

学 位 論 文 題 名

多孔性ヘテロポリ化合物の合成と細孔および表面特性の解析

学位論文内容の要旨

本論文は4章からなっている。第1章は序論であり、ヘテロポリ化合物およびその多孔性物質について、従来の知見をまとめた。さらに、吸着法による触媒材料の細孔構造、表面化学性質の解析法について、歴史的流れをまとめてある。第2章はマイクロポーラスヘテロポリ化合物の合成条件と細孔サイズについて、主に N_2 吸着、分子吸着の結果を述べている。これらの結果から細孔モデルを提案した。第3章は多孔性ヘテロポリ化合物および各種多孔性物質のAr吸着法によるマイクロ孔分布の解析結果について述べている。構造のわかった各種ゼオライトを用いることによって、Ar吸着のSaito-Foley法の妥当性を証明した。さらにこの方法によって、多孔性ヘテロポリ化合物のマイクロ孔分布を明らかにした。この結果は第2章の結果とよく対応した。第4章は、水中で機能する固体触媒、いわゆる「水中触媒」の表面疎水性を水およびベンゼン吸着によって定量的に評価した結果について述べている。すでに実績のある水中触媒H-ZSM-5と比較することによって、ヘテロポリ酸のCs酸性塩、 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ がH-ZSM-5と同等の疎水性を有することを明らかにした。以下、第2章以下の概要を述べる。

ウルトラマイクロポーラスヘテロポリ化合物の調製と細孔構造解析（第2章）

ヘテロポリ化合物は酸、酸化触媒として多くの実績をもつ機能性触媒である。最近、ヘテロポリ酸のCs酸性塩の中に多孔性を有するものが発見され注目を集めている。しかし、これらの細孔の構造や生成機構は不明であり、また、調製法の細孔構造に与える影響も不明であった。本研究では、まず均一なウルトラマイクロ孔をもつ $\text{Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{Cs}_{2.1}$ と略す)の調製法の検討と細孔構造解析を行った。

N_2 吸着等温線は細孔構造を反映するが、この等温線は、調製時の原料濃度、原料の滴下速度に大きな影響を受けた。系統的な検討により、均一な細孔をもつ $\text{Cs}_{2.1}$ の調製条件は、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液 0.08 M、 Cs_2CO_3 水溶液 0.10 M、滴下速度 $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ であることを確定した。

$\text{Cs}_{2.1}$ の細孔を N_2 吸着等温線の解析および分子吸着法で調べた。 $\text{Cs}_{2.1}$ の細孔径は0.43～0.59 nmの範囲にあることがわかった。また、 $\text{Cs}_{2.1}$ の外部表面は総表面積の3%程度と小さく、メソ孔のない均一な細孔であることを明らかにした。 $\text{Cs}_{2.1}$ の細孔は結晶子同士の接触界面のミスマッチングによって形成されると推測した。このモデルから計算される細孔容積は、実測値と一致し、モデルの妥当性が示された。

Arポロシメトリーによる $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のCs酸性塩のマイクロ孔解析（第3章）

これまで、信頼できるマイクロ孔領域の細孔分布を測定する方法はなかったが、最近、Ar吸着法である Saito-Foley 法が報告され、ゼオライトに適用されている。ここではその Saito-Foley (SF) 法を用い、マイクロ孔を有するヘテロポリ化合物の細孔解析を行った。

参照試料の H-ZSM-5, $\text{AlPO}_4\text{-5}$, H-Y の SF 法の解析結果は、0.51, 0.63, 0.73 nm にひとつのピークをもつ分布曲線が得られ、これらの値は結晶構造解析による細孔径に近く、非多孔質の SiO_2 の細孔分布曲線はマイクロ孔領域にピークをもたないことから、SF 法はマイクロ孔解析に有効であることがわかった。

SF 法をポーラスヘテロポリ化合物 ($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 0.5wt%Pt- $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $x=2.1, 2.5$) の Ar 吸着等温線に用いた結果、細孔分布曲線には、 $x=2.1$ で 0.52 nm に一つのピーク、 $x=2.5$ で 0.50~1.4 nm に一つのプロードなピークが観察された。特に $x=2.1$ の結果は分子吸着法の結果と一致した。また、 $x=2.5$ でもマイクロ孔を有することが明らかであり、0.5wt%Pt- $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ でもマイクロ孔が存在し、Pt の導入により細孔径が変化しないことを明らかにした。

