

## 論文審査の結果の要旨

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ーアルミナ系複合酸化物の構造制御に関する研究

審査委員：（主査） 教授 小 嶋 芳 行

（副査） 教授 遠 山 岳 史 准教授 梅 垣 哲 士

化石燃料使用による地球温暖化が問題となっている。この対策として、水素利用が考えられている。水素が燃焼しても水を発生させるだけであり、またこの水を電気分解などすることにより再度利用することが可能である。アンモニアボランは質量の約 20%が水素であり、高純度の水素を取り出すことが可能である。取り出した水素は燃料として用い燃料電池を作動させることで、コンピュータのバッテリーの代わりとなる。このアンモニアボランを加水分解するためには固体酸が必要である。固体酸は表面が酸性を示す固体であり、反応物にH<sup>+</sup>を付加して陽イオンを生成し反応を促進させる。特徴としては、生成物からの分離が容易で、再利用が可能で環境に優しいなどの特徴を有している。現在、石油精製や化学工業に利用されている。シリカーアルミナはケイ素と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、代表物質としてはゼオライトが知られており、160 種類以上の構造のものが報告されている。アンモニアボラン加水分解用ゼオライトとしてはベータ型ゼオライトが知られている。実際にこれを用いてアンモニアボラン加水分解を行った結果 15 分間で 2/3 分解することができたが、申請者の合成したシリカーアルミナは 5/6 分解した。さらに、この性能を向上させるためのシリカー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に与える影響について検討を行った。

本学位論文は、「目的」および「総括」を含めて全 7 章から構成されている。

### 第 1 章 本研究の目的

本論文の目的を簡潔に述べている。

### 第 2 章 本研究の背景

まず、一般的な酸の定義などについての説明があり、さらに固体酸の種類および利用例などについて述べられている。シリカーアルミナの一種であるゼオライトの簡易な構造について説明があり、本論文の軸である球状中空体の有効性についても解説した。また、アンモニアボランについては加水分解により水素を発生する錯体水素貯蔵材の有効性を述べ、酸や触媒を用いた加水分解反応に関する研究例も紹介した。

### 第 3 章 本研究で用いたおもな測定方法

ゾルーゲル反応において調製したシリカーアルミナのキャラクターを検討するための装置の特徴を説明した。とくに、熱的性質、形態観察 (SEM, TEM)、構造解析 (X 線回折, NMR)、酸性質測定 (アンモニア昇温脱離) および活性評価法に関する方法を述べた。

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

シリカーアルミナの微粒子、球状体および球状中空体の合成を行い、これらのアンモニアボラン加水分解能に及ぼす構造の影響などについて示した。球状中空体はポリスチレン粒子をテンプレートとして用いてゾルーゲル法で生成させたシリカーアルミナがポリスチレン表面に集積することで中空壁を形成し、最終的にはポリスチレンを加熱により除去した。微粒子、球状体はポリスチレンなしで合成を行った。

これら 3 種類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、球状中空体が微粒子および球状体と比較して高い活性を示すことを見出した。この活性の違いについて固体核磁気共鳴を用いて試料中のアルミニウムの配位構造を検討した。その結果、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。4配位はシリカ構造内のケイ素とアルミニウムが置換してのものであり、これがブレンステッド酸点となると考えられる。とくに、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された。さらに、それぞれの試料においてアンモニア昇温脱離によりブレンステッド酸点を測定した結果、いずれの試料において3種類のブレンステッド酸点が存在することが確認された。脱離温度が低いブレンステッド酸点を弱ブレンステッド酸点、他の2種類を強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おり、微粒子では弱ブレンステッド酸点が多いことを見出した。以上のことより、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を多くもつことにより高くなり、水素発生量が多くなることが確認された。

## 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 -

これまでは、ゾルーゲル反応によるシリカ-アルミナの合成を促進するためにアンモニアを用いたが、塩基性アミノ酸の一種であるL(+)-アルギニンを追加した。これを用いることで規則配列したシリカ粒子が得られることが報告されている。そこで、L(+)-アルギニンを用いて球状中空体を調製するにあたり、まず中空壁の形成時間の検討を行った。攪拌時間を17時間とすることにより球状中空体を得られた。L(+)-アルギニンおよびアンモニアで調製したそれぞれの球状中空シリカ-アルミナの比表面積および細孔径分布を比較した。窒素吸着測定の結果より、L(+)-アルギニンを用いて調製した試料はアンモニアを用いて調製した試料と比較して高い比表面積を有していた。さらに、細孔径分布測定の結果より、L(+)-アルギニンを用いたほうが2~3nmの均一な細孔径分布を有していることが確認された。L(+)-アルギニンを用いることにより、球状中空体の比表面積が増大した要因としては、L(+)-アルギニンが核生成を促進するため、一次粒子が小さくなったことが考えられる。アンモニアボラン加水分解反応では、L(+)-アルギニンを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナの活性がアンモニアで調製した試料と比較して高いことが確認できた。そこで、固体核磁気共鳴およびアンモニア昇温脱離を測定した結果、L(+)-アルギニンを用いて調製した試料は、4配位のアルミニウムの割合および強ブレンステッド酸点量が増大していることを見出した。これは、L(+)-アルギニンを添加剤とすることで、シリカの形成が速まり、シリカネットワークのケイ素と置換するアルミニウムの数が増大したことが要因であると考えられる。

## 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) -ゾルーゲル反応速度-

ゾルーゲル反応の速度を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それにより調製した球状中空シリカ-アルミナのアンモニアボラン加水分解活性について検討を行った。シリカ-アルミナネットワークのケイ素とアルミニウムを置換させることにより4配位とすることができる。このため、シリカ-アルミナのように2成分でのゾルーゲル反応ではそれぞれの沈殿速度の違いから組成に偏りが生じると考えられる。まず、使用するアルコールを変化させて反応を行った結果、球状中空体を形成する時間は2-プロパノール(8時間)、エタノール(17時間)およびメタノール(36時間)であった。反応速度が遅いほうがアンモニアボラン加水分解活性は高いことが確かめられた。活性の高さは核磁気共鳴において4配位の割合が多く、またアンモニア昇温脱離の強ブレンステッド酸点が多いことが確かめられた。また、アルコキシドの種類を変化させた結果でも同じように反応速度を遅くすることにより4配位の割合が高くなり、また強ブレンステッド酸点が多くなることにより、アンモニアボラン加水分解活性が向上することが明らかとなった。これまでの結果を整理した、4配位/全配位のピーク面積比とアンモニアボラン加水分解活性との関係をまとめると、面積比の上昇に伴い活性が高くなった。さらに、強ブレンステッド酸点量とアンモニアボラン加水分解活性の関係をまとめると、こちらのほうが関係性は明確であった。

## 第7章 総括

ポリスチレンをテンプレートとしてゾルーゲル反応による球状中空シリカ-アルミナを調製し、アンモニアボラン加水分解活性試験を行った。調整条件を変化させて得た球状中空シリカ-アルミナを用いてアンモニアボラン加水分解活性試験を行った結果、活性は4配位/全配位のピーク強度比が高く、

さらに強ブレンステッド酸点量が多いほうが高いことを明らかにした。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成28年2月16日