

関西大学審査学位論文

有機-無機ハイブリッド型多孔体の
形態制御と分離特性

来田 康司

関西大学大学院 理工学研究科
総合理工学専攻
環境化学領域



2014年3月

**Morphological Control of
Organic-Inorganic Porous Materials
for Separation**

Doctoral Thesis

Koji Kida

Kansai University, Japan

March 2014

有機-無機ハイブリッド型多孔体の形態制御と分離特性

多孔質材料は今日の産業界において重要な役割を占めている。例えば、ガソリンを含めた石油由来の炭化水素の分離、大気中から二酸化炭素の分離、環境汚染物質の除去、大気や海水からの放射性物質の回収、バイオエタノール精製など、気体や液体の分離において、細孔内への吸着性や拡散性の違いを利用して分離することができる。多孔質材料を用いた分離操作は気液平衡に支配されないため、蒸留などの多くのエネルギーを必要とするプロセスよりも省エネルギーに目的物質を分離・精製することができる。省エネルギー的な分離技術開発は我々の生活にとって必要不可欠であり、可能な限り地球環境・生活環境の保全との調和を図りながら持続的に発展させていかなければならない。また、それらを支える基盤材料の製造分野についてもエネルギー多消費型製造ではなく、地球環境に悪影響を及ぼさない省資源・省エネルギー・低環境負荷型の合成プロセスを模索していかなければならない。

本学位論文では、省エネルギー社会を支える次世代型多孔質材料である「多孔性配位高分子(ZIF-8)」と「有機基を有するメソポーラスシリカ」について、分離材料への応用に向けた微視的・巨視的構造制御に着目した種々の新規合成方法を提示する。多孔性高分子については、「環境負荷低減プロセス」をコンセプトにして、現行よりも簡便かつ環境に配慮した新規 ZIF-8 製造プロセスを提案する。メソポーラスシリカについては、次世代型グリーン溶媒であるイオン液体との複合材料を調製することにより、分離材料としての新しい可能性を提示する。

- (各章の構成)**
- 第 1 章 有機-無機ハイブリッド型多孔体
 - 第 2 章 水溶媒を用いた ZIF-8 の合成とその生成機構
 - 第 3 章 交互積層法による ZIF-8 膜の合成
 - 第 4 章 メカノケミカル法による ZIF-8 の乾式合成
 - 第 5 章 メソ細孔に固定化されたイオン液体の二酸化炭素吸着挙動

第 1 章では、研究対象である多孔性配位高分子およびメソポーラスシリカの特徴と分離材料への応用に向けた形態制御に関する概要を記し、本研究全体の目的と意義を述べる。

第 2 章では、水系における多孔性配位高分子 ZIF-8 の合成方法について記した。ZIF-8 の合成には有機溶媒が幅広く用いられており、環境や人体への影響が問題視されていた。本研究では、水溶媒を用いた環境負荷低減型の ZIF-8 単結晶の合成に成功し、その生成条件について検討した。水溶液系での合成の特色と結晶サイズおよび結晶形態の制御方法についてまとめた。

第 3 章では、ガラス基板およびアルミナ多孔質基材上への ZIF-8 の薄膜化について記した。多孔性高分子は基材との密着性低いことが指摘されており、それを改善するためにイミダゾール基を有するシリル化剤を用いて基材の表面改質を試みた。膜構造を制御するために反応性の異なる金属塩を使用し、緻密かつ均一な ZIF-8 薄膜を得られる合成条件を検討した。

第 4 章では、超環境負荷低減型の新規な ZIF-8 合成法を記した。一般に多孔性配位高分子の調製には溶液法が用いられるが、合成過程で発生する廃液量が多く、多段のプロセスを必要とすることから製造コストも高くなる傾向にある。そこで、メカノケミカル法に着目し、溶媒を使用せずに ZnO から ZIF-8 に結晶転換させる合成法を開発した。その結晶転換のメカニズムを考察し、得られた ZIF-8 粒子を用いて有機物の吸着実験を行った。

第 5 章では、長アルキル鎖のイオン液体を用いて調製したメソポーラスシリカの細孔構造評価とイオン液体を固定化したメソポーラスシリカの二酸化炭素吸着挙動について記した。長鎖イオン液体とメソポーラスシリカの作り出す有機-無機界面には二酸化炭素に対する特異な吸着サイトが発現することを示し、分離材料設計に向けた新しい指針を提示した。

以 上

目次

第 1 章 有機-無機ハイブリッド型多孔体

1.1 諸言	1
1.2 ゼオライト型ミダゾレート構造体(ZIF)	2
1.2.1 MOF/PCP/ZIF 結晶粒子の合成	5
1.2.1.1 自己集積法	5
1.2.1.2 ソルボサーマル法	6
1.2.1.3 マイクロ波法	6
1.2.1.4 超音波法	7
1.2.2 MOF/PCP/ZIF 薄膜の合成	7
1.2.2.1 二次成長法 (Seeded Secondary Growth Method)	8
1.2.2.2 交互積層法 (Layer-by-layer Growth Method)	8
1.3 メソポーラスシリカ	9
1.3.1 メソポーラスシリカの合成	10
1.3.2 メソポーラスシリカの生成メカニズム	11
1.3.3 メソポーラスシリカの機構化	11
1.4 本研究全体の目的と意義	13
参考文献	14

第 2 章 水溶媒を用いた ZIF-8 の合成とその生成機構

2.1 諸言	17
2.2 実験方法	19
2.3 結果と考察	19
2.3.1 水系における ZIF-8 の調製	19
2.3.2 ZIF-8 の生成機構と生成条件	25
2.3.3 亜鉛源による核生成速度制御	29
2.3.4 イオン性界面活性剤による結晶面制御	32
2.3 総括と展望	34
参考文献	35

第3章 交互積層法による ZIF-8 膜の合成

3.1 諸言	36
3.2 実験方法	38
3.2.1 ガラス支持体上への膜化	38
3.2.2 α -アルミナ多孔質支持体上への膜化	38
3.3 結果と考察	39
3.3.1 ZIF-8 薄膜の構造評価	39
3.3.2 ZIF-8 分離膜の構造評価	46
3.4 総括と展望	51
参考文献	52

第4章 メカノケミカル法による ZIF-8 の乾式合成

4.1 諸言	54
4.2 実験方法	55
4.3 結果と考察	56
4.3.1 ZIF-8 の乾式合成と特性評価	56
4.3.2 多結晶型 ZIF-8 のプロパン&プロピレン吸着特性	66
4.4 総括と展望	70
参考文献	71

第5章 メソ細孔に固定化されたイオン液体の二酸化炭素吸着挙動

5.1 諸言	72
5.2 実験方法	73
5.3 結果と考察	74
5.3.1 テンプレート濃度による構造規則性と単分散性への影響	74
5.3.2 単分散球状シリカの細孔構造評価	75
5.3.3 細孔に固定化した LCIL の二酸化炭素吸着特性	79
5.4 総括と展望	87
参考文献	88

まとめ	90
研究業績	92
謝辞	95

1

有機-無機ハイブリッド型多孔体

1.1 諸言

「ハイブリッド(hybrid)」とは、「雑種」あるいは「異種のもの混成物」という意味を持つ。材料工学分野において、ハイブリッド材料とは文字通り「異種材料を混ぜ合わせたもの」であり、「雑種」と呼ぶべき別の材料に生まれ変わったものを指す。近年、有機物質と無機物質を分子レベルで複合化させた有機-無機ハイブリッド材料は、それぞれの物質単体では得られない機能性を発現できるとして注目を集めている。本章では、その中でも多孔性材料に着目し、ここ 20 年間で新規に開発された「多孔性配位高分子」および「メソポーラスシリカ」の調製方法と分離材料への応用に向けた微細構造・形態制御に関する概要を述べる。

古代から多孔性材料が人類の生活に活用されてきたことは多くの文献から伺える。活性炭のような炭素材料は 4000 年以上、ゼオライトでは 300 年の歴史があり、その機能は分離、除去、貯蔵、触媒など多岐にわたる(Fig. 1)。近年、多孔性配位高分子(MOF/PCP)やメソポーラスシリカという新しい材料が出現し、化学・物理のような基礎学

問分野のみならず、材料化学や応用におけた化学工学の分野に、新しい物質群として期待されている。一から数十オングストロームという分子レベルの空間(ナノスペース)を制御することが材料開発の重要課題であり、現在最も要請されているナノテクノロジーの基盤技術でもある。特に、空間を規定する構造体の形状やサイズを合理的かつ簡便に、作り上げる手法の開発が重要視されている。

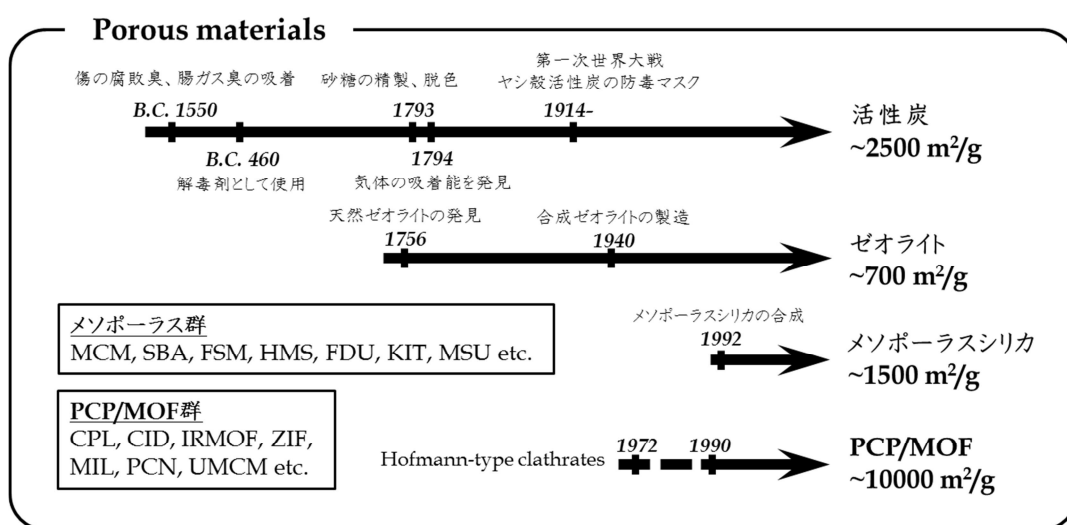


Fig. 1 The historical development of porous materials. [1]

1.2 ゼオライト型イミダゾレート構造体(ZIF)

金属有機構造体(Metal-Organic Framework; MOF)、あるいは多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer; PCP)は、金属イオンと有機架橋配位子の配位結合・自己集合して得られる多孔性の錯体結晶である。構造設計性に優れた多孔質材料であり、有機架橋配位子と金属イオン種を組み合わせることによって、細孔径や親疎水性の制御、活性炭やゼオライトをはるかに超える高表面積の付与ができる。この MOF/PCP は、高分子と無機物の中間材料として位置づけられており、無機多孔質のような規則的なナノ空間を持ちながら有機物のような構造柔軟性を有する。分離システム(特に吸着、膜分離やクロマトグラフィー)への適応が期待される新規多孔質材料であり、その他にも不均一触媒[2]、気体貯蔵(水素や二酸化炭素)[3]、ドラッグデリバリーシステム[4]、センシング分野[5]への展開に向けた研究も数多く報告されている。

ゼオライト型イミダゾレート構造体(Zeoliticimidazolate framework; ZIF)は、

MOF/PCP の発展材料であり、金属イオンとイミダゾール系の架橋配位子から構成される配位ポリマーである[6]。脱プロトンしたイミダゾールが金属イオンに配位する際、イミダズレートによって形成される角度が、ゼオライト中の O-Si-O 結合角度に類似することから、ゼオライトと同様の結晶構造をとることができる(Fig. 2)。活性炭やゼオライトなどの無機多孔質の骨格構造とは異なり、ZIF は骨格に有機物を含むことから熱運動・伸縮性が高く、柔らかい結晶であると考えられている。また、MOF/PCP と同様に金属種とイミダゾール種を選択することによってさまざまな結晶構造と機能を付与することができる(Fig. 3)。既に、Yaghi らによって多くの ZIF 類が合成されており、ゼオライトにはなかった結晶構造も報告されている(Table 1)。

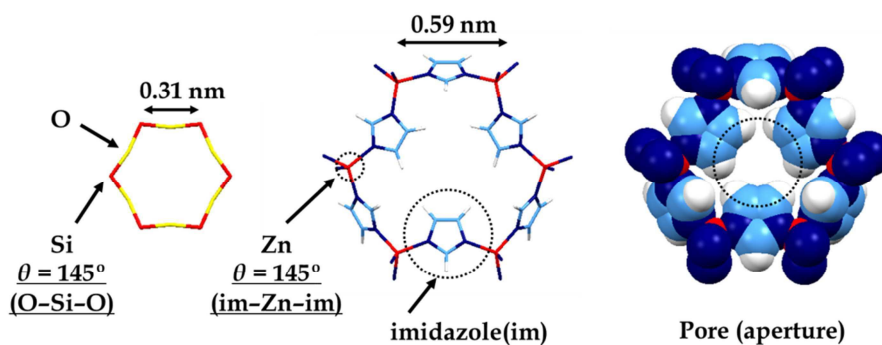


Fig. 2 Zeolites versus ZIFs: the sequence of O-Si-O bond in zeolites (left) and of im-Zn-im bond in ZIFs (right) is illustrated for a 6-membered ring.

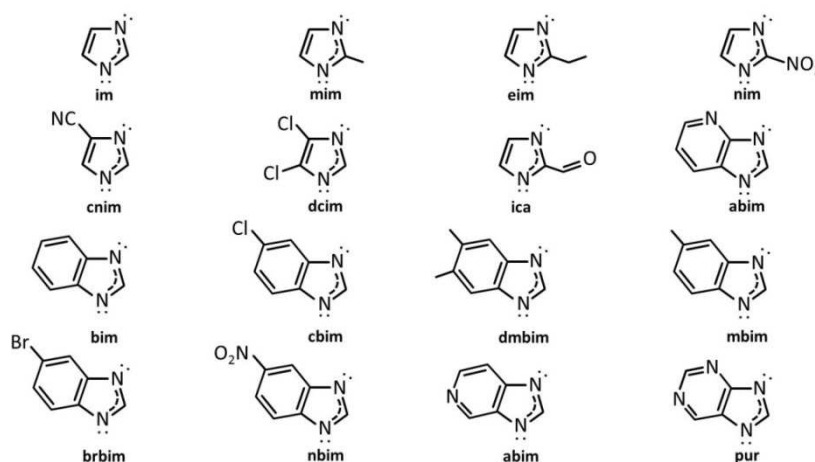


Fig. 3 The structures of various imidazole linker.

Table 1 Composition, Structure, and Topology parameters of ZIFs. [7]

ZIF- <i>n</i>	Composition	Topology	Zeolite code	T/V^a (nm ⁻³)	D_a^b (Å)	D_p^c (Å)
1	Zn(im) ₂	crb	BTC	3.64	6.3	6.9
2	Zn ₂ (im) ₄	crb	BTC	2.80	6.4	6.9
3	Zn ₂ (im) ₄	dft	DFT	2.66	4.6	6.0
4	Zn(im) ₂	cag	-	2.04	2.0	2.1
5	Zn ₃ In ₂ (im) ₁₂	gar	-	1.51	1.7	3.0
6	Zn(im) ₂	gis	GIS	2.31	1.5	3.0
7	Zn(bim) ₂	sod	SOD	2.49	2.9	4.31
8	Zn(mim) ₂	sod	SOD	2.47	3.4	11.6
9	Co(bim) ₂	sod	SOD	2.51	2.9	4.31
10	Zn(im) ₂	mer	MER	2.25	8.2	12.1
11	Zn(bim) ₂	rho	RHO	2.01	3.0	14.6
12	Co(bim) ₂	rho	RHO	2.01	3.0	14.6
14	Zn(eim) ₂	ana	ANA	2.47	2.2	2.2
20	Zn(pur) ₂	lta	LTA	2.04	2.8	15.4
21	Co(pur) ₂	lta	LTA	2.03	2.8	15.4
22	Zn(5abim) ₂	lta	LTA	2.02	2.9	14.8
23	Zn(abim) ₂	dia	-	3.31	1.1	4.2
60	Zn(im) _{1.5} (mim) _{0.5}	mer	MER	2.24	7.2	9.4
61	Zn(im)(mim)	zni	-	4.62	0.7	0.7
62	Zn(im) _{1.75} (bim) _{0.25}	cag	-	3.52	1.4	1.3
64	Zn(im) ₂	crb	BCT	2.5	7.9	12
65	Co(nim) ₂	sod	SOD	2.32	3.4	10.4
67	Co(mim) ₂	sod	SOD	2.46	3.4	11.6
68	Zn(bim)(nim)	gme	GME	2.12	7.5	10.3
69	Zn(cbim)(nim)	gme	GME	2.09	4.4	7.8
70	Zn(im) _{1.13} (nim) _{0.87}	gme	GME	2.10	13.1	15.9
71	Zn(dcim) ₂	rho	RHO	2.06	4.2	16.5
72	Zn(dcim) ₂	lcs	-	3.16	1.9	1.9
73	Zn(nim) _{1.74} (mbim) _{0.26}	frl	-	3.20	1.0	1.0
74	Zn(nim)(mbim)	gis	GIS	2.66	1.2	2.6
75	Co(nim)(mbim)	gis	GIS	2.66	1.2	2.6
76	Zn(im)(cbim)	lta	LTA	2.05	5.4	12.2
77	Zn(nim)	frl	-	3.22	2.9	3.6
78	Zn(nbim)(nim)	gme	GME	2.08	3.8	7.1
79	Zn(mbim)(nim)	gme	GME	2.10	4.0	7.5
80	Zn(dcim)(nim)	gme	GME	2.07	9.8	13.2
81	Zn(brbim)(nim)	gme	GME	2.08	3.9	7.4
82	Zn(cnim)(nim)	gme	GME	2.09	8.1	12.3

^a T/V is the density of metal atoms per unit volume. ^b D_a is the diameter of the largest sphere that will pass through the pore. ^c D_p is the diameter of the sphere that will fit into the cages without contacting the framework atoms.

1.2.1 MOF/PCP/ZIF 結晶粒子の合成

一般に、MOF/PCP/ZIF 結晶粒子の合成は室温から 160°C までの温度で行われ、溶液中で金属イオンと有機配位子の自己集合過程を経て結晶が析出する。しかしながら、構造自由度が高い金属イオンと有機配位子の自己集積化反応を利用するため、多様な中間体が存在する。そのため、温度、時間、溶媒の種類、pH によって「生成物の収量」や「結晶形態の違い」や「異なる化合物の生成」などの問題点がよく生じる。MOF/PCP/ZIF は再結晶による精製が困難であることから、一度の合成で純粋な化合物を単離することが最重要課題である。また、多くの場合は数十ナノメートルから数百マイクロメートルの粒状の粉末結晶として得られる。実際の応用研究に用いるためには、結晶サイズや結晶形態の制御だけでなく、生成物の収率なども考慮して合成方法を選択しなければならない。以下、これまでに開発された MOF/PCP/ZIF の合成方法を概説する。

1.2.1.1 自己集積化法

常温・常圧下で金属イオンと架橋配位子の溶液を混合する手法は、最もシンプルな MOF/PCP/ZIF の合成法である。混合する原料の割合や反応温度を調節することで生成する結晶サイズをコントロールできる。架橋配位子と金属イオンの溶液を混合しても固体が析出しない場合は、その条件では配位結合生成の活性化エネルギーを超えられないために反応が進行しない、すなわち置換不活性である可能性がある。このような場合、溶液濃度を高くしたり、適当な添加剤を加えたり、反応系の温度を上げたり、あるいは後述するソルボサーマル法を行うなどして配位結合の生成を促進することで結晶化が進行することがある。このような例はイミダゾール系やカルボン酸系の架橋配位子を用いる場合に見られることが多い。アミン系の塩基を加えることによって、配位部位の脱プロトン化が促進され、配位結合に適したカルボキシレートやアゾレートが系内に生じることにより、結晶の生成が進行する。反応時の構成成分のモル比は必ずしも生成物の組成に対応しておらず、過剰の配位子の添加により平衡を偏らせて結晶化させるなど、成分比や濃度により目的物を誘導する場合もある。

1.2.1.2 ソルボサーマル法

置換不活性な金属イオンを用いる場合や、室温では十分な反応の活性化エネルギーが得られない場合は、反応温度と加熱・冷却過程の設定が非常に重要である。加熱法は、その温度範囲に応じて、溶媒の常圧の沸点以下で行う加熱還流法と、耐圧式の密封容器内で沸点以上に加熱して高温高圧下で行うソルボサーマル法(Solvothermal method)に大別される。ソルボサーマル法のうち、溶媒に水を用いる場合は水熱合成法(Hydrothermal synthesis)として知られている。ソルボサーマル法は、①高温高圧下では反応物の反応性や溶解度等が変化する、②濃度、pH、反応温度や時間などの条件をプログラム可能、③急激な加熱と緩やかな冷却という非平衡な結晶化過程を経る、といった特徴を有する。高温・高圧下の溶媒は、溶解性の向上、反応速度の増大、効率的な混合、といった超臨界流体に近い性質を示すため、熱力学的に最安定な構造だけでなく、速度論的に安定な準安定構造が得られることも多く、新規PCPs合成の強力な手法として幅広く用いられている。これらの多くは、N,N-dimethylformamide(DMF)またはN,N-diethylformamide(DEF)などの溶媒中で調製される。これらは高温で分解してアミン塩基を生成し、配位子の有機官能基の脱プロトン化を促進するために、配位結合の生成が促進されると考えられる。水熱合成においても、反応条件のパラメータの種類は多く、これらを系統的に変化させて多数の条件を試すことで最適な反応条件を見出すことが必要となる。

1.2.1.3 マイクロ波法

マイクロ波法では、原料となる試薬と溶媒を反応容器に入れ、マイクロ波(300 MHz～30 GHzの電磁波、一般に2.45 GHzのものを用いることが多い)を照射する。マイクロ波は反応容器中の分子を振動させ、その摩擦により熱を発生させる。そのため熱伝導や対流などの影響をあまり受けず、従来の外部から熱を加える方法に比べて系全体を均一かつ短時間で加熱できることが最大の特徴である。これにより短時間でMOF/PCP/ZIFを合成でき、実際に従来の水熱法に比べて約20分の1の時間で合成できることも報告されている。また温度制御により結晶の成長速度の制御が容易であるため、結晶サイズ制御やナノ粒子合成への応用が盛んに行われている。マイクロ波法において特に重要になってくるパラメ

一夕は照射時間であり、長時間照射しすぎると過剰にエネルギーを与えることになり結晶性を悪くすることもある[8]。

1.2.1.4 超音波法

超音波合成法では原料となる試薬と溶媒を反応容器に入れ、超音波(20 kHz~10 MHz 程度)を照射する。超音波も MOF/PCP/ZIF の核生成速度に影響を与えるが、マイクロ波法との大きな違いは、超音波は反応容器中の分子を直接振動させるのではなく溶媒と相互作用する点にある。高エネルギーの超音波を照射することで、反応容器中で圧力の変化が繰り返し起こる。この圧力変化により、溶媒が気泡を形成し崩壊するキャビテーションと呼ばれる現象が起きる。その際に約 5,000 K、約 1,000 bar もの高エネルギー場が局所的に形成され、主にこの界面が結晶の核生成の反応場となる。キャビテーションの生じやすさは超音波の周波数や溶媒の種類、温度に大きく依存するため、超音波法を利用する際はこれらのパラメータに注意を払う必要がある。超音波法は金属ナノ粒子の合成によく利用されているように、MOF/PCP/ZIF 合成においてもその最大の利点はナノサイズの結晶の合成にある。キャビテーションが起きた場所では核の生成速度が加速される。しかし結晶の成長速度には大きな影響を与えず遅いままである場合が多く、結果としてナノサイズの結晶が得られる。これまでに多くの MOF/PCP/ZIF ナノ結晶が超音波法により合成され、報告されており、その中にはガス吸着速度や結晶を構成する分子の運動状態が変わるといった MOF/PCP/ZIF に特有の現象も発見されている[9]。

1.2.2 MOF/PCP/ZIF 薄膜の合成

MOF/PCP/ZIF は、吸着剤や触媒などのバルク材料としての応用が期待されている一方で、他の様々な材料との融合により、それぞれの材料の持つ機能に加え、多孔性機能を追加することができる。そのなかでも基板材料に固定化することにより、分離膜やセンサーとしての応用が近年活発に行われている。しかしながら、MOF/PCP/ZIF はシリカやアルミナなどの担体との結合力が乏しいため、他の材料との複合化が困難であると言われている[10]。そのため、薄膜化する際には局所的に核生成を起こし、必要などころに選択的に結晶化を促進させる技術が非常に重要になってくる。薄膜化する手法として大きく分けて、

以下の二種類に分類され(**Fig. 4**)、これまでに様々な薄膜が報告されている(**Table 2**)。

分離膜として機能化するためには、結晶粒界が無くなるように膜を十分に成長させなければならない。合成溶液の反応速度が速い場合、核発生が進行して結晶粒子の析出が生じるため、均一かつ緻密な薄膜は得られにくい。合成溶液の反応性を制御することは、膜構造(配向性、緻密性、膜厚など)を制御する上で、最も重要な課題である。

1.2.2.1 二次成長法(Seeded Secondary Growth Method)

種結晶とよばれる微結晶を担体上に塗布し、二次成長させることにより結晶同士が癒着した多結晶薄膜を得る手法であり、分離膜の分野で良く用いられている。ゼオライト膜の合成方法と類似しており、Caro らの研究グループは従来のゼオライト膜の合成法に倣い、様々な種類の ZIFs 分離膜を展開している[11]。膜の成長を促すためにマイクロ波照射によって不均一核成長を促進させる試みも報告されている[12]。

1.2.2.2 交互積層法(Layer-by-layer Growth Method)

基板上に非共有電子対を持つ官能基を表面修飾し、金属イオンと有機配位子の溶液を基板表面に段階的に加えていくことでフレームワークの拡張を制御する手法である。Hermes らはカルボン酸を持つ自己組織化膜により修飾した金基板を用いることにより、基板表面に MOF-5 を調製することに成功している[13]。その他、MOF/PCP の金属種と同じ成分の基材を使用する調製方法[14]。基材表面をグラファイトでコーティングする手法[15]などが報告されている。

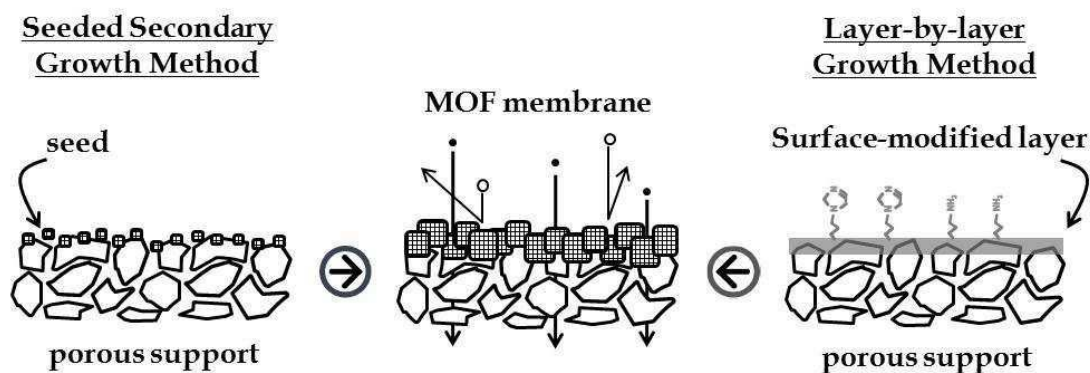


Fig. 4 Preparation of MOF membrane.

Table 2 Preparation method and structure characteristics of MOFs films.

formula	substrate	method	Solvent	condition	size or thickness	application	Ref
ZIF-8	Silicon wafers (unmodified)	Mother solution	MeOH	RT, 30 min, Repeat	0.1-4 μm	sensing	[16]
	Silicon wafers (unmodified)	Dip coating in Colloidal solution	MeOH	RT, 1 h, Repeat	40-500 nm	sensing	[17]
	Proustinitania	Mother solution	MeOH	100°C, MW ^a , 4h	20-30 nm	gas separation	[18]
	α -alumina	Seeded growth (20 nm)	MeOH	100°C, MW ^a , 2h	5-12 μm p.o. ^d	gas separation	[19]
	α -alumina	Seeded growth (60 nm)	Water	150°C, HT ^b , 5 h	~5 or 9 μm	gas separation	[20]
	α -alumina (imidazole-modified)	Mother solution	MeOH	120°C, ST ^c , 4 h	~20 μm	gas separation	[21]
	flexible prous nylon	Contra diffusion	MeOH	RT, 16-72 h	~16 μm	gas separation	[22]
	α -alumina	Seeded growth (100 nm)	Water	30°C, HT ^b , 6h	2.5 μm	gas separation	[23]
	Ytria-stabilized zirconia fiber	Seeded growth (100 nm)	Water	30°C, HT ^b , 6h	2.0 μm	gas separation	[24]
	Indium tin oxide (APTES-modified)	Mother solution	MeOH	RT, 30 min, Repeat	0.07-2.7 μm p.o. ^d	sensing	[25]
ZIF-7	porous alumina	Seeded growth (40 nm)	DMF	100°C, MW ^a , 3 h	~1.5 μm p.o. ^d	gas separation	[26]
	α -alumina (imidazole-modified)	Mother solution	DMF	120°C, ST ^c , 3 h	~1 μm	gas separation	[27]
ZIF-22	porous titania (APTES-modified)	Mother solution	DMF	150°C, ST ^c , 3 h	~40 μm	gas separation	[28]
ZIF-69	α -alumina	Mother solution	DMF	100°C, ST ^c , 72 h	~50 μm p.o. ^d	gas separation	[29]
ZIF-90	α -alumina (APTES-modified)	Mother solution	DMF	100°C, ST ^c , 18 h	~20 μm	gas separation	[30]

^aMicrowave radiation. ^b Hydrothermal Synthesis. ^cSolvothermal Synthesis. ^dPreferred Orientation.

1.3 メソポーラスシリカ

多孔質の細孔径について、IUPAC ではマクロ孔(50 nm 以上)、メソ孔(2-50 nm)、ミクロ孔(2 nm 以下)と分類されている[31]。メソポーラスシリカは、メソ孔をもつナノ空間材料群の代表であり、ゼオライトなどのマイクロポーラス材料では対応できないサイズの分子(DNA やたんぱく質)を包接可能な宿主材料として注目されている。1992 年に Mobil 社の研究グループにより、細孔がヘキサゴナル状に規則配列したメソポーラス材料(MCM-41)が報告されて以来[32]、その合成法や利用法について多くの研究がなされている(Fig. 5)。

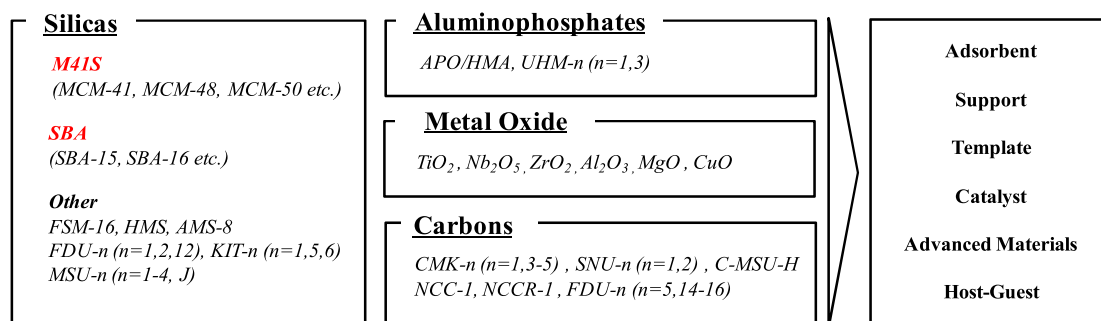


Fig. 5 Various mesoporous materials and their applications.

1.3.1 メソポーラスシリカの合成

メソポーラスシリカの合成は、界面活性剤の分子集合体ミセルを鋳型として、シリカ構成成分との自己組織化による有機-無機複合体の形成とそれに続く鋳型の除去によって調製される(Fig. 6)。他の金属酸化物に比べて合成条件の自由度が高いこともあり、これまでに様々な両親媒性分子(カチオン性、アニオン性、非イオン性界面活性剤、ブロックコポリマーなど)、添加剤(ミセルの膨潤剤など)を用い、多様な合成法(水熱合成法、ゾルゲル法など)にて様々な細孔径・細孔構造・マクロ形態をもつメソポーラスシリカが合成されてきた。細孔径や細孔構造といった微視レベル構造は、界面活性剤の濃度・種類などの合成条件によって制御でき、ハニカム状に規則配列したヘキサゴナル構造体(MCM-41)、連続細孔を持つキュービック構造体(MCM-48)、層状に積み重なったラメラ構造体(MCM-50)といった様々な細孔構造を付与することも可能であり[33]、シリカ以外にもカーボン・金属酸化物を骨格とするメソポーラス材料も数多く報告されている[34]。

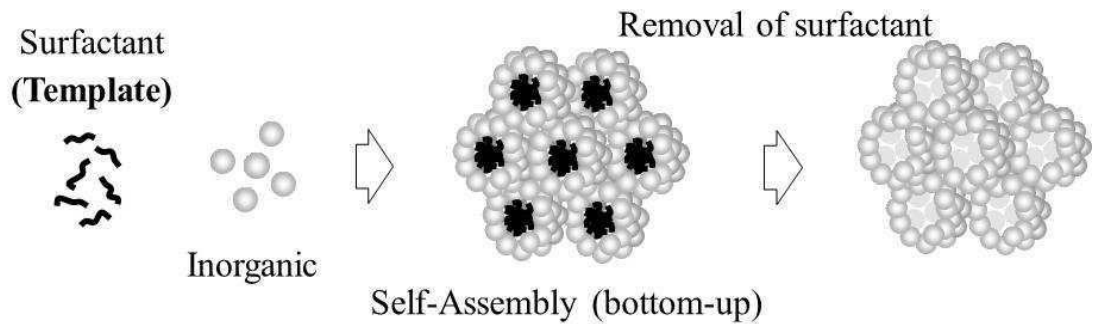


Fig. 6 Self-assembly of template and inorganic source for ordered mesoporous materials

1.3.2 メソポーラスシリカの生成メカニズム

メソポーラスシリカの細孔形成プロセスについては様々な考察がなされている。例えば、①界面活性剤の液晶の親水基にシリカが吸着する「液晶鋳型モデル(liquid crystal templating model)」[35]、②無機種が溶液中のミセルと相互作用して液晶のような構造を導く仲介をする「ミセル会合モデル(micelle assembly model)」[36]、③界面活性剤親水基と無機種間が静電的に相互作用し、その後自己会合する「協奏的会合モデル(cooperative assembly model)」[37](Fig. 7)、相分離によって熱力学的に不安定なシリカオリゴマーと界面活性剤の小滴が生じメソ構造を生成する「相分離モデル (phase separation model)」[38]などが挙げられる。

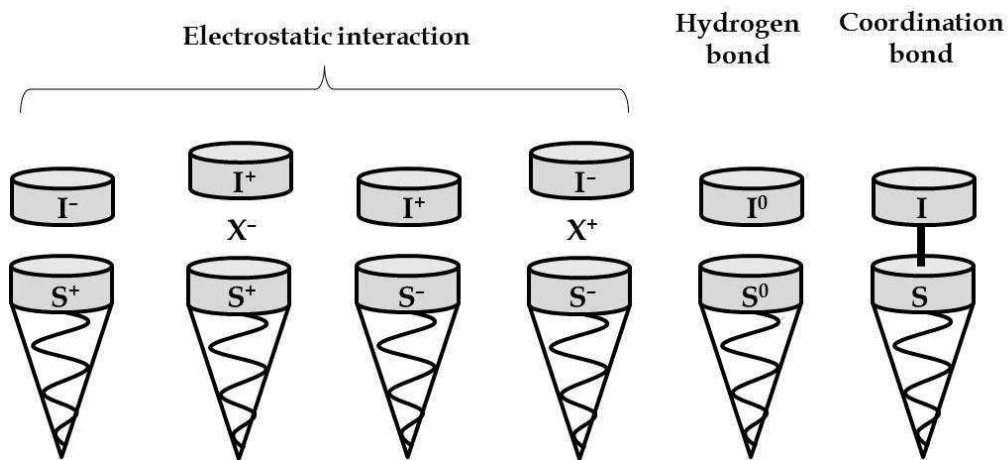


Fig. 7 Interaction of cooperative assembly model.

