

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H06128

研究課題名(和文)エアロゾル合成による多孔性配位高分子の形態制御 - ナノ材料との複合と薄膜作製 -

研究課題名(英文) Morphology control of metal-organic frameworks by a aerosol-assisted synthesis process -Hybridization with nanomaterials and Preparation of thin film-

研究代表者

久保 優 (Kubo, Masaru)

広島大学・工学研究科・助教

研究者番号：00633752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,500,000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)を連続的に合成可能なエアロゾル合成プロセス(ASP)により、機能性ナノ粒子を複合したMOFの合成、MOF薄膜の成膜、機能性ナノ粒子複合MOF薄膜の成膜に成功した。機能性ナノ粒子複合MOFでは従来法では困難だったワンステップでの合成、および複合ナノ粒子の混合比率の制御に成功した。ASPによるMOF薄膜の成膜では従来法と比べて極めて短時間で数マイクロ～数十マイクロメートルのMOF薄膜を様々な基板上に成膜することに成功した。さらに機能性ナノ粒子との複合MOF薄膜を作製し、耐水性や機械的強度の向上に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で改良したエアロゾル合成プロセスにより従来法では困難であったワンステップ、短時間での機能性ナノ粒子複合MOFの合成、MOF薄膜および機能性ナノ粒子複合MOF薄膜の成膜に成功した。学術的意義として研究過程において複合MOFやMOF薄膜の形成過程を明らかにした。この知見はMOF生成メカニズムの解明に繋がるものであると考える。社会的意義としてはこのエアロゾル合成プロセスは古くからある噴霧乾燥を応用したものであり、複合MOFの大量合成が可能となるだけでなく、大表面や凹凸のある基板上へMOF薄膜を成膜することが可能となるという産業的な展開が可能となると期待する。

研究成果の概要(英文)：I evolved an aerosol-assisted synthetic process (ASP), which enables to synthesize MOF continuously, for a synthesis of MOF nanocomposite with functional nanomaterials, preparation of MOF thin films, and MOF nanocomposite thin films. MOF nanocomposite could be synthesized in one-step and with control of the amount of nanomaterials in the composites, which was difficult by conventional methods. MOF thin films with thicknesses of 1 to 50 micrometer could be prepared on various substrates in minutes, significantly less than conventional methods. Furthermore, MOF nanocomposite films incorporating functional nanomaterials could be prepared by ASP, which enhanced water vapor resistant and mechanical strength.

研究分野：化学工学

キーワード：Metal-organic framework 機能性ナノ粒子 薄膜 複合材料 HKUST-1 色素吸着 水素吸着

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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 (Metal-Organic Framework: MOF)は、従来の多孔質材料よりも優れた細孔特性を有している結晶性多孔質材料であり、ガス貯蔵・分離、触媒、分子認識センサーなどへの応用が期待されている。その応用のためには機能性ナノ材料との複合、薄膜形成などの形態の制御が重要となる。機能性ナノ材料との複合により、性能向上だけでなく外力応答性を持たせることが可能となる。一方、MOF薄膜は細孔を利用した分離膜や分子認識センサーとしての応用が可能となる。さらに両方の形態を有した機能性ナノ材料複合 MOF 薄膜は、外力応答分離膜やプラズモン共鳴を利用した高感度センサーとしての応用が期待できる。

MOF は主に溶液中での前駆体の自己集合によって合成される。この合成条件の吟味により MOF の形態制御は達成されてきた。機能性ナノ材料との複合は、主に MOF 前駆体溶液にナノ材料を加えてナノ材料表面で成長させることによって行われる。MOF 薄膜は申請者が世界に先駆けて行った種結晶添加法 (M. Kubo *et al.*, *Chem. Mater.* (2008)) や Layer-by-layer 法などで作製される。しかしこれらはバッチプロセスで行われており、ナノ材料 MOF 中での分散制御や、大面積平面への薄膜作製が困難である。一方、機能性ナノ材料複合 MOF 薄膜をワンププロセスで作製した例はほとんど報告がない。MOF 薄膜は二次元平面上での不均一核生成によって形成されるが、ナノ材料を同時に基板上に沈着させる駆動力が弱いので複合薄膜作製は困難であると考えられる。

