

Title	Development of High-accurate Adsorption Instrument and Investigation on Surface Property and Porous Structure Using Adsorption Technique
Author(s)	其田, 穰次
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/258">https://hdl.handle.net/11094/258</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	其田 穰 次
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 23822 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	Development of High-accurate Adsorption Instrument and Investigation on Surface Property and Porous Structure Using Adsorption Technique (高精度吸着装置の開発および吸着技術を用いた材料表面特性と細孔構造の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 山下 弘巳 (副査) 教授 田中 敏宏 教授 藤本 愼司

#### 論文内容の要旨

比表面積や細孔分布の評価には、ガス吸着法が広く用いられている。近年、細孔分布解析に、コンピュータシミュレーションを用いた手法が用いられるようになったが、マイクロ孔の解析は、極めて低い相対圧から測定された吸着等温線が必要とする。そこで本研究では、 $p/p_0=10^{-9}$ から正確な等温線を測定できる装置の開発を目標とした。更に、その装置を用いて、ゼオライトに対する、低温での窒素及びアルゴン吸着等温線を測定し、細孔構造に関する基礎研究を行った。また、開発した吸着装置は、ガスの他、水やアルコールなどの蒸気吸着測定も可能であるため、表面をフッ素で修飾した触媒の疎水化の程度を評価した。

第1章では、本研究の背景、目的および本論文の構成について述べた。

第2章では、吸着量測定の精度向上のため、測定中の死容積を正確に評価できる新たな吸着測定法を開発し、その測定精度について検討を行った。吸着等温線測定の精度及び再現性は飛躍的に向上し、通常はクリプトンを用いなければ測定できないような低比表面積サンプルでも、窒素吸着で評価することを可能とした。また、この新規測定方法には、液体窒素の液面制御機構が不要であるため、装置の単純化、小型化に成功した。

第3章では、極めて低い相対圧から吸着等温線の測定が可能な吸着測定装置の開発を行った。一般的に吸着測定装置に用いられている電磁弁は、その弁座にゴムが使用されており、ガスや蒸気分子を容易に吸収する。吸収された分子は低圧雰囲気化で放出され、測定誤差の要因となる。この誤差要因を取り除くため、弁座が金属シートより成る空圧弁を使用した。配管には、化学研磨を施したステンレスチューブを、更に低圧測定の為にフルスケールが13.3Pa (0.1mmHg)の圧力センサーを採用した。第2章で報告した新規吸着法と組み合わせることで、 $p/p_0=10^{-9}$ という極めて低い相対圧から窒素吸着等温線測定(77K)が可能になった。

第4章では、開発した装置を用いて、窒素やアルゴンの吸着測定を行い、ゼオライトの細孔構造に関する研究を行った。窒素吸着等温線(77K)は、シリカ表面のシラノール基及びゼオライトのAl含有量に大きく影響を受けるが、アルゴン吸着等温線(87K)は影響を受けない。従って、ゼオライトの細孔構造の評価にはアルゴンが適している事が明らかになった。マイクロ孔へのアルゴンの吸着ポテンシャルは、チャネル構造のみを持つゼオライトでは、チャネルのサイズに、チャネル構造とケージ構造を持つものでは、ケージサイズに依存することが分かった。

第5章では、特にMFIゼオライトに着目して、更に細孔構造の研究を進めた。MFIゼオライトのアルゴン吸着

等温線(87K)および窒素吸着等温線(77K)は、吸着等温線に特異的なステップと、吸脱着にヒステリシスが見られる。これは、他のゼオライトでは見られず、MFIゼオライトが持つジグザグのチャネル構造に起因するもので、吸着によりゼオライトの結晶構造が変化しているものと推測される。

