

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 飯田 剛之

地球温暖化や石油資源の枯渇などの社会課題解決のため、新規触媒を用いた既存の化成品製造プロセスの高効率化や石油に代わる化学原料を利用した反応プロセス開発などが求められている。ゼオライトは実用触媒として求められている条件の多くを満たしている材料であり、すでに石油化学分野を中心に広く利用されている。これまでのゼオライト触媒の多くはゼオライト骨格中の Al に起因するブレンステッド酸点を活性点として利用しているものがほとんどであったが、ゼオライトの応用分野の更なる拡大のためには新たな活性点となるような（無機）構造体を含んだゼオライトの調製法の開発が不可欠である。これまでに、様々な遷移金属カチオンや貴金属類をそれぞれゼオライト骨格中、細孔中に導入した触媒が開発されてきた。しかし、骨格サイト中への多量のヘテロ金属の導入は一般的に困難であることや、細孔内に存在しているナノクラスター種は多くの場合、どのような構造を形成しているか不明瞭であることが課題として挙げられる。以上の背景より、本論文ではゼオライト中に含まれる触媒活性点となりうる無機構造体を体系的に調製・評価する基礎的方法論を確立させ、ゼオライト触媒の新規応用分野の開拓へと貢献することに着目している。本博士論文は「Development of Preparation Methods for Zeolites with Framework Heteroatoms and Intra-Crystalline Nanoclusters（骨格内ヘテロ金属及び結晶内ナノクラスターを有するゼオライトの新規調製法の開発）」と題し、Chapters 1-5 から構成されている。

Chapter 1 では本博士論文に関する一般的な背景が述べられている。特にこれまでに行われてきたゼオライト触媒の調製法やその触媒応用についての過去の取り組みについて述べられている。また、研究目的・研究方針に関する論理的な理由づけがなされている。論文の冒頭では、ゼオライトの定義及び様々な活性点となる無機構造体、さらには不均一触媒の応用が求められている分野などについて述べている。その中で、これまでのゼオライトの触媒研究は主にゼオライト中の Al に由来する酸点を利用したものがほとんどであること、様々な無機種の導入による新たな活性点の創造の重要性が述べられている。また活性点として作用する無機種は大きく骨格中ヘテロ金属種と細孔内ナノクラスターに分類でき、それぞれの分野における既往の研究及び課題について議論されている。

Chapter 2 ではメカノケミカル処理を用いて得られた複合体を原料としたヘテロ金属含有ゼオライトの合成法について述べられている。*BEA 型骨格中に Sn を含む Sn-beta ゼオライトはルイス酸触媒として注目されているものの、一般的に結晶化に長期間を要する（通常 1 mol% で 40 日間以上の結晶化期間）ことなどが課題として挙げられる。複合体原料を利用することで Sn-beta ゼオライトを 4 日程度で結晶化に成功したことを述べている。Sn

の導入は DR UV-vis やグルコースの異性化反応を用いて確認している。この他にも Mn を MCM-41、Silicalite-1 などへ導入した結果から本手法が様々なヘテロ金属の導入に有効な手法であると結論付けている。

Chapter 3 では差分 PDF 法 (d-PDF 法) を用いた骨格中ヘテロ金属及び細孔内クラスターの構造解析結果について述べられている。本章では Hf-beta 及び Mo^{6+} /ZSM-5 を研究対象としており、それぞれの材料において骨格中・骨格外 Hf 種及びイオン交換サイトに存在する MoO_x のオリゴマー構造を可視化した結果を示している。また、触媒反応や DR UV-vis などの分析結果とも整合性が取れる結果が得られており、d-PDF 法が骨格中ヘテロ金属及び細孔内ナノクラスターを分析するために有効な手段であると説明している。

Chapter 4 では細孔内ナノクラスター種を有するゼオライトの調製、構造解析及び触媒応用に関する研究結果を記述している。まず炭化モリブデン(MoC_x)を FAU 型ゼオライト中に導入し、木質系バイオマスから石油代替化合物を得るための基幹的反応であるアニソール水素化脱酸素 (HDO) 反応へ応用している。また、クロロニトロアレーンの水素化反応においてベンゼン・Cl 結合を保持し、基質選択的にニトロ基を還元する触媒として知られている PtZn 合金をナノクラスターとして MFI 型ゼオライト細孔中に導入することで、形状及び基質選択性を併せ持つ触媒として利用できることを示している。これまでの研究の多くは内包されているナノクラスター種を構造評価する分析手法が限定的であったため、単一成分ナノクラスター内包ゼオライトに関するものがほとんどであった。しかしながら本論文では Chapter 3 で得られた知見を活かすことで、ナノクラスター内の構造及びクラスターの粒度に関する情報を得ることに成功している。以上の結果は、これまでに導入されてこなかったナノクラスターを内包したゼオライトの構造解析へも有用であることを示している。また、特殊な酸・金属二元機能性や形状・基質選択性などこれまでには見られなかった高い性能を発現する触媒材料の今後の可能性を示す結果である。

Chapter 5 では本研究で得られた結果を総括している。また、将来の展望についても述べられている。

以上、本論文は骨格内ヘテロ金属及び結晶内ナノクラスターを有するゼオライトの新規調製法の開発に関する内容について、その成果をまとめたものである。本成果は基礎、応用両面で有用なものであり、工学的に高い価値を有し、化学システム工学ならびにゼオライト科学の発展に寄与するところが多い。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。