

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年12月14日 (14.12.2006)

PCT

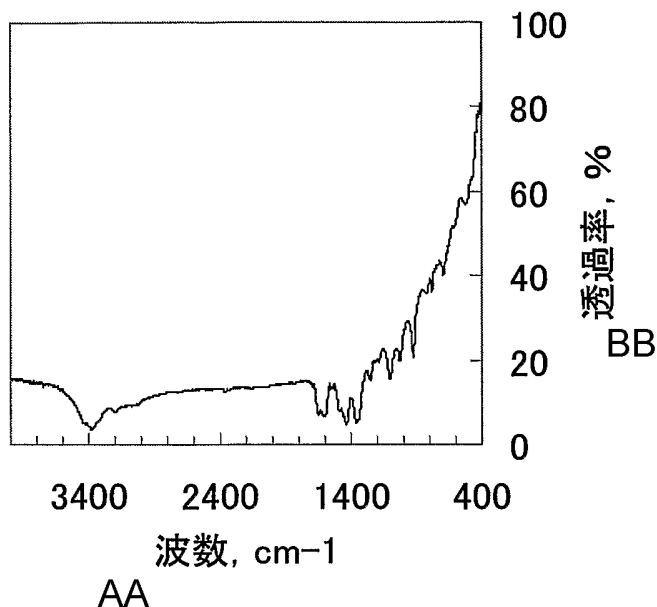
(10) 国際公開番号
WO 2006/132292 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 79/08 (2006.01) C01B 21/082 (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/311463
- (22) 国際出願日: 2006年6月1日 (01.06.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-165770 2005年6月6日 (06.06.2005) JP
特願2005-266732 2005年9月14日 (14.09.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大島 伸司 (OSHIMA, Shinji) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 森田 順之 (MORITA, Nobuyuki); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番8号 渡瀬ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

/ 続葉有 /

(54) Title: POROUS SUBSTANCE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 多孔性物質およびその製造方法

AA WAVENUMBER, cm⁻¹
BB TRANSMITTANCE, %

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a porous substance which is lightweight, has a highly developed microporous structure and has an excellent gas adsorption property, by the dehydrogenation of a compound having two or more amine-borane adduct structures in the molecule.

(57) 要約: アミン・ボランアダクト構造を1分子に2個以上持つ化合物を脱水素反応させることにより軽量で、高度に細孔構造が発達し、ガス吸蔵能に優れた多孔性物質を製造する方法を提供する。



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

多孔性物質およびその製造方法

〔技術分野〕

本発明はガス吸蔵材料、触媒担体などとして有用な多孔性物質およびその製造方法に関する。

〔背景技術〕

ゼオライト、シリカ、アルミナを始めとする金属酸化物や活性炭などの多孔性物質は触媒、触媒担体、吸着剤など、様々な工業的価値を有する。特に、高度に細孔の発達した材料は、反応や吸着における選択性が高いこと、触媒担体として用いた場合、触媒活性種の分散性が高いことなどが知られており、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、窒化ホウ素ナノチューブなどが注目されている。しかしながら、これらの物質は大きなスケールでの製造が困難であり、工業的に安価に提供することには限界がある。

一方、多孔性物質の将来的に重要な用途として水素やメタンの貯蔵、輸送への応用がある。この中でも特に水素の貯蔵、輸送は技術的に困難であるが非常に重要である。

水素は石油精製、化学産業などをはじめとしてあらゆる産業分野において広く用いられているが、特に近年、将来のエネルギーとして注目されてきており、燃料電池を中心に研究が進められている。しかし、水素ガスは熱量あたりの体積が大きく、また液化に必要なエネルギーも大きいため、そのまま貯蔵、輸送することは難しいという問題がある（例えば、非特許文献1参照。）。従って、燃料電池自動車のような移動体および分散電源として燃料電池を用いる場合など、水素を効率的に輸送し貯蔵する技術が求められていた。

この方法として、水素を液体水素として貯蔵・運搬し使用する方法が提案されているが、液化温度が -253°C という極低温であるため取り扱いにくい、液化に必要なエネルギーが膨大でありトータルとしてのエネルギー効率が低いという問題がある（例えば、非特許文献2参照。）。

これに対し、水素を高圧ガスとして運搬し使用する方法が実用化されている。しかし、この方法は危険な高圧ガスを取り扱うこと、35 MPa などのきわめて高圧にしても体積が過大になり小型化が困難なことなどに問題がある（例えば、非特許文献 3 参照。）。

水素吸蔵合金への吸蔵も有力な方法である。しかし、水素吸蔵量は通常 3 % 程度であり、移動体などに用いるためには不十分であるばかりか重量が重くなりすぎる。さらに、水素放出時に多くの熱が必要であるためエネルギー効率が低くなる、システムが複雑になるなどの欠点を有している（例えば、非特許文献 4 参照。）。