申請者は最近の研究において、MOF を連続的に合成可能なエアロゾル合成プロセス (Aerosol-assisted Synthesis Process: ASP) を開発した。ASP での MOF 形成機構を図 1 に示す。ASP では前駆体溶液を気中に噴霧しエアロゾルとし、加熱管にガスと同伴して流通させ下流で合成された MOF 粒子を回収する。加熱過程で気液界面での溶媒蒸発に伴う噴霧液滴中の前駆体濃度の上昇により前駆体同士の自己集合が誘起される。この自己集合により一つの噴霧液滴の気液界面近傍で多数の MOF ナノ結晶が非常に短時間 (~数十ミリ秒) に生成され、凝集粒子として MOF 粒子を連続的に得られることがわかった。

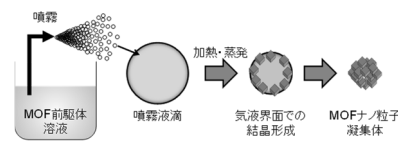


図 1 ASP による MOF 形成機構

ナノ材料懸濁液を噴霧乾燥すると、一つの液滴から一つのナノ材料凝集体が得られる (M. Kubo *et al.*, *Aerosol Sci. Tech.* (2014))。このことから MOF 前駆体溶液中にナノ材料を添加し、ASP を行うことで全ての MOF 凝集体にナノ材料が必ず内包されたナノ材料複合 MOF の合成が可能であると着想した。また申請者が世界に先駆けて行った種結晶添加法 (M. Kubo *et al.*, *Chem. Mater.* (2008)) は、MOF 前駆体溶液に基板の含浸を繰り返すことで、最初に基板上に形成された MOF 結晶を種結晶として薄膜を形成する手法である。ASP において、噴霧液滴中で非常に早く結晶を形成するため、この液滴を平面に供給すれば、種結晶として基板上に MOF 結晶が形成される。この液滴の供給を繰り返すことで基板上に薄膜を形成することが可能であると着想した。

2. 研究の目的

本研究では ASP による「機能性ナノ材料との複合 MOF の合成」と「MOF の薄膜作製」の 2 つの形態制御技術の開発を行う。さらにこの 2 つの技術を統合し、「機能性ナノ材料複合 MOF 薄膜の作製プロセス」へと発展させることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 機能性ナノ材料との複合 MOF の合成

HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$; $\text{BTC}^{3-} = 1, 3, 5\text{-benzenetricarboxylate}$) と呼ばれる MOF を目的 MOF とした。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ および H_3BTC を水・エタノール・ジメチルホルムアミドの共溶媒に溶解させた HKUST-1 前駆体溶液に、機能性ナノ粒子として磁性を有する Fe_3O_4 ナノ粒子、 TiO_2 ナノ粒子および Pd ナノ粒子を添加して合成溶液を調整した。

二流体ノズル、噴霧チャンバー、加熱管で構成された ASP 装置により複合 MOF の合成を行った。二流体ノズルにより合成溶液を加圧空気で噴霧した。噴霧された液滴は 100°C に加熱された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た。捕集物を水およびエタノールに分散し、超音波処理・遠心分離により洗浄後、乾燥し複合 MOF を得た。

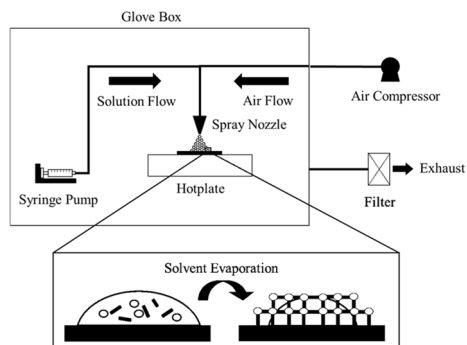


図 2 ASP による MOF 薄膜作製装置

(2) MOF の薄膜作製

グローブボックス、シリンジポンプ、二流体ノズル、ホットプレートで構成された実験装置を図 2 に示す。グローブボックス内の二流体ノズルに加圧空気と HKUST-1 前駆体溶液を供給し、ホットプレート上の基板に噴霧した。

