

氏名	田中 俊輔
所属機関	関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科
研究題目	酸化亜鉛からマイクロ孔性ゼオライト型錯体への結晶転換とイオン伝導性材料としての展開

1. 研究の目的

金属イオンと有機架橋配位子の配位結合によって形成される多孔性金属錯体ポリマー結晶は、①活性炭やゼオライトを凌駕する極めて高い比表面積、②金属と有機物との組み合わせによる幅広い構造設計性、③結晶でありながら高い柔軟性を有することを特長とする。なかでも、無機多孔質材料のゼオライトに類似した結晶構造をもち、亜鉛-イミダゾール類から構成されるマイクロ孔性ゼオライト型錯体は、高い熱的安定性を有するため、次世代のナノ空間材料として期待されている。それらの合成は、配位子と金属イオン間の配位結合・錯形成を基本とするため、液相から固体析出させる方法が一般的である。

本研究では、多孔性金属錯体ポリマー結晶の工業的な利用の普及を目指し、①大量合成可能、②経済的な合成条件、③製品の特性が良好で安定なことを満足させる合成方法を確立するため、メカノケミカル法の利用とその方法論の体系化に取り組んだ。酸化亜鉛を基盤原料として、亜鉛を配位中心とするマイクロ孔性ゼオライト型錯体をメカノケミカル法で合成した。非多孔性の酸化亜鉛から多孔性の結晶に転換するメカニズムを明らかにするとともに、イオン伝導性材料との複合化を利用して空間空隙と界面を制御し、マイクロ孔性ゼオライト型錯体の機能化を試みた。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

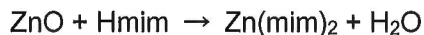
500 ml のアルミナ製容器に酸化亜鉛(ZnO)と 2-メチルイミダゾール(Hmim)の物理混合物(Hmim/ZnO=2)をジルコニアボールとともに入れて、回転式ボールミルで混合した。また、酸化亜鉛には平均一次粒子径の異なる 2 種類(24, 373 nm)を用いた。X 線回折分析法、電子顕微鏡観察、窒素吸着法、フーリエ変換赤外分光法を中心とした構造・形態・細孔特性の解析、示差走査熱量計測定法を中心とした熱物性の解析を駆使し、マイクロ孔性ゼオライト型錯体の物性評価を行った。

ボールミルで混合することにより、酸化亜鉛(平均一次粒径 24 nm)に由来する X 線回折強度は低下する一方、 $2\theta = 7.3^\circ, 12.7^\circ, 18.0^\circ$ 付近に回折ピークが出現し、混合時間の経過とともに回折強度が増加する傾向を示した。この回折パターンはゼオライト型錯体(ZIF-8)結晶特有の SOD 型トポロジーに由来する回折パターンと一致したことから、混合時間の増加に伴い、酸化亜鉛から ZIF-8 への転換反応が進行していると考えられる。TGA 測定において、200– 600 °C にかけて重量減少が観察され、単結晶の ZIF-8 の熱分解域と一致することを確認した。熱重量減少率から推算した酸化亜鉛の ZIF-8 への転化率は、混合 240 時間後においておよそ 80%であった。したがって、およそ 20%の酸化亜鉛は未反応で存在することになる。

ここで、平均一次粒径 373 nm の酸化亜鉛を用いると、酸化亜鉛の転化率は 15%程度に留まった。本手法は固相反応であるため、その反応は出発原料である酸化亜鉛の外表面積に大きく依存すると考えられる。また、酸化亜鉛の結晶外表面に平均およそ 20 nm の ZIF-8 相が形成されることが確認され、酸化亜鉛の結晶外表面から深さ方向およそ 10 nm まで ZIF-8 の転換が進行すると考えられる。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

本手法は、溶媒を必要とせず、ZIF-8 と水のみが生成するクリーンなプロセスである。



ここで、 Zn(mim)_2 はミクロ孔性ゼオライト型錯体 (ZIF-8) の構造式である。また、生成する水は Hmim の溶解および物質移動を促進すると考えられる。一方、酢酸亜鉛を全亜鉛量に対して 10 mol% 添加することにより、反応過程で生じる酢酸が酸化亜鉛を溶解し、ZIF-8 の生成が促進されることを実証した。

さらに、メカノケミカル法による ZIF-8 の合成において、リン酸を添加し、ZIF-8 と複合化させることによって、固体状のプロトン伝導性材料を調製することを試みた。リン酸の添加により、ZIF-8 特有の SOD 構造が崩壊することが明らかになった。一方、得られたゲル状の生成物はプロトン伝導性を示し、300 °C 程度までの比較的高い耐熱安定性を有することを明らかにした。

また、本研究では、ZIF-8 を 0.060 μm から 88 μm まで任意に粒子径制御し(図 1)、ゲスト分子の吸着・拡散挙動と粒子径との相関について評価検討した。調製したサンプルの 87K における Ar 吸脱着等温線を図 2 に示す。測定した全てのサンプルで、相対圧 0.3~0.6 付近において等温線の急激な立ち上がりを確認された。ZIF-8 は有機配位子の回転に起因する構造の柔軟性を有しており、ゲスト分子の吸着が構造転移を誘起することによって発現されるステップ状の吸着等温線が得られることが知られている。本研究では、興味深いことに、そのステップ吸着圧は粒子径が小さくなるほど高圧力側にシフトすることを見出した。つまり、ZIF-8 の粒子径によってその吸着特性を制御することが可能であることを示唆している。