1.3.3 メソポーラスシリカの機能化

メソポーラス材料を宿主材料として用いる場合には、ゲスト分子と細孔表面の相互作用が重要になるため、細孔表面の設計は大きな意味を持つ。メソポーラスシリカ表面は通常シラノール基が露出しており、弱い酸点になっている。シラノール基が存在するため、さまざまなシリル化剤を用いた表面修飾による機能付与が容易に行える。

メソポーラスシリカを調製後に表面改質剤を用いて有機基をメソ孔内に導入する方法はグラフティング法とよばれる(**Fig. 8a**)。この方法ではメソ構造の形成に表面改質剤が関与しないため、メソ構造の設計が容易な反面、細孔の入口近傍でのグラフトが優先し、メソ孔内部まで均一な有機基の導入が困難な場合がある。

前駆溶液中に表面修飾剤を混ぜ、骨格成分との共重合を利用して内部に機能有機基を修飾する方法も考案されている(**Fig. 8b**)。これは共重合法やワンポット合成などと呼ばれ、グラフティング法に比べて修飾剤が均一に分布するメリットがある。しかし、修飾剤の割合を増加させるとメソ構造の規則性が低下するうえ、修飾剤はメソ構造体の合成条件の影響を受けるので、使用可能な修飾剤は合成条件によって制限される。比較的均一とはいっても、修飾剤が骨格中に均一に分布するかには注意が必要で、とくに修飾剤と骨格形成剤の加水分解・縮重合速度が大きく異なる場合には精密な検討を要する。また細孔表面に露出し、実際に利用可能な状態にある機能有機基の割合を調べることは非常に難しい。

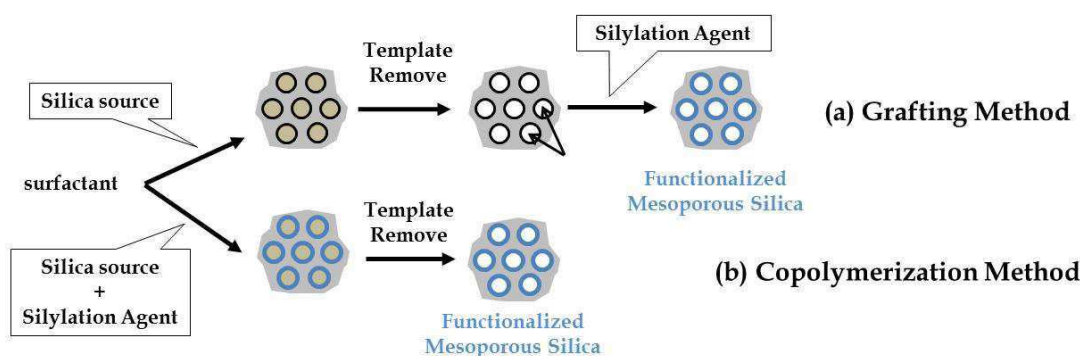


Fig. 8 Preparation routes of functionalized mesoporous silica.

これらの分子設計の場合には、メソ構造体から多孔体への転換には焼成が必要となり、表面修飾した有機基を機能化するためには工夫が必要となる。メソ構造形成後の処理により、開裂可能な結合を有機部中に導入することで、焼成を伴わない多孔体へ転換

する方法も報告されている[39]。しかし、この手法は両親媒性物質の分子設計や合成を行う必要がある。

一方、両親媒性物質を分子鑄型と機能有機物として利用する研究も存在する。両親媒性物質をメソ細孔に残したメソポーラスシリカは、水溶液中に溶解した有機物質の吸着材料として有効であることが示されている[40]。両親媒性物質の疎水基への有機物質の可溶化を利用した分離機構であり、両親媒性物質は分子鑄型兼分離媒体として機能するため、合成条件の影響を受けないことが特徴である。

1.4 本研究全体の目的と意義

多孔質材料は今日の産業界において重要な役割を占めている。例えば、ガソリンを含めた石油由来の炭化水素の分離、大気中から二酸化炭素の分離、環境汚染物質の除去、大気や海水からの放射性物質の回収、バイオエタノール精製など、気体や液体の分離において、細孔内への吸着性や拡散性の違いを利用して分離することができる。多孔質材料を用いた分離操作は気液平衡に支配されないため、蒸留などの多くのエネルギーを必要とするプロセスよりも省エネルギーに目的物質を分離・精製することができる。省エネルギー的な分離技術開発は我々の生活にとって必要不可欠であり、可能な限り地球環境・生活環境の保全との調和を図りながら持続的に発展させていかなければならない。

本学位論文では、省エネルギー社会を支える次世代型の多孔質材料である「多孔性配位高分子(ZIF-8)」と「メソポーラスシリカ」について、分離材料への応用に向けた微視的・巨視的構造制御に着目した種々の新規合成方法を提示する。多孔性高分子の調製分野に焦点を当てると、新規構造の開発に目を向けた研究が先行しており、材料製造時の環境負荷を低減するといった観点の研究は数少ない。そこで、本研究では現行よりも環境負荷低減可能な ZIF-8 の製造プロセスを開発することを研究目的とし、分離材料への応用に向けた種々の形態制御と新規合成プロセスを提示する。一方、メソポーラスシリカの調製分野では分子鑄型の有効利用に着目した。メソポーラスシリカの合成において、細孔を付与するための界面活性剤は鑄型としての役割しかなく、焼却除去するのが一般的である。そこで、次世代型グリーン溶媒であるイオン液体を分子鑄型として利用し、イオン液体を固定化したメソポーラスシリカの粒子特性を評価した。

(参考文献)

- [1] S. Kitagawa; *Bull. Jpn. Coord. Chem.*, **51**, 13 (2008).
- [2] C.D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin; *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8940 (2005).
- [3] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.O. Yazaydin, R.Q. Snurr, M.O'Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi; *Science*, **329**, 424 (2010).
- [4] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F.R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 500, (2009).
- [5] W.J. Rieter, K.M. Pott, K.M. Taylor, W. Lin; *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11584 (2008).
- [6] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 10186 (2006).
- [7] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'keeffe, O.M. Yaghi; *Accounts of Chemical Research*, **43**, 58 (2010).
- [8] J.S. Choi, W.J. Son, J. Kim, W.S. Ahn; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 727 (2008).
- [9] (a) D. Tanaka, A. Henke, K. Albrecht, M. Moeller, K. Nakagawa, S. Kitagawa, J. Groll; *Nat. Chem.*, **2**, 410 (2010) (b) Y. Hijikata, S. Horike, D. Tanaka, J. Groll, M. Mizuno, J. Kim, M. Takata, S. Kitagawa; *Chem. Commun.*, **47**, 7632 (2011).
- [10] M. Shah, M.C. McCarthy, S. Sachdeva, A.K. Lee, H.K. Jeong; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2179 (2012).
- [11] A. Huang, H. Bux, F. Steinbach, J. Caro; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4958 (2010).
- [12] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro; *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16000 (2009).

- [13] S. Hermes, D. Zacher, A. Baunemann, C. Woll, R.A. Fischer; *Chem. Mater.*, **19**, 2168 (2007).
- [14] H. Guo, G. Zhu, I.J. Hewitt, S. Qiu; *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1646 (2009).
- [15] M. Arnold, P. Kortunov, D.J. Jones, Y. Nedellec, J. Karger, J. Caro; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 60 (2007).
- [16] G. Lu and J. T. Hupp; *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7832 (2010).
- [17] A. Demessence, C. Boissiere, D. Grosso, P. Horcajada, C. Serre, G. Ferey, G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sanchez; *J. Mater. Chem.*, **20**, 7676 (2010).
- [18] (a) H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro; *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16000 (2009). (b) H. Bux, C. Chmelik, R. Krishna, J. Caro; *J. Membr. Sci.*, **369**, 284 (2010).
- [19] H. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, M. Wiebcke, Y.S. Li, J. Caro; *J. Chem. Mater.*, **23**, 2262 (2011).
- [20] S.R. Venna, M.A. Carreon; *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 76 (2009).
- [21] M.C. McCarthy, V. Varela-Guerrero, G.V. Barnett, H.K. Jeong; *Langmuir*, **26**, 14636 (2010).
- [22] J. Yao, D. Dong, D. Li, L. He, G. Xu, H. Wang; *Chem. Commun.*, **47**, 2559 (2011).
- [23] Y. Pan and Z. Lai; *Chem. Comm.*, **47**, 10275 (2011).
- [24] Y. Pan, B. Wang, Z. Lai; *J. Membr. Sci.*, **421-422**, 292 (2012).
- [25] C. Hou, Q. Xu, J. P, Z. Ji, X. Hu; *ChemPhysChem*, **14**, 140 (2013).
- [26] Y.S. Li, H. Bux, A. Feldhoff, G.L. Li, W.S. Yang, J. Caro; *Adv. Mater.*, **22**, 3322 (2010).
- [27] M.C. McCarthy, V. Varela-Guerrero, G.V. Barnett, H.K. Jeong; *Langmuir*, **26**, 14636 (2010).
- [28] A. Huang, H. Bux, F. Steinbach, J. Caro; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4958 (2010).
- [29] Y. Liu, E. Hu, E.A. Khan, Z. Lai; *J. Membr. Sci.*, **353**, 36 (2010).

- [30] (a) A. Huang, W. Dou, J. Caro; *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15562 (2010). (b) A. Huang, J. Caro; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4979, (2011).
- [31] R.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, I. MoScou, R.A. Plerotti, J. Rouquerol, T. Siemienieska; *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [32] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck; *Nature*, **114**, 10834 (1992).
- [33] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky; *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
- [34] (a) G.J.D.A. Soler-Illia, A. Louis, C. Sanchez; *Chem. Mater.*, **14**, 750 (2002). (b) S. Olivier, A. Kupermann, N. Coombs, A. Lough, G.A. Ozin; *Nature*, **378**, 47 (1995). (c) J.S. Reddy, A. Sayari; *Catal. Lett.*, **38**, 219 (1996).
- [35] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck; *Nature*, **359**, 710 (1992).
- [36] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert; *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- [37] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D.J. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka; *Science*, **261**, 1299 (1993). (b) Q. Huo, D.J. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky; *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994). (c) A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Wilker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nikol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka; *Science*, **267**, 1138 (1995).
- [38] H.B.S. Chan, P.M. Budd ; *J. Mater. Chem.*, **11**, 951 (2001).
- [39] Q. Zhang, K. Ariga, A. Okabe, T. Aida; *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 988 (2004).
- [40] Y. Miyake, M. Hanaeda, M. Asada; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46** 8152 (2007).

2

水溶媒を用いた ZIF-8 の合成 とその生成機構

2.1. 諸言

ZIF-8 は **Fig. 1** に示すように、亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾールが架橋結合した結晶材料であり、ソーダライトケージ(以下 SOD ケージ)と呼ばれる角落とし八面体ユニットが四員環を介して三次元的に積層した構造を有する。ZIF-8 は高い比表面積と高い細孔容積を兼ね備えており、MOF/PCP 群のなかでも比較的耐熱性が高い。SOD ケージが作り出す空間はマイクロ孔として作用し、気体分子と同程度の細孔径を持つことから気体分子の貯蔵材料として応用が期待されている[1]。

本研究では、ZIF 材料の調製条件に着目した。一般に、ZIF 材料は N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いたソルボサーマル法、メタノール(MeOH)を用いた自己集合法など、有機溶媒を用いて合成される。しかしながら、有機溶媒の使用は、その揮発性、可燃性、毒性による安全上の問題や環境への影響ばかりでなく、生成物にバルキーな有機分子が残存することが問題となっている[2]。

Yaghiらは ZIF-8 単結晶の X 線回折情報をもとに細孔構造をシミュレーションしており、ZIF-8 の開口細孔径は 0.34 nm、空間細孔径は 1.16 nm、比表面積(Langmuir)は 1947 m²/g、細

孔容積は 0.663 cc/g と報告している[2]。これまでに報告された ZIF-8 の調製条件および結晶の細孔特性を **Table 1** に示す。これまでに報告された ZIF-8 の大半が、Yaghi らのシミュレーション結果を満たすものではなく、結晶構造内に欠陥や不純物等が含まれていることが示唆される。不純物を含まない「Pure ZIF-8」の合成は、水系では報告されていない。

そこで、環境負荷の低減を図るとともに、清浄な界面を有する機能性材料の開発を目的として、水を溶媒としたクリーンプロセスによる「Pure ZIF-8」の合成に取り組んだ。ZIF-8 結晶が得られる調製条件を探索し、ZIF-8 の生成メカニズムを検討した。

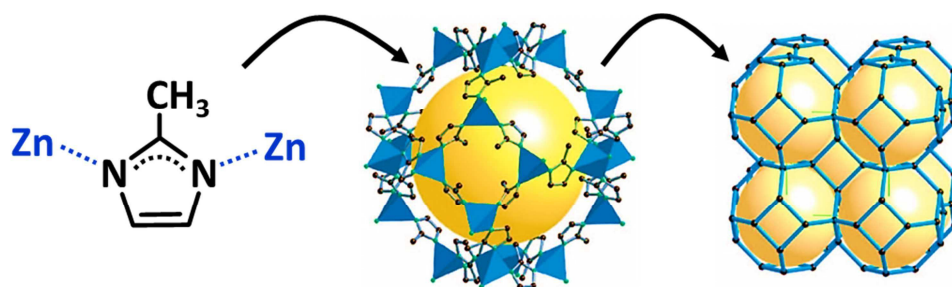


Fig. 1 Illustration of ZIF-8 structure (SOD topology)

Table 1 Structure characteristics of the obtained products.

	Structure	d_n^a /nm	S_{BET}^b /m ² g ⁻¹	S_L^c /m ² g ⁻¹	V_{micro}^d /cc g ⁻¹	Solvent	Condition	Ref.
Simulated	SOD	-	-	1947	0.663	-	-	[2]
24 h	SOD	-	1630	1810	0.636	DMF	Solvothermal (140°C)	[2]
1 h	(SOD)	15-20	962	-	0.36	MeOH	RT	[3]
24 h	(SOD)	-500	798	-	-	MeOH	RT	[4]
1 h	SOD	-30	1696	1904	-	MeOH	RT	[5]
24h	(SOD)	60	1264	-	0.51	MeOH	RT	[6]
24 h	SOD	-20	1617	-	-	MeOH	RT	[7]
1 month	(SOD)	-	1030	1400	-	MeOH/water	RT	[8]
24 h	(SOD)	-	1470	-	0.69	Water steam	Steam-assisted (120°C)	[9]
5 min	(SOD)	70-200	1079	1173	0.31	Water	RT	[10]
6 h	(SOD)	4000	1200	-	0.7	Water	Hydrothermal (120°C)	[11]
10 min	(SOD)	-200	811	-	0.32	Water	RT	[12]
10 min	(SOD)	200-400	923	1252	0.41	Water	RT	[13]

^a Average particle size. ^bBET surface area. ^c Langmuir surface area. ^dMicropore volume.

2.2. 実験方法

亜鉛源として硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)、有機架橋配位子として 2-メチルイミダゾール (Hmim) を用いた。前駆溶液として、2.5 mmol の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を純水 10 g に溶解した Zn 水溶液、0.15 mol の Hmim を純水 90 g に溶解した Hmim 水溶液を調製した。攪拌している Hmim 水溶液の中へ Zn 水溶液を素早く加え、室温下で 24 時間攪拌して生成物を得た。遠心分離にて生成物を回収し、メタノールを用いて洗浄した。生成物は 40°C のもと減圧乾燥した。原料の混合モル比を調整することにより、生成物の形状および細孔特性を評価した (Zn : Hmim : Water = 1 : 20~100 : 450~2228)。得られた生成物は、粉末 X 線回折装置 (PXRD)、走査型電子顕微鏡 (FESEM)、熱重量分析計 (TGA)、窒素吸脱着測定を用いて評価した。反応溶液は pH 測定器、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP) を用いて評価した。

2.3. 結果と考察

2.3.1 水系における ZIF-8 の調製

Hmim の添加量を変化させたサンプル (Zn: Hmim: water = 1: 20~100 : 2228) について、その結晶構造を XRD および窒素吸脱着測定にて評価した。Hmim/Zn = 40 以上で調製したサンプルはいずれも同じ回折パターンを示し、それらは ZIF-8 結晶特有の SOD 型ポロジーに由来する回折パターンであることを確認した (Fig. 2)。Hmim/Zn = 20 で調製したサンプルでは、ZIF-8 以外の生成物が混在しており、水酸化亜鉛および塩基性水酸化亜鉛に由来する回折パターンが含まれていることを確認した。

ZIF-8 パターンを示した Hmim/Zn = 40 以上のサンプルの窒素吸脱着等温線は、典型的な Type I 型を示し、マイクロ孔が発展した生成物であることがわかった (Fig. 3)。Hmim/Zn 比が高くなるにつれて、相対圧が高いところで吸着等温線の立ち上がりがみられ II 型の等温線を示した。これは結晶粒子間での毛管凝縮を示し、結晶サイズが減少していることが示唆される。各サンプルの粒子特性を Table 2 に示す。Hmim/Zn=40 以上で調製した生成物は、高い BET 比表面積 (1500 m^2/g ~)、Langmuir 比表面積 1800 m^2/g とマイクロ孔容積 (0.65 cc/g) を示した。これらの値は、Yaghi らが報告した ZIF-8 単結晶の比表面積と細孔容積のシミュレーション値とよく一致している [2]。

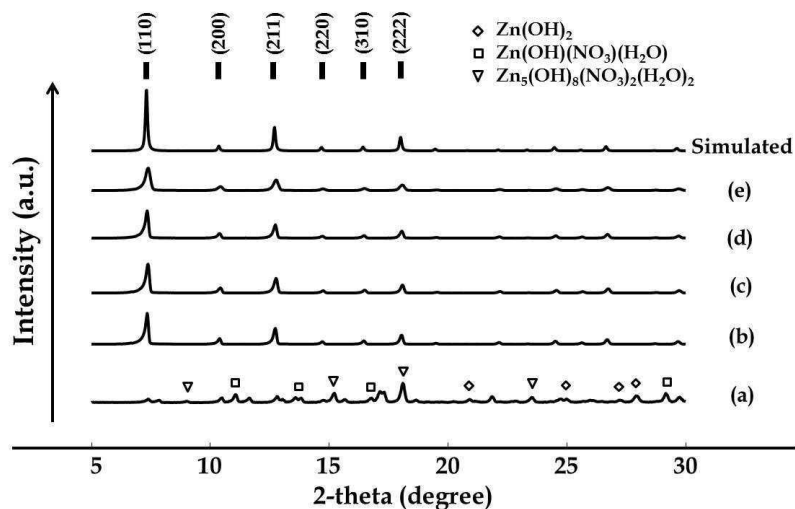


Fig. 2 PXRD patterns of the products prepared at Hmim/Zn molar ratios of (a) 20, (b) 40, (c) 60, (d) 80, and (e) 100.

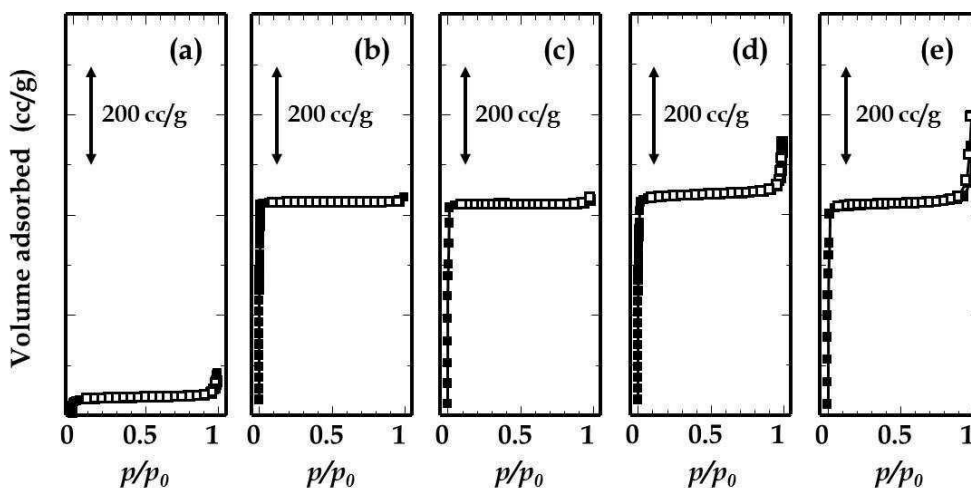


Fig. 3 Nitrogen isotherms of the products prepared at Hmim/Zn molar ratios of (a) 20, (b) 40, (c) 60, (d) 80, and (e) 100.

生成物の形状および粒子サイズを FESEM にて直接観察した(Fig. 4)。ZIF-8 パターンを示した Hmim/Zn = 40 以上のサンプルは、結晶サイズが揃った多面体構造粒子であることを確認した。調製した生成物の粒度分布を Fig. 5 に示す。Hmim/Zn 比が高くなるにつれて単分散性が向上していることがわかった。平均結晶サイズ(d_n)および変動関数(C_v)は、Hmim/Zn 比が高くなるにつれて小さくなる傾向を示した(Table 2)。平均結晶サイズ(d_n)および単分散度(C_v)は以下の式を用いて算出した。

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (n_i : \text{Number of pieces (count)}, d_i : \text{Crystal size } (\mu\text{m}))$$

$$C_V = \sqrt{\frac{\sum (d_i - d_n)^2 / \sum n_i}{d_n}} \times 100$$

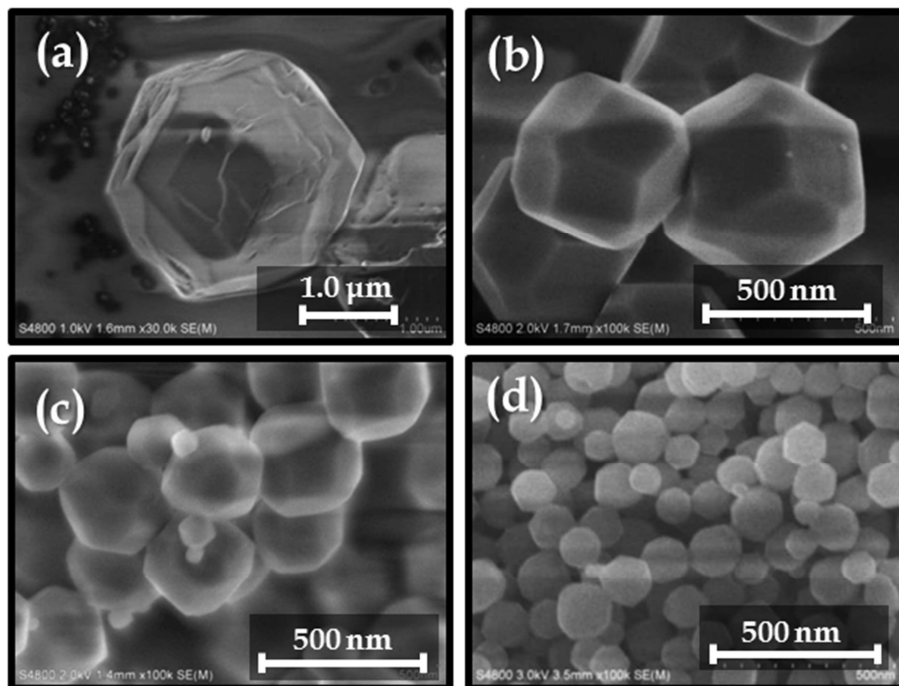


Fig. 4 FE-SEM images of ZIF-8 crystals prepared at the Hmim/Zn molar ratio of (a) 40, (b) 60, (c) 80, and (d) 100.

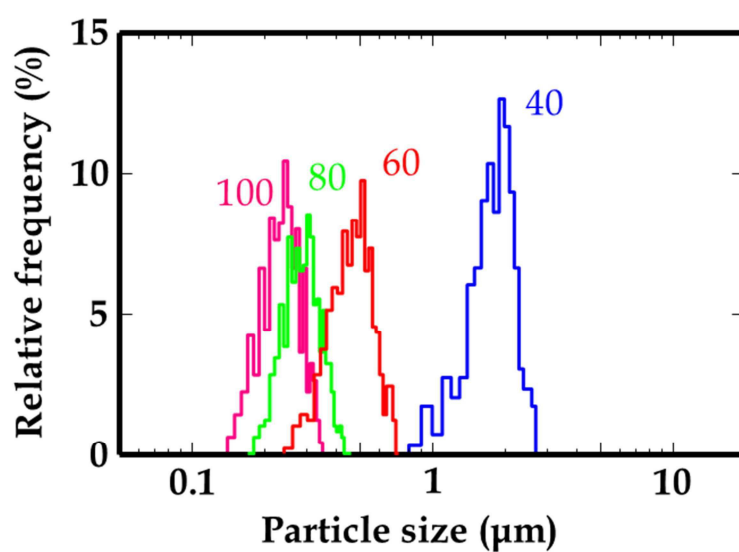


Fig. 5 Crystal size distributions of ZIF-8 prepared at different Hmim/Zn molar ratios.

ZIF-8 は以下に示す反応式のように、(1)有機配位子の脱プロトン化、それに続く(2)亜鉛イオンとの錯形成と重合反応プロセス、を経て形成される。Hmim の添加量が多いほど mim⁻が多く存在するため、ZIF-8 錯体が形成しやすい。そのため、Hmim/Zn 比の高い条件では核生成が促進されるために結晶サイズが小さくなったと考えられる。また Hmim/Zn 比が高くなるほど反応性が高く、反応溶液の白濁が速く進行することも確認している。溶液の白濁速度については、後節にて詳細を述べる。

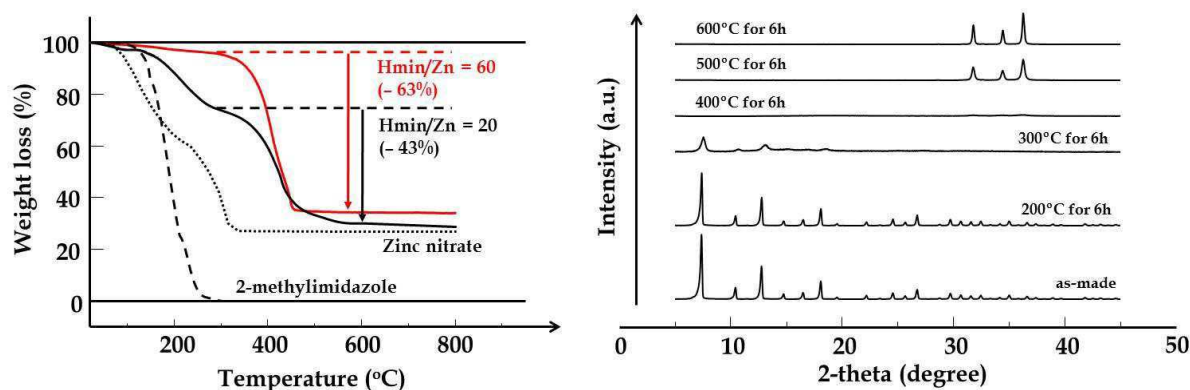
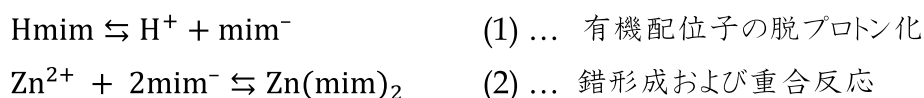


Fig. 6 (left) TGA curves of ZIF-8 prepared at the Hmim/Zn molar ratio of 20 and 60. (right) XRD patterns of ZIF-8 thermally treated at various temperatures.

生成物および原料の TG 曲線を Fig. 6 (left) に示す。Hmim は 150~300°C で重量減少し、完全に熱分解することがわかった。硝酸亜鉛も 100~300°C で重量減少し、その重量変化は 73% であった。これは硝酸亜鉛六水和物 ($F_w=297.5$) から酸化亜鉛 ($F_w=81.4$) への重量変化率に相当する。Hmim/Zn=60 で調製した生成物は 300~450°C で重量減少し、その重量変化は 63% であった。この生成物は 300°C まで ZIF-8 構造を維持しており、400°C 以上で熱処理することにより酸化亜鉛に構造変化することを確認している (Fig. 6 (right))。ZIF-8 ($F_w=229.6$) から酸化亜鉛 ($F_w=81.4$) への重量減少率は 64% であり、生成物の重量減少と一致する。XRD および窒素吸脱着測定結果を踏まえると、この生成物は「pure ZIF-8」であると考えられる。水系での「pure ZIF-8」の合成はこれまでに報告されていない。その他、Hmim/Zn=40 以上で調製した生成物でも 300~450°C で 63% 前後の重量減少を確認していることから、Hmim/Zn 比を高く調整する

ことにより水系でも ZIF-8 が調製できることを示した。一方、Hmim/Zn=20 で調製した生成物は ZIF-8 の重量減少に加えて、100~300°C で重量減少がみられることから、副生成物の存在が示唆される。

ZIF-8 が得られなかった条件について、水の添加量を変化させたサンプル(Zn: Hmim: Water = 1: 20 : 450~2228)を調製した。水の添加量が高い条件では水酸化亜鉛に由来する XRD パターンが複数確認されている。水の添加量を減少させることで、水酸化亜鉛類のパターンが減少し、ZIF-8 に由来する回折強度が増加することがわかった(Fig. 7)。生成物の FESEM 観察では、水の添加量を減少させることで、テラポットのような放射状粒子から凝集した ZIF-8 粒子に変化した(Fig. 8)。窒素吸脱着による細孔特性評価でも、水の添加量が少ない条件ほど、比表面積と細孔容積が高くなる結果が得られた(Table 2)。水系で ZIF-8 を調製するためには、Hmim 濃度を高く調整する必要があることが示唆される。

ここで生成物の収率に着目すると、化学反応式の両論関係より、仕込みの亜鉛源がすべて ZIF-8 へ変化すると仮定した場合、2.5 mmol の硝酸亜鉛からは重量にして 0.574 g の ZIF-8 が調製できる。回収した各サンプルを秤量し、亜鉛源基準で収率を求めた結果を Table 2 に示す。Hmim 濃度の高い条件で調製したサンプルは、80%以上の高い収率を示した。一方で、Hmim 濃度の低い条件で調製したサンプルは基準値以上の収率を示した。これは塩基性硝酸亜鉛など高分子量の副生成物が含まれていることを示唆している。

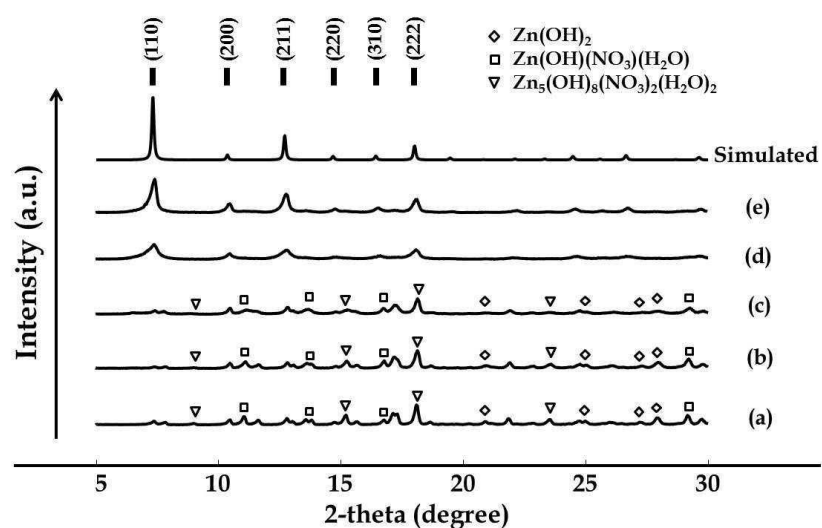


Fig. 7 Effect of the water amount in the synthesis of ZIF-8 on XRD patterns: (a) 2228, (b) 1784, (c) 1339, (d) 895, and (e) 450 at the constant Hmim/Zn molar ratio of 20.

