

学位審査報告書

| | |
|--|---------------------------------------|
| （ふりがな） 氏名 | とくどめ やすあき 徳留 靖明 |
| 学位（専攻分野） | 博士（理学） |
| 学位記番号 | 理博第 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 年 月 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 研究科・専攻 | 理学研究科化学専攻 |
| （学位論文題目） STUDIES ON SOL-GEL DERIVED MONOLITHIC POROUS ALUMINA AND ALUMINATES （ゾルーゲル法によるモノリス型多孔性アルミナ及びアルミネートに関する研究） | |
| 論文調査委員 | （主査） 花田 禎一 教授 吉村 一良 教授 竹腰清乃理 教授 |

理学研究科

(続紙 1)

| | | | |
|--|--|----|-------|
| 京都大学 | 博士 (理 学) | 氏名 | 徳留 靖明 |
| 論文題目 | STUDIES ON SOL-GEL DERIVED MONOLITHIC POROUS ALUMINA AND ALUMINATES (ゾルーゲル法によるモノリス型多孔性アルミナ及びアルミネートに関する研究) | | |
| (論文内容の要旨) | | | |
| <p>溶液法による機能性多孔物質創製の分野において、分離媒体などへの応用から階層的多孔物質が注目されており主要な研究対象となっている。本申請論文では、従来の方法では作製が困難であったアルミナおよびアルミネート系多孔物質に着目し、その合成法を確立すると共に、水溶液を反応場とするゾルーゲル反応における多孔物質作製条件とモルフォロジーとの相関について知見を得ることで、新規多孔物質に開発指針を与えることを目的としている。</p> <p>第1章では、金属塩化物を出発物質に用いたゾルーゲル反応によるアルミナ多孔物質作製手法を示している。ここでは、金属塩化物を無機骨格構成成分、水溶性ポリマーを相分離剤、プロピレンオキシドをプロトン補足剤として用いている。金属アルコキシドを出発原料に用いたゾルーゲル反応と同様に、相分離と並行して進行するゾルーゲル反応により、マクロ孔およびメソ孔を併せ持つ階層的多孔物質の作製が可能であることが示された。また、多孔物質の気孔率および細孔径に影響を及ぼす因子を明らかにし、気孔率および細孔径が独立に制御可能であることが示された。</p> <p>第2章では、第1章で作製したアルミナ多孔物質をアルミニウム源として用いることで、高シリカおよび低シリカゼオライトを作製した。得られたゼオライトは、3峰性の細孔径分布を有する階層的多孔物質であり優れた物質輸送特性と高い触媒活性が期待される。アルミナ多孔物質作製時の出発組成、熱処理条件、水熱処理条件を適切に選択することにより、得られるゼオライトが有する3峰性の細孔径分布は制御可能であることが示された。</p> <p>第3章では、第1章で述べられたアルミナ多孔物質作製手法を複酸化物多孔物質の作製に拡張した。金属塩を出発原料としたゾルーゲル反応では出発混合成分の均一混合が可能であるため、ナノメートル領域のサイズスケールで異種金属イオンが混合されたゲルが形成することが示された。</p> <p>第4章では、金属塩化物と無機酸を出発原料として用いることで、リン酸カルシウム多孔物質を作製することを試みた。水溶性ポリマーを用いない場合は結晶質の粒子を形成し、それらが凝集して沈殿物を形成してしまうが、ポリアクリル酸のような相分離剤として、また結晶成長阻害剤として働く水溶性ポリマーを用いることにより、サイズが制御された1次粒子から成るマクロ多孔性ゲルの作製が可能であることが示された。</p> <p>第5章では、第1章で作製したアルミナ多孔物質に対して超臨界乾燥を行い、収縮の影響を排除したアルミナ多孔物質を作製し、アルミナ多孔物質のモルフォロジーに及ぼす出発組成依存性を調査した。これにより、相分離剤として添加した水溶性ポリマーおよび溶媒の極性はマイクロメートル領域の構造にのみならずナノメートル領域の粒子凝集構造に影響を及ぼすことが明らかになった。また、小角 X 線散乱によるその場観察測定よりアルミナ多孔物質形成時に誘起される相分離はスピノーダル分解型で進行することが明らかになった。</p> | | | |

(論文審査の結果の要旨)

多孔物質の分野において、階層的多孔物質は分離媒体などへの応用の可能性から主要な研究対象であり、その合成法の確立が急務とされている。特に近年、優れた物質輸送特性と広い比表面積を併せ持つモノリス多孔物質の新規合成法が注目を集め、盛んに研究されている。申請者は本論文で、従来作製が困難であったモノリス型のアルミナおよびアルミネート系多孔物質に着目し、その合成に申請者が新たに考案した作製法を用いることで成功するとともに、その多孔構造の形成過程について詳細な考察を行っている。また、この作製手法は、複酸化物やリン酸化合物系などの他の酸化物多孔物質にも広く適用可能であることも示している。

まず、申請者は金属塩を出発原料としたゾルーゲル反応に注目し、相分離剤に水溶性ポリマーを共存させることで、マクロポアをもつアルミナモノリス多孔物質の合成が可能であることを明らかにした。これにより、金属アルコキシドを出発原料に用いた多孔物質合成において広く適用されている相分離を伴うゾルーゲル法が、金属塩を出発原料に用いた場合においても適用可能であることを示したといえ、多孔物質の新たな合成法として、この分野に与えたインパクトは非常に大きい。また、本法では多孔物質の気孔率および細孔径は独立に制御可能であるため、細孔構造の精密な制御が要求される分離媒体・吸着剤・触媒担体などへの応用が可能であり、工学的な観点からも興味深い。

また、申請者は上記の手法をアルミネート系多孔物質の合成に拡張するとともにリン酸化合物系にも適用し、反応場を水溶液にして、適当な相分離剤とプロトン補足剤を用いることで、非アルミナ系にも適用可能であることを見出した。この知見は、従来の金属アルコキシドを出発原料に用いたゾルーゲル反応では作製が困難とされてきた酸化物多孔物質の開発に期待を与えるものである。

さらに、申請者はアルミナ多孔物質形成過程について詳細な知見を得るため、超臨界乾燥を用いて作製したアルミナ多孔物質に対して小角 X 線散乱測定をはじめとした各種測定を行い、相分離剤として添加する水溶性ポリマーが 1 次粒子の凝集構造に重要な効果を及ぼすことを明らかにした。この結果は、添加ポリマーの選択がアルミナ多孔物質形成を左右する重要なファクターであることを示唆するものであり、新規な酸化物多孔物質の新たな創製に向けた重要な指針と成るものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 1 月 20 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果、合格と認めた。