

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820344

研究課題名(和文)多孔性配位高分子のエアロゾル合成

研究課題名(英文) Aerosol-assisted synthesis of metal-organic frameworks

研究代表者

久保 優 (Kubo, Masaru)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00633752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では金属イオンと有機配位子から構成される多孔性配位高分子(MOF)の連続合成を実現するためのエアロゾル合成プロセスを開発し、そのプロセス操作因子が生成物の物性に与える影響を検討した。MOF前駆体溶液をスプレーし、その後加熱により溶媒を蒸発させることでMOF結晶を連続的に合成できることを明らかにした。プロセスにおいて加熱温度や乾燥時間、前駆体溶液の濃度や種類を変え、得られるMOFの結晶構造や粒子径などの形態、細孔構造や比表面積に与える影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Novel aerosol-assisted synthetic process of metal-organic frameworks (MOFs), which are porous materials consisting of metal ion and organic linkers, was developed. Effects of process parameters on the physico-chemical characteristics of the products was investigated. The spraying of precursor solution of MOF and subsequent evaporation of the sprayed droplets by heating generated MOF crystals continuously. Effects of process parameters, such as heating temperature, evaporation time, concentration of the solution, and precursor, on the crystal structure, morphology, porous characteristics of the products was clarified.

研究分野：化学工学

キーワード：Metal-organic frameworks 多孔質材料 噴霧乾燥 エアロゾル 結晶成長

### 1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機配位子の自己集合によって構成される多孔性配位高分子 (Metal-Organic frameworks; MOFs) は、金属イオンと有機配位子の組み合わせにより多種多様な細孔構造を有し、従来の多孔質材料よりも高い比表面積を有していることから、ガス貯蔵・ガス分離・触媒などの応用が期待されている。

MOF はバッチプロセスによって、金属イオンと有機配位子を含む MOF の前駆体溶液を長時間加熱することで、自己集合が起こり合成される。しかしバッチプロセスでの合成では反応時間が長く、さらに容積あたりの収量が少ないという問題がある。今後 MOF の応用が進めば、大量生産技術が求められるため、一定品質の材料を連続的に合成できるプロセスを用いることで大量生産を行うことが望ましいと考える。しかし液相での連続合成プロセスでは、バッチプロセス同様、長時間の滞留時間が必要となるため、装置が大規模となり現実的ではない。そのため連続合成を行うためには、短時間で材料合成が可能なプロセスを開発する必要がある。

短時間で材料合成を可能とするプロセスとして、蒸発誘起自己集合 (Evaporation-Induced Self-Assembly, EISA) に着目した。これは、前駆体溶液から溶媒を蒸発させると、前駆体濃度が上昇し自己集合が促進され、短時間での材料合成が可能となる。そこで溶媒蒸発の促進と連続的な合成を同時に行うため、MOF 前駆体溶液を噴霧し液滴エアロゾルとしてから、溶媒を蒸発させ EISA を起こすことで、短時間でかつ連続的に MOF の合成を可能となると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では MOF 前駆体溶液を気中に連続的に噴霧し、噴霧液滴の乾燥過程での自己集合によって MOF の気中連続合成を可能とするエアロゾル合成プロセスの開発とその操作因子が生成 MOF に与える影響を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では  $\text{Cu}^{2+}$  イオンと  $\text{BTC}^{3-}$  (ベンゼントリカルボキシレート) によって構成される HKUST-1 を目的 MOF とした。その合成条件の検討のため、既報に従い、バッチプロセスによって HKUST-1 を合成した。様々な  $\text{Cu}^{2+}$  イオン源の水溶液と  $\text{H}_3\text{BTC}$  をエタノール (EtOH) とジメチルホルムアミド (DMF) の今溶媒に溶解させた有機溶液を混合して前駆体溶液とした。その組成は  $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}:\text{DMF}:\text{H}_3\text{BTC}:\text{Cu}^{2+} = 175:54:41:1:1.81$  (BTC 濃度 0.11 M) である。混合した前駆体溶液を長時間加熱することで HKUST-1 を得た。

エアロゾル合成プロセスの実験装置図を図 1 に示す。HKUST-1 前駆体溶液を二流体ノズルおよび擬三流体ノズルにより噴霧した。

二流体ノズルを用いた場合は上記の組成の前駆体溶液を供給し、三流体ノズルの場合は上記比率で調製した水溶液と有機溶液を噴霧直前に混合して供給した。噴霧された液滴は加熱管を通過する間に蒸発し、前駆体の自己集合が促進されて粒子となる。それをフィルターで捕集し、水およびエタノールに分散させ、超音波処理・遠心分離により洗浄した。洗浄した生成物は遠心分離によって回収し乾燥させた。液滴の噴霧条件は一定 (液流量 1 mL/min、ガス流量 12 L/min) で、加熱管での加熱温度、前駆体濃度を变化させて実験を行った。生成物は収量の測定と X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、窒素吸着による評価を行った。