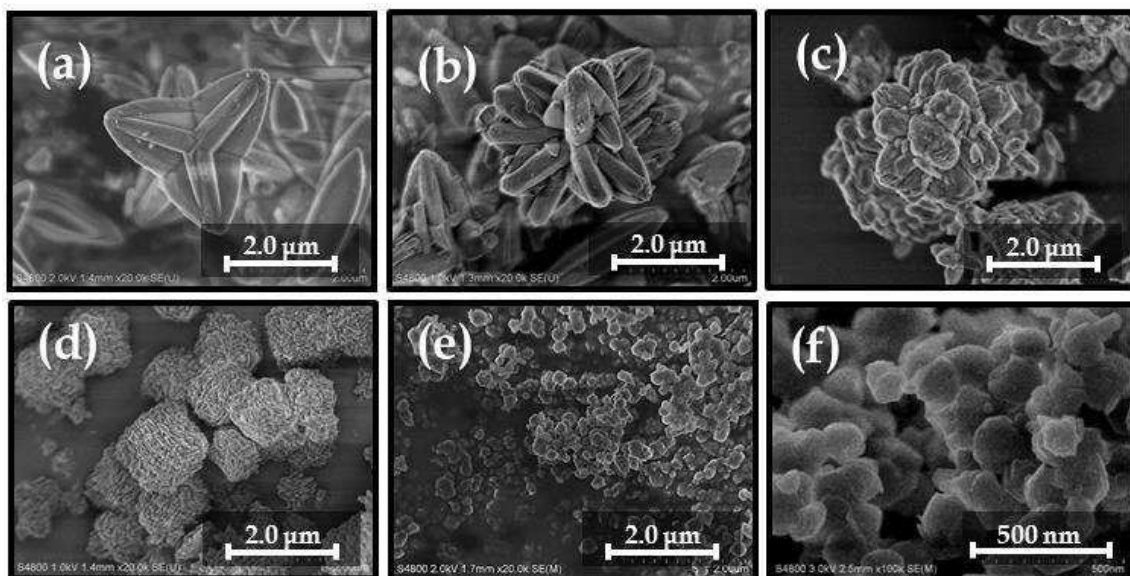


Fig. 8 FE-SEM images of ZIF-8 prepared with different water amounts: (a) 2228, (b) 1784, (c) 1339, (d) 895, and (e, f) 450 at the constant Hmim/Zn molar ratio of 20.

Table 2 Structure characteristics of the obtained products.

	Molar ratio Zn : Hmim : Water	Structure	d_n^a	Cv^b	S_{BET}^c	S_L^d	V_{micro}^e	V_{Total}^f	Yield ^g
			/μm	/%	/m ² g ⁻¹	/m ² g ⁻¹	/cc g ⁻¹	/cc g ⁻¹	/%
(a)	1 : 100 : 2228	SOD	0.25	5.0	1600	1860	0.64	0.94	89.6
(b)	1 : 80 : 2228	SOD	0.30	5.3	1580	1890	0.66	0.84	90.0
(c)	1 : 60 : 2228	SOD	0.49	5.8	1550	1870	0.65	0.68	94.2
(d)	1 : 40 : 2228	SOD	1.91	7.8	1520	1860	0.65	0.67	97.5
(e)	1 : 20 : 2228	Mixed	Aggregated		120	150	0.05	0.13	117.4
(f)	1 : 20 : 1784	Mixed	Aggregated		150	190	0.07	0.09	112.0
(g)	1 : 20 : 1339	Mixed	Aggregated		760	790	0.27	0.29	105.4
(h)	1 : 20 : 895	Mixed	Aggregated		1300	1360	0.48	0.51	102.3
(i)	1 : 20 : 450	SOD	Aggregated		1480	1780	0.61	0.91	82.8

^a Average crystal size. ^b Coefficient of variation. ^c BET surface area. ^d Langmuir surface area. ^e Micropore volume calculated by α_s -plot method. ^f Total pore volume calculated as the amount of N₂ adsorbed at a relative pressure of 0.99. ^g The percent yield of products based on the initial amount of Zn.

2.3.2 ZIF-8 の生成機構と生成条件

Hmim/Zn=60 で調製したサンプルについて、細孔構造の経時変化を評価した。反応時間 5 分、20 分、60 分で調製した生成物は全て ZIF-8 の XRD パターンを示した(**Fig. 9 (left)**)。反応時間 5 分の生成物について TGA 測定したところ、300~450°C で 65%の重量減少が観察された(**Fig. 9 (right)**)。この重量温度域および重量減少率は 24 時間成長させた生成物と比較して大きな違いはなかったことから、反応時間 5 分の段階で既に ZIF-8(Zn(mim)₂)構造を形成していると考えられる。一方、生成物の細孔特性に着目すると、反応時間 5 分の生成物はその他のものと比較してやや低い比表面積および細孔容積を示した。粒子組成は ZIF-8(Zn(mim)₂)であることを TGA で確認していることから、アモルファス構造の ZIF-8 が含まれていることによって比表面積および細孔容積が低いと考えられる。反応時間の増加とともに結晶化が進行し、比表面積および細孔容積は増加した。反応時間 20 分になると、24 時間と同等の細孔構造が得られていることがわかった(**Table 3**)。

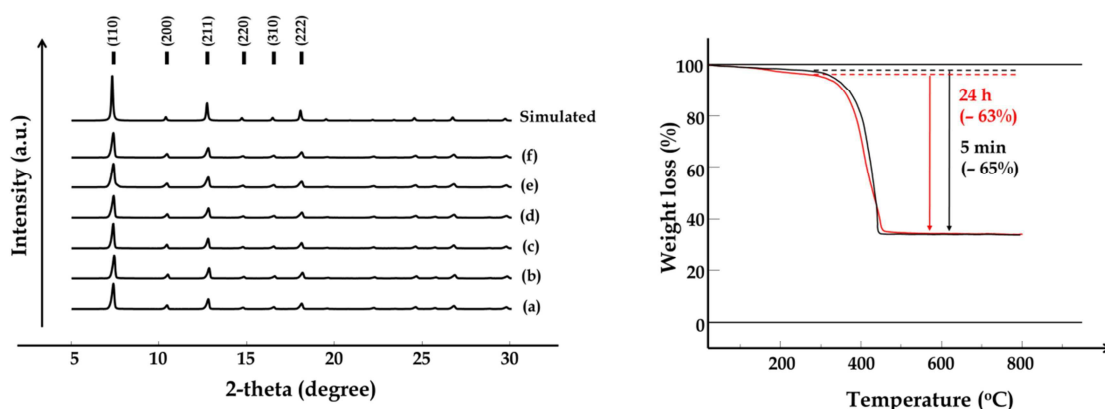


Fig. 9 (left) PXRD patterns of the products prepared at the Hmim/Zn molar ratio of 60 as a function of synthesis time: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 60 min, and (f) 24 h. **(right)** TGA curves of ZIF-8 prepared for 5 min and 24 h at the Hmim/Zn molar ratio of 60.

ZIF-8 錯体の形成は Hmim の脱プロトン化をともなうため、pH の経時変化を調べることで反応速度を追うことができる。垂鉛源と水の添加量を固定し、Hmim 添加量の異なる反応溶液 (Zn: Hmim: water = 1: 20~100 : 2228) の pH 経時変化を **Fig. 10** に示す。Hmim/Zn=60 の場合、反応初期の pH=10.9 から反応終了の pH=9.5 まで pH が減少する。その他の条件でも反応にともない pH が減少することを確認している。また、この pH 変化は前駆溶液の混合と同時

に起こる急激な pH 降下と、その数分後に起こる緩やかな pH 降下するという二段階過程で pH が変化している。一段階目の pH 降下は、Hmim が脱プロトンし、ZIF-8 錯体が生成する過程であると考えられる。一方、二段階目の pH 降下は、ZIF-8 のオリゴマーあるいはポリマー同士が縮合し、ZIF-8 粒子ができる過程であると考えられる。

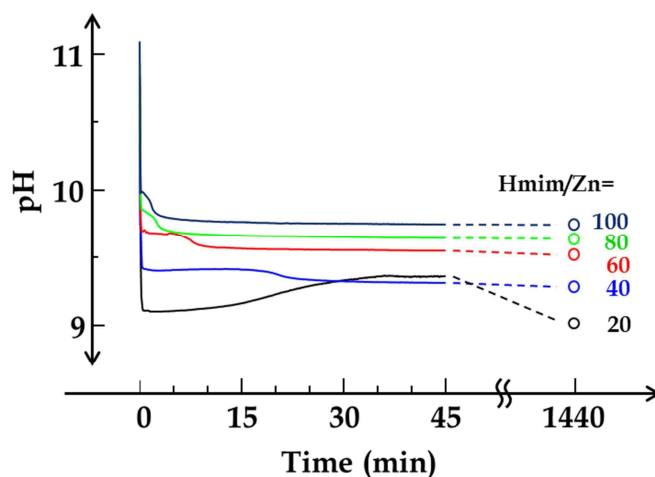


Fig. 10 The solution pH as a function of synthesis time.

Table 3 Structure characteristics of ZIF-8.

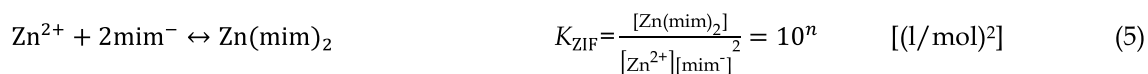
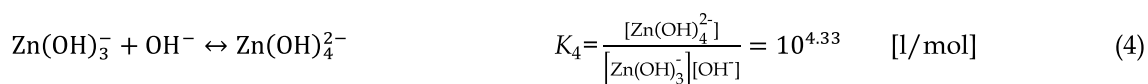
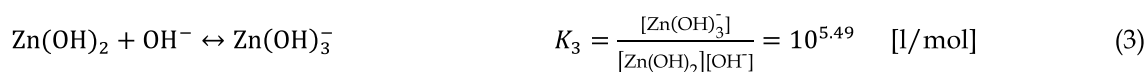
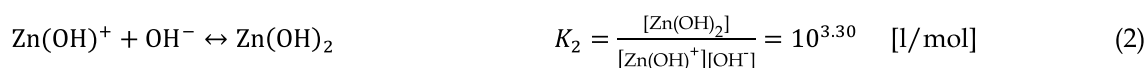
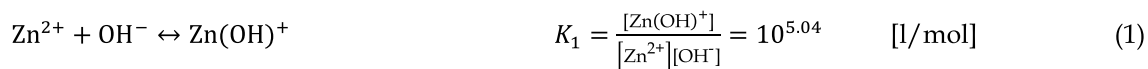
	Time	Structure	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{L}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}/\text{cc g}^{-1}$
(a)	~ 5 min	SOD	1079	1173	0.31
(b)	5 min	SOD	1020	1370	0.48
(c)	20 min	SOD	1510	1810	0.64
(d)	60 min	SOD	1550	1870	0.65
(e)	24 h	SOD	1550	1870	0.65

(a) Pan et al. (Zn: Hmim: water = 1: 70: 1238) and (b-e) This study (Zn: Hmim: water = 1: 60: 2228)

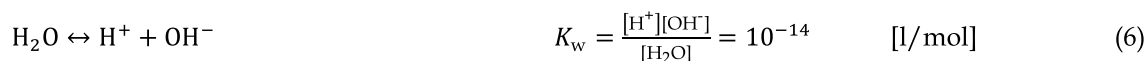
一般に、有機溶媒系では $\text{Hmim}/\text{Zn} = 2\sim 8$ 程度で ZIF-8 を合成することができる[3]。しかしながら、本研究のように水系で ZIF-8 を合成する場合、過剰量の Hmim を加えなければならない。この理由として、水分子が亜鉛イオンと水酸化亜鉛錯体を形成し、ZIF-8 への錯体形成反応を阻害している可能性が考えられる。そこで、Hmim の添加量によって反応溶液中の亜鉛錯体分布がどのように変化するか検討した。系内に存在する配位子および亜鉛錯体の平衡関係式と反応前後の物質収支式および電荷均衡式を作成し、それらの連立式を解くことによって Hmim/Zn

比に対する亜鉛錯体の濃度分布を求めた。平衡関係式、物質収支式および電荷均衡式を以下に示す。

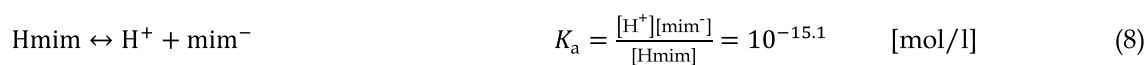
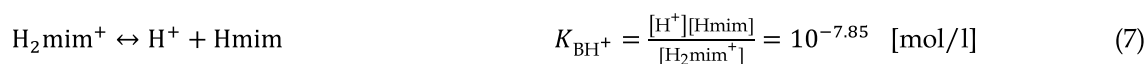
Equilibrium constant of zinc compounds



Ionic product of water



Acid dissociation constants of Hmim



Mass balance equations

$$[\text{Hmim}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{mim}^+] + [\text{Hmim}] + [\text{mim}^-] + 2[\text{Zn}(\text{mim})_2] \quad (9)$$

$$[\text{Zn}]_{\text{total}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Zn}(\text{mim})_2] \quad (10)$$

Charge balance equation

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{mim}^+] + 2[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{mim}^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + 2[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (11)$$

錯体濃度分布計算は、(1)錯体形成反応は 24 時間後で終了している、(2)上式以外の水酸化物錯体やイミダゾレート錯体は形成しない、ことを仮定として計算する。Hmim および 1~4 配位までの水酸化亜鉛の安定度定数は化学便覧に記載されている数値を使用した[14]。また、未知数である ZIF-8 錯体の安定度定数(K_{ZIF})は、Hmim/Zn 比の異なる条件で測定した反応終了後の溶液 pH をフィッティングパラメータとすることで決定した。Fig. 11 (left) にパラメータフィッティング結果を示す。まず始めに、安定度定数をもとに合成前の反応溶液 pH (Hmim 水溶液) を計算したところ、実測 pH と一致することを確認した。これにより反応溶液の pH は正しく測定できていることが示された。ZIF-8 錯体の安定度定数を求めるために計算 pH が実測 pH とのフィッティングを繰り返した結果、最も良く相関した $\log K_{ZIF}=13.4$ を ZIF-8 錯体の安定度定数とした。

算出した ZIF-8 錯体の安定度定数をもとに、Hmim/Zn 比に対する亜鉛錯体の濃度分布を作成した(Fig. 11 (right))。Hmim/Zn 比が高いほど ZIF-8 錯体は形成されやすく、ZIF-8 が析出しやすい条件であることが示唆される。一方、Hmim/Zn 比が低いほど、正電荷イオンである亜鉛イオン(Zn^{2+})および一配位の水酸化亜鉛($Zn(OH)^+$)の存在比が高いことから、反応溶液中に存在する硝酸イオン(NO_3^-)や水酸化物イオン(OH^-)が絡む生成物が析出しやすいと考えられる。Hmim/Zn=20 で調製した生成物には塩基性硝酸亜鉛である $Zn(OH)(NO_3)(H_2O)$ が副生成物として得られていることから、錯体分布計算結果の正当性が示唆される。

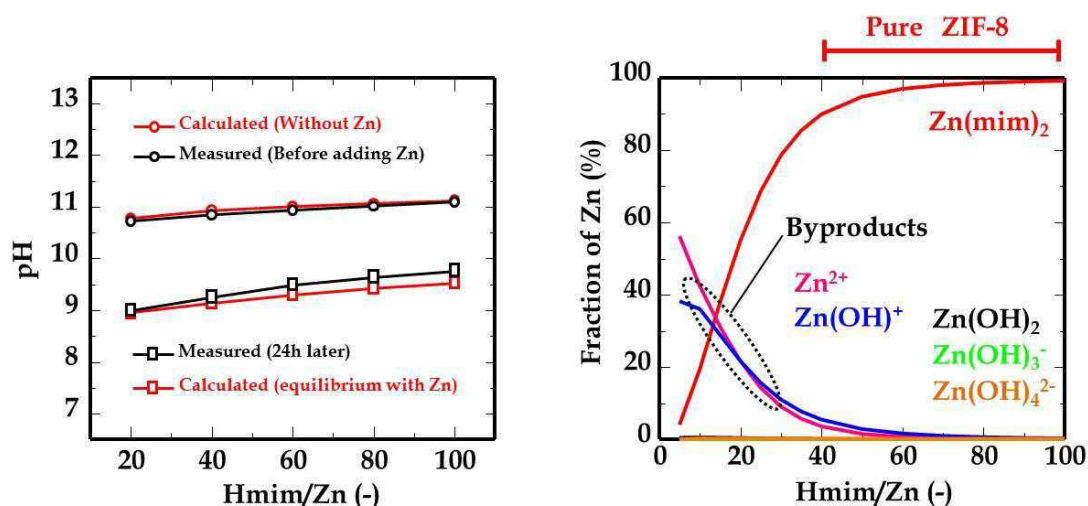


Fig.11 (left) Calculation and measurements of initial and equilibrium pH values in synthesis solution. (right) The percentages of the calculated zinc compounds.

2.3.3 亜鉛源による核生成速度制御

硝酸亜鉛と酢酸亜鉛の反応性の違いを検討した。硝酸亜鉛は反応性が高く、Zn 水溶液と Hmim 水溶液の混合後すぐに白濁が開始されることを直接観察にて確認している(Fig. 12)。反応溶液の可視光透過率($\lambda=500$ nm)の経時変化を Fig. 13 (left) 示す。可視光透過率が 50% になる時間を $t_{1/2}$ とすると、硝酸亜鉛(Hmim/Zn=60)で調製した反応溶液は $t_{1/2}=360$ 秒であるのに対し、酢酸亜鉛(Hmim/Zn=60)で調製した反応溶液は $t_{1/2}=20$ 秒となった。使用する亜鉛源を酢酸亜鉛に変更することによって、溶液の反応速度が大幅に低下することがわかった。酢酸亜鉛はキレート構造を有する亜鉛源であり、ZIF-8 の錯形成・重合反応速度が遅くなるために硝酸亜鉛よりも反応性が低いと考えられる。また、酢酸亜鉛(Hmim/Zn=100)では $t_{1/2}=60$ 秒、硝酸亜鉛(Hmim/Zn=100)では $t_{1/2}=15$ 秒であり、この白濁速度は Hmim/Zn 比が高くなるほど早くなることがわかった。

続いて、定量的に反応速度を評価するために反応溶液に残存する Zn 濃度の経時変化を ICP にて調べた(Fig. 13 (right))。硝酸亜鉛を用いた場合、反応開始 10 分で残存 Zn 濃度は初期濃度の 1/10 以下になっており、ZIF-8 粒子の生成は反応開始と同時に起こっていることが示唆される。それに対して、酢酸亜鉛は残存 Zn 濃度が初濃度 1/10 になるまで約 24 時間かかることがわかった。

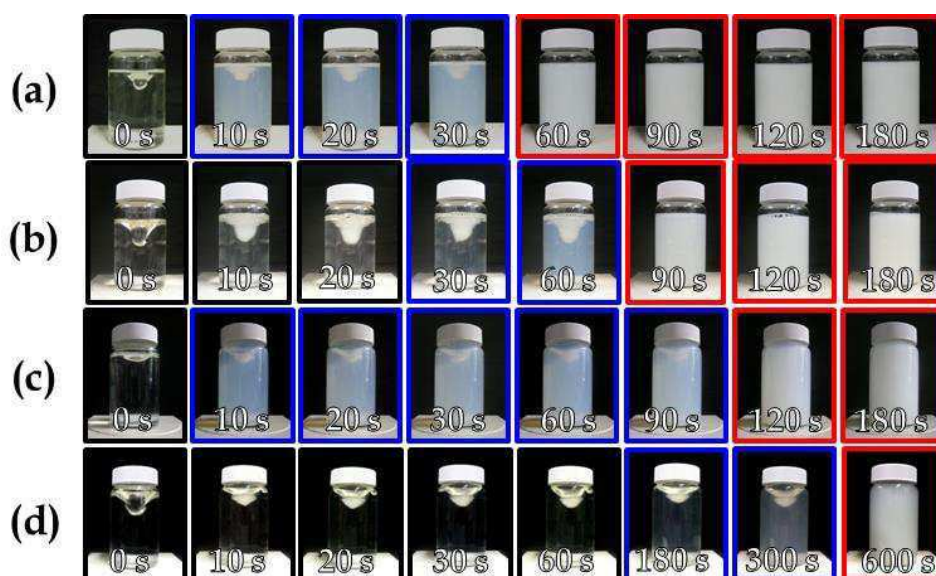


Fig. 12 Photographs of synthesis solutions: (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at Hmim/Zn = 100, (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at Hmim/Zn = 100, (c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at Hmim/Zn = 60 and (d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at Hmim/Zn = 60.

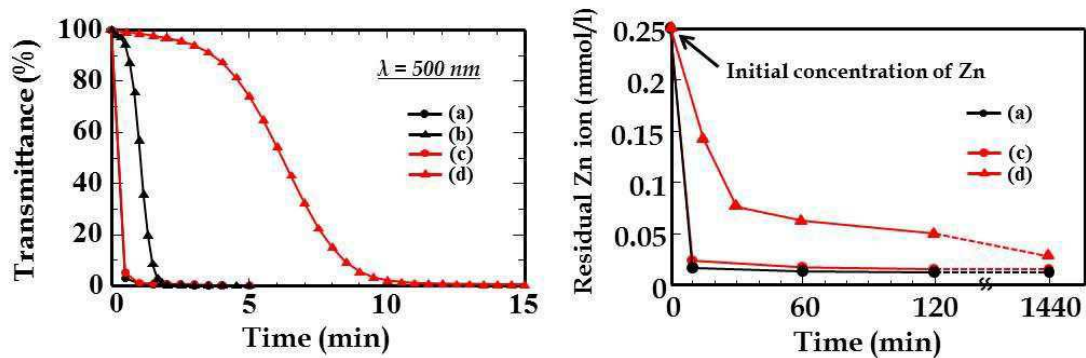


Fig. 13 (left) Visible light transmittance of the synthesis solutions at a wavelength of 500 nm as a function of time. **(right)** Residual Zn in synthesis solution as a function of synthesis time. (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 100$, (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 100$, (c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 60$ and (d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 60$.

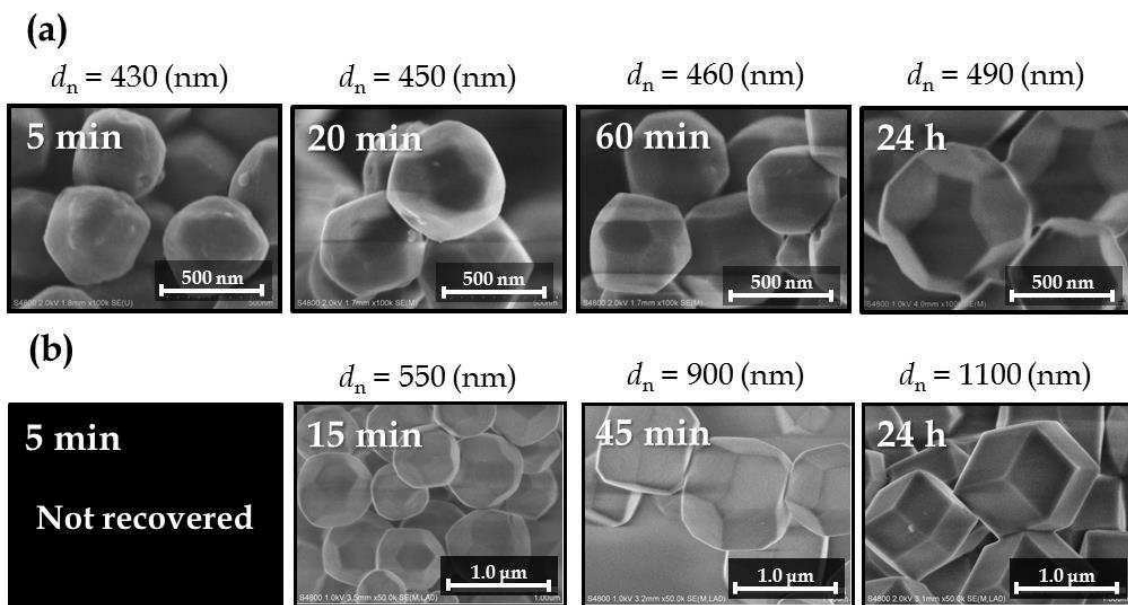
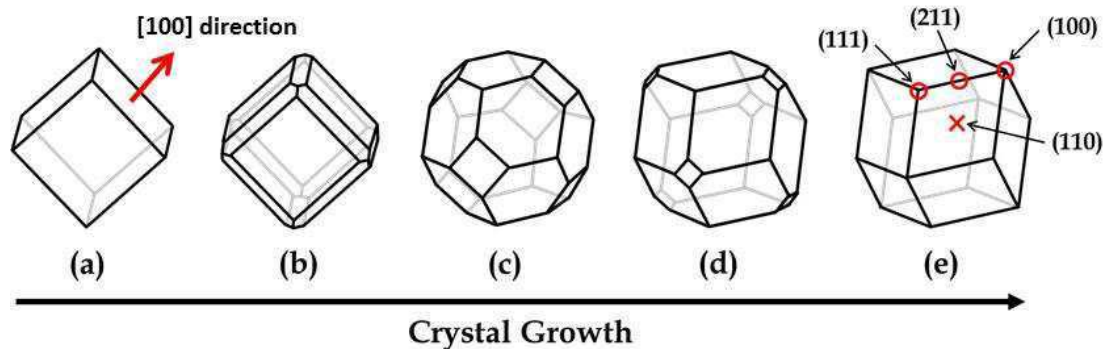


Fig. 14 FE-SEM images of ZIF-8 crystals as a function of synthesis time: (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 60$ and (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 60$.

反応時間の異なる生成物の FESEM 像を **Fig. 14** に示す。硝酸亜鉛を用いて調製した ZIF-8 結晶は、反応時間の増加とともに平均粒子径が少しずつ増加し、24 時間の合成で平均粒子径が 490 nm まで成長した。結晶形態に着目すると、凹凸のある粒子表面から 18 面体構造の結晶粒子に変化していくことがわかった。酢酸亜鉛を用いて調製した ZIF-8 結晶についても反応時間の増加とともに平均粒子径が増加し、24 時間の合成で平均粒子径 1100 nm まで成

長した。ここで、同じ Hmim/Zn 比で調製しているにも関わらず、使用する亜鉛源の種類によって最終的な結晶サイズが異なるという結果が得られた。これは亜鉛源による核生成速度の違いに関係していると考えられる。硝酸亜鉛は酢酸亜鉛よりも白濁が速く、系内の Zn イオンも反応後すぐに消費されていることから、核生成が速いことが示唆される。核生成が速い場合、より多くの核を形成するために系内の亜鉛イオンが多量に消費されるため、最終的に得られる結晶は小さくなる。一方、酢酸亜鉛はキレート構造を形成しているため ZIF-8 錯体の生成速度が遅いと考えられる。反応初期で生成する核の量が少なく、亜鉛イオンが系内に残存しやすいために結晶は大きく成長すると考えられる。

また、用いる亜鉛源によって粒子形状の変化が観察された。酢酸亜鉛(Hmim/Zn=60)を用いて反応時間 15 分で調製した ZIF-8 は、18 面体の結晶構造を有することを確認した。さらに反応時間を長くすると 18 面体構造から 12 面体構造に結晶成長していく結果が得られた。硝酸亜鉛の場合、20 分程度の反応時間で結晶の形状が決定され、72 時間熟成させても 18 面体構造のまま形態を維持することを確認している。



Scheme 1 Schematic of ZIF-8 single crystal morphology with ideal evolution: cube (a), cube with truncated edges (b), rhombic dodecahedron with truncated corners (c and d) and rhombic dodecahedron (e).

ZIF-8 の結晶形態の経時変化は Cravillon らによって報告されている[15]。ZIF-8 は、{100}面が露出した立方体を核として成長が始まり、角落ちの菱形 12 面体(18 面体)を経て、{110}面が露出した菱形 12 面体へと結晶形態が変化していく(Scheme 1)。ZIF-8 の{100}面は最も成長速度の速い結晶面であり、表面エネルギーが高い面でもある。{100}面が露出した結晶形態は

熱力学的に不安定であるため、結晶面を隠すように結晶が成長していく。ZIF-8 の{110}面は最も成長速度が遅く、安定な結晶面であるために最終的には{110}面からなる菱形 12 面体構造を形成する。硝酸亜鉛を用いた場合、反応溶液内の大部分の亜鉛イオンが核生成に消費されてしまうために成長不足が生じ、構造変化途中の 18 面体で反応が終結してしまう。このように ZIF-8 の核生成の速度と核成長のバランスは、結晶粒子の形状を決定する上で重要である。

2.3.4 イオン性界面活性剤による結晶面制御

同じ結晶構造・結晶面数を持つ結晶であっても、結晶面の発達程度の違いにより、多面体結晶の形が変化する。この結晶形状の変化は結晶学的に晶相変化と呼ぶ。晶相が時間的に変化していく現象は、共有結合性のゼオライトでは観察されず、ZIF 結晶特有の形態変化である。{100}面および{110}面を垂直方向から観察したときの原子配列を Fig. 15 に示す。結晶面によって原子の配列や細孔の形状が大きく異なることがよくわかる。露出する結晶面が異なることによって、細孔内でのゲスト分子の吸着速度や反応性などに違いが生まれる。したがって、ZIF-8 を機能化するためには結晶生成機構を理解し、結晶形態を制御していくことも重要事項となる。結晶の大きさや形状は生成環境に大きく依存する。本研究では、反応時間で結晶形態を制御する以外にも、界面活性剤を反応溶液に添加することによって結晶形態をコントロールできることを確認した。結晶形態を制御する添加物は媒晶剤と呼ばれる。本研究ではヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド(C₁₆TACl)を媒晶剤として使用し、ある任意濃度の媒晶剤が溶解した水溶液を反応溶液として用いることで ZIF-8 の結晶形態を制御した。

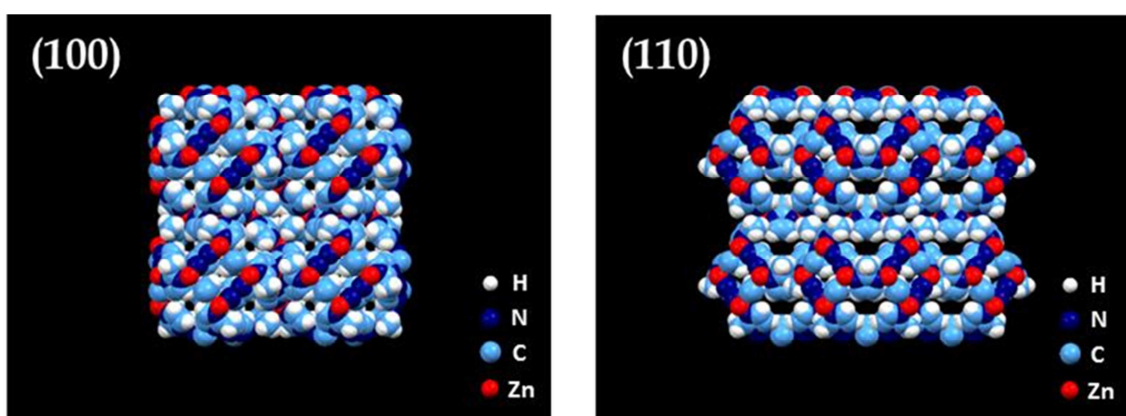


Fig. 15 (left) the atom arrangement of (100) facet, (right) the atom arrangement of (110) facet.

$C_{16}TACl$ を添加して調製した生成物($Hmim/Zn(OAc)_2=60$)の FESEM 像を **Fig. 16 (left)**に示す。 $C_{16}TACl$ の添加濃度を増加させるにつれて、結晶形態が菱形 12 面体から立方体構造に変化することを確認した。これは $C_{16}TACl$ を添加することによって結晶面の成長速度が変化したことを示唆している($\{100\}$ 面の成長 $\ll\{110\}$ 面の成長)。また、 $C_{16}TACl$ 濃度が高くなるほど ZIF-8 の結晶サイズが小さくなる傾向を示した。 $C_{16}TACl$ 濃度を増加させることで、白濁が速く開始されることを確認している(**Fig. 16 (right)**)。 $C_{16}TACl$ を添加することにより核生成速度が早くなることを示唆しており、核生成量が増加したことで粒子径が減少していると考えられる。また、この結晶形態の変化はアルキル鎖の長い四級アンモニウム塩ほど、低濃度で形態変化しやすいことがわかっている。四級アンモニウム塩は ZIF-8 の $\{100\}$ 面と相互作用しやすいことが示唆され、 $\{100\}$ 面の成長速度が遅くなった結果、立方体構造が得られたと考えられる。反応溶液へのイオン性界面活性剤の添加は、ZIF-8 の結晶面の成長速度および核生成速度に影響を与えることを示唆し、結晶サイズおよび結晶形態を制御するための一つの手段を示した(**Fig. 17**)。

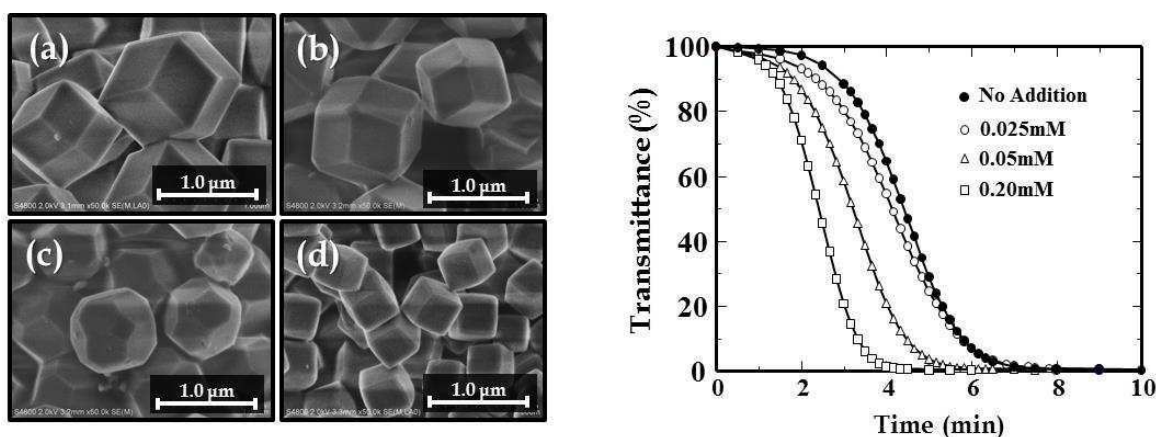


Fig. 16 (left) FE-SEM images of ZIF-8 crystals prepared at $Hmim/Zn(OAc)_2=60$ for 24 h with cationic surfactant and **(right)** Residual Zn in synthesis solution as a function of synthesis time. (a) No addition; $d_n=1.1\mu m$, (b) $C_{16}TACl$ (0.025mM); $d_n=1.0\mu m$, (c) $C_{16}TACl$ (0.050mM); $d_n=0.78\mu m$, and (d) $C_{16}TACl$ (0.20mM); $d_n=0.31\mu m$.

