

多孔質材料の高機能化に向けて



若 者

三宅浩史*

Toward Enhancing the Performance of Porous Materials

Key Words: porous materials, nanoscience catalysis

はじめに

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域助教の三宅浩史と申します。私は、2011年4月に大阪大学基礎工学部化学応用科学科に入学し、その後、大阪大学大学院基礎工学研究科へ進学し、2019年3月に博士(工学)の学位を取得しました。学位取得後には、静岡大学工学部化学バイオコースの任期付き助教に着任し、その後、2021年4月に現職の大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域の助教に着任しました。学部4年生から研究室に配属され、はじめはシリカ系の多孔質材料であるゼオライトに関する研究に従事し、その後、留学などを経て、ゼオライトに限らず、炭素材料や金属有機構造体(MOF)といった幅広い多孔質材料を対象とした研究に従事しています。そして、種々の多孔質材料の精密な合成手法を確立し、現在では、独自の合成手法を駆使し、高機能化させた多孔質材料をカーボンニュートラルの実現に向けた多様なプロセスへの応用を展開しています。ここでは、ゼオライトを中心としたこれまでの自身の研究についてご紹介させていただきます。

多孔質材料について

多孔質材料は細孔径によって大きく分類されています。国際純正・応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry : IUPAC)による分類では、マイクロ孔(2 nm以下)、メソ孔(2-50 nm)、マクロ孔(50 nm以上)の3種類に分けられています¹⁾。マイクロ孔は分子レベルのサイズに相当し、分子の大きさによって細孔内への進入の可否が決まり、分子レベルでの選択的な吸着や拡散が可能です。また、非常に小さな細孔なため、高い比表面積を有することも特徴です。続いて、マイクロ孔よりも大きなメソ孔は、小分子よりも大きな細孔なため、マイクロ孔では対応できない嵩高い分子の拡散および吸着が可能です。また、マイクロ孔への進入可能な小分子に対しても、マイクロ孔よりも優れた拡散性を示します。マイクロ孔には劣るもののナノスケールの細孔であるため、比表面積も比較的高いというのも特徴です。そして、最も大きなマクロ孔は、光学顕微鏡でも観察が可能な細孔であり、物質の輸送性に優れています。私が研究対象としてきたゼオライト、炭素材料、MOFでは、主にマイクロ孔またはメソ孔を有しており、ナノスケールの細孔を有した材料を自在に制御し、高機能化を図ってきました。

ゼオライトの研究について

ゼオライトは、一般に1 nm以下のマイクロ孔を有する結晶性のアルミノ珪酸塩の総称です。主な機能としては、形状選択性、イオン交換能、固体酸触媒能が挙げられます²⁾。これらの機能を生かして、触媒、分離膜、吸着剤等に広く用いられてきました。

特に、この形状選択性は、ゼオライトの代表的な機能です。ゼオライトの細孔は均一なマイクロ孔(主に1 nm以下)であり、その大きさは分子レベルであるため、分子の大きさによってふるい分けること

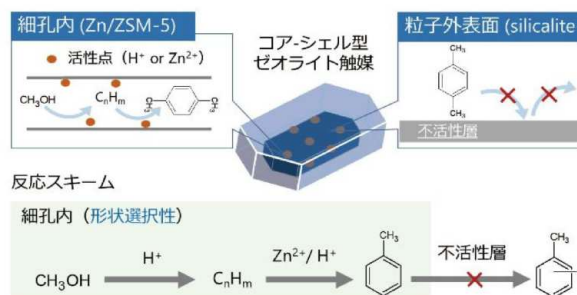


* Koji MIYAKE

1992年12月生まれ
大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻博士後期課程(2019年)
現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 助教 博士(工学)
TEL : 06-6850-6257
E-mail: k.miyake.es@osaka-u.ac.jp

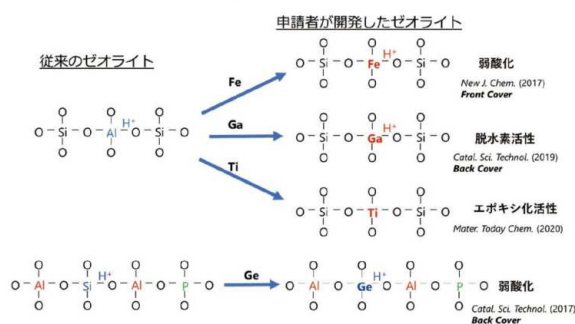
ができます (分子ふるい能)。ゼオライトのマイクロ孔の大きさは結晶構造によって決まります。形状選択性に加えて、ゼオライトの代表的な機能として、イオン交換能および固体酸触媒能も挙げられます。イオン交換能および固体酸触媒能は、ゼオライトの化学的な組成によって発現します。SiとAlで構成されたアルミノシリケートの場合、ゼオライト骨格内のSiは4価で電氣的に中性ですが、Alは3価であるため、Alサイト近傍が負に帯電し、その電荷を補償するためにカチオンが存在します。このカチオンは他のカチオンと交換可能です。これがゼオライトのイオン交換能です。また、このカチオンがプロトンの場合に固体酸触媒として機能します。私は、ゼオライトの形状選択性および固体酸触媒能に焦点を当て、ゼオライトの高機能化を図ってきました。

