

京都大学	博士 (工学)	氏名	北野 友之
論文題目	Studies of Generation of Acid Sites on Supported Transition Metal Oxides (担持遷移金属酸化物における酸点発現に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、高温焼成したアルミナ担持遷移金属酸化物の酸性質とその酸性質発現機構についての研究成果をまとめたものであり、緒論とそれに続く 7 章及び結論から成り立っている。第 1-3 章では、アルミナ上に担持したニオブ酸化物の特異な酸性質と構造及び、その酸性質の発現機構について、第 4-7 章では、アルミナ上に担持したタンタル酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物の酸性質と構造についての研究が記されている。</p> <p>緒論においては本研究の背景並びにその意義について述べている。</p> <p>第 1 章ではアルミナ上にニオブ酸化物を担持し、高温 (1100 K) で焼成を行うことで高耐熱性のブレンステッド酸点が発現することを明らかにしている。ブレンステッド酸性質は焼成温度、ニオブ酸化物担持量に強く依存し、調製条件の変化に伴う微細な構造の変化がブレンステッド酸性質に大きく影響することが示されている。また、通常の固体酸触媒では酸性質を消失すると考えられている 900 K よりもはるかに高温である 1200 K で前処理を行っても酸性質が変化する様子が見られず、アルミナ担持ニオブ酸化物触媒が高耐熱性固体酸触媒として機能することが見出されている。構造解析を行った結果、ニオブ酸化物はモノレイヤーで担持されており、アルミナ表面をニオブ酸化物モノレイヤーがほぼ覆った時にブレンステッド酸量が最大となり、それ以上ニオブ酸化物を担持する、もしくは焼成温度を上昇させるとニオブ酸化物モノレイヤーが不活性な複合酸化物に変化することでブレンステッド酸量が減少することが示されている。以上の結果から、モノレイヤーニオブ酸化物がブレンステッド酸点発現に寄与していることを提唱している。</p> <p>第 2 章ではアルミナ上に担持されたニオブ酸化物モノレイヤーの詳細な構造について解析を行うことでブレンステッド酸点発現機構の解明を行っている。ニオブ酸化物モノレイヤーはドメイン状で担持されており、担持量の増加に伴ってドメインの数が増加することが示されている。ブレンステッド酸点はニオブ酸化物モノレイヤーのドメイン同士の接合点上に発現しており、ニオブ酸化物モノレイヤーのドメインがアルミナ表面を覆う程度の担持量でニオブ酸化物を担持することでドメイン同士の接合点が多くなり、ブレンステッド酸量がその担持量周辺において特異的に多くなることを明らかにしている。また、IR スペクトルからドメインの接合点上に形成された二つのニオブの間で形成された架橋水酸基 (Nb-(OH)-Nb) がブレンステッド酸点として働くと結論している。</p> <p>第 3 章では調製時における含浸水溶液の pH を変化させることでアルミナ上のニオブ酸化物モノレイヤーのドメインサイズを制御し、それに伴う酸性質の変化について検討を行っている。pH が大きくなるほどドメインサイズは大きくなり、ある程度のドメインサイズになった時にブレンステッド酸点が発現することを見出している。pH が大</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	北野 友之
------	---------	----	-------

きくなりすぎると不活性な複合酸化物が生成されることでブレンステッド酸量が減少してしまうことから、ある程度の大きさを持ったニオブ酸化物モノレイヤーのドメインがブレンステッド酸点発現に必要であり、強く歪んだ水酸基がブレンステッド酸点として機能すると結論している。

第 4 章では高温焼成したアルミナ上に担持したタンタル酸化物上にブレンステッド酸点が発現することを明らかにしている。タンタル酸化物の場合はニオブよりも更に高温である 1200 K においてブレンステッド酸点が発現することが示されている。また、タンタル酸化物はニオブ酸化物同様、モノレイヤー状で担持されており、モノレイヤーのタンタル酸化物がブレンステッド酸点発現に寄与しており、タンタル酸化物モノレイヤーがアルミナ表面を覆った時にブレンステッド酸量が最大になることを報告している。