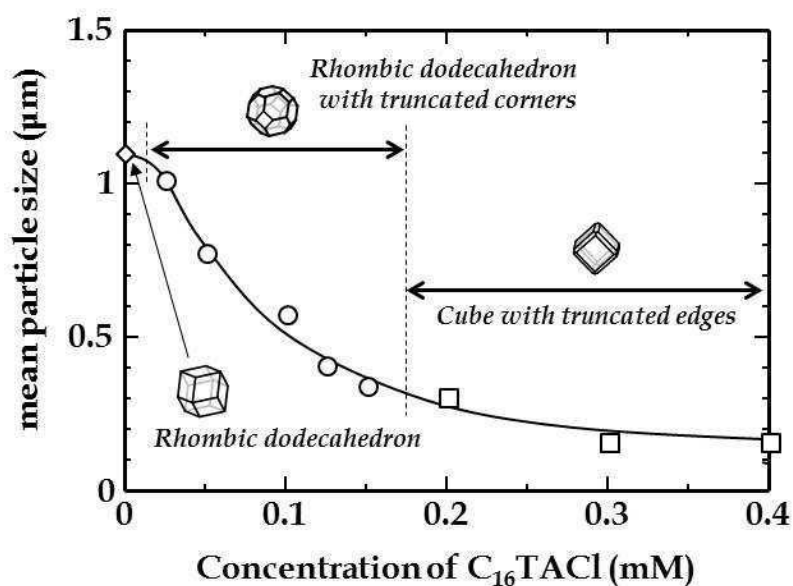


Fig. 17 The plot of the mean particlesize of ZIF-8 crystals versus the concentrations of C₁₆TAC.

2.4. 総括と展望

環境負荷低減プロセスによる ZIF-8 の合成を達成するために、水溶媒を用いた室温合成に取り組み、その生成条件を探索した。水系における ZIF-8 合成は、有機溶媒系と比較して大過剰の有機配位子が必要になることを実験により明らかにした。亜鉛錯体の安定度定数を用いて、溶液化学および錯体化学の観点から ZIF-8 の生成条件を考察し、配位子の過剰量添加の必要性を示した。ZIF-8 の結晶サイズは Hmim の添加量にて制御することができ、高単分散な結晶を得た。シミュレーション結果と一致する比表面積および細孔容積を示したことから、高純度な ZIF-8 単結晶であることを示した。酢酸亜鉛を亜鉛源に用いることで、合成溶液の反応性を大幅に低下させた。反応性の低い亜鉛源および界面活性剤を使用することで、ZIF-8 結晶の核生成速度を制御と結晶面の成長速度を制御し、粒子径や晶相の異なる ZIF-8 結晶を合成した。

反応溶媒を有機溶媒から水溶媒に置き換えることにより、環境負荷低減だけでなく製造コスト低減が期待できる。しかしながら、溶媒法はわずかな人為的ミスが核生成に影響を与え、最終生成物の構造に影響を与える可能性がある。例えば、使用する原料の純度や混合方法を正確に制御しなければ、再現性良く生成物を回収することはできない。最近では、均一に混合できるようにマイクロリアクターを用いた合成も報告されている。スケールアップする場合には、細部まで調製条件を制御する必要があることに注意しなければならない。

(参考文献)

- [1] H. Wu, W. Zhou, T.J. Yildirim; *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5314 (2007)
- [2] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 10186 (2006)
- [3] J. Cravillon, S. Munzer, S. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke; *Chem. Mater.*, **21**, 1410 (2009)
- [4] S.R.Venna, M.A. Carreon; *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 18030 (2010)
- [5] A. Demessence, C. Boissiere, D. Grosso, P. Horcajada, C. Serre, G. Ferey, G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sanchez; *J. Mater. Chem.*, **20**, 7676 (2010)
- [6] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke; *Chem. Mater.*, **23**, 2130 (2011)
- [7] S.K. Nune, P.K. Thallapally, A. Dohnalkova, C. Wang, J. Liu, G.J. Exarho; *Chem. Commun.*, **46**, 4878 (2010)
- [8] X.C. Huang, Y.Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1557 (2006)
- [9] Q. Shi,; Z. Chen, Z. Song, J. Li, J. Dong; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 672 (2011)
- [10] Y. Pan,; Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai; *Chem. Commun.*, **47**, 2071 (2011)
- [11] Y. Pan, D. Heryadi, F. Zhou, L. Zhao, G. Lestari, H. Su, Z. Lai; *CrystEngComm*, **13**, 6937 (2011)
- [12] A.F. Gross, E. Sherman, J.J. Vajo; *Dalton Trans.*, **41**, 5458 (2012)
- [13] J. Yao, M. He, K. Wang, R. Chen, Z. Zhong, H. Wang; *CrystEngComm*, **15**, 3601 (2013)
- [14] 日本化学会編、「化学便覧 基礎編」改訂4版、丸善、1993.
- [15] J. Cravillon, C.A. Schroder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, M. Wiebcke; *CrystEngComm*, **14**, 492 (2012)

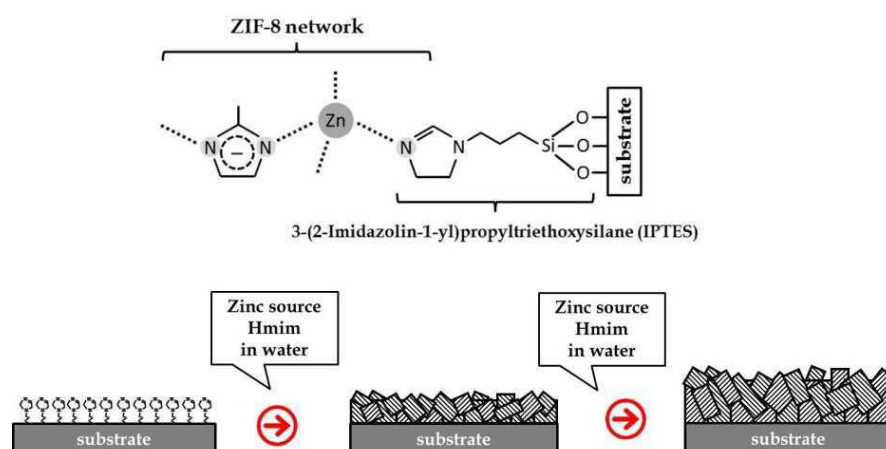
3

交互積層法による ZIF-8 膜の合成

3.1 諸言

ZIF 結晶粒子は吸着剤や触媒などへの応用が期待されている一方で、それらを基板材料と組み合わせ、薄膜化することで用途を拡大することができる。Lu らはシリコンウェハ上に ZIF-8 薄膜を調製し、有機分子蒸気の好感度センサーへの応用を提案している[1]。Eslava らは ZIF-8 薄膜の層間絶縁膜としての性能評価をしており、エレクトロニクス分野への用途を提案している[2]。Bux らはゼオライト膜の合成方法を模倣して様々な ZIF 分離膜を先駆けて調製している[3]。一般に、分離膜は実用に耐えうる機械的強度を保持させるために多孔質基材上に薄膜化する。多孔質基材上に塗布した種結晶を高温・高圧条件にて二次成長させ、結晶同士が癒着した多結晶体を分離膜として利用している。核発生を抑制して種結晶の成長を促すために、反応性の低い有機溶媒を用い、ギ酸ナトリウムなどのモジュレータを合成溶液に添加して分離膜を調製するケースが多い。最近では、Pan らのグループが水溶媒を用いた ZIF-8 分離膜を報告している[4]。従来法に比べて4-10倍薄膜化することに成功しており、調製した分離膜がC₃炭化水素ガスに対して高い分離性能を示すことを報告している。しかしながら、二次成長法ではサブミクロン単位での膜厚制御は容易ではなく、また再現性よく薄膜を調製することは困難である。

本研究では、ZIF-8 薄膜の厚さを制御するための新しい手法を提案する(Scheme 1)。平滑なガラス基材および多孔質のアルミナ基材について、室温で適切に濃度調整した製膜溶液に支持体を浸漬することによって ZIF-8 薄膜が調製できることを示す。また、均一かつ連続した膜構造を得るために 3 つの戦略を立てた。一つ目の戦略として、支持体表面にイミダゾール基を修飾した。MOF 類は基材との接着性の弱さが指摘されている[5]。アミノ基およびイミダゾール基のような非共有電子対をもつシリル化剤を用いて支持体表面を改質することで、支持体表面に疑似的な ZIF-8 層が形成させることができる。これにより支持体と ZIF-8 層の接着性が向上し、支持体表面での優先的な核形成および成長を促進できると期待した。二つ目の戦略として、水溶媒を用いた室温合成を行った。一般的に ZIF 薄膜の合成は有機溶媒系で行われる。膜成長を促すことを目的にソルボサーマル法およびマイクロ波照射法がよく用いられる。有機溶媒の使用は、揮発性・引火性・毒性に由来する安全性の問題ばかりでなく、環境負荷や製膜コストが高くなる問題点がある。そこで水溶媒を用いて ZIF-8 の製膜を行った。水溶媒系では有機溶媒系と比較して反応性が高いため、非加熱でも短時間で製膜することが可能である。三つ目の戦略として、反応性の低い亜鉛塩を使用した。反応速度が低い合成溶液は、核生成を抑制し、膜成長を促す。したがって、合成溶液の反応性を制御することは膜構造を制御する上で重要である。前章より、水溶媒系では高い Hmim 濃度で ZIF-8 を合成しなければならず、反応性も高いことがわかっている。高い Hmim 濃度は、副生成物の生成を抑制するために必要であり、反応性を低下させるために Hmim 添加量を減らすことはできない。そこで、反応性の低い亜鉛塩を使用して ZIF-8 薄膜を調製した。反応性の低い酢酸亜鉛と反応性の高い硝酸亜鉛から合成される ZIF-8 薄膜の膜構造を比較した。



Scheme 1 Strategy for the preparation of the ZIF-8 films.

3.2 実験方法

3.2.1. ガラス支持体上への膜化

亜鉛源として硝酸亜鉛($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)および酢酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$)、有機架橋配位子として 2-メチルイミダゾール(Hmim)を用いた。シリル化剤として、3-(2-イミダゾリン-1-イル)プロピルトリエトキシシラン(IPTES)を使用した。50 ml の無水トルエン中に 0.5 g の IPTES とガラス基板(Matsunami, 18 × 18 mm, No.1)を入れ、60-70 °C の下で 20 時間還流した。その後、アセトンとメタノールを用いて洗浄したガラス基板を IPTES 修飾基板として使用した。製膜溶液は 2 章で使用した結晶粒子の合成条件を使用した($\text{Zn} : \text{Hmim} : \text{water} = 1 : 60 \text{ and } 100 : 2228$)。Hmim 水溶液に IPTES 修飾基板を浸漬させ、液面に対して垂直に固定した。Hmim 水溶液を攪拌しながら亜鉛水溶液を加え、30 分間室温で攪拌することにより ZIF-8 薄膜を得た。製膜溶液の組成調整および製膜プロセスの繰り返しにより、膜厚を制御した。調製した ZIF-8 薄膜は、X 線回折装置(XRD)、走査型電子顕微鏡(FESEM)、エネルギー分散型 X 線分光(EDX)、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて評価した。反応溶液側で得られた生成物もまた XRD、FESEM、FT-IR、窒素吸着測定にて評価した。

3.2.2. α -アルミナ多孔質支持体上への膜化

0.5 g の IPTES を含む 50 ml の HCl 水溶液(0.1 M)に、 α -アルミナ多孔質支持体(平均細孔径 150 nm)を浸漬させ、マイクロ波照射のもと 60°C で 10 分間加熱したのち、メタノールおよび脱イオン水を用いて支持体表面を洗浄した。Hmim 水溶液に亜鉛水溶液を混合して 1 分攪拌した。この製膜溶液の混合比は $\text{Zn} : \text{Hmim} : \text{water} = 1 : 30 \text{ and } 40 : 2228$ とした。IPTES 修飾支持体を一定時間(~24 時間)、製膜溶液に浸漬させることによって ZIF-8 分離膜を得た。得られた ZIF-8 分離膜はメタノールで洗浄し、室温で乾燥させた。製膜に用いる亜鉛源の種類および反応時間の影響を評価した。調製した ZIF-8 分離膜は、XRD、FESEM、EDX、および気体透過試験にて膜構造を評価した。水素、二酸化炭素、窒素、メタン、プロパンの順に分離膜の気体透過係数を測定した。前処理として分離膜は 80°C のもと 6 時間の減圧乾燥しており、各気体の間には 10 分間の脱気処理を行った。ガス透過係数はガス供給側と透過側の圧力差を 0.05~0.20 MPa に設定し、透過した流量を石鹼膜流量計で測定することにより算出した。気体透過試験装置図を **Fig. 1** に示す。

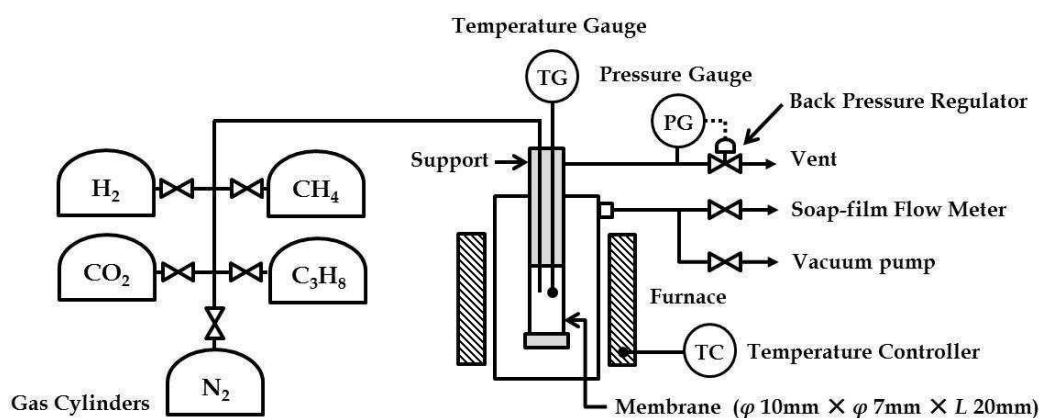


Fig. 1 Schematic diagram of permeation setup for single gas permeation experiments.

3.3 結果と考察

3.3.1. ZIF-8 薄膜の構造評価

Hmim/Zn=60 および 100 の製膜溶液について、用いる亜鉛源(硝酸亜鉛および酢酸亜鉛)が ZIF-8 膜構造に及ぼす影響を評価した。成長回数の異なる ZIF-8 薄膜の FT-IR スペクトルを Fig. 2 に示す。2930, 2870 cm^{-1} 付近に見られる吸収バンドは炭化水素基(-CH₃, -CH₂-)の対称および非対称の伸縮振動に由来する吸収バンドであり、IPTES のプロピル鎖を示している。未修飾のガラス基板では炭化水素基の吸収バンドを確認できないため、調製した基板にはイミダゾール基が表面修飾されていることがわかる。また、3135 cm^{-1} 付近に見られる吸収バンドはイミダゾリウム環に付属する N-CH₃ の伸縮振動に由来する吸収バンドである。これは ZIF-8 構造内に存在する Hmim に由来する吸収ピークであり、製膜処理した基板にはすべてこのピークが観察される。製膜回数を重ねるにつれてピーク強度が増大していくことから、IPTES 修飾基板上に ZIF-8 が生成・成長していると考えられる。

製膜溶液の組成および成長回数の異なる ZIF-8 薄膜の XRD 回折パターンを Fig. 3 に示す。10-40°の領域で観察されるブロードなピークはガラス基板のアモルファスシリカ構造に由来し、すべてのサンプルで観察されている。製膜処理した基板には ZIF-8 の SOD 型ポロジエーに由来する回折パターンが現れ、製膜プロセスを繰り返すにつれて回折強度が単調に増大していく傾向を示した。ここで、各結晶面に由来する回折ピークに着目すると、酢酸亜鉛(Hmim/Zn=60)で調製した ZIF-8 薄膜はその他の条件で調製したものとは異なり、(200)面、(211)面、(222)面のピーク

強度が高いことがわかった。これは ZIF-8 結晶膜が配向性をもつことを示しており、特定結晶面が優先的に成長しやすい調製条件であることを示唆している。そこで、(110)面に対する(200)面、(211)面、(222)面の相対強度比(面積比)を算出し、製膜サイクル数との関係性を評価した(Fig. 4)。酢酸亜鉛(Hmim/Zn=60)以外の条件で調製した ZIF-8 膜は、製膜サイクル数に関わらず相対強度は一定であった。成長溶液側で回収した結晶粒子も同程度の相対強度を示していることから、ZIF-8 膜は製膜プロセスを重ねる度に乱雑な方向に成長していることがわかる。それに対して、酢酸亜鉛(Hmim/Zn=60)で調製した ZIF-8 膜は製膜サイクル数の増加に伴い、(200)面、(211)面、(222)面の相対強度比が高くなる傾向を示し、(110)面が成長しにくい調製条件であることが示唆される。

この配向成長は、ZIF-8 の反応時間に伴う晶相変化を用いて説明することができる。以下、結晶成長を説明するために結晶面を(000)、{000}、[000]と区別する。(000)は結晶面のある一点、{000}は露出する結晶面、[000]は成長方向を指す。第 2 章で示したように、ZIF-8 の結晶形態は反応時間とともに、6 個の{100}面が露出した立方体から 12 個の{110}面が露出した菱形十二面体に変化していく。これは{110}面が成長の遅い結晶面、{100}面が成長の速い結晶面であることを意味している。

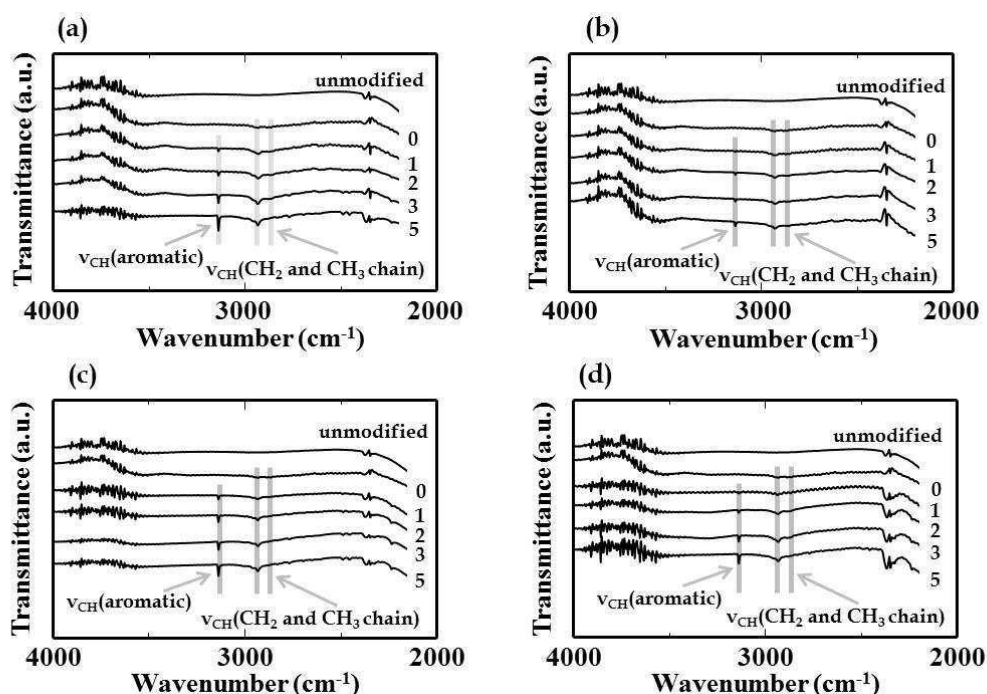


Fig. 2 FTIR spectra of ZIF-8 films prepared using different zinc sources after various numbers of growth cycles: (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at Hmim/Zn = 100, (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at Hmim/Zn = 100, (c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at Hmim/Zn = 60 and (d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at Hmim/Zn = 60.

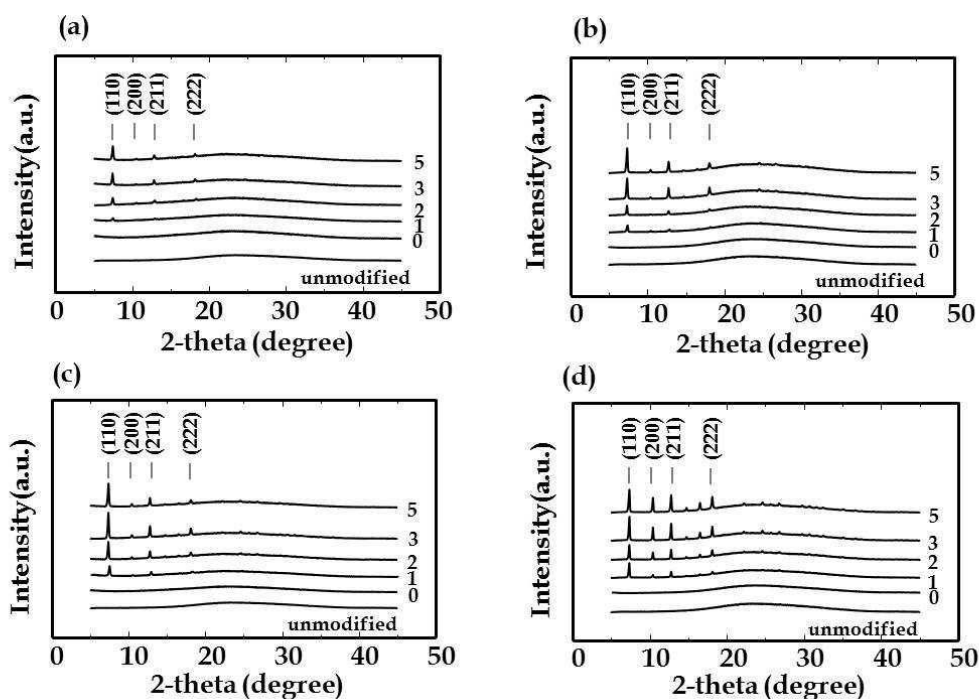


Fig. 3 XRD patterns of ZIF-8 films. (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 100$, (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 100$, (c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 60$ and (d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 60$.

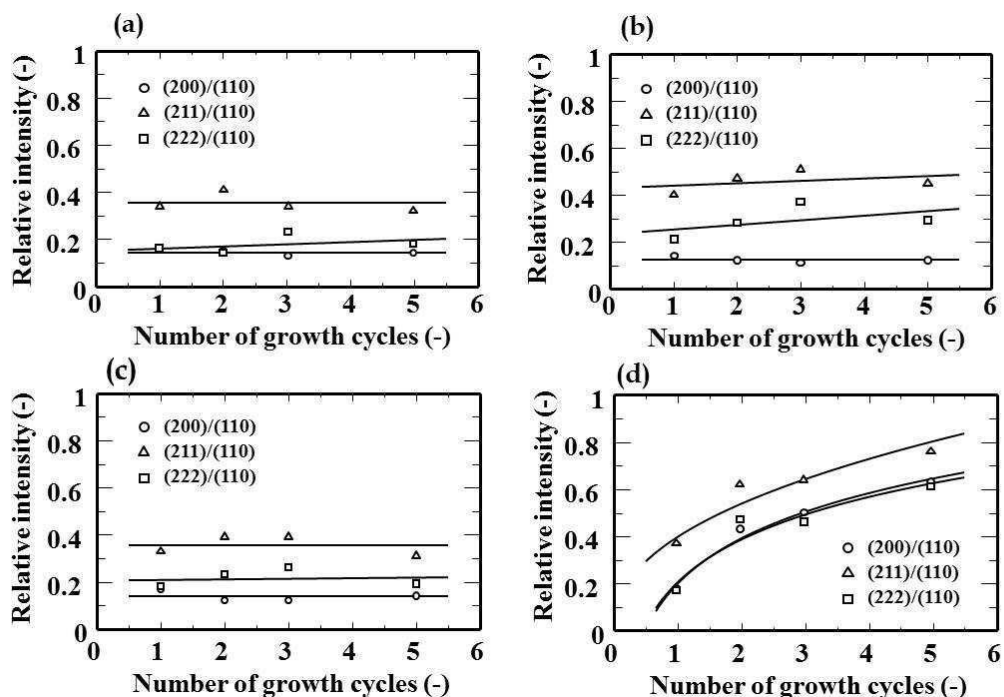


Fig. 4 Relative X-ray reflection intensity of the (200), (211) and (222) reflection in relation to the (110): (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 100$, (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 100$, (c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 60$ and (d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 60$.

酢酸亜鉛(Hmim/Zn=60)を用いた製膜1回のZIF-8薄膜のXRD相対強度は他の条件で得られた薄膜と同程度である。また、反応溶液側で回収した結晶粒子とも同程度の相対強度を示すことから、結晶配向がランダムな薄膜が得られていると考えられる。製膜2回目以降、基板上に生成したZIF-8はそれぞれの結晶面に依存した成長率での成長を開始するため、成長の速い面({110}面以外の結晶面。特に{100}面)が優先的に成長していく。このとき、水平方向の結晶成長は隣接する結晶によって制限されているため、同じ成長面方向でも結晶の向きによって成長性が異なると言われている[6]。成長面が基板に対して垂直に配向している結晶は優先して成長しやすく、最上層を形成していくために結晶配向性が生まれる(Fig. 5)。

このような基材上での{100}配向成長は、反応速度が遅い有機溶媒系でよく観察されている[1,3]。酢酸亜鉛(Hmim/Zn=60)で調製した製膜溶液もまた、他の条件に比べると反応性が非常に低い。溶液の反応性制御は、基材上での結晶配向成長を制御する上で重要であると考えられる。反応が速い場合、膜上での結晶成長に加えて製膜溶液側で発生した結晶粒子が膜表面に堆積しやすいために配向成長が観察されないと考えられる。

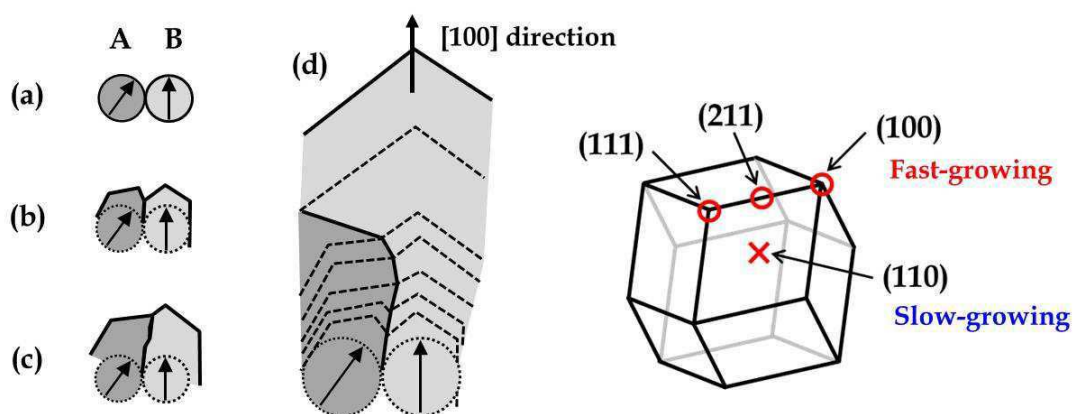
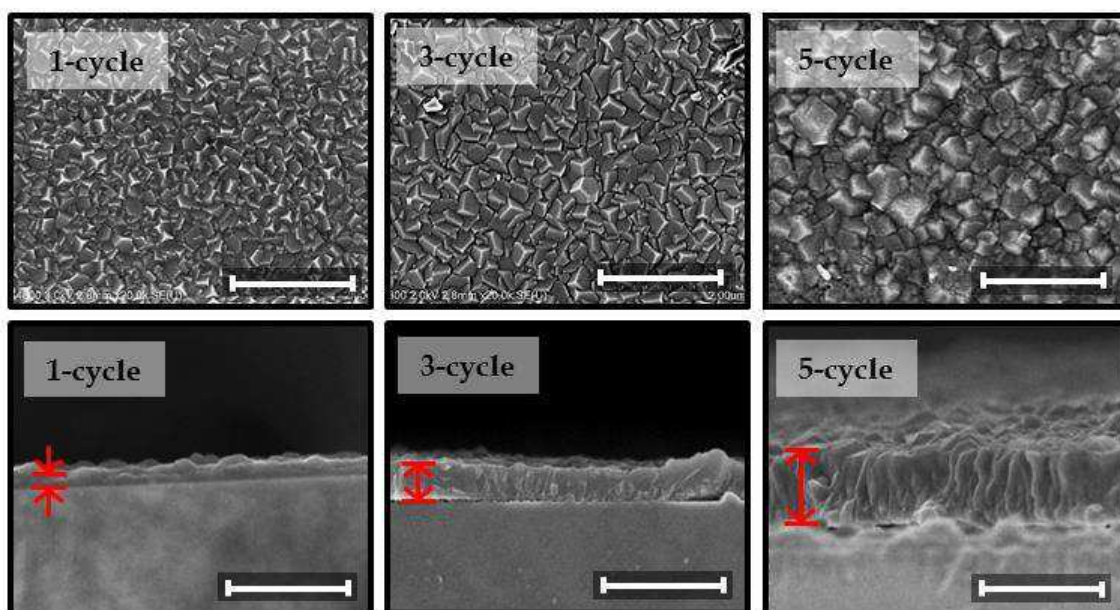


Fig. 5 (left) Schematic of the stepwise crystal overgrowth and preferential orientation. (a) Two crystals, crystal A is tilted. (b) Growth starts, A overgrows B because of the lateral component of the fastest growth direction. (c) B has overtaken A, B is now overgrowing A. (d) Final stage, where crystal B has completely overgrown crystal A. Dotted lines represent earlier growth stages. **(right)** Schematic of ZIF-8 single crystal morphology after ideal evolution.

