

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

平成 29 年 1 月

日本大学大学院理工学研究科博士後期課程

物質応用化学学専攻

外 山 直 樹

目次

第1章 本研究の目的	1
第2章 本研究の背景	3
2.1 まえがき	3
2.2 酸	3
2.2.1 酸の歴史	
2.2.2 酸の定義	
2.3 固体酸	8
2.3.1 特徴	
2.3.2 種類	
2.3.3 反応例	
2.4 シリカ-アルミナ系複合酸化物	13
2.4.1 酸点とその制御	
2.4.2 酸性質評価	
2.5 球状中空体	17
2.5.1 特徴	
2.5.2 調製法	
2.6 錯体系水素貯蔵材料	18
2.6.1 アンモニアボラン	
2.6.2 アンモニアボランの脱水素方法	
2.7 むすび	21
第3章 本研究で用いた主な測定方法	
3.1 熱的測定	22
3.2 形態観察	22
3.3 物性評価	22
3.4 構造解析	22
3.5 酸性質測定	23
3.6 アンモニアボラン加水分解活性	23
第4章 各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物の調製とそのアンモニアボラン加水分解活性	25
4.1 球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製とアンモニアボラン加水分解活性	25

4.1.1	まえがき	
4.1.2	試料および実験操作	
4.1.3	実験結果と考察	
4.1.4	むすび	
4.2	各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物の調製とアンモニアボラン加水分解活性	36
4.2.1	まえがき	
4.2.2	試料および実験操作	
4.2.3	実験結果と考察	
4.2.4	むすび	
第5章 球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物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-		46
5.1	添加剤の種類とアンモニアボラン加水分解活性	46
5.1.1	まえがき	
5.1.2	試料および実験操作	
5.1.3	実験結果と考察	
5.1.4	むすび	
5.2	細孔径とアンモニアボラン加水分解活性	61
5.2.1	まえがき	
5.2.2	試料および実験操作	
5.2.3	実験結果と考察	
5.2.4	むすび	
第6章 球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物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-		68
6.1	アルコール溶媒の種類とアンモニアボラン加水分解活性	68
6.1.1	まえがき	
6.1.2	試料および実験操作	
6.1.3	実験結果と考察	
6.1.4	むすび	
6.2	アルミニウムアルコキシドの種類とアンモニアボラン加水分解活性	82
6.2.1	まえがき	
6.2.2	試料および実験操作	
6.2.3	実験結果と考察	
6.2.4	むすび	

6.3 アンモニアボラン加水分解活性と構造および酸性質との関係	94
6.3.1 まえがき	
6.3.2 実験結果と考察	
6.3.3 むすび	
第7章 総括	99
文献	
著者論文リスト(A)	103
参考文献(B)	105
謝辞	113

第1章 本研究の目的

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、硫酸などの液体酸と比較して生成物との分離が容易にでき、反応容器の腐食などが起こらないことから注目されている。一方で、固体酸は硫酸などの液体酸と比較して反応性が低いことが問題とされており、液体酸に代替できる固体酸を開発することによって、低環境負荷型社会を実現することが期待できる。固体酸の代表的な物質として、シリカ-アルミナ系複合酸化物があげられる。この物質は、ケイ素とアルミニウムの酸化物から構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いことから低コストで調製できる。現在シリカ-アルミナ系複合酸化物は、分子ふるい、イオン交換、触媒や吸着材料など幅広く応用されている。特に、触媒として利用する研究は注目を集めており、新しい反応に用いる研究も盛んに行われている。例えば、無機錯体系水素貯蔵材料の一つであるアンモニアボランは化学的に安定で、高い水素貯蔵密度を有する。さらに、酸もしくは金属触媒存在下において室温で加水分解することにより水素発生する。これまでに、シリカ-アルミナ系複合酸化物の一つであるベータ型ゼオライトが本反応に対して高活性を示すことが報告されている。しかしながら、ベータ型ゼオライトは、完全に水素発生させることができないことが明らかになった。

そこで、筆者らは球状中空体に着目した。本構造体は、中空構造を有し高比表面積を有することから、触媒分野への応用も報告されている。また、球状中空状に粒子を集積させた試料は、同サイズのナノ粒子単体よりも気相反応において高活性を示すことが報告されている。これは、中空壁を形成する粒子同士によって形成された空間により、表面に存在する酸点が濃縮されることで、反応が特異的に促進されたと考えられる。本研究では、ポリスチレン(PS)粒子をテンプレートとして用いて球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行った。球状中空体は、ゾル-ゲル法によって生成されたシリカ-アルミナ系複合酸化物一次粒子をPS粒子の表面に集積することによって形成し、焼成することで得た。この球状中空体をアンモニアボラン加水分解活性に用いたところ、ベータ型ゼオライトよりも高活性を示し、活性はブレンステッド酸点量に依存す

ることが明らかになった。

シリカ-アルミナ系複合酸化物では、シリカ構造を形成する一部のケイ素 (Si^{4+}) がアルミニウム (Al^{3+}) と置換することによって正電荷が不足するため、陽イオンで補正することによってバランスを保つ。このとき、プロトン (H^+) で補うことでブレンステッド酸点が形成される。例えば、アルミニウムの原子間距離やアルミニウムと酸素との結合距離によって、形成されるブレンステッド酸点の強度に影響があることが考えられる。

そこで本研究では、球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製条件について検討し、アルミニウムの配位構造を制御した。さらに、アルミニウムの配位構造がアンモニアボラン加水分解活性およびブレンステッド酸点量に与える影響について検討した。以上の検討結果を系統的に整理することで、シリカ-アルミナ系複合酸化物の材料設計の指針を得ることが期待できる。

第2章 本研究の背景

2.1 まえがき

酸は、これまでにいくつかの定義が存在することから、それらの内容について述べる。さらには、固体酸の性質および種類について述べ、形状として球状中空体を用いる意義について述べる。また、固体酸の活性評価として用いたアンモニアボランの特徴ならびに脱水素方法についても述べた。

2.2 酸

2.2.1 酸の歴史

17世紀中ごろまで酸は、酸味をもち水溶性であることが特性とされている。1663年ボイルは、酸は尖った形をしており、この形が酸味を示すことの原因であるといったイメージを抱いた。一方でプリーストリーは炭酸ガスが酸の根本要素であることを考えた。これに対し、ラヴォアジエは、炭素、窒素、硫黄などを酸素雰囲気下で焼成して生成される化合物が水溶液中で酸性を示すことから、酸素がすべての酸において要素であるとした。しかしながら、化学の発展につれて多くの酸は酸素を含まないことが明らかになった。例えば、デイビーは塩酸が酸素を含まないことを指摘した。その後さまざまな議論が展開され、まったく別の見解がデュロンによって提案された。彼は、水素がすべての酸において共通の要素であると論じた。この観点で考えると、硫酸 H_2SO_4 において、酸は水素をさすことになるが、当時は SO_3 を酸として理解されていたため難点が生じた。1833年グレームが五酸化リンに加える水の量によって3種類の酸が存在することが明らかになった。しかしながら、水素を含む多くの化合物で酸を示さないことが明らかになり、1838年リービングによって酸が金属で置換される水素を含む化合物であることを提唱した。リービングの酸の定義はアレニウスの電離説が提案されるまで広く適用された。しかし、この定義では酸性の酸化物が酸に含まれないことになるといった問題点がある[3]。

2.2.2 酸の定義

a. アレニウスの定義

酸の強度と触媒作用との間に相関関係があることが見出されてきたが、この

関係の定量的な解釈はいままでの酸の概念や定義では、不可能であった。1880から90年頃、アレニウスやオストヴァルトにより展開された電離説によって始めて可能となった。アレニウスは、酸とは水溶液中で水素イオン H^+ を生じる物質であり、塩基とは水溶液中で水酸化物イオン OH^- を生じる物質であると定義した。この定義によって、酸性質を示すのは溶液中で水素イオンを生成するものであり、そのイオン化の程度は電気伝導度で決定されることから、酸の強度を定量的に測定することが可能となる。溶液の触媒活性が水素イオンの量に依存するのであれば、触媒活性と電気伝導度との間に平衡関係があることが考えられる。表 2-1 および表 2-2 に示すように、平衡関係があることが確認できた[4]。

表 2-1 水溶液における酸の電気伝導率と触媒活性 (1)

酸	電気伝導率	触媒活性	
		酢酸メチルの加水分解	ショ糖の転化
塩酸	100	100	100
硝酸	99.6	92	100
硫酸	65.1	73.9	73.2
シュウ酸	19.7	17.6	18.6
ギ酸	1.67	1.30	1.53
乳酸	1.04	0.90	1.07
酢酸	0.424	0.345	0.400

*HClに対する値を基準(100)とした。

この定義では、酸は水素イオン、塩基は水酸イオンが関連することを明らかにした。特に、酸を中和する塩基の作用を式 2.1 で証明された。



以上のことから、酸とは水溶液において水素イオンを生じる物質、塩基とは水溶液において水酸イオンを生じる物質とした。しかしながら、この定義は、水以外の溶媒はあてはまらないといった問題があった[5]。

表 2-2 水溶液における酸の電気伝導率と触媒活性 (2)

酸	電気伝導率	ギ酸のエステル化に対する触媒活性
塩 酸	100	100
ピクリン酸	10.4	10.3
トリクロール酢酸	1.00	1.04
トリクロール酪酸	0.35	0.30
ジクロール酢酸	0.22	0.18

*HClに対する値を基準(100)とした。

b. ブレンステッド・ローリーの定義

ブレンステッドとローリーは、水溶液やアルコールなどにも共通にあてはまる酸と塩基について提案した[6-9]。酸とは、プロトンを供給する物質、塩基とはプロトンを受容する物質とした。例えば、塩基を B^- で示すと酸(BH)とそれに対応する塩基との間には、式 2.2 が与えられる。



プロトンは溶液中に独立して存在せずに、溶媒と結合している。したがって、酢酸の解離では



ではなく



と組み合わせて



となる。

酸は最初、塩酸や酢酸のような中性分子であると考えられたが、 HSO_4^- のような陰イオンの酸も溶液でプロトンを放つことから酸とみなされるようになった。



また、 NH_4^+ のような陽イオンにおいてもプロトンを放つことから酸としてみなされる。



一方、ブレンステッド塩基は、プロトンを受容する物質であることから、塩基としてアンモニア、酸として塩酸を用いた場合、式 2.8 において NH_3 はブレンステッド塩基であり、 NH_4^+ はブレンステッド酸となる。



ブレンステッド酸と塩基の代表的な物質を表 2-3 に示す[10, 11].

表 2-3 ブレンステッド酸および塩基

	酸	塩基
分子	HCl , CH_3COOH , H_2O	NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
陰イオン	H_2PO_4^- , HCO_3^- , HSO_4^-	OH^- , NH_2^- , CO_3^{2-}
陽イオン	H_3O^+ , NH_4^+	$[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

c. ルイスの定義

1923 年ルイスは、化学結合の理論と結びつけてプロトン溶媒に加え、非プロトン溶媒もあてはまる広い定義を提案した[12]. 酸とは金属カチオンなどの相手から電子対を受容することをいい、塩基とは電子対を与えることをいう[13].

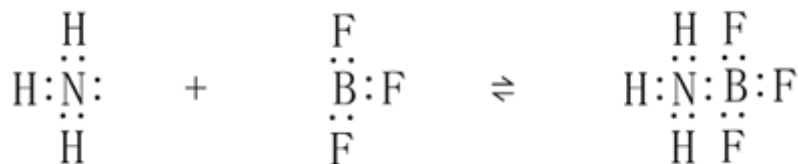


図 2-1 ルイスの酸と塩基の反応

図 2-1 において、 BF_3 は電子対を受容していることからルイス酸であり、 NH_3 は電子対を供与していることからルイス塩基となる。ルイス酸と塩基の代表的な物質を表 2-4 に示す[13].

表 2-4 ルイス酸および塩基

	酸	塩基
分子	$\text{SO}_2, \text{BF}_3, \text{AlCl}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
イオン	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-, \text{ClO}_4^-$
		ブレンステッド塩基

プロトンと結合できる物質は、プロトンに対し電子対を供与するため、ブレンステッド塩基はルイスの定義からみても塩基となる。一方で、電子対を与える相手は必ずしもプロトンでなくてもよい。したがって、酸に対する定義において、ブレンステッドよりもルイスは、広い範囲を含む[14]。

2.3 固体酸

2.3.1 特徴

表面が酸性を示す固体を固体酸と呼ぶ。その多くは、2種類の金属酸化物による複合酸化物であり、シリカ-アルミナ系複合酸化物などが代表例である。また、固体酸は硫酸などの液体酸と比較して生成物からの分離が容易であり、反応容器を腐食しないといった利点がある[15]。現在では、上記の特徴を活かし石油のクラッキング反応や有機合成などさまざまな分野で工業的に利用されている。

2.3.2 種類

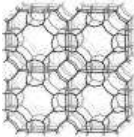
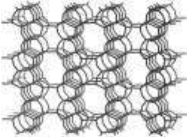
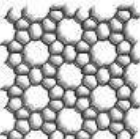
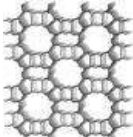

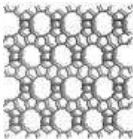
表 2-5 に工業的に利用されている固体酸の種類を示す。最も多く利用されているのがゼオライトであり、74件報告されている[16]。

表 2-5 工業的に利用されている固体酸の種類

固体酸	件数
ゼオライト	74
酸化物, 複合酸化物	54
イオン交換樹脂	16
リン酸塩	16
固体酸	7
粘土鉱物	4
固定化酵素	3
硫化炭素	3
スルホン化ポリシロキサン	3
計	180

ゼオライトとは、主にケイ素とアルミニウムのから構成される複合酸化物である。2012年までに200種類近いゼオライトが報告されている。その中でも、表2-6に代表的なゼオライトを示す[17]。

表 2-6 代表的なゼオライトとその骨格構造

ゼオライト	構造コード	骨格構造
A 型	LTA	
フェリエライト	FER	
ZSM-5	MFI	
モルデナイト	MOR	
Y型, X型	FAU	
ベータ型	BEA	

2.3.3 反応例

表 2-7 に固体酸を用いた工業的な反応例を示す[18]。これまでに、脱水縮合、異性化およびアルキル化反応に多く利用されている。近年では、環境浄化用触媒への応用に関する研究例も増えてきている[19-27]。

表 2-7 固体酸を用いた工業的な反応例

工業的反応	件数
脱水	18
異性化	15
アルキル化	13
エーテル化	10
アミノ化	9
クラッキング	8
芳香族化	7
水和	7
MTG/MTOプロセス	5
計	92

a. 脱水反応

アルコールからの脱水反応にも固体酸が利用されている。例えば、アルミナやスルホン酸樹脂を用いることで反応が促進することが報告されている[28-30]。

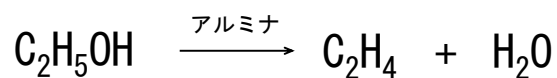


図 2-2 エタノールからの脱水反応

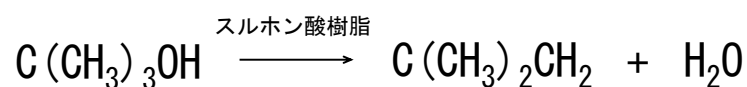


図 2-3 *t*-ブタノールからの脱水反応

b. 異性化反応

異性化とは、ある分子の原子の数はそのままに、配列のみが変化して別の分子になることである。例えば、*n*-ブタンから *i*-ブタンへの異性化があげられる。この反応は、プロトン型モルデナイトによって促進されることが報告されている [31]。

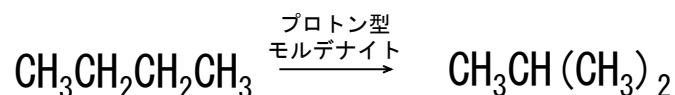


図 2-4 *n*-ブタノールの異性化反応

c. アルキル化反応

炭素-炭素あるいは炭素-ヘテロ原子不飽和結合に対してアルキル化する方法が知られている。この反応には、プロトン型 ZSM-5 や高いシリカ比のゼオライトによって促進されることが報告されている [30, 32-38]。この他にも、芳香環へアルキル基を置換するフリーデル・クラフツアルキル化反応が知られている。この反応では、ZSM-5 が報告されている [39, 40]。

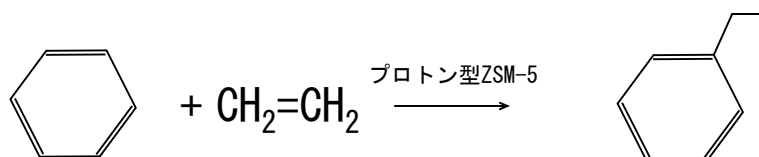


図 2-5 エチレンのアルキル化反応

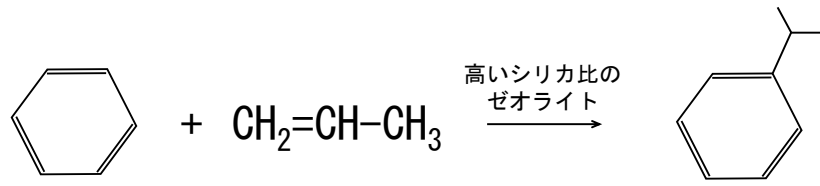


図 2-6 プロピレンのアルキル化反応

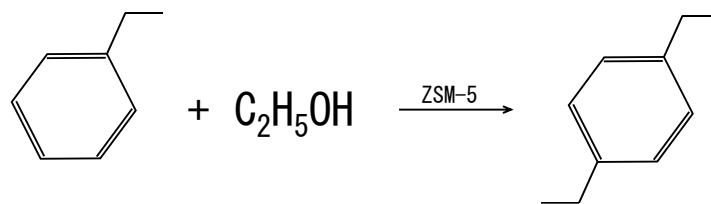


図 2-7 フリーデル・クラフツアルキル化反応

2.4 シリカ-アルミナ系複合酸化物

2.4.1 酸点とその制御

シリカ-アルミナ系複合酸化物には、ゼオライトなどの粘土鉱物が含まれる。シリカ-アルミナ系複合酸化物は非晶質構造体であるのに対して、ゼオライトは結晶性構造体であるといった違いがある。シリカ-アルミナ系複合酸化物は、酸点によって大きく左右される。例えば、アルミナは一般的にルイス酸を示すが、シリカ構造の一部のケイ素(Si^{4+})がアルミニウム(Al^{3+})と置換することによって正電荷が不足し、水素イオンもしくはアルカリ金属で補う。水素イオンで補った場合、図 2-8 に示すようにブレンステッド酸点が発現する[16]。

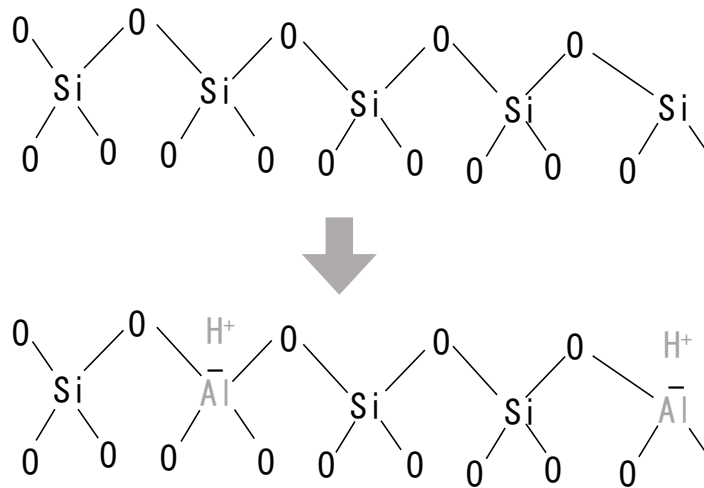


図 2-8 シリカ-アルミナ系複合酸化物に形成されるブレンステッド酸点

シリカ-アルミナ複合酸化物において、Si/Al 組成比の割合を制御することによって、酸強度、酸量や酸性質が変化することが報告されている[41, 42]。図 2-9 に助野らによる酸点量とシリカ含有率との関係を示す[42]。横軸のシリカ含有率 0 のときはアルミナのみのも物質であり、シリカ含有率 1.0 のときはシリカのみのも物質である。この研究では、シリカ含有率 0.8 のときに酸点量が最大値を示すことが明らかになっている。このように、シリカ-アルミナ系複合酸化物の組成比によって酸点量が変わることが明らかになっている。

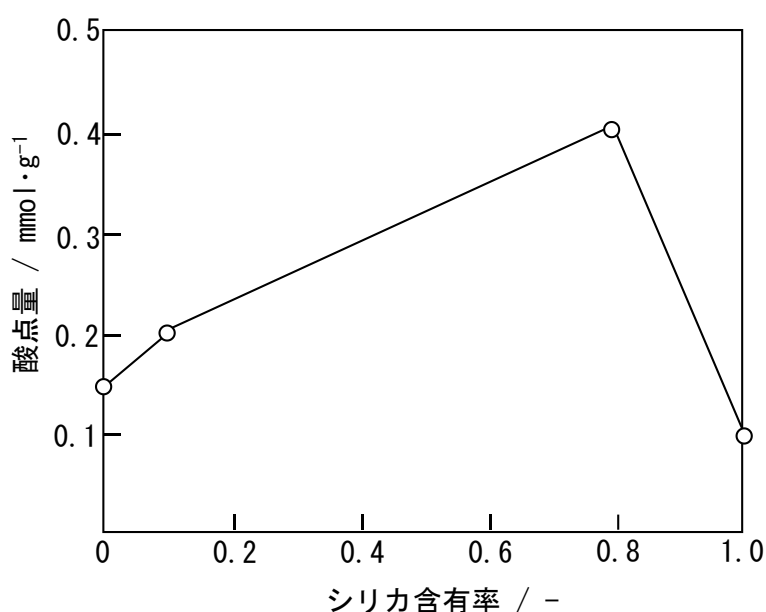


図 2-9 酸点量とシリカ含有率との関係

2.4.2 酸性質評価

固体酸の性能は、酸強度および酸点量によって決定される。酸強度において、ブレンステッド酸点は表面の酸点が塩基にプロトンを与える力であり、ルイス酸点は塩基から電子対を受容する力である。酸点量とは、表面に存在する酸点の数であり、通常単位重量 1g あるいは単位比表面積 1m² あたりの数もしくはモル数で表される。こういった測定をする方法として、滴定法および気体吸着法がある。

a. 滴定法

代表的な測定方法として、アミン類を用いた測定がある。この方法では、指示薬を固体酸の表面の酸点に吸着させ、その後滴定試薬と置換することによって色の変化を観察する測定である。例えば、タマレによって提案された内容では、ベンゼン中の固体酸にジメチルイエローを指示薬として *n*-ブチルアミンで滴定する。この指示薬の塩基型は黄色であるが、固体酸に吸着すると赤色を示すことから、その赤色が黄色に戻るまでに要した *n*-ブチルアミンの滴定量から、その酸点量を決定することができる。それは、図 2-10 に示すように、固体酸の酸点 1 個と *n*-ブチルアミン 1 分子が置換するためである。

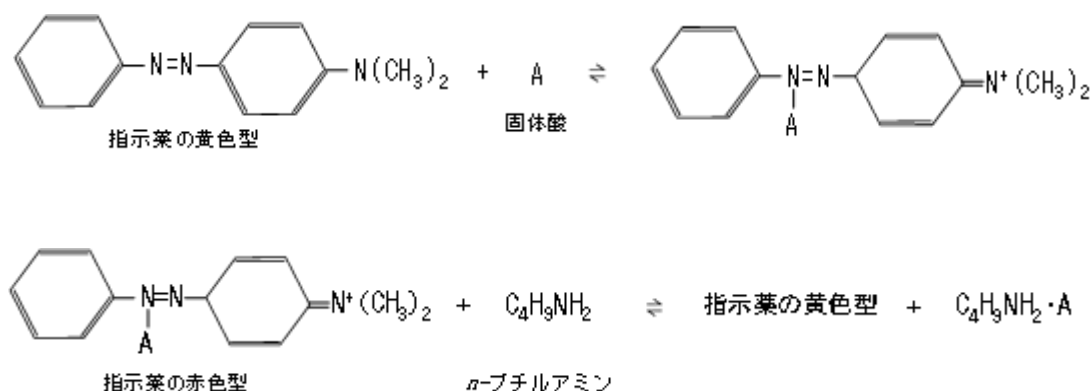


図 2-10 アミン類を用いた滴定方法

このアミン法では、ブレンステッド酸点とルイス酸点を併せた数を測定している。これは、固体表面がプロトンであっても、電子対を受容するサイトであっても、いずれの酸点とも反応して配位結合をつくるためである[43, 44]。

b. 気体吸着法

代表的な測定方法として、塩基ガスを用いたアンモニア昇温脱離法がある。この方法では、固体酸の酸点にアンモニア分子を吸着させ、連続的に温度を上昇させることによって、アンモニアが脱離温度および脱離量から酸強度および酸点量を測定する。例えば、図 2-11 にシリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニア昇温脱離の結果を示す[A2]。この図の縦軸は、アンモニア脱離量であり、ピーク面積から酸点量を算出できる。一方、横軸は温度であり、酸強度を測定

することができる。この気体吸着法においても、ブレンステッド酸およびルイス酸を区別することは困難であるが、ピリジン分子を用いた赤外分光法と組み合わせた方法などから、アンモニア昇温脱離においてブレンステッド酸およびルイス酸を区別できることも報告されている[45-48]。

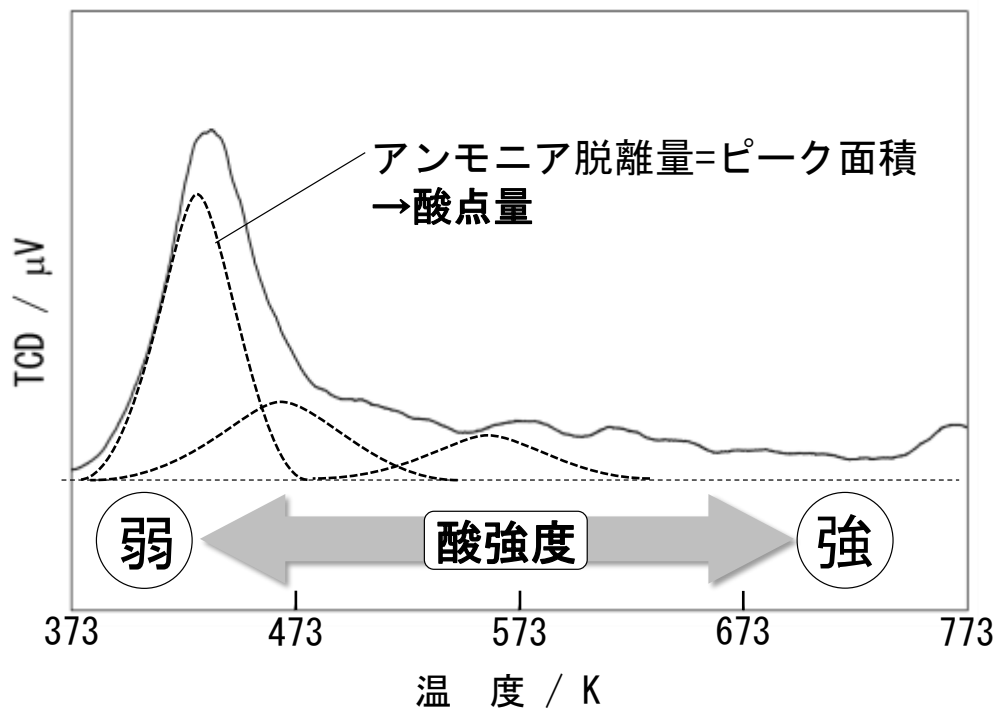


図 2-11 シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニア昇温脱離

2.5 球状中空体

2.5.1 特徴

球状中空体は、中空構造が存在することから、高比表面積を有する材料である。本構造体は、配向性がなく均質な表面を有することから、規則的構造体の一つとしても注目されている。この材料は、触媒、エネルギー貯蔵、ガスセンサーやドラッグデリバリーに応用されている[49-51]。また近年では、図 2-12 に示すように中空壁厚や粒径を制御することができる。さらには、中空壁内の細孔サイズを変化することでナノ空間を制御することができる。以上のように、材料サイズやナノ空間を制御することで幾何学的な構造が活性に与える影響について明らかにすることが期待できる。私たちのグループでは、上記の構造やナノ空間を制御し、アンモニアボラン加水分解活性を例に、微細構造と活性との関係について検討してきた[A4, A6, A7]。

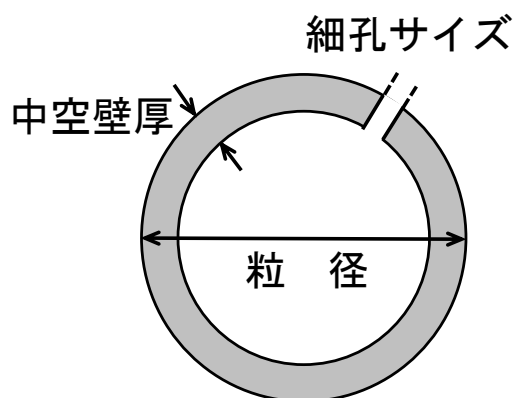


図 2-12 球状中空体の微細構造制御

2.5.2 調製法

a. ハードテンプレート法

ハードテンプレート法は、多段階プロセスによって均一かつ単分散した球状中空体が調製できる方法である。この方法では、テンプレート上に目的物質のコートを行った後で、テンプレートを除去することで球状中空体の調製を行う。例えば、シリカ粒子、炭素粒子、細菌や高分子粒子などをテンプレートとし、有機溶媒や熱処理することによってテンプレートを除去し、球状中空体が調製

