

訪問日 2015年6月23日

関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 田中 俊輔 准教授

研究題名：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

関西大学・田中俊輔先生を訪ねて

先生は昨年3月に助成を受けられ、その直後にベルギーに研究員としての長期出張されたことから、今回訪問させていただきました。まず先生の所属する分離システム工学研究室の研究のいくつかをご紹介いただきました。整然としたマイクロ構造を有する多孔質材料の形態と構造を制御することで、吸着・分離・反応システムの創製、更にはその多孔質空間に新たな機能--光触媒能、光・磁気特性、イオン・電気伝導性などを付与した新たな技術の創出に取り組んでいます（下図参照）。

多孔質炭素は、10年程前に、界面活性剤ミセルを鋳型にし、その周囲に直接炭素源となるポリマーを組織化し、その複合体を加熱する方法が開発されました。メソポーラスシリカと同等な構造が炭素骨格で実現でき、シリカ骨格が絶縁体であるのに対し導電性を付与でき、電気化学的制御が可能であることです。先生はポリマーにレゾルシノール樹脂を用いて電気二重層キャパシタ（EDLC）の電極に応用する研究をしています。活性炭の場合、細孔径が小さいので有機電解質が入りにくく、高速充放電に難がありますが、この炭素多孔体は細孔径が1桁大きく、しかも均一なため、性能の向上が期待出来ます。

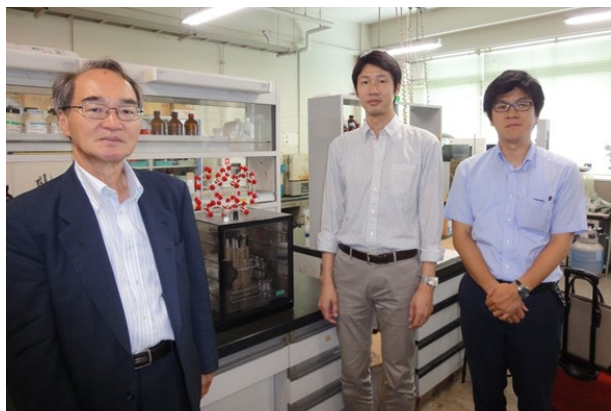
その他、界面活性剤を用いずレゾルシノールとホルムアルデヒドの付加反応から生成される重合物を炭化して得られる高分散性炭素微粒子の研究もされています。これの比表面積は800m²/gと活性炭に比較すると小さいですが、形態を制御でき、比表面積を変えずに1μm～200nmの範囲で粒子径の揃った微粒子が得られます。この炭素微粒子をEDLCの電極に使うと、粒子径の小さなもの程充放電速度が速く、粒径により拡散距離の違いが分かります。一次粒子のサイズがEDLCの特性に大きく影響することを見出しました。ちなみに、粒径の制御は核の発生とその成長速度のバランスをとることで実現でき、例えば小粒径にするには核が大量発生する条件にします。

上記のメソポーラス系の孔径は2～10nmで制御できますが、今回の助成研究の材料は、1桁孔径が小さく、ゼオライトに近い空間を持つ、PCP(Porous Coordination Polymer)/MOF(Metal Organic Frameworks)です。PCP/MOFは、10年程前に日米の研究者が同時に別々に開発したとのこと。これの面白いことは自己組織化によって構造が決まることです。メソポーラスシリカと異なるのは鋳型を必要とせず構造自体が自己組織化することです。また有機配位子と金属イオンが交互に連結した構造のため、有機配位子を利用して柔軟な構造、特異な吸着挙動を示します。骨格自体はゼオライトと似ていますが、ゼオライトがSi、O、Alだけで構成されますが、MOFは金属イオン、有機配位子を変えられ、デザイン性が豊富です。均一なマイクロ孔を持ち軽く、非表面積も最大6000m²/gのものもあり、近年研究者が増加しています。その製造法は有機溶媒を使った簡便な常温・常圧の溶液法が主流です。先生はより環境負荷の小さな水溶液法を開発、更に今回の研究対象である溶媒を使わず常温・常圧の物理混合法であるメカノケミカル法を開発しました。副生成物が水だけであること、溶液法に比し大量に合成できるという特長があります。先生はこの方法により、金属塩ではなく公称20nmの酸化亜鉛と2メチルイミダゾールを原料としてゼオライト型錯体、ZIF-8(Zeolitic imidazolate framework)を合成しました。ZnOの転化率は最大80%となり、耐熱性に関しては一般的なMOFは200～300℃程度と低いですが、これは400℃程度と高く応用しやすいです。ソーダライト構造で、空孔の入口は0.34nm、内部は1.1nmです。シミュ

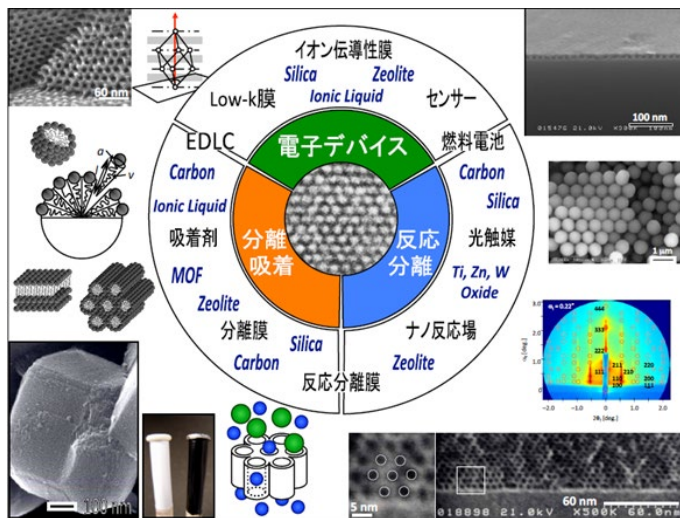
レーションによるとZIF-8の比表面積は1900 m²/g、細孔容積は0.66 cc/gで、測定値は最大1600 m²/g、0.55 cc/gです。当日は転化率80%、未反応のZnOが残る理由、原料のZnOの粒径の意義などを詳しくご説明いただきました。現在は転化率100%、反応時間の大幅な短縮にも成功したとのこと。また、その応用としてのスマートゲルにしたプロトン伝導体、ガス吸着などへの展開を聞くことができました。

最近注目されているMOFの大きな可能性に魅せられた訪問でした。それを化学分野だけでなく、電子デバイスまで考える広さと、素材の新規な特性を追い求めるだけでなく、均一なものをつくるなど製造法の研究に感銘致しました。

(2015年6月23日訪問、技術参与・飯塚)



中央が田中先生



研究室の基本コンセプト

Metal-Organic Frameworks

"Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework"

Shunsuke Tanaka, Koji Kida, Takehiro Ota, Takuya Nagaoka, Yoshikazu Miyake
Chemical Communications **49** (2013) 7884–7886.

“新規な複合粒子含有の
 機能性金属有機骨格材料”
 田中 俊輔, 来田 康司, 三宅 義和
 特願 2013-028625

イミダゾールと亜鉛からなるゼオライト
 様イミダゾレート構造体ZIF-8を無溶媒で
 合成することに成功した。