(a)



(b)

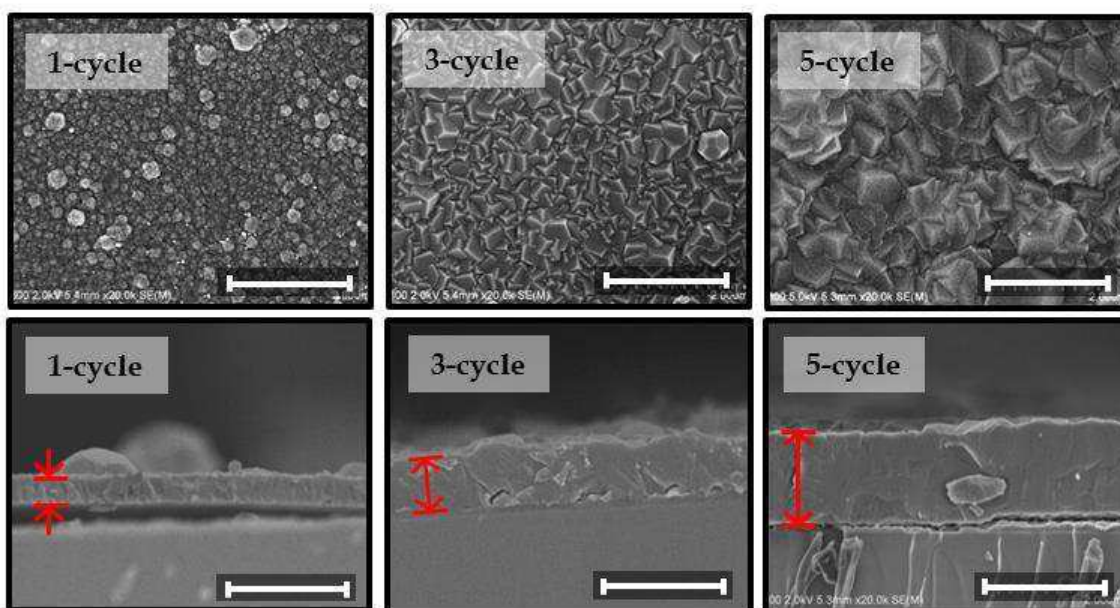
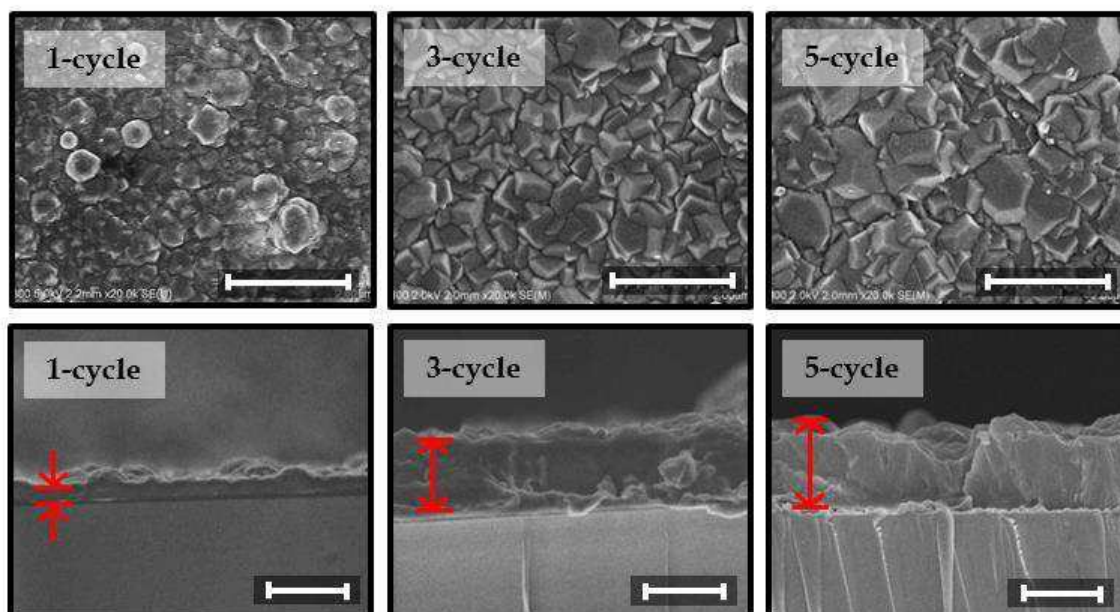


Fig. 6(a)(b) Top-view and cross-sectional FESEM images of ZIF-8 films prepared on IPTES-modified substrates using different zinc sources after various numbers of growth cycles: (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 100$ and (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 100$ (Scale bar: 2 μm)

(c)



(d)

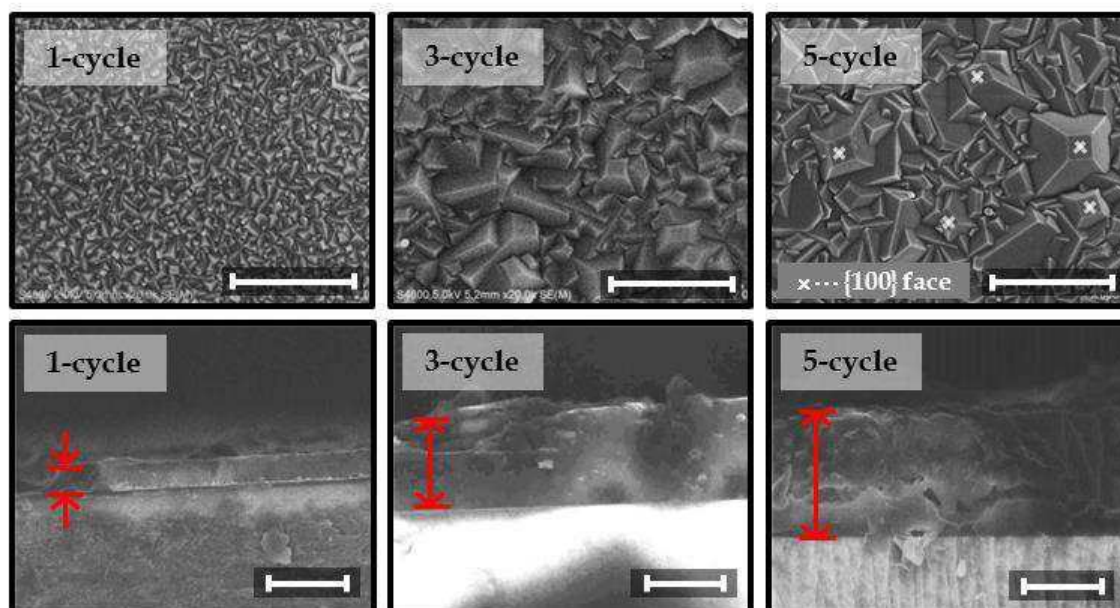


Fig. 6(c)(d) Top-view and cross-sectional FESEM images of ZIF-8 films prepared on IPTES-modified substrates using different zinc sources after various numbers of growth cycles: (c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 60$ and (d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 60$. (Scale bar: 2 μm)

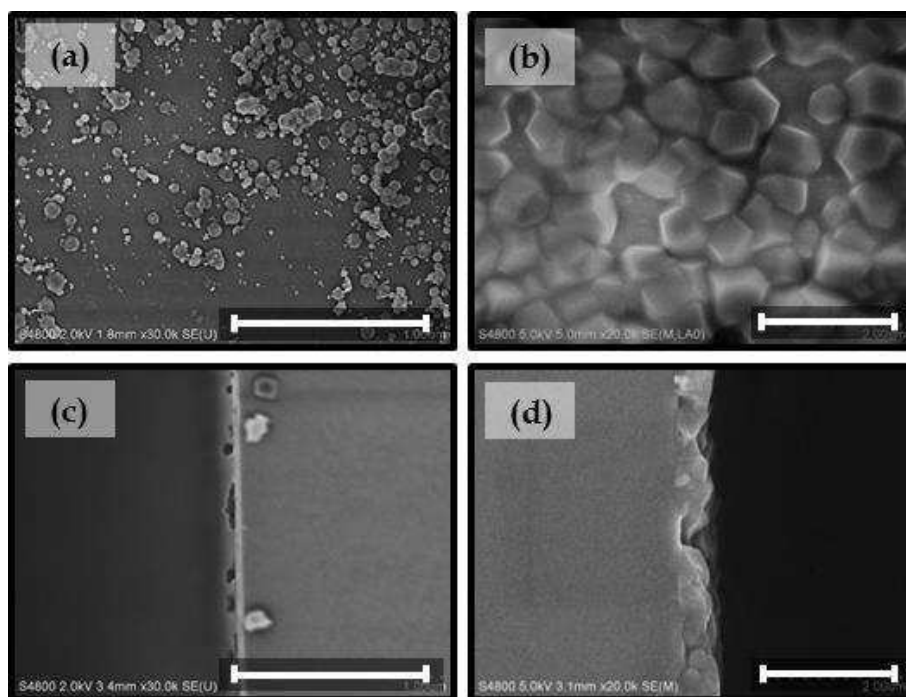


Fig. 7 Top-view and cross-sectional of FESEM images of ZIF-8 films prepared on unmodified substrates using (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. Both samples were prepared at an Hmim/Zn molar ratio of 60. (Scale bar: 2 μm)

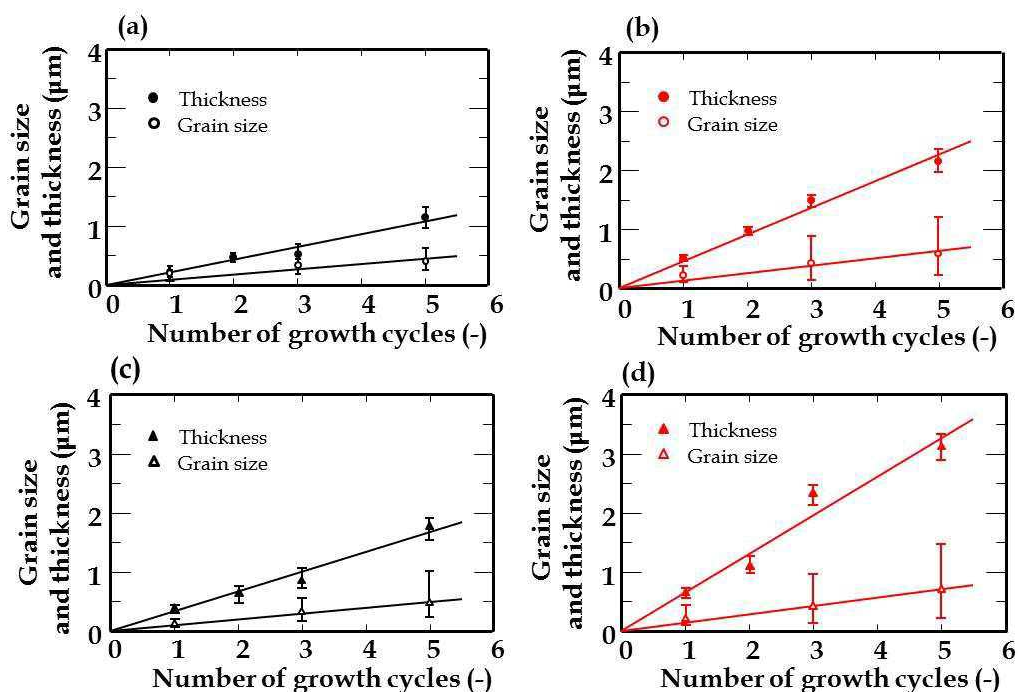


Fig. 8 Grain size and thickness of ZIF-8 thin films versus the number of growth cycles: (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at Hmim/Zn = 100, (b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at Hmim/Zn = 100, (c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at Hmim/Zn = 60 and (d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at Hmim/Zn = 60.

FESEM による薄膜表面および断面観察を行った結果、広範囲にわたり連続した ZIF-8 の多結晶膜が生成していることがわかった(Fig. 6)。また、IPTES で表面修飾を行わなかった基板を用いて ZIF-8 膜を調製した場合、均一に薄膜化することができなかつた(Fig. 7)。基材上に IPTES 修飾することによって、基板上での不均一核生成が生じることを確認した。多結晶膜の一次結晶径に着目すると、Hmim/Zn 比が低いほど結晶サイズが増加する傾向を示した。さらに、ZIF-8 薄膜の断面観察像より、成長回数の増加に伴い、膜厚が単調増加することを確認した(Fig. 8)。硝酸亜鉛を使用した場合、1 回の製膜における膜厚増加は 450 nm/cycle (Hmim/Zn=60)、220 $\mu\text{m}/\text{cycle}$ (Hmim/Zn=100)であることがわかった。また、酢酸亜鉛を使用した場合では、640 $\mu\text{m}/\text{cycle}$ (Hmim/Zn=60)、330 $\mu\text{m}/\text{cycle}$ (Hmim/Zn=100)であり、Hmim/Zn 比が低いほど大きい膜厚増加率を示した。膜厚の増加率は製膜溶液の反応性の低い順に大きい値を示していることから膜成長が促進されていることが示唆される。

また、ZIF-8 膜の表面構造に着目すると、硝酸亜鉛で調製した薄膜は結晶粒界が多く観察され、結晶粒子の堆積膜になりやすいことが示唆される。一方、酢酸亜鉛で調製した薄膜は膜構造が緻密であることが観察される。また、酢酸亜鉛(Hmim/Zn=60)で調製した ZIF-8 薄膜は、製膜プロセスを重ねることによって{100}面の露出箇所が増加していることがわかる。これは[100]方向の結晶成長が速いことを示唆し、XRD 結果と一致する。

3.3.2. ZIF-8 分離膜の構造評価

多孔質の α -アルミナ支持体上への膜化を試みた。硝酸亜鉛および酢酸亜鉛を使用し、Hmim/Zn=60 で調製した ZIF-8 分離膜の XRD 回折パターンを Fig. 9 に示す。25-60°にかけて確認されるピークはすべて α -アルミナ支持体に由来する。製膜時間を増加させることによって ZIF-8 に由来するピーク強度が増大していくことを確認した。製膜時間の増加による ZIF-8 膜の配向成長は観察されなかつた。

製膜時間 15 分、1 時間、24 時間の FESEM 表面観察像を Fig. 10 に示す。硝酸亜鉛を用いた場合、製膜時間 15 分で多孔質アルミナ基材上に ZIF-8 が膜化していることを確認した。それに対して、酢酸亜鉛は 1 時間以上反応させなければ ZIF-8 膜が生成しないことを確認した。24 時間経過後は亜鉛源に関わらず ZIF-8 多結晶膜が形成されることを確認した。硝酸亜鉛を用いた膜では結晶微粒子が堆積した粒子膜構造であるのに対して、酢酸亜鉛を用いた膜では結晶同士が癒着した多結晶膜となっていた。これはガラス基板での製膜結果と一致している。

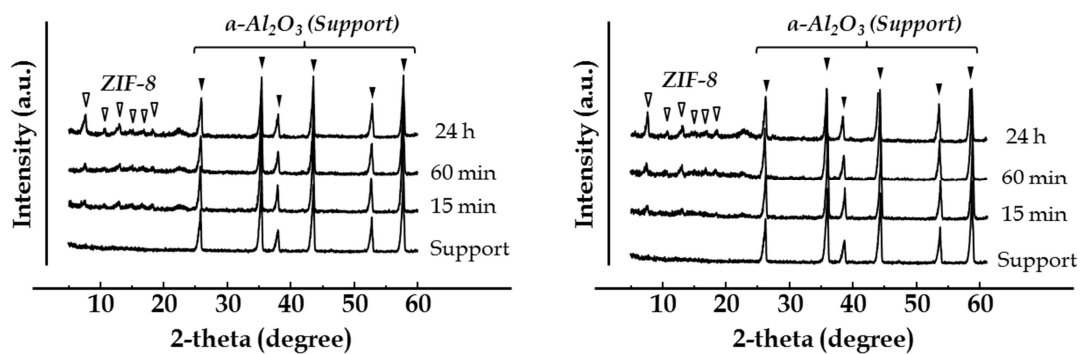


Fig. 9 XRD patterns of ZIF-8 Membranes prepared at (left) Hmim/ $Zn(NO_3)_2=40$, (right) Hmim/ $Zn(OAc)_2 = 40$.

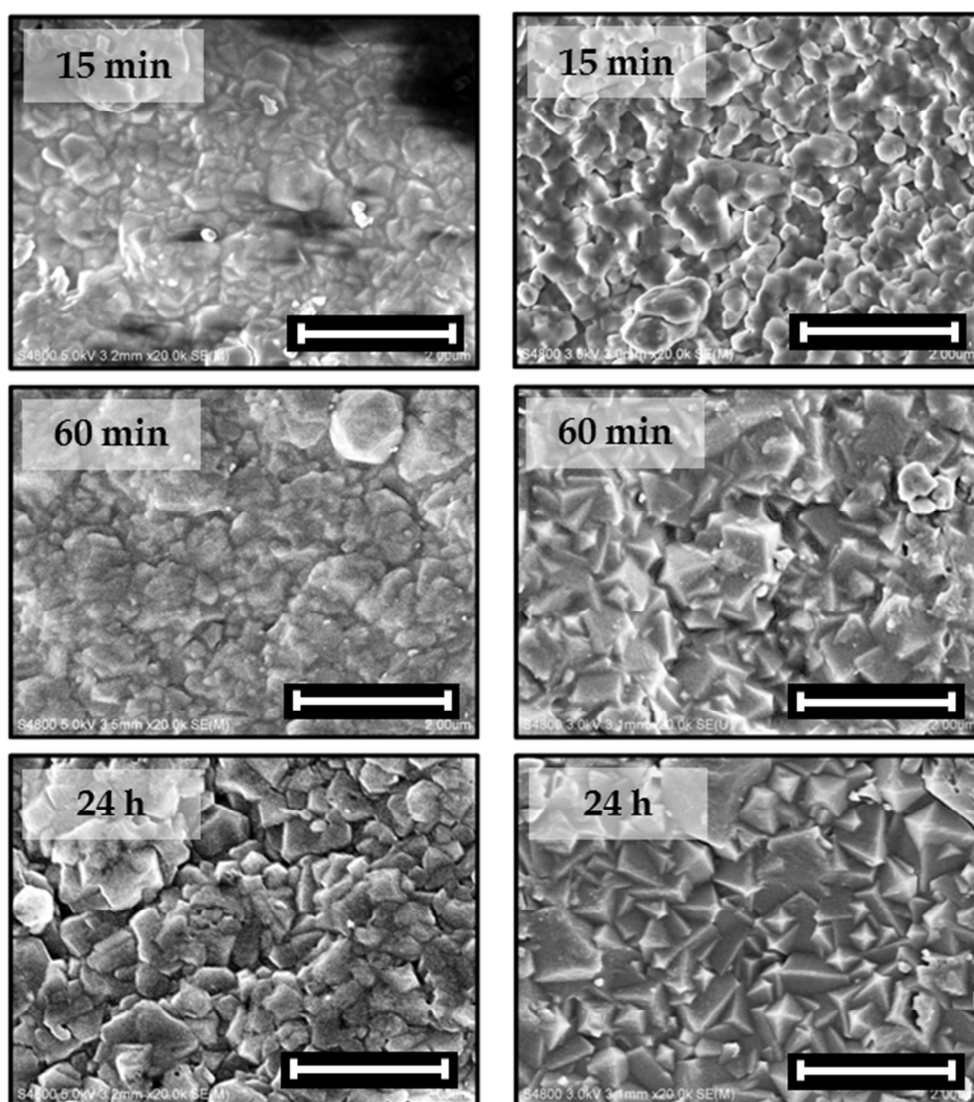


Fig. 10 Top-view FESEM images of ZIF-8 membranes prepared on IPTES-modified support using different zinc sources (left) $Zn(NO_3)_2$ at Hmim/ $Zn = 40$, (right) $Zn(OAc)_2$ at Hmim/ $Zn = 40$. (Scale bar: 2 μm)

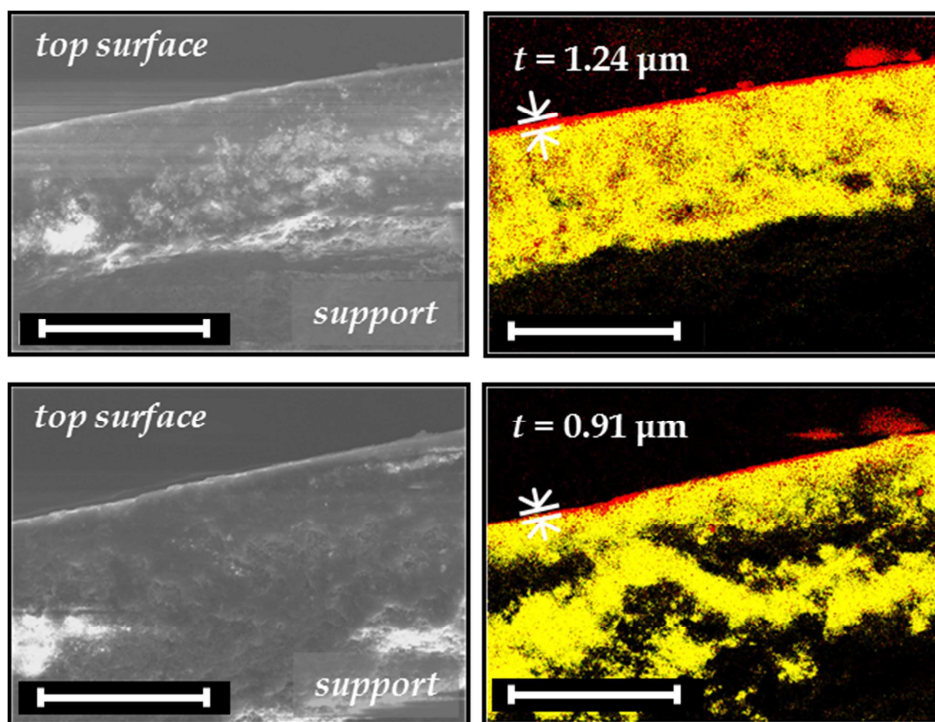


Fig. 11 Cross-sectional FESEM images and EDX mappings of ZIF-8 membranes prepared on IPTES-modified support using different zinc sources: **(upper)** $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 40$, **(lower)** $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at $\text{Hmim}/\text{Zn} = 40$. (color code: red, Zn; yellow, Al) (Scale bar: 2 μm)

製膜時間 24 時間の FESEM 断面観察像を **Fig. 11** に示す。アルミナ基材表面に薄膜層が形成されており、EDX による元素分析にて亜鉛が検出された。またその膜厚は、約 1.24 μm (酢酸亜鉛膜)および約 0.91 μm (硝酸亜鉛膜)であり、ガラス基板上で作成した ZIF-8 膜と比較して膜厚が大きくなることがわかった。これは製膜溶液が基材内部に浸透することが原因であると考えられ、EDX マッピング像からも多孔質アルミナ層に亜鉛成分が浸透していることを確認した。

分子径の異なる気体分子(水素、二酸化炭素、窒素、メタン、プロパン)の透過試験から分離性能を求め、ZIF-8 分離膜の緻密性を評価した。膜の分離性能は、気体の透過性と選択性を用いて評価した。透過性は(1)式に示すように、単位面積当たりの透過量を推進力(圧力差)で割った透過係数(Permeance; P_i [$\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s Pa}$])を用いて評価した。 N_i は透過量、 A は膜面積、 ΔP_i は圧力差を示す。選択性は(2)式に示すように、単成分ガスの透過係数比である理想選択性(Ideal selectivity; α_{ideal})を用いて評価した。

$$P_i = N_i / A \Delta P_i \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{ideal}} = P_i / P_j \quad (2)$$

膜の緻密性を評価する指標として、Knudsen 拡散モデルを用いた。細孔径が分子の平均自由行程より10倍以上大きい場合は分子拡散、細孔径が分子の平均自由行程の0.1倍以下の場合は Knudsen 拡散が支配的になることが知られている。Knudsen 拡散支配の場合は(3)式の関係式が成り立つ。 J_K は透過流束、 ε は膜の空隙率、 r は細孔半径、 M は気体の分子量、 ΔP_i は圧力差、 L は膜厚を示す。したがって、Knudsen 拡散支配における気体の分離係数 $\alpha_{A/B}$ は(4)式に示すように、それぞれの分子量比の平方根の逆数で表される。一般に、緻密な膜構造を持ち、気体が結晶粒界を透過しにくい分離膜の場合、気体分子の選択性は Knudsen 拡散係数比を上回る値が得られる。

$$J_K = \varepsilon \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \frac{\Delta P}{RTL} \quad (3)$$

$$\alpha_{A/B} = J_A/J_B = \sqrt{M_B/M_A} \quad (4)$$

理想選択性と製膜時間の関係を **Fig. 12** に示す。硝酸亜鉛(Hmim/Zn(NO₃)₂=40)を用いて調製した分離膜の理想選択性は合成時間に依存せず一定であり、Knudsen 拡散モデルに基づく理想選択性を示した。これは気体分子が結晶粒界を透過していることを示唆している。酢酸亜鉛(Hmim/Zn(NO₃)₂=40)で調製した分離膜は、合成時間が長くなるほど高い理想選択性を示した。酢酸亜鉛を用いた場合、製膜溶液の反応性が低いために膜層が成長しやすく、緻密膜が得られやすいと考えられる。各気体の動的分子直径と気体透過係数の関係を **Fig. 13** に示す。酢酸亜鉛膜について Hmim/Zn 比の影響を評価した。Hmim/Zn=60 の場合、クヌーセン拡散モデルに基づく予測値と同等の透過係数が得られた。それに対して Hmim/Zn=30 の場合、分子ふるい的に気体透過係数が減少する傾向を示した。Hmim/Zn 比が低いほど反応速度が低下するため、より膜成長が促進されると考えられる。

水素の透過係数および水素の透過係数に対する二酸化炭素、窒素、メタン、プロパンの透過係数比(分離係数)を **Table 1** に示す。本研究で得られた ZIF-8 分離膜はこれまで報告された ZIF-8 分離膜に比べて膜厚が小さいにも関わらず、水素の透過係数は他の分離膜に比べて低い値を示している。これは、多孔質アルミナ支持体内部まで ZIF-8 が浸透しているために、水素の透過を阻害したと考えられる。分離係数に着目すると、水素/メタンの分離係数は他の分離膜に比べて高い値を示した。本研究で調製した ZIF-8 分離膜は水素/メタンの分離に有効であることが示唆される。

Table 1 Separation performances of some reported ZIF-8 membranes..

	method	solvent	T_s^d /°C	thickness /μm	T_m^b /°C	H_2 permeance / 10^{-8} mol $m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$	separation factor (H ₂ /X)	Ref.
							CO ₂ N ₂ CH ₄ C ₃ H ₈	
viscosity coefficient	-	-	-	-	-	-	1.7 2.0 1.2 0.9	-
Knudsen coefficient	-	-	-	-	-	-	4.7 3.7 2.8 4.6	-
Hmim/Zn(NO ₃) ₂ =40 (15min)	in situ	water	RT		30	77.7	3.5 4.0 3.0 4.4	This Study
Hmim/Zn(NO ₃) ₂ =40 (1h)	in situ	water	RT		30	49.4	3.6 4.8 3.6 6.4	This Study
Hmim/Zn(NO ₃) ₂ =40 (24h)	in situ	water	RT	0.91	30	57.5	3.4 4.0 3.1 4.7	This Study
Hmim/Zn(OAc) ₂ =40 (15min)	in situ	water	RT		30	327	3.9 3.3 2.4 3.1	This Study
Hmim/Zn(OAc) ₂ =40 (1h)	in situ	water	RT		30	106	4.0 6.4 5.9 13.2	This Study
Hmim/Zn(OAc) ₂ =40 (24h)	in situ	water	RT	1.24	30	109	4.2 8.1 7.0 16.7	This Study
Hmim/Zn(OAc) ₂ =30 (24h)	in situ	water	RT	1.25	30	68.6	3.8 10.3 13.6 205	This Study
H.Bux et al (2009)	in situ	methanol	100	30	RT	6.0	4.5 11.6 12.6 -	[3a]
M.C.McCarthy et al (2010)	in situ	methanol	120	20	25	17.3	3.9 11.6 13.0 -	[7]
J.Yao et al (2010)	in situ	methanol	RT	16	-	197	- 4.3 - -	[8]
H.Bux et al (2011)**	secondary growth	methanol	100	12	25	10.0	6.0 - 16.0 370	[3b]
Y.Pan et al (2011)*	secondary growth	water	30	2.5	23	36.0	2.8 4.2 4.8 500	[4a]
Z.Xie et al (2012)	in situ	methanol	150	2	RT	5730	17.1 15.4 - -	[9]
L.Ge et al (2012)	secondary growth	no data	90	7.2	60	40.0	- 9.9 10.7 -	[10]
Y.Pan et al (2012)	secondary growth	water	RT	2	RT	154	3.9 11.0 12.8 1100	[4b]
M.Shah et al (2012)*	in situ	methanol	120	25	25	23.6	5.5 11.1 13.4 -	[11]
L.Li et al (2012)	in situ/secondary growth	methanol	120	12	-	17.0	- 5.7 - -	[12]
K.Tao et al (2013)	secondary growth	methanol	110	5	30	110	5.2 7.3 6.8 -	[13]
M.N.Shah et al (2013)	in situ/secondary growth	DMA/water	200	20	RT	25.0	3.2 13.2 11.4 1667	[14]
N.Hara et al (2014)	in situ	methanol	50	80	25	9.1	3.3 9.6 8.5 2000	[15]
X.Zhang et al (2013)	in situ	methanol	100	8	25	97.4	4.0 10.3 10.4 150	[16]
D.Liu et al (2014)	secondary growth	water	120	2.5	35	47.2	3.9 10.6 11.3 1388	[17]
K.Tao et al (2013)	secondary growth	methanol	120	20	25	72.9	5.4 9.2 10.8 -	[18]
K.Huang et al (2013)	in situ/secondary growth	water	30	2	-	43.2	3.3 11.1 12.1 -	[19]

* eyeballed value. ** mixture. ^d synthesis temperature. ^b measured temperature.

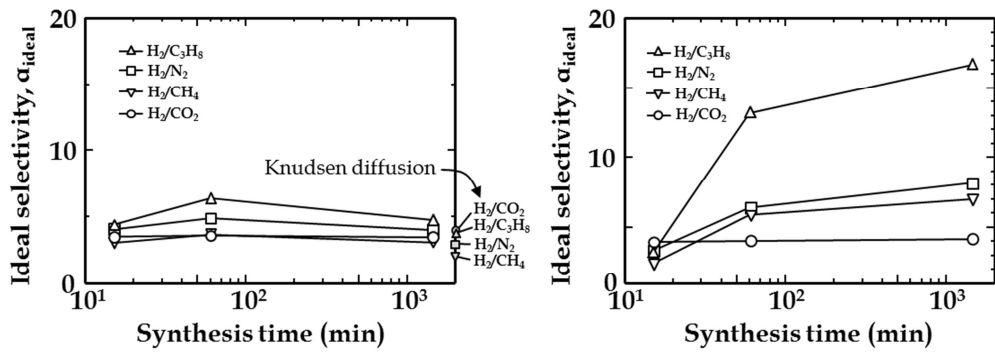


Fig. 12 Single gas permeances for a ZIF-8 membrane versus synthesis time. (left) Hmim/Zn(NO₃)₂=40, (right) Hmim/Zn(OAc)₂=40.

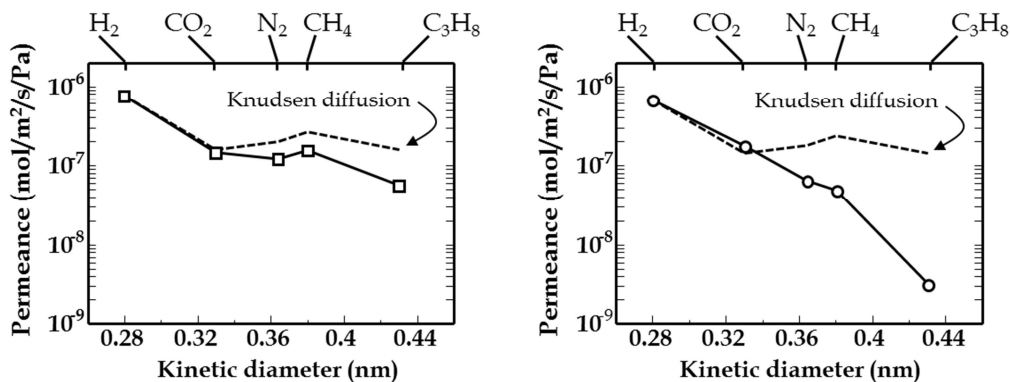


Fig. 13 Single gas permeances for a ZIF-8 membrane versus kinetic diameters. (left) The membrane prepared for 24 h at Hmim/Zn(OAc)₂ ratio of 60, (right) The membrane prepared for 24 h at Hmim/Zn(OAc)₂ ratio of 40. The dashed line is the ideal permeance conforming to the rule of the Knudsen diffusion.

3.4 総括と展望

IPTES を用いて表面修飾したガラス基材あるいは多孔質アルミナ基材を用いて ZIF-8 膜を調製した。ZIF-8 の膜厚は製膜プロセスの繰り返しにより制御することができた。反応性の異なる亜鉛源を用いることで膜構造を制御した。硝酸亜鉛を用いた製膜溶液からは結晶粒界が多い粒子膜が得られ、酢酸亜鉛を用いた製膜溶液からは緻密な多結晶膜が得られた。酢酸亜鉛はキレート構造を有する亜鉛源であるため、硝酸亜鉛よりも ZIF-8 の錯形成・重合反応速度が低下する。酢酸亜鉛を用いると反応初期の核生成が抑制され、結晶成長が促進されるため、均一な緻密膜が得られやすいと考えられる。本研究の製膜条件は簡便な操作かつ水溶媒を用いた室温合成であるため、他の分離膜に比べて製膜工程における環境負荷を大幅に低減することができると思われる。

(参考文献)

- [1] G. Lu and J. T. Hupp; *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7832 (2010).
- [2] S. Eslava, L. Zhang, S. Esconjauregui, J. Yang, K. Vanstreels, M. R. Baklanov, E. Saiz; *Chem. Mater.*, **25**, 27 (2013).
- [3] (a) H. Bux, FY. Liang, Y. S. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke and J. Caro; *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16000 (2009). (b) H. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, M. Wiebcke, Y. S. Li and J. Caro; *Chem. Mater.*, **23**, 2262 (2011).
- [4] (a) Y. Pan and Z. Lai; *Chem. Comm.*, **47**, 10275 (2011). (b) Y. Pan, T. Li, G. Lestari, Z. Lai; *J. Membr. Sci.*, **390-391**, 93 (2012).
- [5] M. Shah, M.C. McCarthy, S. Sachdeva, A.K. Lee, H.K. Jeong; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2179 (2012)
- [6] A.J. Bons, P.D. Bons; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **62**, 9 (2003)
- [7] M.C. McCarthy, V. Varela-Guerrero, G.V. Barnet, and H.K. Jeong; *Langmuir*, **26**, 14636 (2010)
- [8] J. Yao, D. Dong, D. Li, L. He, G. Xu, H. Wang; *Chem. Commun.*, **47**, 2559 (2011)
- [9] Z. Xie, J. Yang, J. Wang, J. Bai, H. Yin, B. Yuan, J. Lu, Y. Zhang, L. Zhou, C. Duan; *Chem. Commun.*, **48**, 5977 (2012)
- [10] L. Ge, W. Zhou, A. Du, Z. Zhu; *J. Phys. Chem. C.*, **116**, 13264 (2012)
- [11] M. Shah, H.T. Kwon, V. Tran, S. Sachdeva, H.K. Jeong; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **165**, 63 (2013)
- [12] L. Li, J. Yao, R. Chen, L. He, K. Wang, H. Wang; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **168**, 15 (2013)
- [13] K. Tao, C. Kong, L. Chen; *Chem. Eng. J.*, **220**, 1 (2013)
- [14] M.N. Shah, M.A. Gonzalez, M.C. McCarthy, H.K. Jeong; *Langmuir*, **29**, 7896 (2013)
- [15] N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya; *J. Membr. Sci.*, **450**, 215 (2014)

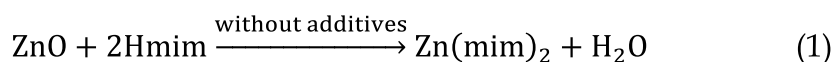
- [16] X. Zhang, Y. Liu, L. Kong, H. Liu, J. Qiu, W. Han, L.T. Weng, K.L. Yeung, W. Zhu; *J. Mater. Chem. A.*, **1**, 10635 (2013)
- [17] D. Liu, X. Ma, H. Xi, Y.S. Lin; *J. Membr. Sci.*, **451**, 85, (2014)
- [18] K. Tao, L. Cao, Y. Lin, C. Kong, L. Chen; *J. Mater. Chem. A.*, **1**, 13046 (2013)
- [19] K. Huang, Z. Dong, Q. Li, W. Jin; *Chem. Commun.*, **49**, 10326 (2013)

4

メカノケミカル法による ZIF-8 の乾式合成

4.1 諸言

ZIF を始めとする多孔性配位高分子は、有機配位子の脱プロトン化とそれに続く金属イオンとの架橋反応によって生成する。この一連のプロセスは錯体反応であるため溶媒中で進行させるというのが一般概念である。しかしながら、溶媒を用いる合成プロセスは調製工程で生じる廃液量が多く、多段のプロセスを必要とすることから製造コストが高くなる傾向にある。本研究ではメカノケミカル法を利用することで、溶媒を使用しない ZIF-8 粒子の大処理製造プロセスを開発した。



本製造プロセスは結晶性の ZnO を出発原料として使用し、配位子である Hmim との乾式混合過程で ZIF-8 が形成されていく。(1)式のように、反応過程で発生する生成物は ZIF-8 と水のみであるため、従来法よりもはるかに環境負荷の低減が期待できる。本章では、このメカノケミカルプロセスで得られた生成物の粒子特性と生成メカニズムを検討し、プロパンおよびプロピレンの吸着性について述べる。

4.2 実験方法

亜鉛源として酸化亜鉛(ZnO)、有機架橋配位子として 2-メチルイミダゾール(Hmim)を用いた。使用した ZnO の粒度分布を Fig. 1 に示す。平均結晶径の異なる ZnO ($d_n=24$ nm と $d_n=373$ nm)を用いて、生成物の構造に及ぼす影響を評価した。500 ml のセラミックポット ((93.4%Al₂O₃/5%SiO₂)に 0.1 mol の ZnO と 0.2 mol の Hmim と粉碎ビーズ(94.9% ZrO₂+ HfO₂/4.8%Y₂O₃、直径 10 mm、100 個)を入れ、転動式ボールミルを用いて 100 rpm で混合した。一定時間経過したのち生成物を回収し、メタノールを用いて洗浄した。X 線回折装置(XRD)、熱重量測定装置(TGA)、走査型電子顕微鏡(FESEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、窒素吸脱着測定、ローダミン吸着実験にて粒子特性を評価した。ローダミン吸着実験では、20 ml のローダミン水溶液(10 μM)に 0.04 g の ZIF-8 結晶粒子を入れ、暗室・室温で 20 分間攪拌したのち粒子を除去し、紫外可視分光光度計(UV-vis)を用いて液側の吸光度を測定することで平衡濃度を求めた。さらに、初濃度との物質収支から吸着量を求めた。また、ZIF-8 ペレットを作製し、プロパンおよびプロピレンガスを用いて吸着特性を評価した。吸着実験には上記の三倍スケールで調製した ZIF-8 粒子を用いた。120 時間混合した生成物を水洗浄し、室温で乾燥した。調製した粒子は油圧式ポンプにて圧縮してφ 30 mm × L 5 mm のディスク状のペレットを作製し 200°C で 24 時間加熱した。硬化したペレットを粗粉碎・分級することで 500-850 μm の多結晶型 ZIF-8 吸着剤を調製した。この粒子について、定用量法および重量法を用いて飽和吸着量と吸着速度を評価した。

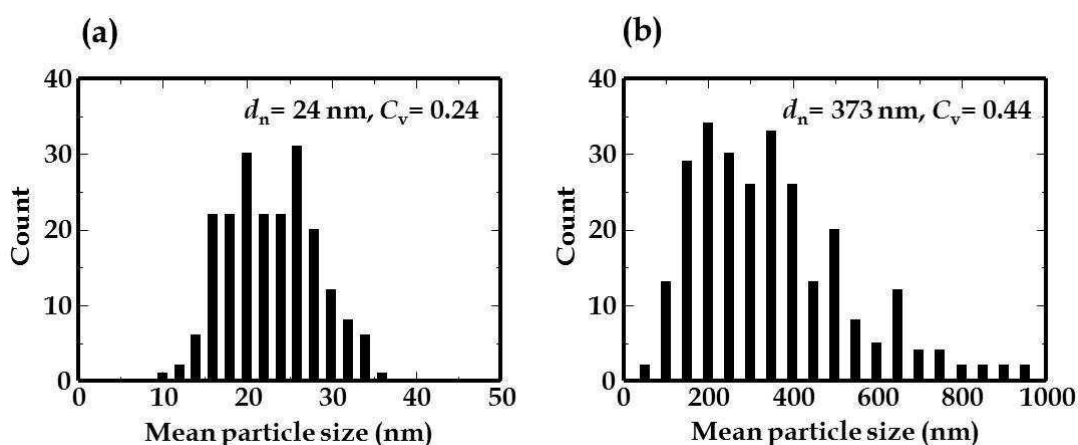


Fig. 1 Mean particle size distributions of (a) nano-sized ZnO powders ($d=24$ nm) and (b) submicron-sized ZnO powders ($d=373$ nm).

