固体表面を定義しても分類は多岐にわたる。大きな分類として，“結晶化した固体表面”と“多結晶の粉体表面”とに分類できる。表面には欠陥や不純物の影響がきわめて重大な影響を及ぼしている点は基本的に考慮しておかねばならない。前者の例としては単結晶固体を用いた研究があり，近年の分光法の著しい進歩や試料の調製法の格段の進歩により，well-defined surfaceに関する研究は飛躍的に発展してきた。この分野の研究者であるErtl博士のノーベル賞受賞（2007年：for his studies of chemical processes on solid surfaces）は触媒研究の重要性を示すものである。これらの研究については，物理・化学の視点から多くの研究があるけれども，本項では省略し（一部，文献として引用），話題を実用表面として利用される多結晶の粉体表面，surface on powdered samples，系に集約して，分子の吸着・活性化という観点から解説する。まず，固体表面における吸着現象は物理吸着と化学吸着に大別できるが，化学吸着は実用系（とくに触媒）に関連しており，それらの特性に大きな影響を及ぼす。それゆえ，ここでは化学吸着現象に注目して言及する。とくに，吸着量，吸着熱，サイトの電子状態，構造情報をベースにして総合的に現象を理解し，それらに基づいて，吸着・相互作用のモデルを実験面から推定し，計算化学的視点から実験データとの整合性を得，それらの結果をモデル構築に反映させ，総合的に現象解明を行う必要がある[1-3]。われわれのグループでは最近計算化学的手法を取り入れたが，近年の計算レベルは高くなっており，きわめて有益な情報が得られることがわかってきた。ここでは，最初に方法論を簡単に説明した後に，化学吸着に関連する，最近われわれが行ってきた興味深い現象を取り上げて，例を挙げて解説していきたい。

とくに以下の四つの手法にフォーカスし，粉体表面の状態についてそれらの解析例を紹介する。

1. 吸着量・吸着熱（マクロな情報）
2. COを分子プローブとして用いたIR吸収スペクトル（振動状態，電子状態の知見）
3. XAFS測定（構造情報）
4. 計算化学実験（DFT）：構造情報をベースに考える。加えて電子状態や吸着エネルギー



〔氏名〕くろだ　やすしげ
〔現職〕岡山大学大学院自然科学研究科（理学系）教授
〔趣味〕お酒，愛犬との散歩，運動
〔経歴〕1977年広島大学大学院理学研究科博士課程前期化学専攻 修了。1978年広島大学大学院理学研究科博士課程後期化学専攻 中退。同年岡山大学理学部 助手。1994年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 助手。1996年岡山大学大学院自然科学研究科 助教授。2003～2004年文部科学省在外研究員，Texas A&M University。2004年現職。

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material