一方、水素ガスをコンパクトに運搬する技術として水素吸蔵材料の利用が考えられている。この技術は、水素放出が常温で可能であるのでシステムがシンプルである上、一般に水素放出に熱を必要とせずエネルギー効率が高等の特徴があるため、材料の開発が盛んになされている。その中で、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーなどの材料が高い吸蔵量を示すとの報告があるが（例えば、非特許文献 5 参照。）、再現性が疑問視されており、十分な再現性を持ちながら高い吸蔵性能を持つ水素吸蔵材料の開発は未だ実現したとは言えない状況である。

したがって、高い吸蔵性能を持つ材料の開発が求められており、高い吸蔵能を持つ材料として、水素と同レベルのサイズの細孔を持つ材料が検討されている。その例が前述のカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーであるが、その他に炭素系を中心として様々な材料が試みられている。また、カーボン以外の材料として、窒化ホウ素ナノチューブや多孔性錯体などが報告されている（例えば、非特許文献 6 および非特許文献 7 参照。）。しかし、一部に高い吸蔵量を示す材料の報告があるものの信頼に足り得るデータとは言えないのが現状である。

(1) 非特許文献 1： 小林，「季報エネルギー総合工学」，第 25 巻，第 4 号，2003 年，p. 73-87

(2) 非特許文献 2： 栗山，「エネルギー資源」，第 24 巻，第 6 号，2003 年，p. 23-27

(3) 非特許文献 3： 秋山ら，「エンジンテクノロジー」，第 5 巻，第 3 号，2003 年，p. 43-47

(4) 非特許文献 4： 秋葉，「エンジンテクノロジー」，第 5 巻，第 3 号，2

003年, p. 36-42頁

(5) 非特許文献5: エー・チャンバース (A.Chambers) 外, 「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー・B (J.Phys.Chem.B)」, (米国), 102巻, 1998年, p. 4253-4256

(6) 非特許文献6: レンツヒ・マ (Renzhi Ma) 外, 「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソウサイエティ (J.Am.Chem.Soc.)」, (米国), 124巻, 2002年, p. 7672-7673

(7) 非特許文献7: ナタニール・エル・ロシ (Nathaniel.L.Rosi) 外, 「サイエンス (Science)」, (米国), 300巻, 2003年, p. 1127-1129

[発明の開示]

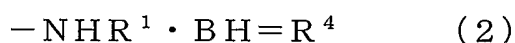
本発明は、軽量で、高度に細孔構造が発達した、特にガス吸蔵能に優れた多孔性物質およびその製造方法を提供するものであり、また大きなスケールでの製造が可能な多孔性物質の製造方法を提供するものである。

本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、アミン・ボランアダクト構造を1分子中に2個以上、好ましくは3個以上持つ化合物を脱水素反応により重合させて多孔性物質を製造することにより前記目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

すなわち、本発明は、アミン・ボランアダクト構造を1分子に2個以上持つアミン・ボランアダクト化合物を脱水素反応させることを特徴とする多孔性物質の製造方法に関する。

また、本発明は、前記アミン・ボランアダクト化合物が、有機化合物の骨格にアミン・ボランアダクト構造を2個以上持つ化合物であることを特徴とする前記記載の多孔性物質の製造方法に関する。

また、本発明は、アミン・ボランアダクト構造が下記一般式(1)または一般式(2)で示される構造であることを特徴とする前記記載の多孔性物質の製造方法に関する。



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ個別に、水素原子あるいは炭素数1～

10の炭化水素基を表わし、 R^4 は炭素数4～15の炭化水素基であって、その両端がホウ素原子に結合している基を表わす。)

また、本発明は、前記記載の方法により製造される多孔性物質に関する。

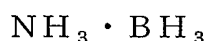
また、本発明は、ガス吸蔵用として使用することを特徴とする前記記載の多孔性物質に関する。

また、本発明は、前記記載の多孔性物質を使用することを特徴とするガスの吸蔵方法に関する。

以下、本発明を詳述する。

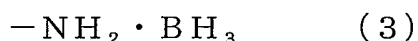
本発明において、多孔性物質の原料として用いられるアミン・ボランアダクト化合物は、アミン・ボランアダクト構造を1分子に2個以上、好ましくは3個以上持つ化合物である。特に、有機化合物の骨格にアミン・ボランアダクト構造が1分子中に2個以上、好ましくは3個以上結合した化合物が好ましく、さらに好ましくは芳香族からなる骨格にアミン・ボランアダクト構造が1分子に2個以上、好ましくは3個以上結合した化合物である。

