

氏名・（本籍）	大 塚 礼 治（滋賀県）		
学位の種類	工 学 博 士		
学位記番号	工博甲第 47 号		
学位授与の日付	平成 2 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当 電子科学研究科 電子材料科学専攻		
学位論文題目	担持ヘテロポリ化合物の酸特性とイオン導電性に 関する研究		
論文審査委員	(委員長) 教授 横 井 弘 教授 福 田 安 生      助教授 盛 岡 良 雄 助教授 中 村 高 遠      教授 小 林 純 一		

## 論 文 内 容 の 要 旨

ヘテロポリ酸（HPA）とは、異種の酸素酸が脱水縮合して生成するポリ酸の総称であり、最も代表的でしかも研究および実用に広く使用されている。HPAアニオンは縮合比 1 : 12 のいわゆる Keggin 構造のポリアニオンで、12 個の MO<sub>4</sub> 四面体が PO<sub>4</sub> 四面体を囲む多面体構造である。HPA はまた多くの結晶水を含むのが特徴的であり、さらにこの結晶水は容易に脱水を受け同時にプロトンの活量が増大して HPA は強いプロトン酸性を呈する。

HPA およびその塩の総称であるヘテロポリ化合物（HPC）は、基本的構成単位であるポリアニオンの分子構造やその存在状態が特性を支配する。それに基づく HPC の機能は多岐に及んでおり、その特性の制御、構造の設定すなわち機能設計が分子レベルで考え易いという特徴を持っている。

HPC 微結晶の表面積は数  $\text{m}^2/\text{g}$  と小さく、バルク状態では表面有効性に乏しくその界面機能性が十分発揮されにくいことから、適当な担体表面上に担持し、有効利用することが望ましい。しかしこれまでの研究の多くはバルク状態の HPC に関するものであり、それに比べて担持状態の HPC の研究は非常に少なく、その機能・特性についての詳細な検討はほとんどなされていない。そのため担持状態の HPC の物性挙動およびその機能の応用性の解明が注目されている。

本論文では、担持状態の HPC の機能・特性を物理化学的に解明することを目的とする。特に担持量の変化に伴う HPC の担持形態、プロトン酸挙動および導電性について究明し、界面機能性材料として固体酸触媒や化学センサ素子などへの応用について検討する。

第1に担持HPCの特性に関して、これまでほとんど解明されていない担持状態のHPCのキャラクタリゼーションを電子スピン共鳴（ESR）分光法を中心とした種々の方法を用いて行ない、その担持形態を検討した（第2章）。また酸度関数 $H_0$ の測定から、その表面酸性度を定量的に評価し、ならびに核磁気共鳴（NMR）分光法によるプロトン挙動の解明を行ない（第3章）、その結果以下のことを明らかにした。

1) 担持ヘテロポリ酸（HPA）の担持形態について、低担持域ではHPA分子の水素結合により2次元的に局所的集合が起こり、島状に担持する。またそれに伴いプロトンの移動度が増加する。一方高担持域ではHPA分子が積層（3次元的に凝集）し、それに伴うプロトン移動度の減少が確認された。

2)  $H_3PMo_{12}O_{40}$ の部分置換カリウム塩は $H_3PMo_{12}O_{40}$ 成分と $K_3PMo_{12}O_{40}$ 成分の混合物として形成されることが示された。その $K_3PMo_{12}O_{40}$ 成分は低担持の状態でも凝集し易く、結晶化し易い。もう一方の $H_3PMo_{12}O_{40}$ 成分は $K_3PMo_{12}O_{40}$ 結晶表面や担体表面に優位に偏在することを明らかにした。

3)  $H_7PMo_8V_4O_{40}$ は3個の活性プロトンと4個の不活性プロトンを含み、酸としての特性は活性プロトンにより決定されることを確認した。また、そのHPAの熱安定性は担持により向上することを明らかにした。

4) 酸度関数 $H_0$ を用いて担持HPCの表面酸性度の定量化が行なえ、 $H_0$ と $\log m$ （ $m$ は担持量）との直線的相関性を実証した。

5)  $H_0$ から得られる担持HPCの酸強度序列は酸プロトン自身のNMRシフトやメタノールをプローブとしたNMRシフトで得られた序列と一致し、かつHPCは硫酸に次ぐ強酸であることを確認した。

第2に担持HPCの固体酸触媒としての機能性に関連して、*t*-ブチルアルコールの脱水反応をモデル反応として選び、液相系および気相系での担持HPC触媒の活性挙動や反応機構を調べ、また触媒能と酸特性との相関性を究明し、以下のことを明らかにした。（第4章）。

1) *t*-ブチルアルコールの脱水反応について液相系では擬液相反応機構、また気相系では外表面反応機構を提案した。一般に高担持域では触媒活性が限界値となる結果を得て、担持HPCの積層効果を明らかにした。

2) 担持HPCの $H_0$ とその $\log k$ （ $K$ は触媒活性）との直線的相関性を定量的に明らかにし、その傾斜値を考察して擬液相反応機構および外表面反応機構を実証した。

第3にHPCの湿度センサ材料としての機能性および応用性に関連して、湿度変化に伴う担持HPCの感湿特性とイオン導電性について考察し、その導電機構を検討した（第5章）。またHPCを用いた湿度センサを試作し、HPCの湿度センサ素子への応用性について検討を行ない（第6章）、以下のことを明らかにした。

1) HPCの相対湿度に伴うインピーダンスの変化は吸着水によるイオン導電に起因し、また担持HPCの酸度関数 $H_0$ とその $\log \sigma$ （ $\sigma$ は比導電率）との間の定量的相関性を明らかにし、プロトン移動の実証を得た。

2) プロトン導電性に加え、ナトリウムイオンの関連するイオン導電性やポリ原子の酸化還元性に依存するHPC自身の電子導電性も試料の導電性に寄与する重要な因子であることを明らかにした。

3) ゼルーゲル膜や多孔質ガラスを用いたHPC湿度センサが試作でき、HPCの湿度センサ材料への適用性およびHPC湿度センサの実用性を実証した。特にHPCとして、 $\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}_{0.8}\text{V}_4\text{O}_{40}$ を含む湿度センサが最も高機能性を示した。またHPCの構成元素に依存するHPCの親水/疎水的性質、アルコールとの相互作用の有無、電子導電性の大小などが湿度センサとしての機能を支配する重要な因子であることを明らかにした。

以上の結果は担持HPCの挙動を多角的に究明したものであり、その物性に関して、基礎的にも応用的にも新しい知見を明らかにしたと言える。

論文題目の欧文名は

Studies on the Acidity and Ionic Conductivity of Supported Heteropoly Compounds.

である。