

学位論文の要約

題目 Stepwise Structural Design of Hierarchically Porous Materials Constructed by Inorganic Compounds and Metal–Organic Frameworks (無機化合物や金属有機構造体によって構築される階層的多孔質材料の段階的構造設計)

氏名 原 瑤佑

Chapter 1. General Introduction: History and Insight into Porous Materials.

多孔質材料の中でも離散スケールにおいて複数の細孔をもつ材料のことを階層的多孔体と呼ぶ。階層的多孔体は主に無機材料分野で従来発展してきた分野であり、特にカーボン、酸化物、金属などといった単純な組成をベースとした材料について、数多くの報告がされている。一方でいくつかの化合物においてはその多孔構造を制御するのは未だ難しい。さらに無機化合物の階層的多孔体の多くはメソ細孔領域以上の細孔構造に主に焦点が当てられており、分子レベルの細孔構造における構造決定については見落とされていることが多かった。一方で多孔体全般に焦点を当ててみると近年ナノ多孔性結晶として金属有機構造体(Metal-organic frameworks: MOFs)が多孔質材料の中でも特に注目を集めている。金属イオンや金属ノードと有機リンカーの自己集合から形成される金属有機構造体は、それらの構成要素の組み合わせ方によって分子レベルの細孔構造を高度に設計することが可能である。本研究では階層的多孔体の分野において以下の二つの方針について研究を行った。(1) 不純物をほとんど含まない酸化物・金属多孔体について階層的な構造設計手法の新規立ち上げを目指し、それをモデル電極や通液カラムデバイスとして用いた特性評価について検討する。(2) 金属有機構造体の従来の結晶生成プロセスに(1)で検討した多孔質セラミック合成において有用であった非晶質における階層的な構造制御手法を導入する。さらに金属有機構造体の非晶質から結晶質の再編成条件を検討することによって、分子レベルの細孔構造からメソ・マクロ領域の階層的な多孔構造を制御することが可能な手法の確立を試みる。Chapter 2 から Chapter 4 までの章は無機化合物における階層多孔構造制御と特性評価について議論している。また、Chapter 5 から Chapter 7 までの章は金属有機構造体の階層的構造制御についての議論している。以下にそれぞれの章について簡単に説明を記載する。

Chapter 2. Iron(III) Oxyhydroxide and Oxide Monoliths with Controlled Multiscale Porosity: Synthesis and Their Adsorption Performance

多孔性酸化(水酸化)鉄(III)は吸着材や触媒担体分離媒体など幅広い分野において有

用な材料である。本研究では酸化鉄 (III) の階層的な多孔構造制御を試みた。マクロ細孔構造 (50 nm 以上の細孔) はゾルーゲルプロセスによって貫通孔として得られ、得られた試料は乱雑なメソ孔 (2 から 50 nm 未満の細孔) とマイクロ孔 (2 nm 未満の細孔) を保持していた。空気中での焼成はマイクロ孔の焼結とメソ孔の拡大を引き起こし、それに伴う結晶性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への結晶化が確認された。それぞれ従属的であるが、メソ孔・マイクロ孔・結晶性といった階層的な構造を焼成温度によって制御することが可能であった。得られた試料はその高比表面積および階層的な多孔構造に由来した、水質浄化用の吸着材としての高い吸着性能を有しており、また吸着試験によってマクロ孔構造および材料形状が通液試験に与える影響について明らかにした。

Chapter 3. Bimodal Porous Metallic Nickel Electrodes: Tunable and Stable Model Architectures for Revealing Multiscale Structural Effect in the Nonaqueous Li-O₂ Electrode Process

