

氏 名	黒 崎 章 人
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 4 年 2 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 49 年 3 月 茨城大学工業短期大学部工業化学科第 2 部卒業
学 位 論 文 題 目	クロロフルオロカーボンによる金属酸化物の 表面フッ素化とその応用に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西山 諒行 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 小沢泉太郎

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

近年、固体表面の関与する分野は多様化、高度化する一方であり、これに伴い金属酸化物の表面改質に関する研究が益々重要になってきている。

様々な表面改質法の中で、表面フッ素化は、特に金属酸化物の触媒活性、表面積、吸着活性などの制御に大きな効果を示すことが知られている。この際、フッ素化剤としてはフッ素水素酸が多く用いられてきたが、その毒性や腐食性による取り扱いの困難、廃液処理が問題となっており、操作性や改質効果の点で一段と優れたフッ素化方法の開発が待たれている。

本研究では、金属酸化物表面に対するフッ素化剤として、これまであまり注目されたことのないクロロフルオロカーボンを取り上げ、新たな気相フッ素化法の開発とその応用を当初の目的とした。更に、本気相フッ素化反応を金属酸化物を触媒とするフロンの水蒸気による分解、無害化に応用した。

### 第 2 章 有機フッ素化合物による $Al_2O_3$ および $SiO_2$ 表面のフッ素化反応

化学的に極めて安定で反応性に乏しいとされるクロロフルオロメタンの金属酸化物に対するフッ素化剤としての能力と特性を検討した。

その結果、クロロフルオロメタンが、数種の金属酸化物に対し、フッ素化剤として十分に作用出来ることを見出した。例えば、 $Al_2O_3$  および  $SiO_2$  表面とクロロフルオロメタンは、それぞれ

350°C及び450°C以上で比較的容易に反応し、表面のフッ素化が達成された。この際、塩素に比べ、フッ素の固定化が優先した。これら表面のフッ素化は、金属酸化物の表面酸性質に強く影響されると共に、フッ素化条件（温度、時間、圧力）やフッ素化剤の安定性（C-F、C-Cl結合の解離エネルギー）により支配されることを明らかにした。

### 第3章 酸化物表面に生成したフッ化物の形態

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系複合酸化物の各表面にクロロフルオロメタンとの反応で生成するフッ化物の形態について検討した。その結果、

(I) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>などの単独酸化物の場合、フッ素はそれぞれ対応する金属原子と結合していることがXPSおよびXRD測定の結果から明らかになった。フッ化物の形態は、比較的温和なフッ素化条件ではいずれも非晶質であり、更に条件をきびしくするとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では安定な $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>が生成し、SiO<sub>2</sub>ではSiF<sub>4</sub>(気体)が生成する。

(II) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系複合酸化物(TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の場合、フッ素はAl原子と優先的に結合している事がXPS測定から示された。また、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5~20%)では、結晶性のフッ化物をほとんど生成せずに、表面フッ素含有率を38原子%までも増大させることが出来た。これは、酸化物およびフッ化物においてAlとCrとが固溶可能であり、結晶化を阻害しうためと考えられる。

### 第4章 金属酸化物の表面特性に対するフッ素化の効果

ガラス板表面のぬれ性や酸化物粉体(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の気体吸着特性(吸着温度50°C)に対する表面フッ素化の効果を検討した。

各種液体の接触角のZismanプロットから、フッ素化後の石英ガラス表面の臨界表面張力 $\gamma_c$ は49dyn/cmであり、酸化物特有の高エネルギー表面から有機ポリマーに類似した低エネルギー表面に変化していることが分かった(図1)。

更にフッ素化に伴う酸化物粉体の気体吸着特性の変化から、以下の様な、従来法では得られない新しい改質効果が本気相フッ素化により生じることを明らかにした。すなわち、

(I) SiO<sub>2</sub>粉体の表面フッ素化では、疎水、疎油性が増大し、ペルフルオロ化合物の吸着量が増大する。これは表面エネルギーの低下によると考えられる。

(II) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体の表面フッ素化では、疎油性は増大するが、表面水酸基の残存により、SiO<sub>2</sub>粉