(3) 機能性ナノ材料複合 MOF 薄膜の作製プロセス
 噴霧溶液中に複合機能性ナノ材料としてカーボンナノチューブ (CNT) を添加して (2) の手順で CNT 複合 HKUST-1 薄膜を作製した。

4. 研究成果

(1) 機能性ナノ材料との複合 MOF の合成
 機能性ナノ粒子として磁性を有する Fe_3O_4 ナノ粒子、 TiO_2 ナノ粒子を添加して ASP により合成した複合 HKUST-1 は X 線回折や窒素吸着測定などにより、HKUST-1 構造を有することが確認された。

Fe_3O_4 のみを複合した HKUST-1 を試料①、 TiO_2 のみを複合した HKUST-1 を試料②、 Fe_3O_4 と TiO_2 両方を同時に複合した HKUST-1 を試料③とする。HKUST-1 のみ、試料①～③の TEM 写真を図 3 に示す。TEM 画像から粒子の中のコントラストが観察できた。また、EDS スペクトルから機能性ナノ粒子を加えた試料で対応する元素のピークが検出されたことから、一つの粒子の中に機能性ナノ粒子と HKUST-1 が存在していることが分かった。

また複合 HKUST-1 中の機能性ナノ粒子の割合は合成溶液中のナノ粒子の割合とほぼ同程度となった。これは液滴に含まれるナノ粒子が失われることなく HKUST-1 と複合したためだと考えられる。

磁性ナノ粒子を複合した MOF の用途として、液相での触媒や汚染物質除去処理をした後、外部磁場での回収がある。そこで、汚染物質除去として色素を用いた吸着実験を行った。図 4 に HKUST-1 および試料①の色素吸着量 q_t の経時変化を示す。吸着実験開始後 60 min で急激に q_t が増加し、5 h 後にはほぼ吸着平衡に達することがわかった。また図 4 内部の写真に示すように HKUST-1 では常磁性がないため永久磁石に引き寄せられなかったが、試料①では内部の Fe_3O_4 ナノ粒子の常磁性により、永久磁石により数分で集積した。このように外部磁場で液相から容易に分離できることがわかった。

Pd ナノ粒子及びリチウムを複合した HKUST-1 も同様に合成した。これらの複合 MOF を用いて水素吸着量測定を行った。その結果、複合することによって、水素吸着量が増加することが確認できた。

以上のように ASP により、ワンステップで任意の量のナノ粒子を複合できることを実証した。

(2) MOF の薄膜作製

図 5 に噴霧法を用いて作製した薄膜の外観写真と XRD パターンを示す。写真のように、水色の薄膜を 1 分程度で作製することができた。XRD から HKUST-1 パターンが確認されたことから本手法によって短時間での HKUST-1 の薄膜作製が可能であることを実証した。

薄膜形成過程を検討するため、極微量の前駆体溶液を噴霧し、一つの付着液滴の乾燥により形成された円状の膜の SEM 像を図 6a に示す。形成された膜は多数の粒子状物質で構成されており、外周付近では小さい粒子が密に堆積している一方で、中心部では大きい粒子が疎に堆積していた。外周部の小さい粒子は急速な溶媒蒸発に伴う前駆体の濃度上昇により、核生成が速やかに起こったが、成長せずに基板上に堆積したものだと考えられる。一方、中心部の大粒子は付着液滴表面で形成された粒子が成長した後、基板上に堆積した粒子であると考えられる。図 6a よりも小さい付着液滴の場合、すべてがナノ粒子で形成された粒子膜となったことが確認された。これは溶