できる研究例が報告されている[52-56]。例えば、ポリスチレン(PS)粒子をテンプレートとした研究例では、PS粒子上にゾル-ゲル法によってシリカ中空壁を形成し、焼成することによって球状中空シリカが調製できることが報告されている[55, 57]。ゾル-ゲル法とは、溶液からガラスやセラミックスといった材料合成を行う方法の一つである。この方法の特徴として、高温材料を熔融法や焼結法と比較して低温で合成することができる。また、種々の微細構造の材料合成にも応用されており、バルク体、ファイバー、コーティング膜および粒子などに利用されている。ゾル-ゲル法で合成される材料としては、シリカ、アルミナやチタニアなどの酸化物などがあげられる。これらの試料を調製するためには、金属アルコキシドを出発物質として、水、アルコール溶媒および酸もしくは塩基といった触媒を加え、溶液中で加水分解・重縮合反応することによって目的物質を得ることができる。近年では、球状中空シリカやその他複合酸化物において中空壁厚や粒径といった材料サイズを制御できる技術も報告されている[58, 59]。

b. ソフトテンプレート法

ソフトテンプレート法は、比較的簡便に調製することができる。この方法では、分解性テンプレートを用いることから、ワンポットでの球状中空体が調製できる。一方で、球状中空体の形態や分散性を保持することが困難である。例えば、ポリビニルピロリドンを用いることで、シリカ、酸化バナジウム、タングステン酸バリウム、酸化コバルトや酸化パラジウムなどさまざまな球状中空体の調製に成功している[60-62]。

2.6 錯体系水素貯蔵材料

2.6.1 アンモニアボラン

近年，新エネルギーの一つとして水素エネルギーに注目が集まっている．これは，地球温暖化の原因物質の一つである二酸化炭素の大幅な排出削減に加え，化石エネルギー資源の枯渇問題に対して極めて有効な役割を果たす資質を有していることが要因としてあげられる[63-67]．2015年には燃料電池自動車の本格普及期入りを前にして，水素エネルギーに対する関心が高まってきている．これらの背景から，水素製造技術に注目が集まっており，水素貯蔵材料からの水素生成が報告の一つとされている．その中でも，軽量であり，高い水素貯蔵材料を有している無機錯体系水素化物に注目した．

錯体系水素化物は一般的に $M(M' H)$ で表され， M は主に Li, Na, K, Mg などのアルカリ・アルカリ土類元素群， M' は主にアネラート系，アミド系，ボロハイドライド系などの元素を表す．米国エネルギー省(DOE)は，水素貯蔵容量に対する明確な目標値を定めている．例えば，プロトタイプの水素貯蔵システムには， $NaAlH_4$ が水素貯蔵材料として利用されている．しかしながら，水素貯蔵容量は 5.5 mass% と DOE の目標よりも低い．この他にも， $NaBH_4$ および $LiBH_4$ の水素貯蔵容量は，7.9 および 13.9 mass% であり，ホウ水素化物は注目されている．図 2-13 に示す結果から，DOE の目標値に最も近いのがアンモニアボランである[68-70]．この物質は前者の水素貯蔵材料と異なり化学的に安定である特徴を有する．水素貯蔵容量が 19.6 mass% と非常に高いことに加え，分子量が $30.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ であることから体積水素密度も高いことがあげられる[71, 72]．

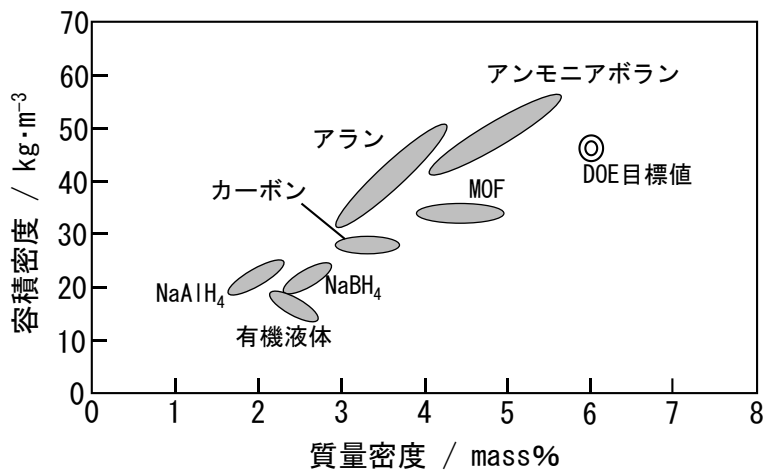
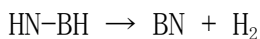
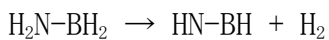
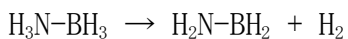


図 2-13 水素を 5.6 kg 貯蔵するシステムの貯蔵密度の比較

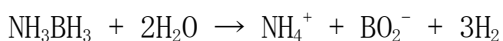
2.6.2 アンモニアボランからの脱水素方法

アンモニアボランから水素を取り出す方法として熱分解および加水分解が報告されている。これまでに、アンモニアボランの熱分解は下記に示す反応式で進行することが知られている。



熱分解では、120～130℃、150～200℃の範囲で分解ピークが観察され、約 13 mass% (水素 2 分子) を段階的に放出する。

加水分解では、適切な触媒もしくは酸を用いることによって室温で高純度の水素を得ることができる [74-85]。



高純度の水素が得られる理由として、反応後に得られる副生成物がアンモニウムイオンおよびメタホウ酸イオンとして存在するか、もしくは固体として析出するため気体成分は水素のみとなるからである。触媒もしくは酸を用いたアンモニアボラン加水分解活性を表 2-8 に示す。

表 2-8 触媒もしくは酸を用いたアンモニアボラン加水分解活性

触媒もしくは酸	水素/アンモニアボランモル比 (理論値:3.0)	反応完了時間 / min	参考文献
Pt@C	3.0	2	73
球状中空Ni-Pt	3.0	30	74
非晶質Fe粒子	3.0	8	75
K ₂ PtCl ₆	3.0	330	76
NiCl ₂ ·6H ₂ O	2.7	125	77
Cuナノ粒子	1.1	93~100	78
デンブんに安定化された Niナノ粒子	3.0	6	79
ゼオライト格子内のCu ナノクラスター	3.0	130	80
単分散Niナノ粒子	3.0	10	81
ゼオライト格子内のCo ナノクラスター	2.3	1998	82
Au-Ni合金	2.9	14	83
スピンドル状中空Co-Bナノ 粒子	3.0	30	84
H-BEAゼオライト	2.8	40	85

特に、炭素にパラジウム金属を担持させた試料では、2min で反応を完了させた。この他にも、ニッケル金属粒子を単分散させた試料やゼオライト格子内に金属クラスターを取り込んだ試料に関する報告例もある。

2.7 むすび

本章では、酸に関する歴史および定義に加え、固体酸の代表的な物質であるゼオライトの種類や固体酸の利用例について述べた。また、固体酸の活性と関連のある酸性質についても述べた。さらには、形状として用いた球状中空体の特徴、調製方法および利用例についても述べた。最後に、固体酸の活性評価に用いたアンモニアボランの特徴についても述べた。

第3章 本研究で用いた主な測定方法

3.1 熱的測定

未焼成の試料を用いて PS 粒子の分解挙動は、リガク (株) 製 TG-8120 高温型示差熱重量分析 (Thermo Plus) を用いた。試料の容器は白金製円筒容器、比較対象は熱分析用 α -アルミナを用いた。測定条件は、測定範囲 20~800°C、昇温速度 20°C \cdot min⁻¹、サンプリング時間 1.0 sec、空気雰囲気下で行った。

3.2 形態観察

調製した試料の表面および形状は、(株)日立ハイテクノロジーズ製電界放出型走査型電子顕微鏡 S-4500 によって観察した。加速電圧は 5kV とした。試料の蒸着は、アルミニウムの試料台上に試料を分散させ、金をターゲットとしてスパッタリングを行った。スパッタリング時間は、5mA, 3min とした。また調製した試料の中空壁および粒径は、(株)日立ハイテクノロジーズ製電界放出型透過型電子顕微鏡 FE-2000S および日本電子(株)製ハイコントラスト透過型電子顕微鏡 JEM-2010HC を用いた。どちらも、加速電圧は 200kV とした。試料は、透過型電子顕微鏡用銅グリッドに試料を分散させ観察した。

3.3 物性評価

調製した試料の比表面積、平均細孔径、細孔容積および細孔径分布は、(株)島津製作所製 Micromeritics ASAP2010 による窒素吸着によって測定した。試料量は 0.1 g 程度を秤量し、130°C で脱気した後測定した。

3.4 構造解析

調製した試料の結晶相は、リガク (株) 製粉末 X 線回折装置 MultiFlex を用いた。Cu をターゲットとして $K\alpha$ 線 ($\lambda = 0.15418$ nm) で測定した。測定条件は、電流値 16 mA、電圧 30 kV、回転速度 120 rpm、測定範囲 $2\theta = 4\sim 60^\circ$ 、発散スリット 1° 、散乱スリット 1° 、サンプリング幅 0.1° およびスキャンスピード $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ とした。

調製した試料のアルミニウムの配位構造解析は、日本電子(株)製 800MHz 固体高分解能核磁気共鳴 (NMR) を用いた。測定条件は 3.2 mm ジルコニア管に試料を充

填し、20 kHz で試料を回転させて測定した。標準試料には、塩化アルミニウム溶液を用いた。

3.5 酸性質測定

調製した試料の酸性質評価は、日本ベル(株)製 BELCAT-B によるアンモニア昇温脱離測定を用いた。本測定は、試料にアンモニアを吸着させ連続的に温度を上昇させることで脱離温度および脱離したアンモニア量を測定する方法である。試料 0.05 g をサンプル管に入れ、ヘリウム雰囲気下で 510°C、1 h 脱気する。その後 100°C まで冷却し、5 vol. % アンモニア-ヘリウムガスを充満させ、試料にアンモニアを吸着させた。その後、100~510°C まで 10°C・min⁻¹ で昇温させ、アンモニアの脱離温度および脱離量を測定した。また、脱離したアンモニアは熱伝導度型 (TCD) 検出器により測定した。

3.6 アンモニアボラン加水分解活性

アンモニアボラン加水分解活性は、図 3-1 に示す方法で評価した。アンモニアボラン 0.0546 g を純水 35 cm³ に溶解させることによって、0.14 wt. % のアンモニアボラン水溶液を得た。0.8 g 秤量した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を 100 cm³ ニロフラスコに加えて、アンモニアボラン水溶液 3.5 cm³ が入った分液ロートを接合する。もう一方は、簡易式ガスビュレットと接合する。このアンモニアボラン水溶液 3.5 cm³ を試料と反応させた際に発生する水素量を 1 min ごとに測定した。

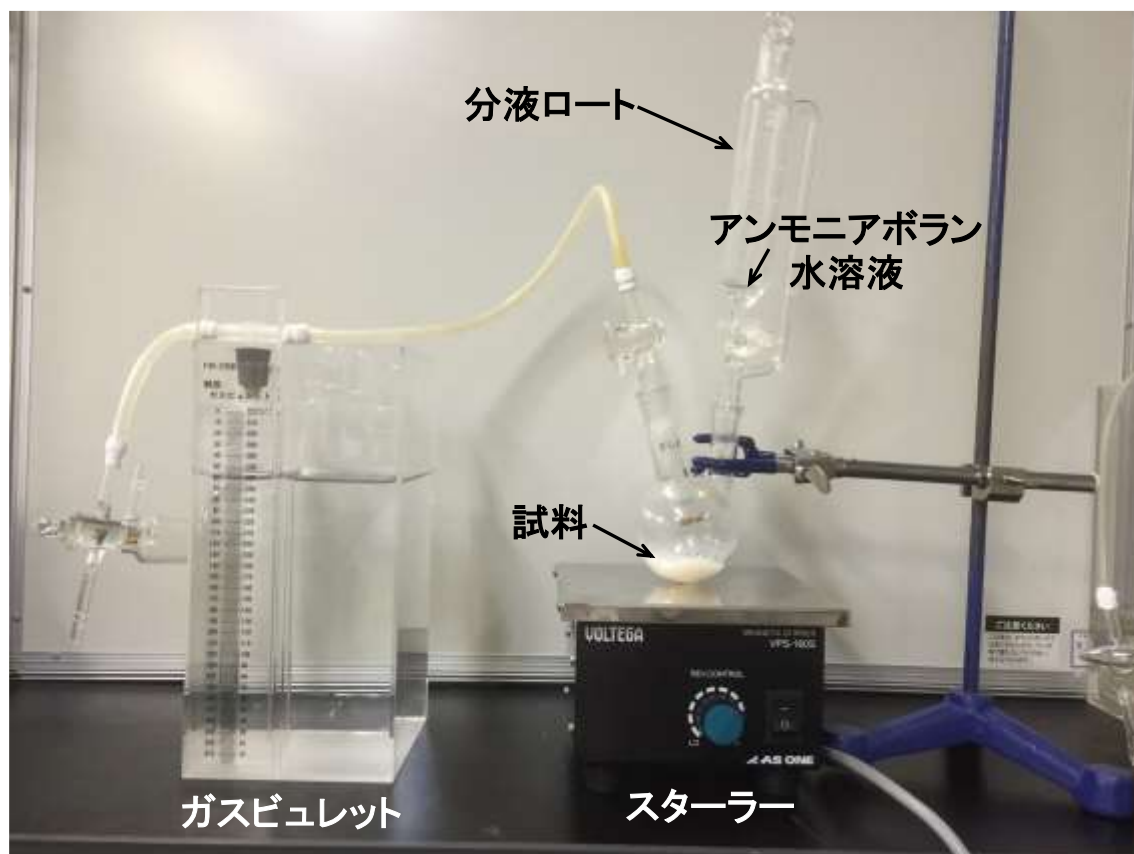


図 3-1 アンモニアボラン加水分解活性試験の様子

第4章 各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物の調製とそのアンモニアボラン加水分解活性

4.1 球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製とアンモニアボラン加水分解活性

4.1.1 まえがき

均一な球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製する方法として、ハードテンプレート法がある。この方法では、球状中空体は高分子などをテンプレートに用いて、その表面上に中空壁を形成する。その後、焼成や有機溶媒によってテンプレートを除去し、球状中空体を得ることができる。

中空壁は、粒径約 200 nm のポリスチレン(PS)粒子をテンプレートに用いて、ゾル-ゲル法によって生成したシリカ-アルミナ系複合酸化物一次粒子をPS粒子の表面に集積させ中空壁を形成した。その後、焼成することによってPS粒子を除去して球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を得た。本章では、ハードテンプレート法による球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を目的として、調製条件について検討を行った。特に、温度や保持時間といった焼成条件について検討することで、形態やPS残渣量が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。

4.1.2 試料および実験方法

a 試料

PS粒子を調製する原料として、ナカライテクス(株)製のポリビニルピロリドン K-30(分子量 40000)、和光純薬工業(株)製の2'-2-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩(純度 >97.0%)、関東化学(株)製のスチレンモノマー(純度 >96.0%)を用いた。

球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製するための原料として、シグマアルドリッチ製のアルミニウムイソプロポキシド(純度 >98.0%)、関東化学(株)製のテトラエトキシシラン(純度 >99.9%)、関東化学(株)のエタノール(純度 >99.5%)、関東化学(株)製のアンモニア水(濃度 28.0 wt. %)を用いた。

アンモニアボラン加水分解活性では、シグマアルドリッチ製のアンモニアボラン錯体(純度 >90.0%)を用いた。

b 実験方法

テンプレートである PS 粒子調製のためのフローシートを図 4-1 に示す. スチレンモノマー 54 cm^3 , ポリビニルピロリドン 9.00 g および 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩 0.26 g に純水 600 cm^3 を 1000 cm^3 三口フラスコに加え, 室温で窒素ガスを 1 h 吹き込んだ後, 70°C , 250 rpm で 24 h 攪拌した. その後得られた懸濁液をエタノールで 6000 rpm , 5 min の遠心分離を3サイクル行い, エタノールに分散させた PS 懸濁液を得た.

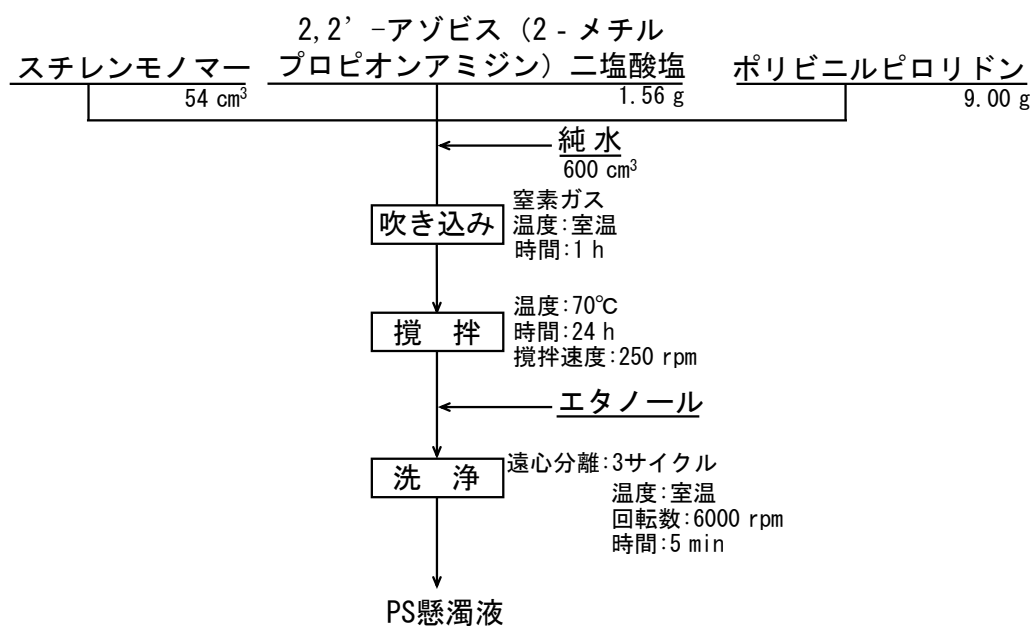


図 4-1 PS 粒子調製のためのフローシート

得られた PS 懸濁液を用いて球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行った。図 4-2 に球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシートを示す。まず、PS 懸濁液 15 g に、アルミナ前駆体であるアルミニウムイソプロポキシド 0.0057 g、シリカ前駆体であるテトラエトキシシラン 0.1551 cm³、アンモニア水 3 cm³、エタノール 40 cm³ を加え、50°C で 1.5 h 攪拌して前駆体を得た。このとき、ゾル-ゲル法によって中空壁の形成が行われる。その後、温度 300~600°C、保持時間 0~12 h、昇温速度 0.5°C・min⁻¹ で焼成し、球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を得た。

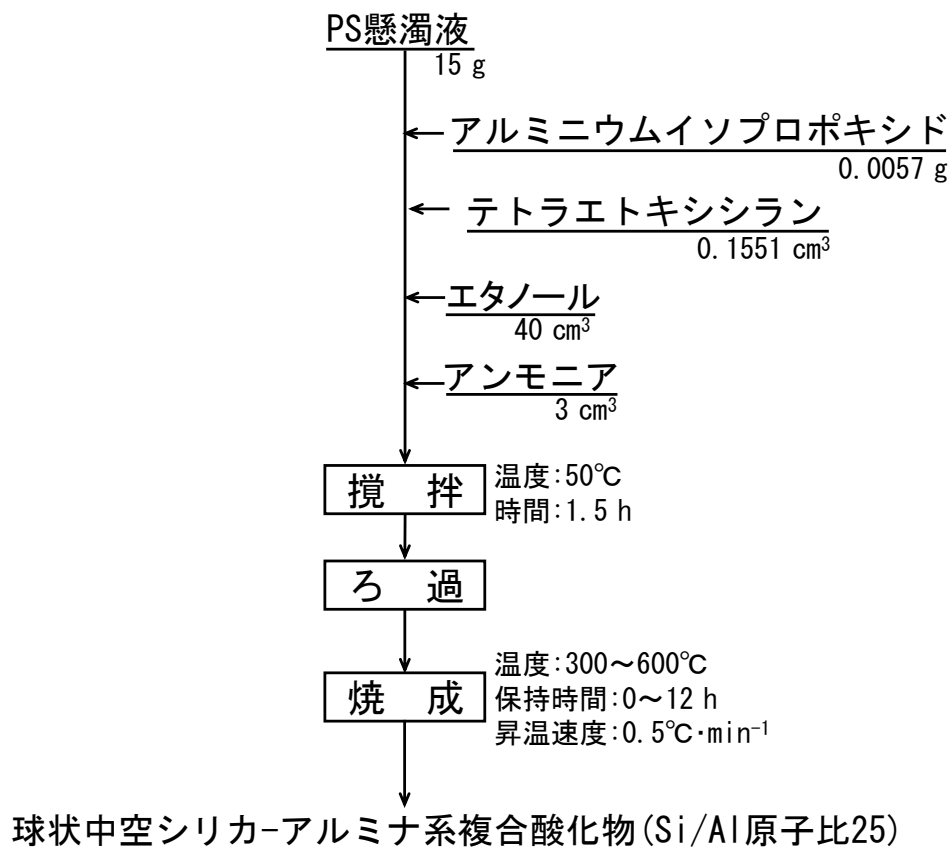


図 4-2 球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシート

4.1.3 実験結果と考察

図 4-3 に焼成前のシリカ-アルミナ系複合酸化物の示差熱重量曲線を示す。この結果から、400℃付近で重量減少ならびに吸熱ピークが確認された。吸熱ピークが確認されたことから、PS 粒子が分解していることが考えられる。この分解挙動を基に、重量減少が確認される前である 300℃、重量減少の途中である 450℃および重量減少が確認された後である 600℃で試料を焼成した。温度 300~600℃で焼成した試料の PS 残渣量は、元素分析によって測定した炭素含有率で評価した。300、450 および 600℃で焼成した試料の炭素含有率は、それぞれ 43、11 および 0.3 wt. %であった。この結果から、600℃で焼成することによって PS 粒子を完全に分解できることが確認できた。

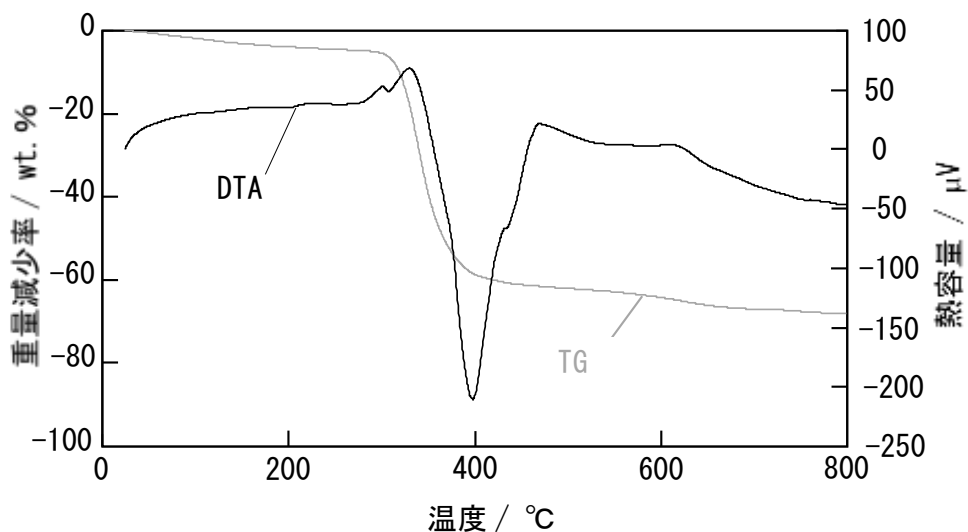
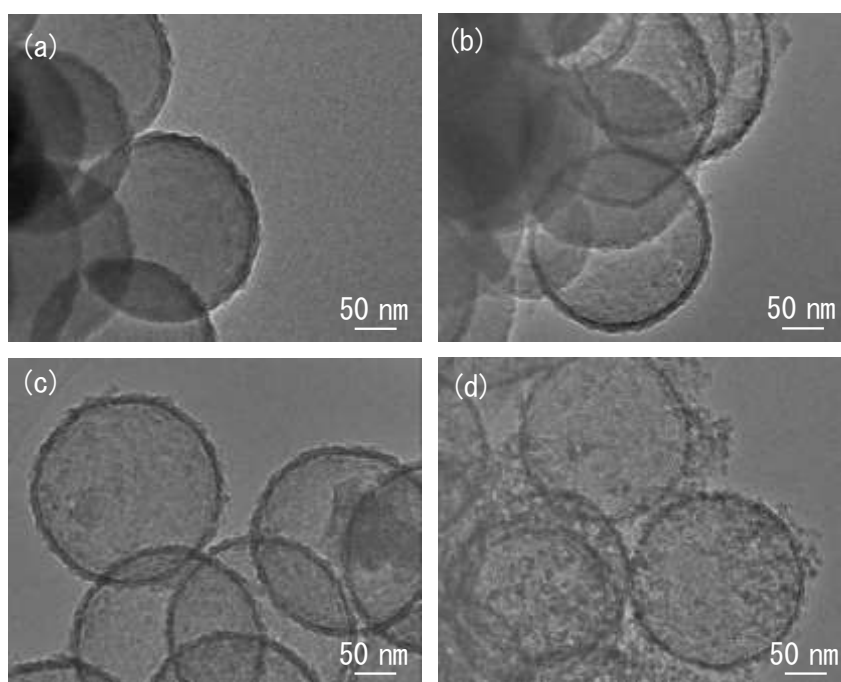


図 4-3 焼成前のシリカ-アルミナ系複合酸化物の示差熱重量曲線

各温度で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真を図 4-4 に示す. 図 4-4(a)~(d)は, 未焼成, 300, 450 および 600°Cで焼成した試料を示す. すべての試料において, コントラストの差から中空壁が存在し, 球状中空体であることが確認できた. 一方, 600°Cで焼成した試料では, 中空壁の周りに約 2~5 nm の粒子が確認された. これは, 600°Cで焼成した試料では, 球状中空体の収縮もしくは PS 粒子の分解時に中空壁の一部が崩壊することが要因として考えられる.



焼成温度 / °C

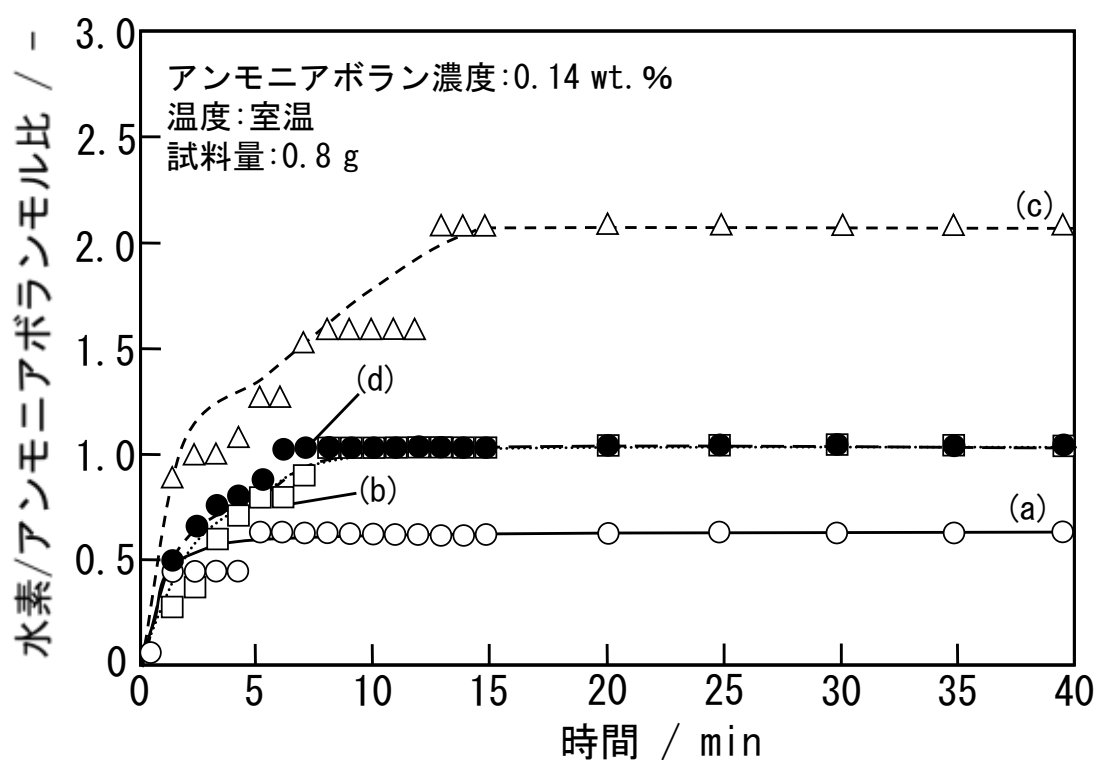
(a):未焼成, (b):300, (c):450, (d):600

保持時間:3 h

昇温速度:0.5°C・min⁻¹

図 4-4 各温度で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真

各温度で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を用いて、アンモニアボラン加水分解で評価した結果を図 4-5 に示す。この結果から、未焼成、300、450 および 600°C で焼成した試料の水素発生量は、それぞれ 2.5, 4, 8 および 4 cm³ であり、5, 8, 14 および 9 min で水素発生が終了した。この水素発生量より算出した水素/アンモニアボランモル比(理論値 3.0)は、0.6, 1.0, 2.1 および 1.0 であった。この結果から、450°C で焼成した試料の水素発生量が多いことが確認できた。したがって、PS 残渣量の少なく均一な球状中空体ほど高活性を示すことが示唆された。



焼成温度 / °C
 (a): 未焼成, (b): 300, (c): 450, (d): 600
 保持時間: 3 h
 昇温速度: 0.5°C·min⁻¹

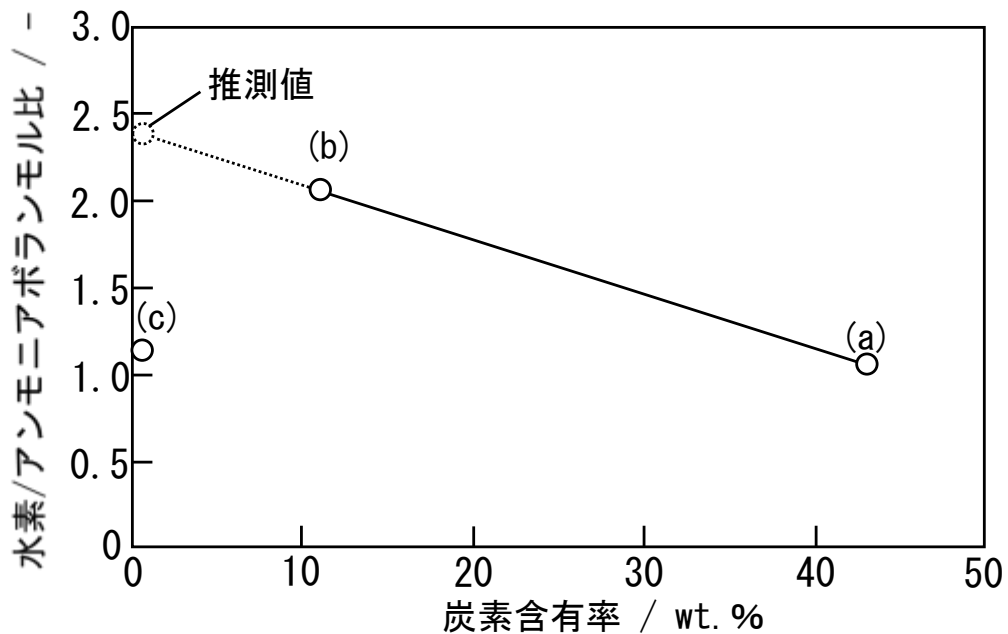
図 4-5 各温度で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性