リチウム-酸素 (Li-O₂) 電極プロセスにおいては電極の多孔構造は酸素分子の外部から電極内部への拡散効率に影響を与え、また放電生成物を収容する空間として働く。Li-O₂ 電極プロセスは高い理論エネルギー密度を持つ可逆的なエネルギー貯蔵への応用のために大きな関心を集めているが、可逆性を得るための最適な多孔質構造を理解することはいまだ困難である。その主な理由の一つは炭素系材料で構成された標準的な電極が不安定で不定形であることである。本研究では純金属ニッケル二峰性多孔性電極を設計するための新しい合成戦略を開発し、得られたカーボン/バインダーフリーのモデル電極の下で、Li-O₂ 電極プロセスにおける二峰性の階層的マクロ孔構造の基本的な効果を調べた。結果、離散スケールの二峰性マクロ多孔構造が Redox mediator の効率、放電時の過電圧、サイクル寿命などの主要な特性に大きな影響を与えることを明らかにした。

Chapter 4. Oxide-on-Oxide Porous Electrodes Revealing Enhanced Reversible Multi-Li⁺/Multielectron Transfer Properties by Unconventional Heterojunction Effects

電極の内部空間は電気化学特性を制御するための重要な要素である。しかし、一般にその無秩序な多孔質構造は電極プロセスにおける微視的な原理を解明することを妨げている。そのため多孔質構造を制御したモデル電極を開発することは電極プロセスの基本原理を解明するための研究を進める上で理想的な基盤を提供することにつながる。本研究では、二峰性多孔質アンチモンドープ酸化スズ(ATO)電極の新しい合成プロセスと、ATO 電極へのナノ酸化ルテニウム(RuO₂)の均一な担持プロセスを開発することで、細孔構造と RuO₂/ATO へテロ接合の独立した制御を実現し、全酸化物モデル多孔質電極を作製した。その結果、RuO₂/ATO へテロ接合は単純な RuO₂ 粉末を用いた電極に比べて優れた比容量を示し、さらに RuO₂/ATO へテロ接合の強化は高レートでの比容量およびサイクル寿命の向上をもたら

すことがわかった。

Chapter 5. Self-Assembly of Metal–Organic Frameworks into Monolithic Materials with Highly Controlled Trimodal Pore Structures

細孔構造はサイズによってマクロ孔・メソ孔・マイクロ孔に分類することができる。ナノからマイクロメートルの範囲でそのような離散スケールの多孔質構造を設計することは、多孔質材料のバルク全体での最適な特性と性能を達成するための有望なルートとなる。一方でこうしたマクロ/メソ/マイクロ孔の三峰多孔質構造を制御するための戦略を開発することはいまだに挑戦的な課題である。本研究では(1)金属有機構造体 (MOF) の短距離秩序型自己組織化によるゾルーゲルプロセスを介したモノリス材料中のマクロ多孔性構造の自発的形成、および(2)酸性溶液中でのフレームワーク構造の短距離秩序型から長距離秩序型構造への再編成、という離散スケールにおける秩序化プロセスを立ち上げることによってモノリス材料中のマクロ・メソ・マイクロ孔の独立的な三峰階層多孔構造制御を報告する。概念実証には、ジルコニウムテレフタル酸塩をベースにした金属有機構造体である (UiO-66-NH₂) を採用した。

Chapter 6. Sol–gel based structural designs of macropores and material shapes of metal–organic framework

Chapter 5 で立ち上げた金属有機構造体のゾルーゲルプロセスを介したマクロ孔構造の自発的形成手法を異なる種類のフレームワークへ拡張し、金属有機構造体ゲルのマクロ孔構造や物質形状を制御する手法を確立することを試みた。1,3,5-ベンゼントリカルボン酸 (BTC) ベースの金属有機構造体 Cr-BTC および Zr-BTC について手法を拡張した。ここでは Chapter 5 におけるジルコニウムテレフタル酸塩ベースの金属有機構造体を含む三つの金属有機構造体において自己集合誘起相分離法と命名されるマクロ孔構造制御のためのゾルーゲルプロセスの手法が適用可能であった。

