

超臨界 CO₂を用いた環境調和型 MOFs 製造プロセスの開拓

所属：静岡大学 工学部

助成対象者：三宅 浩史

共同研究者：孔 昌一

概要

学術・研究助成の成果概要を 300 字程度で記述ください。

(図表は使わずにサマリーを簡潔にお願いします。)

近年、Metal Organic Frameworks (MOFs)と呼ばれる金属有機構造体は、注目されている機能性材料である。しかし、現行の MOFs の合成プロセスは、環境負荷が大きく、コストが高いため、MOFs の実用化に至っていない現状である。そこで、本研究では、代表的な MOF である ZIF-8 に対して、環境調和型の MOFs 製造プロセスとして、超臨界 CO₂を用いた新規な合成手法の開発を試みた。その結果、原料の超臨界 CO₂への溶解性が高いほど、ZIF-8 の形成が促進されることが明らかになった。また、有機配位子の比率を大きくすると、結晶性が向上することが明らかになった。

abstract

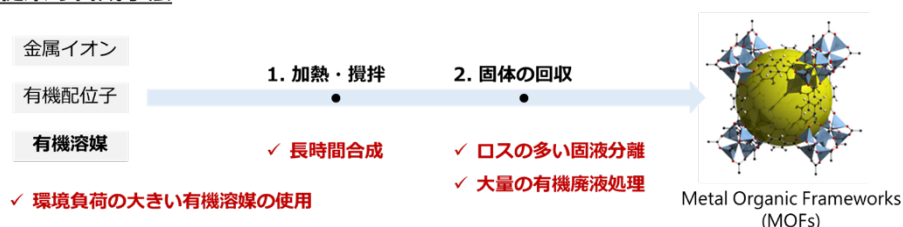
Recently, Metal Organic Frameworks (MOFs) are fascinating as functional materials. However, processes for synthesis of MOFs have not been commercialized due to their high costs and environmental damages. Herein, we tried to develop a green and sustainable process for synthesis of MOFs using supercritical CO₂ focusing on ZIF-8 as a typical MOF. High solubility of raw materials in supercritical CO₂ and ratio of organic linker promote the formation of ZIF-8.

研究内容

< 背景及び研究目的 >

Metal Organic Frameworks (MOFs)と呼ばれる金属有機構造体は、金属と有機配位子が3次元的に連結したマイクロ多孔体である。[1] ミクロ孔由来の高い比表面積および金属と有機配位子から由来する特異な化学結合を生かして、近年、吸着剤、分離膜、センサー、触媒などの応用研究が盛んになされている。[2] しかしながら、この MOFs の合成には、図 1 の上側に示すように、人体に有害な大量の有機溶媒を必要とし、合成に長時間要する。また、生成した固体の MOFs を有機溶媒から回収する際にロスが多く、この際に金属塩と有機配位子を含んだ有機廃液を大量に排出する。このように、現行の合成方法では環境負荷が大きく、莫大なコストがかかる。そのため、環境面およびコスト面を考慮した新規な MOFs の製造プロセスの開拓が必要である。そこで、本研究では、図 1 の下側に示す超臨界 CO₂を用いた新規な MOFs の製造プロセスの開拓を行った。具体的には、代表的な MOFs の一種である ZIF-8 に対して、温度、圧力、処理時間、原料の比率などを変更させて、超臨界 CO₂下での合成を行なった。