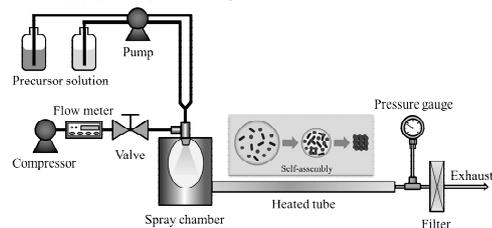


図 1 エアロゾル合成プロセス装置概略図

### 4. 研究成果

4.1 バッチプロセスによる HKUST-1 合成  
 様々な  $\text{Cu}^{2+}$  イオン源を用いて合成した生成物の XRD パターンを図 2 に示す。リン酸銅を除き HKUST-1 と同じパターンを示した。各生成物の窒素吸着測定から得られた BET 表面積は硝酸銅、臭化銅、塩化銅では既報と同様  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の値を示した。一方、酢酸銅、ギ酸銅、硫酸銅は低い BET 表面積を示した。これらの生成物は SEM 観察により 100 nm 程度の一次粒子径であることが確認され、また溶液から沈殿が生じるまでの時間が他の 3 つの塩に比べて非常に早く、欠陥の多い結晶となったためだと考えられる。

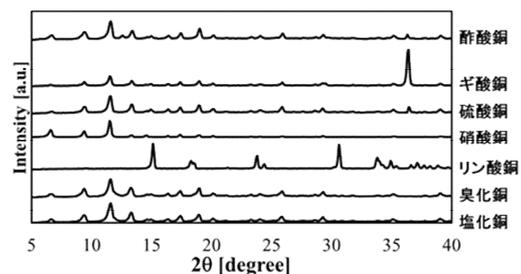


図 2 バッチプロセスで得られた生成物の XRD パターン

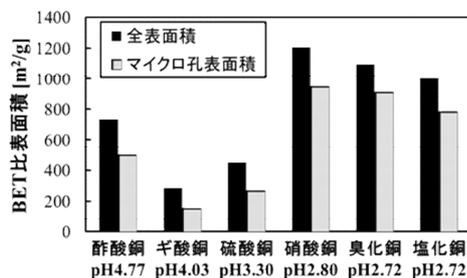


図 3 バッチプロセスで得られた生成物の BET およびマイクロ孔表面積

#### 4.2. 二流体ノズルを用いたエアゾール合成プロセスによる HKUST-1 合成

##### 4.2.1. 硝酸銅エアゾール合成プロセスによる HKUST-1 合成

図3に硝酸銅を  $\text{Cu}^{2+}$  源とし加熱温度 100 °C、前駆体モル濃度 0.11M で気中連続合成を行い、得られた生成物の洗浄前後の XRD パターンと SEM 画像を比較したものを示す。生成物のパターンはバッチプロセスで合成した HKUST-1 のパターンと一致したことから、本実験系でも HKUST-1 を気中連続合成できていることがわかった。洗浄前後の SEM 画像から、洗浄前は球状のサブミクロン粒子であったが、洗浄するとナノ粒子の集合体となったことがわかる。このことから、液滴表面で多数の HKUST-1 結晶核が生成し、その後溶媒が蒸発することで成長した核が凝集し、HKUST-1 粒子が得られると考えられる。

また生成物の BET 表面積は  $880 \text{ m}^2/\text{g}$  とバッチプロセスで得られる HKUST-1 ( $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) よりも低かった。噴霧された液滴は  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  程度であるが、この条件だと数 ms で溶媒が蒸発するため、加熱管での反応時間が短くなり、欠陥の多い結晶が生成したためだと考えられる。

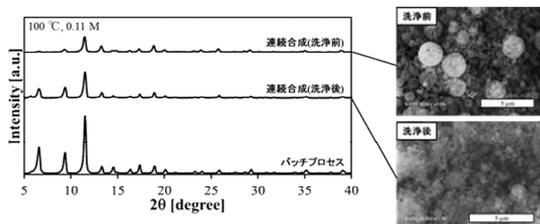


図4 連続合成で得られた洗浄前後の生成物の XRD パターンおよび SEM 像

##### 4.2.2. $\text{Cu}^{2+}$ 源の影響

4.1. で用いた様々な  $\text{Cu}^{2+}$  源を用いて気中連続合成を行った。図5に生成物の XRD パターンを示す。硝酸銅とギ酸銅では HKUST-1 と同じ XRD パターンを示した。酢酸銅、硫酸銅に関しては4.1. で示したように生成速度が早く、噴霧する前に沈殿が生じてしまい、噴霧することが出来なかった。ギ酸銅についても同様の傾向が見られたが、わずかに噴霧することができ、HKUST-1 であることが確認できた。一方、臭化銅と塩化銅に関しては HKUST-1 とは異なる XRD パターンとなったことから、本実験系では HKUST-1 が合成できないことがわかった。