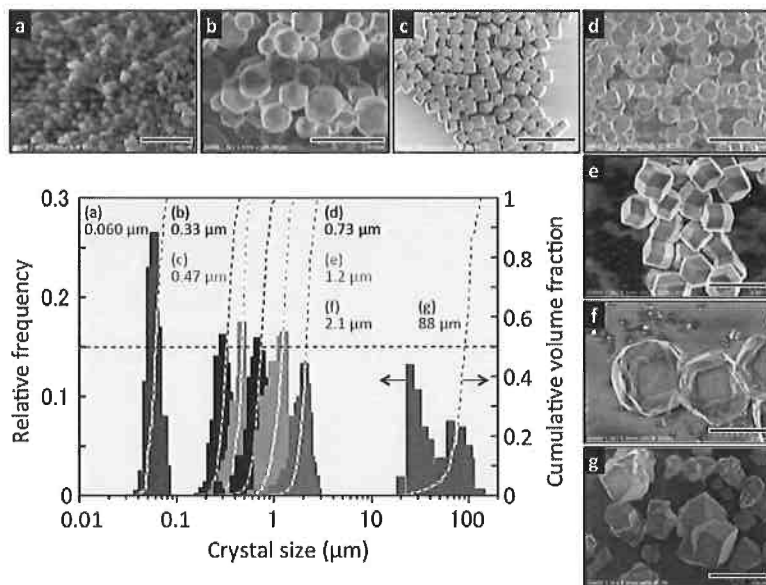


図 1 粒子径を制御した ZIF-8 の電子顕微鏡像と粒子系分布

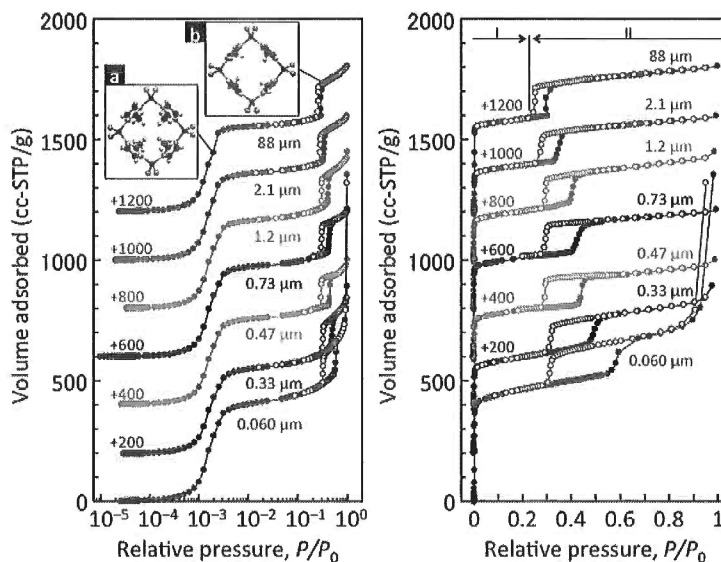


図 2 ZIF-8 の Ar 吸着等温線

(a,b)は配位子の回転による細孔入口径の変化を示す

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

本研究課題において基盤材料とした酸化亜鉛は、当面枯渇の恐れがなく、安全で安価であり、機能性材料の工業的な利用普及の目的に合致した原料である。また、酸化亜鉛は、代表的な n 型半導体であり、その光学特性、圧電性、導電性などにより、広範囲な産業分野への応用展開の可能性を有する汎用性の高いセラミックス材料である。本研究で提案・実証したメカノケミカル法を利用し、機械的エネルギーを利用した空間空隙・界面の最適設計・制御によって材料の機能化(機能向上、複合機能の発現)を図ることで、未だ実用化に至っていない多孔性金属錯体ポリマー結晶をベースに、産業界(高効率な分離システム、ナノ界面を利用したエネルギーデバイスや発光デバイス、センサ、光触媒)を巻き込んだ応用、実用化研究の展開が期待される。

4. 2. 学術的価値

メカノケミカル処理は、結晶性物質に衝撃・圧縮・摩砕などの機械的エネルギーを作用させ、新生界面の形成とともに継ぎ手を失った表面原子・分子数を増大させることにより、物質を活性化する手法であり、非晶質化、相転移、他の物質との反応性、吸着性の増大などの現象が現れる。これまでも多孔性材料の合成にメカノケミカル法が利用されてきたが、無機系材料のゼオライト合成における前駆体原料の反応性を向上させるための前処理あるいはゼオライト結晶をナノ粒子化させるための粉碎手段としての利用に限られている。これに対して、本研究課題におけるメカノケミカル処理は、ミクロ孔性ゼオライト型錯体ポリマー結晶の直接的な合成経路を担っており、結晶化と非晶質化のプロセスが競争的／協奏的に進行しながら、非多孔性の酸化亜鉛が多孔性の結晶に転換される点に学術的な新規性がある。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

(公表予定)

Adsorption and diffusion phenomena in crystal size engineered ZIF-8 MOF, Shunsuke Tanaka, Kosuke Fujita, Yoshikazu Miyake, Manabu Miyamoto, Yasuhisa Hasegawa, Takashi Makino, Stijn van der Perre, Julien Cousin Saint Remi, Tom Van Assche, Gino V. Baron, Joeri F. M. Denayer, ACS Applied Materials & Interfaces (投稿中)