



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	マイクロハニカム構造を有する固体酸の開発とその特性評価 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	佐藤, 慶孝
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11479号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55430
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshitaka_Satoh_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 佐藤 慶孝

審査担当者	主査	教授	増田 隆夫
	副査	教授	荒井 正彦
	副査	教授	福岡 淳
	副査	教授	向井 紳

学 位 論 文 題 名

マイクロハニカム構造を有する固体酸の開発とその特性評価

固体酸はイオン交換反応や酸触媒反応に広く用いられている。通常固体酸は球状や円柱状などの粒子に成型され、カラム等の容器に充填して利用されるが、その際に粒子サイズが大きいと反応物が粒子内部まで拡散するのが困難となり、粒子全体を有効に利用できない。この問題は粒子サイズを小さくすることにより解決できるが、今度は容器内を流体が通過する際に大きな抵抗が生じる。つまり、粒子に成型した場合では固体酸の有効利用と流体に対する低い抵抗を両立させることができない。この問題は予め材料を内部の拡散距離が短く、流体に対する抵抗が低い形状に成型することにより解決できる。その理想的な構造の一つに、薄い壁から成るマイクロ流路が束になったような構造を有するマイクロハニカム構造があげられる。従来の技術では製造が困難であったこのマイクロハニカム構造は湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結することにより容易に得られることが最近明らかとなった。そこで本論文ではこの手法を用いて固体酸をマイクロハニカム状に成型し、内部の拡散距離が短く、流体に対する抵抗が低い固体酸の開発を目指した。

第1部（第2, 3章）では、水が関与する反応で広く用いられているイオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することを試みた。

第2章では、マイクロハニカム状の強酸性イオン交換樹脂の開発を試みた。レゾルシノールとベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸二ナトリウムおよびホルムアルデヒドを混合して得られる湿潤ゲルを一方向に凍結することにより、強酸性イオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することに成功した。マイクロハニカム状に成型することにより、流通系で使用する際の性能の指標となるイオン交換帯が非常に短くなり、イオン交換樹脂を非常に効率よく利用できることがわかった。

第3章では、弱酸性イオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することを試みた。レゾルシン酸とホルムアルデヒドを用いて作製した湿潤ゲルを一方向に凍結することにより、マイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂を得ることに成功した。第2章でマイクロハニカム状イオン交換樹脂を流通系の反応で利用できたことから別の応用について検討した。金属イオンで交換した弱酸性イオン交換樹脂を炭素化することにより、金属が高分散に担持された炭素が得られることが報告されている。そこでこの方法により実際に作製を行ったところ、ニッケルを非常に高分散な状態で担持するマイクロハニカム状炭素が得られた。

第1部では、従来の固体酸であるイオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することに成功したが、イオン交換樹脂自体の耐熱性はそれほど高くないため、得られた試料の利用範囲は限定される。そこで、第2部（第4～7章）では高温の環境でも利用が可能な無機系、炭素系のマイクロハニカムに酸性を示し、耐熱性がある活性種を固定化する方法による新規固体酸の開発を目指した。

第4章では、耐熱性が比較的高いNafion樹脂を多孔質なマイクロハニカム状シリカ（SMH）に固定化することで、マイクロハニカム状固体酸を得ることを試みた。この樹脂は内部の細孔が小さいために反応物の拡散が制限されるが、内部の拡散距離が短い5～30 nmの微粒子を細孔が大きなシリカに固定できれば樹脂全体を有効に利用できると考えた。Nafion樹脂の微粒子をシリカ湿潤ゲルに混合して一方向に凍結することによりNafion樹脂固定化SMH（Nafion-SMH）が得られた。しかし、そのままの状態では担体の役割をしているシリカは反応物の拡散が困難なミクロ孔のみが発達していることがわかった。そこで活性種へのアクセス性を高めるため、乾燥前に酸や塩基で処理を行う従来の方法でシリカの細孔を大きくすることを試みたが、それではNafion樹脂の脱離が顕著に起こることが判明した。そこで、一度乾燥させてシリカのネットワークを強固にしたNafion-SMHを同様に処理し

たところ、Nafion 樹脂の脱離を起こさずに、活性種へのアクセス性が高いマイクロハニカム状固体酸を得ることに成功した。

第 5 章では、耐熱性も比較的高く、水が関与する反応に高い活性を示すヘテロポリ酸 (HPA) を SMH に固定化したマイクロハニカム状固体酸の開発を試みた。HPA は極性溶媒に容易に溶けるため、通常は極性溶媒が関与する反応では固体酸として用いることができないが、SMH への包含により水に溶出しなければ含水系の反応に有用な触媒として利用可能となる。HPA を導入したシリカ湿潤ゲルを一方向に凍結したところ HPA 固定化 SMH が得られた。固定化された HPA はエタノール中では高い活性と安定性を示したが、水を含む系では SMH からの溶出が確認された。そこで、SMH に固定化された HPA の酸点の一部をセシウムにより部分的に中和して HPA の安定性を向上させたところ、水が関与する反応においても HPA が溶出せず安定した活性を示すようになった。

第 6 章では、SMH を担体に用い酸量が多いハニカム状固体酸の開発を試みた。通常シリカの表面にスルホ基等を固定化する場合、合成後に乾燥したシリカを用いて固定化操作を行うが、乾燥によりシリカの表面積が減少するため、固定化可能な活性種の量は制限される。そこで、合成直後の SMH を乾燥せずに活性種を固定化すれば、より多くのスルホ基を固定化できると考えた。実際に乾燥前に活性種の固定化を行ったところ、乾燥後に行った場合よりも約 1.8 倍も多くのスルホ基を SMH に固定化することに成功した。

第 7 章では、シリカよりも化学的安定性が高い多孔質炭素にスルホ基を固定化することにより、安定性が高いマイクロハニカム状固体酸の開発を試みた。炭素前駆体として細孔構造の制御が容易なレゾルシノール-ホルムアルデヒドゲルを用いた。得られた湿潤ゲルを一方向に凍結し、不活性雰囲気下での高温処理および熱硫酸処理により、酸点をもつマイクロハニカム状炭素が得られたが、担体である炭素中の細孔は主に反応物のアクセス性が悪いミクロ孔であった。そこで酸で試料を処理し炭素に大きな細孔を導入したところ、反応物の活性種へのアクセス性が高く安定性に優れたマイクロハニカム状固体酸を得ることに成功した。

第 3 部 (第 8 章) では、マイクロハニカム状材料が流通式の反応に有利な流通特性を持つことを明らかにした。流通系において粒子を充填した反応器を用いて反応を実施する場合には、反応物の分子が反応器内に滞留する時間の分布 (RTD) は広くなり、これは反応器内の流れが理想的な状態から大きくずれていることを示す。マイクロハニカム状材料の RTD を測定したところ、粒子を充填したカラムのものよりも非常にシャープな分布が得られ、理想的な流れが実現できるとされるマイクロリアクターと同様な分布であった。つまりマイクロハニカム状材料はマイクロリアクターのように精密にコントロールされた状況で反応を進行させることが可能であることが明らかになった。

これを要するに、著者は流体に対する抵抗のみならず、材料内の拡散抵抗も低い一連のモノリス状固体酸を開発し、従来型の粒子状固体酸に対する優位性を実証しており、触媒工学、吸着工学等関連する分野に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。