4.3 結果と考察

4.3.1. ZIF-8 の乾式合成と特性評価

原料として ZnO (24 nm) を用いた生成物について、XRD による結晶構造解析を行った (Fig. 2)。混合開始前の XRD パターンは、原料である Hmim と ZnO の和で示されることを確認した。一方、混合時間とともに ZIF-8 結晶の回折パターンが強く現れた。混合時間の増加に伴い ZnO から ZIF-8 への転換が進行していると考えられる。洗浄前後における ZIF-8 と ZnO の X 線回折強度比を Fig. 3 (a) に示す。生成物を洗浄することによって ZIF-8 のピークをより明確に確認することができた。ZIF-8 の生成過程で結晶骨格内に取り込まれた水分子あるいは未反応 Hmim が洗浄操作によって除去されたため、X 線回折強度が増大したと考えられる。混合時間の増加に伴い ZnO の回折パターンは減少し、240 時間後も ZnO の回折パターンが存在することを確認した。

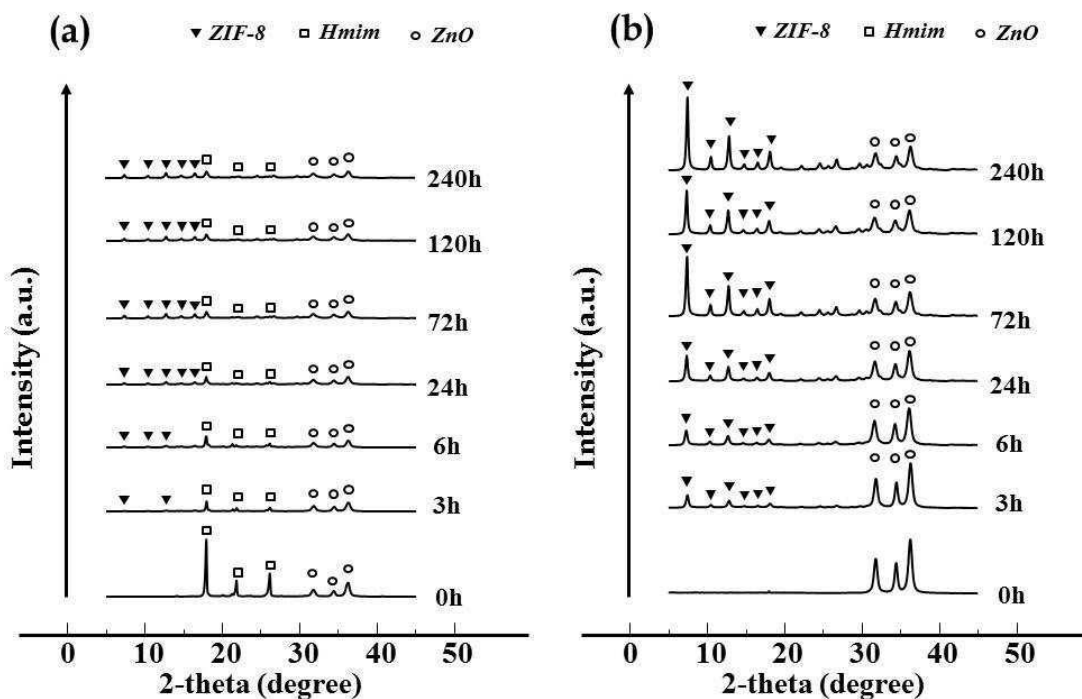


Fig. 2 Time course of PXRD pattern of the as-made products (a) and the methanol-washed products (b). The product was prepared using nano-sized ZnO powders ($d = 24$ nm)

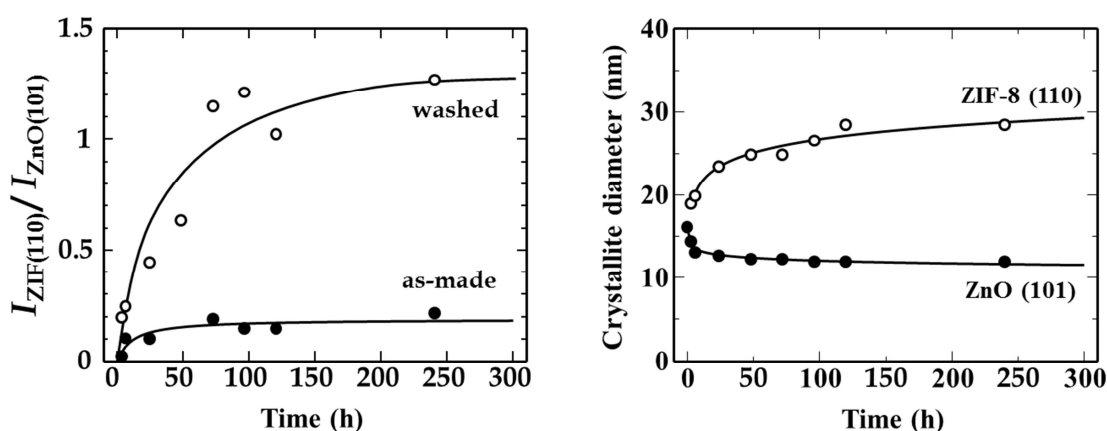
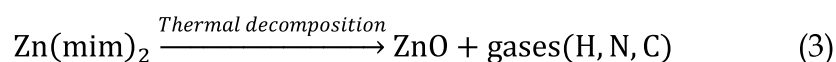


Fig. 3 (left) Relative ratios of the X-ray reflected intensity on the (110) facet of ZIF-8 to the (101) facet of ZnO, (right) the crystallite diameters of ZnO and ZIF-8 crystals in the product.

(2)式に示す Scherrer の式を用いて結晶子径を計算した。 K は形状因子(0.94)、 λ はX線波長、 β はピーク半値全幅、 θ はブラッグ角、 D は結晶子の平均サイズを表す。ZIF-8は(110)面、ZnOは(101)面に由来する回折ピークを用いて計算した。Scherrer の式から見積もられる ZIF-8 および ZnO の結晶子径を Fig. 3(b)に示す。ZIF-8 の結晶子径は混合時間の増加とともに増大し、ZnO の結晶子径は減少していくことを確認した。

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$

生成物の熱重量変化を評価したところ、300-450°C にかけて重量減少が観察された。また、この重量減少量は混合時間が長いサンプルほど大きいことがわかった(Fig. 4 (left))。この重量減少域は2章で調製した ZIF-8 単結晶の重量減少域と一致している。(3)式に示すように、ZIF-8 単結晶の場合、64.5%の重量減少を伴って ZnO と有機系ガスに熱分解する。この重量減少率を基準に ZnO の転化率を見積もった(Table 1)。転化率の経時変化を Fig. 4 (right)に示す。ZnO の転化率は混合時間とともに上昇し、およそ 80%まで到達した。



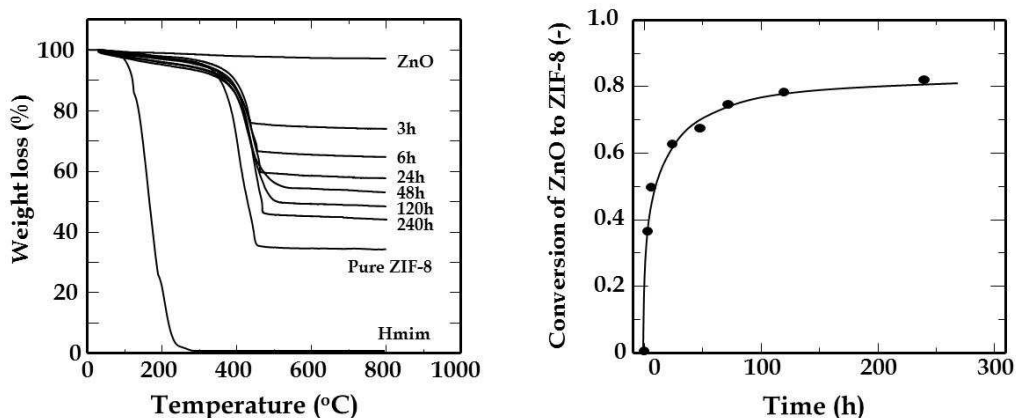


Fig. 4 (left) TGA curves of the products, (right) time course of the ZnO conversion.

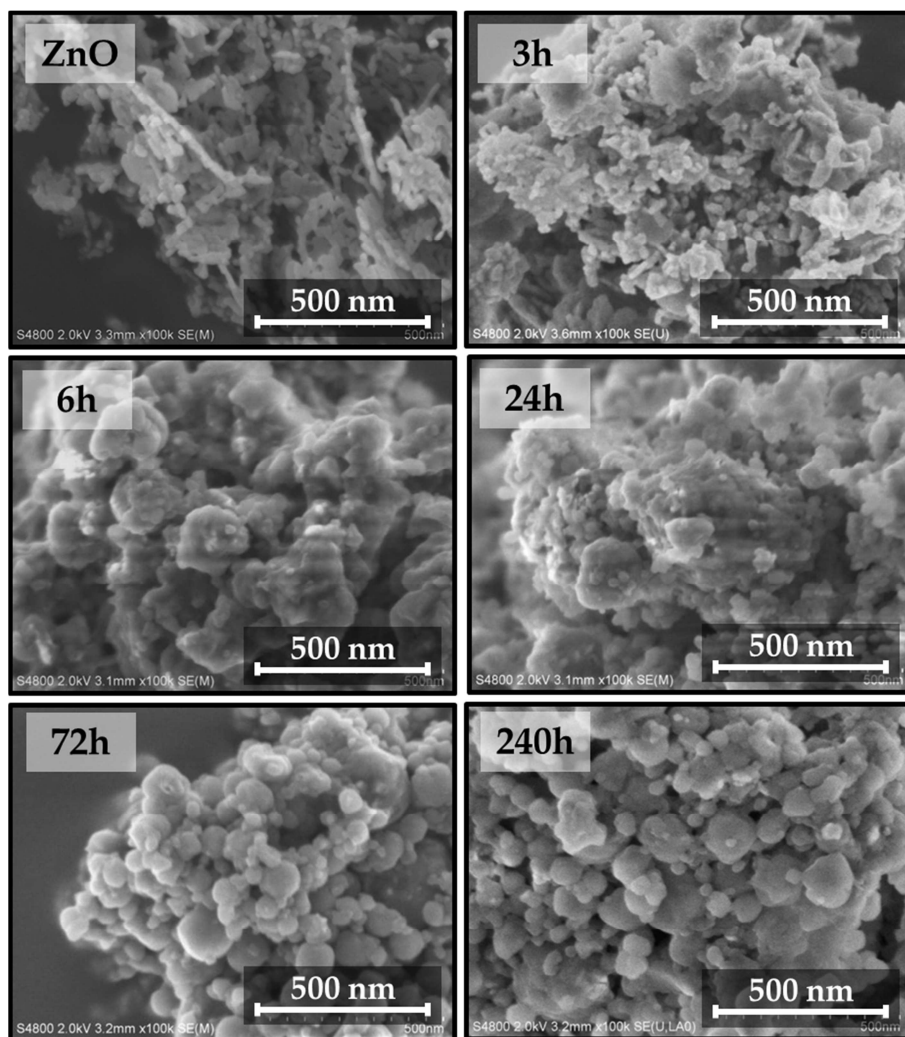


Fig. 5 FESEM images of the products prepared using nano-sized ZnO particles.

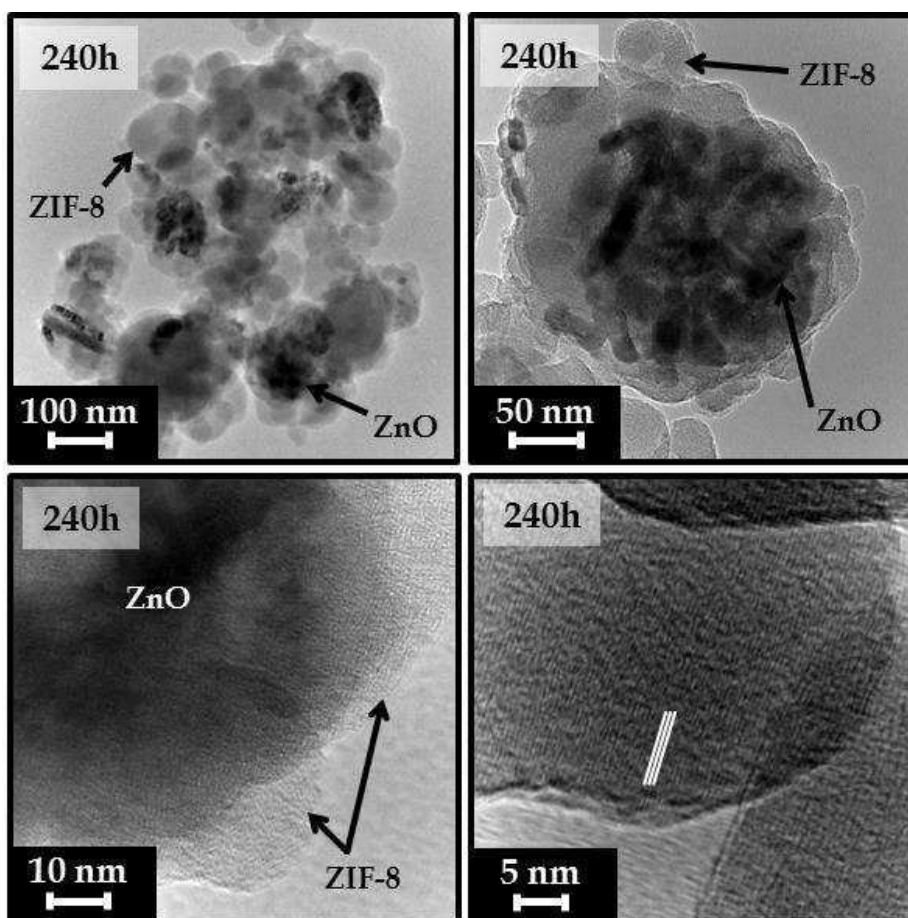


Fig. 6 FESEM images of the products prepared using nano-sized ZnO particles.

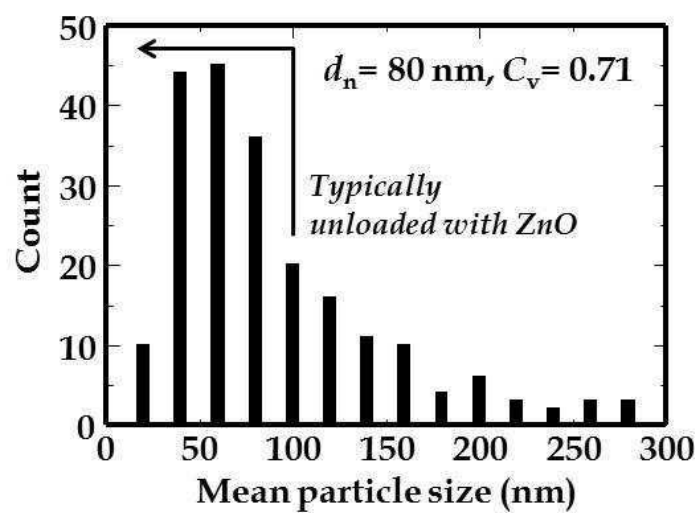


Fig. 7 FESEM images of the products prepared using nano-sized ZnO particles.

Fig. 5に混合時間の異なる生成物の FESEM 像を示す。混合に伴いフレーク状の ZnO から 30-150 nm の不定形粒子に変化していく様子を観察した。また TEM 観察では、ZIF-8 と ZnO が複合化した生成物であることを確認した(**Fig. 6**)。生成物は微小な ZIF-8 結晶が互いに凝集して一つの粒子を形成している様子が観察され、平均粒子径は 80 nm、変動関数(C_v)は 0.71%を示した(**Fig. 7**)。TEM 観察範囲内において、粒子径が 100 nm 以下の生成物は ZIF-8 から形成される多結晶粒子であることがわかった。それに対して、粒子径が 100 nm 以上の生成物は ZnO と ZIF-8 の複合体として存在することを確認した。混合初期で凝集している比較的大きな ZnO 粒子は、逐次生成される ZIF-8 に被覆されることにより、ZIF-8 への転換が抑制されると考えられる。また、100 nm 以下の粒子のみの平均粒子径は $d_n = 52$ nm を示した。

窒素吸着測定から求めた生成物の細孔特性を **Table 1** に示す。すべての生成物において窒素吸着等温線は典型的なタイプ I 型の等温線を示し、混合時間が長くなるほど高い比表面積およびマイクロ孔容積を示した。混合時間 96 時間の生成物は最も高い比表面積($S_L = 1600 \text{ m}^2/\text{g}$)を示した。一方、96 時間以降の生成物では比表面積と細孔容積の減少が確認された。TGA によって見積もられる転化率には変化がないことから、生成した ZIF-8 のアモルファス化が進行していると考えられる[1]。

低相対圧域の窒素吸脱着等温線に着目すると、ZIF-8 単結晶では $p/p_0 = 0.01$ 付近にヒステリシスを伴う急激な吸着量の増減が観察されるのに対して、メカノケミカル法で調製した ZIF-8 は吸着量の立ち上がりが緩やかであることがわかった(**Fig. 8**)。ZIF-8 単結晶でみられる急激な吸着量の増加はゲート吸着効果と呼ばれ、MOF 材料特有の吸着現象である[2]。これは気体分子の吸着に誘起されて結晶骨格内の有機配位子が構造転移を起こし、細孔空間が急激に拡大する現象であると言われている。ゲート吸着域に着目すると、メカノケミカル法で調製した ZIF-8 はゲートの開口がスムーズに起こりにくいことがわかる。ゲート吸着効果については未だ理論解明されていないため、現段階ではこの吸着挙動の違いを説明できない。一つの可能性として、メカノケミカル法で調製した ZIF-8 には結晶格子のひずみが存在しており、ZIF-8 単結晶とはナノレベルで結晶構造が異なることが挙げられる。

Table 1 Structure characteristics of the obtained products.

ZnO size	Time	S_{BET}^a / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{L}^b / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_{micro}^c / cc g^{-1}	V_{total}^d / cc g^{-1}	Y^e TGA	Y^f $V_{\text{micro}}/0.66$
20 nm	0 h	30	35	<0.01	0.37	—	—
	3 h	390	460	0.15	0.47	0.36	0.23
	6 h	610	670	0.24	0.44	0.50	0.36
	24 h	840	960	0.33	0.71	0.63	0.50
	48 h	940	1060	0.35	0.76	0.67	0.53
	72 h	1060	1180	0.4	0.85	0.74	0.61
	96 h	1480	1600	0.55	1.05	0.80	0.83
	120 h	1200	1310	0.46	0.94	0.80	0.70
	240 h	1180	1290	0.45	0.76	0.82	0.68
373 nm	240 h	180	220	0.08	0.13	0.22	0.12
ZIF-8 ^g		—	1947	0.66	—	—	1

^a BET surface area. ^b Langmuir surface area. ^c Micropore volume calculated by the α s-plot method. ^d Total pore volume. ^e Yield of ZIF-8, based on TGA. ^f Yield of ZIF-8, based on nitrogen sorption measurements. ^g Calculations based on the free volume routine of CERIUSt software and on the single crystal X-ray structures of ZIF-8 with guests removed and disorder effects averaged. [3]

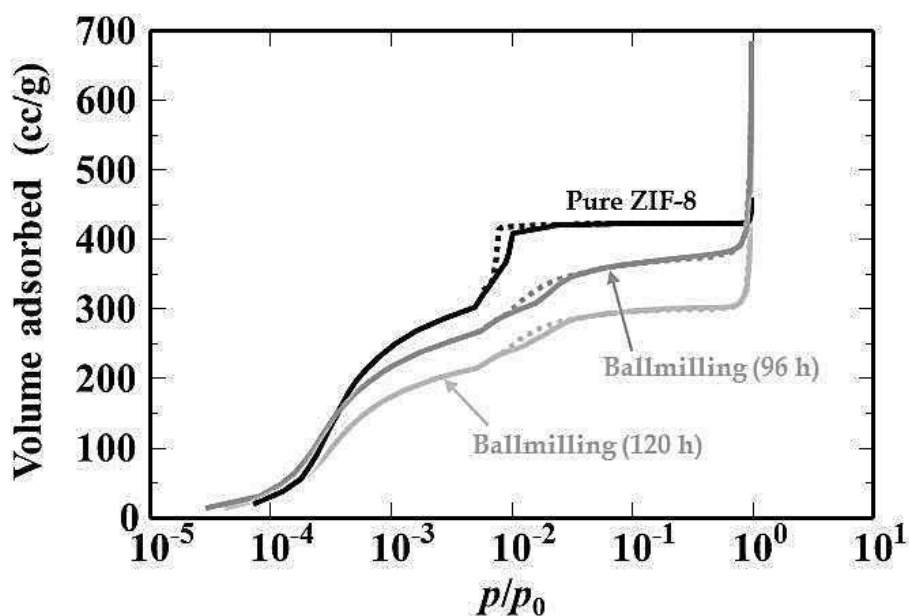


Fig. 8 Nitrogen adsorption isotherms of ZIF-8 monocystals prepared in water system (Zn(NO₃)₂: Hmim: water = 1: 60: 2228, 24h) and ZIF-8 polycrystals prepared in dry system (ZnO: Hmim = 1: 2, 96h and 120h).

原料である ZnO の結晶サイズの影響を検討した。サブミクロンサイズ($d_n=373$ nm)の ZnO を出発原料に用い、240 時間の混合によって得られた生成物の XRD パターンを **Fig. 9 (left)** に示す。ナノサイズの ZnO を用いた場合と比較すると、ZnO のピーク強度に対して ZIF-8 のピーク強度が低いことが確認できる。また熱重量分析によって ZnO の転化率を見積もったところ、14.0% の重量減少が観察された。これは転化率 21.7% に相当し、約 80% の ZnO は未反応のまま残存することがわかった。粒子径の大きい ZnO は結晶転換が進行しにくいことが考えられる。Friščić らはメカノケミカル合成法を発展させた LAG 法(liquid assisted grinding)あるいは ILAG 法(Ion- and liquid-assisted grinding)を用いてミクロンサイズ(約 $d_n=1$ μm)の ZnO から ZIF-8 を合成している[4]。LAG 法あるいは ILAG 法は少量の塩や溶媒を加えることで結晶転換を促進させる合成方法であり、添加物なしでは ZIF-8 への結晶転換は起こらないと主張している。本研究では、添加物を加えずに ZnO から ZIF-8 への結晶転換に成功した。小さな結晶サイズの ZnO は界面積が大きく、Hmim との接触面積および接触頻度が増加したことで添加物なしでも結晶転換が進行したと考えられる。サブミクロンサイズの ZnO を用いて調製した ZIF-8 の FESEM および TEM 観察像を **Fig. 10** に示す。反応前の ZnO の形状を保ちつつ外表面だけ構造が変化している様子が観察される。また TEM 観察から結晶転換によって得られた ZIF-8 の厚みは約 20 nm であることがわかった。

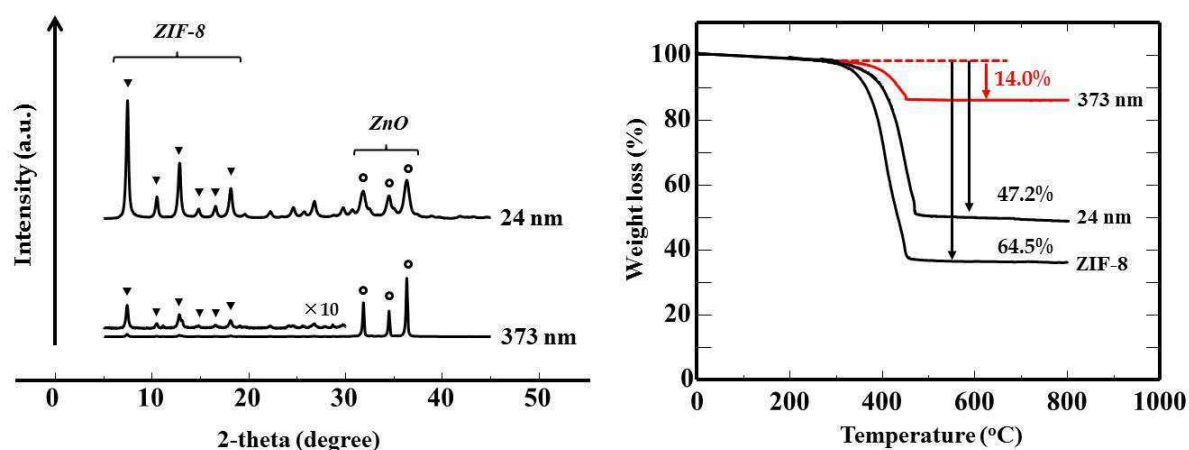


Fig. 9 (left) XRD patterns of the methanol-washed products for 240 h milling, **(right)** TGA curves of the products. The product was prepared using nano-sized ZnO powders ($d=24$ nm) and submicron-sized ZnO powders ($d=373$ nm).

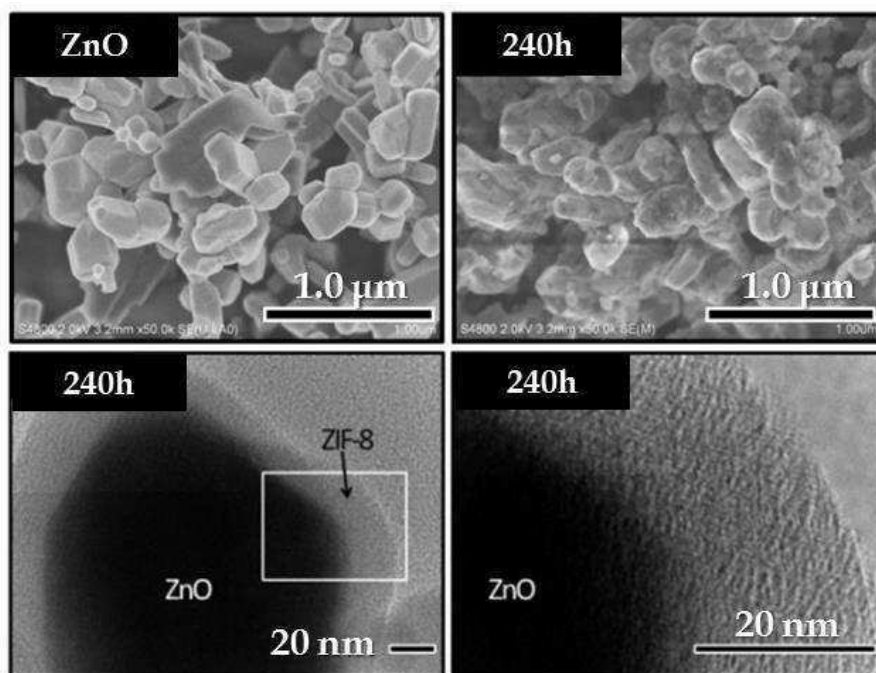


Fig. 10 FESEM and TEM images of the products prepared using submicron-sized ZnO particles for 240 h milling.

ZIF-8 へ結晶転換する ZnO の厚み(t)について考察した。ZnO と ZIF-8 は密度が異なるために結晶転換に伴い体積が変化する。ZnO の密度は 5.61 g/cm^3 であり、ZIF-8 の密度は 0.95 g/cm^3 であることから、約 5.9 倍の体積変化を伴いながら結晶転換が進行する[5]。ここで、観察される ZnO@ZIF-8 粒子について、反応する ZnO の厚みを概算することにした。**Fig. 11** 示すように原料である ZnO は球状粒子であると仮定し、一つの ZnO の結晶転換について考える。TEM 像より、粒子半径(R)および ZIF-8 層の厚み(T)はそれぞれ観察可能であるため、ZIF-8 層の体積(V)が計算できる。この体積(V)と元の ZnO の反応体積(v)は 5.9 倍の関係にあり、元の ZnO の反応する厚み(t)と ZnO 粒子半径(r)には $r=R-T+t$ の関係にある。したがって、TEM による直接観察から R および T の値を求め、方程式を解くことによって r と t の値を概算することができる。例えば、**Fig. 10** で観察される粒子は、 $R=100 \text{ nm}$ および $T=20 \text{ nm}$ であることから $t = 4.1 \text{ nm}$ および $r=84 \text{ nm}$ であることが計算できる。したがって、 84 nm 程度の ZnO は表面から約 4 nm が結晶転換すると考えられる。同様に、TEM による直接観察から求めた R と T の関係および方程式から求めた r と t の関係を **Fig. 12** に示す。ZnO の粒子径が小さいほど ZIF-8 へ転換する ZnO の厚みが大きくなる傾向を示しており、反応転化率は ZnO サイズに大きく依存することがわかった。

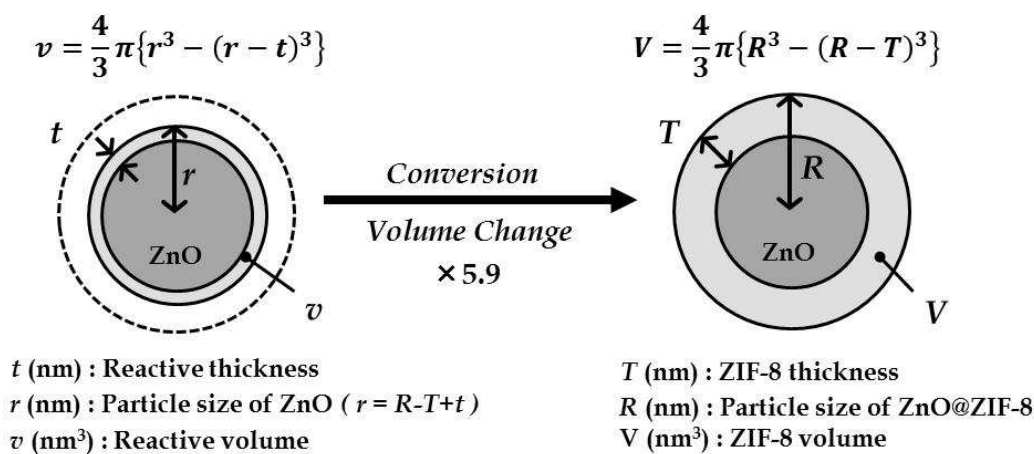


Fig. 11 Schematic diagram of Volume change before and after conversion.

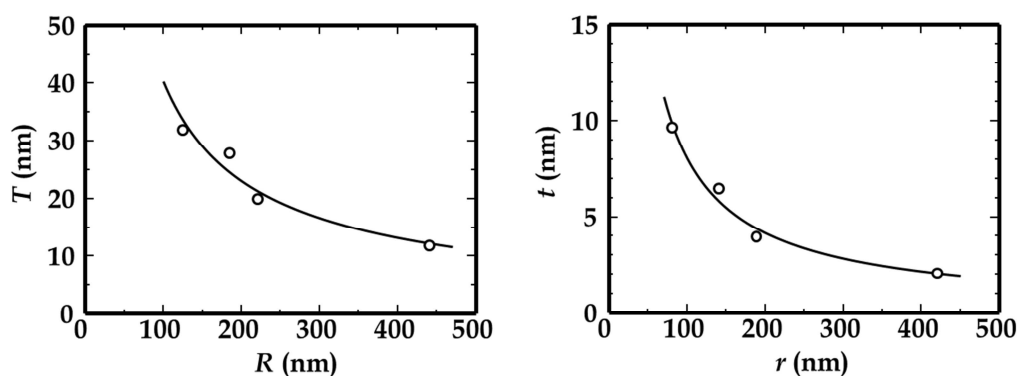


Fig. 12 (left) The correlation between ZnO@ZIF-8 size; R and ZIF-8 thickness; T , (right) ZnO size; r and reactive thickness; t .