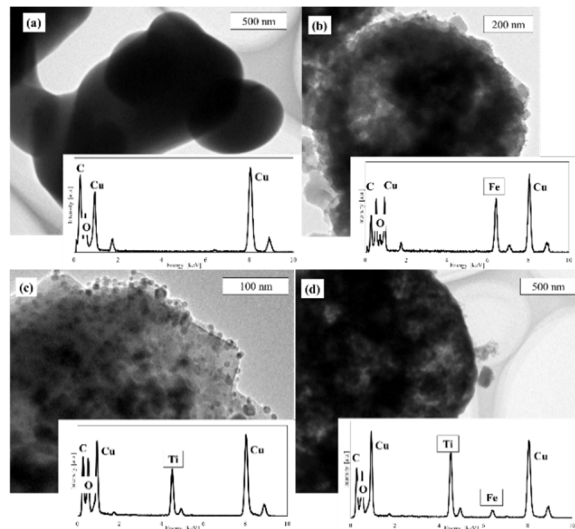


図 3 複合物の TEM 画像と EDS スペクトル
 (a)HKUST-1 (b)試料① (c)試料② (d)試料③

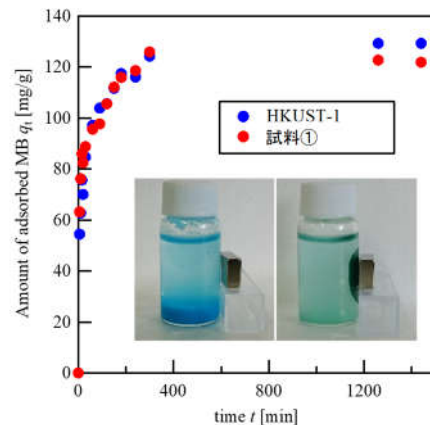


図 4 色素吸着量の経時変化
 永久磁石による集積

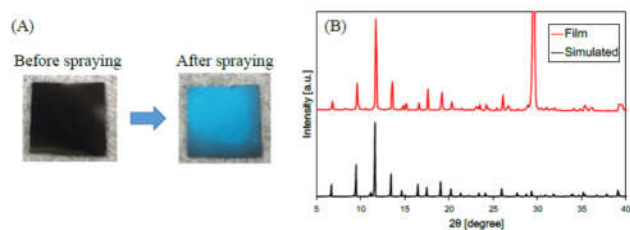


図 5 Si 基板上に作製した HKUST-1 の(A)外観写真と(B)XRD パターン

媒乾燥にかかる時間がさらに短くなったためと考えられる。

形成された粒子膜上にさらに前駆体液滴が付着し乾燥すると、すでに堆積していた粒子間をつなぐような粒子成長が確認された (図 6b)。これは溶媒蒸発の際に、粒子間に前駆体溶液が濃縮され、そこに含まれる前駆体の大部分がすでに堆積していた粒子を成長させたためだと考えられる。噴霧液量の増加とともに、表面に露出した粒子の粒子径は大きくなり (図 6c)、1 分程度で HKUST-1 の連続膜が形成された (図 6d)。

以下に ASP による HKUST-1 薄膜の形成メカニズムを考察する。噴霧初期では付着した液滴から迅速に溶媒が蒸発し粒子膜が形成される。その粒子膜の上に液滴が付着することで最初に堆積した粒子が種結晶となり、膜が二次元的に成長し、基板全体が被覆される。前駆体液滴がさらに供給されると粒子膜が厚くなり膜表面の温度が低下する。その結果、溶媒蒸発にかかる時間が長くなり、供給された前駆体により薄膜を構成する粒子が成長し、連続膜が形成されたと考えられる。

上記のメカニズムで薄膜が形成されるため、様々な基板に成膜することが可能である。Si 基板やガラス基板などの平滑基板だけでなく、多孔質アルミナ基板や多孔質 PTFE フィルター上にも同様の手法で HKUST-1 薄膜が作製出来ることがわかった。特に多孔質アルミナ基板上に成膜した HKUST-1 薄膜を用いて、色素を用いたナノろ過特性評価を行った。その結果、色素を除去することはできたがそのろ過特性は低かった。ASP で作製した HKUST-1 薄膜は、粒子で構成されているため、色素が粒子間空隙を透過してしまったためだと考えられる。