ゼオライトは、形状選択性と固体酸触媒能を組み合わせることで、高選択的な反応が実現できます。しかし、この固体酸触媒能は形状選択性の働かないゼオライト粒子外表面にも存在し、その外表面の酸点によって、ゼオライトの形状選択性が最大限機能しないこともあります。そこで、私は、外表面に酸点を持たないコアシェル型ゼオライトの開発を行いました。この触媒を用いることで、図1に示すようにキシレン異性体の中で最も需要の高いパラキシレンを選択的に合成できることを明らかにしました³⁾。また、酸触媒以外にPtなどの金属ナノ粒子由来の触媒活性点もコア部にのみ付与することにも成功しました。このPtを導入したコアシェル型ゼオライト触媒では、分子の大きさに応じた選択的な水素化反応が進行することを明らかにしました⁴⁾。



ゼオライトは、構成元素によって様々な機能を発現する。つまり、構成元素を変えることによって、ゼオライトの新たな機能の発現が期待できます。そこで、私は、従来では困難であった異種元素を導入

したゼオライトの開発に取り組み、未開拓の機能の発現を行ってきました (図2)。Feで置換することにより、ゼオライトの酸強度が弱くなることを明らかにしました⁵⁾。また、Gaの導入が困難なゼオライトに対して、Gaの導入にも成功しました。そして、Gaを導入したゼオライトは、弱酸化に加えて、プロパンの脱水素反応において非常に優れた触媒性能を示しました⁶⁾。3価のFeとGa以外にも4価のTiを高含有に導入させることにも成功しました。Tiを高含有に導入できたことにより、エポキシ化において優れた触媒性能を示すことを明らかにしました⁷⁾。更に、リン酸系ゼオライトに4価のGeを導入し、弱酸化に成功しました⁸⁾。



おわりに

本稿では、ゼオライトを中心とした多孔質材料の高機能化に関する取り組みをご紹介します。多孔質材料は、その精緻な構造に由来して多様な機能を発現し、触媒や分離膜、吸着材など幅広い分野で応用が期待されています。研究を通じて、構造を自在に制御することが新たな機能の創出や性能向上に直結することを実感してきました。今後は、より精密な設計を通じて未踏の機能を開拓し、エネルギー変換や環境浄化といった社会的課題の解決に資する材料の開発を推進していきたいと考えています。微細な孔の中に広がる無限の可能性を探求し、持続可能な社会の実現への一助となることを願っています。

参考文献

- 1) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- 2) Corma, A. *J. Catal.* **2003**, *216*, 298-312.

- 3) Miyake, K.; Hirota, Y.; Ono, K.; Uchida, Y.; Tanaka, S.; Nishiyama, N. *J. Catal.* **2016**, 342, 63–66.
- 4) Miyake, K.; Inoue, R.; Nakai, M.; Hirota, Y.; Uchida, Y.; Tanaka, S.; Miyamoto, M.; Nishiyama, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 271, 156–159.
- 5) Miyake, K.; Hirota, Y.; Ono, K.; Uchida, Y.; Miyamoto, M.; Nishiyama, N. *New J. Chem.* **2017**, 41, 2235–2240.
- 6) Nakai, M.; Miyake, K.; Inoue, R.; Ono, K.; Al Jabri, H.; Hirota, Y.; Uchida, Y.; Tanaka, S.; Miyamoto, M.; Nishiyama, N. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 6234–6239.
- 7) Soekiman, C. N.; Zhu, Y.; Miyake, K.; Ota, M.; Hirota, Y.; Uchida, Y.; Nishiyama, N. *Mater. Today Chem.* **2020**, 16, 100209.
- 8) Ono, K.; Miyake, K.; Nakai, M.; Al Jabri, H.; Hirota, Y.; Uchida, Y.; Tanaka, S.; Miyamoto, M.; Nishiyama, N. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 4622–4628.