アミン・ボランアダクト化合物で最も簡単な化合物は下記で示されるアンモニアとボランからなる化合物である。

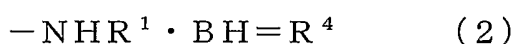


この化合物は、アンモニアの窒素原子上の対電子がボランの空軌道と相互作用してなる一種の錯化合物であり、式中の・はそういった錯結合を意味するが、一般に常温で安定に存在できる。

本発明でいうアミン・ボランアダクト構造とは、下記式(3)あるいは下記式(3)における水素のいずれかが炭化水素基で置換された構造のものであり、好ましくは窒素上の水素が置換されたものである。



式(3)における水素のいずれかが炭化水素基で置換された構造のものとしては、例えば下記一般式(1)または一般式(2)で示される構造が挙げられる。

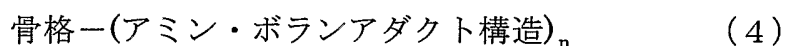


(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ個別に、水素原子あるいは炭素数1～

10の炭化水素基を表わし、 R^4 は炭素数4～15の炭化水素基であって、その両端がホウ素原子に結合している基を表わす。）

アミン・ボランアダクト構造の具体例としては、 $-NH_2 \cdot BH_3$ 、 $-NH(C_6H_5) \cdot BH_3$ 、 $-NH(C_2H_5) \cdot BH_3$ 、 $-NH(C_3H_7) \cdot BH_3$ 、 $-NH(C_6H_5) \cdot BH_3$ 、 $-NH_2 \cdot BH_2(CH_3)$ 、 $-NH_2 \cdot BH_2(C_2H_5)$ 、 $-NH_2 \cdot BH_2(C_3H_7)$ 、 $-NH_2 \cdot BH_2(C_6H_5)$ 、 $-NH_2 \cdot BH(CH_3)_2$ 、 $-NH_2 \cdot BH(C_2H_5)_2$ 、 $-NH_2 \cdot BH(C_3H_7)_2$ 、 $-NH_2 \cdot BH(C_6H_5)_2$ 、 $-NH_2 \cdot BH(-C_4H_8-)$ 、 $-NH_2 \cdot BH(-C_5H_{10}-)$ などを例示することができるが、 $-NH_2 \cdot BH_3$ が最も好ましく使用される。

アミン・ボランアダクト構造を1分子中に2個以上持つ化合物としては、下記一般式(4)に示す構造を有する化合物を挙げることができる。



(ここで、 n は2以上の整数を示す。)

一般式(4)における骨格とは、アミン・ボランアダクト構造を2個以上結合可能な化合物の骨格を指し、一般に水素原子を少なくとも2個以上含む化合物の骨格であり、アミン・ボランアダクト構造は該水素原子に置き換わる形で該骨格に結合する。具体的には、有機化合物骨格あるいは無機化合物骨格、金属錯体骨格のような有機化合物と無機化合物の複合体骨格が採用できるが、有機化合物骨格が好ましく、芳香族化合物骨格がより好ましい。

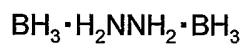
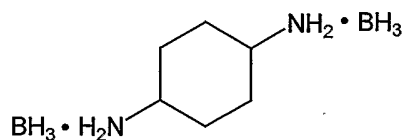
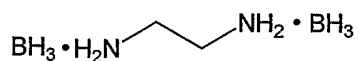
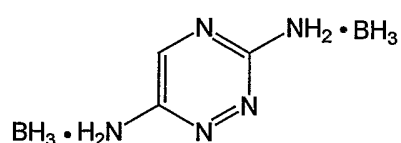
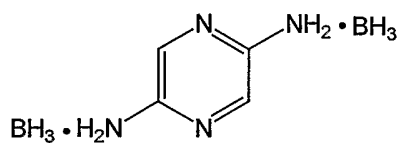
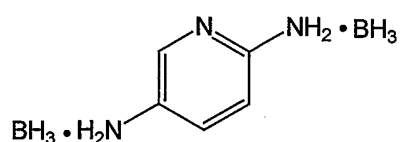
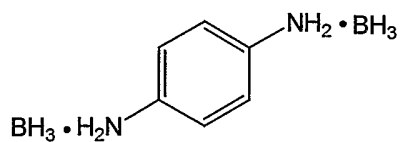
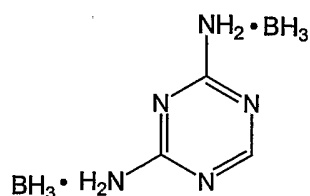
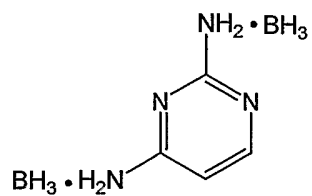
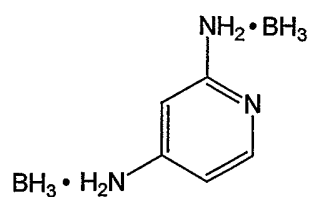
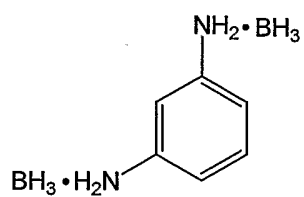
以下に、有機化合物骨格の例を具体的に示すが、アミン・ボランアダクト構造は骨格の基となる有機化合物中の何れの水素と置き換わっても良い。また、骨格として、例示したものの水素の一部がメチル基、フェニル基などで置換されていてもよい。

