

アンモニア IRMS-TPD 法による CHA と SAPO-34 の 酸性質測定および計算化学的検討

鳥取大工 ○鈴木 克生・片田 直伸・丹羽 幹

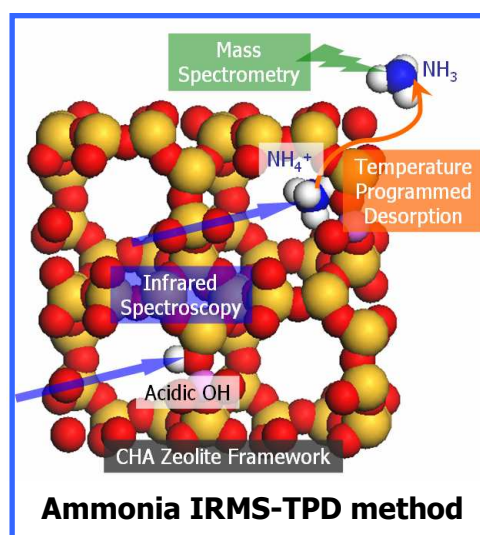
固体表面が酸性質を示す『固体酸』は化成品製造や石油精製などにおける触媒として広く使用されており、触媒能を理解するために酸性質測定は欠かせません。従って、触媒活性を十分に説明し得る酸性質測定法の確立が求められています。

酸性質測定は、①酸点の数(酸量)、②酸としての強さ(酸強度)、③酸の種類*(Brønsted/Lewis 酸点)、以上3点を知ることが目的としています。現在、私達の研究室はアンモニア IRMS-TPD (Infrared-Mass Spectrometry/ Temperature Programmed Desorption)法という固体酸性質測定法を提案しています。本手法は、アンモニアの昇温脱離(TPD)挙動を質量分析(Mass spectrometry, MS)で観測する従来のアンモニア TPD 測定と同時に、赤外分光分析 (Infrared spectroscopy, IR)を行うものです。in situ IR 測定によって、Brønsted, Lewis 酸点上の NH_4^+ , NH_3 の区別が可能になり、それらの吸収強度の変化(IR-TPD)と気相アンモニア濃度の変化(MS-TPD)を比較する事で、両酸点の量と強度(アンモニア吸着熱)の定量が行えます。つまり、本手法を用いることで上記①②③の情報を一度の測定で得ることが出来ます。

*Brønsted 酸点… H^+ を供与するもの Lewis 酸点…電子対を受容するもの

最近の研究より、Alumino-silicate 内 Brønsted 酸点($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ 基)の伸縮振動に帰属する IR の吸収強度の変化を観測する事で、触媒反応の活性点と考えられるメインチャンネルに位置する OH 基の酸性質を選択的に定量することに成功しました¹⁾。得られた酸性質は、触媒活性と良い相関性を示しており²⁾、固体酸性質の正確な定量的評価が可能になったと言えます。

今回は固体酸性質研究の一端として、アンモニア IRMS-TPD 法によって CHA 構造を有する Alumino-silicate (CHA) と Silico-alumino-phosphate (SAPO-34)の固体酸性質を評価しました。その結果、メインチャンネルに位置する OH 基、つまり触媒活性点の酸強度を両者で比較すると、CHA の方が SAPO-34 より約 10 kJ/mol 強いことが分かりました。また、密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)に基づく第一原理計算によっても、同様の結果が得られました。アンモニア IRMS-TPD 法と DFT 計算の2つの手法を用いる実験的、かつ理論的な解析は、固体酸性質測定における非常に有力な方法になり得ると考えています。



¹⁾ K. Suzuki et al., *J. Phys. Chem., C*, 111, 894-900 (2007)

²⁾ 鈴木ら, 97 回触媒, 触媒 48, 123-125 (2006).