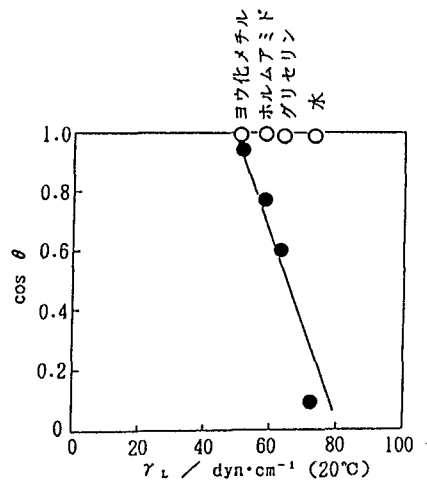


図1 石英ガラス及び石英ガラス-CCl<sub>3</sub>Fに対する各種液体の接触角 $\theta$ のZismanプロット  
○:石英ガラス, ●:石英ガラス-CCl<sub>3</sub>F (表面F含有率0.7%)

体と異なり親水性が増大する。

(Ⅲ)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体の表面フッ素化では、疎水、疎油性とも増大し、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との中間的な性質を示す。

## 第5章 フッ素化表面の固体酸塩基性と触媒活性

表面フッ素化した金属酸化物の固体酸塩基性と触媒活性について検討した。ここで行った主な触媒反応は、超強酸点により促進される室温付近でのアルカンの骨格異性化（気相封鎖循環法）、強酸点により促進されるメタノールのオレフィンへの転換（パルス法）及びベンゼンのアルキル化（常圧気相流通法）である。

(I) 本方法でフッ素化した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は Lewis 型の固体超強酸性 ( $-13.5 \geq H_0 > -14.52$ ) を示すことを見い出した。そして、現在ではまだ数少ない固体超強酸として、室温付近におけるアルカン ( $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ ) の骨格異性化に安定した触媒活性を示すことを明らかにした (表1)。これらの特性の発現は、本フッ素化により表面に生成する非晶質のフッ化物層に由来するものと考えられる。

表1  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CClF}_3$  触媒<sup>a)</sup>によるアルカンの反応<sup>b)</sup>

反応物	反応温度 /°C	生成物分布/mol%						
		$\text{C}_3$	i- $\text{C}_4$	$\text{C}_4$	i- $\text{C}_5$	$\text{C}_5$	i- $\text{C}_6$	$\text{C}_6$
ブタン	0	0	2.8	<u>97.2</u>	trace	0	0	0
ブタン	25	trace	12.4	<u>87.2</u>	0.4	trace	0	0
イソペンタン	0	0	29.0	0	<u>57.5</u>	1.7	11.8	0
ペンタン	0	0	0.6	0	<u>40.6</u>	<u>58.8</u>	trace	0
ヘキサン	0	0	4.7	0	8.2	0	45.7	<u>41.4</u>

a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (600°C, 3h空焼) を触媒反応装置 (0.32 l) 内で低圧気相循環法により、 $\text{CClF}_3$  圧 54Torr、420°C、30min フッ素化した。

b) 触媒重量: 0.3g、反応物初期圧: 47Torr、反応時間: 4h .

(II)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系複合酸化物のフッ素化では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以上の超強酸性を示すものは見だされないが、これらの複合酸化物が本来有する強酸性が更に増大し、メタノールからオレフィンへの転換反応に触媒活性を示した。

(III)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒 ( $\text{Si}/\text{Al} = 85/15$ ) のフッ素化では、プロペンによるベンゼンやナフタレンのアルキル化に対する触媒寿命が著しく改善された。この効果は、第4章で示した表面の疎水、疎油化、すなわち表面エネルギーの低下により、活性低下の原因である生成物や炭素質の付着、堆積が抑制されるためと考えられる。

## 第6章 水蒸気によるフロン類の接触分解反応

フロン（クロロフルオロカーボン類）の接触分解に対し、本研究で取り上げてきたクロロフルオロカーボンによる金属酸化物の表面フッ素化反応を応用した。種々の金属酸化物を触媒とし、水蒸気によるフロンの分解（ $\text{CClF}_3$ で例示する）；



を通常の常圧気相流通法で試みた。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及びプロトン型ゼオライトが分解反応に触媒活性を示した。特に $\text{Al}_2\text{O}_3$ は高い触媒活性を示し、反応温度 $600^\circ\text{C}$ において、オゾン層破壊の原因とされる特定フロン（ $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ など）を失活することなく定常的にほぼ100%分解することが出来た（図2）。

