



Title	Rational Development of Heterogeneous Catalysis Based on Understanding of Active Species in Zeolite [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	安村, 駿作
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15427号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89798
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	YASUMURA_Shunsaku_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 安村 駿作

審査担当者	主査	教授	長谷川淳也
	副査	教授	清水研一
	副査	准教授	古川森也
	副査	准教授	飯田健二
	副査	教授	福岡淳

学 位 論 文 題 名

Rational development of heterogeneous catalysis based on understanding of active species in zeolite

(ゼオライト内活性種の理解に基づく合理的触媒開発)

アルミノケイ酸塩ゼオライトは、4 配位の $[\text{SiO}_4]$ または $[\text{AlO}_4]$ サブユニットからなる規則的な多孔質材料である。ゼオライト内の Al 交換サイトは負の電荷を持つため、対イオンとしてカチオン種が導入されている。ゼオライト中に交換されたカチオン種は、炭化水素の変換やディーゼル排ガスの浄化など、工業的に有用な反応の活性点として作用する。ゼオライト触媒の触媒特性は、交換したカチオンの種類、ゼオライト骨格の種類、カチオンの担持量、Si/Al 比、ゼオライトの Al 分布などによって大きく変化する。これは、多くの場合ゼオライト内活性点の局所構造の変化に起因する。本研究では、*in situ/operando* 分光法と DFT 計算を組み合わせることで触媒作動条件下での触媒活性点の構造を明らかにし、それに基づいた合理的な触媒開発を行った。

第 1 章では、ゼオライト内活性種の局所構造が、雰囲気や温度の変化に従って動的に変化する例を概説し、具体的な例として(1)高温酸化処理後に生成する多核金属 oxo 種 $[\text{M}_x\text{O}_y]^{n+}$ 種、(2)高温還元(水素)処理後に生成する金属ヒドリド種 $[\text{MH}_x]^{m-}$ 、(3)雰囲気や温度で活性金属種の凝集/分散が起こることを利用した材料調製や反応系の開拓について説明した。

第 2 章では、13 族金属(In, Ga)導入 CHA ゼオライトに高温 O_2 処理を施すと生成する複核 oxo 種について、その局所構造と CH_4 活性化能を明らかにした。*In situ* 分光法(IR, XAS)と DFT 計算を駆使し、 500°C での酸素処理後、ゼオライト内にそれぞれ $[\text{In}_2\text{O}_2]^{2+}$ 種、 $[\text{Ga}_2\text{O}(\text{OH})_2]^{2+}$ 種が生成することを見出した。また、これら複核 oxo 種は CH_4 を室温で活性化可能であり、In-oxo 種の場合は吸着ギ酸、Ga-oxo 種の場合は吸着ホルムアルデヒド種の生成が観察された。

第 3 章では、In 導入ゼオライト内に生成する In ヒドリド種を発見し、その高効率エタン脱水素反応について明らかにした。 500°C での水素還元処理によりヒドリド種が生成し、*in situ* 分光法と DFT 計算により、その局所構造は In ジヒドリド種 $[\text{InH}_2]^{+}$ 種であることを見出した。速度論解析と遷移状態計算により、 $[\text{InH}_2]^{+}$ 種が活性点として働くことで高選択的エタン脱水素反応が進行していることを明らかにした。

第 4 章では、高温 NO 雰囲気中での Pd の分散現象を利用した高担持 Pd 導入 CHA ゼオライトの固相合成法開発と、Pd カチオン周辺の Al サイトの構造によって NO 吸脱着特性が変化することを明らかにした。 600°C , 4% NO

気流下で、Pd black(Pd 金属バルク)とゼオライトの物理混合体からでもイオン交換が可能であることを発見した。また、開発された固相合成法を活用して様々な担持量の Pd 導入 CHA ゼオライトを合成し、NO 脱離曲線をプロットしたところ、多くの Pd カチオンが導入された高担持サンプルで、より高い温度での NO 脱離が観察された。DFT 計算と *in situ* IR の結果から、高担持 Pd 導入 CHA ゼオライトでは、Al-Al 距離が長い 2Al サイトに比較的不安定な Pd カチオンが生成し、このカチオンが強い NO 吸着サイトになることを明らかにした。

第 5 章では、周期的 lean/rich 条件下でゼオライト内 Rh 種が可逆的に構造変化することを利用した deNOx システムについて検討した。*In situ* IR により、リーン条件($\text{NO} + \text{O}_2$)下では Rh ジニトロシル種($[\text{Rh}(\text{NO})_2]^+$ 種)が生成し、NO を Capturing していることがわかった。続くリッチ($\text{NO} + \text{H}_2$)条件下では、 $[\text{Rh}(\text{NO})_2]^+$ 種が減少したと同時にゼオライト内ブロンステッド酸点に吸着した NH_3 が観察された。*In situ* XAS 測定と DFT 計算によりリッチ条件では Rh 種が Rh small cluster 種に構造変化し、 NH_3 生成サイトとして働いていることがわかった。周期的な lean/rich 条件下における、ゼオライト内 Rh 種の動的構造変化を駆動力とした deNOx システムが提案された。

第 6 章では、自動反応経路探索法を活用した、 O_3 を用いた低温 CH_4 燃焼触媒系の合理的開発に取り組んだ。 CO_2 生成に向けた $\text{CH}_4 + \text{O}_3$ 反応を SC-AFIR で探索し、 CH_3OH の生成 ($\text{CH}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$) が CH_4 燃焼の律速段階であると明らかにした。いくつかの活性サイトを反応経路探索により検討したところ、強いブロンステッド酸点が効果的に反応を低下させた ($E_a = 126 \text{ kJ/mol}$)。実験的な $\text{H}\beta$ の見かけの活性化エネルギー (75 kJ/mol) は、計算値 (71 kJ/mol) と一致した。 $\text{H}\beta$ は非常に高い反応速度を示し、ベンチマーク触媒である Pd/ Al_2O_3 の 190°C における反応速度の 442 倍であった。

第 7 章では、本博士研究を総括した。ゼオライトの規則正しい構造を利用して、構造変化、吸脱着特性、触媒活性を原子レベルで網羅的に研究した。本論文では、ゼオライトが工業的に有用な触媒であるだけでなく、不均一系触媒における構造—物性相関を理解するための優れたプラットフォームであることを提案した。

よって著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。