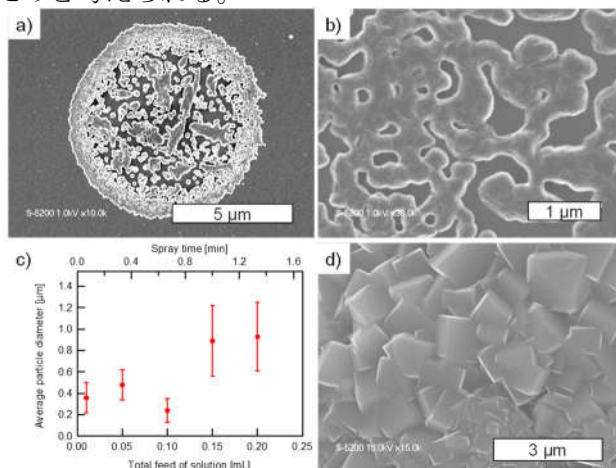


図 6a) 付着液滴から形成された粒子膜の SEM 写真、b) 成長した粒子膜の SEM 写真、c) 噴霧液量と粒子径の関係、d) HKUST-1 薄膜の SEM 写真

(3) 機能性ナノ材料複合 MOF 薄膜の作製プロセス

ASP によって機能性ナノ材料複合 MOF の合成および薄膜形成が可能であることを実証した。そこでこの 2 つを統合し、機能性ナノ材料複合 MOF 薄膜の作製を試みた。機能性ナノ材料として、カーボンナノチューブ (CNT) を用いた。CNT の疎水性による MOF の耐水性向上と、架橋剤として CNT が働くことによる MOF 薄膜の強度向上を期待した。

CNT を複合した薄膜の SEM 画像を図 7 に示す。図 7 より、HKUST-1 薄膜内に CNT を確認できたことから、複合膜を作製できたことがわかった。また亀裂部を拡大すると粒子間を CNT が接続していることがわかった。そのため CNT を複合していない HKUST-1 薄膜では難しかった自立膜の作製も可能となった (図 7 下部)

HKUST-1 は、金属イオンと有機配位子を繋ぐ配位結合に空気中の水分子が吸着することで、金属イオンと水分子の配位に置換され結晶相が変化することが知られている。実際に HKUST-1 のみの薄膜を作製後 3 か月経つと HKUST-1 の結晶構造が変化したことが XRD によって明らかになった。一方、CNT を複合した薄膜では 6 か月後でも HKUST-1 結晶構造が維持されていた。CNT 複合膜では CNT の持つ疎水特性によって HKUST-1 細孔内への水分子の侵入が妨げられたことで、構造を維持することができたのだと考えられる。

