HOKKAIDO UNIVERSITY

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［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	中村, 太一
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/2115/87505
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Nakamura_Taichi_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏 名 中村 太一

審査委員　主査　准教授　大友 亮一
副査　教授　神谷 裕一
副査　教授　中島 清隆
副査　教授　野呂 真一郎

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_4四面体が3次元的に連結し，様々な結晶構造をとる。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-OSi≡ 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きた。

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。従来，Hf-Betaの合成法は，フッ化物法と呼ばれる直接合成法に限定されていた。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煩雑な実験操作を必要とする問題があった。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きた。また，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かった。

本学位論文では，前駆体ゲルの含水量を調節することによって結晶性が高く，高活性なHf-Betaを短時間で合成する方法を開発した。含水量が少ないゲルを用いた場合， Hfが水熱処理中に沈殿し不溶性Hf種を形成するため，ゼオライトへのHf導入量が減少し，低活性なHf-Betaしか得られなかった。一方，含水量の比較的多い前駆体ゲルを用いると，Hfの沈殿が抑制され，結晶化期間72 hでHf導入量が多く，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，結晶化期間が24 hまでさらに短縮された。このように合成したHf-Betaは，数種のカルボニル化合物の移動水素化反応に対して，従来のフッ化物法で合成したメタロケイ酸塩ゼオライトBetaよりも高活性を示した。高活性なゼオライトを得るための適切な前駆体ゲルの含水量があることは，他のメタロケイ酸塩にはなくHf-Betaに例外的にみられる特異的な条件であり，これは本学位論文研究で見出された新た

な知見であり，重要な発見であったと判断できる。

本学位論文では，CD_3CNをプローブ分子としたIR測定およびTPD測定を組み合わせることによって，Hf-Betaに形成されるHf種の同定および定量に成功した。Hf-BetaCD_3CN吸着IR測定では，5種類のHf種が観測され，それぞれゼオライト骨格に導入された2種類のHf種，ゼオライト骨格外のHfO_x種，架橋OH基 (Si-O(H)-Hf)，Hf-OH基であると同定された。さらに，TPD測定によって，5種類のHf種の酸強度の序列も決定された。この方法を駆使して，合成条件がHf-Betaに形成するHf種および触媒特性に与える効果も検討されている。ゼオライト骨格に導入された2種類のHf種の量と移動水素化反応に対する触媒活性の間に相関関係がみられ，このHf種が活性サイトであると提案された。

このように，本学位論文では，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し，Hf-Betaに構築されるHf種の同定・定量方法の確立した。さらに，合成条件が形成するHf種および触媒特性に与える効果についても明らかにした。これらの知見は，Hf-Betaの諸問題を解決するだけでなく，他のメタロケイ酸塩ゼオライトを設計する際の指針になり，さらに優れたゼオライト触媒の開発に大きく貢献すると期待されるものである。

審査委員一同は，これらの成果を高く評価し，また研究者として誠実かつ熱心であり，大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ，申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに充分な資格を有するものと判定した。