

京都 大学	博士 (工学)	氏名	金 成 昱
論文 題目	Synthesis of 13-Group Metal Oxides via Solvothermal Reaction and Control of the Pore Structure of Al_2O_3 (ソルボサーマル法を経由する 13 族金属酸化物の合成と Al_2O_3 の細孔構造の制御)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、新しい特性を持つ 13 族金属酸化物のソルボサーマル法を経由する合成法に関するものであり、生成物を焼成して得られるアルミナの細孔構造の制御法を見いだすとともに、特異な結晶構造や形態を有するガリアの合成法を明らかにしたものである。本論文は 5 章からなっており、得られた成果は以下のとおりである。</p> <p>第 1 章では、ベーマイトのアルキル誘導体から得られるアルミナの細孔構造について検討を行っている。アルミニウムイソプロポキシド (AIP) を直鎖第一級アルコール中、300 °C で 2 時間ソルボサーマル反応させるとベーマイトのアルキル誘導体を得られた。得られたベーマイトのアルキル誘導体は層構造を有しており、その層間隔は用いるアルコールのアルキル鎖が長くなるにつれて直線的に増加した。ベーマイトのエチル誘導体から得られるアルミナは広い範囲の細孔径分布を持つものに対して、長いアルキル鎖を持つベーマイトアルキル誘導体から生成するアルミナの場合には、メソ孔領域で非常に狭い細孔径分布を示した。狭い細孔径分布を持つアルミナの細孔径の最頻値は焼成温度が高くなるにつれて大きくなったが (ドデシル誘導体の場合; 600 °C, 54 Å; 800 °C, 58 Å; 1000 °C, 68 Å)、狭い細孔径分布はそのまま維持した。これらの結果から、アルキル鎖の間の強いファン・デル・ワールス相互作用が、欠陥の少ないベーマイト層の生成に寄与し、発達したベーマイト層の崩壊は狭い細孔径分布を持つアルミナを生成することを明らかにした。</p> <p>第 2 章では、直鎖第一級アルコール中で AIP を 300 °C、2 時間ソルボサーマル反応させたのち、加圧反応器のバルブを少し開けて反応溶媒を除去することにより、ベーマイトのアルキル誘導体を直接キセロゲルまたはエアロゲルとして回収することに成功している。得られた生成物は常法で得られるベーマイトのアルキル誘導体に比べ、高い結晶性を有しており、この生成物を熱処理することによって、ソルボサーマル反応後、冷却、洗浄工程を経て得られるアルミナより、非常に大きい細孔容積を持つアルミナ (ベーマイトのエチル誘導体から得られるアルミナの場合 2.56 cm³/g) が得られることを見出した。また、ベーマイトのアルキル誘導体においてアルキル基の間に孤立水酸基が存在することを明らかにした。</p> <p>第 3 章では、ソルボサーマル反応で生成するベーマイトのアルキル誘導体に対する原料仕込み量の影響について検討を行っている。ベーマイトのアルキル誘導体の結晶性は、反応原料の仕込み比によって変化し、アルコールに対する AIP の量を大きくすると、ベーマイトの層構造の発達が阻害されることを明らかにした。AIP に由来する 2-プロパノールがベーマイトのアルキル誘導体の層間にエステル交換反応によって取り込まれ、この混入によって、層間のアルキル基間のファン・デル・ワールス相互作用が弱くなることにより説明している。また、生成物の形態も原料の仕込み比によって変化し、ベーマイトのアルキル誘導体の結晶化度と形態の変化がアルミナの相転移挙動に影響を及ぼすことを見出している。例えば大きく発達した板状構造を持つ粒子の場合、1200 °C の熱処理でも α-アルミナへの相転移が抑制されることを見出している。さらに、ソルボサーマル反応において原料アルコキシドと溶媒アルコール間のエステル交換反応の平衡、および反応容器内における気-液平衡が重要な因子であること、ベーマイトのアルキル誘導体においてアルキル間のファン・デル・ワールス力が層構造生成の要因となっていることなどを明らかにした。</p>			