アンモニアボラン加水分解は、酸点によって促進されていることが考えられる。そこで、各温度で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の酸点をハメット法によって測定した。この方法では、試料を懸濁させた溶液に指示薬としてメチルレッドを用いると赤色になり、*n*-ブチルアミンを滴下していき、黄色になったところを終点とし酸点を算出するものである。未焼成、300、450 および 600°Cで焼成した試料の酸点は、それぞれ 0、0.05、0.11 および 0.07 mmol・g⁻¹であった。この結果から、均一かつ PS 残渣量が少ない試料の酸点が多く、アンモニアボラン加水分解からの水素発生量も多いことが確認できた。

表 4-1 各温度で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の酸点量

焼成温度 / °C	酸点量 / mmol・g ⁻¹
未焼成	0
300	0.05
450	0.11
600	0.07

水素/アンモニアボランモル比と炭素含有率との関係を図 4-6 に示す。300 および 450℃で焼成した試料の炭素含有率に依存すると仮定したとき、600℃で焼成した試料の水素/アンモニアボランモル比は、2.4 を示すことが考えられる。したがって、600℃で焼成し均一な球状中空体の調製を行った。



焼成温度 / °C
 (a): 300, (b): 450, (c): 600
 保持時間: 3 h
 昇温速度: 0.5°C・min⁻¹

図 4-6 水素/アンモニアボランモル比に及ぼす炭素含有率の影響

PS 残渣がなく均一な球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製するために保持時間における検討を行った。図 4-7 に各保持時間で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真を示す。この結果から、保持時間 0 h において、均一な球状中空体が確認できた。一方で、保持時間 12 h の試料では、無定形であり、球状中空体を確認できなかった。さらに、試料の PS 残渣量を推算するために、元素分析によって炭素含有率を測定したところ、すべての試料において炭素含有率は 1 wt. % 以下であったことから、PS 粒子はすべての試料において分解されていることが示唆された。この結果から、焼成温度および保持時間を調整することで PS 残渣がなく均一な球状中空体が得られた。

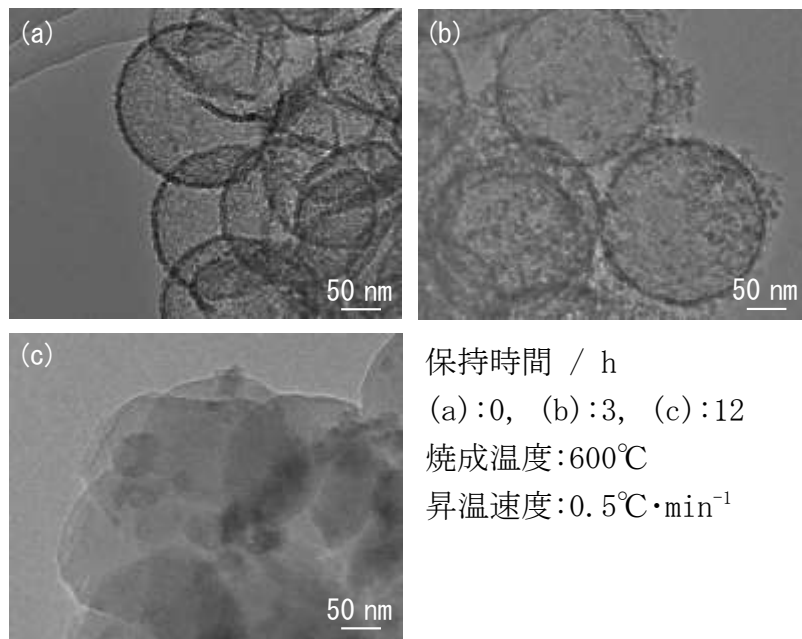
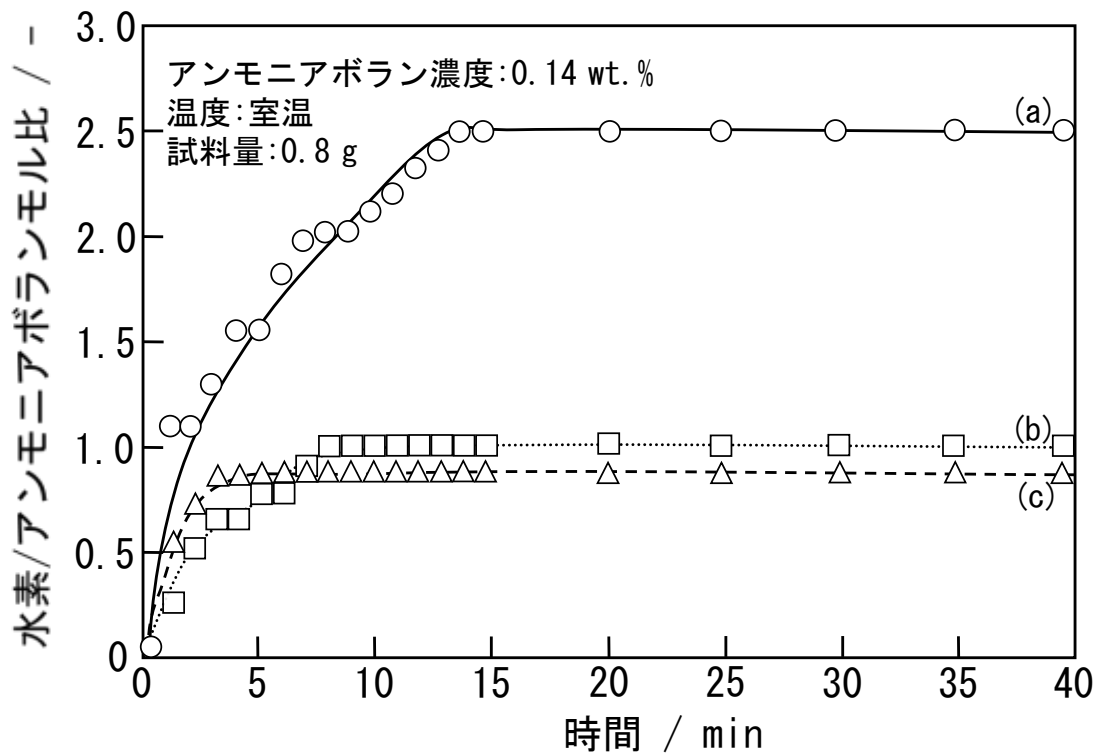


図 4-7 各保持時間で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真

各保持時間で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を用いてアンモニアボラン加水分解で評価した結果を図 4-8 に示す. 保持時間 0, 3 および 12 h で焼成した試料の水素発生量は, それぞれ 10, 4 および 3.5 cm³ であり, 12, 7 および 3 min で水素発生が完了した. この水素発生量より算出した水素/アンモニアボランモル比(理論値 3.0)は, それぞれ 2.6, 1.0 および 0.9 であった. この結果から, 焼成温度 600°C, 保持時間 0 h で焼成した試料の水素発生量が最も多いことが確認できた. さらに, PS 残渣がなく均一な球状中空体は, 図 4-6 に示した水素/アンモニアボランモル比の理論値である 2.4 とほぼ同等の値を示したことから, 同様の形態を有する試料の水素発生量は, PS 残渣量に依存することが明らかになった.



保持時間 / h
 (a) : 0, (b) : 3, (c) : 12
 焼成温度: 600°C
 昇温速度: 0.5°C·min⁻¹

図 4-8 各保持時間で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性

各保持時間で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物においてハメット法による酸点量の算出を行った。保持時間 0, 3 および 12 h で焼成した試料の酸点量は, それぞれ 0.12, 0.07 および 0.05 mmol・g⁻¹ であった。このことから, PS 残渣がなく均一な球状中空体は, 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反応を促進することが示唆された。

表 4-2 各保持時間で焼成した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の酸点量

保持時間 / h	酸点量 / mmol・g ⁻¹
0	0.12
3	0.07
12	0.05

4.1.4 むすび

PS 粒子をテンプレートとする方法で球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製した。焼成温度は, 焼成前の試料の熱分解挙動によって決定した。PS 残渣は 600°C で焼成することによって分解できた。しかしながら, 600°C で焼成した試料は均一な球状中空体でなかった。そこで保持時間の検討を行った結果, 保持時間 0 h で PS 残渣がなく均一な球状中空体を得ることができた。PS 残渣の少なく均一な球状中空体ほど, 酸点量が多く, アンモニアボラン加水分解活性からの水素発生量も高い値を示すことが明らかになった。

4.2 各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物の調製とアンモニアボラン加水分解活性

4.2.1 まえがき

PS 残渣がなく均一な球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物は、酸点を多く有することから、アンモニアボラン加水分解からの水素発生量が増大することを第4章1節で明らかにした [A8]。一方で、これまでに球状中空状にナノ粒子を集積させた試料が高活性を示すことが報告されている [86, 87]。この要因として、粒子同士によって形成されるナノ空間に酸点が凝集することによって、特異的に触媒反応を促進していることが考えられる。これまでに、アセタール化反応やエチレンからのプロピレンなど幅広い有機合成反応においてメソポーラスシリカなどのナノ空間による特異的な反応が報告されている [88-90]。

そこで本章では、球状中空体を用いてナノ空間が反応に与える影響について検討した。比較対象として、シリカ-アルミナ系複合酸化物微粒子および球状シリカ-アルミナ系複合酸化物を用いて、これらの試料がアンモニアボラン加水分解活性におよぼす影響について検討した。

4.2.2 試薬と実験方法

a 試薬

各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物を調製するための原料として、シグマアルドリッチ製のアルミニウムイソプロポキシド(純度 >98.0%)、関東化学(株)製のテトラエトキシシラン(純度 >99.9%)、関東化学(株)のエタノール(純度 >99.5%)、関東化学(株)製のアンモニア水(純度 28.0%)を用いた。

アンモニアボラン加水分解活性では、シグマアルドリッチ製のアンモニアボラン錯体(純度 >90.0%)を用いた。

b 実験方法

第4章1節で報告した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の比較対象として、シリカ-アルミナ系複合酸化物微粒子および球状シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行った。図4-9にシリカ-アルミナ系複合酸化物微粒子調製のためのフローシートを示す。アルミナ前駆体であるアルミニウムイソプロポキシド 0.0057 g, シリカ前駆体であるテトラエトキシシラン 0.1551 cm³, アンモニア水 3 cm³, エタノール 40 cm³を加え, 50°Cで1.5 h 攪拌して前駆体を得た。その後, 温度 600°C, 保持時間 0 h, 昇温速度 0.5°C・min⁻¹で焼成し, シリカ-アルミナ系複合酸化物微粒子を得た。Si/Al 仕込みモル比は 25 で調製し, 得られた試料の Si/Al モル比は約 25 であった。

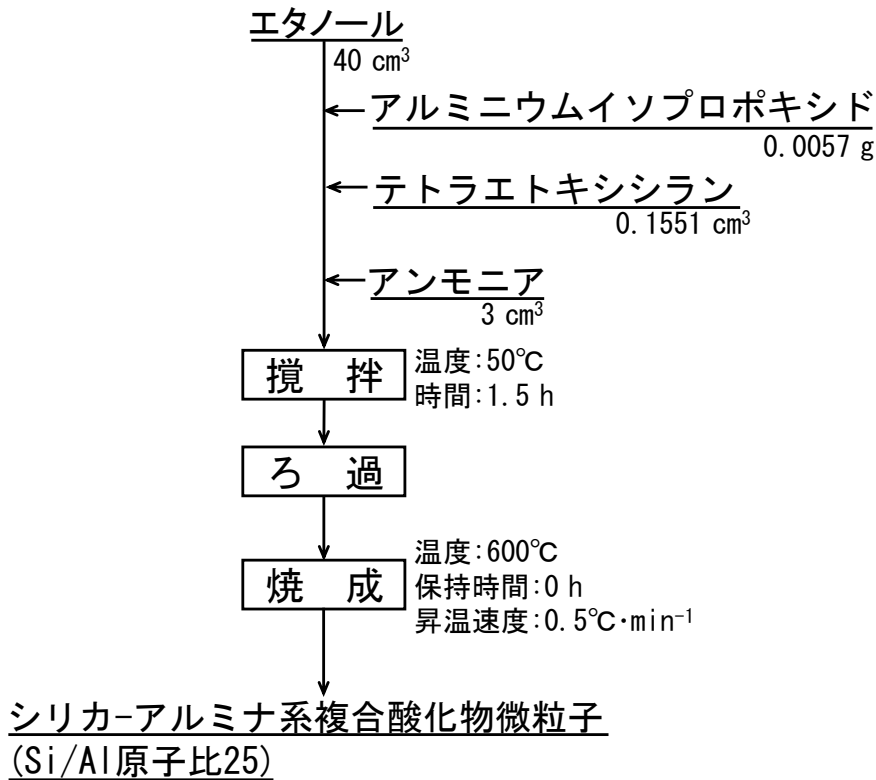


図 4-9 シリカ-アルミナ系複合酸化物微粒子調製のためのフローシート

図 4-10 に球状シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシートを示す。アルミニウムイソプロポキシド 0.0593 g, テトラエトキシシラン 1.615 cm³, アンモニア水 1 cm³, エタノール 20.4 cm³を純水 7 cm³に加え, 室温で 1 h 攪拌して前駆体を得た。その後, 温度 600°C, 保持時間 0 h, 昇温速度 0.5°C・min⁻¹で焼成し, 球状シリカ-アルミナ系複合酸化物を得た。Si/Al 仕込みモル比は 25 で調製し, 得られた試料の Si/Al モル比は約 25 であった。

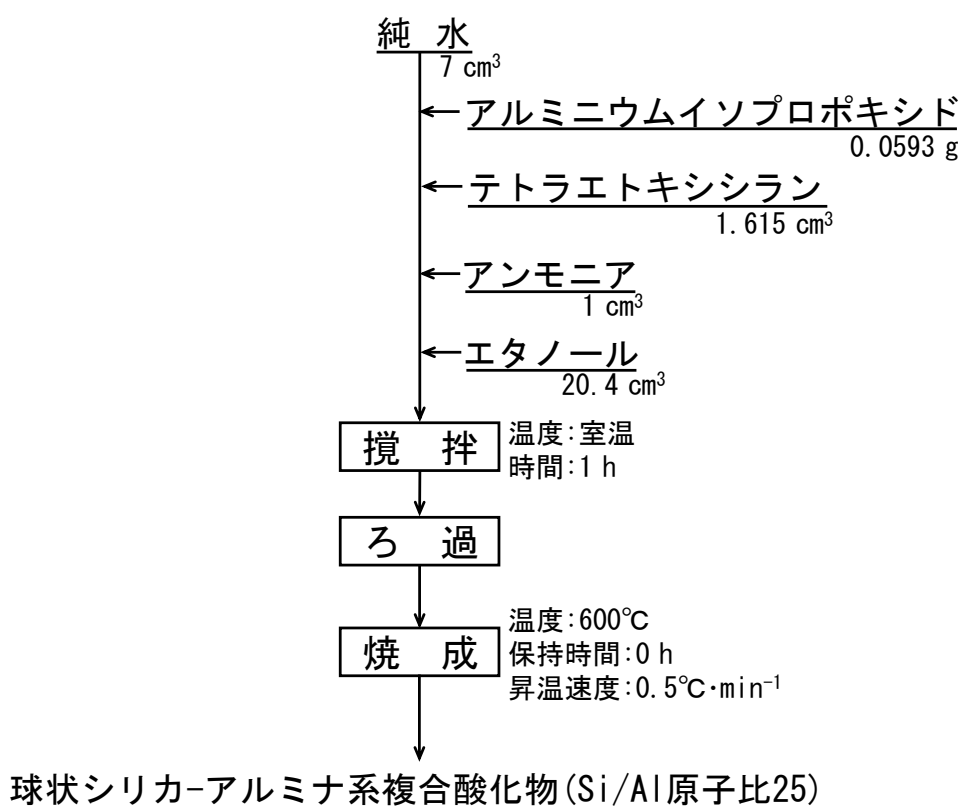


図 4-10 球状シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシート

4.2.3 実験結果と考察

調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物、シリカ-アルミナ系複合酸化物微粒子および球状シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真を図 4-11 に示す。球状中空体の中空壁厚および粒径は約 7 nm および約 260 nm であった。このことから、中空壁を形成する粒子の大きさは、7 nm 以下であることが示唆された。また微粒子の大きさは、約 12~14 nm であった。この結果から、中空壁を形成する粒子の大きさは、微粒子と比較して減少していることが確認できた。これは、焼成時の熱による凝集や粒子成長が抑制されたことが要因として考えられる。また、球状体の粒径は、約 280 nm であり、球状中空体の粒径とほぼ同等であることが確認できた。

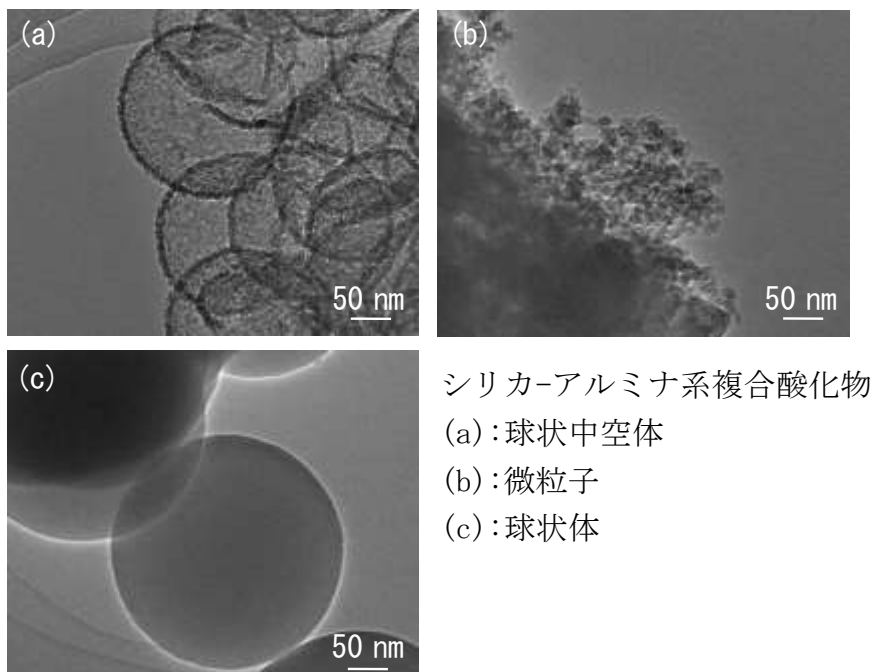
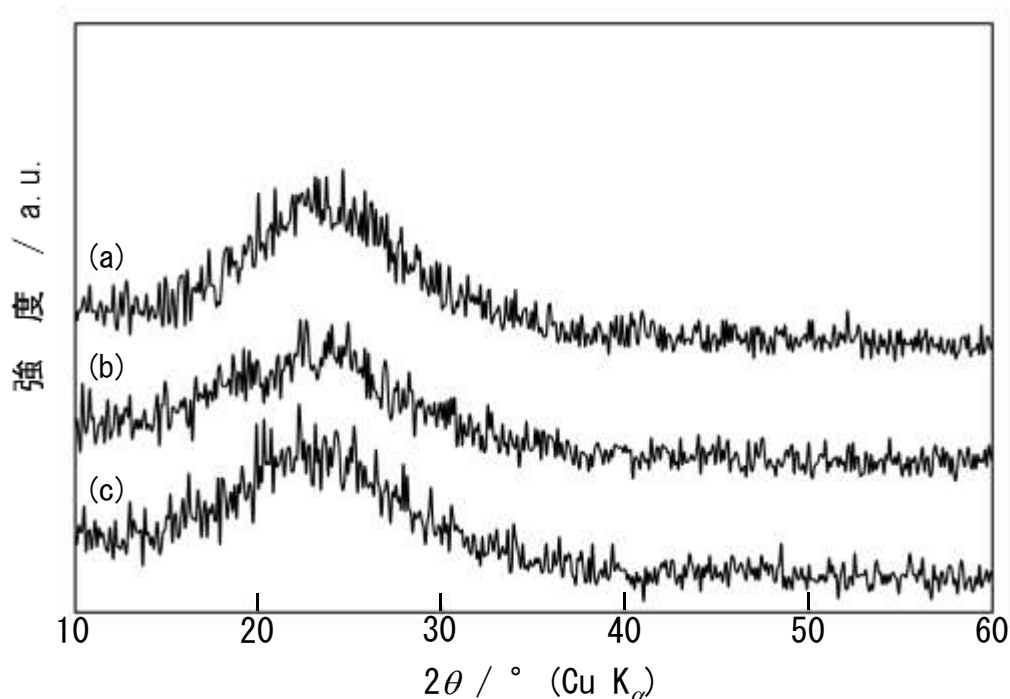


図 4-11 各種形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真

各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物の結晶性の違いについて検討するため、X線回折図形による同定を行った。図4-12に各種形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物のX線回折図形を示す。この結果から、すべての試料において $2\theta=20\sim 40^\circ$ 付近にブロードなピークを確認された。この範囲のピークは、非晶質シリカに由来することから、すべての試料の結晶性はほぼ同等であることが示唆された。



シリカ-アルミナ系複合酸化物

(a):球状中空体

(b):微粒子

(c):球状体

図4-12 各種形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物のX線回折図形

つぎに、各種形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物の比表面積を窒素吸脱着測定によって検討した。球状中空体、微粒子および球状体の比表面積は、393、294および $13\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。この結果から、球状中空体は球状体と比較して、大幅に比表面積が増大することが確認できた。これは、球状中空体は中空壁内が利用できることが要因と考えられる。

つぎに、各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物を用いてアンモニアボラン加水分解を評価した。図 4-13 に各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解を示す。この結果から、球状中空体、微粒子および球状体の水素発生量は、それぞれ 10, 2.5 および 1.5 cm³ であり、12, 2 および 1 min で水素発生が完了した。この水素発生量より算出した水素/アンモニアボランモル比（理論値 3.0）は、それぞれ 2.6, 0.6 および 0.3 であった。この結果から、球状中空体の水素発生量が微粒子および球状体と比較して高いことが確認できた。

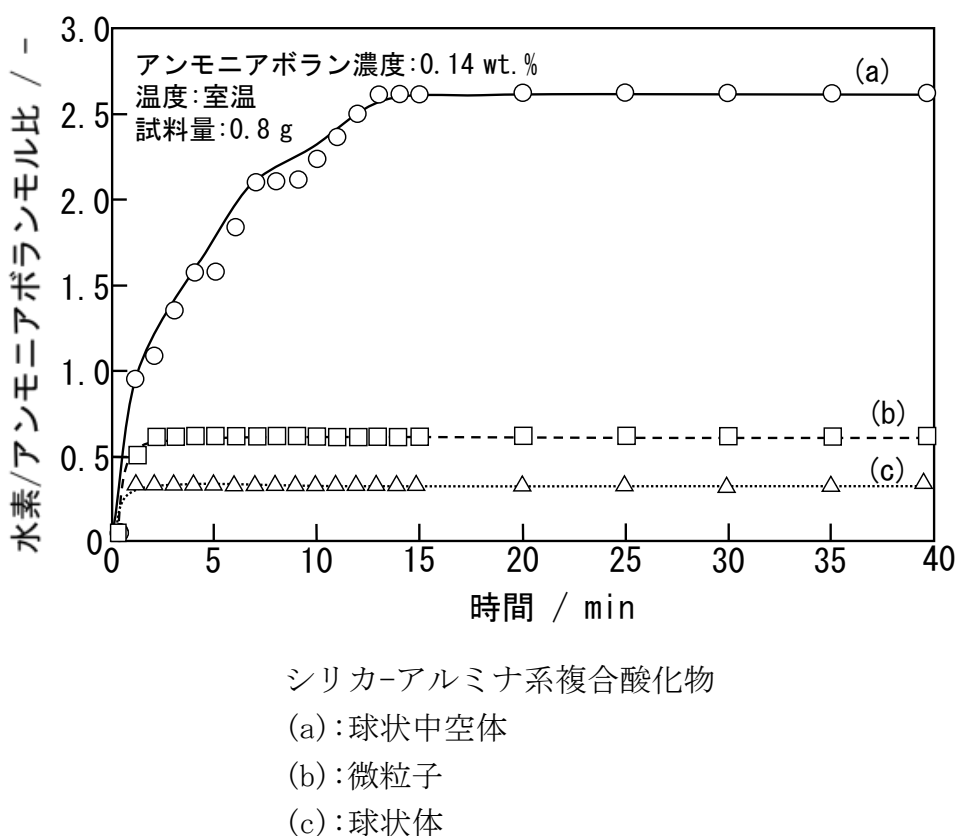
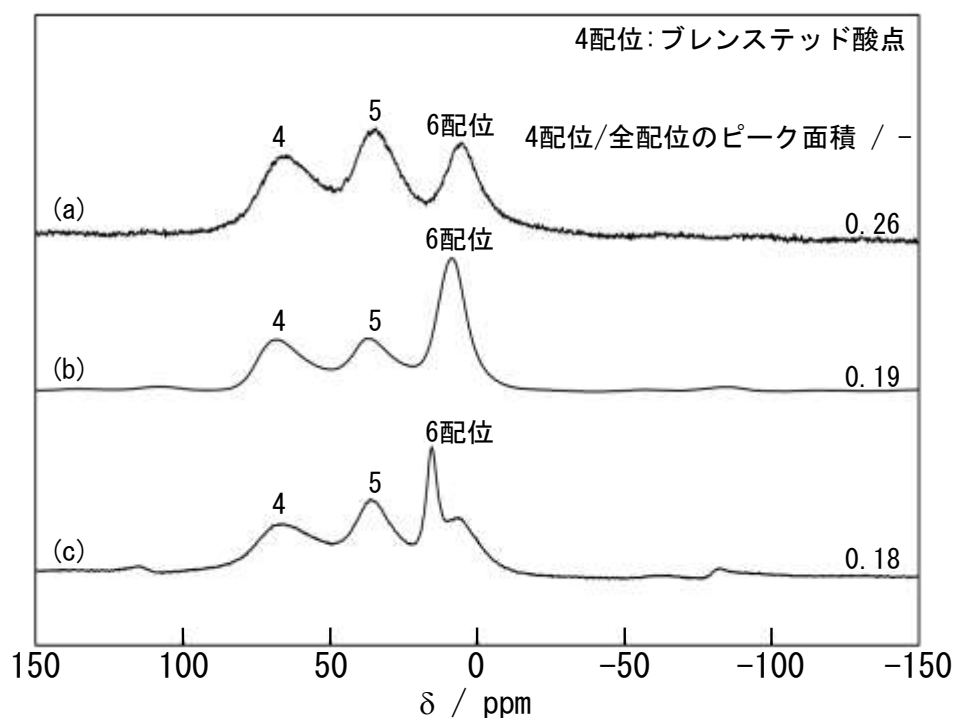


図 4-13 各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性

シリカ-アルミナ系複合酸化物では、アルミニウムが活性種となるため、この構造の違いが水素発生量に影響を与えていることが考えられる。そこで、活性種であるアルミニウムの配位構造の検討を行った。各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物のアルミニウムの配位構造を検討するため、固体核磁気共鳴を用いて測定した。図 4-14 に各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物の ^{27}Al 固体核磁気共鳴スペクトルを示す。この結果から、すべての試料において、50, 30 および 0 ppm にピークが観察され、4, 5 および 6 配位のアルミニウムを有していることが確認できた[91, 92]。4 配位のピーク面積/全配位のピーク面積を算出すると、0.26, 0.19 および 0.18 であり、球状中空体の 4 配位のアルミニウムのピーク強度が他の形状の試料と比較して高いことが確認できた。



シリカ-アルミナ系複合酸化物

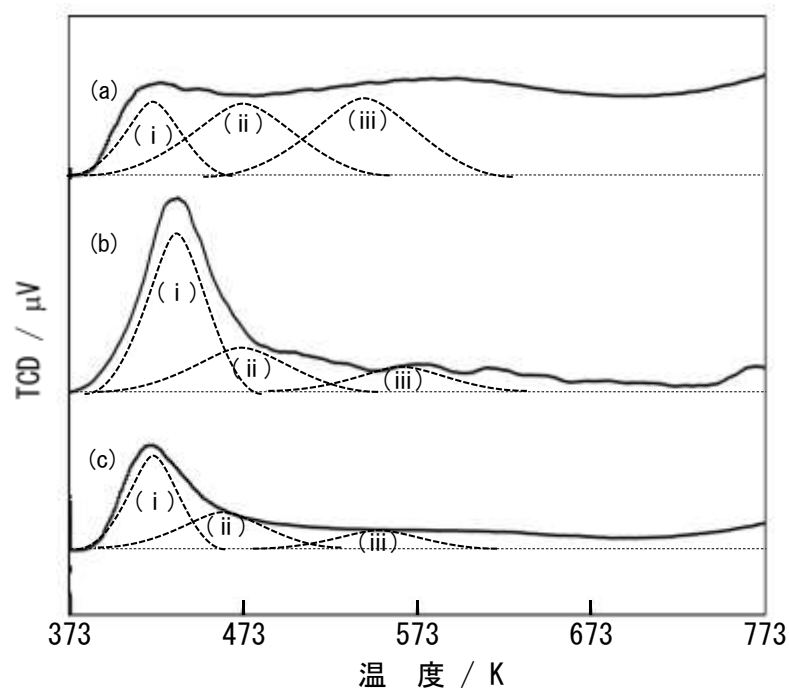
(a): 球状中空体

(b): 微粒子

(c): 球状体

図 4-14 各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物の ^{27}Al 固体核磁気共鳴スペクトル

4 配位のアルミニウムはシリカ構造のケイ素の一部と同型置換したアルミニウム原子であることからブレンステッド酸点に帰属することが報告されている[46, 48]. したがって, 各形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物のブレンステッド酸点量を算出した. 各種形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物のブレンステッド酸点量をアンモニア昇温脱離によって測定した. 図 4-15 に各種形状で調製したシリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニア昇温脱離プロファイルを示す. これまでに, 400~600 K 付近に帰属されるピークがブレンステッド酸点由来であり, 3 つに分類できることが報告されている[45-48]. 420~440 K の範囲で帰属される(i)ピーク, 450~480 K の範囲で帰属される(ii)ピーク, 540~600 K の範囲で帰属される(iii)ピークに分類できる. この結果から, 球状中空体では, 微粒子や球状体と比較して高温側の(ii)および(iii)ピーク(強ブレンステッド酸点)が増大した. 一方で, 微粒子は低温側の(i)ピーク(弱ブレンステッド酸点)が増大した. そこで, それぞれの試料の(i)~(iii)までのブレンステッド酸点量を脱離したアンモニア量から算出した結果を表 4-3 に示す. アンモニアボラン加水分解活性の結果を合わせて考えると, アンモニアボラン加水分解活性に対して, 弱ブレンステッド酸点よりも強ブレンステッド酸点が有効であることが示唆された.