従来の合成手法



本研究で提案する超臨界CO₂を利用した合成手法

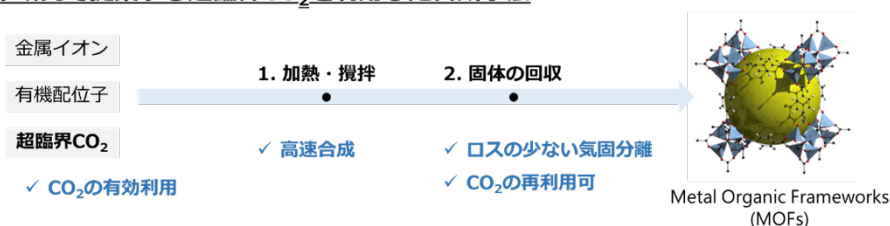


図 1 MOFs の従来の合成法（上側）と本研究で提案する合成法（下側）

< 実験 >

ZIF-8 の合成には、硝酸亜鉛または酢酸亜鉛を亜鉛源として、2-メチルイミダゾール (2-MeIm) を有機配位子として用いた。上記の試薬を所定の比で混合し、高压容器に入れた。その後、CO₂ ガスで置換し、所定の圧力まで CO₂ ガスを導入した。試薬および高压 CO₂ ガスを導入した高压容器を所定の温度に設定したオイルバスに入れ、2 時間反応させた。この際、圧力が 35 MPa 程度になるように調整した。反応後、室温および常圧に戻し、蒸留水を用いて、容器内の固体粉末を洗浄した。洗浄後、シリカゲルが入ったデシケーター内で乾燥させた。合成したサンプルに対して、XRD 測定を行い、結晶構造の特定を行なった。

< 結果 >

まず初めに、亜鉛源の効果を調べるために、硝酸亜鉛と酢酸亜鉛を用いて合成を行った。合成したサンプルの XRD の結果を図 2 に示す。硝酸亜鉛を用いた場合には、ZIF-8 の由来のピークが検出されなかったのに対して、酢酸亜鉛を用いた場合には、ZIF-8 由来のピークが確認できた。この結果から、超臨界 CO₂ 下での合成では、酢酸亜鉛が適していることが示唆された。この原因としては、酢酸塩由来の高い疎水性のためであると考えられる。一般に、超臨界 CO₂ は疎水性の物質を溶かす性質を有している。このため、硝酸亜鉛に比べて、酢酸亜鉛の方が超臨界 CO₂ 下で溶解し、有機配位子の 2-MeIm とよく混和し、ZIF-8 の形成を促進したと考えられる。

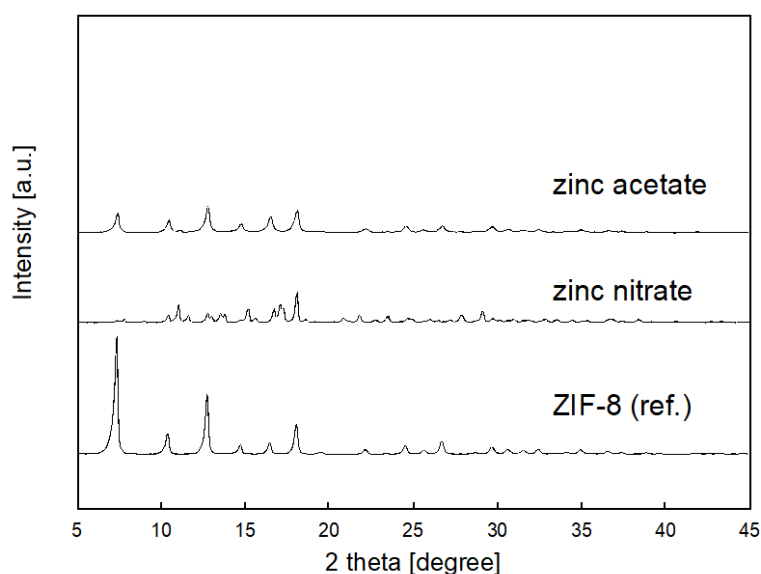


図 2 亜鉛源を変えて合成したサンプルの XRD パターン (55 °C, 2-MeIm/Zn=8)

続いて、亜鉛源を酢酸亜鉛とし、合成温度の影響を調べた。温度を変えて、合成したサンプルの XRD の結果を図 3 に示す。50 °C の時には、ZIF-8 由来のピークがほとんど検出されてなかった。一方、55 °C 以上になると、ZIF-8 由来のピークが確認できた。この結果から、超臨界 CO₂ 下での ZIF-8 合成では、高温の方が適していることが示唆された。一般に高温になれば、溶解度は大きくなる。溶解度が大きくなったことにより、原料の酢酸亜鉛と 2-MeIm がよく混和し、その結果、ZIF-8 の形成が促進されたと考えられる。