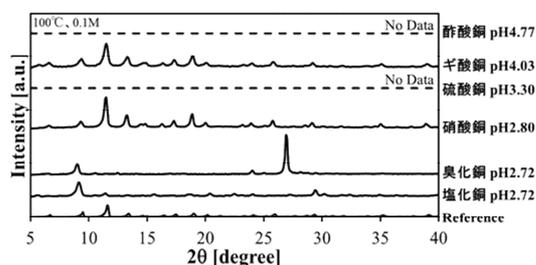


図5 様々な  $\text{Cu}^{2+}$  源から得られた生成物の XRD パターン

##### 4.2.3. 加熱温度の影響

硝酸銅を  $\text{Cu}^{2+}$  源とし加熱管の温度を変化させて HKUST-1 を気中連続合成した。図6に加熱温度を変えて得られた生成物の XRD パターンを示す。どの温度でも HKUST-1 由来のパターンが確認された。また温度が変わっても収率・選択率に大きな変化は見られなかった。また BET 表面積は温度が高くなるほど小さくなる傾向になった。一方、凝集体の粒子径は温度が高いほど小さくなった。加熱温度が高いと液滴の蒸発速度が大きいので、液滴表面で前駆体の濃度が急激に上昇する。すると、核生成が起こりやすくなり、多数の微小粒子が形成される。それらは密に凝集するため粒子径が小さくなったと考えられる。一方、加熱温度が低いと液滴の蒸発速度は小さく、液滴表面で極端な濃度上昇は起きない。そのため、生成する核は少なくなるが、その分、一つ一つの核は大きく成長する。それらは空隙を作りながら凝集するため粒子径は大きくなったと考えられる。

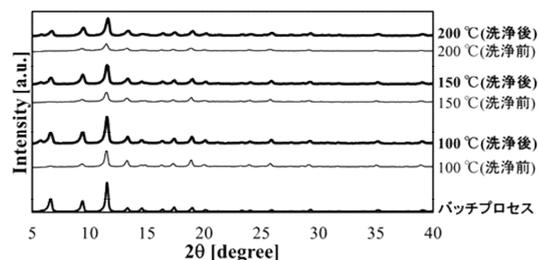


図6 加熱温度を変えて得られた生成物の XRD パターン

##### 4.2.4. モル濃度の影響

BTC と  $\text{Cu}$  濃度の比は一定として、前駆体溶液中の濃度を変化させて HKUST-1 の気中連続合成を行った。図7に生成物の XRD パターンを示す。濃度を変えても HKUST-1 が合成できたことがわかった。濃度が変わっても収率・選択率に大きな変化は見られなかった。BET 表面積は濃度が高い場合、 $800 \text{ m}^2/\text{g}$  程度であったが、濃度が低いとバッチプロセスで合成した HKUST-1 と同等の値 ( $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) を示した。これは濃度が低いと結晶成長が遅くなり、欠陥の少ない HKUST-1 が成長したためだと考えられる。

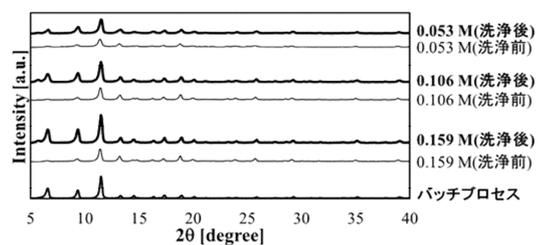


図7 前駆体モル濃度を変えて得られた生成物の XRD パターン

#### 4.3. 三流体ノズルを用いたエアロゾル合成プロセスによる HKUST-1 合成

##### 4.3.1. 様々な Cu<sup>2+</sup>源からの HKUST-1 の気中連続合成

三流体ノズルを有した装置により様々な Cu<sup>2+</sup>源を用いて気中連続合成を行った。図 8 に生成物の XRD パターンを示す。硫酸銅(表示なし)を除き全ての Cu<sup>2+</sup>源から HKUST-1 が合成されたことがわかった。酢酸銅、義参道に関しては非常に高いピーク値を示した。図 9 に窒素吸着測定から得られた BET 表面積を示す。バッチプロセスでは高い比表面積を示していた硝酸銅、臭化銅、塩化銅は連続合成を行うことで、BET 表面積が低下した。一方で酢酸銅、ギ酸銅ではバッチプロセスよりも高い比表面積を示し、その値は硝酸銅などからバッチプロセスで合成した HKUST-1 よりも高く、理論値 (1500 m<sup>2</sup>/g) に近かった。