シリカ-アルミナ系複合酸化物

(a) : 球状中空体

(b) : 微粒子

(c) : 球状体

図 4-15 各種形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニア昇温脱離プロファイル

表 4-3 各種形状のシリカ-アルミナ系複合酸化物のブレンステッド酸点量

シリカ-アルミナ系 複合酸化物	(i)ピーク	(ii)ピーク	(iii)ピーク	Total
球状中空体	0.04	0.07	0.08	0.19
微粒子	0.09	0.03	0.02	0.14
球状体	0.04	0.02	0.02	0.08

単位: $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

4.2.4 むすび

球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物，シリカ-アルミナ系複合酸化物微粒子および球状シリカ-アルミナ系複合酸化物といった各種形状のシリカ-アルミナの調製を行い，その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．アンモニアボラン加水分解反応の結果から，球状中空体の水素発生量が微粒子や球状体と比較して大幅に増大することを見出した．一方で，アンモニア昇温脱離測定の結果から，球状中空体は微粒子や球状体と比較して強ブレンステッド酸点量が多いことが確認できた．以上の検討から，強ブレンステッド酸点は弱ブレンステッド酸点よりもアンモニアボラン加水分解活性に有効であることが示唆された．

第5章 球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物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-

5.1 添加剤の種類とアンモニアボラン加水分解活性

5.1.1 まえがき

アンモニアボラン加水分解活性に対して、球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物が微粒子や球状体の試料と比較して大幅に水素発生量が増大することを見出した[A2, A8]。また球状中空体は、他の形状の試料と比較して多くの強ブレンステッド酸点を有していることが確認できた。以上の検討から、水素発生量は強ブレンステッド酸点と関連のあることが示唆された。

一方で、水素発生速度は球状中空体の中空壁をアンモニアボランが拡散する影響によって左右されることが考えられる。これまでに、シリカ粒子の調製において、アミノ酸の一種である L(+)-アルギニン添加剤として用いることで、規則的に配列したシリカ粒子を得ることができることが報告されている[93]。これは、L(+)-アルギニンが中空壁を形成する粒子の表面上に吸着することによってキャッピング剤としての役割を果たしていることが考えられる。そこで、L(+)-アルギニンを用いて球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行うことで、粒子同士の間空間が形成され、水素発生速度の向上が期待できる。

そこで本章では、L(+)-アルギニンを用いて球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行った。さらに添加剤として、L(+)-アルギニンおよびアンモニアを用いて調製した試料が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。

5.1.2 試料および実験方法

a 試料

球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製するための原料として、シグマアルドリッチ製のアルミニウムイソプロポキシド(純度 >98.0%)、関東化学(株)製のテトラエトキシシラン(純度 >99.9%)、関東化学(株)製のエタノール(純度 >99.5%)、和光純薬工業(株)製の L(+)-アルギニン(純度 >96.0%)、関東化学(株)製のアンモニア水(濃度 28.0 wt. %)を用いた。

b 実験方法

球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製するための PS テンプレート粒子は、第 4 章 1 節で調製したものをを用いた。図 5-1 に L(+)-アルギニンを利用した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシートを示す。まず、PS 懸濁液量 15 g にアルミナ前駆体であるアルミニウムイソプロポキシド 0.0057 g、シリカ前駆体であるテトラエトキシシラン 0.1551 cm³、L(+)-アルギニン 0.2325 g、純水 6.75 cm³、エタノール 40 cm³を加え、50°C で 1.5~17 h 攪拌して前駆体を得た。このとき、ゾル-ゲル法によって中空壁の形成が行われる。その後、温度 600°C、保持時間 0 h、昇温速度 0.5°C・min⁻¹ で焼成し、球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を得た。

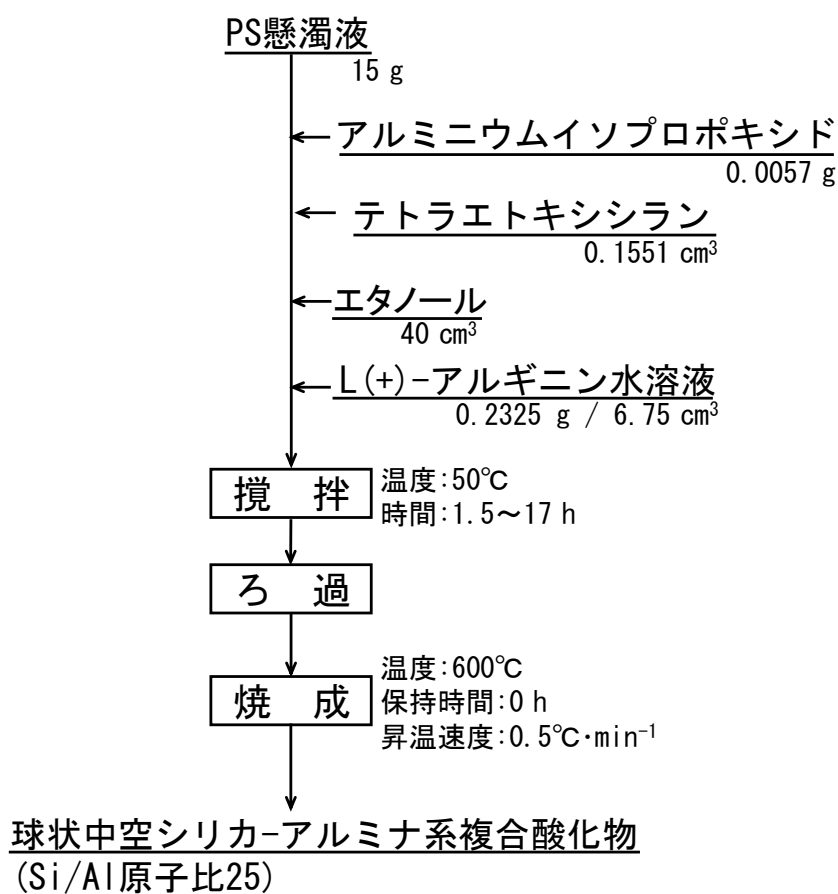


図 5-1 L(+)-アルギニンを利用した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシート

アンモニアを利用した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシートを図 5-2 に示す。中空壁厚制御は、PS 懸濁液量を制御することで行った。PS 懸濁液量 5~15 g にアルミナ前駆体であるアルミニウムイソプロポキシド 0.0057 g, シリカ前駆体であるテトラエトキシシラン 0.1551 cm³, アンモニア水 3 cm³, エタノール 40 cm³を加え, 50°Cで 1.5~24 h 攪拌した。その後, 温度 600°C, 保持時間 0 h, 昇温速度 0.5°C・min⁻¹で焼成することで球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を得た。

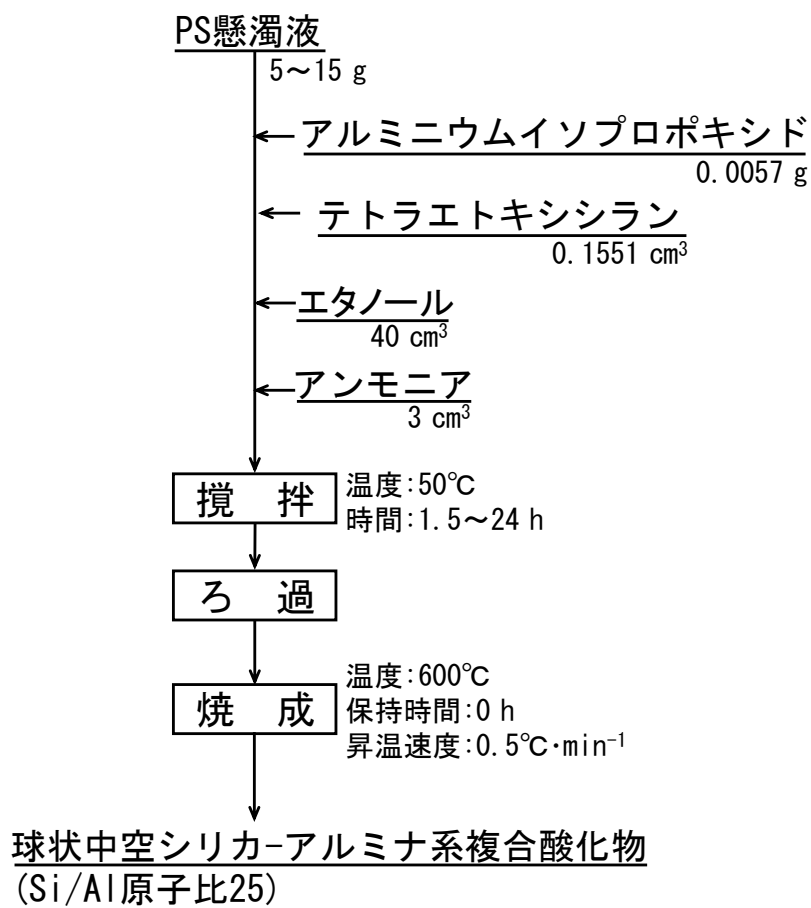


図 5-2 アンモニアを利用した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシート

5.1.3 実験結果と考察

はじめに、攪拌時間と形態との関係について検討した。図 5-3 に L(+)-アルギニンを用いて各攪拌時間で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の走査型電子顕微鏡写真および透過型電子顕微鏡写真を示す。攪拌時間 1.5 h で調製した試料は、10~50 nm の微粒子が確認された。これは、中空壁の形成が不十分であり、焼成時に PS 粒子が分解されると同時に中空壁を形成していた粒子が崩壊したことが要因として考えられる。一方で、攪拌時間 17 h で調製した試料は、均一な球状体が確認できた。中空構造を確認するため、透過型電子顕微鏡によって確認した。図 5-3(c) に示すように、コントラストの差から球状中空体が確認できた。この結果から、中空壁厚が 23 nm である球状中空体が確認できた。

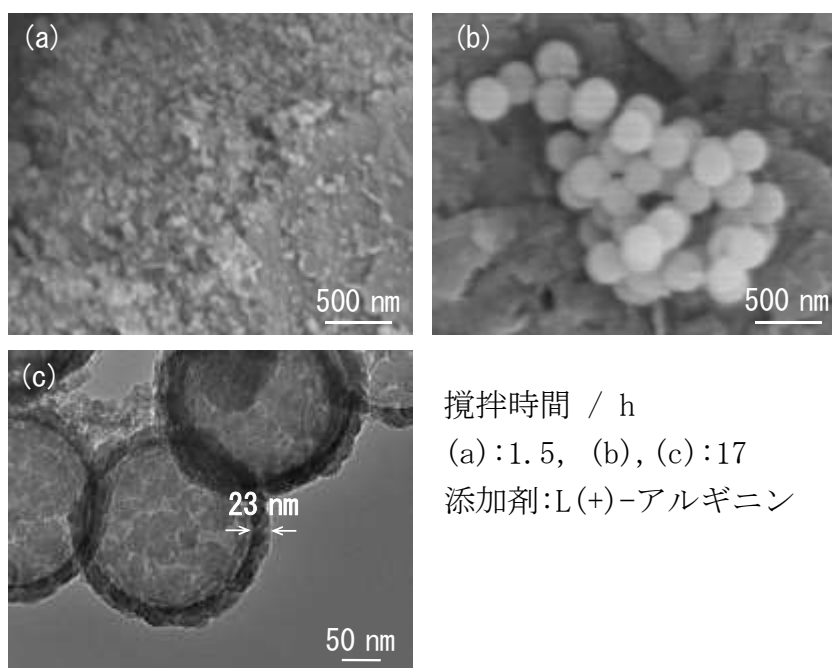


図 5-3 各攪拌時間における L(+)-アルギニンを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の走査型電子顕微鏡写真および透過型電子顕微鏡写真

PS 懸濁液量を 5~15 g の範囲で調整して球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の中空壁厚制御を行った。図 5-4 に各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の走査型電子顕微鏡を示す。この結果から、すべての試料において球状体を確認できた。PS 懸濁液量 15 g で調製した試料は、表面が均一な球状体である一方で、5 および 7.5 g で調製した試料は球状体の周りに微粒子を形成していることが確認された。これは、PS 懸濁液量が減少することによって PS 粒子一つに集積されるシリカ-アルミナ系複合酸化物一次粒子の数が増大するため、積層に要する時間が増大することが考えられる。したがって、PS 懸濁液量 5 および 7.5 g で調製した試料の表面を均一にするためには、攪拌時間を増大させる必要があると考えられる。

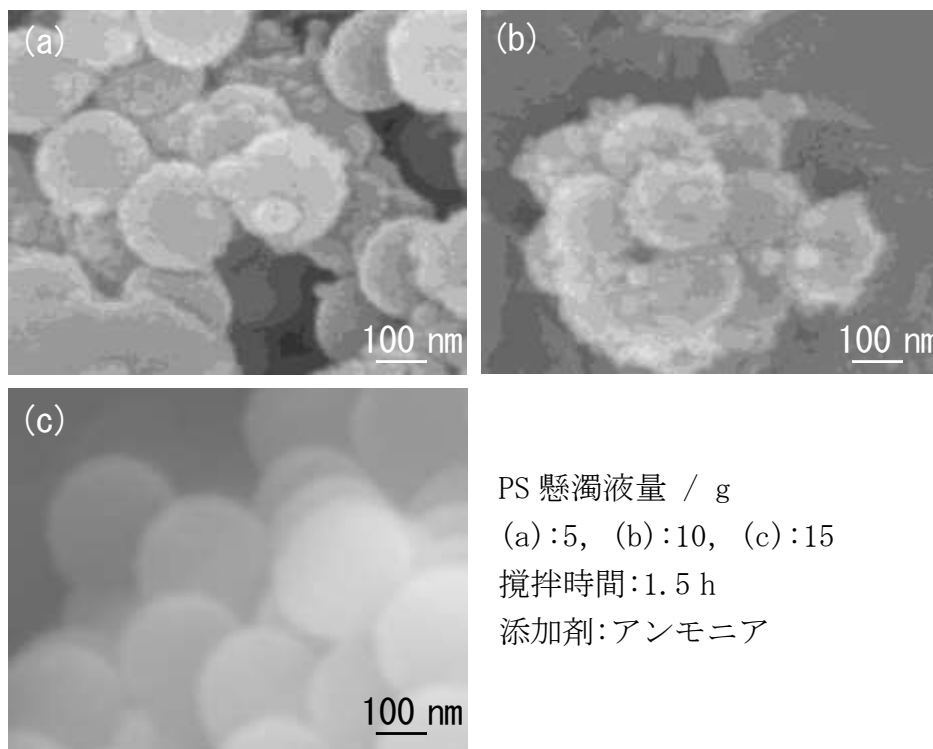


図 5-4 各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の走査型電子顕微鏡写真

PS 懸濁液量 5 および 7.5 g で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物において攪拌時間の検討を行った。この結果から、PS 懸濁液量 5 および 7.5 g で調製した試料では、攪拌時間 24 および 17h で表面が均一な球状体が確認できた。そこで、各 PS 懸濁液量で調製した試料の中空壁厚を確認した。図 5-5 に各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真を示す。PS 懸濁液量 5, 7.5 および 15 g で調製した試料の中空壁厚は、20, 15 および 5 nm であった。この結果から、PS 懸濁液量の減少に伴い中空壁厚が増大することが確認できた。したがって、PS 懸濁液量および攪拌時間を調整することによって中空壁厚を制御できることが明らかになった。一方、L(+)-アルギニンを用いて調製した試料の中空壁厚は約 20 nm であることから、比較対象としてアンモニアで調製した試料は PS 懸濁量 5 g で調製した試料を用いた。

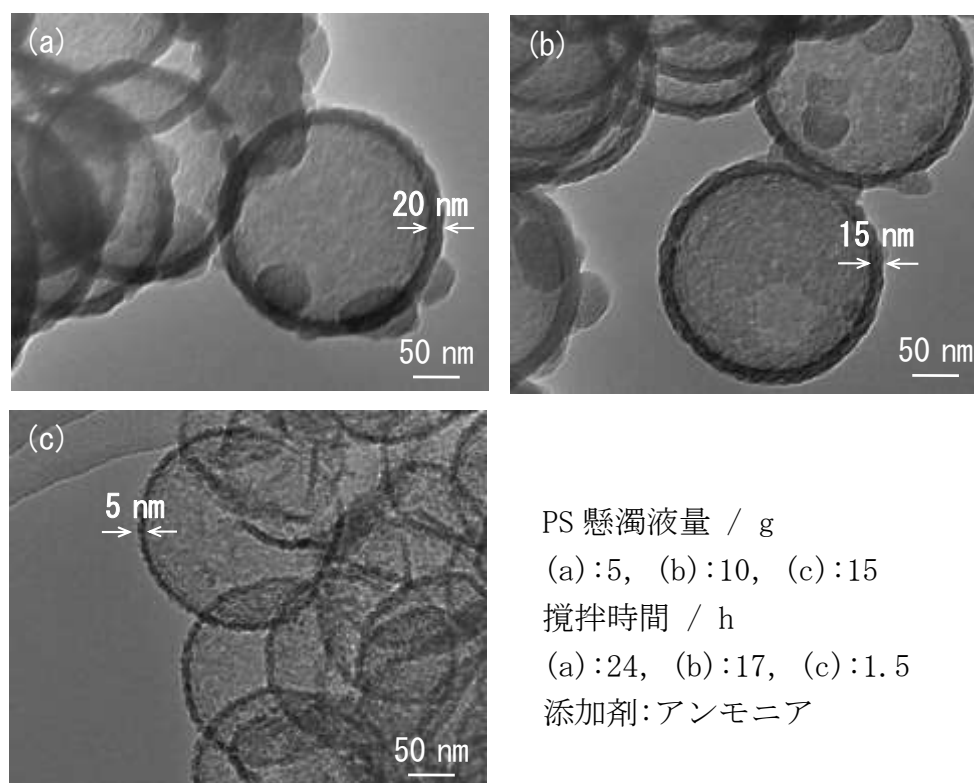
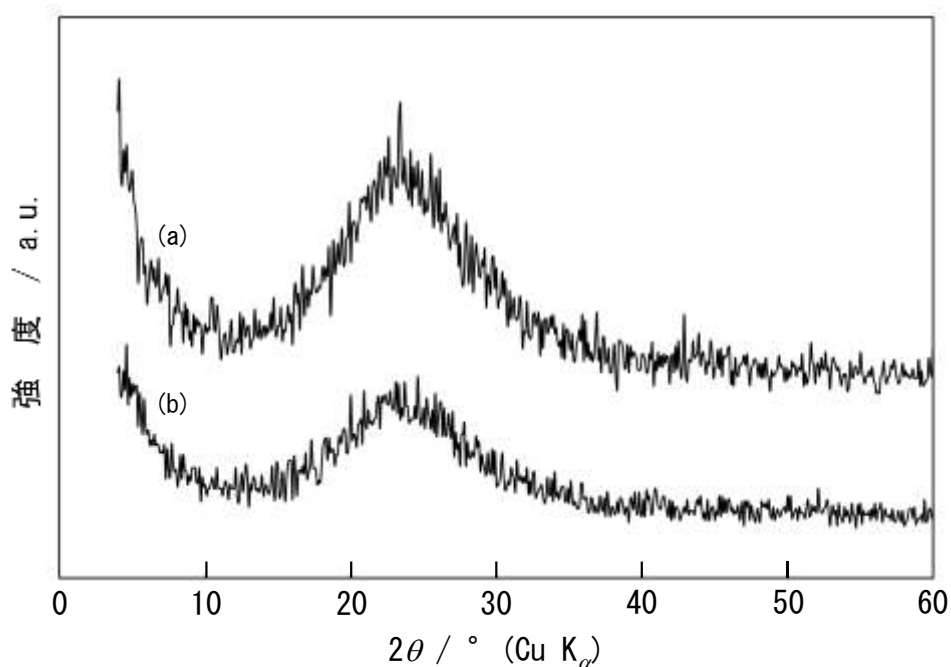


図 5-5 各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真

図 5-6 に各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の X 線回折図形を示す。どちらの添加剤を用いて調製した試料においても、 $2\theta=20\sim 40^\circ$ にブロードなピークが確認された。このピークは非晶質シリカに帰属されることから、調製した試料は同様の結晶性であることが示唆された。L(+)-アルギニンで調製した試料は、 $2\theta=5^\circ$ 付近のピーク強度が高いことが確認できた。これは、ナノサイズレベルでの規則構造が存在する場合に確認されるピークであることから、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規則的な細孔構造を有していることが考えられる。



添加剤

(a) : L(+)-アルギニン

(b) : アンモニア

図 5-6 各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の X 線回折図形

表 5-1 に各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の物性評価を示す。この結果から、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比表面積および細孔容積は増大した一方で、平均細孔径は減少することが確認できた。比表面積の増大は、中空壁を形成する粒子表面にL(+)-アルギニンが吸着することでキャッピング剤としての役割を果たし、粒子成長が抑制されたことが要因として考えられる。L(+)-アルギニンが焼成によって除去されたときに、一次粒子同士の間には一定の空間が形成されることで均一な細孔径を有することが考えられる。

表 5-1 各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の物性評価

添加剤	比表面積 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均細孔径 / nm
L(+)-アルギニン	476	2.7
アンモニア	119	7.9

図 5-7 に各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の窒素吸着等温線を示す. 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 P/P_0 が 0.4~1.0 の範囲においてヒステリシスが確認された. この結果から, L(+)-アルギニンで調製した試料は, 中空壁にメソ細孔を有することが示唆された. P/P_0 が 0 付近において, L(+)-アルギニンで調製した試料は 100 cm^3 ほど高い窒素吸着量を示したことから, アンモニアで調製した試料よりも多くのマイクロ孔を有していることが確認できた.

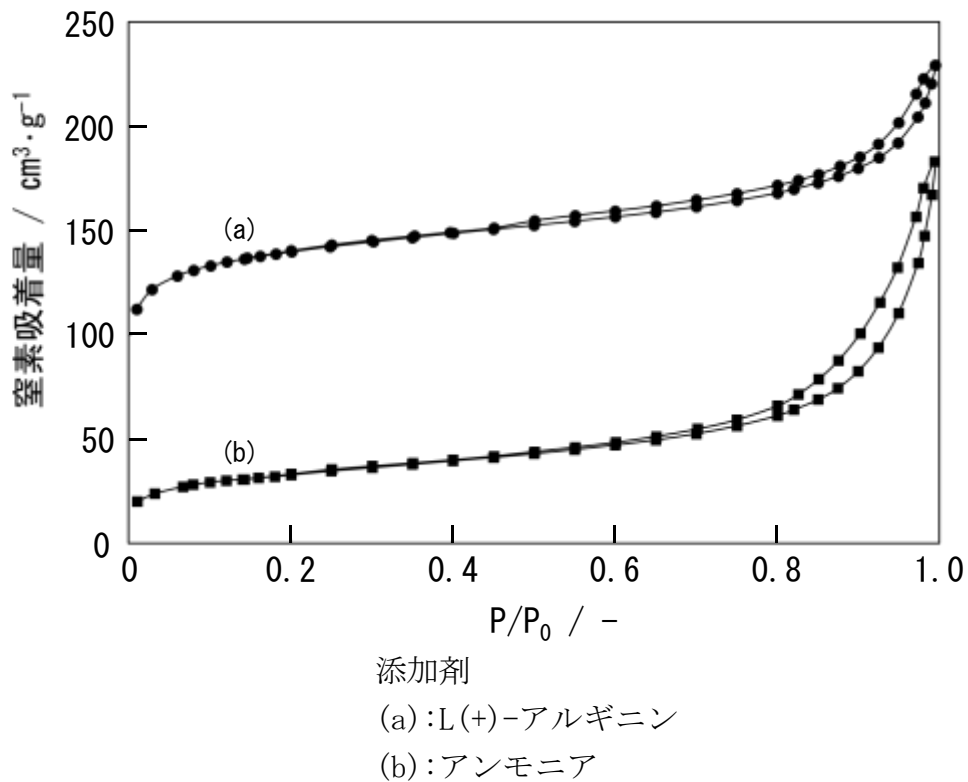


図 5-7 各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の窒素吸着等温線

図 5-8 に各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の細孔径分布を示す. 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マイクロ孔を多く有していることが確認できた. L(+)-アルギニンで調製した試料では, アンモニアで調製した試料と比較して 2~3 nm 付近のピークが増大し 10~50 nm 付近のピークが減少していることが確認できた. これは, キャッピング剤としての役割を果たす L(+)-アルギニンが焼成によって除去されたときに, 一次粒子同士の間にある一定の空間が形成されることで均一な細孔径を有することが要因として考えられる.

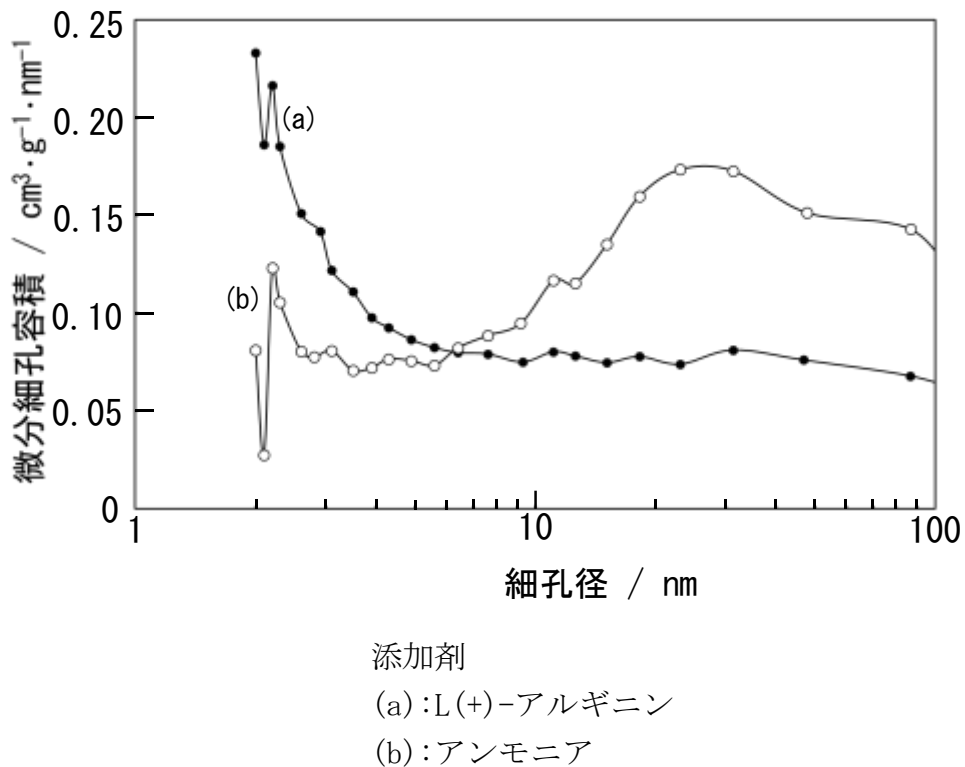


図 5-8 各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の細孔径分布

図 5-9 に各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の中空壁模式図を示す。図 5-8 に示す結果から、L(+)-アルギニンはキャッピング剤としての役割を果たすことから、焼成によってL(+)-アルギニンが分解されたときに、シリカ-アルミナ系複合酸化物一次粒子同士に一定の空間が形成されることで均一な細孔径を有することが示唆された。そこで、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、アンモニアボランが中空壁内を拡散する影響を小さくすると考えられる。

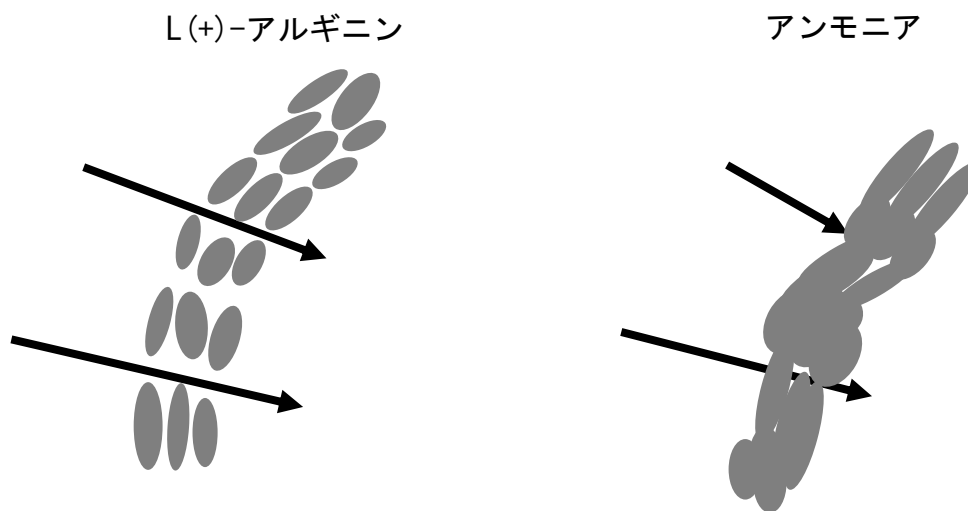


図 5-9 各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の中空壁模式図

図 5-10 に各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性を示す。水素発生速度は、全発生量の 0~50% の範囲で算出した。L(+)-アルギニンおよびアンモニアで調製した試料の水素発生速度は、 2.2 および $1.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ であった。この結果から、L(+)-アルギニンで調製した試料の水素発生速度は、アンモニアで調製した試料と比較して速いことが確認できた。L(+)-アルギニンで調製した試料は、中空壁の一次粒子同士の間で一定の空間が形成されることで均一な細孔径を有する。したがって、アンモニアボランが中空壁内を拡散する際の影響が小さくなったことが要因として考えられる。また、L(+)-アルギニンおよびアンモニアで調製した試料の水素発生量は 10.5 および 9 cm^3 であり、この水素発生量から算出した水素/アンモニアボランモル比(理論値: 3.0)は 2.8 および 2.3 であった。この結果から、L(+)-アルギニンで調製した試料がアンモニアで調製した試料と比較して水素発生量が增大することが確認できた。