第4章ではベーマイトのアルキル誘導体を熱処理することによりアルキル基を一部除去してアルキル層中に空隙を生成させ、その吸着挙動について検討している。通常の層間化合物では、ゲスト分子であるアルキルアミン等の層間における密度が低下すると、アルキル基間のファン・デル・ワールス力を大きくするためアルキル基の層に対する傾きが小さくなり、アルキル基間には空隙は発生しない。これに対し、ベーマイトのアルキル誘導体では、ベーマイト層とアルキル基が共有結合により結ばれているため、アルキル基が一樣に傾くことはできない。このため、ベーマイト層間にアルキル基の大きさに相当する空隙が生成することが予想される。これを実証するためベーマイトのデシル誘導体 $[AlO(OH)_{(1-x)}(OC_{10}H_{21})_x]$ を合成し、ベーマイト層に共有結合しているデシル基の一部をヘリウム気流中で低温熱処理することによって、アルケンとして除去し、こうして得られた生成物のXRD、TG、 N_2 吸着測定によって、ベーマイト層間にアルキル鎖によって囲まれた空隙が生成していることを確認している。これは、アルキル基がホストの無機層に共有結合している層状無機格子のアルキル誘導体の特性と考えられる。また、ベーマイトのデシル誘導体をヘリウム気流中 310 °C で3時間熱処理すると、生成する空隙は最も大きくなり、熱処理時間が長くなると、ベーマイト層の部分的な崩壊によって、生成する空隙の体積は減少することを明らかにした。

第5章では、様々な有機溶媒中でのガリウム金属のソルボサーマル酸化について検討している。反応はアミノアルコール類中だけで進行し、この反応では強い塩基性の電子対を持つ溶媒が必要であることを示唆している。この反応に溶媒として*N*-メチルアミノエタノールを用いると、メチル基の数が増えるにつれガリウム金属の転化率が減少し、メチル基の導入により立体障害が生じガリウム金属と溶媒の反応性が低下するためと説明している。この反応で得られる γ -ガリアは常法では得られない非常に高い結晶性を持っており、また用いる溶媒によって様々な形態を有する粒子が得られることを明らかにしている。例えば 2-アミノエタノール中では板状の一次粒子がランダムに重なった球体の二次粒子が得られることを見出している。一般に、 γ -ガリア等のスピネルは立方晶であり結晶生成に異方性を示さない。したがって、この反応では異方性を持つ中間体を經由反応が進行していると考察している。

以上のように、本論文はソルボサーマル反応が様々な特徴を持つ13族金属の酸化物(アルミナ、ガリア)の合成に有効な方法であることを見出したものであり、ソルボサーマル法によって触媒担体等に応用可能なアルミナやガリアが合成出来ることを示したものである。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、新しい特性を持つ 13 族金属酸化物のソルボサーマル法を経由する合成法に関するものであり、得られた成果は以下のとおりである。

- (1) アルミニウムイソプロポキシドを直鎖第一級アルコール中でソルボサーマル反応させて得られるベーマイトのアルキル誘導体を焼成することにより、様々な細孔構造を持つアルミナが得られることを明らかにした。さらに、アルコールの炭素鎖長により、アルミナの細孔構造が制御できることを明らかにした。
- (2) 上述の反応後、反応温度で溶媒を溜去することにより、キセロゲルまたはエアロゲルを直接合成する方法を開発し、この生成物を熱処理することにより得られるアルミナが、常法では得られない極めて大きい細孔容積を有することを見出した。さらに、ベーマイトのアルキル誘導体においてアルキル基の間に孤立水酸基が存在することを明らかにした。
- (3) ソルボサーマル反応において、原料アルコキシドと溶媒アルコール間のエステル交換反応の平衡、および反応容器内における気-液平衡が重要な因子であることを明らかにした。さらに、ベーマイトのアルキル誘導体において、アルキル基間のファン・デル・ワールズ力が層構造生成の要因となっていることを示した。
- (4) 通常の層間化合物ではゲスト分子であるアルキルアミン等の層間密度が低下すると、アルキル基間のファン・デル・ワールズ力を大きくするため、層に対するアルキル基の傾きが小さくなり、アルキル基間には空隙は発生しない。これに対し、ベーマイトのアルキル誘導体では、ベーマイト層とアルキル基が共有結合により結ばれているため、アルキル基が一樣に傾くことはできない。このため、ベーマイトのアルキル誘導体を低温熱処理してアルキル基を部分的に除去することにより、ベーマイト層間にアルキル鎖によって囲まれた空隙が生成することを明らかにした。
- (5) 金属ガリウムのソルボサーマル酸化を検討し、強い塩基性の電子対を持つ溶媒中では、金属ガリウムが酸化されガリアが得られることを明らかにした。さらに、この反応によって、板状の形態を持ち、報告例のない非常に高い結晶性を持つ γ -ガリアが得られることを見出した。

これらの結果は、ソルボサーマル法における基礎的な科学を明確にし、この方法によってアルミナの細孔構造の制御ができることを見出すとともに、特異な結晶構造を有するガリアが得られることを明らかにしたものである。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。