

タダ ショウタロウ

氏 名 多田 翔太郎

学位の種類 博士（工学）

学位記番号 博第1191号

学位授与の日付 2021年3月31日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 Investigation of novel advanced ceramic materials having hydrogen affinity based on in-situ local structural analyses
(In-situ局所構造解析に基づく新規セラミック系水素親和性材料の創製)

論文審査委員 主査 教授 岩本 雄二
教授 羽田 政明
教授 早川 知克
教授 幸塚 広光
(関西大学)

論文内容の要旨

本論文は、再生可能エネルギーを利用した新たな水素の貯蔵、輸送、利用システムの構築に資する新規水素親和性材料の創製を目的として、ケミカルプロセスを駆使したセラミック系材料の合成、およびin-situ局所構造解析に基づく材料特性の評価研究で得られた成果をまとめたものである。各章は、次のように要約される。

第1章は序論で、本研究の背景として再生可能エネルギーの展開に向けた新規材料創製の重要性を述べ、特に水素貯蔵、輸送、利用システムの構築に資する新規材料の創製においては、水素との化学的な相互作用の制御を可能とする材料のナノ構造制御が極めて重要であることを述べた。そして、材料ナノ構造の設計とin-situ形成に有効な、有機金属ポリマー前駆体からのセラミック材料合成法（ポリマープレカーサー法）を駆使した材料合成研究指針を示した。

第2章では、比較的安価な遷移金属で種々の触媒活性を示すコバルト(Co)を導入したケイ素系非酸化物セラミック材料の創製について論じた。ここでは、 CoCl_2 を分子単位で均一に配位させたポリシラザン誘導体を調製して、加熱処理によるセラミックス材料への変換課程を詳細に検討した結果、 CoCl_2 とポリシラザン中のNH基との化学結合の形成と塩化シラン化合物の脱離反応による窒化Coのin-situ形成を経て、 400°C 以下の低温で金属Co/アモルファス窒化ケイ素ナノコンポジットが形成されることを見出した。

第3章では、Coドーブによるアモルファスシリカ(SiO_2)膜の水素透過率の向上機構の解明を目的として、プレカーサー段階でSi-O-Co結合を形成させた後、室温酸化後に大気中 600°C で熱処理することで、Coを酸化物として結晶析出させることなく、2価のCoカチオン(Co(II))をドーブした SiO_2 の合成に成功した。

この材料表面Si-OH基の重水素置換反応に基づく水素の表面拡散挙動をin-situ FTIRスペクトル測定で詳細に解析した結果、Co(II)ドーピングにより水素結合性Si-OH基が形成されたことで、水素の表面拡散係数は $15.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と、約2.5倍高くなることを明らかとし、この活性化された水素の表面拡散が水素透率の向上に寄与している可能性を論じた。

第4章では、CoドーピングSiO₂と、水素分離膜のメソポーラス中間層として汎用の γ -Al₂O₃とのヘテロ界面における水素との反応性を論じた。ここでは、ゾルゲル法による膜試料の合成において過酸化水素を酸触媒に用いることで、通常のCo(II)に加えてフェントン反応を介して部分的に3価のCoカチオン (Co(III)) をSiO₂/ γ -Al₂O₃界面に配置した膜の合成に成功した。水素分圧変化によるCoカチオンの酸化還元(Redox)挙動とローカル構造変化をin-situ 局所構造解析で詳細に調べた結果、250 °C以上でSi-O-Alマトリックスの脱水素化・水素化反応を伴うCoカチオンの可逆的な酸化・還元反応(Redox反応)が確認された。さらに、この複合膜は、ガス透過試験により、水素分圧に依存した水素化/脱水素化に伴うシリカ膜の開閉、すなわちケミカルバルブ機能を有することを見出した。

第5章では、p-ブロック元素のみで構成された3元系アモルファスSiAlNにおける可逆的な水素の吸脱着に伴う局所構造について論じた。水素化アルミニウムモノマーでポリシラザンを改質したポリマープレカーサーから合成したアモルファスSiAlNのマイクロ・メソ細孔表面には、極めて活性の高いルイス酸性Alサイトが存在し、水素暴露条件に依存した水素の昇温脱離プロファイルを詳細に解析することで、100 °C以上で水素が化学吸着し、約100~350°Cで水素が脱離し、その脱離の活性化エネルギーは44 kJ mol⁻¹であることを明らかとした。さらに、水素の化学吸着に寄与するルイス酸性Alサイトの局所構造を詳細に調べた結果、水素の吸着・脱離に対応した5配位Alサイトの増減が²⁷Al MAS NMR測定から確認され、不飽和Alサイトが水素吸着により安定化し、5配位Alに変化する新規な水素の化学吸着機構を提案した。また、この水素の化学吸着は、CO₂の水素化反応により400 °Cでギ酸が生成することからも確かめられた。以上より、p-ブロック元素のみで構成されたアモルファスSiAlN系セラミック材料が、水素の化学吸着機能を有することを初めて明らかにするとともに、新規な水素化反応触媒としての応用の可能性を見出した。