好ましい有機化合物の骨格としては、メタン、エタン、プロパン、ブタンなどの直鎖炭化水素の骨格、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタンなどの分岐炭化水素の骨格、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサ

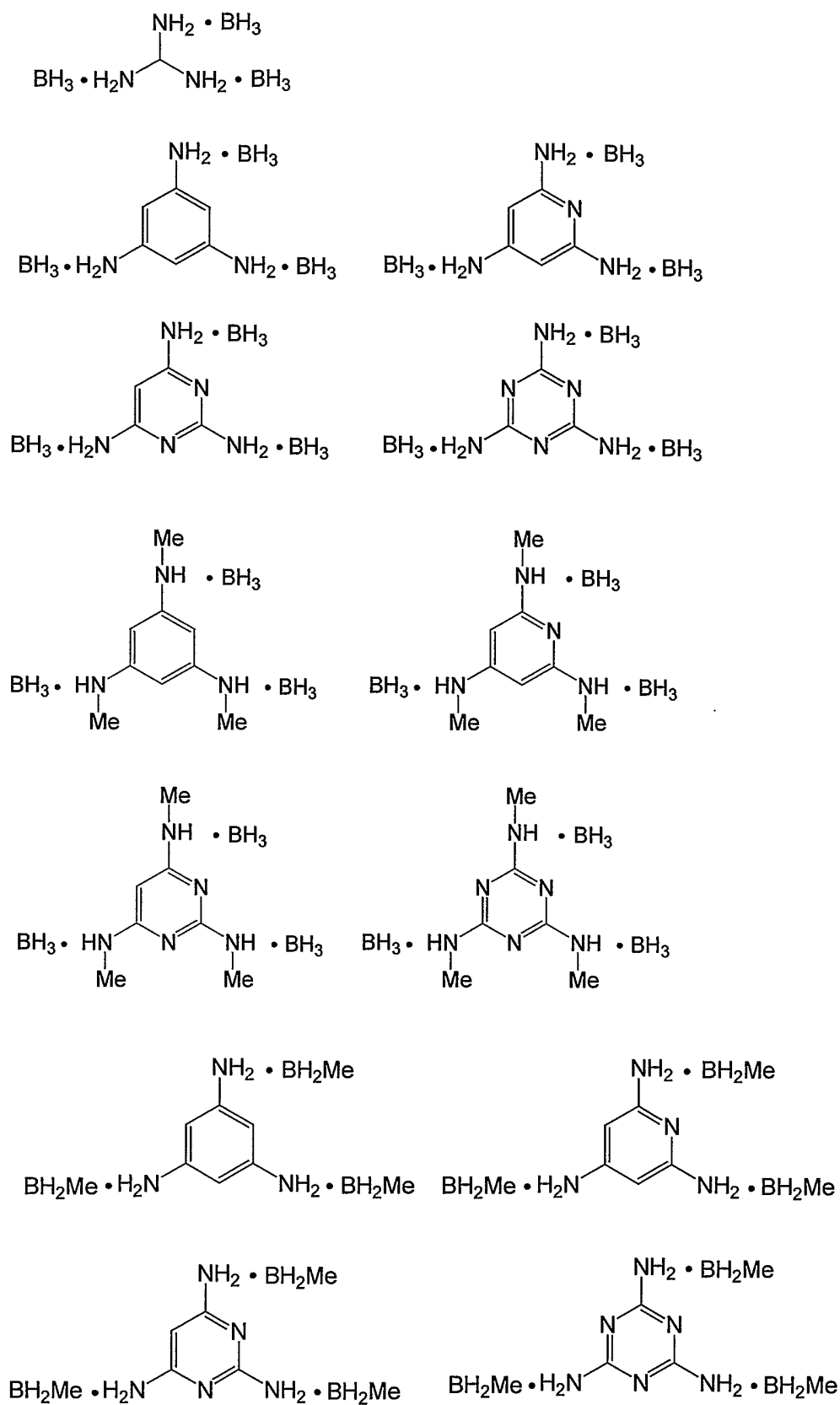
ン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂環族の骨格、オキセタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリンなどの飽和ヘテロ環の骨格、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、フェナントレン、テトラリン、アントラセン、ピレン、トリフェニレンなどの芳香族の骨格、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、ベンゾフラン、インドール、キノリン、イソキノリンなどのヘテロ芳香族の骨格などが例示される。この中でも、芳香族およびヘテロ芳香族の骨格が最も好ましく使用される。

