



Title	Hf-Betaゼオライトの迅速合成および移動水素化反応に対する触媒作用の定量的理解 [全文の要約]
Author(s)	中村, 太一
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15133号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87506
Type	doctoral thesis
File Information	Nakamura-Taichi_summary.pdf



学 位 論 文 の 要 約

博士 (環境科学)

氏 名 中 村 太 一

学 位 論 文 題 名

Hf-Beta ゼオライトの迅速合成および移動水素化反応に対する触媒作用の定量的理解

(A rapid synthesis of Hf-Beta zeolite and understanding its catalytic function for transfer hydrogenation)

ゼオライトは結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称で、四面体構造をもつ SiO_4 , AlO_4 が 3 次元的に連結し、様々な結晶構造をとる。なかでも ***BEA** 型ゼオライトは、比較的大きな 3 次元細孔をもち、大きな分子を取り込むことが可能なゼオライトである。Al 以外のヘテロ金属原子が Si 原子を同型置換した ***BEA** 型ゼオライトは、メタロケイ酸塩ゼオライト **Beta** と呼ばれる。ゼオライト骨格内のヘテロ金属原子は $-\text{O}-\text{Si}=\equiv$ によって囲まれ高度に孤立し、通常の担持金属種にはない触媒機能を発揮するため、メタロケイ酸塩ゼオライト **Beta** の効率的な合成法の開発やその触媒特性に関する研究が盛んに行われている。メタロケイ酸塩ゼオライト **Beta** のなかでも、Hf 原子がゼオライト骨格内に組み込まれた **Hf-Beta** が注目されている。Hf-Beta は様々な有機合成反応に対して優れた触媒活性を示す、特に、移動水素化反応に対しては、Sn-, Zr-Beta といった他のメタロケイ酸塩ゼオライトよりも高活性を示す。従来、Hf-Beta の合成法は、フ

フッ化物法と呼ばれる直接合成法に限定されている。フッ化物法は、ケイ素源、金属源、構造規定剤、フッ化水素酸を原料として用い、これらの原料を混合して得られた水性ゲルを水熱処理することによってゼオライトを合成する手法である。この合成法では、結晶性が高く、高活性なゼオライトが得られるが、数週間におよぶ長い結晶化期間とケイ素源としてシリコンアルコキシドを用いた場合はエタノールを除去しなければならない問題がある。そのため、高活性な Hf-Beta の効率的な合成法の開発が強く望まれている。また、Hf-Beta を用いた触媒反応は精力的に研究されているが、Hf-Beta の活性サイトのキャラクタリゼーションや合成条件が結晶化および触媒特性に及ぼす影響に関する知見は乏しい。メタロケイ酸塩ゼオライトのサンプル中でヘテロ金属原子は触媒反応に対して活性な種と不活性な種がある。これらの種の形成は、ゼオライトを合成する際の条件に左右されるため、高活性なゼオライトを効率的に合成するには、合成条件がヘテロ金属原子の化学状態に及ぼす影響を正しく理解しなければならない。

そこで本研究では、移動水素化反応に高活性な Hf-Beta を短期間で合成する方法の開発、Hf-Beta に構築される Hf 種の同定・定量方法の確立、合成条件が形成する Hf 種および触媒特性に与える効果の解明を目的とした。はじめに、含水量を調整した前駆体ゲルを用いた Hf-Beta の迅速合成法を開発した (第 2 章)。Hf-Beta と HfO₂/Si-Beta に対して CD₃CN 吸着 IR 測定と TPD 測定を組み合わせた実験を行い、CD₃CN 吸着 IR-TPD 法による Hf 種の同定・定量方法を確立した (第 3 章)。CD₃CN 吸着 IR-TPD 法を用いて

含水量や仕込み Hf 量の異なるゲルから合成した Hf-Beta の各 Hf 種を定量し、合成条件が Hf 種および触媒特性に与える効果を考察した (第 4 章).