以上のように ASP により機能性ナノ粒子複合 MOF 薄膜の作製を実証した。

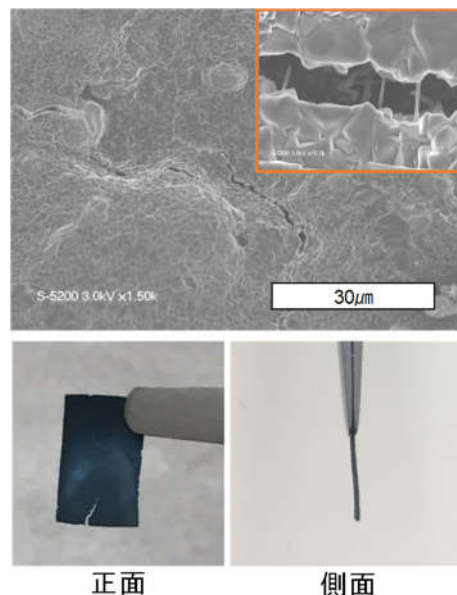


図 7 CNT 複合薄膜の SEM 写真および自立膜の写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masaru Kubo, Reina Moriyama, Manabu Shimada	4. 巻 280
2. 論文標題 Facile fabrication of HKUST-1 nanocomposites incorporating Fe ₃ O ₄ and TiO ₂ nanoparticles by a spray-assisted synthetic process and their dye adsorption performances	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 227-235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masaru Kubo, Teruaki Saito, and Manabu Shimada	4. 巻 245
2. 論文標題 Evaluation of the parameters utilized for the aerosol-assisted synthesis of HKUST-1	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 126-132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2017.03.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 松本知樹、久保 優、島田 学
2. 発表標題 Pd ナノ粒子を内包した多孔性配位高分子 HKUST-1 の噴霧合成
3. 学会等名 第36回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本知樹、久保 優、島田 学、
2. 発表標題 噴霧合成法によるPdナノ粒子を内包した多孔性配位高分子の合成
3. 学会等名 第13回 中四国若手CE合宿
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaru Kubo and Manabu Shimada
2. 発表標題 Facile Synthesis of Magnetic Metal Organic Framework Nanocomposites by Spray-Assisted Synthesis
3. 学会等名 Xth International Aerosol Conference (IAC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三好 祐資、久保 優、島田 学
2. 発表標題 噴霧合成プロセスを用いた多孔性配位高分子UiO-66の合成
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久保 優、石村元義、島田 学
2. 発表標題 高効率な多孔性配位高分子HKUST-1の噴霧合成プロセスの開発
3. 学会等名 第35回エアロゾル科学・技術討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三好 祐資、久保 優、島田 学
2. 発表標題 噴霧合成プロセスによる多孔性配位高分子UiO-66の合成
3. 学会等名 第12回中四国若手CE合宿
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菅原 拓哉、久保 優、島田 学
2. 発表標題 噴霧法による多孔性配位高分子 HKUST-1 の薄膜作製
3. 学会等名 第34回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石村 元義、久保 優、島田 学
2. 発表標題 スケールアップを目指した多孔性配位高分子HKUST-1の噴霧合成プロセスの効率化
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 久保 優、菅原 拓哉、島田 学
2. 発表標題 噴霧法による多孔性配位高分子HKUST-1薄膜の形成メカニズム
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masaru Kubo, Motoyoshi Ishimura, Yuusuke Miyoshi, and Manabu Shimada
2. 発表標題 Facile preparation of metal-organic frameworks by spray-assisted synthesis
3. 学会等名 International Workshop on Nanodevice Technologies 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaru Kubo, Teruaki Saito, Manabu Shimada
2. 発表標題 Continuous Synthesis of Metal-Organic Framework HKUST-1 by Spray-Drying
3. 学会等名 Asian Aerosol Conference 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 久保 優、斎藤 輝晶、森山 黎奈、菅原 拓哉、石村 元義、島田 学
2. 発表標題 噴霧プロセスを用いた多孔性配位高分子の連続合成および形態制御
3. 学会等名 第11回中四国若手CE合宿
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石村 元義、久保 優、島田 学
2. 発表標題 スケールアップを目指した多孔性配位高分子HKUST-1の噴霧合成プロセスの効率化
3. 学会等名 第11回中四国若手CE合宿
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masaru Kubo, Teruaki Saito, and Manabu Shimada
2. 発表標題 Continuous Synthesis of HKUST-1 by Spray-Drying Process-Investigation of Synthetic Conditions
3. 学会等名 5th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds (MOF 2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 久保 優
2. 発表標題 スケールアップのための多孔性配位高分子の連続合成プロセスの開発
3. 学会等名 化学工学会第82回年会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 菅原 拓哉、久保 優、島田 学
2. 発表標題 噴霧コーティング法を用いた多孔性配位高分子HKUST-1薄膜の作製
3. 学会等名 化学工学会 第48回秋季大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 久保 優, 森山 黎奈, 斎藤 輝晶, 島田 学
2. 発表標題 エアロゾルプロセスによる多孔性配位高分子HKUST-1の合成
3. 学会等名 第33回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----