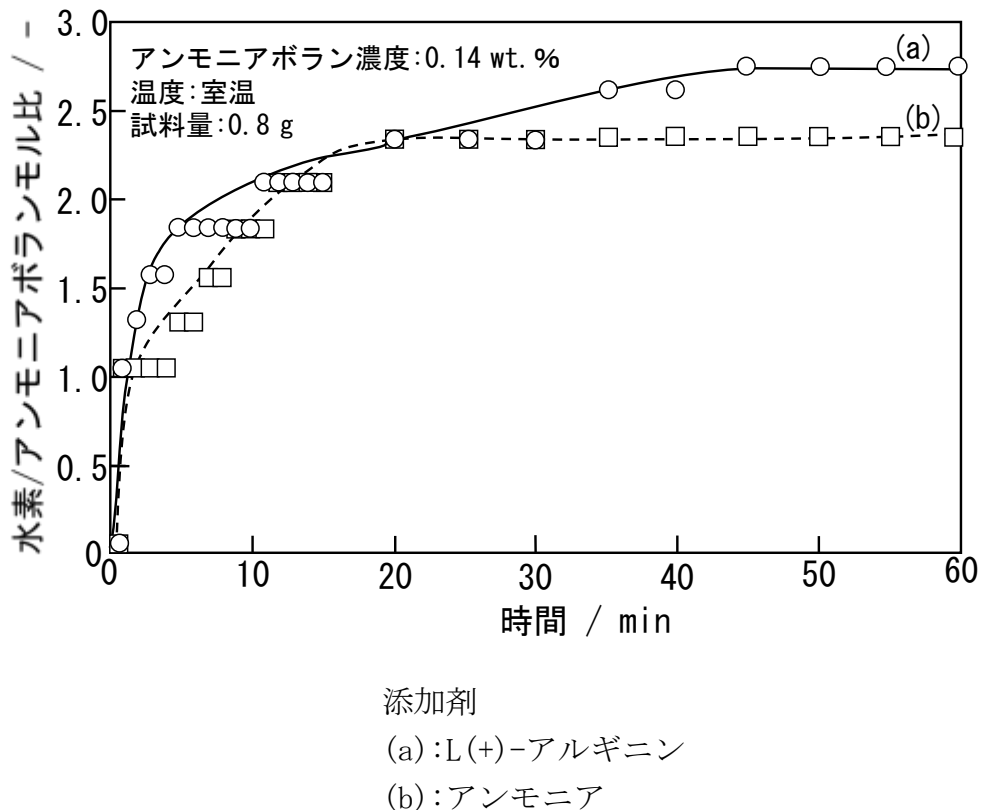


図 5-10 各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性

第 4 章において、アンモニアボラン加水分解からの水素発生量は、アルミニウムの配位構造と関連のあることが明らかになった。図 5-11 に各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の ^{27}Al 固体核磁気共鳴スペクトルを示す。この結果から、どちらの試料においても 50, 30 および 0 ppm にピークが確認され、4, 5 および 6 配位のアルミニウムを有していた。4 配位のアルミニウムのピーク面積/全配位のアルミニウムのピーク面積を算出すると、0.32 および 0.27 であった。この結果から、L(+)-アルギニンで調製した試料の 4 配位のアルミニウムのピーク強度は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。したがって、4 配位のアルミニウムは、シリカ構造のケイ素と同型置換したアルミニウムを示すことから、添加剤の種類によって同型置換したアルミニウム原子の数に影響があることが示唆された。

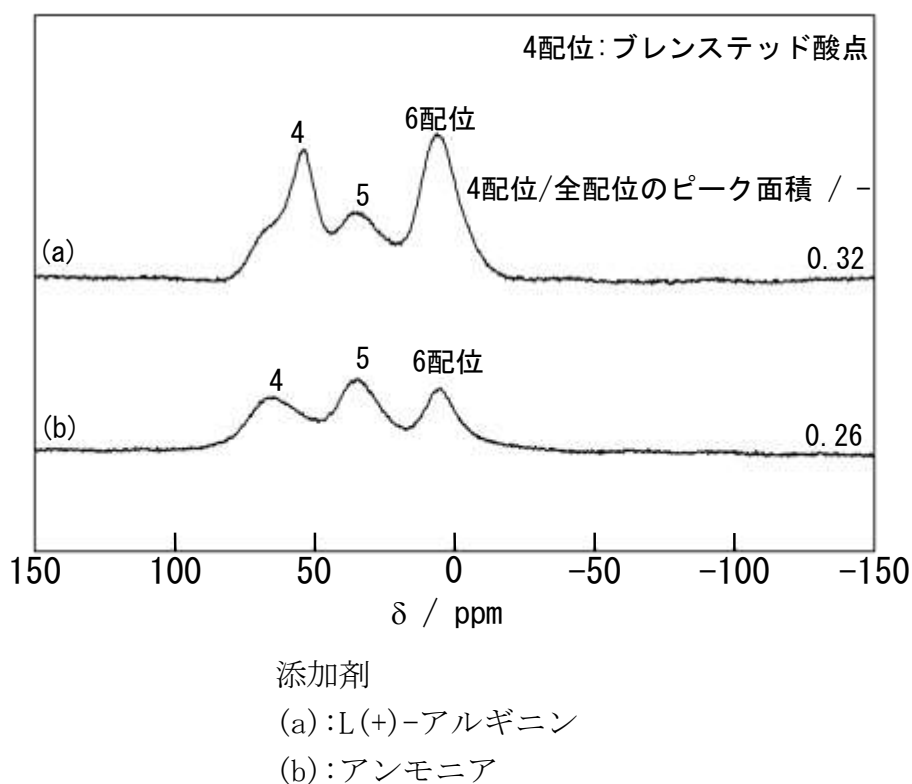
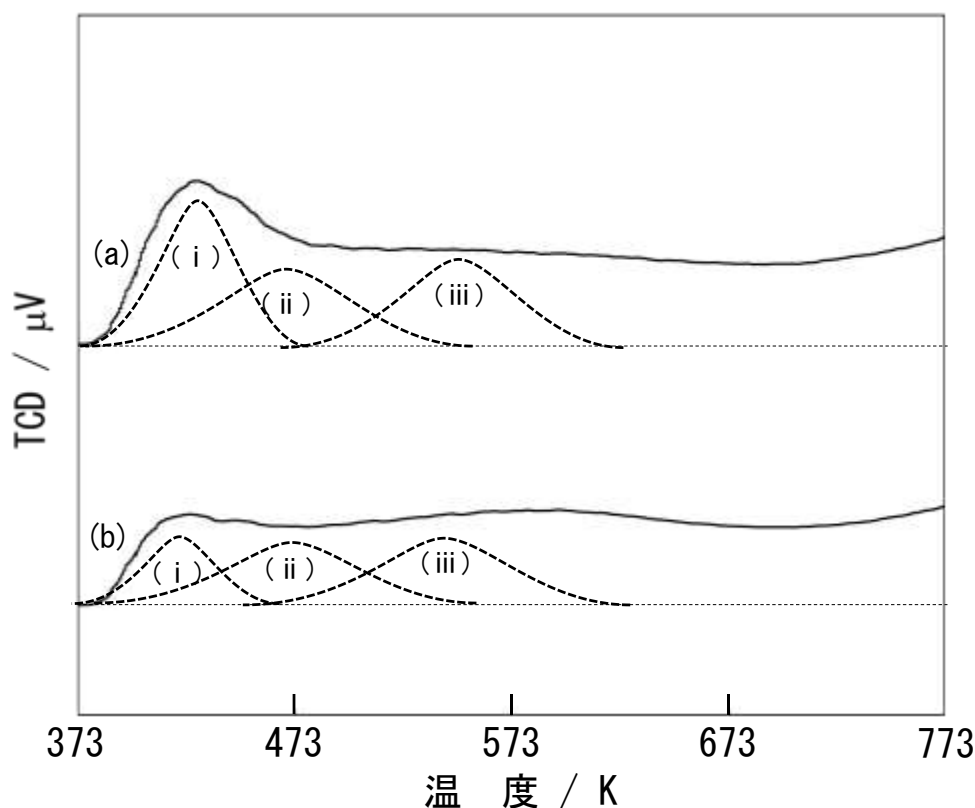


図 5-12 各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の ^{27}Al 固体核磁気共鳴スペクトル

ブレンステッド酸点は、ケイ素と同型置換したアルミニウム原子によって発現することから、アンモニア昇温脱離によってブレンステッド酸点を算出した。図 5-13 に各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニア昇温脱離プロファイルを示す。この結果から、どちらの試料においても、高温側である(ii)および(iii)のピークが大きいことが確認できた。各種添加剤で調製した試料の(i)~(iii)までのブレンステッド酸点を脱離したアンモニア量から算出したブレンステッド酸点を表 5-2 に示す。この結果から、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(i)~(iii)の範囲におけるすべてのブレンステッド酸点が多いことが確認できた。このことから、L(+)-アルギニンで調製した試料は、シリカ構造の一部のケイ素がアルミニウム原子と同型置換することで、ブレンステッド酸点が増大し、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。



添加剤
 (a) : L(+)-アルギニン
 (b) : アンモニア

図 5-13 各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニア昇温脱離プロファイル

表 5-2 各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のブレンステッド酸点量

添加剤	(i)ピーク	(ii)ピーク	(iii)ピーク	Total
L(+)-アルギニン	0.07	0.11	0.12	0.30
アンモニア	0.04	0.06	0.08	0.18

単位: mmol · g⁻¹

5.1.4 むすび

塩基性アミノ酸の一種である L(+)-アルギニンを添加剤として利用することによって球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物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。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小さい範囲に細孔径分布を示した。これは、中空壁を形成する粒子表面に L(+)-アルギニンが吸着することでキャッピング剤としての役割を果たし、中空壁を形成する一次粒子同士が一定の空間を有することが要因として考えられる。中空壁を形成する一次粒子同士が一定の空間を有することから、アンモニアボランが中空壁内を拡散する影響が小さくなることによって、L(+)-アルギニンで調製した試料の水素発生速度が増大したと考えられる。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同型置換するアルミニウム原子の数が増大し、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ものと考えられる。

5.2 細孔径とアンモニアボラン加水分解活性

5.2.1 まえがき

第5章1節で添加剤としてL(+)-アルギニンで調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物がアンモニアで調製した試料と比較してアンモニアボラン加水分解からの水素発生量および速度が高いことが確認できた。これは、L(+)-アルギニンが中空壁を形成する粒子の表面にキャッピング剤として吸着し、焼成で分解されることで一定の空間が一次粒子同士間で形成されるが要因であることが考えられる。このことから、アンモニアボラン加水分解活性は空間サイズによって影響されることが示唆された。これまでに、アセタール化反応やエチレンからのプロピレンなど幅広い有機合成反応において規則的な細孔を有するメソポーラスシリカなどのナノ空間による特異的な反応も報告されている[88-90]。

そこで本章では、空間サイズ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するため、PS懸濁液濃度を調整することによって異なる細孔径を有する球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製した。これらの試料を用いて、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。

5.2.2 試料および実験方法

a 試料

球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製するための原料として、シグマアルドリッチ製のアルミニウムイソプロポキシド(純度 >98.0%)、関東化学(株)製のテトラエトキシシラン(純度 >99.9%)、関東化学(株)製のエタノール(純度 >99.5%)、和光純薬工業(株)製のL(+)-アルギニン(純度 >96.0%)を用いた。

b 実験方法

PS 懸濁液濃度を調整するため、PS 懸濁液量を変化させて球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行った。図 5-14 に各 PS 懸濁液 L(+)-アルギニン球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシートを示す。まず、PS 懸濁液量 15~30 g にアルミナ前駆体であるアルミニウムイソプロポキシド 0.0057 g、シリカ前駆体であるテトラエトキシシラン 0.1551 cm³、L(+)-アルギニン 0.2325 g、純水 6.75 cm³、エタノール 40 cm³ を加え、50°C で 17 h 攪拌して前駆体を得た。このとき、ゾル-ゲル法によって中空壁の形成が行われる。その後、温度 600°C、保持時間 0 h、昇温速度 0.5°C・min⁻¹ で焼成し、球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を得た。

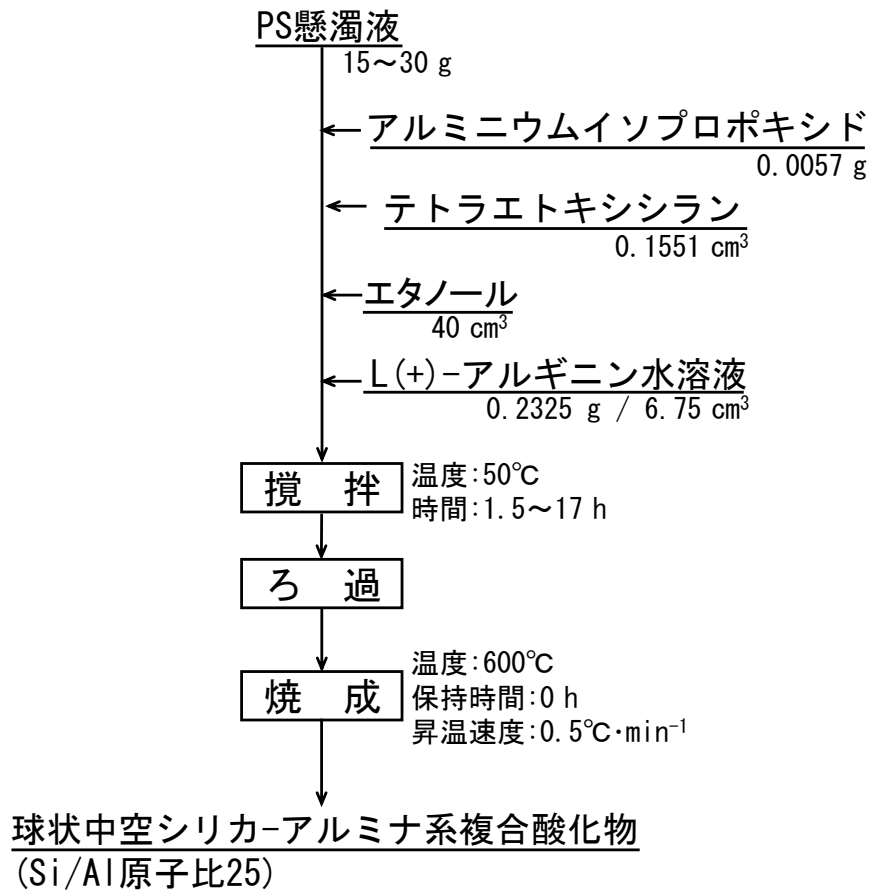


図 5-14 各細孔径を有する球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシート

5.2.3 結果と考察

表 5-3 に各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の物性評価を示す。PS 懸濁液量 30 g で調製した試料は、PS 懸濁液量 15 g で調製した試料と比較して比表面積および平均細孔径ともに増大した。これは、PS 懸濁液量の増大に伴い PS 粒子の表面に集積する一次粒子の数が減少することによって中空壁を形成する一次粒子間距離が増大することが要因として考えられる。

表 5-3 各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の物性評価

PS懸濁液量 / g	比表面積 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均細孔径 / nm
15	476	2.7
30	829	4.1

図 5-15 に各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の細孔径分布を示す。PS 懸濁液量 30 g で調製した試料は、3~4, 5~9 および 20~50 nm にブロードなピークを確認することができた。一方で、PS 懸濁液量 15 g で調製した試料は、2~3 nm にピークを確認できた。さらに、PS 懸濁液量 30 g で調製した試料は PS 懸濁液量 15 g で調製した試料と比較して全体的に高い細孔容積量を示した。これは、PS 懸濁液量の減少に伴い中空壁を形成する一次粒子の数が減少することによって、一次粒子間距離が増大したことが要因として考えられる。

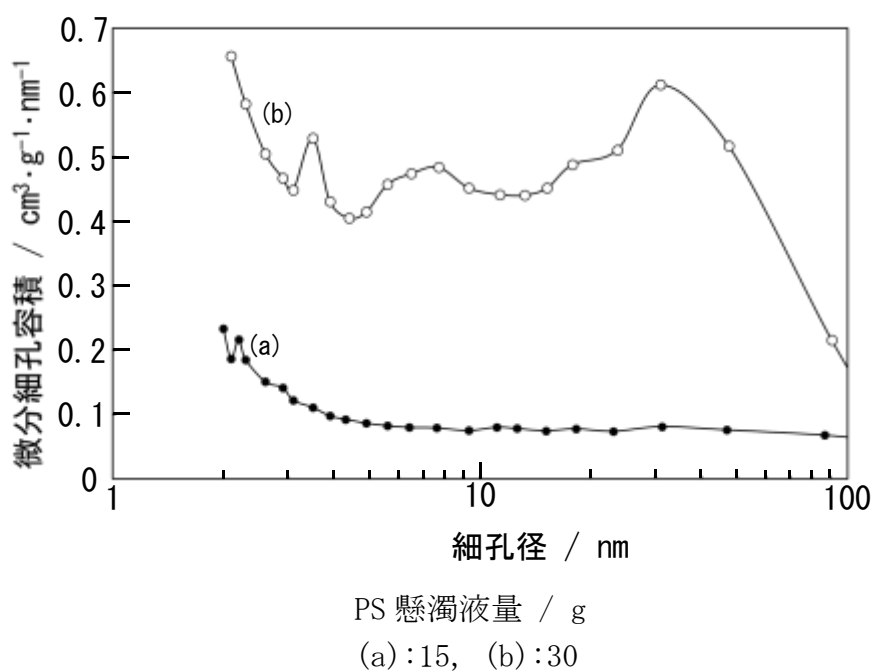
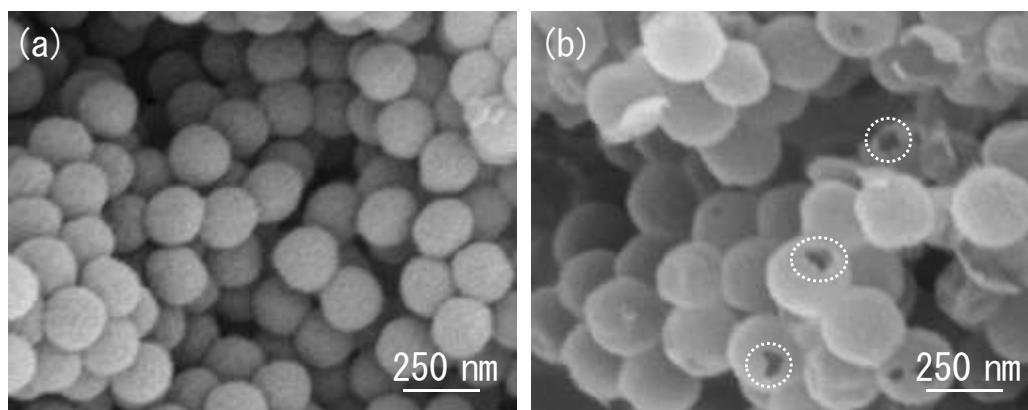


図 5-15 各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の細孔径分布

図 5-16 に各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の走査型電子顕微鏡写真を示す。この結果から、PS 懸濁液量 15 g で調製した試料は、均一な球状体を確認することができた。一方で、PS 懸濁液量 30 g で調製した試料は、図 5-16(b)に示すように一部の球状体の表面に約 10 nm 以上の空間を有していることが確認できた。この 10 nm 以上の空間は、図 5-15 の 20~50 nm の範囲の細孔径分布の結果に反映されていると考えられる。



PS 懸濁液量 / g
(a) : 15, (b) : 30

図 5-16 各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の走査型電子顕微鏡写真

図 5-17 に各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性を示す. PS 懸濁液 15 および 30 g で調製した試料の水素発生量は, 10.5 および 6 cm³ であり, この水素発生量から算出した水素/アンモニアボランモル比(理論値: 3.0)は 2.8 および 1.6 であった. この結果から, PS 懸濁液量 15 g で調製した試料は, PS 懸濁液量 30 g で調製した試料と比較して水素発生量が増大した. アンモニア昇温脱離の結果から, PS 懸濁液量 15 g で調製した試料は, PS 懸濁液量 30 g で調製した試料と比較して多くのブレンステッド酸点を有していた. 以上の検討から, アンモニアボラン加水分解は中空壁を形成する一次粒子同士の空間サイズによって影響されることが確認できた.

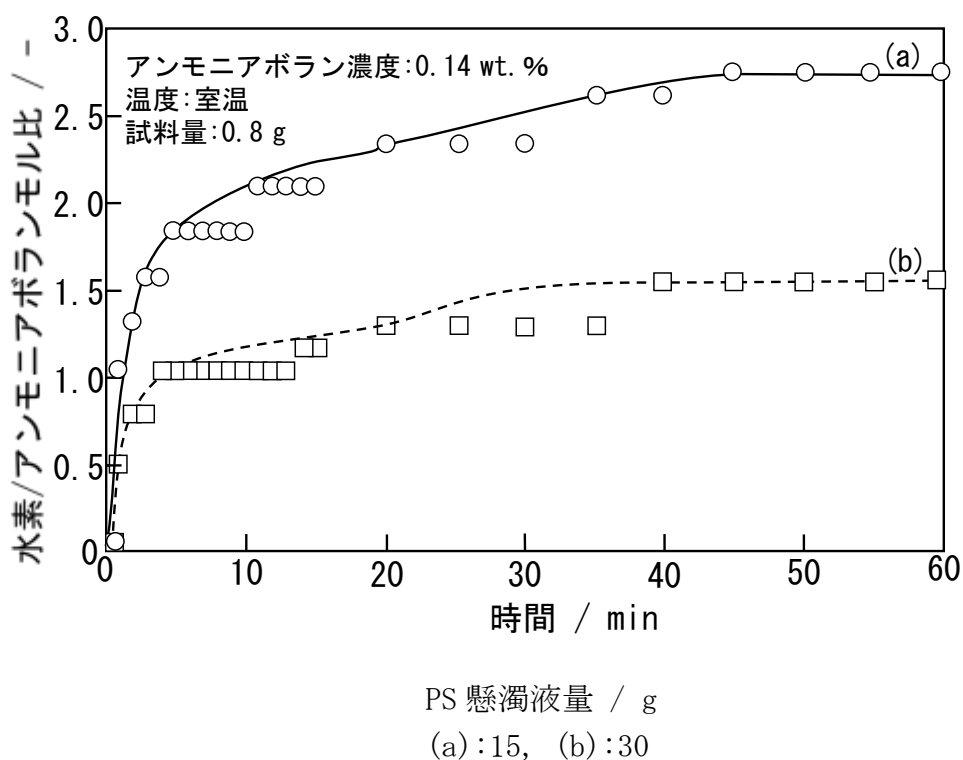


図 5-17 各 PS 懸濁液量で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性

5.2.4 むすび

塩基性アミノ酸の一種である L(+)-アルギニンを添加剤として利用し、PS 懸濁液濃度を制御することにより、球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の細孔径を変化させ、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。低い PS 懸濁液濃度で調製した試料は、高い PS 懸濁液濃度で調製した試料と比較して幅の小さい細孔径分布を示した。これは、PS 懸濁液濃度の減少に伴い中空壁を形成する一次粒子の数が減少することによって、一次粒子間距離が増大したことが要因として考えられる。走査型電子顕微鏡写真の結果から、低い PS 懸濁液濃度で調製した試料は均一な球状中空体であるのに対して、高い PS 懸濁液濃度で調製した試料は、表面に約 10 nm の細孔径を有していることが確認できた。アンモニアボラン加水分解では、PS 懸濁液濃度が低い試料が高い試料と比較して、水素発生量が増大した。以上の検討から、アンモニアボラン加水分解は、中空壁を形成する一次粒子の空間サイズに影響されることを明らかにした。さらに、分布幅の小さい細孔径を有する球状中空体を調製することが重要であることが示唆された。

第6章 球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物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-

6.1 アルコール溶媒の種類とアンモニアボラン加水分解活性

6.1.1 まえがき

第5章において、各種添加剤で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物が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。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、幅の小さい細孔径分布を示し、水素発生速度が速いことを明らかにした。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、水素発生量が増大することを見出した。これまでの章の結果から、4配位のアルミニウムがブレンステッド酸点量と関連することを見出した。ブレンステッド酸点は、シリカ構造の一部のケイ素がアルミニウム原子と同型置換することによって発現する。したがって、同型置換するアルミニウム原子の数が増大することによって、ブレンステッド酸点量が増大し、水素発生量の増大が期待できる。一方で、シリカ-アルミナ系複合酸化物のような二成分以上でのゾル-ゲル反応では、それぞれの反応速度の違いによってケイ素と同型置換するアルミニウム原子の数が増減することが考えられる。したがって、シリカおよびアルミナ前駆体のゾル-ゲル反応速度が同程度になるように調製条件を検討することで、4配位のアルミニウムの数を増大させることが期待できる。

そこで本章では、ゾル-ゲル反応速度を変化させることを目的とし、アルコール溶媒に着目した。これまでに、酸点量や配位構造がアルコール溶媒によって変化することが報告されている[94]。そこで、メタノール、エタノールおよび2-プロパノールといったアルコール溶媒を用いて試料の調製を行い、アンモニアボラン加水分解活性、アルミニウムの配位構造およびブレンステッド酸点量に与える影響について検討した。

6.1.2 試料および実験方法

a 試料

球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製するための原料として、シグマアルドリッチ製のアルミニウムイソプロポキシド(純度 >98.0%)、関東化学

(株)製のテトラエトキシシラン(純度 >99.9%), 関東化学(株)製のエタノール(純度 >99.5%)および和光純薬工業(株)製の L(+)-アルギニン(純度 >96.0%)を用いた.

b 実験方法

図 6-1 に各アルコール溶媒を用いた球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシートを示す. まず, PS 懸濁液量 15 g にアルミナ前駆体であるアルミニウムイソプロポキシド 0.0057 g, シリカ前駆体であるテトラエトキシシラン 0.1551 cm³, L(+)-アルギニン 0.2325 g, 純水 6.75 cm³, メタノール, エタノールもしくは 2-プロパノール 40 cm³を加え, 50°Cで 3~36 h 攪拌することで前駆体を得た. その後, 温度 600°C, 保持時間 0 h, 昇温速度 0.5°C・min⁻¹で焼成し, 球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を得た

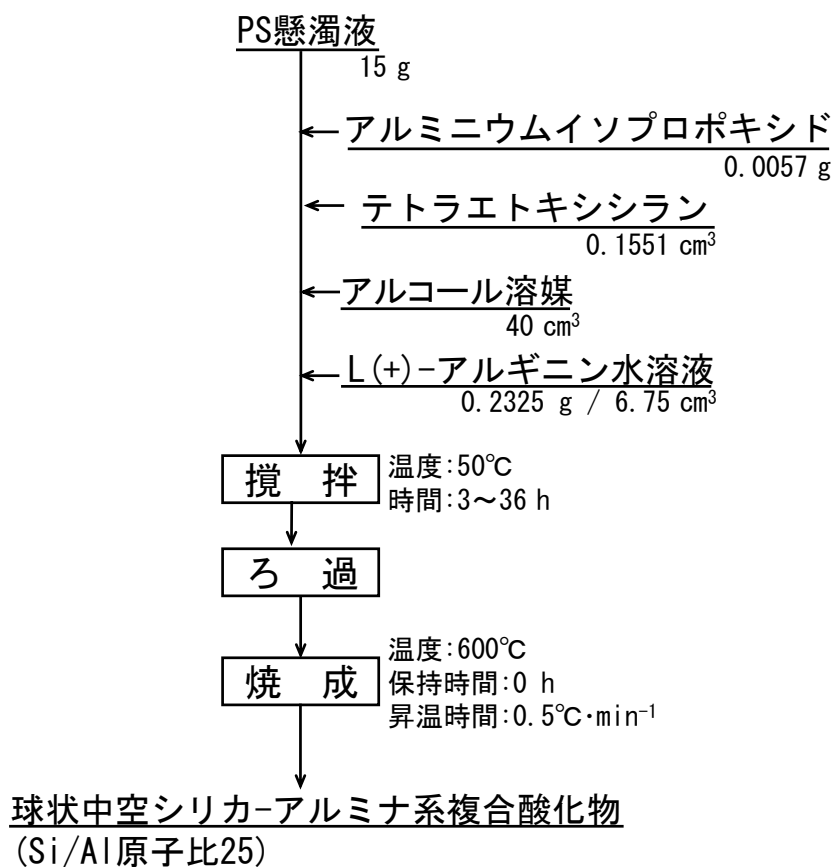
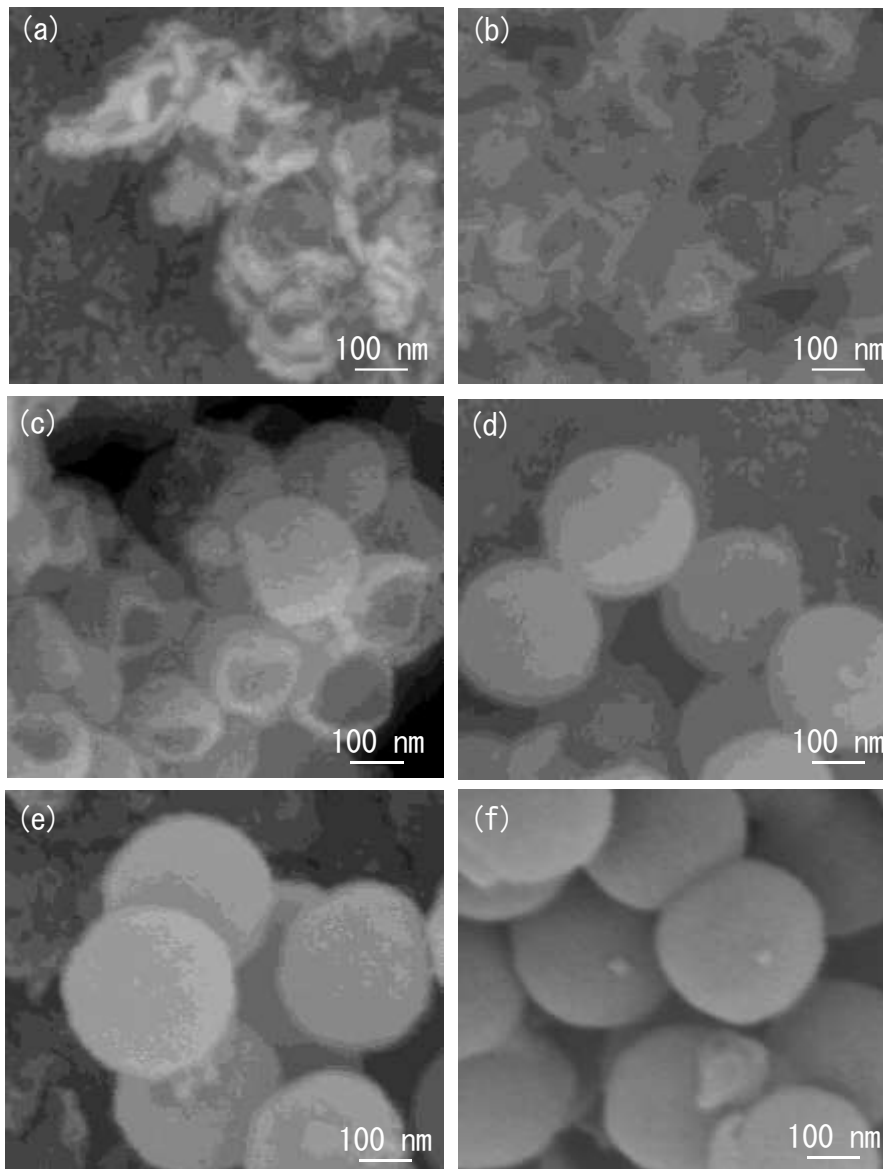