Chapter 7. Stepwise Structural Design of All-Levels of Hierarchical Structure of Metal–Organic Frameworks: Control Beyond Defect, Bimodal and Trimodal Pores, and Material Shape

Chapter 5-6 で立ち上げた構造制御手法について、特に金属有機構造体 UiO-66-NH₂ の短距離秩序から長距離秩序型構造への再編成プロセスに注目することでメソ・マイクロ細孔および欠陥についての詳細な評価および制御を試みた。再編成プロセスに基づく結晶性 UiO-66-NH₂ の形成は従来の均一溶液からの結晶化プロセスと異なり、Missing-cluster defect が形成されにくい傾向が確認された。さらに、再編成プロセスに影響を与える要素を明らかにすることでメソ・マイクロ細孔の精密な制御が可能になった。得られた試料には Missing-linker defect の存在が示唆されたがリンカー溶液中の欠陥修復プロセスによって欠陥の修復が可能であった。また通液吸着実験による対照実験を通じて、欠陥による特性

への影響を議論するとともに得られた階層的多孔体の応用可能性について検討した。

Chapter 8. Summary

本研究では酸化物や金属といった無機化合物や金属有機構造体を用いて離散スケールにおける階層的な構造が設計・制御された多孔質材料の新規作製手法を開発した。いずれの系においても目標物以外の不純物をほとんど含まない多孔体が作製された。特に無機化合物の構造制御については酸化鉄(III)、金属ニッケル、アンチモンドープ酸化スズといった重要な無機化合物について検討を行った。ゾルーゲル法によるマクロ孔構造の形成と焼成による構成粒子のサイズ制御といった段階的なプロセスを適用することによって、材料の形状から細孔サイズ・結晶性といった特性が制御可能であった。さらにはナノ粒子サイズの酸化ルテニウムをアンチモンドープ酸化スズ表面に接合することで表面が機能化された多孔質酸化物電極についても作製することに成功した。これらの得られた材料を用いることで通液実験における材料形状とマクロ多孔性が与える影響の検討(Chapter 2)、リチウム酸素電気化学プロセスにおける階層的なマクロ孔構造の電気化学特性への影響の検討(Chapter 3)、酸化ルテニウム/アンチモンドープ酸化スズの接合形態の違いが与える電気化学特性への影響の検討(Chapter 4)を行い、それらを明らかにした。ここでは多孔性の与える影響検討や多孔性が与える影響を除いた条件での基礎検討が可能となった。このような不純物を含まない単一組成から複合組成において高度に構造が制御された材料はさらなる原理解明のためのモデル多孔体としての利用が期待される。

さらに金属有機構造体の溶液中での短距離秩序形成によるゾルーゲル転移、および短距離秩序から長距離秩序への再構成プロセスに注目することで、分子レベルからメソ・マクロ多孔構造の独立的な構造制御についても検討した(Chapter 5-7)。ここで用いられた金属有機構造体は結晶性の安定なマイクロ多孔構造を取るため、ネットワークの安定化に伴ってマイクロ多孔性が失われないという前述の無機化合物材料にはない特徴がある。ここでは UiO-66 型、MIL-100 型、MOF-808 型の金属有機構造体についてゾルーゲル転移による短距離秩序型フレームワークからなる階層的な多孔構造を持った多孔体が作製可能であった。特に UiO-66 型の金属有機構造体についてはマイクロ孔の長距離秩序化への再編成とメソ孔構造の拡大を同時に進行させつつマクロ孔構造を保持することが可能であった。さらに段階的な構造決定プロセスを導入することによってマクロ・メソ・マイクロ孔やメソ・マイクロ孔の独立的な細孔構造制御が可能となった。さらには分子レベルの欠陥についても構造制御することが可能であった。本研究は今後分子レベルからメソ・マクロスコピック領域まで構造が制御された新規材料の立ち上げにつながり、またそのようなモデル材料を用いることで特定の応用に対して新たな知見が供与されることが期待される。