本発明で用いられるアミン・ボランアダクト構造を1分子に2個以上持つアミン・ボランアダクト化合物は、化合物中のアミン・ボランアダクト構造の全部あるいは一部が同じ構造のものでも良いし、その全てが異なるものであっても良い。

本発明で用いられるアミン・ボランアダクト構造を2個持つアミン・ボランアダクト化合物としては、具体的には下記のものを挙げる事ができる。



本発明で用いられるアミン・ボランアダクト構造を3個以上持つアミン・ボランアダクト化合物としては、具体的には下記のことを挙げる事ができる。



本発明においては、アミン・ボランアダクト化合物は単品を用いることもできるが、これらの混合物を用いることもできる。例えば、アミン・ボランアダクト構造を1分子中に持つ数が同数の化合物同志の混合物であっても、アミン・ボランアダクト構造を1分子中に持つ数が異なる化合物との混合物であってもよい。あるいはさらに、 $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$ などのようなアミン・ボランアダクト構造を1分子に1個持つ化合物を混合させて用いることもできる。この場合、反応に用いるアミン・ボランアダクト化合物中におけるアミン・ボランアダクト構造を1分子に1個持つ化合物の含有割合は、50モル%以下であることが好ましく、より好ましくは40モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下であることが望ましい。

本発明で用いられるアミン・ボランアダクト構造を1分子に2個以上持つアミン・ボランアダクト化合物の製造法については特に制限はないが、一般にアミノ基を1分子に2個以上持つ化合物（以後、アミン化合物と称する。）に、ジボラン、ボランテトラヒドロフラン錯体、ボランジメチルスルフィド錯体、ボラントリエチルアミン錯体、メチルボランなどのボラン化合物を反応させることにより得ることができる。ここで、アミン化合物として、アミン塩酸塩、アミン硫酸塩などのような塩を使用し、ボラン化合物として、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウムなどを用いて製造することもできる。

該アミン・ボランアダクト化合物は、前記アミン化合物あるいはその塩に対してアミノ基と等量の前記ボラン化合物を反応させて得ることができる。一方、1分子中に2個以上のボラン基を持つ化合物に対し、1分子中にアミノ基を一個以上持つ有機化合物を反応させて得ることも可能である。

一般にボラン化合物に含まれるホウ素原子数総量とアミン化合物に含まれるアミノ基数総量はほぼ等しくなるように原料比は決定され、これを基準量とするが、ホウ素原子数総量あるいはアミノ基数総量のどちらかが他方より多くなることもできる。この場合、ホウ素原子数総量が多い場合はアミノ基数総量の基準量の2倍以下、好ましくは1.5倍以下、アミノ基数総量が多い場合は基準量の1.5倍以下、好ましくは1.2倍以下の範囲で調整される。

本発明に用いることができるアミン化合物は一般に、アミノ基を一分子に2個以上持つ有機化合物であり、具体的には、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、フェニレンジアミン、ジアミノピリジン、ジアミノピリダジン、ジアミノピリミジン、ジアミノピラジン、トリアミノベンゼン、トリアミノピリジン、トリアミノピリミジン、メラミン、テトラアミノベンゼン、トリアミノナフタレン、テトラアミノナフタレン、などを挙げることができるが、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、メラミンなどが特に好ましく使用できる。

また、アミン・ボランアダクト構造を1分子中に1個持つ化合物を添加する場合には、アニリン、アミノピリジン、アミノピリダジン、アミノピリミジン、アミノピラジンなどのアミノ基を1分子中に1個持つ化合物用いることができる。

次に、脱水素反応について説明する。

本発明は、前記したアミン・ボランアダクト化合物を脱水素反応により重合させて多孔性物質を製造する。脱水素反応は架橋重合を伴い、生成物も架橋重合体となる。

アミン・ボランアダクト化合物の脱水素反応は公知の方法を採用することができる。例えば、該アミン・ボランアダクト化合物を加熱することで脱水素反応を進行させることができる。この時、反応温度は、通常、室温～400℃、好ましくは50～300℃、さらに好ましくは100～250℃で行うことができる。