メカノケミカル法で調製した ZIF-8 粒子について、ローダミン B の吸着特性を評価した。吸着前後のローダミン B 溶液の様子および UV スペクトルを Fig. 13 示す。ローダミン B の分子サイズは ZIF-8 の細孔開口径よりも十分に大きいため、吸着は結晶粒子表面でのみ生じると考えられる。溶液法で得られた ZIF-8 単結晶を比較すると、粒子径が小さい ZIF-8 ほどローダミン B の吸着量が高いことがわかる (Table 2)。これは粒子径が小さくなるにつれて単位質量当たりの外表面積が大きくなるためである。メカノケミカル法で調製した ZIF-8 粒子は単結晶 (30 nm) と同程度の吸着量を示した。これはメカノケミカル法で調製した ZIF-8 が外表面積の発達した粒子であることを示唆し、結晶粒界が豊富な多結晶型 ZIF-8 であることを意味している。

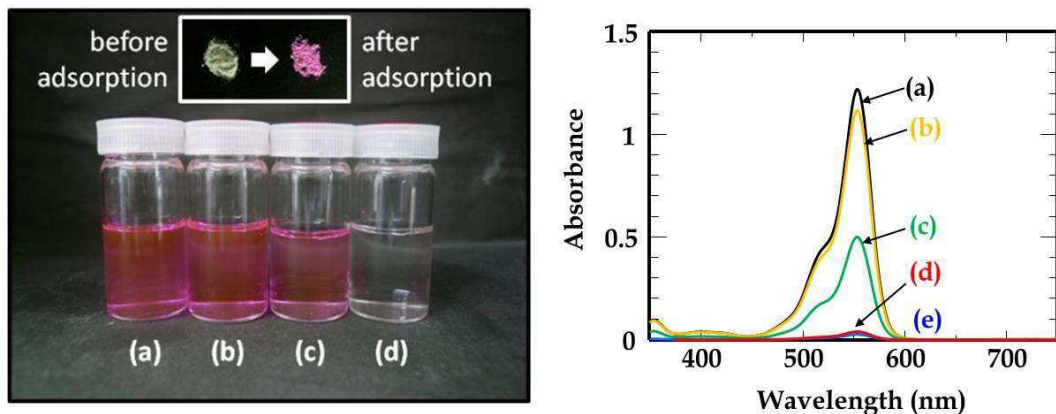


Fig. 13(left) Optical photographs for dye solution, **(right)** UV-visible spectra for dye water (a) before and (b–e) after adsorption by (b) nano-sized ZnO powders, (c) ZIF-8 monocrystals of 500 nm in size, (d) mechanochemically dry converted ZIF-8 (240 h), and (e) ZIF-8 monocrystals of 30 nm in size.

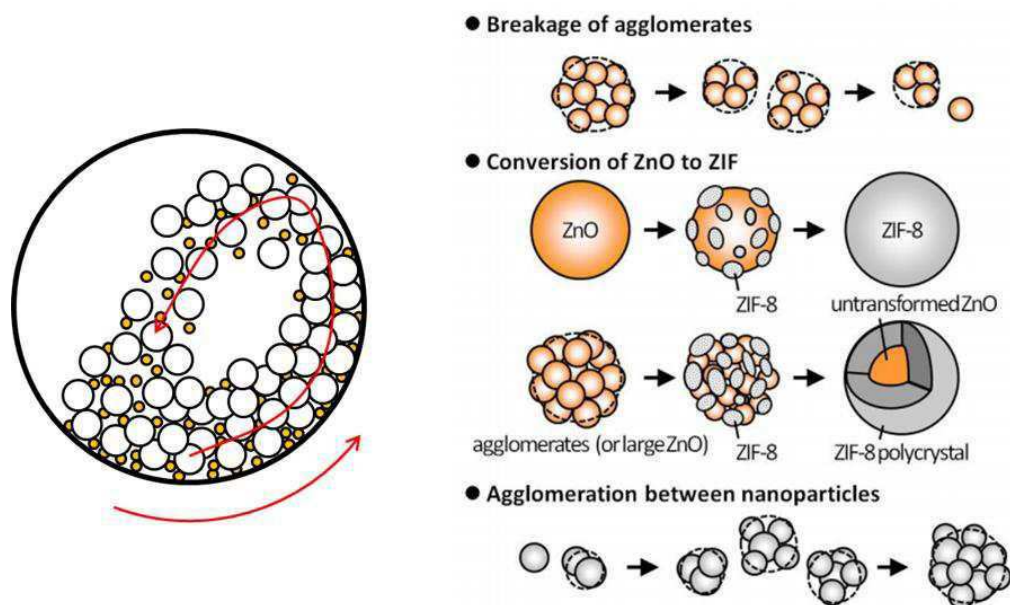
Table 2 Adsorption Capacities for RhB on ZnO, ZIF-8 monocrystals, and ZIF-8 polycrystals (240 h).

Sample	S_{BET} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{L} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_{micro} / cc g^{-1}	V_{total} / cc g^{-1}	q / μmolg^{-1}
ZnO ($d_n=24 \text{ nm}$)	30	35	< 0.01	0.37	0.3
ZIF-8 monocystal (500 nm)*	1550	1870	0.65	0.68	3.0
ZIF-8 monocystal (30 nm)**	1650	1840	0.64	1.06	9.0
ZIF-8 polycrystal	1180	1290	0.45	0.76	8.8

* ZIF-8 monocrystals (500 nm) prepared in water system ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: Hmim: water = 1: 60: 2228, 24h).
 ** ZIF-8 monocrystals (30 nm) prepared in methanol system ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: Hmim: water = 1: 5: 3000, 24h)[6]. ZIF-8 polycrystals prepared in dry system (ZnO : Hmim = 1: 2, 240h).

メカノケミカル法による ZIF-8 粒子の生成メカニズムを考察する。本製造プロセスは、① ZnO の分散化、② ZIF-8 への結晶転換、③ ZIF-8 微結晶の凝集という3つのプロセスが競合的に進行していると考えられる(**Scheme 1**)。ZnO 表面では原料に存在するわずかな水を足掛かりとした化学的な風化(ZnO の加水分解あるいは溶解)が生じており、転動ミルにより与えられる機械的エネルギーは ZnO から ZIF-8 への結晶転換を促進していると考えられる。また、転換反応に伴い生成する水は ZnO の化学的な風化および Hmim の物質移動を促進する役割があると考えられる。ZIF-8 への結晶転換の際、混合初期で解砕されなかった凝集した ZnO あるいは大きな ZnO は、逐次生成される ZIF-8 によって外表面が被覆されるために転換反応が抑制される。その

結果、ZnO@ZIF-8 型のコアシェル構造を形成する。また、得られる生成物は多結晶型の ZIF-8 であり、メカノケミカル合成法ならではの粒子構造を有する。本製造プロセスは、反応過程で生じる生成物は ZIF-8 と水のみであるため、環境や人体への影響も少なく、大処理量かつ簡便な操作で合成できることが大きな特徴である。



Scheme 1 Proposed mechanism for mechanochemical dry conversion of ZnO to ZIF-8. The three main processes take place parallelly.

4.3.2. 多結晶型 ZIF-8 のプロパン&プロピレン吸着特性

石油化学工業プロセスにおいて、エチレン/エタン、プロピレン/プロパンなど、同じ炭素数を有するオレフィン/パラフィン分離には低温蒸留法が一般的に用いられている。しかしながら、オレフィン、パラフィンの蒸気圧差は非常に小さいため、両者は非常に多くの段数を有する蒸留塔を用いて高い還流比で分離しなければならない。そのため、オレフィン/パラフィンの分離は石油化学工業プロセスにおいて最も多くのエネルギーとコストを必要とする分離の一つである。蒸留法に替わる省エネルギー的なオレフィン/パラフィンの分離法が研究されており、その中で近年 ZIF-8 を用いたプロピレン/プロパンの吸着分離が注目され始めている[7]。

本研究では、メカノケミカル法によって調製された多結晶型 ZIF-8 のプロパンおよびプロピレンの吸着特性を評価し、ZIF-8 単結晶との比較を行った。結晶サイズの異なる ZIF-8 単結晶 (*m*-ZIF-8) およびメカノケミカル法で調製した ZIF-8 多結晶 (*p*-ZIF-8) のプロピレンとプロパンの吸

着等温線 Fig. 14 示す。プロピレンおよびプロパンの吸着等温線は(4)式に示すラングミュア-フロイドドリッヒの吸着モデルを用いてよく相関することができた。 Q^* 、 K_{LF} 、 n 、 P はそれぞれラングミュア-フロイドドリッヒの飽和定数(mmole/g)、吸着定数(kPa⁻¹)、吸着指数(-)、平衡圧力(kPa)を表す。各定数値を Table 3 に示す。また、異なる温度で測定した吸着等温線において同一の吸着量を示す 2 点の圧力差を求め、(5)式に示すクラウジウス-クラペイロン式を用いて、プロパンの等量微分吸着熱 $-\Delta H (Q_{st})$ を算出した。

$$q = K_{LF} p^n Q^* / (1 + K_{LF} P^n) \quad (4)$$

$$-\Delta H = Q_{st} = R(T_1 T_2 / (T_1 - T_2)) \ln(P_2 / P_1) \quad (5)$$

結晶サイズの異なる *m*-ZIF-8 について、吸着等温線の形状および吸着モデルとのフィッティングにより得られたパラメータは同程度であり、結晶サイズが平衡吸着量に及ぼす影響はないと考えられる。一方、*p*-ZIF-8 のプロピレンおよびプロパンの吸着量は *m*-ZIF-8 よりも小さな値を示した。これは生成物内に ZnO が残存していることが原因である。吸着実験で用いた *p*-ZIF-8 は細孔容積が 0.40 cc/g であり、生成物中の ZIF-8 の割合は 60.6% であると見積もることができる ($V_{\text{micro}}/0.66 = 60.6\%$)。1 気圧における *p*-ZIF-8 のプロピレンとプロパンの吸着量は *m*-ZIF-8 の吸着量の約 60% に相当するため、ZIF-8 当たりに換算すると *m*-ZIF-8 の吸着量と一致する。平衡吸着量の観点からは *m*-ZIF-8 と *p*-ZIF-8 に吸着特性の違いは確認できなかった。

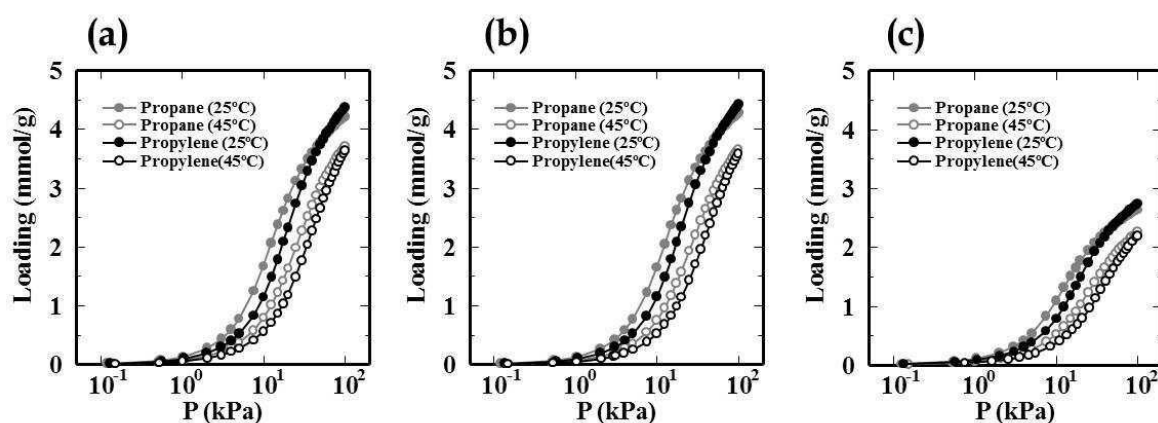


Fig. 14 Adsorption isotherms of propylene and propane on (a) *m*-ZIF-8(500 nm), (b) *m*-ZIF-8(250 nm), and (c) *p*-ZIF-8 at 25-45°C.

Table 3 Adsorption Capacities for propane and propylene on *m*-ZIF-8, and ZIF-8 polycrystals.

Sample	adsorbate	T^a / K	$-\Delta H^b$ / kJ mol ⁻¹	Q_{latm}^c / mmol g ⁻¹	Q^{*d} / mmol g ⁻¹	K_{LF}^e / kPa ⁻¹	n^e	R^{2f}
<i>m</i> -ZIF-8(500 nm)*	Propane	298	23.1	4.21	4.39	0.0206	1.47	0.9999
		318		3.70	4.29	0.0084	1.43	0.9999
	Propylene	298	22.7	4.36	4.75	0.0105	1.50	0.9999
		318		3.63	4.74	0.0049	1.41	0.9999
<i>m</i> -ZIF-8(250 nm)*	Propane	298	28.1	4.28	4.46	0.0199	1.47	0.9999
		318		3.65	4.24	0.0078	1.44	0.9999
	Propylene	298	29.6	4.41	4.80	0.0104	1.49	0.9999
		318		3.57	4.73	0.0047	1.41	0.9999
<i>p</i> -ZIF-8	Propane	298	28.2	2.63	2.78	0.0268	1.38	0.9999
		318		2.25	2.65	0.0109	1.35	0.9999
	Propylene	298	37.3	2.73	3.02	0.0143	1.40	0.9999
		318		2.19	2.90	0.0062	1.35	0.9998

^a Temperature. ^b Isotheric heats of adsorption at zero loading. ^c Adsorption amount at 1 atm. ^d Adsorption capacity. ^e Langmuir-Freundlich's constant. ^f correlated function. *ZIF-8 monocrystals prepared in water system. (Zn(NO₃)₂: Hmim: water = 1: 60: 2228, $d_n=500$ nm; Zn(NO₃)₂: Hmim: water = 1: 100: 2228, $d_n=250$ nm).

等量微分吸着熱($-\Delta H$)の吸着量依存性を **Fig. 15** 示す。すべてのサンプルにおいて吸着熱は吸着質の凝縮熱よりも高く、吸着量が増加するにつれて吸着熱が増加する傾向を示した。吸着量の増加に伴い、吸着熱が増加していく傾向はゼオライトなどのマイクロ孔材料でも観察されている[8]。一方、メソポーラスシリカなどのメソ孔材料への吸着では、吸着量の増加に伴って吸着熱は減少し、凝縮熱に漸近していく傾向が観察されている[9]。吸着熱が凝縮熱に漸近するということは、細孔空間内でバルクの液体が存在できることを意味する。一方、マイクロ孔材料では細孔内に存在できる分子数が少なく、細孔壁から受ける相互作用も強くなることから吸着質の分子運動は極端に制限される。細孔空間内の吸着質濃度が増加していくことで、吸着質の分子運動がさらに制限されるため、吸着熱は増加傾向を示すと考えられる。また、吸着初期の吸着熱量変化に着目すると、*m*-ZIF-8(500 nm)以外のサンプルは、吸着熱が凝縮熱に向かって減少し、その後増加していく傾向を示した。これは *m*-ZIF-8(250 nm)および *p*-ZIF-8 は結晶サイズが小さく、結晶粒子間空隙および結晶粒界にて吸着質の凝縮が生じることが原因であると考えられる。

m-ZIF-8(500 nm)のプロパンおよびプロピレンの吸着熱はそれぞれ $-\Delta H=23.1$ kJ/mol、 $-\Delta H=22.7$ kJ/mol であり、吸着熱はどちらも同程度であることがわかった。本研究で得られた ZIF-8 のプロパンおよびプロピレンの吸着熱は、Li らが求めた吸着熱よりもやや低い値を示した

(プロパン: 34 kJ/mol, プロピレン: 30 kJ/mol)[6]。これは調製した ZIF-8 が単結晶ではなく、結晶の表面状態や結晶純度が異なることが原因であると考えられる。さらに、シリカゲルに対する吸着熱(プロパン: ~32 kJ/mol, プロピレン: ~36 kJ/mol)[9]、SBA-15 に対する吸着熱(プロパン: 38.5 kJ/mol, プロピレン: 61.9 kJ/mol)[9]、4A 型ゼオライトに対する吸着熱(プロピレン: 45 kJ/mol)[7]に比べて ZIF-8 は吸着熱が低いことが示された。大きな吸着熱は吸着状態のエンタルピーが小さいことを意味しており、担体との強い相互作用によってプローブ分子の熱運動が制限されていることを示唆する。ZIF-8 は結晶構造内に有機物を含む柔らかい結晶であることから吸着状態のエンタルピーが大きく、無機多孔質よりも小さい吸着熱を示したと考えられる。

プロパンおよびプロピレンの吸着量の経時変化を Fig. 16 示す。メカノケミカル法で調製した *p*-ZIF-8 のプロパンおよびプロピレンの吸着速度はともに同程度であり、約 400 秒で吸着平衡に到達することを確認した。一方、比較対象としてメタノール溶媒を用いて大きな粒子径の ZIF-8 単結晶を調製した[10]。メタノール溶媒で調製した *m*-ZIF-8(20 μm)の吸着速度は非常に遅く、プロピレンは約 1000 秒で吸着平衡に到達した。一方、プロパンは 1000 秒の吸着時間では吸着平衡に到達せず、平衡吸着量の 60%しか吸着しなかった。*p*-ZIF-8 はプロピレンの吸着において *m*-ZIF-8(20 μm)に比べて 2.5 倍速い吸着速度を示し、プロパンの吸着においては数十倍速い吸着速度を示した。ZIF-8 はプロピレン/プロパンの吸着分離剤として近年注目され始めているが、メカノケミカル法で調製した *p*-ZIF-8 はプロピレン/プロパンの速度差分離には適さない可能性が示された。*p*-ZIF-8 は微細な一次粒子の凝集体であるため、吸着速度が速く、吸着速度差が生まれにくいと考えられる。

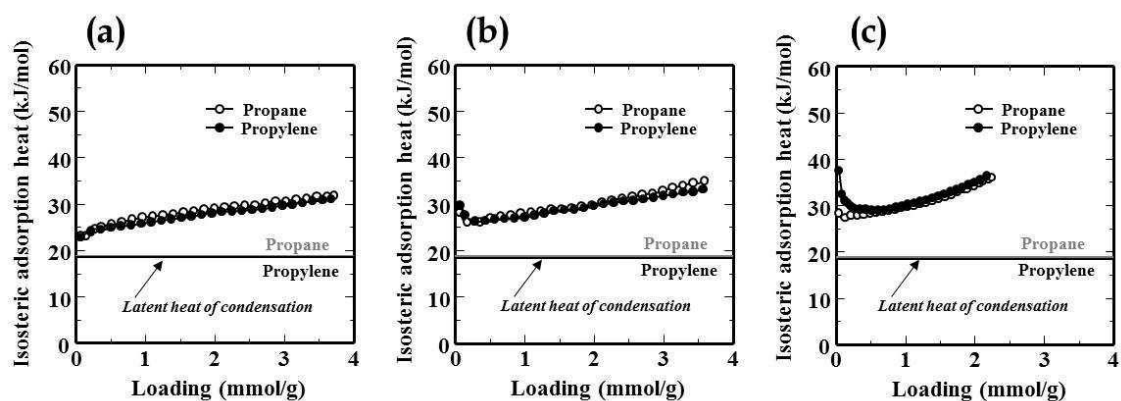


Fig. 15 Isothermic heats of adsorption for propylene and propane as a function of adsorbate loading. (a) *m*-ZIF-8(500 nm), (b) *m*-ZIF-8(250 nm), and (c) *p*-ZIF-8.

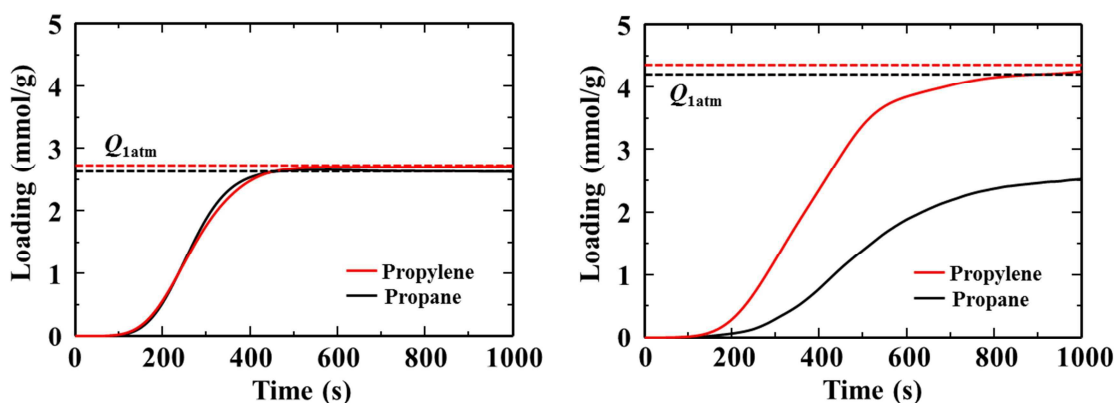


Fig. 16 Adsorption rate for propylene and propane; (left) *p*-ZIF-8, (right) *m*-ZIF-8(20 μm).

4.4 総括と展望

ZnO と有機配位子の物理混合物に機械的エネルギーを加えることにより、メカノケミカル的に無孔性の ZnO から多孔性の ZIF-8 へ結晶転換できることを示した。原料である ZnO をナノサイズ化することによって ZIF-8 への結晶転換が進行しやすいことを示した。得られる生成物は溶液法では得られにくい多結晶型 ZIF-8 であり、結晶粒界によって外表面積が発達した粒子であることを示した。ZnO の転化率は混合時間とともに増加する一方で、ZIF-8 のアモルファス化も同時に進行するため、調製条件を最適化する必要があると考えられる。本手法では、溶媒を必要とせず、簡便かつ副生成物も水のみで製造することができるため、超環境負荷低減型の ZIF-8 合成プロセスであり、工業化に向けた大処理製造にも対応できると考えられる。

メカノケミカル法による ZIF 合成は調製条件の最適化が難しいものの、溶解度の低い有機配位子も使用できる可能性がある。また、異種の金属および配位子を少量添加することで局所的に異種成分をドーブできる可能性がある。転動式の混合処理では合成時間が長くなるのが問題になるが、遊星ボールミルなどの混合特性に優れた混合方法に変更することによって短時間合成を達成できる。さらに、反応促進剤として少量の塩や溶媒を添加することでも反応転化率の向上と合成時間の短縮が可能であることから、非常に汎用性に優れた合成方法であると考えられる。

(参考文献)

- [1] (a) S. Cao, T.D. Bennett, D.A. Keen, A.L. Goodwin, A.K. Cheetham; *Chem. Commun.*, **48**, 7805 (2012). (b) T.D. Bennett, S. Cao, J. C. Tan, D.A. Keen, E.G. Bithell, P.J. Beldon, T. Frišćić, A.K. Cheetham; *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14546 (2011).
- [2] (a) S. Aguado, G. Bergeret, M.P. Titus, V. Moizan, C. Nieto-Draghi, N. Bats, D. Farrusseng; *New J. Chem.*, **35**, 546 (2011). (b) J. Yang, Q. Yu, Q. Zhao, J. Liang, J. Dong, J. Li; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **161**, 154 (2012).
- [3] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 10186 (2006).
- [4] (a) T. Frišćić, D.G. Reid, I. Halasz, R.S. Stein, R.E. Dinnebier, M.J. Duer; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 712 (2010). (b) T. Frišćić, A.V. Trask, W. Jones, W.D.S. Motherwell; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7546 (2006). (c) P.J. Beldon, L. Fabian, R.S. Stein, A. Thirumurugan, A.K. Cheetham, T. Frišćić; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9640 (2010). (d) M.J. Cliffe, C. Mottillo, R.S. Stein, D-K Bucar, T. Frišćić; *Chem. Sci.*, **3**, 2495 (2012).
- [5] J.C. Tan, T.D. Bennett, A.K. Cheetham; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 9938 (2010).
- [6] X.C. Huang, Y.Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1557 (2006)
- [7] K. Li, D.H. Olson, J. Seidel, T.J. Emge, H. Gong, H. Zeng, J. Li; *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10368 (2009).
- [8] M.E. Patino-Iglesias, G. Aguilar-Armenta, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **237**, 73 (2004)
- [9] B.L. Newalkar, N.V. Choudary, U.T. Turaga, R.P. Vijayalakshmi, P. Kumar, S. Komarneni, T.S.G. Bhat; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **65**, 267 (2003).
- [10] K. Zhang, R.P. Lively, C. Zhang, W.J. Koros, R.R. Chance; *J. Phys. Chem. C*, **117**, 7214 (2013)

5

メソ細孔に固定化されたイオン液体の 二酸化炭素収着挙動

5.1. 諸言

室温以下に融点をもつ塩はイオン液体(Room-temperature Ionic Liquid; RTIL)と呼ばれ、分子性液体にはない特異な物理的・化学的特性をもつことから様々な分野での応用が期待されている[1]。不揮発性・熱安定性が高いことから反応溶媒としての応用が期待されており、イオン液体分野に関しては研究の中心を担っている[2]。さらに、アニオン種とカチオン種の組み合わせにより、イオン電導性・触媒活性・選択的なガス吸収性などの機能を付与することができるため、電解質[3]、ドラッグデリバリー[4]、ガス分離材料[5]への利用も期待されている。

イミダゾリウム系のイオン液体の場合、イミダゾリウム環に結合したアルキル基の一つに長鎖のアルキル基を用いると、陽イオン性界面活性剤と類似した化学構造になる。そのようなイオン液体は長鎖イオン液体(Long-chain Ionic Liquid; LCIL)と呼ばれ、アルキル鎖が C_8 以上になると通常の界面活性剤と同様に溶媒中で分子集合体を形成する[6]。溶液中の LCIL 濃度を高くすることでリオトロピック液晶相が現れることも分かっており、LCIL を用いたメソポーラスシリカ(Mesoporous Silica; MPS)の合成も報告されている[7]。しかしながら、LCIL を用いた MPS 合

成に関する研究の多くは、細孔構造を制御することに着眼しており、界面活性剤を用いて合成した従来の MPS との違いについては議論されていない。

また近年、RTIL と MPS の双方の特性に着目し、双方を組み合わせた有機-無機ハイブリッド材料の開発が進められており、酸性ガスに対する固体吸収材としての利用[8]や不均一触媒としての利用[9]などが報告されている。しかし、そのほとんどがグラフト法による MPS への固定化である。RTIL そのものを MPS に固定化し、物理化学特性を評価する研究は数少ない。MPS の均一細孔はモデル化が容易な理想系であり、RTIL を規則的な微小空間に配置した状態における物理化学特性を観察することは、学術的にも価値が高い。しかしながら、それらを実験するために MPS の粒子構造を制御し、ホスト側の細孔構造を評価する必要がある。

そこで本研究では、LCIL および類似構造を有する汎用性界面活性剤を用いて MPS を合成し、得られた MPS の細孔構造を評価することで ICIL と汎用性界面活性剤の違いを検討した。さらに、粒子形態を球状単分散に制御した LCIL 固定化 MPS を合成し、その二酸化炭素収着挙動を評価した。

5.2. 実験方法

球状メソポーラスシリカ(Mesoporous Silica Sphere; MPSS)の調製方法。長鎖イオン液体として、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド[1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride($C_{16}mimCl$)]、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート[1-hexadecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroboratechloride($C_{16}mimBF_4$)]、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルフォニルイミド) [1-hexadecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide($C_{16}mim(CF_3SO_2)_2N$)]を用いた。汎用性界面活性剤として、四級アンモニウム塩であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド[Hexadecyltrimethylammonium chloride ($C_{16}TACl$)]を用いた。反応溶媒として、60 vol%エタノール水溶液(アンモニア濃度 100 mM)を 100 mL 調製し、そこへ鋳型剤(四級アンモニウム塩、長鎖イオン液体)を 5 mM 相当量を溶解させた。完全に溶解したことを確認したのち TEOS 1.5 g を加えて 10 秒間攪拌し、室温条件下で 24 時間静置した。生成物を遠心分離(3000 rpm, 20 min)にて回収し、24 時間、100°C で乾燥させた。ここで得られる粒子サンプルを X-full MPSS と表記する。X はテンプレートの種類を指す。また、X-full MPSS を 600°C で 5 時

間 (昇温速度 1 °C /min)焼成を行なうことでメソ細孔内の有機物を焼却除去した。ここで得られる粒子サンプルを X-free MPSS と表記する。調製した各種 X-full MPSS ,X-free MPSS は、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、粉末 X 線回折装置(PXRD)、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)、核磁気共鳴装置(NMR)、動的光散乱装置(DLS)、熱重量測定装置(TGA)、示差走査熱量計(DSC)、定容系吸着装置を用いて評価した

5.3. 結果と考察

5.3.1 テンプレート濃度による構造規則性と単分散性への影響

分子集合体ミセルを形成する LCIL を鋳型とし、Stöber 法[10]を用いて MPSS を調製した。まず始めに単分散な球状シリカを得るための調製条件の検討を行なった。添加するテンプレート量を変えたサンプルを調製し、SEM 観察を行なった。テンプレート濃度を 5-40 mM で調製したサンプルの SEM 像を Fig. 1 に示す。テンプレート濃度を変えて調製したところ、C₁₆mimCl と C₁₆TAC ともにテンプレート濃度 5 mM のとき、最も単分散な粒子が観察された。この平均粒子径を比較したところ、C₁₆mimCl 粒子では約 1.21 μm であり C₁₆TAC 粒子では約 1.15 μm であることが分かり、テンプレート種の違いで粒子径と平均粒子径には大きな変化はないことが分かった。また、10 mM で調製した粒子の平均粒子径は C₁₆mimCl 粒子で約 1.74 μm、C₁₆TAC 粒子では約 1.64 μm となり、5 mM よりも粒子径が 40% 程度増加した。しかしながら、テンプレート濃度 10 mM で調製した MPSS は凝集粒子であった。さらにテンプレート濃度が増加した MPSS は凝集粒子であり、テンプレートを増加させると粒子径は増大しつつ単分散性が減少していくことを確認した。

XRD 測定にて細孔構造の評価を行なった。テンプレート濃度 5-40 mM で調製した X-full MPSS、X-free MPSS の XRD パターンを Fig. 2 に示す。回折パターンを確認することができたことから、C₁₆mimCl を用いて周期構造を有する MPSS が得られていることがわかる。回折強度に少し違いが見られるものの、テンプレート濃度が回折パターンの形状に及ぼす影響はなかった。C₁₆TAC を用いた場合でも同じ挙動を示し、テンプレート種に関わらず 5-40 mM 間ではテンプレート濃度による細孔構造への影響はないと考えられる。以上より、単分散球状かつメソポーラスなシリカを得る調製条件としては、テンプレート濃度 5 mM が最適値であると考えられる。

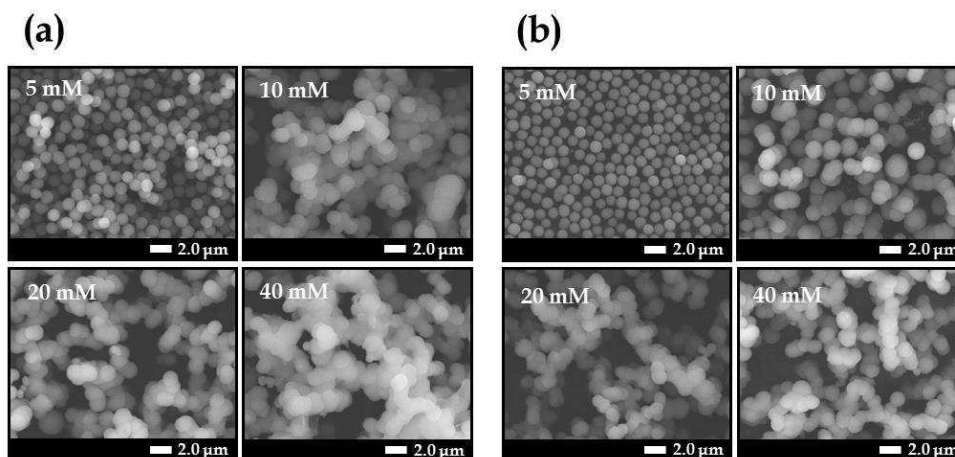


Fig. 1 SEM images of the MPSS particles prepared at 5–40 mM template concentration; **(left)** $C_{16}mimCl$ and **(right)** $C_{16}TACl$.

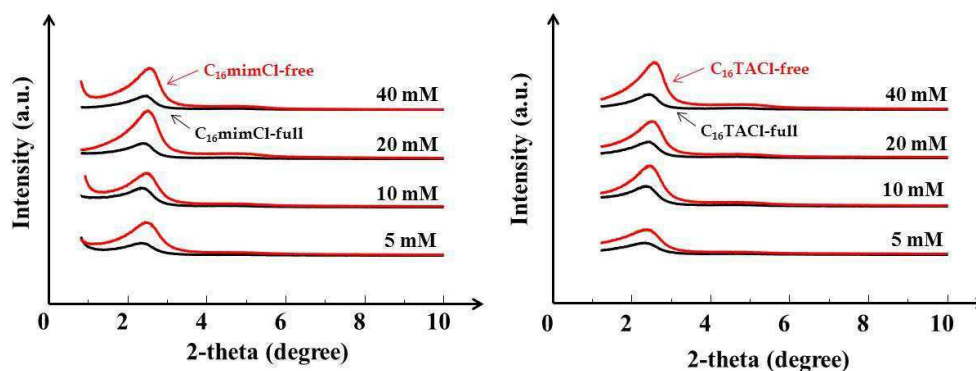


Fig. 2 PXRD patterns of the MPSS particles prepared at 5–40 mM template concentration; **(left)** $C_{16}mimCl$ and **(right)** $C_{16}TACl$.

