

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	大須賀 遼太	
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	野村 淳子	准教授	審査員	本倉 健	准教授
	審査員	横井 俊之	准教授		眞中 雄一	准教授
		多湖 輝興	教授		庄子 良晃	准教授
山中 一郎		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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 (Characterization of several catalytic properties for understanding zeolite catalysis by infrared spectroscopy)」と題し、固体酸触媒として用いられるゼオライトの種々の触媒特性の評価に関して述べたものであり、全5章より構成されている。

第1章「序論」では、ゼオライトの構造や、基本的な触媒性能および触媒特性評価方法を中心に解説されている。また、最近のゼオライト触媒研究をまとめるとともに、これまでの課題や、それに対する本研究の意義と目的を述べている。

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、その中でも従来はブラックボックスとみなされて来た「高温での酸性質」について検討を行った。*In-situ* IR 測定と量子化学計算を組み合わせることで、高温における酸性 OH 基の解離挙動に関する知見が得られている。具体的には、ゼオライト酸性 OH 基の解離には2種類の過程が存在しており、解離したプロトンはまず同一 Al 原子まわりの4つの酸素上で非局在化し、その後に格子全体をホッピングすることを明らかとした。また、高温でのゼオライト酸性 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。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た。この結果より、酸性 OH 基の解離エンタルピーは高温における酸性質評価の1つの指標となると結論付けている。

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」について検討されている。CO₂をプローブ分子とすることで、ゼオライト上の塩基性格子酸素のキャラクタリゼーションに成功している。ゼオライト上に吸着したCO₂のIRスペクトルでは、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を区別することができた。観測され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明らかにされている。さらに、NH₃で酸点を被覆した試料へのCO₂吸着量を定量することで、塩基性格子酸素は、酸性OH基と一対のサイトとして存在していることが見出されている。

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、これまで高輝度光源、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、汎用型の赤外分光装置で観測することに成功している。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たことから、カチオンが細孔空間による **confinement effect** (空間閉じ込め効果) を受けていることを明らかとした。さらに、カチオン振動の観測を分子性カチオンへと展開し、アンモニウムやピリジニウムイオンの振動の動的観測にも成功した。分子性カチオンにおいても、**confinement effect** の存在を支持する結果が得られている。これらの結果を第2、3章の知見と合わせることで、格子酸素上の電子密度が細孔空間に存在する種の安定性に大きく寄与していると考察されている。

第5章「総括」では、本研究で得られた成果の要約、ならびに結論を述べている。これを要するに、本研究では赤外分光法を用いることで、「高温における酸性質」、「格子酸素の塩基性」、「**Confinement effect**」の評価方法が確立され、ゼオライト酸触媒特性に関わる種々の因子が明確にされている。これらの成果は、ゼオライト触媒のみならず、固体触媒全般の触媒機能を解明する上で、理学上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。