第 5 章では高温 (1100 K) 焼成したアルミナ上に担持したタングステン酸化物上に高耐熱性のブレンステッド酸点が発現することを明確にしている。タングステン酸化物はニオブ、タンタル酸化物同様、モノレイヤー状で担持されており、モノレイヤーのタングステン酸化物がブレンステッド酸点発現に寄与しており、タングステン酸化物モノレイヤーがアルミナ表面を覆った時にブレンステッド酸量が最大になることを明らかにしている。また、ブレンステッド酸性質の発現に 1100 K という高温での焼成が必要であるのは高温焼成によってアルミナが凝集し、それによりタングステン酸化物モノレイヤーのドメイン同士が近づき、接触しなければならないためであると提唱している。

第 6 章では高温 (1100 K) 焼成したアルミナ上に担持したモリブデン酸化物上にブレンステッド酸点が発現することを明らかにしている。モリブデン酸化物はニオブ、タンタル、タングステン酸化物同様、モノレイヤー状で担持されており、モノレイヤーのモリブデン酸化物がブレンステッド酸点発現に寄与することを見出している。また、モノレイヤーだけでなく、微小なモリブデン酸化物の結晶表面にもブレンステッド酸点が発現していることを明らかにしている。

第 7 章では高温焼成したアルミナ上に担持したニオブ酸化物、タンタル酸化物、タングステン酸化物のブレンステッド酸性質について検討したところ、ブレンステッド酸量、酸強度はタンタル、ニオブ、タングステンの順に大きくなることを明らかにしている。これら遷移金属酸化物の違いに伴うブレンステッド酸性質の変化はブレンステッド酸点として機能する水酸基の配位環境がブレンステッド酸性質に強く影響を与えており、遷移金属酸化物によってその水酸基の配位環境が大きく異なるためであると結論している。

最終章において、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	北野 友之
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高温焼成を行ったアルミナ担持遷移金属酸化物の酸性質とその酸性質発現機構についての研究成果をまとめたものであり、7章から成り立っている。

第1章ではニオブ酸化物をアルミナ上に担持し、高温で焼成することで高耐熱性のブレンステッド酸点が発現することを見出している。酸性質は焼成温度とニオブ酸化物担持量の両者に強く依存し、発現したブレンステッド酸点は通常の固体酸触媒が酸性質を消失するような高温(1100 K)でも維持されることを示している。また、モノレイヤー状のニオブ酸化物がブレンステッド酸点の発現に寄与することを明らかにしている。

第2章ではアルミナ上にモノレイヤー状担持されたニオブ酸化物の構造を詳細に検討している。ニオブ酸化物モノレイヤーは、ドメイン状で担持されており、ドメイン同士の接合点上に形成された水酸基(Nb-(OH)-Nb)がブレンステッド酸点として機能することを示している。

第3章ではアルミナ上に担持されたニオブ酸化物モノレイヤーのドメインのサイズを変化させた際の酸性質の変化について報告している。ブレンステッド酸点発現にはニオブ酸化物モノレイヤーのドメイン同士の接合界面に形成される、強く歪んだ水酸基の形成が重要であることを提案している。

第4章ではアルミナ担持タンタル酸化物がニオブよりも更に高温の1200 Kでの焼成によりブレンステッド酸性質を発現することを示している。また、ニオブ同様、モノレイヤー状に担持されたタンタル酸化物上にブレンステッド酸点が発現することを明らかにしている。

第5章ではアルミナ担持タングステン酸化物が1100 Kでの焼成によりブレンステッド酸性を発現し、ニオブあるいはタンタル酸化物と同様にモノレイヤー状に担持されたタングステン酸化物上にブレンステッド酸点が発現することを明らかにしている。

第6章ではアルミナ担持モリブデン酸化物が1000 Kでの焼成によりブレンステッド酸性を発現しニオブ、タンタル、タングステンと同様に、モノレイヤー状に担持されたモリブデン酸化物上にブレンステッド酸性が発現することを示した。また、微小なモリブデン酸化物の結晶表面にもブレンステッド酸性が発現することを示した。

第7章ではアルミナ担持ニオブ酸化物、タンタル酸化物、タングステン酸化物上のブレンステッド酸性質を比較し、酸強度あるいは酸量は、ブレンステッド酸点として機能する水酸基の配位環境に強く依存し、変化することを示している。

本論文は、工業化学プロセスにおいて有用であると期待される高耐熱性の固体酸触媒を開発するとともに担持された遷移金属酸化物の詳細な構造解析を行うことにより高耐熱性のブレンステッド酸点の発現機構を解明したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年2月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。