第 2 章では、ケイ素源として fumed silica を用いて含水量の異なる前駆体ゲルを調製し、これを水熱処理することにより Hf-Beta を合成した. 含水量が少ないゲル 6 を用いた場合、*BEA ゼオライトの結晶化期間が大幅に短縮された. しかし、Hf は水熱処理中に沈殿し不溶性 Hf 種を形成するため、ゼオライト骨格への導入量が減少し、MPV 還元に対して低活性な Hf-Beta が合成された. $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 6.4$ の前駆体ゲルを用いることによって、Hf の水熱処理中の沈殿を抑制し、結晶化期間 72 h で Hf 導入量が多い高活性な Hf-Beta を合成することに成功した. また、種結晶を添加することによって、結晶化期間は 24 h までに短縮できた. Hf-6.4-72 および Hf-6.4-24-seed は、数種のカルボニル化合物の MPV 還元に対して、フッ化物法で合成したメタロケイ酸塩ゼオライト Beta よりも高活性であり、本合成法が移動水素化反応に高活性な Hf-Beta を効率的に合成できる優れた合成法であることを示した.

第 3 章では、 CD_3CN 吸着 IR 測定と TPD 測定を組み合わせた実験によって、Hf-Beta および $\text{HfO}_2/\text{Si-Beta}$ の Hf 種を同定し、 CD_3CN の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動のモル吸光係数を算出した. CD_3CN 吸着 IR 測定によって、Hf-Beta では 5 種類の Hf 種由来の吸収ピーク、 $\text{HfO}_2/\text{Si-Beta}$ では 2 種類の Hf 種由来の吸収ピークが観測された. 水蒸気を導入した Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定も併せて行い、open Hf サイト、closed Hf サイト、extra-

framework HfO_x 種, 架橋 OH 基 (Hf-O(H)-Si), Hf-OH 基の存在を明らかとした. Hf-Beta の各サイトに吸着した CD₃CN は, open Hf サイト, closed Hf サイトでは高温域, extra-framework HfO_x 種では中温域, 架橋 OH 基, Hf-OH 基, シラノール基, 物理吸着では低温域でそれぞれ脱離し, Hf 種の酸強度の序列は, open Hf サイト, closed Hf サイト > extra-framework HfO_x 種 > 架橋 OH 基, Hf-OH 基であることがわかった. 架橋 OH 基以外の Hf 種に吸着した CD₃CN の C≡N 伸縮振動のモル吸光係数を用いて Hf-Beta の各 Hf 種を定量したところ, 合成時に仕込んだ Hf のうち 89%にあたる Hf が観測でき, CD₃CN 吸着 IR-TPD 法による Hf 種の同定と定量方法を確立したと結論した.

第 4 章では, CD₃CN 吸着 IR-TPD 法を用いて, 含水量の異なる前駆体ゲルから合成した Hf-Beta の各 Hf 種を定量した. いずれの Hf-Beta でも仕込みの Hf の全量を定量するには至らなかった. これは CD₃CN が extra-framework HfO_x 種の粒子内側にある Hf 原子に吸着できないことが原因と推測した. 含水量の多いゲルから合成した Hf-Beta は含水量の少ないゲルから合成した Hf-Beta よりも open Hf サイト, closed Hf サイトを多く有していた. Open Hf サイト, closed Hf サイトの量と MPV 還元 of 触媒活性は良い相関関係にあり, open Hf サイトが主たる活性サイト, closed Hf サイトは低活性なサイトかつ open Hf サイトの前駆体であると推測した. サンプル間の Hf サイトあたりの TON を比較したところ, 含水量の多い前駆体ゲルから合成した Hf-Beta では open Hf サイトおよび closed Hf サイト中で有効な活性点の割合が高いことを明らかとした. また, Hf-

Beta 中の Hf 原子の化学状態は、前駆体ゲルの含水量に大きく左右され、仕込み Hf 量には依存しないことも明らかとした。

Fumed silica を用いて含水量の異なる前駆体ゲルを用いることによって、フッ化物法に内在した諸問題を解決し、移動水素化反応に高活性な Hf-Beta の迅速合成法を確立した。合成条件が Hf 原子の化学状態・Hf-Beta の触媒特性に及ぼす効果を定量的に示した。本博士論文で得られた知見は、Hf-Beta のみならず他のメタロケイ酸塩ゼオライトを設計する際の指針となり、さらに優れたゼオライト触媒の開発に大きく貢献できると確信している。