各 Cu<sup>2+</sup>源を水に溶解させると Cu<sup>2+</sup>イオンとアニオン種が解離することによって pH が変わる。硝酸銅、臭化銅、塩化銅を用いた場合、酢酸銅とギ酸銅と比べ、水溶液の pH が低くなった。つまり本プロセス中の噴霧液滴内の pH が、得られる HKUST-1 の結晶構造に影響を与えると考えられる。

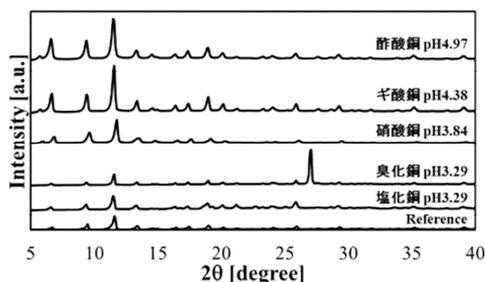


図 8 様々な Cu<sup>2+</sup>源から得られた生成物の XRD パターン

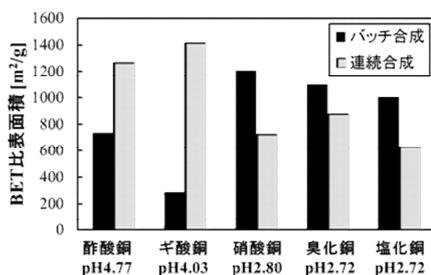


図 9 様々な Cu<sup>2+</sup>源から得られた生成物の BET 表面積

##### 4.3.2. エアロゾル合成プロセスにおける pH の影響

Cu<sup>2+</sup>水溶液に対応するアニオン種の酸を添加することで、pH を下げて気中連続合成を行った。得られた生成物の BET 表面積を図 10 に示す。pH が高いほど BET 表面積は高くなる傾向にあることがわかった。特に酢酸銅の場合、酢酸を Cu<sup>2+</sup>水溶液に添加し pH を低くすることで BET 表面積が大幅に低下することがわかった。

pH が低いと水素イオン濃度が高い状態であるので、前駆体である H<sub>3</sub>BTC は解離し

くくなる。そのため、反応は進みづらくなり、前駆体の多くが未反応物として析出される。そのため BET 表面積は低くなったと考えられる。一方、pH が高いと H<sub>3</sub>BTC は解離して問題なく反応が進み、細孔構造を形成する。そのため、pH が高いほど BET 表面積は高くなったのだと考えられる。

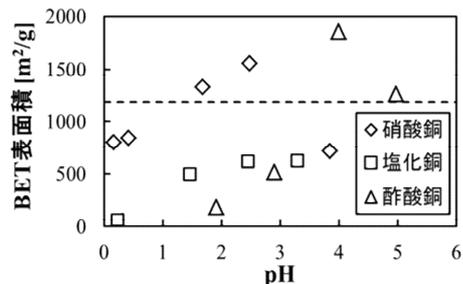


図 10 各 Cu<sup>2+</sup>源で pH を変えた時の BET 表面積

#### 4.4. 結言と今後の展望

噴霧乾燥法を用いたエアロゾル合成プロセスにより MOF の連続合成を達成した。加熱温度や前駆体濃度、前駆体の種類、pH の生成物の物性に関する影響を明らかにした。今後は他の MOF の合成や異種粒子との複合化、MOF 薄膜形成などへ展開していく。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 6 件)

1. 久保 優、「エアロゾルプロセスによる材料合成」、第 9 回中四国若手 C E 会 (招待講演)、広島、2015 年 9 月 4 日
2. 久保 優「エアロゾルプロセスによる多孔性配位高分子の連続合成」、化学工学会第 80 年会、東京、2015 年 3 月 21 日
3. 斎藤 輝晶、久保 優「多孔性配位高分子の気中連続合成プロセス」、化学工学会中国四国支部大学院生発表会、広島、2014 年 12 月 5 日
4. 斎藤 輝晶、久保 優「多孔性配位高分子 HKUST-1 の気中連続合成プロセス」、化学工学会 第 46 回秋季大会、福岡、2014 年 9 月 19 日
5. 久保 優、「エアロゾルプロセスによるナノ材料の開発」材料化学システム討論会(招待講演)、東京、2014 年 9 月 8 日
6. 久保 優「多孔性配位高分子 HKUST-1 のエアロゾル合成」、第 31 回エアロゾル科学・技術研究討論会、茨城、2014 年 8 月 6 日

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

久保 優 (KUBO MASARU)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 00633752