

氏名	森 俊 謙
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	理 学
学位授与番号	博甲第2430号
学位授与の日付	平成14年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	表面結晶性の改善による耐水性MCM-41試料の合成とその吸着特性
論文審査委員	教授 吉川雄三 教授 山本峻三 教授 長尾真彦

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、試料表面のシロキサン結合を発達させることで、水酸基量の少ない、表面結晶性の良い、耐水性を有する MCM-41 の合成を行うことを可能とした。

合成した MCM-41 は高い耐水性を示し、蒸留水中での煮沸処理後も、その構造を保持していた。FT-IR スペクトルの観察により、合成直後の試料には、シロキサン結合の発達に伴い孤立水酸基が優勢に存在していることがわかった。合成直後の MCM-41 試料の水蒸気吸着熱は水和熱以下の値を示し、その後、水の毛管凝縮がおこる領域では、約 80 kJ/mol と高い値で一定値を示す。対して、水和処理した試料では、ほぼ全領域で約 50 kJ/mol の値を示している。水和処理により、試料表面の均一性が失われ、不均一な表面が形成されたことを示している。これらの MCM-41 の吸着特性、および表面の性質は、水酸基の種類、および水酸基量の変化を考慮して議論すべき事柄である。本研究において、表面の結晶性が、試料の耐水性または試料表面の酸特性に対して重要な役割を果たすことを明らかにした。

Al を試料中に高分散した状態で導入することで、強い酸性を示す MCM-41 試料の合成を可能とした。

ゼオライト、シリカアルミナ、およびシリカ試料上に担持させた銅の状態を評価することで、Brønsted 酸点上のプロトンとイオン交換した銅種が、担体からの影響を受け、ゼオライト、シリカアルミナ系触媒の活性に重要な役割を果たすことを明らかにした。

Brønsted 酸点の形成のために Al の分散性に注目し、Al を分散させる目的でエチレングリコールを添加して Al を導入した MCM-41 試料を調製した。今回合成した試料は、従来のゾルゲル法で Al を導入した試料と比較して、Al が十分に骨格へ導入、分散されていること、Brønsted 酸点の量が多く、強い酸性を示していた。以上の結果より、試料中での Al の分散状態が、試料の固体酸としての性質に重要な役割を果たすことを明らかにした。また、従来法に比べて Al を安定した状態で骨格中に導入した MCM-41 試料を調製することを可能とした。

論文審査結果の要旨

申請者は、MCM-41の合成段階での、シリカ-界面活性剤複合体の熟成条件を検討し、308 Kで熟成させることで、シロキサン結合のネットワークが非常に発達したMCM-41が合成できることを明らかにしている。この試料は、疎水的な表面を有し、高い耐水性を示した。MCM-41を利用する上での障害となっていた耐水性の問題を解決し、新たな分野での利用を可能にした。

また、MCM-41試料の表面状態と吸着特性との関係について検討を行っている。COをプローブ分子としたFT-IRの測定により、水和過程での水酸基種や量の変化を明らかにし、酸という観点からMCM-41の表面状態を検討した。その結果、水和することで、表面の酸性質が強くなることを示した。中性子散乱スペクトルの測定からは、単分子層吸着水は、水酸基量の少ない試料では、非常に速く運動していること、一方、多い試料では、ゆっくりと運動していることを示した。水蒸気吸着熱の測定から、水酸基量の少ないMCM-41試料の水蒸気吸着熱は特徴的な挙動を示し、初期吸着熱は液化熱以下の値を、その後、水の毛管凝縮がおこる領域では、約80 kJ/molと高い値で一定値を示すことを明らかにした。また、水和が進行し、水酸基量が増加するのに対応して、吸着熱曲線の挙動は、アモルファスシリカが示す挙動に近づくことを明らかにし、吸着水の状態が、水酸基量に依存することを示した。

さらに、エチレングリコールとアルミニウムプロポキシドが形成するポリマーを用いた手法で、MCM-41骨格中にアルミニウムが高分散した試料を合成している。合成したAl-MCM-41は、通常のゾル-ゲル法で合成した場合のLewis酸型ではなく、強いBrønsted酸型の酸性を示した。アルミニウムを高分散させたAl-MCM-41が、ゼオライトと同様の触媒として利用が可能であることを明らかにした。

以上の内容は、無機合成化学、機能材料科学、触媒化学の発展に大きく貢献する。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文が博士学位論文に値するものと認定する。