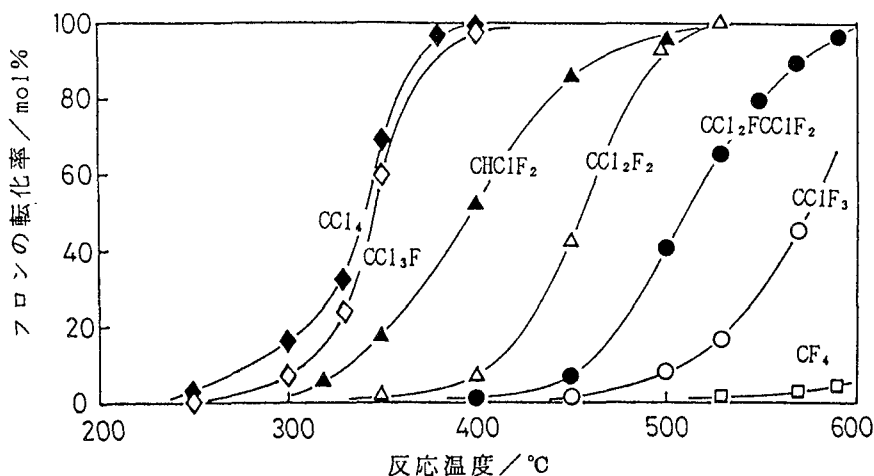


図2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を触媒とする水蒸気によるフロン類の分解反応

表面組成や表面水酸基量の測定結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるフロン分解は、触媒表面のハロゲン化とその加水分解とを含んだ経路で進行しているものと考えられる。

## 第7章 総括

第2章～第6章の成果を総括した。

## 審査結果の要旨

近年、固体表面機能への要求は多様化、高度化し、表面改質に関する研究が益々重要になっている。金属酸化物の表面改質法の中で、表面フッ素化は、特に触媒活性、表面積、吸着活性などの制御に大きな効果を示す。フッ素化剤としてはフッ化水素酸が多く用いられてきたが、その毒性や腐食性、廃液処理の問題から、操作性や改質効果のより優れたフッ素化方法の開発が待たれている。本論文は、金属酸化物表面のフッ素化剤としてこれまであまり注目されなかったクロロフルオロカーボンを取り上げ、新たな気相フッ素化法を開発し、その応用を研究したもので、全編7章より成る。

第1章は、緒論である。

第2章ではクロロフルオロメタンの金属酸化物に対するフッ素化剤としての能力と特性を検討している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ 表面とクロロフルオロメタンは、それぞれ $350^\circ\text{C}$ 及び $450^\circ\text{C}$ 以上で比較的容易に反応し、塩素に比べ、フッ素の表面への固定化が優先することを示し、処理条件、フッ素化剤の安定性の影響を解明している。

第3章では酸化物表面に生成したフッ化物の形態を吟味し、(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{SiO}_2$ などの単独酸化物では、フッ素はそれぞれの金属原子へ結合しており、フッ化物は、処理条件により、非晶質であったり、安定な $\text{AlF}_3$ 結晶や $\text{SiF}_4$ であること、(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物では、フッ素はAl原子と優先的に結合していること、(3)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系では、結晶性のフッ化物をほとんど生成せずに、表面フッ素含有率を38原子%までにも増大できること、などの有用な知見を得ている。

第4章では、ガラス板表面のぬれ性や酸化物粉体の気体吸着特性に対する表面フッ素化の効果を検討している。各種液体の接触角測定からフッ素化後の石英ガラス表面が低エネルギー化していること、 $\text{SiO}_2$ 粉体では疎水・疎油性が増大し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体では疎油性と共に親水性が増大すること、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体は、 $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ との中間的な性質を示すこと、などを明らかにしている。

第5章ではフッ素化表面の固体酸塩基特性と触媒活性との関係を吟味している。本方法でフッ素化した $\text{Al}_2\text{O}_3$ はLewis型の固体超強酸性を示すことを見出し、室温付近におけるアルカンの骨格異性化に安定した触媒活性を示すこと、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物では、本来の強酸性がフッ素化でさらに増大し、メタノールからオレフィンへの転換反応に触媒活性を示すこと、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒のフッ素化では、プロペンによる芳香族のアルキル化に対する触媒寿命が著しく改善されることなどの興味ある事柄を明らかにしている。

第6章ではフッ素化反応の応用として、種々の金属酸化物を触媒とし、水蒸気によるフロン分解を常圧気相流通法で試みている。その結果 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が高い触媒活性を示し、反応温度 $600^\circ\text{C}$ で、オゾン層破壊の原因物質である特定フロンを定常的にほぼ100%分解出来ることを示し、その反応経路を考察している。これは注目される知見である。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は金属酸化物の新しい表面フッ素化法による材料の機能化の方法を提示し、かつその応用を明らかにしたもので、化学工学ならびに表面工学に対する寄与が少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。