図 6-1 各アルコール溶媒を用いた球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシート

6.1.3 実験結果と考察

各アルコール溶媒を用いて均一な球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製するため、各アルコール溶媒を用いて調製した試料において攪拌時間と形態との関係について検討した。図 6-2 に各アルコール溶媒を用いて各攪拌時間で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の走査型電子顕微鏡写真を示す。はじめにメタノール溶媒において攪拌時間と形態との関係について検討した。この結果から、攪拌時間 3 および 6 h で調製した試料では、焼成後に崩壊した中空壁の一部が確認された(図 6-2 (a)および(b))。このことから、攪拌時間 6 h までは、PS 粒子上に一次粒子による中空壁の形成が十分でないことが示唆された。攪拌時間 17 h で調製した試料は、崩壊した中空壁の一部が観察された(図 6-2 (c))。このことから、中空壁を形成する一次粒子同士の結合が弱いところが切断されたと考えられる。攪拌時間 36 h で調製した試料では、均一な球状体を得ることができた(図 6-2 (d))。また、エタノール溶媒で調製した試料は攪拌時間 17 h(図 6-2 (e))、2-プロパノール溶媒で調製した試料は攪拌時間 8 h(図 6-2 (f))でそれぞれ均一な球状体を確認できた。



アルコール溶媒

(a)～(d):メタノール, (e):エタノール, (f):2-プロパノール

攪拌時間 / h

(a):3, (b):6, (c):17, (d):36, (e):17, (f):8

図 6-2 各アルコール溶媒を用いて各攪拌時間で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の走査型電子顕微鏡写真

図 6-3 に球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製プロセスの模式図を示す。攪拌時間 6 h までの調製した試料では、中空壁が PS 粒子の表面上に十分に形成されておらず、焼成時にテンプレートが分解されるときに崩壊することが要因として考えられる。一方、攪拌時間 17 h で調製した試料では、中空壁を形成する一次粒子において不安定な部分があり、その一部が崩壊することによって中空壁の一部が観察されたと考えられる。

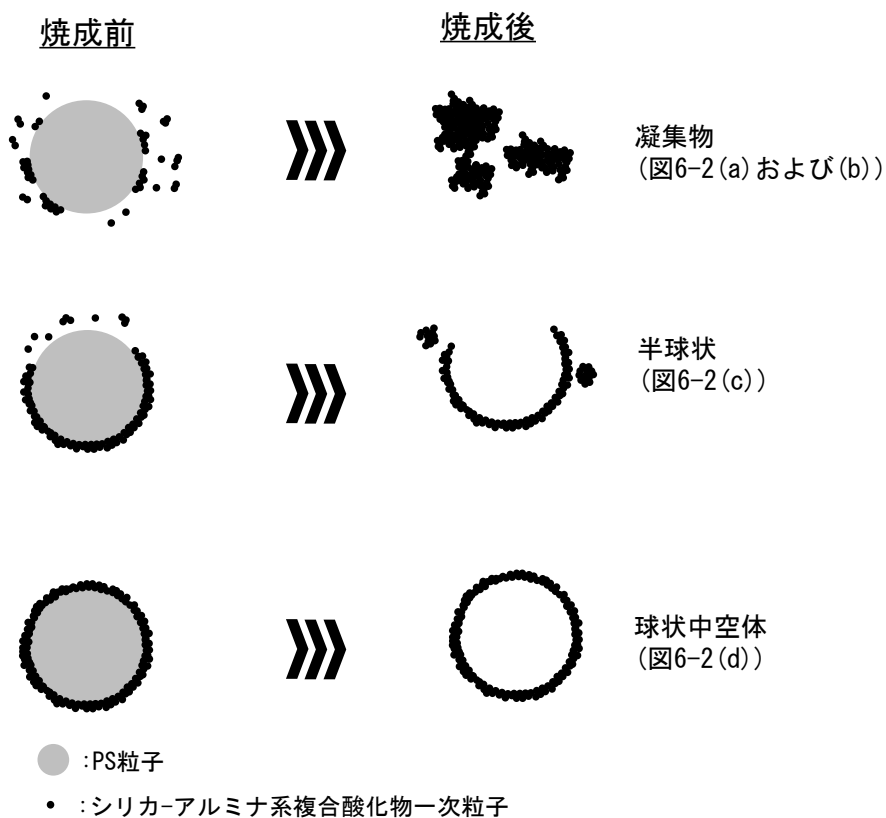


図 6-3 球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製プロセスの模式図

各アルコール溶媒を用いて調製した試料の中空構造を確認するため、図 6-4 に各アルコール溶媒で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真を示す。この結果から、メタノール、エタノールおよび 2-プロパノール溶媒で調製した試料の中空壁厚は、約 25 nm であり、ほぼ同等の中空壁厚であることが確認できた。それぞれのアルコール溶媒でほぼ同等の中空壁厚を有する球状中空体が調製できた一方で、中空壁の形成時間は異なることが確認できた。以上の結果から、アルコール溶媒におけるゾル-ゲル反応速度は、2-プロパノール>エタノール>メタノールの順であることが示唆された。この結果は、アルコール溶媒の種類とテトラエトキシシランのゾル-ゲル反応速度との関係の結果を反映していると考えられる [94]。

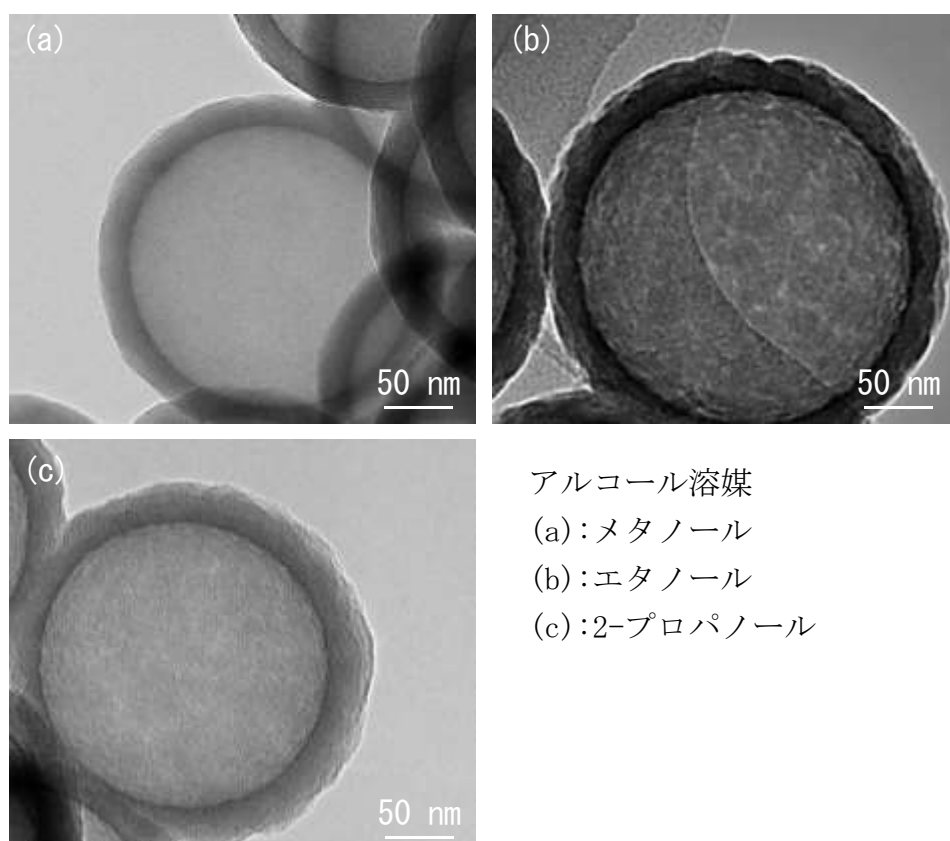
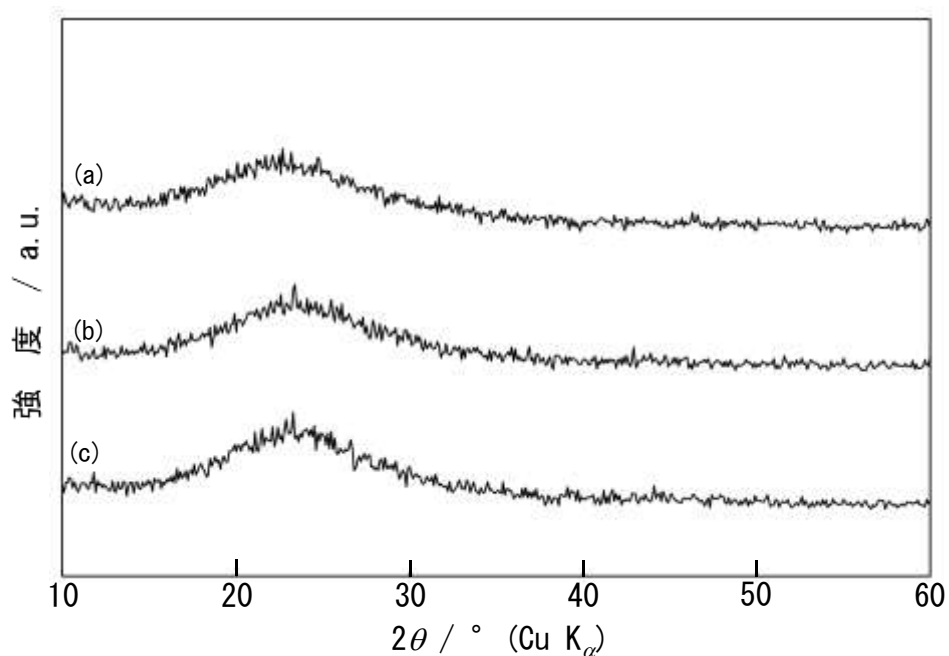


図 6-4 各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真

つぎに、各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の結晶性を確認した。図 6-5 に各アルコール溶媒で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の X 線回折図形を示す。この結果から、すべての試料において $2\theta=20\sim40^\circ$ 付近にブロードなピークが観察された。このことから、調製した試料は非晶質であることが確認できた。



アルコール溶媒
(a):メタノール,
(b):エタノール,
(c):2-プロパノール

図 6-5 各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の X 線回折図形

各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の物性評価を表 6-1 に示す。この結果から、メタノール溶媒で調製した試料の比表面積が高いことが確認できた。図 6-3 の結果を考慮すると、ゾル-ゲル反応速度の減少に伴い比表面積は増大することが示唆された。平均細孔径はすべての試料においてほぼ同等の値を示した。このことから、中空壁を形成する粒子の大きさは、アルコール溶媒の種類によって影響されないことが示唆された。

表 6-1 各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の物性評価

アルコール溶媒	比表面積 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均細孔径 / nm
メタノール	539	2.4
エタノール	476	2.6
2-プロパノール	412	2.7

つぎに、図 6-6 に各アルコール溶媒で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の窒素吸着等温線を示す。この結果から、すべての試料において P/P_0 が 0.4~1.0 の範囲においてヒステリシスが確認された。このことから、中空壁にメソ細孔を有することが明らかになった。また、 P/P_0 が 0 付近において、すべての試料において、約 100 cm^3 ほど高い値を示したことから、マイクロ孔の存在が示唆された。

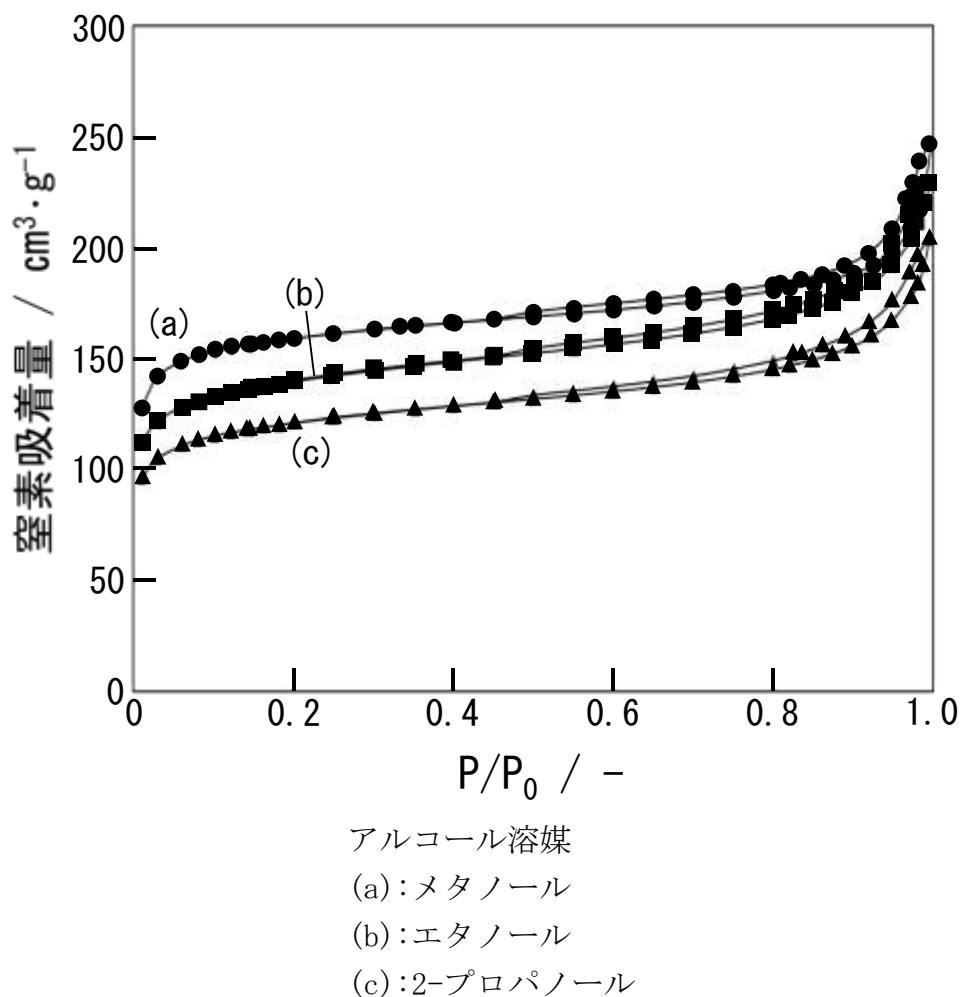
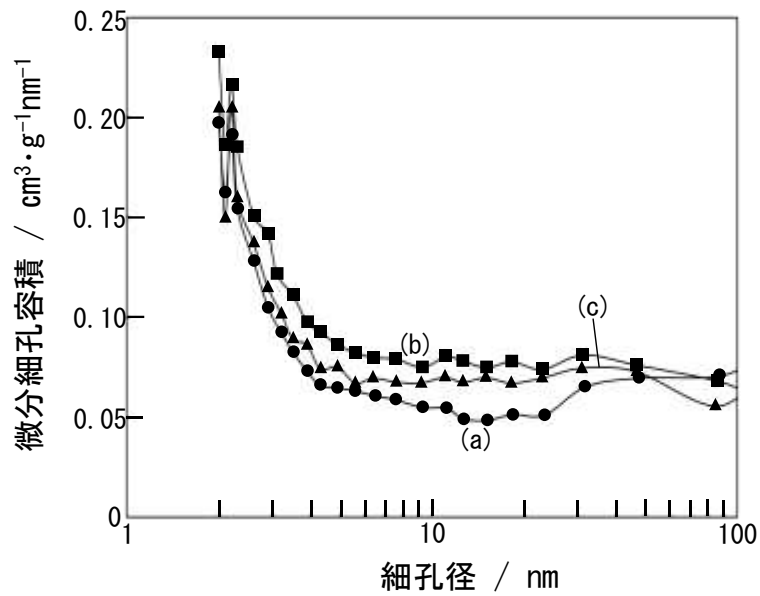


図 6-6 各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の窒素吸着等温線

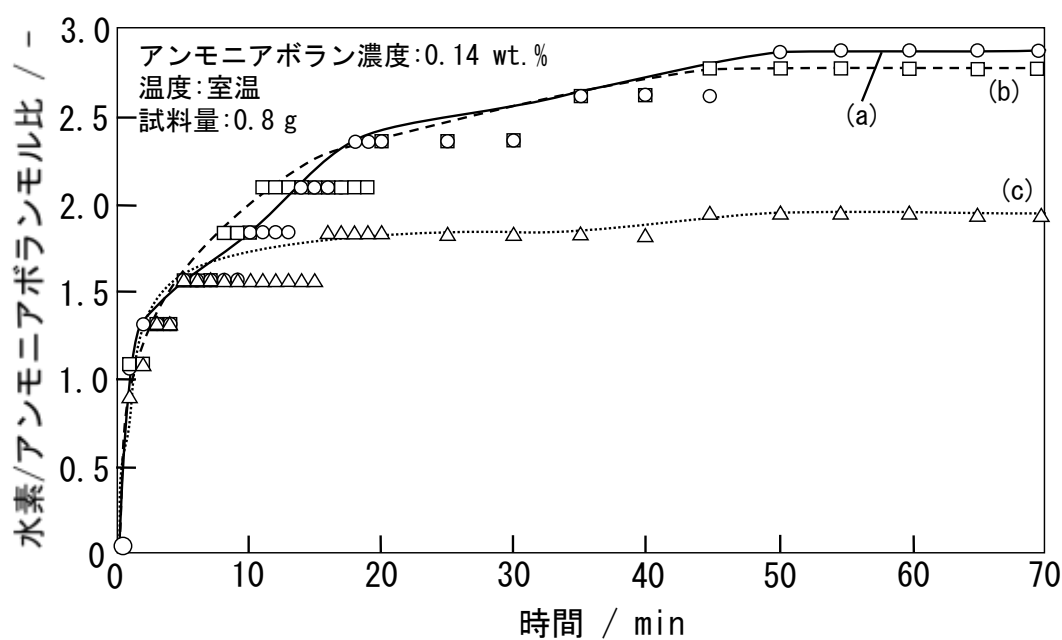
図 6-7 に各アルコール溶媒で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の細孔径分布を示す。この結果から、すべての試料において、同じような細孔径分布を示した。このことから、アルコール溶媒の種類によって形成される細孔はほぼ同様であり、中空壁を形成する一次粒子の集積は同様であることが示唆された。



アルコール溶媒
 (a) : メタノール
 (b) : エタノール
 (c) : 2-プロパノール

図 6-7 各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の細孔径分布

図 6-8 に各アルコール溶媒で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性を示す。この結果から、メタノール、エタノールおよび 2-プロパノール溶媒で調製した試料の水素発生量は、それぞれ 11, 10.5 および 7 cm³ であり、この水素発生量から算出した水素/アンモニアボランモル比は、それぞれ 2.9, 2.8 および 1.8 であった。水素発生速度は、全水素発生量の 0~50% の範囲で算出した。メタノール、エタノールおよび 2-プロパノール溶媒で調製した試料の水素発生速度は、2.0 cm³・min⁻¹ であり、すべての試料において同等の水素発生速度であることが確認できた。これは、すべての試料においてほぼ同等の細孔径分布を示した図 6-7 の結果を反映していることが要因として考えられる。



アルコール溶媒
 (a): メタノール
 (b): エタノール
 (c): 2-プロパノール

図 6-8 各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性

この水素発生量の違いについて検討するため、アルミニウムの配位構造解析を行った。図 6-9 に各アルコール溶媒で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の ^{27}Al 固体核磁気共鳴スペクトルを示す。メタノール、エタノールおよび2-プロパノール溶媒で調製した試料の4配位のアルミニウムのピーク面積/全配位のアルミニウムのピーク面積を算出すると、0.34、0.32 および 0.18 であった。図 6-4 の結果を考慮すると、ゾル-ゲル反応速度の減少に伴い4配位のアルミニウムのピーク強度が増大することが示唆された。したがって、ゾル-ゲル反応速度を減少することによって、シリカおよびアルミナ前駆体のゾル-ゲル反応速度の差が減少し、ケイ素と置換するアルミニウム原子の数が増大することが明らかになった。

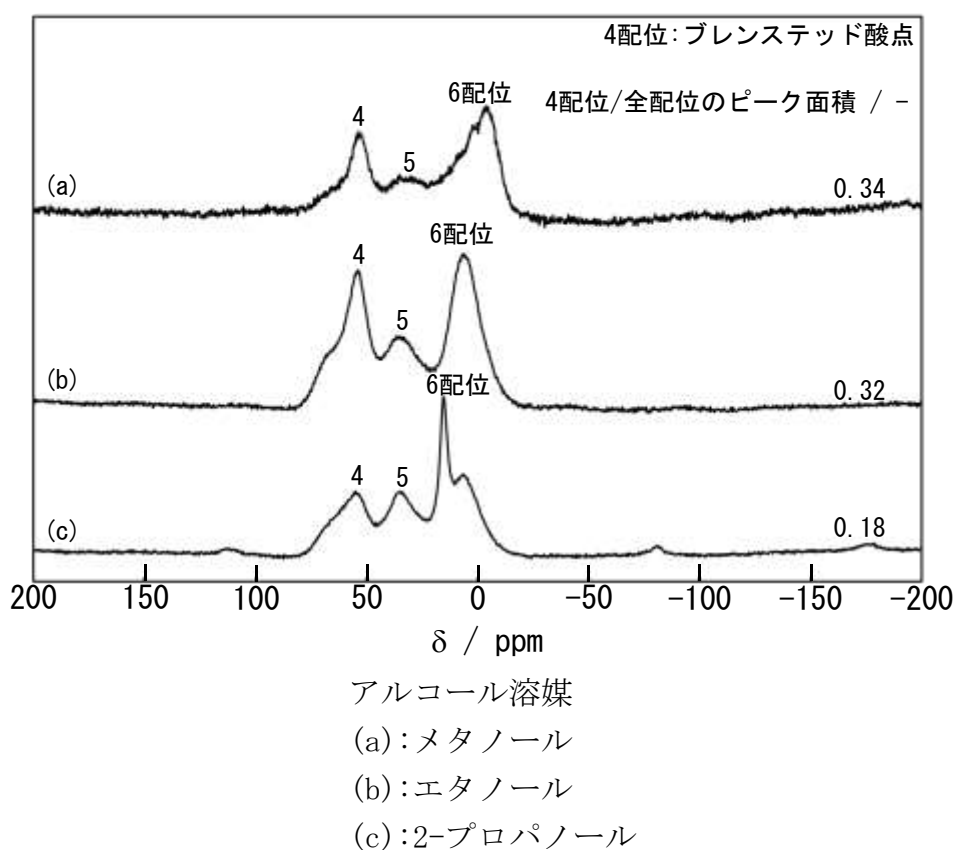
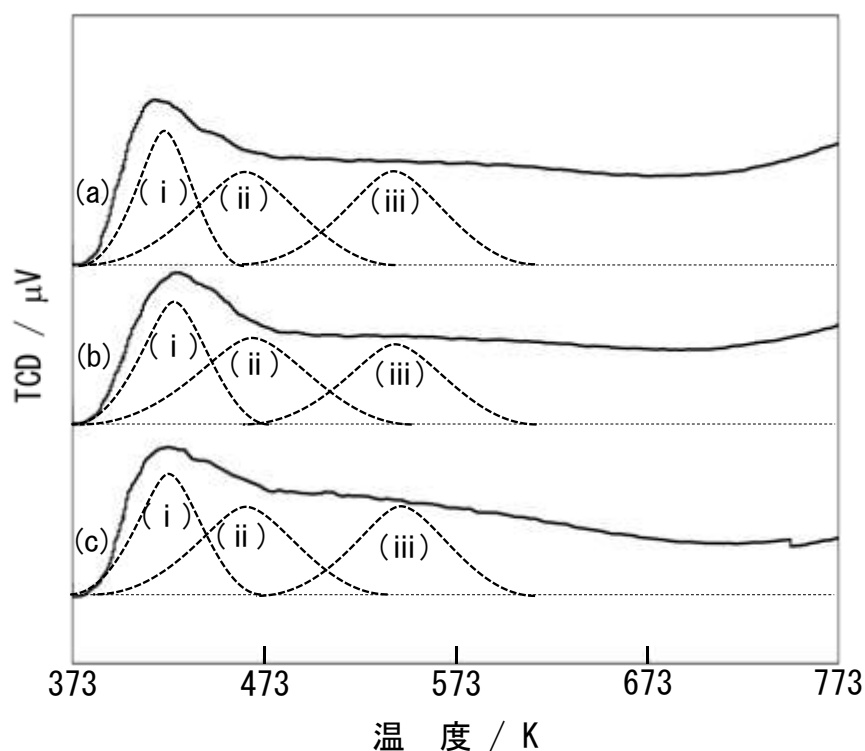


図 6-9 各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の ^{27}Al 固体核磁気共鳴スペクトル

図 6-10 に各アルコール溶媒で調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニア昇温脱離を示す. 温度 400~600 K の範囲で確認されるピークはブレンステッド酸点であり, 3 つに分類できることが報告されている[45-48]. この結果から, すべての試料において, 同じような脱離ピークを示すことが確認できた. 表 6-2 に各アルコール溶媒で調製した試料のブレンステッド酸点量を示す. この結果から, メタノール溶媒で調製した試料のブレンステッド酸点量が最も多く, ゼル-ゲル反応速度の減少に伴いブレンステッド酸点量が増大することが確認できた. 以上のことから, ゼル-ゲル反応速度が減少することによって, シリカ構造の一部のケイ素と同型置換するアルミニウム原子の数が増大し, ブレンステッド酸点量の増大につながったと考えられる.



