



Title	Infrared micro-spectroscopy of coals and developments of quantitative analysis methods
Author(s)	塔ノ上, 亮太
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52285
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (塔ノ上 亮太)	
論文題名	Infrared micro-spectroscopy of coals and developments of quantitative analysis methods (顕微赤外分光法による石炭の定量的測定・解析手法の開発)
論文内容の要旨	
石炭微細組織の化学的不均質とその熱分解反応速度を評価するため、顕微赤外分光法を用いた定量的測定・解析手法の開発を行った。石炭の赤外吸収スペクトルは、これまでに数多く報告されているが、試料の形状や測定法に依存しない定量的な吸収ピーク強度の評価には成功していない。また、石炭の微小領域を測定する手法は十分に確立されていない。そこで本研究ではまず、透過反射顕微赤外分光法と減衰全反射顕微赤外分光(μ-ATR-IR)法による石炭の測定手法・吸収係数算出手法を開発を行った。透過反射法では光の干渉による誤差を補正し、数$10\mu\text{m}$の石炭1粒子の定量的な吸収係数を算出することに成功した。またμ-ATR-IR法では、試料表面とATR結晶(Ge)の密着度が吸収ピーク強度に影響を与える。そこで試料と結晶の間に純水を挟んで測定を行い、隙間の厚さを評価した。水のOH 伸縮振動吸収バンドの強度から隙間の厚さが8nm以下、それによる吸収強度の減衰が15%以下であることを確認した。 次に、μ-ATR-IR法と主成分分析を用いて、インドネシア産セナキン石炭微細組織の化学的不均質の評価を行った。Region A (均質なビトリナイト領域)とRegion B (ビトリナイトとリプチナイトからなる不均質領域)の各ピクセル ($2.22 \times 2.22 \mu\text{m}^2$) のスペクトルに対し主成分分析を行った結果、石炭中の脂肪族炭化水素は2つの成分(V1: CH_2に富む長鎖脂肪族炭化水素, V2: CH, CH_3に富む脂肪族炭化水素)に分離された。V1はリプチナイトからビトリナイトへ広がるように分布し、V2はリプチナイトのみに局在していることが示された。さらに、脂肪族炭化水素の熱分解反応経路と速度を評価するために、顕微赤外分光加熱その場測定を行った。等温加熱実験によって得られたスペクトルの時間変化に対し主成分分析を行った結果、初期と後半に異なる2種類の反応が起こっていることが示唆された。初期の速い反応では主にCH_2に富むアルキル芳香族炭化水素、後半の遅い反応ではCH_3に富む比較的短鎖のアルキル芳香族炭化水素の熱分解反応が起こっていると考えられる。速い反応および遅い反応の1次反応速度定数は、先行研究の活性化エネルギーから算出した低熟成度および高熟成度の石炭の熱分解速度とそれぞれ一致した。 これらの結果から、顕微赤外分光法によって石炭微細組織中の化学的不均質および脂肪族炭化水素の起源、そしてそれらの化石燃料生成との関連について議論することが可能となる。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (塔ノ上 亮太)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	中嶋 悟
	副 査	教授	近藤 忠
	副 査	教授	佐々木 晶
	副 査	教授	寺田 健太郎
	副 査	准教授	久富 修

論文審査の結果の要旨

化石燃料（石油・天然ガス）は、生物の遺骸が埋没・続成作用の過程で熱分解することによって生成する炭化水素が移動・貯留したものと考えられている。しかしながら、起源生物の組織が炭化水素の生成・移動にどのように関係しているかは良くわかっていない。そこで、塔ノ上亮太氏は、高等植物を起源とする石炭微細組織の化学的不均質とその熱分解反応速度を評価するため、顕微赤外分光法を用いた定量的測定・解析手法の開発を行った。

はじめに、透過反射顕微赤外分光法と減衰全反射顕微赤外分光(μ -ATR-IR)法による石炭の測定手法・吸収係数算出手法の開発を行った。透過反射法では光の干渉による誤差を補正し、数 $10\mu\text{m}$ の石炭 1 粒子の定量的な吸収係数を算出することに成功した。また μ -ATR-IR 法では、試料表面と ATR 結晶(Ge)の密着度が吸収ピーク強度に影響を与える。そこで試料と結晶の間に純水を挟んで測定を行い、隙間の厚さを評価した。水の OH 伸縮振動吸収バンドの強度から隙間の厚さが 8nm 以下、それによる吸収強度の減衰が 15%以下であることを確認した。

次に、 μ -ATR-IR 法と主成分分析を用いて、インドネシア産セナキン石炭微細組織（マセラル）の化学的不均質の評価を行った。Region A (均質なビトリナイト領域)と Region B (ビトリナイトとリプチナイトからなる不均質領域)の各ピクセル ($2.22 \times 2.22 \mu\text{m}^2$) のスペクトルに対し主成分分析を行った結果、石炭中の脂肪族炭化水素は 2 つの成分(V1: CH_2 に富む長鎖脂肪族炭化水素, V2: CH, CH_3 に富む脂肪族炭化水素)に分離された。V1 はリプチナイトからビトリナイトへ広がるように分布し、V2 はリプチナイトのみに局在していることが示された。

さらに、脂肪族炭化水素の熱分解反応経路と速度を評価するために、顕微赤外分光加熱その場測定を行った。等温加熱実験によって得られたスペクトルの時間変化に対し主成分分析を行った結果、初期と後半に異なる 2 種類の反応が起こっていることが示唆された。初期の速い反応では主に CH_2 に富むアルキル芳香族炭化水素、後半の遅い反応では CH_3 に富む比較的短鎖のアルキル芳香族炭化水素の熱分解反応が起こっていると考えられる。速い反応および遅い反応の 1 次反応速度定数は、先行研究の活性化エネルギーから算出した低熟成度および高熟成度の石炭の熱分解速度とそれぞれ一致した。

以上のように、塔ノ上亮太氏は、顕微赤外分光法によって石炭微細組織中の化学的不均質を定量的に解析する手法を確立し、脂肪族炭化水素の熱分解による生成・移動過程を解析する道を開いた。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。