



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Effective utilization of functional groups on micropore walls for designing materials with enhanced performances in catalysis and sorption [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	黄, 淵
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第7211号
Issue Date	2024-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/93482
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Huang_Yuan_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 黄 淵

審査委員 主査 教授 神谷 裕一
副査 教授 野呂 真一郎
副査 教授 中島 清隆
副査 准教授 大友 亮一

学 位 論 文 題 名

Effective utilization of functional groups on micropore walls for designing materials with enhanced performances in catalysis and sorption

(向上した触媒および吸脱着性能を与える材料設計のためのマイクロ細孔壁上の官能基の有効利用)

多孔性物質は現代社会を支える重要な材料の一つであり、その学理や応用が活発に研究されている。多孔性物質の優れた材料特性は高表面積であること、広い内部空間を持つこと、特定の大きさの細孔を持つこと、組成が多様であることなどに由来しており、それらの精密制御によって高性能な触媒や吸着剤などの材料が多数、開発されてきた。また、活性成分を分散固定する担体・支持体としての多孔性物質の利用・応用も検討されており、それらの材料設計には先に述べた多孔性物質の特性が利用されている。これら既存の研究に対して、本申請者は結晶性を有する多孔性物質の細孔壁には官能基が規則的に配列されていることに着目し、それらの官能基に活性成分を固定することで、構造が均一かつ均質に分散した活性点を有する高性能な材料になりうると着想し、この作業仮説を実証すべく博士論文研究に取り組んだ。

博士論文の第1章では、多孔性物質と人類の関わり合い、構造や基本物性に基づいた多孔性物質の系統的な分類、多孔性物質の基本特性とそれを利用した材料応用の例がまとめられている。その後、多孔性物質を担体・支持体として利用する場合の既存の材料設計法とその限界が述べられており、本博士論文研究に着手するに至った経緯と研究目的が述べられている。

第2章では、結晶性多孔性物質として有機金属構造体の一種である $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ を取り上げ、その細孔壁上に規則的に配列したアミノ基 ($-\text{NH}_2$) を利用したPd種の導入が検討された。得られた材料の詳細な構造解析およびアミノ基を有しない同一構造の有機金属構造体との比較実験によって、 $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ に導入されたPd種はアミノ基との静電相互作用によって細孔壁上に均質に固定されていることを明らかにした。このようなPd種を水素化ホウ素ナトリウムで還元すると、 $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ 上に約2 nmのサイズの揃ったPd粒子が形成され、このPd粒子サイズはPd導入量に依存せずほぼ一定であることを示した。得られた材料を亜硝酸イオン還元反応の触媒として応用し、極めて高い活性を有することを示した。表面に露出したPd 1原子あたりの触媒活性がPd導入量によって異なることを見出し、この起源がPd粒子

の露出結晶面割合の違いに由来することを分光学的に明らかにした。

第3章では、結晶性多孔性物質としてアルミノケイ酸塩（ゼオライト）を用い、その細孔壁上に存在するイオン交換サイトに Ag^+ を導入した材料（ Ag^+ ゼオライト）のエチレン吸着特性が調べられた。連続して測定した2回のエチレン吸着等温線から Ag^+ ゼオライトに強く吸着するエチレンの量（化学吸着量）を見積る方法を考案し、得られた結果を元に導入された Ag^+ 量とエチレン化学吸着量の関係が詳細に調べられた。 Ag^+ 量が2.0 mmol/g程度までは、 Ag^+ 量に比例してエチレン化学吸着量は多くなり、それ以上の Ag^+ を導入してもエチレン化学吸着量は増大しなかった。 Ag^+ ゼオライトの紫外可視吸収スペクトルと合わせて、イオン交換サイトに存在する孤立 Ag^+ 種および3～4個程度の Ag で構成された Ag クラスターがエチレンを強く吸着する吸着サイトであることを突き止めた。また、ゼオライトの構造（トポロジー）や組成（Si/Al比）が Ag 種の構造とその存在割合を決める要因になっていることを示した。

第4章では、 Ag^+ ゼオライトに吸着したエチレンの脱離挙動が調べられた。典型的な3つの Ag^+ ゼオライト（ Ag-A 、 Ag-X 、 Ag-Y ）について、エチレンの脱離挙動を速度論解析し、それらの脱離機構が異なることを明らかにした。また、エチレンの吸着強度をエチレン昇温脱離法によって調べ、エチレンを強く吸着する Ag^+ ゼオライトほど長時間にわたってエチレンの脱離が継続することを示した。このような Ag^+ ゼオライトの特性を生かした応用として、エチレン徐放剤としての Ag^+ ゼオライトの利用が検討された。エチレンはジャガイモの発芽を抑制し、鮮度を保つ効果があることが知られている。エチレンを吸着させた Ag^+ ゼオライトをジャガイモと共存させることで、ジャガイモの発芽が大きく抑制されることを実験的に示した。

第5章では、本研究で得られた知見がまとめられ、結論と展望が述べられている。

本博士論文は、結晶性多孔性物質の細孔壁を利用して活性成分を固体表面に均一かつ均質に分散固定するための新しい方法論を提供するものであり、2つの結晶性多孔性物質を用いてこの方法論が有効な材料設計指針を与えることを示した。これらの成果は、本博士論文で扱われた以外の材料の開発にも応用でき、それらを通じて我々が直面している環境問題の解決に大いに貢献することが期待される。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。