第6章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

論文審査結果の要旨

本論文は、再生可能エネルギーを利用した新たな水素の貯蔵、輸送、利用システムの構築に資する新規水素親和性材料の創製を目的として、ケミカルプロセスを駆使したセラミック系材料の合成、およびin-situ局所構造解析に基づく材料特性の評価研究で得られた成果をまとめたものである。各章は、次のように要約される。

第1章は序論で、本研究の背景として再生可能エネルギーの展開に向けた新規材料創製の重要性を述べ、特に水素貯蔵、輸送、利用システムの構築に資する新規材料の創製においては、水素との化学的な相互作用の制御を可能とする材料のナノ構造制御が極めて重要であることを述べた。そして、材料ナノ構造の設計とin-situ形成に有効な、有機金属ポリマー前駆体からのセラミック材料合成法（ポリマープレカーサー法）を駆使した材料合成研究指針を示した。

第2章では、比較的安価な遷移金属で種々の触媒活性を示すコバルト(Co)を導入したケイ素系非酸化物セラミック材料の創製について論じた。ここでは、 CoCl_2 を分子単位で均一に配位させたポリシラン誘導体を調製して、加熱処理によるセラミックス材料への変換課程を詳細に検討した結果、 CoCl_2 とポリシラザン中のNH基との化学結合の形成と塩化シラン化合物の脱離反応による窒化Coのin-situ形成を経て、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の低温で金属Co/アモルファス窒化ケイ素ナノコンポジットが形成されることを見出した。

第3章では、Coドーピングによるアモルファスシリカ(SiO_2)膜の水素透過率の向上機構の解明を目的として、プレカーサー段階でSi-O-Co結合を形成させた後、室温酸化後に大気中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理することで、Coを酸化物として結晶析出させることなく、2価のCoカチオン (Co(II)) をドーピングした SiO_2 の合成に成功した。この材料表面Si-OH基の重水素置換反応に基づく水素の表面拡散挙動をin-situ FTIRスペクトル測定で詳細に解析した結果、 Co(II) ドーピングにより水素結合性Si-OH基が形成されたことで、水素の表面拡散係数は $15.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と、約2.5倍高くなることを明らかとし、この活性化された水素の表面拡散が水素透過率の向上に寄与している可能性を論じた。

第4章では、Coドーピング SiO_2 と、水素分離膜のメソポーラス中間層として汎用の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ とのヘテロ界面における水素との反応性を論じた。ここでは、ゾルゲル法による膜試料の合成において過酸化水素を酸触媒に用いることで、通常の Co(II) に加えてフェントン反応を介して部分的に3価のCoカチオン (Co(III)) を $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面に配置した膜の合成に成功した。水素分圧変化によるCoカチオンの酸化還元(Redox)挙動とローカル構造変化をin-situ局所構造解析で詳細に調べた結果、 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上でSi-O-Alマトリックスの脱水素化・水素化反応を伴うCoカチオンの可逆的な酸化・還元反応(Redox反応)が確認された。さらに、この複合膜は、ガス透過試験により、水素分圧に依存した水素化/脱水素化に伴うシリカ膜の開閉、すなわちケミカルバルブ機能を有することを見出した。

第5章では、p-ブロック元素のみで構成された3元系アモルファス SiAlN における可逆的な水素の吸脱着に伴う局所構造について論じた。水素化アルミニウムモノマーでポリシラザンを改質したポリマープレカーサーから合成したアモルファス SiAlN のマイクロ・メソ細孔表面には、極めて活性の高いルイス酸性Alサイトが存在し、水素暴露条件に依存した水素の昇温脱離プロファイルを詳細に解析することで、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で水素が化学吸着し、約 $100\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ で水素が脱離し、その脱離の活性化エネルギーは 44 kJ mol^{-1} であることを明らかとした。さらに、水素の化学吸着に寄与するルイス酸性Alサイトの局所構造を詳細に調べた結果、水素の吸着・脱離に対応した5配位Alサイトの増減が $^{27}\text{Al MAS NMR}$ 測定から確認され、不飽和Alサイトが水素吸着により安定化し、5配位Alに変化する新規な水素の化学吸着機構を提案した。また、この水素の化学吸着は、 CO_2 の水素化反応により $400\text{ }^\circ\text{C}$ でギ酸が生成することからも確かめられた。以上より、p-ブロック元素のみで構成されたアモルファス SiAlN 系セラミック材料が、水素の化学吸着機能を有することを初めて明らかにするとともに、新規な水素化反応触媒としての応用の可能性を見出した。

第6章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上、本論文では高効率な水素貯蔵・輸送・変換プロセス構築に寄与する新規セラミック系材料の創製に取り組み、in-situ構造解析に基づき、新規な材料の極所構造と水素との反応性を明らかにした。これらの成果は4編の有審査論文（うち第1著者4編）としてまとめられている。よって本論文は学位論文として十分価値あるものと認められる。