本発明の脱水素反応では、触媒の非存在下に行っても良いが、触媒の存在下に行うこともできる。この時用いられる触媒としては、均一系触媒、不均一系触媒のいずれも使用できる。均一系触媒としては、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、ルテニウム、イリジウムなどの周期律表第VIII族金属あるいはその錯体を挙げることができる。不均一系触媒としては、ゼオライト、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、マグネシア、カルシアなどの金属酸化物あるいはこれらの金属酸化物に前記金属あるいは錯体を担持したものが使用可能である。

脱水素反応は溶媒無しでも実施できるが、適当な溶媒（例えば、テトラヒドロフラン、トルエン、1-メチル-2-ピロリドンなど）の存在下に実施しても良い。

また脱水素反応は、常圧、減圧、加圧の何れの圧力条件下でも実施することができ、また、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下あるいは水素雰囲気下において実施することができる。

脱水素反応後、生成した多孔性物質から溶媒など揮発性成分を除去した後、さらに高温で焼成処理することも可能である。この時の焼成の温度は特に限定されないが、通常200～1000℃、好ましくは300℃～800℃で実施される。この時も、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、あるいは水素雰囲気下で実施されることが好ましい。

以上の方法により、高度に細孔構造が発達した多孔性物質を製造することができる。そのBET法による表面積は通常1 m²/g以上、好ましくは5 m²/g以上、さらに好ましくは10 m²/g以上である。

また、かかる多孔性物質は、ホウ素、窒素、炭素、水素という軽い元素を主成分とした材料により構成されているため軽量の材料である。

従って、該多孔性物質は触媒、触媒担体、吸着剤あるいはガス吸蔵材料として利用することができ、特に、軽量かつ体積エネルギー密度の高い水素やメタンの貯蔵、輸送用として好適である。

[産業上の利用可能性]

工業的に入手容易なボラン化合物とアミン化合物から合成できるアミン・ボランアダクト化合物を脱水素反応させるという簡便な方法により、軽量で、高度に細孔構造が発達した、特にガス吸蔵能に優れた多孔性物質を製造することができる。

[発明を実施するための最良の形態]

以下、実施例を挙げ本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<実施例1>

(1) 1, 3, 5-トリアミノベンゼン・ボランアダクトの合成

1, 3, 5-トリアミノベンゼン 2.46 g およびテトラヒドロフラン (脱水)

200 mLを混合し、窒素気流下で80℃に加熱して溶解した。次に溶液をアイスバスで冷却しながら、1.0 M ボランテトラヒドロフラン錯体60 mLを徐々に滴下した。室温で1時間攪拌して反応させた後、ドライアイス・アセトン浴で冷却しながら真空乾燥を行った結果、1, 3, 5-トリアミノベンゼン・ボランアダクト3.2 gを茶色の残渣として得た。

(2) 多孔性物質の製造

得られた1, 3, 5-トリアミノベンゼン・ボランアダクト500 mgを窒素雰囲気下、100℃に加熱して脱水素反応を行った。発泡が収まった後、100℃で真空排気した。

生成した多孔性物質の赤外吸収スペクトルを図1に示す。このスペクトルを分析した結果、 1373 cm^{-1} および 1471 cm^{-1} にBN伸縮に由来するピークが出現したのが確認された。

(3) 水素吸蔵能の測定

生成多孔性物質の水素吸蔵能を容量法で評価した。測定を行う前に、多孔性物質を100℃、真空で2時間処理した。室温で9.5 MPaまで昇圧して水素吸蔵能を測定した結果、9.5 MPaで0.22質量%の水素を吸蔵した。

<実施例2>

実施例1に記載の多孔性物質を窒素気流下で600℃、2時間焼成した。窒素吸着法により、焼成生成物のBET比表面積を測定した結果、 $23\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

次に、この焼成生成物の水素吸蔵能を容量法で評価した。なお、測定を行う前に、焼成生成物を100℃、真空で2時間処理した。室温で9.5 MPaまで昇圧して水素吸蔵能を測定した結果、9.5 MPaで0.35質量%の水素を吸蔵した。

<実施例3>

(1) 2, 4, 6-トリアミノピリミジン・ボランアダクトの合成

2, 4, 6-トリアミノピリミジン0.6 gおよび1-メチルー2-ピロリドン(脱水)200 mLを混合し、窒素気流下で80℃に加熱して溶解した。次に

溶液をアイスバスで冷却しながら、1.0 M ボランテトラヒドロフラン錯体 30 mL を徐々に滴下した。室温で1時間攪拌を続けた後、反応溶液を60℃まで昇温して2時間攪拌すると、大量の沈殿物が生成した。反応液を吸引ろ過して沈殿物を採取し、60℃で8時間、真空加熱乾燥して0.7 g を茶色の残渣として得た。

