

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ゼオライトの触媒機能解明に向けた赤外分光法による種々の触媒特性評価
Title(English)	Characterization of several catalytic properties for understanding zeolite catalysis by infrared spectroscopy
著者(和文)	大須賀遼太
Author(English)	Ryota Osuga
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11337号, 授与年月日:2019年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野村 淳子,横井 俊之,多湖 輝興,山中 一郎,本倉 健,真中 雄一,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11337号, Conferred date:2019/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文の要約

物質理工学院 応用化学系 応用化学コース
大須賀 遼太

指導教員 (主) : 野村 淳子
指導教員 (副) : 横井 俊之

要約

本博士論文は、赤外分光法を用いることで、固体酸触媒として広く用いられている「ゼオライト」の触媒機能の解明を目指した。

第1章「序論」では、ゼオライトについて、構造や触媒性能および触媒特性評価方法を中心に解説した。また、本研究の主たる解析手法である赤外分光法を用いたゼオライト研究についてまとめ、本研究の目的について述べた。

第2章「高温でのゼオライトの酸性質評価とプロトンホッピング機構の解明」では、ゼオライトの主たる触媒特性である「Brønsted 酸性質」に着目し、特に「高温での酸性質」について検討を行った。ゼオライト酸性 OH 基は、高温になるにつれて解離サイトが増加し、その解離挙動は温度領域によって異なることを明らかとした。*In-situ* IR 測定と DFT 計算を組み合わせることで、573 K 以下程度の温度領域では、解離したプロトンは同一 T サイトの酸素原子上に非局在化し、温度が上昇すると、格子全体がホッピングしていることが分かった。また、ゼオライト酸性 OH 基の IR スペクトルに着目し、その積分強度から「酸性 OH 基の解離エンタルピー」を算出した。酸性 OH 基の解離エンタルピーの序列は、高温でのモデル反応の活性と整合性が得られ、高温における酸性質評価の1つの指標となることを見出した。この手法では、従来の高温酸性質に関する検討に比べ、より高温での評価が可能となった。

第3章「プロトン型ゼオライトの格子酸素の塩基性評価」では、酸触媒反応において酸点と協奏的に反応に関わっている「格子酸素の塩基性」について検討し、CO₂がプロトン型ゼオライトの格子酸素の塩基性を評価することに適したプローブであることを明らかとした。ゼオライト上に吸着したCO₂のIR スペクトルは、酸性 OH 基の上に吸着した種と、塩基性格子酸素上に吸着した種に区別することができた。また、塩基性格子酸素は、ゼオライト骨格構造によって、その種類や強度が変化することが確認された。さらに、NH₃で酸点を被覆した試料へCO₂吸着を行うことで、塩基性格子酸素は、酸性 OH 基とペアなサイトとして存在していることを明らかとした。今回検討したゼオライトの塩基強度は、第2章で得られた解離しやすいゼオライトの序列と相関があり、酸性 OH 基が解離しやすいゼオライト程、格子酸素の塩基強度が強い傾向にあることが明らかとなった。

第4章「*In-situ* far IR 測定によるゼオライト上のカチオン振動観測」では、ゼオライト細孔空間が発現する *confinement effect* に対する実験的な知見を得るために、*in-situ* far-IR 測定によるゼオラ

イト上のカチオン振動の観測を試みた。従来は、高輝度光源、高感度検出器を用いて測定されてきた「カチオン振動」を、測定条件の最適化により市販の赤外分光装置で観測することに成功した。また、カチオン振動のピーク波数は、古典力学の法則に従い、質量に依存することが確認できた。その一方で、ゼオライト骨格構造が異なると、同一のカチオン種でも異なる波数にピークが観測され、カチオンが細孔空間による **confinement effect** を受けていることが示唆された。この時、異なる値のばね定数が得られたため、**confinement effect** によりカチオンーアニオン間の相互作用の強さが変化していることが明らかとなった。つまり、**confinement effect** は、格子酸素上の電子密度等にも寄与していると考えられ、ゼオライト触媒特性の根底の部分を決める因子の 1 つであると言える。さらに、*In-situ* 測定の実現により、分子性カチオンへと展開し、 NH_4^+ やピリジニウムイオンの振動の観測にも成功した。

第 5 章「総括」では、本研究の結論を述べている。本研究により、これまで言及されていなかったゼオライト触媒特性についての評価が可能となった。