第6章では、Tiを含有するゼオライトを水熱合成した。トリエトキシフルオロシラン (TEFS) の2-プロパノール溶液(1%, 5%)を用いて、得られたゼオライト表面の疎水化を行った。水蒸気吸着等温線を測定し、ゼオライト表面の疎水化の程度を評価した。TEFSの濃度により、疎水化が進行していることを確認した。シクロヘキサノンのアンモオキシム化を行い、触媒活性のテストを行ったところ、1%TEFSで処理を行ったゼオライトの活性が最も高く、5%では低下した。これは、フッ素がチタンの活性点を被覆したことによるものと推察される。

第7章では、フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)の存在下、バナジウムを添加したチタンテトラインプロボキシド (TPOT) を原料に、水熱法で酸化チタンを合成した。水蒸気吸着測定の結果、NH<sub>4</sub>F非存在下で合成した酸化チタンと比較して、疎水性が向上していることが確認された。フッ素イオンを導入した酸化チタンは、水中のアルコールの光分解反応に対して、優れた光触媒活性を有することが判明した。

第8章は結論であり、本研究の内容を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、材料表面の特性を評価するために、高精度吸着測定装置を開発し、窒素及びアルゴン吸着等温線を測定してゼオライトの細孔構造の研究を行っている。また、水蒸気吸着測定を行い、フッ素処理を行った触媒表面の疎水化の程度を評価している。

本論文は、以下のように要約される。

(1) 吸着量の測定精度を向上させるため、新規な定容法吸着測定原理を持つ吸着装置の開発を行っている。この測定法は、吸着測定中の液体窒素レベル変化に伴う死容積変化を正確に評価できるものであり、吸着の精度を向上させている。窒素による比表面積測定の範囲を、通常はクリプトンを用いなければ測定できないような低比表面積にまで広げている。また、この手法は、一般的な方法では必要な液体窒素のレベル制御が不要で、装置の小型化にも成功している。

(2) マイクロ孔を持つ材料の細孔構造の評価のため、極めて低い相対圧からの窒素吸着測定(77K)が可能な定容法吸着測定装置の開発を行っている。従来の装置では、電磁弁が使用されているところを、弁座からのガス放出を防ぐため、エア駆動弁を使用している。また、低圧力測定用に、フルスケールが13.3Paの圧力センサーを使用したり、配管材料に電解研磨したステンレス鋼配管を用いるなどして、極低相対圧 ( $p/p_0=10^{-9}$ ) からの窒素吸着等温線測定を可能にしている。

(3) ゼオライトの細孔構造の評価を行っている。まず、窒素吸着等温線(77K)が、その低圧領域で、シリカの表面水酸基の個数、あるいはゼオライトのアルミナ含有量の影響を受けるが、アルゴン吸着等温線(87K)は影響を受けないことを明確に示し、ゼオライトの細孔構造の評価には、アルゴンを用いるべきであるということを明らかにしている。更に、種々のゼオライトに対して、測定温度を変えた窒素及びアルゴン吸着測定の結果から吸着熱を算出し、吸着挙動の差異について、ゼオライト表面と吸着質の相互作用の面から考察を行っている。また、MFI ゼオライトに対する等温線には、低圧領域でのヒステリシスが見られるが、これは MFI ゼオライトに特有な細孔構造によるものであると推定している。

(4) 水蒸気吸着量から、触媒表面の疎水性を評価し、触媒活性との関係について検討している。水熱合成により合成された、チタンを含有するゼオライトについては、トリエトキシフルオロシラン(TEFS)によるフッ素化で、表面の疎水化が進行し、シクロヘキサノンのアンモオキシム化に対する触媒活性が向上することを確認している。

TEFSの濃度が高くなると、活性は低下し、これは、フッ素がチタンの活性点を被覆したと推測している。フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)の存在下、水熱法で酸化チタンを合成し、NH<sub>4</sub>F非存在下で合成した酸化チタンと比較して、疎水性が向上し、水中のアルコールの光分解反応に対して、優れた光触媒活性を有することを明らかにしている。

以上のように、本論文は、ガス/蒸気吸着を用いて材料の表面特性を評価し、更に、触媒表面状態を制御することで、

触媒活性を向上させる手法を明らかにしており、材料工学分野の基礎・応用面に大きく貢献する研究内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。