

赤外分光法を用いた溶媒中の固体触媒の酸性質評価

(北海道大) ^お大須賀 ^お遼 ^お太 ^お・^せ石泉 ^せ・^す菅沼 ^す学史 ^す・^な中島 ^な清隆 ^な

1. 緒言

プローブ分子を用いた *in-situ* 赤外分光 (IR) 法による固体触媒の酸性質評価は、最も一般的かつ汎用的な手法の1つである。この手法では、減圧系や気相流通系にてプローブ分子を供給し、吸着分子の IR スペクトルから、酸性質を議論することができる¹⁾。例えば、ピリジンは広く用いられる塩基性プローブ分子であり、吸着種の波数から酸点の種類や強度、量の議論が可能である。一方で、溶媒と基質の競争吸着が大前提である液相反応においては、プローブ分子を吸着させるのみでは実際の環境が反映されない。したがって、溶媒存在下、すなわち液相での酸性質評価が重要となるが、溶媒分子の吸収が強く観測されるためにスペクトルの解釈が複雑化する。結果として、液相中での固体触媒の酸性質評価は、気相（もしくは真空）中に比べて明らかに遅れている。そこで本研究では、我々が独自に構築した液相 *in-situ* IR 測定系を用いて液相中での固体触媒の酸性質評価に取り組んだ。

2. 実験

本研究では、Harrick 社製の高温・高圧用液体 IR セルを用いて透過法で IR スペクトルを測定した。IR セルの内部構造を Figure 1 に示す。試料は、直径 10 mm のディスクへと成形し、液相セル中の 2 枚の窓板に挟む形で設置した。吸着分子の供給には送液ポンプを用いた。

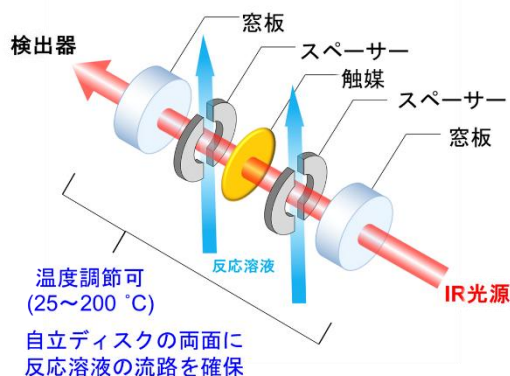


Figure 1. IR セルの内部構造

3. 実験結果および考察

Figure 2 に水溶液中でゼオライトのブレンステッド酸点に吸着したピリジン種の IR スペクトルを示す。最適化した測定条件において、ゼオライトのブレンステッド酸点上で生成したピリジニウムイオンが 1545 cm^{-1} 付近に観測され、そのピーク強度は、流通時間の経過に伴い増加した。通常の気相でのピリジン吸着においては、数十秒～数分程度で吸着が飽和する。一方で、水中では、吸着の飽和に 30 分以上要したことから分子の拡散性の違いが明確となった。また、今回の液相中の分析で得られたピリジニウムイオンの量は、気相の分析で検出されるピリジニウムイオンの 1/10 以下となっており、水との競争吸着が顕著であることを示している。このように気相中での評価と液相中での評価では、明確な違いが観測されることが示された。発表では、その他のゼオライトのブレンステッド酸点および、金属酸化物上のルイス酸点に吸着したピリジン種について、気相と液相の違いを議論する。

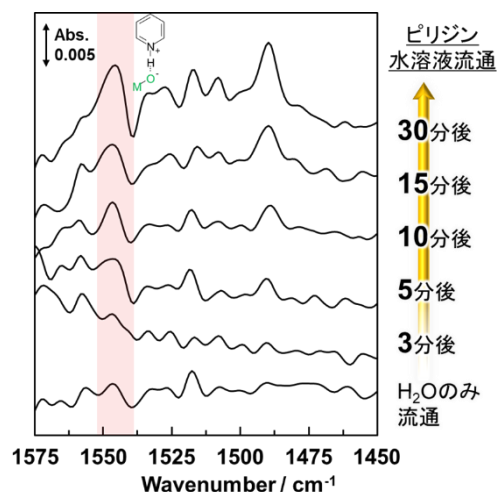


Figure 2. 水溶液中で FAU 型ゼオライト (JRC-HY5.6) に吸着したピリジンの IR スペクトル

1) Zaera, F. *J. Catal.* **2021**, 404, 900-910.