アルコール溶媒
 (a):メタノール
 (b):エタノール
 (c):2-プロパノール

図 6-10 各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニア昇温脱離プロファイル

表 6-2 各アルコール溶媒を用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のブレンステッド酸点量

アルコール溶媒	(i)ピーク	(ii)ピーク	(iii)ピーク	Total
メタノール	0.07	0.11	0.14	0.32
エタノール	0.07	0.11	0.12	0.30
2-プロパノール	0.07	0.10	0.08	0.25

単位: mmol・g⁻¹

6.1.4 むすび

メタノール、エタノールおよび2-プロパノール溶媒を用いて球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行った。各アルコール溶媒において中空壁の形成時間から、ゾル-ゲル反応速度は、2-プロパノール>エタノール>メタノールであることが示唆された。これらの試料をアンモニアボラン加水分解に用いた結果、メタノールおよびエタノール溶媒で調製した試料の水素発生量が2-プロパノール溶媒で調製した試料と比較して高い値を示した。また、メタノールおよびエタノール溶媒で調製した試料は2-プロパノール溶媒で調製した試料と比較して4配位のアルミニウムの数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水素発生量、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することが確認できた。以上のことから、ゾル-ゲル反応速度を減少させることで、それぞれの反応速度の差が小さくなり、シリカ構造のケイ素と同型置換するアルミニウム原子の数が増大することでブレンステッド酸点量が増大することが要因として考えられる。

6.2 アルミニウムアルコキシドの種類とアンモニアボラン加水分解活性

6.2.1 まえがき

第6章1節では、アルコール溶媒の種類を変化させ、球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行った。アルコール溶媒では、ゾル-ゲル反応速度を減少させることで、シリカ構造の一部のケイ素と同型置換するアルミニウム原子の数が増大し、ブレンステッド酸点量が増大することを明らかにした[A1]。しかしながら、アルコール溶媒を変化させて調製した試料では、シリカおよびアルミナ前駆体どちらもゾル-ゲル反応速度が変化してしまうことが考えられる。

そこで本章では、調製時のアルミニウムアルコキシドの種類を変化させた。この検討では、シリカ前駆体のゾル-ゲル反応速度は一定であるのに対して、アルミナ前駆体のみゾル-ゲル反応速度を変化させることができる。ゾル-ゲル反応速度は、アルコキシドの炭素数や構造によって影響されることが報告されている[95, 96]。したがって、アルミニウムアルコキシドの種類を変化させ球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行い、アンモニアボラン加水分解活性、アルミニウムの配位構造およびブレンステッド酸点量に与える影響について検討した。

6.2.2 試薬と実験方法

a 試薬

球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製するための原料として、シグマアルドリッチ製のアルミニウムエトキシド(純度 >97%)、シグマアルドリッチ製のアルミニウム-n-ブトキシド(純度 >95%)、シグマアルドリッチ製のアルミニウムイソプロポキシド(純度 >98%)、シグマアルドリッチ製のアルミニウム-sec-ブトキシド(純度 >99.99%)、関東化学(株)製のテトラエトキシシラン(純度 >99.9%)、関東化学(株)のエタノール(純度 >99.5%)、関東化学(株)製のアンモニア水(純度 28.0%)を用いた。

アンモニアボラン加水分解活性では、シグマアルドリッチ製のアンモニアボラン錯体(純度 >90%)を用いた。

b 実験方法

図 6-11 に各アルミニウムアルコキシドを用いた球状中空シリカ-アルミナ系

複合酸化物調製のためのフローシートを示す。まず、PS懸濁液量 15 g にアルミナ前駆体であるアルミニウムエトキシド 0.0045 g, アルミニウムイソプロポキシド 0.0057 g, アルミニウム-n-ブトキシド 0.0069 g もしくはアルミニウム-sec-ブトキシド 0.0055 g, シリカ前駆体であるテトラエトキシシラン 0.1551 cm³, L(+)-アルギニン 0.2325 g, 純水 6.75 cm³ およびエタノール 40 cm³ を加え, 50°C で 17 h 攪拌して前駆体を得た。その後, 温度 600°C, 昇温速度 0.5°C・min⁻¹, 保持時間 0 h で焼成することによって目的の試料を得た。

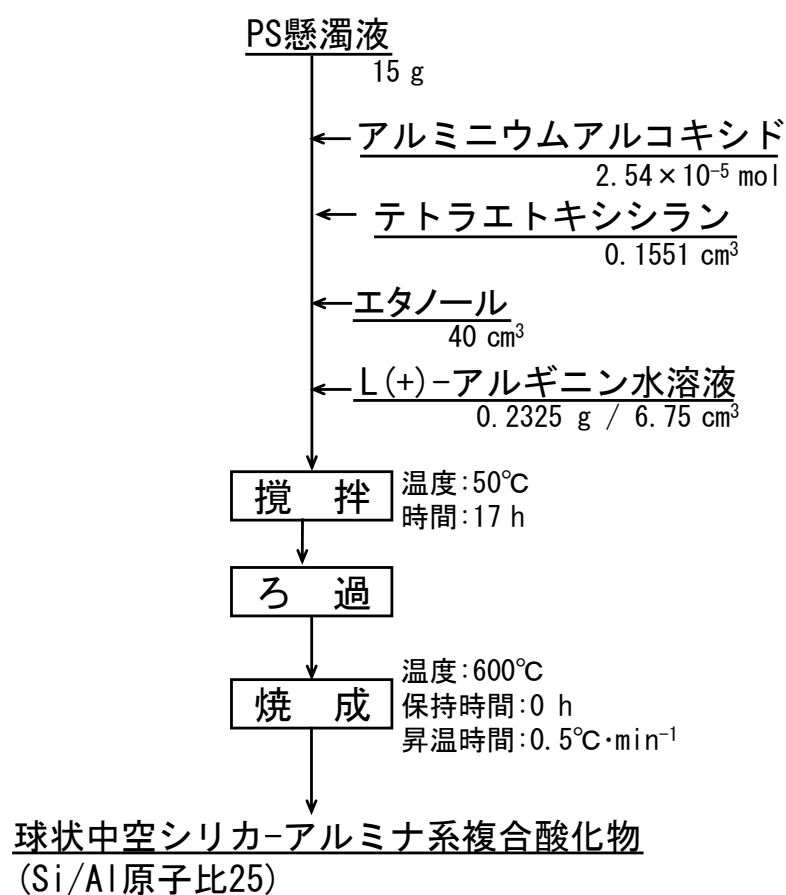
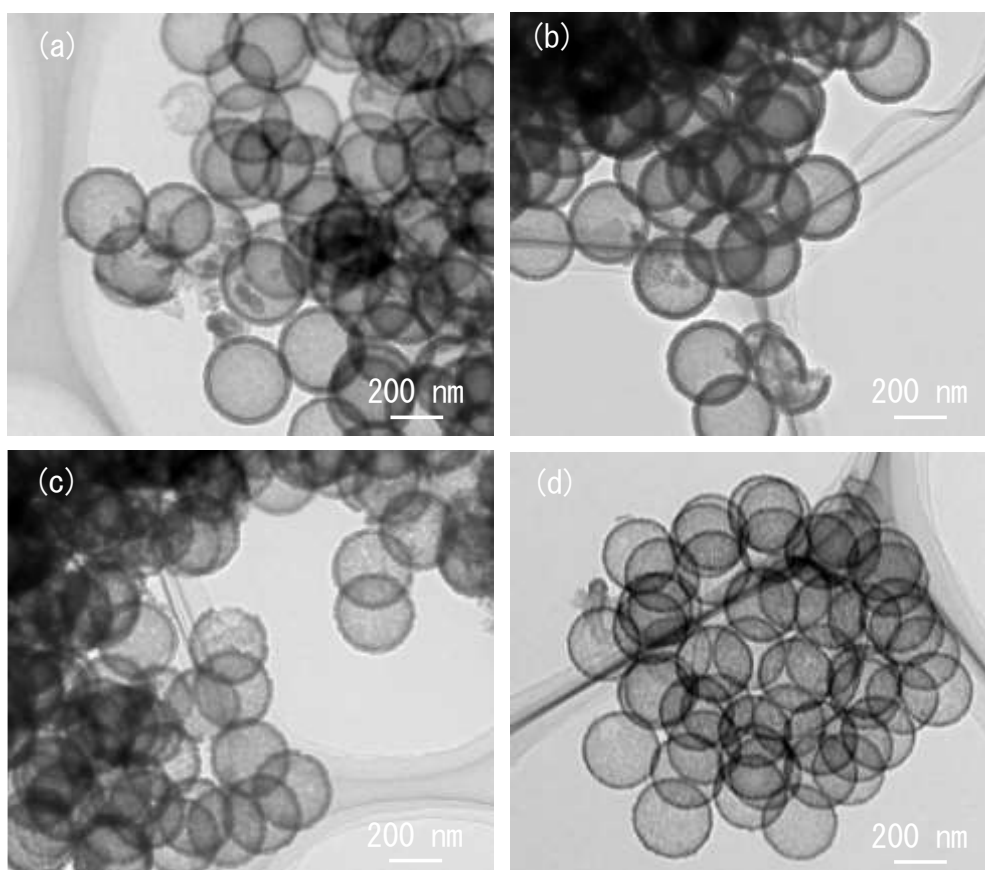


図 6-11 各アルミニウムアルコキシドを用いた球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物調製のためのフローシート

6.2.3 実験結果と考察

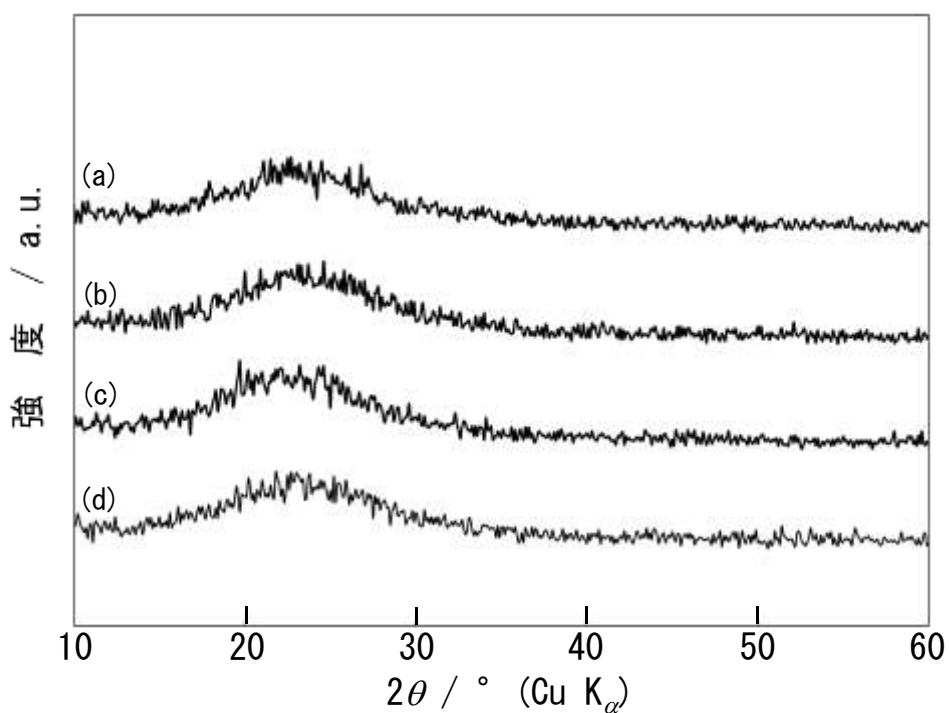
各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の形態観察を行った。図 6-12 に各アルミニウムアルコキシドで調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡を示す。すべての試料の粒径および中空壁厚は、約 260 および 25 nm であり、同様の形態を有していることが確認できた。



- アルミニウムアルコキシド
- (a): アルミニウムエトキシド
 - (b): アルミニウム-n-ブトキシド,
 - (c): アルミニウムイソプロポキシド
 - (d): アルミニウム-sec-ブトキシド

図 6-13 各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の透過型電子顕微鏡写真

つぎに、各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の結晶性を確認した。図 6-14 に各アルミニウムアルコキシドで調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の X 線回折図形を示す。この結果から、すべての試料において $2\theta=20\sim40^\circ$ 付近にブロードなピークが観察された。これは、非晶質シリカに帰属されるピーク範囲であることから、調製したすべての試料は非晶質であることが確認できた。



- アルミニウムアルコキシド
(a): アルミニウムエトキシド
(b): アルミニウム-n-ブトキシド
(c): アルミニウムイソプロポキシド
(d): アルミニウム-sec-ブトキシド

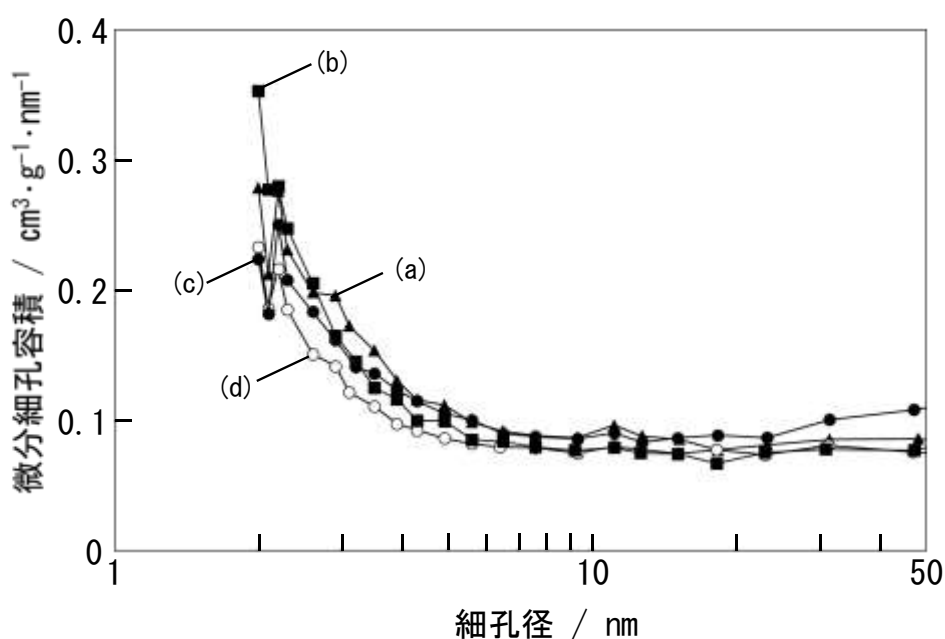
図 6-14 各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の X 線回折図形

表 6-3 に各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の物性評価を示す。この結果から、比表面積はアルコキシドの炭素数の増大に伴い増大することが確認できた。一方で、すべての試料において、細孔容積および平均細孔径はほぼ同等の値を示した。このことから、

表 6-3 各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の物性評価

アルミニウムアルコキシド	比表面積 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均細孔径 / nm
アルミニウムエトキシド	436	2.9
アルミニウム-n-ブトキシド	483	2.7
アルミニウムイソプロポキシド	476	2.6
アルミニウム-sec-ブトキシド	523	2.8

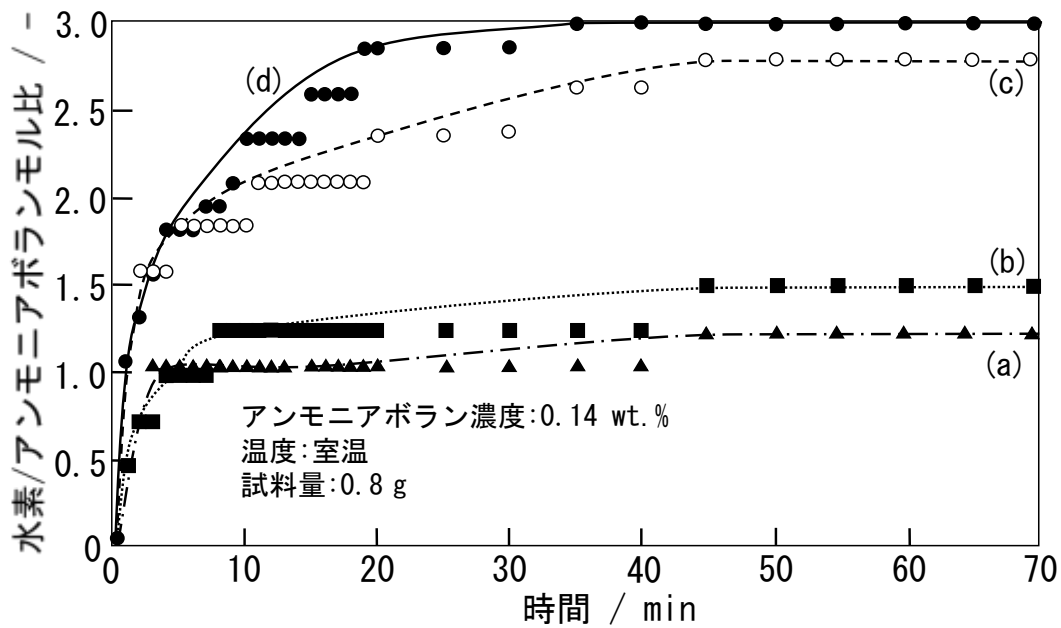
図 6-16 に各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の細孔径分布を示す。この結果から、すべての試料において、約 2.2 nm 付近にピークを観察することができた。このことから、すべての試料において中空壁に形成される細孔はほぼ同様であることが示唆された。これは、Si/Al モル比 25 で調製しておりシリカの割合が多いことから、アルミニウムアルコキシドの種類を変化させても、形成される細孔にほとんど影響がないことが要因として考えられる。



- アルミニウムアルコキシド
 (a): アルミニウムエトキシド
 (b): アルミニウム-n-ブトキシド
 (c): アルミニウムイソプロポキシド
 (d): アルミニウム-sec-ブトキシド

図6-16 各アルミニウムアルコキシドで調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の細孔径分布

図 6-17 に各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性を示す。この結果から、アルミニウムエトキシド、アルミニウム-n-ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシドおよびアルミニウム-sec-ブトキシドを用いて調製した試料の水素発生量は、それぞれ 5, 10.5, 6 および 11.5 cm³ であり、この水素発生量から算出した水素/アンモニアボランモル比(理論値 : 3.0)は、それぞれ 1.2, 2.7, 1.5 および 3.0 であった。アルミニウムアルコキシドの構造式を図 6-18 に示す。アルミニウムイソプロポキシドおよびアルミニウム-sec-ブトキシドは側鎖のアルキル基を有する構造であり、アルミニウムエトキシドおよびアルミニウム-n-ブトキシドはアルキル基が直鎖を有する構造であることが確認できた。このことから、側鎖を有するアルコキシドは、直鎖を有するアルコキシドと比較して水素発生量が増大することが明らかになった。この結果から、アルキル基の構造によってアンモニアボラン加水分解活性は大きく影響されることが示唆された。塩基性下でのゾル-ゲル反応において、側鎖を有するアルコキシドは、立体障害による影響によってゾル-ゲル反応速度が減少することが知られている [97]。したがって、ゾル-ゲル反応速度の減少に伴い水素発生量が増大することが確認できた。一方で、水素発生速度を全水素発生量の 0~50% の範囲で算出した。アルミニウムエトキシド、アルミニウム-n-ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシドおよびアルミニウム-sec-ブトキシドで調製した試料の水素発生速度は、それぞれ 1.5, 2.0, 1.7 および 2.0 cm³・min⁻¹ であった。この結果から、すべての試料の水素発生速度は、ほぼ同等であり、図 6-16 に示した細孔径分布の結果を反映されていることが考えられる。



- アルミニウムアルコキシド
 (a): アルミニウムエトキシド
 (b): アルミニウム-n-ブトキシド
 (c): アルミニウムイソプロポキシド
 (d): アルミニウム-sec-ブトキシド

図 6-17 各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニアボラン加水分解活性

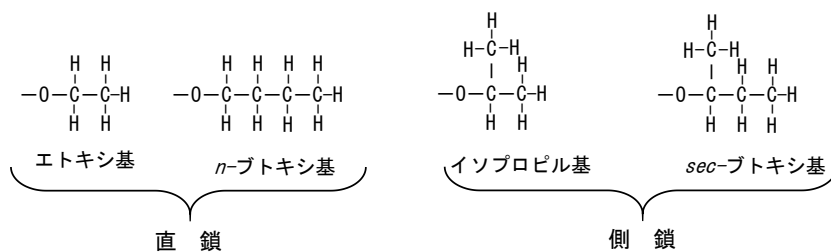
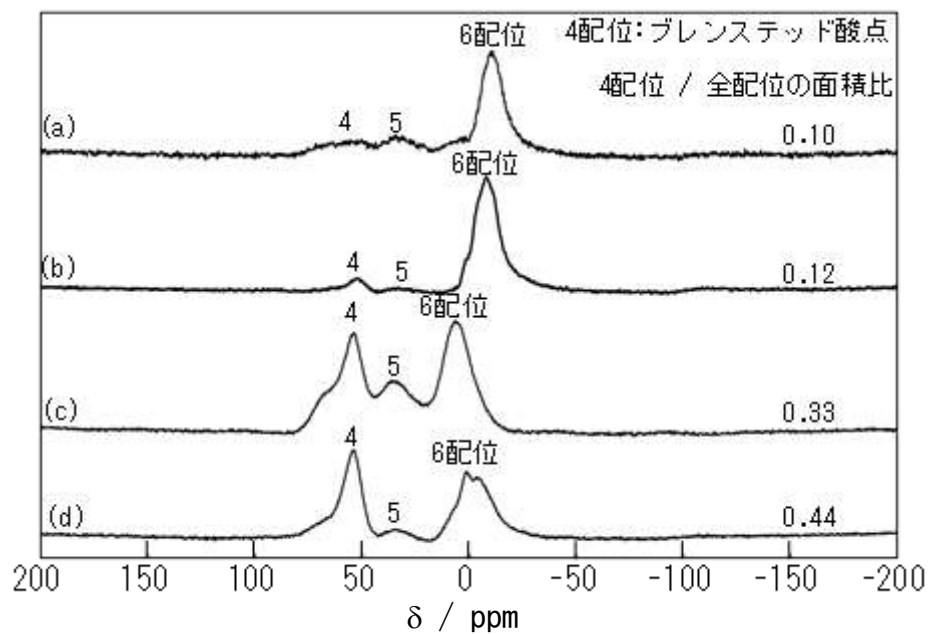


図 6-18 アルミニウムアルコキシドのアルキル基の構造式

図 6-18 に各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の ^{27}Al 固体核磁気共鳴スペクトルを示す。この結果から、すべての試料において 50, 30 および 0 ppm にピークが確認され、4, 5 および 6 配位のアルミニウムを有していた。さらに、アルミニウムエトキシド、アルミニウム-n-ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシドおよびアルミニウム-sec-ブトキシドを用いて調製した試料の 4 配位のアルミニウムのピーク面積/全配位のアルミニウムのピーク面積を算出すると、0.10, 0.12, 0.32 および 0.44 であった。この結果から、側鎖を有するアルコキシドで調製した試料の 4 配位のアルミニウムの割合が直鎖を有するアルコキシドで調製した試料と比較して高いことが確認できた。これは、アルミナ前駆体のゾル-ゲル反応速度の減少にシリカ前駆体のゾル-ゲル反応速度との差が小さくなり、シリカ構造のケイ素と同型置換するアルミニウム原子の数が増大したことが要因として考えられる。一方で、直鎖を有するアルコキシドで調製した試料では、アルミナ前駆体のゾル-ゲル反応速度が増大することにより、シリカ前駆体のゾル-ゲル反応速度の差が大きくなり、ケイ素と置換するアルミニウム原子の数が減少したと考えられる。



アルミニウムアルコキシド

(a): アルミニウムエトキシド

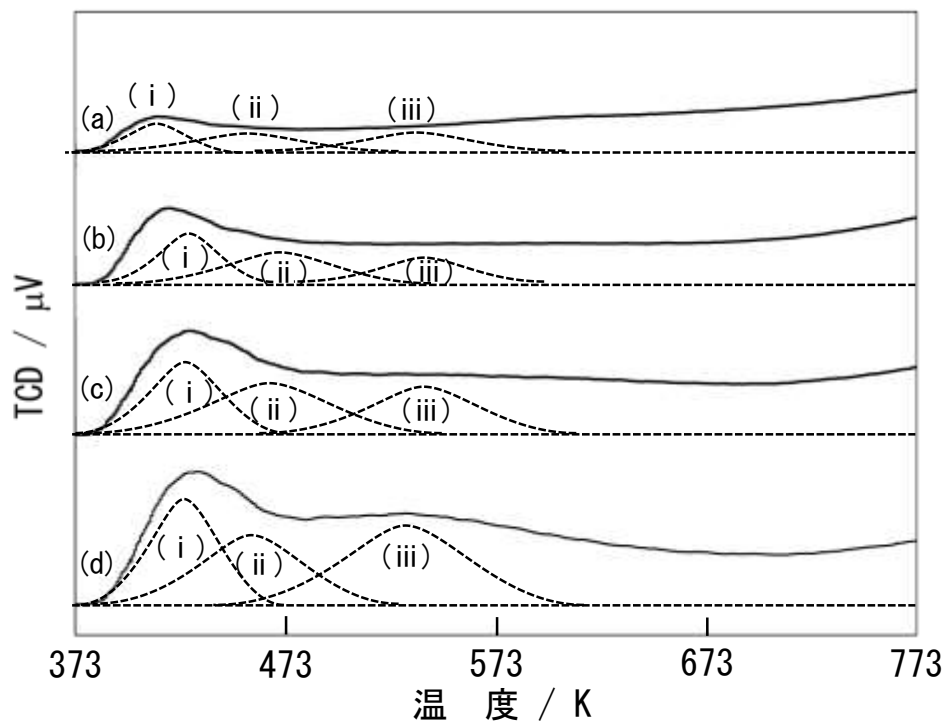
(b): アルミニウム-n-ブトキシド,

(c): アルミニウムイソプロポキシド

(d): アルミニウム-sec-ブトキシド

図 6-19 各アルミニウムアルコキシドで調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の ^{27}Al 固体核磁気共鳴スペクトル

図 6-20 に各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニア昇温脱離プロファイルを示す。(i)~(iii)に分類されるピークは、図 6-21 に示すような構造であることが考えられる[99]. 表 6-4 に調製した試料のブレンステッド酸点量を示す. この結果から、側鎖を有するアルコキシドで調製した試料が直鎖を有するアルコキシドで調製した試料と比較して多くのブレンステッド酸点量を有していることが確認できた. この結果は、図 6-18 で示した結果を反映しており、ゾル-ゲル反応速度の減少によってケイ素と同型置換するアルミニウム原子の数が增大することによって、ブレンステッド酸点量の増大したことが考えられる.



- アルミニウムアルコキシド
 (a): アルミニウムエトキシド
 (b): アルミニウム-n-ブトキシド
 (c): アルミニウムイソプロポキシド
 (d): アルミニウム-sec-ブトキシド

図 6-20 各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のアンモニア昇温脱離プロファイル

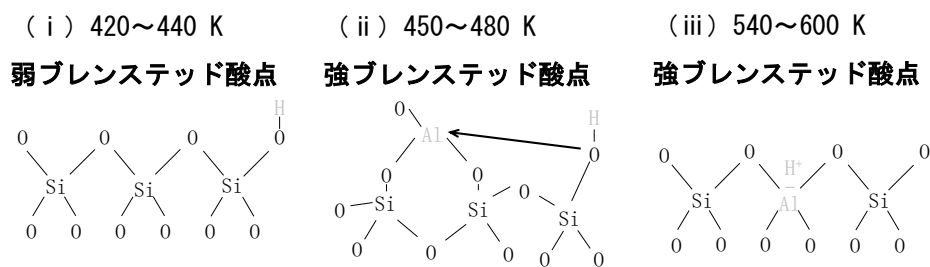


図 6-21 形成されるブレンステッド酸点の構造[97]

表 6-4 各アルミニウムアルコキシドを用いて調製した球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物のブレンステッド酸点量

アルミニウムアルコキシド	(i)ピーク	(ii)ピーク	(iii)ピーク	Total
アルミニウムエトキシド	0.02	0.03	0.03	0.08
アルミニウム-n-ブトキシド	0.03	0.05	0.04	0.12
アルミニウムイソプロポキシド	0.07	0.11	0.12	0.30
アルミニウム-sec-ブトキシド	0.09	0.11	0.14	0.34

単位: mmol · g⁻¹

6.2.4 むすび

アルミニウムエトキシド、アルミニウム-n-ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシドおよびアルミニウム-sec-ブトキシドといったアルミニウムアルコキシドを用いて球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行った。側鎖を有するアルコキシドで調製した試料は直鎖を有するアルコキシドで調製した試料と比較して、アンモニアボラン加水分解活性からの水素発生量、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することを明らかにした。これは、アルミナ前駆体のゾル-ゲル反応速度の減少により、シリカおよびアルミナ前駆体のゾル-ゲル反応速度の差が減少し、ケイ素と同型置換するアルミニウム原子の数が増大したことが要因として考えられる。

6.3 アンモニアボラン加水分解活性と構造および酸性質との関係

6.3.1 まえがき

各章において、添加剤、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て球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行った。このような調製条件を検討することで、4配位のアルミニウムの割合、ブレンステッド酸点を制御することができた。

本節では、これまでに検討してきた内容についてまとめ、アンモニアボランからの水素発生量とアルミニウムの配位構造およびブレンステッド酸点量との関係性について検討した。

6.3.2 実験結果と考察

4 配位のアルミニウムの割合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. 図 6-22 に水素発生量から算出した水素/アンモニアボランモル比と 4 配位のアルミニウムの割合との関係について示す. この結果から, 4 配位のアルミニウムの割合が増大するに伴い水素発生量は増大することが確認できた. 一方で, 球状中空体と微粒子の増加率を比較すると, 4 配位のアルミニウムの割合よりも水素/アンモニアボランモル比の増加率が高いことが確認できた. 4 配位のアルミニウムはアルミニウム種の分散性を示すことから, アンモニアボラン加水分解活性はアルミニウム種の分散性のほかに依存する要素が存在することが示唆された.