(2) 多孔性物質の製造

得られた2, 4, 6-トリアミノピリミジン・ボランアダクト 500 mg を真空下、100℃に加熱して8時間脱水素反応を行った。

生成した多孔性物質の赤外吸収スペクトルを図2に示す。このスペクトルを分析した結果、 1384 cm^{-1} にBN伸縮に由来するピークが出現したのが確認された。

(3) 水素吸蔵能の測定

生成多孔性物質の水素吸蔵能を容量法で評価した。測定を行う前に、多孔性物質を100℃、真空で2時間処理した。室温で9.5 MPa まで昇圧して水素吸蔵能を測定した結果、9.5 MPa で0.2質量%の水素を吸蔵した。

<実施例4>

実施例3に記載の多孔性物質を窒素気流下で600℃、2時間焼成した。窒素吸着法により、焼成生成物のBET比表面積を測定した結果、 $13\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

次に、この焼成生成物の水素吸蔵能を容量法で評価した。なお、測定を行う前に、焼成生成物を100℃、真空で2時間処理した。室温で9.5 MPa まで昇圧して水素吸蔵能を測定した結果、9.5 MPa で0.24質量%の水素を吸蔵した。

<実施例5>

(1) 1, 4-フェニレンジアミン・ボランアダクトの合成

1, 4-フェニレンジアミン 2.16 g およびテトラヒドロフラン (脱水) 200 mL を混合し、溶解させた。次に溶液をアイスバスで冷却しながら、1.0 M ボランテトラヒドロフラン錯体 40 mL を徐々に滴下した。室温で1時間攪拌

して反応させた後、ドライアイス・アセトン浴で冷却しながら真空乾燥を行った結果、1, 4-フェニレンジアミン・ボランアダクト2.7 gを無色の残渣として得た。

(2) 多孔性物質の製造

得られた1, 4-フェニレンジアミン・ボランアダクト500 mgを窒素雰囲気下、100℃に加熱して脱水素反応を行った。発泡が収まった後、100℃で真空排気した。

この多孔性物質の赤外吸収スペクトルを分析した結果、 1375 cm^{-1} および 1473 cm^{-1} にBN伸縮に由来するピークが出現したのが確認された。

(3) 水素吸蔵能の測定

生成多孔性物質の水素吸蔵能を容量法で評価した。測定を行う前に、多孔性物質を100℃、真空で2時間処理した。室温で9.5 MPaまで昇圧して水素吸蔵能を測定した結果、9.5 MPaで0.1質量%の水素を吸蔵した。

<実施例6>

実施例5に記載の多孔性物質を窒素気流下で600℃、2時間焼成した。窒素吸着法により、焼成生成物のBET比表面積を測定した結果、 $18\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

次に、この焼成生成物の水素吸蔵能を容量法で評価した。なお、測定を行う前に、焼成生成物を100℃、真空で2時間処理した。室温で9.5 MPaまで昇圧して水素吸蔵能を測定した結果、9.5 MPaで0.27質量%の水素を吸蔵した。

<実施例7>

2, 6-ジアミノピリジン2.18 gを1-メチル-2-ピロリドン(脱水)200 mLに溶解させた。次に、溶液をアイスバスで冷却しながら1.0 Mボランテトラヒドロフラン錯体40 mLを徐々に滴下した。

得られた2, 6-ジアミノピリジン・ボランアダクト溶液を減圧下、100℃に加熱しながら8時間かけて溶媒を除去すると共に脱水素反応を行った。

生成した多孔性物質の赤外吸収スペクトルには、 1387 cm^{-1} にBN伸縮に

由来するピークが出現したのが確認された。

生成多孔性物質の水素吸蔵能を容量法で評価した。測定を行う前に、多孔性物質を100℃、真空で2時間処理した。室温で9.5 MPaまで昇圧して水素吸蔵能を測定した結果、9.5 MPaで0.15質量%の水素を吸蔵した。

<実施例8>

実施例7に記載の多孔性物質を窒素気流下で600℃、2時間焼成した。窒素吸着法により、焼成生成物のBET比表面積を測定した結果、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

次に、この焼成生成物の水素吸蔵能を容量法で評価した。なお、測定を行う前に、焼成生成物を100℃、真空で2時間処理した。室温で9.5 MPaまで昇圧して水素吸蔵能を測定した結果、9.5 MPaで0.2質量%の水素を吸蔵した。

[図面の簡単な説明]

図1は、実施例1で得られた多孔性物質の赤外吸収スペクトルである。

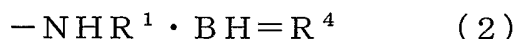
図2は、実施例3で得られた多孔性物質の赤外吸収スペクトルである。

請 求 の 範 囲

1. アミン・ボランアダクト構造を1分子に2個以上持つアミン・ボランアダクト化合物を脱水素反応させることを特徴とする多孔性物質の製造方法。

2. 前記アミン・ボランアダクト化合物が、有機化合物の骨格にアミン・ボランアダクト構造を2個以上持つ化合物であることを特徴とする請求項1に記載の多孔性物質の製造方法。