ヘテロポリ化合物の表面疎水性の評価 (第4章)

$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs2.5 と略す) は表面疎水性を有し、水中で機能する固体酸、いわゆる「水中触媒」である。また、水中反応には H-ZSM-5 が有効であることが報告されているが、有効な表面特性を含め基礎研究例が少ない。そこで Cs2.5 の表面特性を H_2O , benzene 吸着から系統的に行い、H-ZSM-5 と比較し、表面疎水性を定量的に評価した。

H-ZSM-5 の H_2O 吸着量は Si/Al 比が大きくなるにつれ小さくなった。これは H_2O 吸着量が表面のブレンステッド酸点の量と関係するためであり、室温排気で脱離しない不可逆吸着水が H^+ あたり 1 分子であることがわかった。Cs2.5 と $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs3) では H_2O の測定結果、表面積は Cs3 の方が大きいにもかかわらず Cs2.5 で吸着量が多く、また H-ZSM-5 と同様に、 H^+ あたり不可逆吸着水が約 1 分子あることがわかった。

一方、ベンゼンの吸着はブレンステッド酸点の量と関係がなく、H-ZSM-5 では Si/Al 比にかかわらず吸着した。また H_2O とは対照的に、Cs3 の方が Cs2.5 よりも多くのベンゼンを吸着した。ベンゼンと H_2O の全吸着面積の比で表面疎水性が評価できることがわかり、序列は H-ZSM-5 (Si/Al = 628) > Cs3 > H-ZSM-5 (Si/Al = 40) $\approx$ Cs2.5 > $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ > Al_2O_3 となった。この結果と水過剰存在下の酢酸エチル加水分解反応の活性から、水中触媒として機能するには、酸強度が高いと同時に表面疎水性が高いことが重要な要素であると結論した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫

副 査 教 授 長谷部 清

副 査 教 授 服 部 英 (エネルギー先端工学研究センター)

副 査 助教授 吉 田 登

学 位 論 文 題 名

多孔性ヘテロポリ化合物の合成と細孔および表面特性の解析

ヘテロポリ化合物は多くの実績をもつ機能性触媒であり、かつ分子設計の可能な素材として興味を持たれている。その中でも、12-タングストリン酸の Cs 酸性塩は不溶性でかつ多孔性物質であり、広く応用が期待される材料である。申請者は制御された細孔を有する新規触媒材料の調製法の確立とその細孔構造の解析さらに水中触媒機能に不可欠な表面疎水性の解析を行った。

$\text{Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では、調製時の $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ と Cs_2CO_3 水溶液の濃度および Cs_2CO_3 の滴下速度がその細孔構造に影響を与えることを明らかにし、均一細孔に最適な条件を確立した。また、分子径の異なる種々の分子の吸着量測定から、この塩の細孔は 0.43 ~ 0.50 nm でウルトラマイクロ孔であること、および外表面が全表面積の 3% 以下の理想的な材料であることを明らかにした。さらに、Ar 吸着の Saito-Foley 解析より、この細孔は結晶子の面間に生成する二次元細孔であると推定できた。この細孔形成機構は従来のゼオライトとは全く異なるものであり、新規である。さらに、これらヘテロポリ酸 Cs 塩の水中での高い触媒活性の理由を明らかにするため、表面疎水性を水とベンゼンの吸着法で定量的に解析した。従来のゼオライトと比較することによって、Cs 酸性塩の高い表面疎水性を実証した。

以上、本研究では、新規マイクロポーラスなヘテロポリ酸の調製法を明らかにしたばかりでなく、細孔構造の精密な解析に成功し、さらに表面が高い疎水性であることをはじめて解明した。これによって、水中で機能する環境改善型触媒として期待出来る材料であることを示した。

よって、審査員一同はこれらの成果を高く評価し、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるにふさわしい資格を有するものと判断した。