

# 論文の内容の要旨

氏名：外山直樹

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：アンモニアボラン加水分解用球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の構造制御に関する研究

酸は、化学工業の重要な原料の一つで石油や合成樹脂などの分野で幅広く利用されており、私たちの生活においてなくてはならない存在である。その中で、固体酸は生成物との分離が容易で、反応容器への腐食が起らないことから、環境調和型材料の一つとして石油精製や化学工業に利用されている。固体酸の一つとして、シリカ-アルミナがあげられる。この物質は、ケイ素およびアルミニウムの酸化物から形成される複合酸化物であり、どちらの元素もクラーク数が高く低コストでの合成ができる。シリカ-アルミナでは、シリカ構造の一部のケイ素( $\text{Si}^{4+}$ )がアルミニウム( $\text{Al}^{3+}$ )と置換することによって正電荷が不足し、プロトン( $\text{H}^+$ )で補うことで酸点が形成される。したがって、アルミニウム種の存在状態によって酸点の形成は大きく左右されることが考えられる。以上のことから、活性に対するアルミニウムの構造および酸性質との関係について系統的に整理し、固体酸の材料設計の指針を得ることが重要である、

また、シリカ-アルミナ系固体酸の形状として球状中空体に着目した。これまでに、球状中空状にナノ粒子を集積させることによって、粒子単体よりも熱による粒子の凝集を抑制できることが報告されている。このことから、表面に存在する酸点の数が増大し、高活性化が期待できる。

したがって、球状中空シリカ-アルミナの調製を行い、それらの試料のアルミニウムの配位構造および酸性質とアンモニアボラン加水分解活性との関係について検討した。アンモニアボランは無機錯体系の水素貯蔵材料であり、酸存在下において室温で加水分解することで水素発生する。本研究では、球状中空シリカ-アルミナの調製条件について検討を行い、アルミニウムの配位構造を変化させ、酸性質およびアンモニアボラン加水分解活性に与える影響について検討した。本論文は7章によって構成されている。以下に本論文の概要について述べる。

## 第1章 本研究の目的

本章では、研究背景を踏まえた上で、問題点を明らかにし、研究の目的と意義について述べた。

## 第2章 本研究の背景

本章では、研究の中でキーワードとなるシリカ-アルミナ系固体酸、球状中空体およびアンモニアボランについて調査した。固体酸に関しては、酸の歴史および定義、固体酸の種類、利用例および酸性質についてまとめた。球状中空体に関しては、球状中空体の調製方法および利用例についてまとめた。アンモニアボランに関しては、錯体水素貯蔵材料の中でのアンモニアボランの位置づけや熱分解や酸や触媒を用いた加水分解反応による研究例を中心にまとめた。

## 第3章 本研究で用いたおもな測定方法

本章では、調製したシリカ-アルミナのキャラクタリゼーションに用いた装置の特徴を述べた。特に、熱的測定、形態観察、物性評価、構造解析、酸性質測定および活性評価に関する方法について述べた。

## 第4章 各形状のシリカ-アルミナの調製とそのアンモニアボラン加水分解活性

本章では、各形状のシリカ-アルミナの調製とそのアンモニアボラン加水分解活性に与える影響について述べた。球状中空シリカ-アルミナは、ポリスチレン粒子をテンプレートとし、ゾル-ゲル法で生成されたシリカ-アルミナ一次粒子がポリスチレン粒子上に集積することで中空壁を形成した。テンプレートであるポリスチレン粒子の分解温度を示差熱重量分析で解析することで、ポリスチレン粒子を除去する温度を検討した。均一な中空壁を有し、ポリスチレン残渣が存在しない球状中空体は、焼成時の温度および保持時間を制御することによって得ることができた。また、比較対象として、シリカ-アルミナ微粒子および中空空間の存在しない球状シリカ-アルミナを調製した。球状中空体および微粒子の試料を透過型電子顕微鏡による形態観察を行った結果、球状中空体を形成する一次粒子サイズが微粒子と比較して小さいことが確認できた。このことから、球状中空体を形成する一次粒子は、熱による凝集が抑制されたと考えられる。これらの試料を用いてアンモニアボラン加水分解活性を行った結果、球状中空体は微粒子や球状体と比較して水素発生量が増大することを見出した。この活性の違いについて検討するため、これらの試料のアルミ