3. アミン・ボランアダクト構造が一般式(1)または一般式(2)で示される構造であることを特徴とする請求項1または2に記載の多孔性物質の製造方法。



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ個別に、水素原子あるいは炭素数1～10の炭化水素基を表わし、 R^4 は炭素数4～15の炭化水素基であって、その両端がホウ素原子に結合している基を表わす。)

4. 第1項～第3項のいずれかに記載の方法により製造される多孔性物質。

5. ガス吸蔵用として使用することを特徴とする第4項記載の多孔性物質。

6. 第4項記載の多孔性物質を使用することを特徴とするガスの吸蔵方法。

図 1

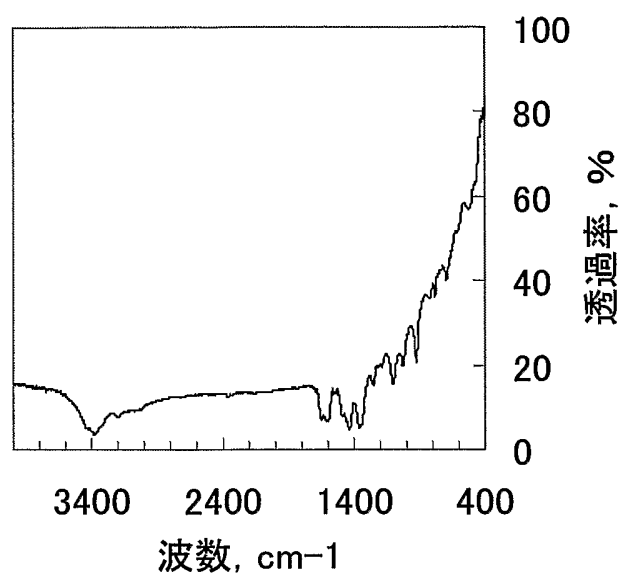
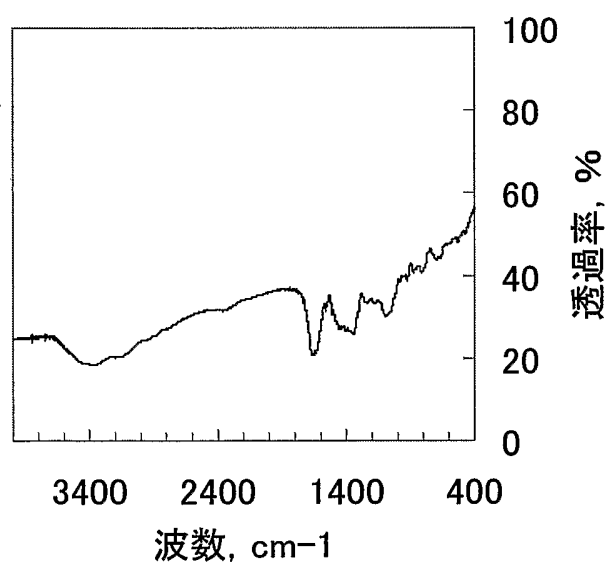


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G79/08 (2006.01), **C01B3/00** (2006.01), **C01B21/082** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G79/08, C01B3/00, C01B21/082

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-67922 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 17 March, 2005 (17.03.05), Claims; Par. Nos. [0008] to [0048]; Figs. 1 to 10 (Family: none)	1-6
P, A	EP 1614955 A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.), 11 January, 2006 (11.01.06), Claims & US 2006/008392 A1 & JP 2006-46646 A	1-6
P, A	JP 2005-232222 A (Nippon Steel Corp.), 02 September, 2005 (02.09.05), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 July, 2006 (12.07.06)

Date of mailing of the international search report
25 July, 2006 (25.07.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311463

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2005-203188 A (Nippon Oil Corp.), 28 July, 2005 (28.07.05), Claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G79/08 (2006.01), C01B3/00 (2006.01), C01B21/082 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G79/08, C01B3/00, C01B21/082

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2005-67922 A (株式会社豊田中央研究所) 2005.03.17, 特許請求の範囲, 段落[0008] - [0048], [図1] - [図10] (ファミリーなし)	1-6
P, A	EP 1614955 A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 2006.01.11, 特許請求の範囲 & US 2006/008392 A1 & JP 2006-46646 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.07.2006

国際調査報告の発送日

25.07.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2005-232222 A (新日本製鐵株式会社)2005. 09. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2005-203188 A (新日本石油株式会社)2005. 07. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6