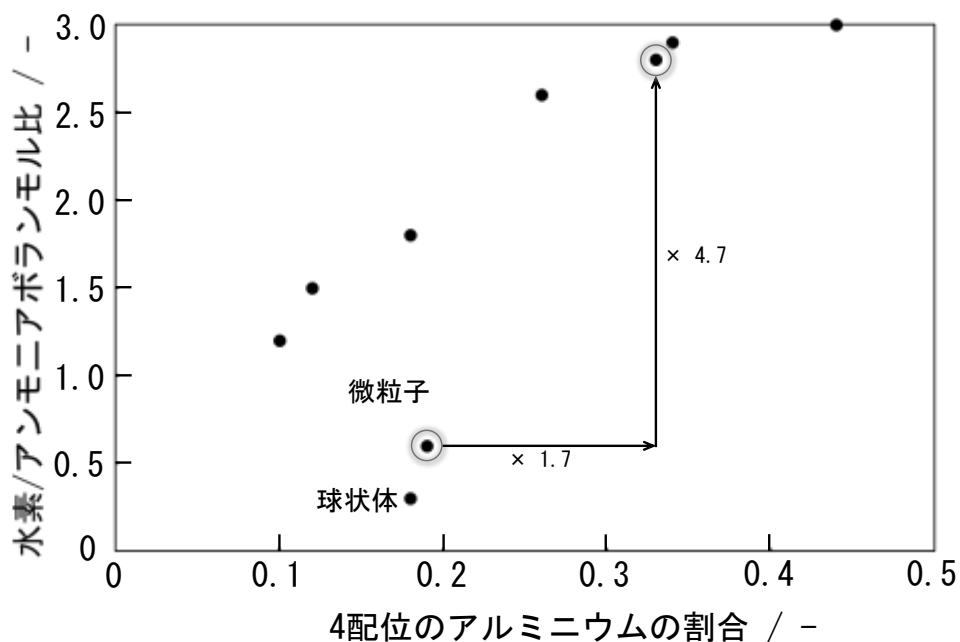


図 6-22 水素/アンモニアボランモル比と 4 配位のアルミニウムとの関係

この違いについて検討するため、水素発生量とブレンステッド酸点量との関係について検討した。ブレンステッド酸点は、アンモニア昇温脱離測定の結果から、弱ブレンステッド酸点および強ブレンステッド酸点に分離できることを明らかにした。そこで、水素発生量とそれぞれの強度のブレンステッド酸点量との関係について検討した。図 6-23 に水素発生量から算出した水素/アンモニアボランモル比と弱ブレンステッド酸点量との関係について示す。図 6-22 で用いた球状中空体と微粒子を比較すると、球状中空体は微粒子と比較して弱ブレンステッド酸点量は減少しているのに対して、水素/アンモニアボランモル比は増大していることが確認された。この結果から、水素発生量は弱ブレンステッド酸点量に依存しないことが示唆された。

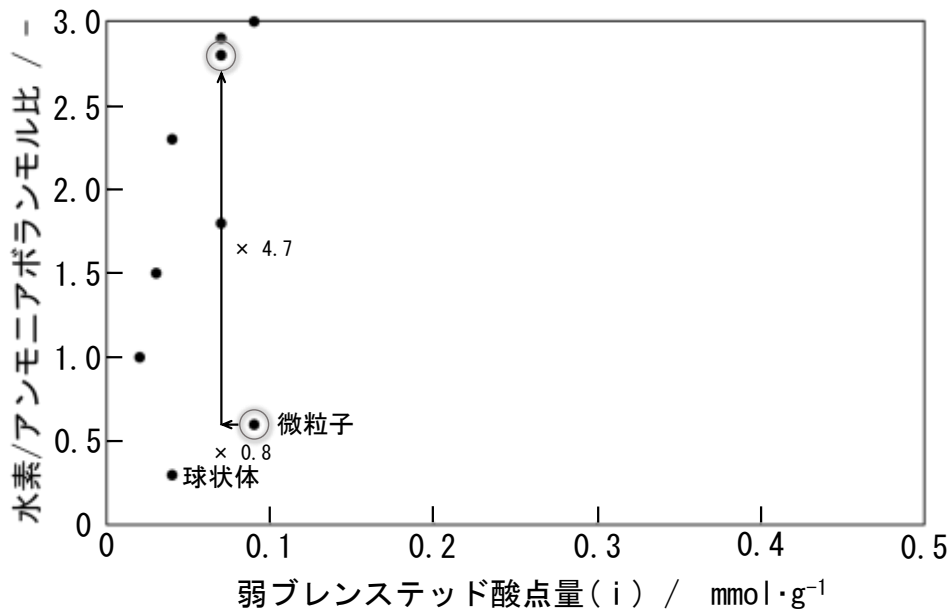


図 6-23 水素/アンモニアボランモル比と弱ブレンステッド酸点との関係

図 6-24 に水素発生量から算出した水素/アンモニアボランモル比と強ブレンステッド酸点量との関係について示す。この結果から、強ブレンステッド酸点量の増大に伴い水素発生量も増大することが確認できた。また、図 6-22 で用いた球状中空体と微粒子を比較すると、強ブレンステッド酸点量の増加率が水素/アンモニアボランモル比の増加率とほぼ同等であることが確認できた。このことから、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が示唆された。これは、球状中空状に粒子を集積させた効果であると考えられる。

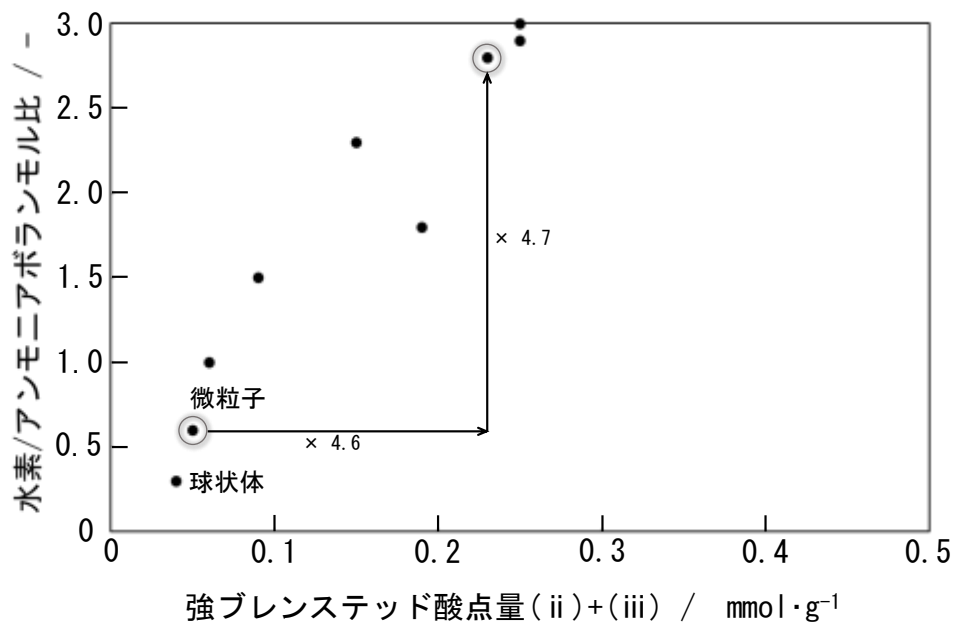


図 6-24 水素/アンモニアボランモル比と強ブレンステッド酸点との関係

6.3.3 むすび

水素発生量から算出した水素/アンモニアボランモル比と4配位のアルミニウムの割合との関係について検討した。球状中空体と微粒子を比較したところ、アルミニウム種の分散性のほかに依存する要素があることが示唆された。そこで、水素発生量から算出した水素/アンモニアボランモル比と強度の異なるブレンステッド酸点量との関係について検討した。この結果から、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が確認できた。球状中空体が微粒子と比較して強ブレンステッド酸点量を多く有する要因として球状中空状に粒子を集積させた効果が考えられる。

第7章 総括

第1章 目的

本章では、本研究における背景を踏まえて問題点を明らかにし、研究目的および意義を述べた。

固体酸は、硫酸などの液体酸と比較して生成物との分離が容易にでき、反応容器の腐食などが起こらないことから注目されている。一方で、固体酸は硫酸などの液体酸と比較して反応性が低いことが問題とされており、液体酸に代替できる高性能な固体酸を開発することが求められている。固体酸の一つとして、ケイ素とアルミニウムの酸化物から構成されるシリカ-アルミナ系複合酸化物がある。現在シリカ-アルミナ系複合酸化物は、触媒として利用する研究例が増えており、注目を集めている。例えば、無機錯体系水素貯蔵材料の一つであるアンモニアボランは化学的に安定で、高い水素貯蔵密度を有する。さらに、酸もしくは金属触媒存在下において室温で加水分解することにより水素発生する。私たちのグループでは、球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物が本反応に対して高活性を示すことを見出している。

シリカ-アルミナ系複合酸化物では、シリカ構造を形成する一部のケイ素(Si^{4+})がアルミニウム(Al^{3+})と置換することによって正電荷が不足するため、陽イオンで補正することによってバランスを保つ。このとき、プロトン(H^+)で補うことでブレンステッド酸点が形成される。例えば、アルミニウムの原子間距離やアルミニウムと酸素との結合距離によって、形成されるブレンステッド酸点の強度に影響があることが考えられる。そこで本研究では、球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製条件について検討し、アルミニウムの配位構造を制御した。さらに、アルミニウムの配位構造がアンモニアボラン加水分解活性およびブレンステッド酸点量に与える影響について検討した。以上の検討結果を系統的に整理することで、シリカ-アルミナ系複合酸化物の材料設計の指針を得ることが期待できる。

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背景について調査した。その中で、酸の歴史や定義、固体酸の特徴、種類や利用例についてまとめた。特に、シリ

カー-アルミナ系複合酸化物の酸性質，球状中空体の特徴や調製法，錯体系水素貯蔵材料の中でアンモニアボラン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 本研究で用いた主な測定方法

本章では，調製したシリカ-アルミナ系複合酸化物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-アルミナ系複合酸化物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-アルミナ系複合酸化物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-アルミナ系複合酸化物は，PS 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-アルミナ系複合酸化物一次粒子が PS 粒子上に集積することで中空壁を形成した．焼成前の球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の PS 粒子の分解温度を示差熱重量分析で解析することで，PS 粒子を分解できる温度を検討した．PS 残渣のない均一な球状中空体は，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-アルミナ系複合酸化物微粒子および中空空間の存在しない球状シリカ-アルミナ系複合酸化物を調製した．球状中空体，微粒子および球状体を用いてアンモニアボラン加水分解で評価した結果，球状中空体が微粒子や球状体と比較して大幅に水素発生量を示すことを見出した．この水素発生量の違いについて明らかにするため，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解析した．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確認された．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，シリカ構造の一部の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．そこで，球状中空体，微粒子および球状体のブレンステッド酸点量をアンモニア昇温脱離によって測定した．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、シリカ-アルミナ系複合酸化物の形状は、ブレンステッド酸点の強度に影響があることが示唆された。さらに、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-アルミナ系複合酸化物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-アルミナ系複合酸化物の調製を行い、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。この知見を応用し、L(+)-アルギニンを添加剤として球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物の調製を行い、従来の添加剤であったアンモニアで調製した試料と比較した。窒素吸着測定の結果から、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高い比表面積を有しており、均一な細孔径分布を有していた。比表面積が増大した要因としては、L(+)-アルギニンが中空壁を形成するシリカ-アルミナ系複合酸化物一次粒子の表面に吸着することによって、キャッピング剤としての役割を果たし一次粒子の成長を抑制したことが要因として考えられる。添加剤としてL(+)-アルギニンおよびアンモニアを用いて調製した試料をアンモニアボラン加水分解によって評価したところ、L(+)-アルギニンで調製した試料がアンモニアで調製した試料と比較して水素発生量および速度が増大することが確認できた。固体核磁気共鳴およびアンモニア昇温脱離の結果から、L(+)-アルギニンで調製した試料は、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することを見出した。これは、L(+)-アルギニンを添加剤とすることで、数ナノの空間をことが要因であると考えられる。

第 6 章 球状中空シリカ-アルミナ系複合酸化物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-アルミナ系複合酸化物の調製を行い、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同型置換するアルミニウム原子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-アルミナ系複合酸化物のように、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ケイ素と同型置換するアルミニウム原子の数に影響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同型置換するアルミニウム原子の数が増大した。一方、ゾル-ゲル反応速度の増大に伴い、ケイ素と同型置換するアルミニウム原子の数は減少したと考えられる。水素発生量と4配位のアルミニウムの割合との関係について検討したところ、4配位のアルミニウムの割合が増大するに伴い水素発生量は増大することが確認できた。一方で、球状中空体と微粒子の増加率を比較すると、4配位のアルミニウムの割合よりも水素/アンモニアボランモル比の増加率が高いことが確認できた。4配位のアルミニウムはアルミニウム種の分散性を示すことから、アンモニアボラン加水分解活性はアルミニウム種の分散性のほかに依存する要素が存在することが示唆された。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て調製した球状中空体は、微粒子と比較して多くの強ブレンステッド酸点を有していた。これは、球状中空状に一次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、第1章から第6章までを総括した内容を述べた。

本研究の検討結果を系統的に整理することで、シリカ-アルミナ系複合酸化物の材料設計の指針を得ることが期待できる。

著者論文リスト (A)

- [A1] “Influence of alcohol solvents on morphology of hollow silica-alumina composite spheres and their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”
Naoki Toyama, Masataka Tansho, Shinobu Ohki, Tadashi Shimizu, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima
J. Sol-Gel Sci. Technol. (2016) in press.
- [A2] “Influence of morphology of hollow silica-alumina composite spheres on their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”
Naoki Toyama, Masataka Tansho, Shinobu Ohki, Tadashi Shimizu, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima
J. Jpn. Inst. Energy **95** (2016) 480-486.
- [A3] “Influence of Hollow Silica-Alumina Composite Spheres Prepared Using Various Amount of L(+)-arginine on their Activity for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane”
Naoki Toyama, Haruki Inoue, Shinobu Ohki, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima
Adv. Mater. Lett. **7** (2016) 339-343.
- [A4] “Control of particle size of hollow silica-alumina composite spheres prepared using L(+)-arginine and their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”
Naoki Toyama, Kazuhiro Kamada, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima
Trans. Mat. Res. Soc. Japan **40** (2015) 81-84.
- [A5] “Influence of Si/Al molar ratio of hollow silica-alumina composite spheres and their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”
Naoki Toyama, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima
Int. J. Hydrogen Energy **39** (2015) 6151-6157.
- [A6] “Control of shell thickness of hollow silica-alumina composite spheres and their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”
Naoki Toyama, Tetsuo Umegaki, Qaing Xu, Yoshiyuki Kojima
Key Eng. Mater. **617** (2014) 166-169.

- [A7] “Control of particle size of hollow silica-alumina composite spheres and their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”
Naoki Toyama, Tetsuo Umegaki, Qaing Xu, Yoshiyuki Kojima
J. Jpn. Inst. Energy **93** (2014) 511-516.
- [A8] “Fabrication of hollow silica-alumina composite spheres and their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”
Naoki Toyama, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima
Int. J. Hydrogen Energy **38** (2014) 17136-17143.
- [A9] “Influence of preparation conditions on the morphology of hollow silica–alumina composite spheres and their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”
Tetsuo Umegaki, Shunsuke Imamura, **Naoki Toyama**, Qaing Xu, Yoshiyuki Kojima
Microporous Mesoporous Mater. **196** (2014) 349-353.
- [A10] “Fabrication of hollow silica-zirconia composite spheres and their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”
Tetsuo Umegaki, Tatsuya Hosoya, **Naoki Toyama**, Qaing Xu, Yoshiyuki Kojima
J. Alloy. Compd. **608** (2014) 261-265.
- [A11] “Fabrication of Hollow Silica-Alumina Composite Spheres Using L(+)-Arginine and their Catalytic Performance for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane”
Tetsuo Umegaki, Shunsuke Imamura, **Naoki Toyama**, Qaing Xu, Yoshiyuki Kojima
Key Eng. Mater. **617** (2014) 170-173.

参考文献(B)

- [1] 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英 “新しい触媒化学” (2013) p. 15.
- [2] 御園生誠, 村橋俊一 編 “グリーンケミストリー - 持続的社会的のための化学” (2001) p. 132-134.
- [3] 田部浩三, 竹下常一 “酸塩基触媒” (1965) p. 1-4.
- [4] R. P. Bell “Acids and Bases” (1952) p. 4.
- [5] 田部浩三, 竹下常一 “酸塩基触媒” (1965) p. 4-6.
- [6] J. N. Brønsted “Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen” *Rec. Trav. Chem.* **42** (1923) 718-728.
- [7] J. N. Brønsted “The Acid-Basic Function of Molecules and its Dependency on the Electric Charge Type” *J. Phys. Chem. C* **30** (1926) 777-790.
- [8] J. N. Brønsted “Acid and Basic Catalysis” *Chem. Rev.* **5** (1928) 231-338.
- [9] T. M. Lowry “The electronic theory of valency. Part IV. The origin of acidity” *Trans. Faraday Soc.* **20** (1924) 13-15.
- [10] 田部浩三, 竹下常一 “酸塩基触媒” (1965) p. 7-9.
- [11] 田部浩三, “触媒のはたらき” (1988) p. 14.
- [12] G. N. Lewis “Acids and Bases” *J. Franklin Inst.* **226** (1938) 293-313.
- [13] 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英 “新しい触媒化学” (2013) p. 11.
- [14] 田部浩三, 竹下常一 “酸塩基触媒” (1965) p. 11-13.
- [15] 田部浩三, 竹下常一 “酸塩基触媒” (1965) p. 159.
- [16] 触媒学会 編 “よくわかる工業触媒” (2014) p. 33-34.
- [17] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson “Atlas of Zeolite Framework Types” (2001) Fifth Revised Edition.
- [18] K. Tanabea, W.F. Hölderich “Industrial application of solid acid-base catalysts” *Appl. Catal. A* **181** (1999) 399-434.
- [19] P. Gupta, S. Paul “Solid acids: Green alternatives for acid catalysis” *J. Catal.* **236** (2014) 153-170.
- [20] 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英 “新しい触媒化学” (2013)

p. 41.

- [21] 触媒学会 編 “よくわかる工業触媒” (2014) p. 80-81.
- [22] F. Guo, Z. Fang, C. C. Xu, R. L. Smith Jr, “Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels” *Prog. Energy Comb. Sci.* **38** (2012) 672-690.
- [23] S. Van de Vyver, L. Peng, J. Geboers, H. Schepers, F. de Clippel, C. J. Gommès, B. Goderis, P. A. Jacobs, B. F. Sels, “Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose” *Green Chem.* **12** (2010) 1560-1563.
- [24] A. do Couto Fraga, C. P. B. Quitete, V. L. Ximenes, E. F. Sousa-Aguiar, I. M. Fonseca, A. M. B. Rego, “Biomass derived solid acids as effective hydrolysis catalysts” *J. Mol. Catal.* **422** (2016) 248-257.
- [25] T. K. Phung, L. P. Hernándezl, A. Lagazzo, G. Busca, “Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina:Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects” *Appl. Catal. A* **493** (2015) 77-89.
- [26] R. Weingarten, G. A. Tompsett, W. C. Conner Jr., G. W. Huber, “Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites” *J. Catal.* **279** (2011) 174-182.
- [27] R. A. Sheldon, R. S. Downing, “Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production” *Appl. Catal. A* **189** (1999) 163-183.
- [28] Petrobras 社, 米国特許 4 232 179 (1980).
- [29] Communication from Petrobras 社, ブラジル.
- [30] J. N. Armor “New catalytic technology in the USA during the 1980s” *Appl. Catal.* **78** (1991) 141-173.
- [31] *Oil and Gas Journal* **10** (1992) 37.
- [32] The Catalyst Review Newsletter **3** (1998) 3.
- [33] European Chemical News **8** (1992) 25.
- [34] Chemical Week **8** (1994) 34.

- [35] Chemical Week **1** (1996) 44.
- [36] Chemical Marketing Reporter **12** (1994) 7.
- [37] Chemical Week **10** (1995) 24.
- [38] Chemical Marketing Reporter **3** (1996) 4.
- [39] Y.S. Bhat, J. Das, A.B. Halgeri “Development of an environmentally benign process for para-diethylbenzene” *Chemical Weekly* (1996) 163.
- [40] Communication from Dr. A.B. Halgeri, Indian Petrochemicals 株式会社, インド.
- [41] A. Gil, M.A. Vicente, S.A. Korili “Effect of the Si/Al ratio on the structure and surface properties of silica-alumina-pillared clays” *J. Catal.* **229** (2005) 119-126.
- [42] 助野敏雄, 清水仁, 白崎高保 “固体酸化物触媒によるイソプロピルアルコールおよびシクロヘキサノン間の液相水素移行反応” *J. Japan Petrol. Inst.* **21** (1978) 262-265.
- [43] F. Lónyi, J. Valyon, “On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite” *Microporous Mesoporous Mater.* **47** (2001) 293-301.
- [44] 田部浩三, 竹下常一 “酸塩基触媒” (1965) p.165.
- [45] X. Fang, Z. Liu, M-F. Hsieh, M. Chen, P. Liu, C. Chen, N. Zheng, “Hollow Mesoporous Aluminosilica Spheres with Perpendicular Pore Channels as Catalytic Nanoreactors” *ACS nano* **6** (2012) 4434-4444.
- [46] A. Sakthive, S.E. Dapurkar, N.M. Gupta, S.K. Kulshreshtha, P. Selvam, “The influence of aluminium sources on the acidic behavior as well as on the catalytic activity of mesoporous H-ALMCM-41 molecular sieves” *Microporous Mesoporous Mater.* **65** (2003) 177-187.
- [47] Y. Wang, N. Lang, A. Tuel, “Nature and acidity of aluminum species in ALMCM-41 with a high aluminum content (Si/Al = 1.25)” *Microporous Mesoporous Mater.* **93** (2006) 46-54.
- [48] A. J. J. Koekkoek, J.A. Rob van Veen, P.B. Gerrtisen, P. Giltay, P.C.M.M. Magusin, E.J.M. Hensen, “Brønsted acidity of Al/SBA-15” *Microporous Mesoporous Mater.* **151** (2012) 34-43.

- [49] D. Wheeler, R. Newhouse, H. Wang, S. Zou, J.Z. Zhang, “Optical Properties and Persistent Spectral Hole Burning of Near Infrared-Absorbing Hollow Gold Nanospheres” *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 18126–18133.
- [50] J.Z. Zhang, “Biomedical Applications of Shape-Controlled Plasmonic Nanostructures: A Case Study of Hollow Gold Nanospheres for Photothermal Ablation Therapy of Cancer” *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 686–695.
- [51] J. Hu, M. Chen, X. Fang, L. Wu “Fabrication and application of inorganic hollow spheres” *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 5472–5491.
- [52] N.A. Dhas, K.S. Suslick, “Sonochemical Preparation of Hollow Nanospheres and Hollow Nanocrystals” *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 2368–2369.
- [53] S. Yang, B. Zhang, C. Ge, X. Dong, X. Liu, Y. Fang, H. Wang, Z. Li, “Close-packed mesoporous carbon polyhedrons derived from colloidal carbon microspheres for electrochemical energy storage applications” *RSC Adv.* **2** (2012) 10310–10315.
- [54] S. Chen, P. Huang, Z. Wang, Z. Wang, M. Swierczewska, G. Niu, D. Cui, X. Chen, “Self-assembly of gold nanoparticles to silver microspheres as highly efficient 3D SERS substrates” *Nanoscale Res. Lett.* **8:168** (2013) 1–7.
- [55] H. Wan, Y. Long, H. Xu, K. Song, G. Yang, C-H. Tung, “New Strategy to Prepare Hollow Silica Microspheres with Tunable Holes on the Shell Wall” *Langmuir* **30** (2014) 683–686.
- [56] A. B. D. Nandiyanto, A. Suhendi, T. Ogi, T. Iwaki, K. Okuyama, “Synthesis of additive-free cationic polystyrene particles with controllable size for hollow template applications” *Colloids Surf. A* **396** (2012) 96–105.
- [57] B-H. Shen, M-L. Hsieh, H-Y. Chen, J-Y. Wu, “The preparation of hollow silica spheres with mesoporous shell via polystyrene emulsion latex template and the investigation of ascorbic acid release behavior” *J.*

- Polym. Res.* **20:220** (2013) 1-11.
- [58] G. C. Lia, Z. K. Zhang, “Synthesis of submicrometer-sized hollow titania spheres with controllable shells” *Mater. Lett.* **58** (2004) 2768-2771.
- [59] L. Zhen, W. Shu-Bin, “Investigation of Hollow Silica Spheres with Controllable Size and Shell Thickness” *J. Inorg. Mater.* **26** (2011) 885-891.
- [60] C. Cao, Y. Gao, L. Kang, H. Luo, “Self-assembly and synthesis mechanism of vanadium dioxide hollow microspheres” *Cryst. Eng. Comm.* **12** (2010) 4048-4051.
- [61] G. Xi, Y. Peng, L. Xu, M. Zhang, W. Yu, Y. Qian, “Selected-control synthesis of PbO_2 submicrometer-sized hollow spheres and Pb_3O_4 microtubes” *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2004) 607-610.
- [62] J. Hu, M. Chen, X. Fang, L. Wu, “Fabrication and application of inorganic hollow spheres” *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 5472-5491.
- [63] D. Sperling, M. A. DeLuchi, “Transportation Energy Futures” *Annu. Rev. Energy* **14** (1989) 375-424.
- [64] L. Schiapbach, A. Züttel, “Hydrogen-storage materials for mobile applications” *Nature* **414** (2001) 353-358.
- [65] T. Umegaki, J.M. Yan, X.B. Zhang, H. Shioyama, N. Kuriyama, Q. Xu, “Preparation and catalysis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane” *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 3816-3822.
- [66] T. Hügle, M. F. Kühnel, D. Lentz, “Hydrazine Borane: A Promising Hydrogen Storage Material” *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 7444-7446.
- [67] P. Jena, “Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future” *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 206-211.
- [68] 西宮伸幸, “水素貯蔵材料開発の将来展望” **37** (2012) 348-353.
- [69] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, “The U.S. Department of Energy’s National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements” *Catal. Today* **120** (2007) 246-256.

- [70] DOE Annual Merit Review:
http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review12_proceedings.html
- [71] U.B. Demirci, P. Miele, “Sodium borohydride versus ammonia borane, in hydrogen storage and direct fuel cell applications” *Energy Environ Sci* **2** (2009) 627-637.
- [72] T.B. Marder, “Will We Soon Be Fueling our Automobiles with Ammonia-Borane” *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8116-8118.
- [73] M. Chandra, Q. Xu, “A high-performance hydrogen generation system: Transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane” *J. Power Sources* **156** (2006) 190-194.
- [74] F. Cheng, H. Ma, Y. Li J. Chen, “Ni_{1-x}Pt_x (x = 0-0.12) Hollow Spheres as Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane” *Inorg. Chem.* **46** (2007) 788-794.
- [75] J-M. Yan, X-B. Zhang, S. Han, H. Shioyama, Q. Xu, “Iron-Nanoparticle-Catalyzed Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane for Chemical Hydrogen Storage” *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 2287-2289.
- [76] N. Mohajeri, A. T-Raissi, O. Adebisi, “Hydrolytic cleavage of ammonia-borane complex for hydrogen production” *J. Power Sources* **167** (2007) 482-485.
- [77] S.B. Kalidindi, M. Indirani, B.R. Jagirdar, “First Row Transition Metal Ion-Assisted Ammonia-Borane Hydrolysis for Hydrogen Generation” *Inorg. Chem.* **47** (2008) 7424-7429.
- [78] S.B. Kalidindi, U. Sanyala, B.R. Jagirdar, “Nanostructured Cu and Cu@Cu₂O core shell catalysts for hydrogen generation from ammonia-borane” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 5870-5874.
- [79] J-M. Yan, X-B. Zhang, S. Han, H. Shioyama, Q. Xu, “Synthesis of Longtime Water/Air-Stable Ni Nanoparticles and Their High Catalytic Activity for Hydrolysis of Ammonia-Borane for Hydrogen Generation” *Inorg. Chem.* **48** (2009) 7389-7393.
- [80] M. Zahmakıran, F. Durapl, S. Özkır, “Zeolite confined copper(0)

nanoclusters as cost-effective and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane” *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 187–197.

- [81] Ö. Metin, V. Mazumder, S. Özkar, S. Sun, “Monodisperse Nickel Nanoparticles and Their Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane” *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 1468–1469.
- [82] M. Rakap, S. Özkar, “Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane using intrazeolite cobalt(0) nanoclusters catalyst” *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 3341–3346.
- [83] H-L. Jiang, T. Umegaki, T. Akita, X-B. Zhang, M. Haruta, Q. Xu, “Bimetallic Au-Ni Nanoparticles Embedded in SiO₂ Nanospheres: Synergetic Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane” *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 3132–3137.
- [84] D.G. Tong, X.L. Zeng, W. Chu, D. Wang, P. Wu, “Magnetically recyclable hollow Co-B nanospindles as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane” *J. Mater. Sci.* **45** (2010) 2862–2867.
- [85] M. Chandra, Q. Xu, “Dissociation and hydrolysis of ammonia-borane with solid acids and carbon dioxide: An efficient hydrogen generation system” *J. Power Sources* **159** (2006) 855–860.
- [86] H. Ishii, S. Ito, D. Nagao, M. Konno, “Ceria nanoparticle vesicles formed in sodium oleate aqueous solution with mesoporous silica coating” *Colloid. Surf. A* **441** (2014) 638–642.
- [87] 石井 浩之, “ナノ粒子ベシクル新規水相合成法の開発とナノ粒子の規則的複合化に関する研究” 挑戦的萌芽研究, 2560036.
- [88] 岩本 正和, “規則性ナノ空間の特性を活かした新しい固体触媒反応” 62 (2004) 411–415.
- [89] M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura, S. Namba, “Remarkable Effect of Pore Size on the Catalytic Activity of Mesoporous Silica for the Acetalization of Cyclohexanone with Methanol” *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 13032–13033.
- [90] M. Iwamoto, T. Abe, Y. Tachibana, “Control of bandgap of iron oxide

- through its encapsulation into SiO₂-based mesoporous materials” *J. Mol. Catal. A* **155** (2000) 143–153.
- [91] E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, P. C. M. M. Magusin, A. E. Coumans, J. A. R. van Veen, “Formation of acid sites in amorphous silica-alumina” *J. Catal.* **269** (2010) 201–218.
- [92] J. Zhuang, D. Ma, G. Yang, Z. Yan, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, P. Xie, Z. Liu, “Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking” *J. Catal.* **228** (2004) 234–242.
- [93] T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, “Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids” *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2008) 13664–13665.
- [94] M. Fukuoka, A. Makishita, “Effects of the Type of Alcoholic Solvents on the Formation of SiO₂ Wet Gel in Sol-Gel Process” *J. Ceram. Soc. Japan* **111** (2003) 83–86.
- [95] C. Hernandez, A. C. Pierre, “Evolution of the Texture and Structure of SiO₂-Al₂O₃ Xerogels and Aerogels as a Function of the Si to Al Molar Ratio” *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **20** (2001) 227–243.
- [96] M. May, M. Asomoza, T. Lopez, R. Gomez, “Precursor Aluminum Effect in the Synthesis of Sol-Gel Si-Al Catalysts: FTIR and NMR Characterization” *Chem. Mater.* **9** (1997) 2395–2399.
- [97] 土谷敏雄, 西尾圭史, “ゾル・ゲル法によるセラミックスの合成”
<http://www.hst.titech.ac.jp/~meh/Ceramics/hybrid/hybrid.htm>
- [98] E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci, D. A. J. M. Ligthart, W. Chen, F. Maugé, M. S. Rigutto, J. A. R. van Veen, “Acidity Characterization of Amorphous Silica-Alumina” *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 21416–21429.

謝 辞

本研究は、日本大学大学院 理工学研究科 物質応用化学専攻 無機材料化学研究室で行われたものです。指導教官として研究の全期間を通してご指導・ご鞭撻賜りました小嶋芳行 教授に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたって、ご討論・ご助言いただきました日本大学大学院 理工学研究科 物質応用化学専攻 西宮伸幸 教授ならびに審査の労をお取りいただきました日本大学大学院 理工学研究科 物質応用化学専攻 遠山岳史 教授に深く感謝いたします。

さらに研究室に配属されてから、研究方針から実験操作に至るまで研究全般のご指導に加え、研究だけでなく多岐にわたってご指導いただきました梅垣哲士 准教授、研究室配属時から苦楽を共にしてきた渡貫泰寛 助手に感謝いたします。各部をまとめるにあたり、今村駿介 氏、鎌田一宏 氏、井上陽貴 氏、尾川亮太 氏の協力がありました。ここに感謝いたします。

固体核磁気共鳴による測定におきましては、共同研究先として多くのご支援・ご指導いただきました物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 強磁場ステーション ステーション長 清水禎 博士、物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 強磁場ステーション 強磁場グループ 主任エンジニア 大木忍 氏、物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 極限計測分野 強磁場グループ 主幹研究員 丹所正孝 博士、物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 強磁場ステーション 強磁場グループ 研究業務員 出口健三 氏ならびに日本大学 理工学部 理工学研究所 先端材料化学センター 元スタッフ 和田香織 氏に感謝いたします。

本研究は、平成 26 年度 公益財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団(研究者育成のための援助)、文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム 平成 26～28 年度 研究設備の試行的利用により研究助成をいただきました。また、一般社団法人 触媒学会 平成 27 年度 若手研究者の海外渡航費用助成ならびに一般社団法人 日本エネルギー学会 学生のための国際会議発表支援(2015)によって海外で発表する機会をいただきました。ここに感謝の意を示します。

平成 29 年 1 月 20 日