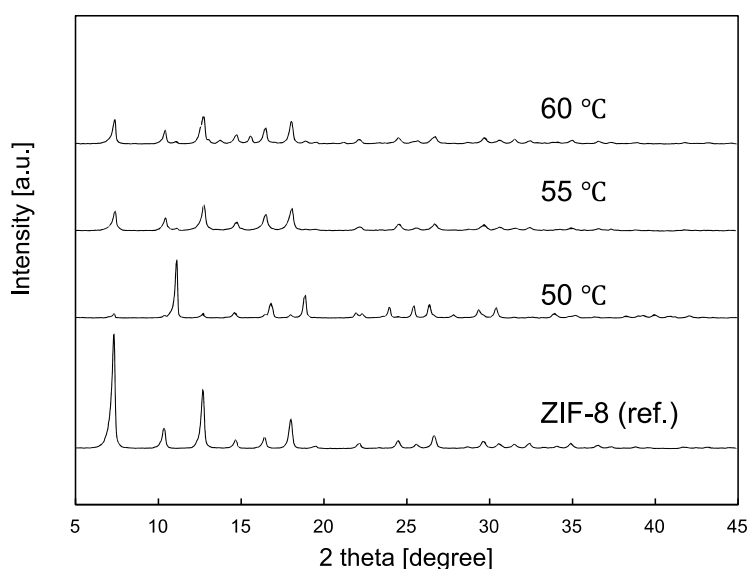


図 3 合成温度を変えて合成したサンプルの XRD パターン (酢酸亜鉛, 2-MeIm/Zn=8)

最後に、酢酸亜鉛と 2-MeIm の比率の影響を調べた。酢酸亜鉛と 2-MeIm の比率を変えて合成したサンプルの XRD の結果を図 4 に示す。2-MeIm/Zn = 4 の時には、ZIF-8 由来のピークは確認できなかったが、2-MeIm/Zn = 8 以上では、ZIF-8 由来のピークが確認できた。更に、2-MeIm/Zn = 8 に比べて、2-MeIm/Zn = 12の方が XRD のピーク強度が強くなっているため、2-MeIm/Zn 比を大きくすることにより、結晶性の高い ZIF-8 を合成できることが明らかになった。

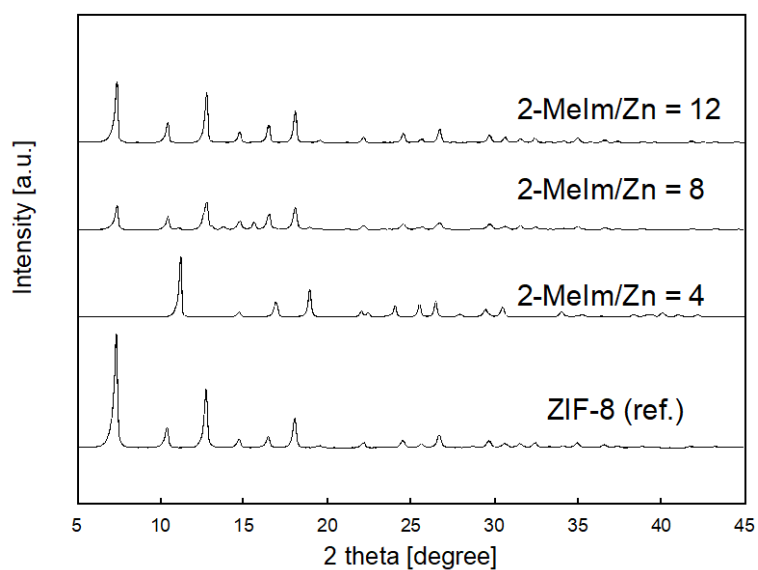


図 4 2-MeIm/Zn 比を変えて合成したサンプルの XRD パターン（酢酸亜鉛, 60 °C）

< 結論と今後の展望 >

超臨界 CO₂ 下での ZIF-8 合成を試みた結果、原料の超臨界 CO₂ への溶解性が重要であり、原料の超臨界 CO₂ への溶解性が高いほど、ZIF-8 の形成が促進されることが明らかになった。また、金属塩と有機配位子の比率も ZIF-8 の結晶性を向上させるために重要であり、有機配位子/金属塩の比を大きくすると、ZIF-8 の結晶性が向上することが明らかになった。本研究で得た知見を生かして、他の MOFs に対しても超臨界 CO₂ 下での合成を適用し、よりグリーンでサステイナブルな MOFs 合成の構築を目指したい。

引用文献

- [1] Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 3042– 3066
- [2] Yap, M. H.; Fow, K. L.; Chen, G. Z. *Green Energy Environ.* **2017**, 2, 218– 245

本助成に関わる成果物

[論文発表] [口頭発表] [ポスター発表] [その他]

なし