ニウムの配位構造を固体核磁気共鳴によって測定した。この結果から、すべての試料において、4、5および6配位のアルミニウムに帰属するピークが観察された。さらに、球状中空体は他の形状の試料と比較して4配位のアルミニウムの割合が高いことが確認できた。4配位のアルミニウムは、シリカ構造の一部であるケイ素がアルミニウムと置換したものであることから、ブレンステッド酸点に帰属することが考えられる。したがって、それぞれの試料においてブレンステッド酸点をアンモニア昇温脱離によって測定した結果、すべての試料において3種類のブレンステッド酸点を有していることが確認できた。本研究では、高温側に観察された2つのピークを強ブレンステッド酸点、低温側に観察されたピークを弱ブレンステッド酸点とした。球状中空体は強ブレンステッド酸点を多く有しているのに対して、微粒子では弱ブレンステッド酸点を多く有していることが確認できた。以上のことから、アンモニアボラン加水分解活性は、弱ブレンステッド酸点よりも強ブレンステッド酸点によって促進されることを見出した。

## 第5章 球状中空シリカ-アルミナのアンモニアボラン加水分解活性におよぼす調製条件の影響 (1) -添加剤-

本章では、添加剤を変化させて球状中空シリカ-アルミナの調製を行い、アンモニアボラン加水分解活性に与える影響について述べた。塩基性アミノ酸の一種であるL(+)-アルギニン添加剤として利用することによって球状中空シリカ-アルミナを調製することができた。比較対象として、アンモニアを添加剤として調製した試料を用いた。このとき、L(+)-アルギニンで調製した試料と同等の中空壁厚にするため、アンモニアで調製した試料の中空壁厚制御を行った。中空壁厚は、PS懸濁液濃度を変化させるため、PS懸濁液量および中空壁を形成するための攪拌時間を調整することによって制御した。L(+)-アルギニンで調製した試料はアンモニアで調製した試料と比較して幅の狭い細孔径分布を示し、アンモニアボラン加水分解において水素発生速度が増大した。これは、L(+)-アルギニンで調製した試料が中空壁を形成する粒子同士である程度の間隔を有することから、アンモニアボランの拡散の影響が小さくなったためであると考えられる。さらに、L(+)-アルギニンで調製した試料は、アンモニアで調製した試料と比較して4配位のアルミニウムの割合およびブレンステッド酸点量が増大していた。このことから、L(+)-アルギニンで調製した試料では、シリカ構造のケイ素と置換するアルミニウムの数が増大し、ブレンステッド酸点量が増大することによってアンモニアボラン加水分解からの水素発生量が増大したと考えられる。

## 第6章 球状中空シリカ-アルミナのアンモニアボラン加水分解活性におよぼす調製条件の影響 (2) -ゾル-ゲル反応速度-

本章では、アルコール溶媒やアルミニウムアルコキシドの種類を変化させることによって球状中空シリカ-アルミナの調製を行い、アンモニアボラン加水分解活性に与える影響について検討した。これまでの内容から、シリカ構造のケイ素と置換するアルミニウムの数を増大させることが重要であることが明らかになった。そこで、ゾル-ゲル反応速度に着目した。シリカ-アルミナのように、2成分以上でのゾル-ゲル反応ではそれぞれの速度の違いから組成に偏りがでることが考えられる。アルコール溶媒およびアルミニウムアルコキシドの種類を変化させた結果、ゾル-ゲル反応速度を減少させることによって、アンモニアボラン加水分解活性、4配位のアルミニウムの割合およびブレンステッド酸点量が増大した。このことから、ゾル-ゲル反応速度の減少に伴い、シリカ構造のケイ素と置換するアルミニウムの数が増大した。一方で、ゾル-ゲル反応速度の増大に伴い、組成の偏りがでたことによって置換するアルミニウムの数は減少したと考えられる。同様のアルミニウムの配位構造を有する球状中空体と微粒子において、球状中空体の方が多くのブレンステッド酸点を有していることが確認できた。これは、球状中空体に粒子を集積させた効果であると考えられる。

## 第7章 総括

本章では、1章から6章までを総括した内容を述べた。シリカ-アルミナの形状における検討から、球状中空体が微粒子や球状体と比較して大幅に活性が増大することを見出した。さらに、球状中空シリカ-アルミナの活性種であるアルミニウムの配位構造において、4配位のアルミニウムはブレンステッド酸点と関連があることを見出した。さらに、弱ブレンステッド酸点よりも強ブレンステッド酸点によってアンモニアボラン加水分解は促進されることを明らかにした。本研究で調製した試料は、さまざまな吸着サイトを有することから、膜材料や金属イオンと陽イオン交換させた触媒などへの応用が期待できる。