5.3.2 単分散球状シリカの細孔構造評価

テンプレート濃度 5 mM で調製した MPSS について、 $C_{16}mimCl$ と $C_{16}TACl$ の鑄型効果を比較するために詳細な評価を行なった。初めに、 $C_{16}mimCl$ 、 $C_{16}TACl$ を用いて調製した X-full MPSS と X-free MPSS の XRD 回折パターンを **Fig. 3** に示す。

$C_{16}mimCl$ を用いて調製した MPSS について、鑄型除去前で 2° 付近に大きな回折ピークが一つ観察される。 $C_{16}mimCl$ 単体での XRD 回折パターンと比較すると、低角度側にシフトしていたことから、長鎖イオン液体とシリカ源が複合化されていることが分かる。さらに、一次ピークから $C_{16}mimCl$ -full MPSS の面間隔値を算出すると $d_{100}=3.78$ nm であった。そのサンプルを焼成し、テンプレートを除去しても同形状の回折パターンが得られた。 $C_{16}mimCl$ -free MPSS の面間隔値

は $d_{100}=3.60$ nm であることが分かった。焼成前後の面間隔値を比較すると、焼成に伴うシリカ骨格の熱収縮のために値が小さくなっており、値の変化から約 4.8% の収縮であると見積もられる。また、一般に XRD パターンから得られる面指数によって細孔構造を同定することができる。しかし、調製されたサンプルは(100)面の回折ピークは見られるが、その他の高次ピークが観察されないために細孔構造を評価することができなかつた。テンプレート除去後も周期性が壊れず維持していることから、ラメラ構造ではない規則構造を有していることが分かる。

$C_{16}TACl$ を用いた場合も $C_{16}mimCl$ と同様の回折パターンが得られた。一次ピークより $C_{16}TACl$ -full MPSS の面間隔値は $d_{100}=3.81$ nm であり、テンプレート除去後の $C_{16}TACl$ -free 粒子の面間隔値は $d_{100}=3.65$ nm であった。焼成前後で面間隔値は減少しており、約 4.2% 収縮しており、高次ピークが観察されないことから細孔構造を同定することは出来なかつた。回折パターンの形状、面間隔値、収縮率を比較したが、テンプレート種による構造の違いは観察されなかつた。しかし、焼成前後の X 線回折強度に注目すると $C_{16}mimCl$ -full MPSS と $C_{16}TACl$ MPSS で相違点が見られた。X-full MPSS の回折強度は両テンプレートともに同強度であったのに対し、X-free MPSS の回折強度は $C_{16}mimCl$ の方が $C_{16}TACl$ よりも約 20% 高い。X 線回折強度は測定するサンプル量によっても増減するが、今回の評価ではサンプル重量が同じになるよう秤量して測定したため、回折強度がその多孔質体の周期性の程度を示すと考えられる。そのため、 $C_{16}mimCl$ -free MPSS は $C_{16}TACl$ -free MPSS よりも高い構造周期性を有していると考えられる。

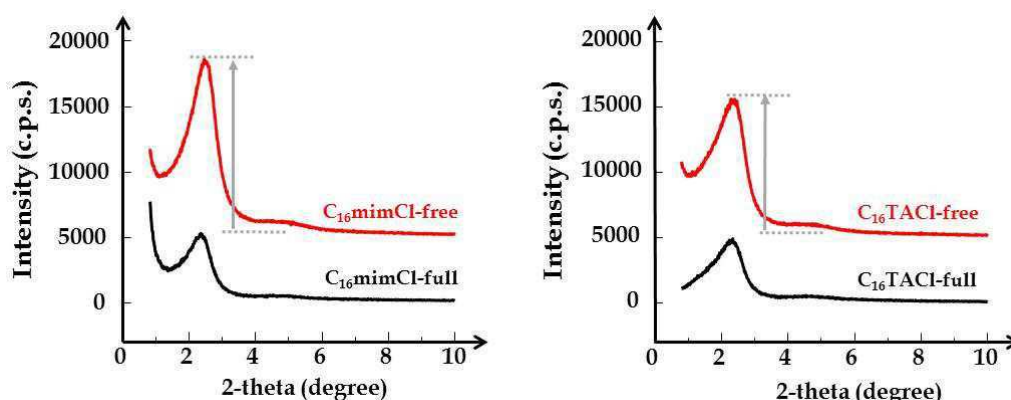


Fig. 3 PXRD patterns of the MPSS particles prepared at 5 mM template concentration; (left) $C_{16}mimCl$ and (right) $C_{16}TACl$.

以上、XRD 測定からはテンプレート種の違いで大きな違いは観察されなかった。その細孔構造について、テンプレート除去後も周期構造は保持されることから、 $C_{16}mimCl$ -free MPSS と $C_{16}TACl$ -free MPSS とともに短距離なヘキサゴナル構造(wormhole-like)を有していることが考えられる。しかしながら、XRD 測定のみで構造評価することは困難であるため、TEM による直接観察も合わせて評価することにした。

調製した単分散球状シリカの細孔構造を評価するために TEM による直接観察と窒素吸脱着測定を行なった。調製した MPSS の TEM 像を Fig. 4 に示す。Fig. 4 (c),(g) に示す粒子表面の拡大像より、メソ孔の存在を確認した。その細孔構造は $C_{16}mimCl$ と $C_{16}TACl$ とともに wormhole-like な細孔構造であり、XRD 回折パターンから予測した細孔構造と一致していた。テンプレート濃度 5 mM で調製した粒子は粒子径が大きいために粒子表面のみの観察であったが、濃度 1 mM で調製した粒子径の小さいサンプルでは wormhole-like な細孔構造が粒子全体に観察された。

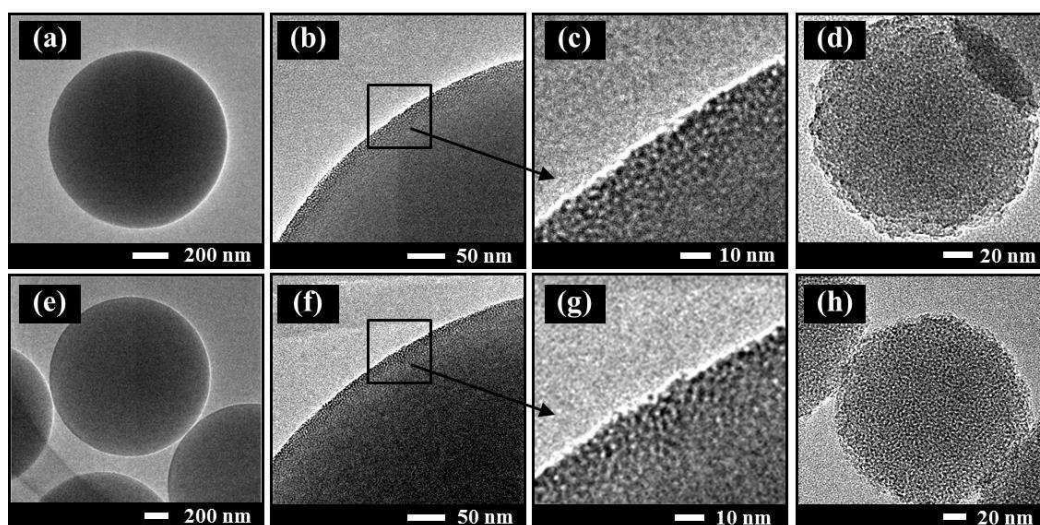


Fig. 4 TEM images of template-free MSS prepared at the concentration of (a,b,c) 5 mM $C_{16}mimCl$, (d) 1 mM $C_{16}mimCl$, (e,f,g) 5 mM $C_{16}TACl$ and (h) 1 mM $C_{16}TACl$.

続いて、窒素吸脱着測定(77K)にて細孔構造を評価した。 X -free MPSS の窒素吸着等温線を Fig. 5 に示す。 $C_{16}mimCl$ -free MPSS、 $C_{16}TACl$ -free MPSS とともにヒステリシスのないタイプ IV の吸着等温線が得られ、その形状と吸着量も同程度の値を示すことが確認された。BET

法を用いて比表面積(S_{BET})と細孔容積(V_{total})を算出し、相対圧区間を指定してマイクロ孔容積($p/p_0 < 0.01 : V_{\text{micro}}$)、メソ孔容積($0.01 < p/p_0 < 0.9 : V_{\text{meso}}$)、マクロ孔容積($0.9 < p/p_0 : V_{\text{macro}}$)を求めた。窒素吸着測定から得られた各種データ、XRD から求めた面間隔(d_{100})、細孔壁厚(ω)および平均粒子径(D_n)を含めた各種パラメータ値を **Table 1** に示す。用いたテンプレート別に各パラメータを比較したところ、比表面積、細孔容積、平均細孔径、細孔壁厚らは全て同程度であり、得られた MPSS の細孔特性はほぼ等しいという結果が得られた。

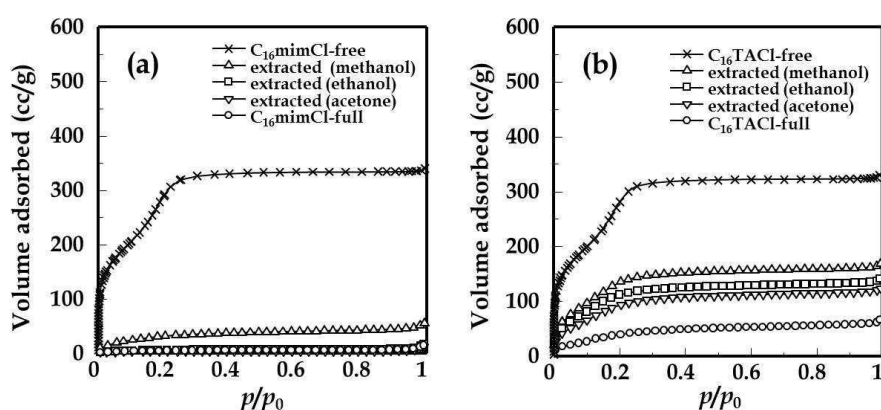


Fig. 5 N_2 adsorption isotherms of MPSS prepared using $\text{C}_{16}\text{mimCl}$ and C_{16}TACl before and after template removing process (extraction or calcination). The calcined MPSS prepared using $\text{C}_{16}\text{mimCl}$ and C_{16}TACl are $\text{C}_{16}\text{mimCl}$ -free and C_{16}TACl -free MSM, respectively.

Table 1 Structure characteristics of template-free MPSS particles.

	D_n^a / μm	d_{100}^b / nm	d_{pore}^c / nm	ω^d / nm	S_{BET}^e / m^2g^{-1}	V_{total}^f / cc g^{-1}	V_{meso}^g / cc g^{-1}	V_{micro}^h / cc g^{-1}	$(Q^2+Q^3)/Q^4$ ⁱ
$\text{C}_{16}\text{mimCl}$-free MPSS	1.21	3.63	1.98	2.21	900	0.52	0.29	0.23	5.53
C_{16}TACl-free MPSS	1.15	3.65	1.98	2.23	880	0.51	0.28	0.23	5.45

^a Particle size estimated from SEM observation. ^b dspacing calculated from XRD. ^c Pore diameter calculated by the BJH method. ^d Pore wall thickness calculated by subtracting the pore size from the distance between pores. ^e BET surface area. ^f Total pore volume calculated as the amount of N_2 adsorbed at a relative pressure of 0.9. ^g Mesopore volume calculated by subtracting the amount of N_2 adsorbed at a relative pressure of 0.01 from that at a relative pressure of 0.9. ^h Micropore volume calculated from the amount of N_2 adsorbed at a relative pressure of 0.01. ⁱ $(Q^2+Q^3)/Q^4$ estimated from ^{29}Si NMR.

シリカフレームワークの結合状態を評価するために X-free MPSS に関する ^{29}Si NMR 測定を行なった。Fig. 6 に示すように、-120 ppm、-110 ppm、-90 ppm 付近にブロードなシグナルが確認された。これらは Q^4 、 Q^3 、 Q^2 シグナルと呼ばれ、それぞれシリカの結合状態を示している。 Q^4 は中性酸素 4 原子、 Q^3 は中性酸素 3 原子と水酸基 1 つ、 Q^2 は中性酸素 2 原子と水酸基 2 つに結合していることを表している。得られたスペクトルをシグナルごとにピーク分離することで各シグナルの面積比と水酸基割合を算出した。数値を比較したところ、X-free MPSS 同士で面積比と $\text{Q}^2+\text{Q}^3/\text{Q}^4$ 値はほぼ同じという結果が得られた。そのため、シリカ骨格の結合状態は同等であると考えられる。

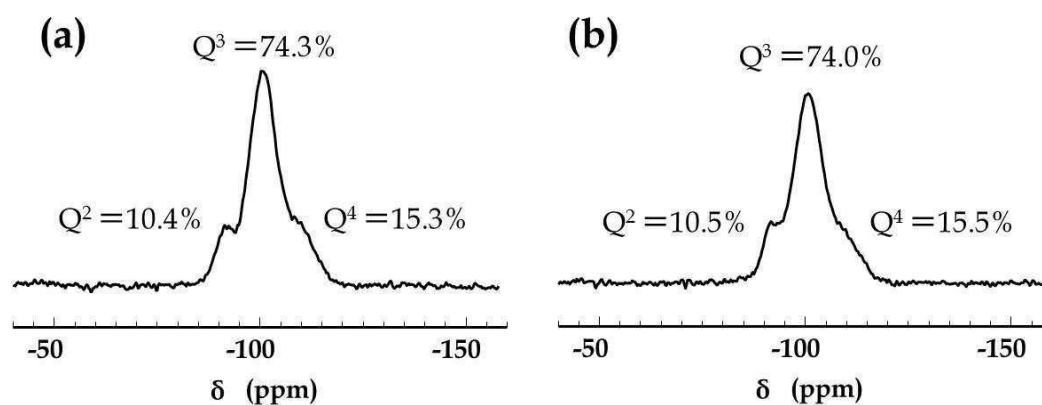


Fig. 6 ^{29}Si NMR spectra of (a) $\text{C}_{16}\text{mimCl}$ -free MPSS and (b) C_{16}TACl -free MPSS.

5.3.3 細孔内に固定化した LCIL の二酸化炭素収着特性

これまでの結果から LCIL である $\text{C}_{16}\text{mimCl}$ と汎用性界面活性剤である C_{16}TACl では同等の構造をもつ MPSS が得られることがわかった。異なる構造を有するテンプレート種ではあるが、炭化水素基の長さが同じであるためにこのような結果が得られたと考えられる。そこで、テンプレートを除去する前段階での特性の違いを検討することにした。本研究で調製したナノ構造体は、シリカ骨格、ミセルの疎水性内部、及び有機無機界面という異なる特性を持つ 3 つの領域から構成されている。上述したように、 $\text{C}_{16}\text{mimCl}$ -free MPSS と C_{16}TACl -free MPSS の間でシリカ骨格に大きな差はないため、制限空間に固定化されたテンプレート特性の違いを正確に評価することができると思われる。

ミダゾリウム系のイオン液体は、選択的かつ多量に二酸化炭素を物理吸収できると報告され

ている[11]。その特徴に着目して、近年、イオン液体を吸収液とする二酸化炭素を分離・回収プロセスが構想されている[12]。燃焼排気ガスなどの含二酸化炭素ガスを圧縮してイオン液体に接触させることで選択的に二酸化炭素を吸収し、圧力操作のみで二酸化炭素を脱離させることができる。イオン液体は他の物理吸収液と比べて高圧下での二酸化炭素吸収に優れており、高圧力域の吸収挙動に焦点を当てた研究が多い。それに対して、本研究は低圧力域での吸収挙動に焦点を当てた。

1気圧までの二酸化炭素吸収等温線(70°C)をFig. 7に示す。C₁₆mimCl単体の二酸化炭素吸収はヘンリー則に従い、吸収量は圧力に比例して単調増加した(Fig. 7(a))。70°Cで101.3 kPaにおける溶解度は8.4 mmol/molであることがわかった。C₁₆mimClへの二酸化炭素の溶解度は他のイオン液体に比べると低い値を示している[13]。

ここでC₁₆mimCl-full MPSSはC₁₆TACl-full MPSSとは異なる収着挙動を示すことを確認した(Fig. 7(a)(b))。C₁₆mimCl-full MPSSは低圧力域で二酸化炭素の収着量が著しく増加したのち、単調増加していく傾向を示した。C₁₆mimCl-full MPSSの70°Cにおける二酸化炭素の収着量は101.3 kPaのときに0.17 mmol/gであり、C₁₆TACl-full MPSSよりも1.55倍高い値を示している。C₁₆mimCl-full MPSSの非線形な収着等温線は、C₁₆mimClの融点以下の測定温度でも観察されており、25°C (101.3 kPa)のときに0.23 mmol/g、50°C (101.3 kPa)のときに0.37 mmol/gの収着量を示した(Fig. 7(c))。

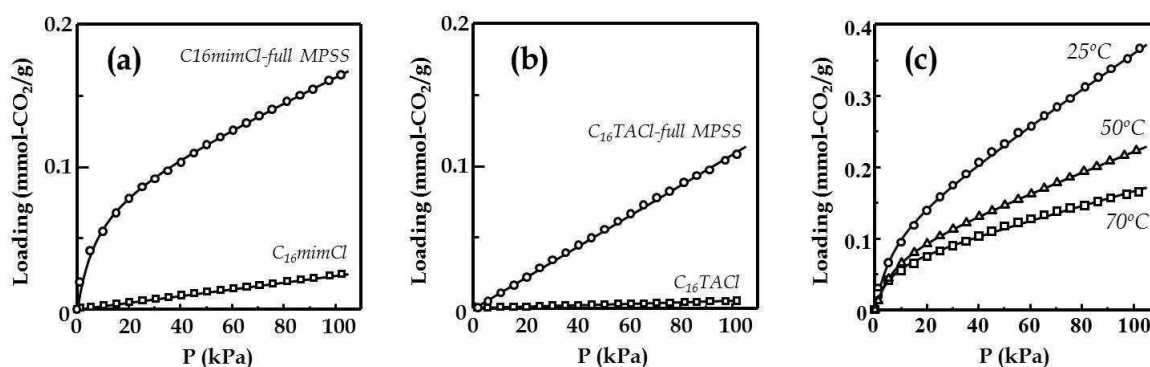


Fig. 7 CO₂ adsorption isotherms of template-full MPSS and pure template. (a) C₁₆mimCl and C₁₆mimCl-full MPSS at 70°C, (b) C₁₆TACl and C₁₆TACl-full MPSS at 70°C, (c) C₁₆mimCl-full MPSS at 25-70°C.

続いて、TGA によりメソ細孔内に取り込まれたテンプレートの含有量を求めた(Fig. 8)。TG 曲線より室温から 150°C の範囲に一度目の重量減少があり、150°C から 600°C の範囲に二回目の重量減少があることが分かった。テンプレート量の算出の際、室温から 150°C までの重量減少を物理吸着水あるいはシリカの重縮合過程で生成するエタノールとし、150°C から 600°C までの重量減少をテンプレートの重量減少であると仮定した。C₁₆mimCl-full MPSS ではシリカ 1 g 当たり 0.93 mmol、C₁₆TACl-full MPSS ではシリカ 1 g 当たり 0.88 mmol 含まれており、C₁₆mimCl-full MPSS はわずかに高いテンプレート含有量を示した。窒素吸着では、C₁₆TACl-full MPSS はテンプレートが細孔を埋めているにも関わらず、典型的な Type-IV 型等温線が得られており、C₁₆TACl-free MPSS の約 80%の窒素吸着量を示している(Fig. 5)。一方、C₁₆mimCl-full MPSS は窒素の吸着が起こらないことから、テンプレートが密に充填されていることが示唆される。LCIL が形成する分子集合体は四級アンモニウム塩よりも会合数が高いことから[14]、高い含有量および低い窒素吸着性を示したと考えられる。有機溶媒を用いたテンプレートの抽出実験では、C₁₆TACl-full MPSS はメタノール、エタノール、アセトンを用いて容易にテンプレートが抽出できるのに対して、C₁₆mimCl-full MPSS はほとんど抽出除去ができなかった。これは C₁₆mimCl が C₁₆TACl よりもシリカ骨格と強く相互作用していることが示唆される。

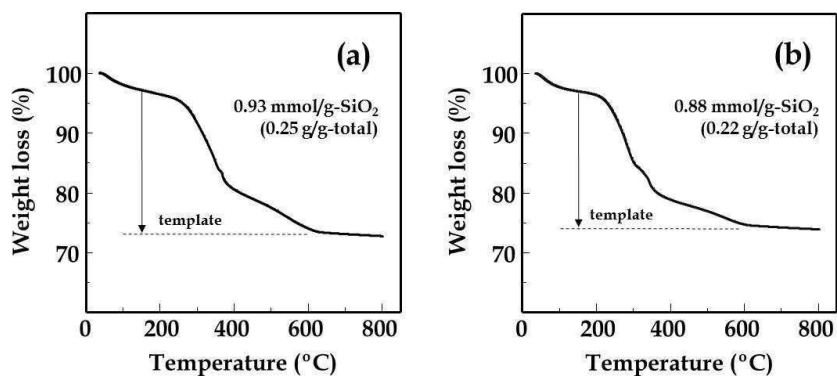


Fig. 8 TGA curves of (a) C₁₆mimCl-full and C₁₆TACl-full MPSS.

シリカ-テンプレート界面における相互作用について検討するため、X-full MPSS の ²⁹Si NMR 測定を行なった。NMR スペクトルより Q²、Q³、Q⁴シグナルの面積比を求め、各粒子におけるシラノール基比((Q²+Q³)/Q⁴)値を算出した(Fig. 9)。C₁₆mimCl-full MPSS と C₁₆TACl-full MPSS

の $((Q^2+Q^3)/Q^4)$ 値はそれぞれ 1.37、1.66 であることがわかった。テンプレート除去後のシラノール基値はそれぞれほぼ等しいことが示されている(**Fig. 6**)。テンプレート除去前後でのシラノール基の増大は、焼成処理によってテンプレート(S^+)とシリカ(I^-)の S^+I^- 結合がシラノール($Si-OH$)に置き換わったことを意味する。 $C_{16}mimCl$ -full MPSSの方が低いシラノール基比を示していることから、テンプレート(S^+)とシリカ(I^-)の S^+I^- 結合がより強く働いており、 $C_{16}mimCl$ は $C_{16}TACl$ よりもシリカ骨格と強く相互作用していることが示唆される。

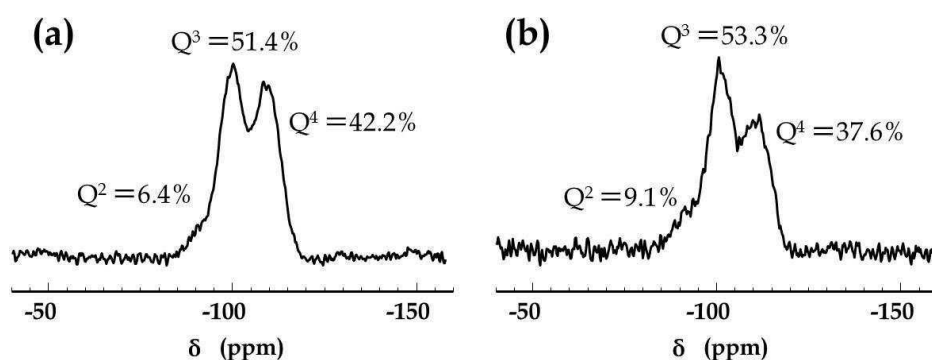


Fig. 9 ^{29}Si NMR spectra of (a) $C_{16}mimCl$ -full MPSS and (b) $C_{16}TACl$ -full MPSS.

二酸化炭素の収着量について、テンプレートの受け入れ側である MPSS は高い比表面積をもつことから、 $C_{16}mimCl$ 単体よりも二酸化炭素の収着量は高くなる。しかし、 $C_{16}TACl$ -full MPSS に対する $C_{16}mimCl$ -full MPSS の二酸化炭素の収着量増加は、シリカフレームワークと自己組織化したイオン界面との複合状態の違いによって生じると考えられる。そこで、 ^{13}C NMR 測定および FTIR 測定を用いて有機-無機複合界面の結合状態を評価した。

各サンプルの ^{13}C NMR スペクトルを **Fig. 10** に示す。テンプレートの各炭素結合部に由来するシグナルを確認した(**Table 2**)。32.8 ppm 近傍で見られる大きなピークはアルキル鎖の中央部 ($C_5 \sim C_{14}$)のシグナルを表している[15]。 $C_{16}mimCl$ -full MPSS のシグナルを比較すると、固定化することで低周波側へのケミカルシフトとピーク半値幅の減少が確認された。ピークシフトについては他の炭素シグナルでも観察されており、これは閉塞空間に閉じ込められた $C_{16}mimCl$ 分子同士が互いに干渉しており、分子運動が特定方向のみに制限されていることを示唆している。シリカフレームワークと相互作用するイミダゾリウム環(a~c)とその周りの炭化水素(C_1, C_2)に注目すると、

複合化されることによってシグナルが消失していることを確認した。これは $C_{16}mimCl$ 分子集合体がシリカの極性表面と静電相互作用しながら、イミダゾリウム環同士が π - π 相互作用 (π - π stack) していること示唆する。 $C_{16}TACl$ -full MPSS についても、各シグナルの低周波側へのシフトが観察された。一方、シリカと相互作用する親水部のシグナル ($C_{1'}$) は複合体形成後も観測されている。

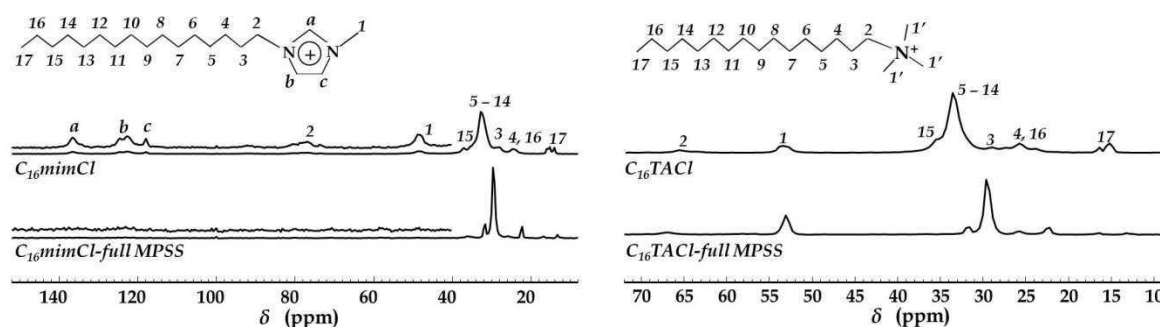


Fig. 10 ^{13}C NMR spectra of $C_{16}mimCl$, $C_{16}mimCl$ -full MPSS, $C_{16}TACl$, and $C_{16}TACl$ -full MPSS.

Table 2 ^{13}C δ (ppm) of $C_{16}mimCl$ and $C_{16}TACl$ in bulk and in MPSS ($C_{16}mimCl$ -full MPSS and $C_{16}TACl$ -full MPSS).

Carbon atom	$C_{16}mimCl$	$C_{16}mimCl$ -full MPSS	$C_{16}TACl$	$C_{16}TACl$ -full MPSS
C_a	136.7	n.m. ^b	—	—
C_b	124.6, 122.7	n.m. ^b	—	—
C_c	118	n.m. ^b	—	—
C_2	76.94	n.m. ^b	65.61, 63.27	66.78
C_1 or $C_{1'}$	48.42	n.m.	53.5	53.11
C_{15}	37.09	31.62	35.52	31.61
C_{5-14}	32.79	29.66	33.57	29.66
C_3	28.1	25.75	28.88	25.74
$C_{4,16}$	26–23 ^a	22.24	26–23a	22.24
C_{17}	16–14 ^a	13.25	16–14a	13.24

^a Multiple peaks. ^b not measurable.

$C_{16}mimCl$ 単体、 $C_{16}mimCl$ -full MPSS、 $C_{16}mimCl$ -free MPSS の FT-IR スペクトルを Fig. 11 に示す。3400, 1635, 960 cm^{-1} に見られる吸収バンドは Si-OH の伸縮振動を表し、1200, 1080, 805 cm^{-1} に見られる吸収バンドは Si-O-Si 結合の伸縮振動を表している。2920, 2850

cm⁻¹付近に見られる吸収バンドは炭化水素基に由来するバンドであり、C₁₆mimClのアルキル鎖を示している。1180 cm⁻¹にはイミダゾリウム環に由来するC=C結合の吸収バンドが見られ、3080 cm⁻¹付近に見られる吸収バンドはイミダゾリウム環に付属するN-CH₃の存在を表している。C₁₆mimClがメソ細孔に閉じ込められた場合、 π - π 相互作用に関連するC=C結合部の吸収バンドは低周波数側にシフトしており、シリカフレームワークとの静電相互作用に関連するN-CH₃結合部の吸収バンドは著しく減少していた(**Table 3**)。¹³C NMRでも示唆されたように、シリカフレームワークとC₁₆mimClのイミダゾリウム環には強い相互作用が働いていることが示唆される。

¹³C NMR および FTIR を用いた比較評価をすることによって、C₁₆TACl-full MPSS に対する C₁₆mimCl-full MPSS の二酸化炭素収着量の有意差は、MPSSとLCIL界面の複合状態の違いによって生じることがわかった。

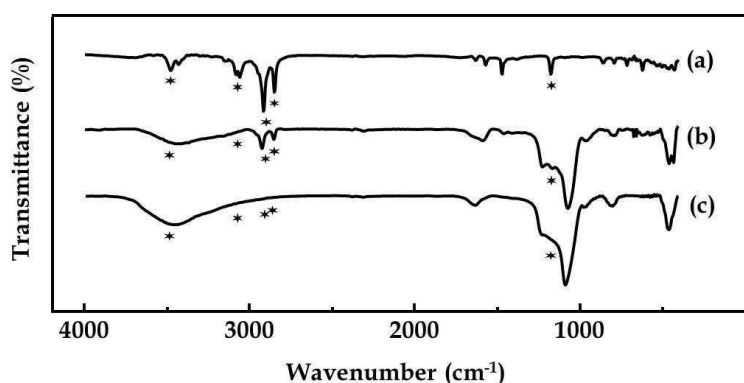


Fig. 11 FTIR spectra of (a) C₁₆mimCl in bulk, (b) C₁₆mimCl-full MPSS, and (c) C₁₆mimCl-free MPSS. The asterisk marks are the position of the main bands of spectrum C₁₆mimCl.

Table 3 Wavenumbers (cm⁻¹) of the main atomic groups of the C₁₆mimCl in bulk, C₁₆mimCl-full MPSS, and C₁₆mimCl-free MPSS.

Atomic group	1	1-MSM	1-free MSM
Si-OH...H ₂ O	—	3400 (broad)	3400 (broad)
Cl...H ₂ O	3485, 3431	n.m. ^a	n.m. ^a
N-CH ₃	3084	n.m. ^a	n.m. ^a
CH ₃ chain	3065	3050 (broad)	n.m. ^a
CH ₂ chain	2922, 2853	2926, 2854	n.m. ^a
-C-N	1174	1167	n.m. ^a
Si-O-Si	—	1200 (broad), 1080, 805	1200 (broad), 1080, 805

^a not measurable.

$C_{16}mimCl$ -full MPSS の非線形な二酸化炭素収着等温線は、以下に示すデュアルサイト収着モデルで表すことができる[16]。 Q_{total} 、 Q_H 、 Q_L 、 Q_L^* はそれぞれ全収着量、ヘンリー収着量、ラングミュア収着量、ラングミュア飽和定数 (mmol/g) を表す。 K_H 、 K_L 、 P はヘンリーの収着定数 (mmol- CO_2 g⁻¹ Pa⁻¹)、ラングミュアの収着定数 (kPa⁻¹)、平衡圧力 (kPa) を表す。各定数値を Table 4 に示す。

$$Q_{Total} = Q_H + Q_L = K_H P + K_L P Q_L^* / (1 + K_L P) \quad (1)$$

$C_{16}mimCl$ -full MPSS の二酸化炭素収着挙動は、[a]ヘンリー型収着(弱い相互作用のランダムな収着)、[b]ラングミュア型収着(強い相互作用を持つ特定サイトへの収着)という二つの収着の和で表されると推測している。ヘンリー型の収着はシリカフレームワークおよびアルキル鎖のマトリックス空間で生じると考えられる。 $C_{16}mimCl$ -full MPSS と $C_{16}TACl$ -full MPSS について、ヘンリーの収着定数 K_H が一致していることがわかった。これはシリカフレームワーク構造およびアルキル鎖のマトリックス空間が同等であることを示唆する。また、ラングミュア型の収着はテンプレートとシリカ界面で形成されているイミダゾリウム環の π - π スタック空間で生じると考えられる。

ヘンリー型の収着量はイオン液体およびアモルファスシリカの収着量の総和で表されるため、イオン液体のみの収着寄与を抽出することは困難である。しかし、ラングミュア型の収着挙動はメソ細孔内でイオン液体が液晶構造化するときに発現するものであるため、ラングミュアの平衡収着量を用いて細孔内におけるイオン液体の疑似的な二酸化炭素の溶解度を計算できる。TGA 測定より、MPS 細孔内には 0.93 mmol/g の $C_{16}mimCl$ 分子が含まれることがわかっている。またラングミュアの平衡収着量 Q_L^* は 0.071 mmol- CO_2 /g である。つまり、メソ細孔内におけるイオン液体に対する二酸化炭素の溶解度は 76.3 mmol/mol と計算できる。これは $C_{16}mimCl$ のバルクの溶解度 8.43 mmol/mol に比べると、9 倍高い値を示している。微小空間に閉じ込められた分子がバルク体とは異なる物性を示す現象はこれまでにいくつかの事例が報告されている。例えば、融点やガラス転移温度の変化現象[17]や凝固点上昇と擬似高圧空間の発生[18]などが挙げられる。このように、本研究で観察された疑似溶解度の増大現象も、細孔内にイオン液体を閉じ込めたことにより生じる一種の「閉じ込め効果」であると考えられる。

アニオン種の異なる LCIL を固定化した MPSS でも同様に非線形なラングミュア型収着と線形なヘンリー型収着の和で表された (Fig. 12)。イミダゾリウム系の RTIL の場合、二酸化炭素吸収

量はアニオン種に依存すると報告されている[19]。RTIL はカチオンとアニオンの静電引力が無機塩と比べて弱いために、フリーで存在しているアニオンとLewis酸塩基的に相互作用すると言われている。特に、フッ素原子のような電気陰性度の高い原子を持つアニオンから構成されるRTILは、カチオン構造に関わらず高い二酸化炭素吸収性能を示す。Fig. 12に示すように、カチオン構造が同じでアニオン種の異なるLCILを比較すると、 $(CF_3SO_2)_2N^- > BF_4^- > Cl^-$ の順で二酸化炭素吸収量が高いことを確認している。それに対して、それらをMPSSに固定化した場合、二酸化炭素の収着量にほとんど差は見られない(Fig. 12 and Table 4)。制限されたナノ空間に閉じ込められたLCILは、アニオン構造による二酸化炭素収着量に有意差は発現しないと考えられる。

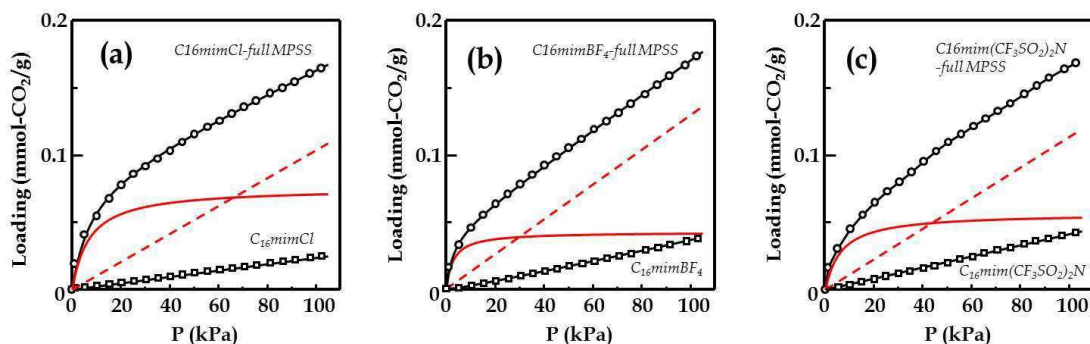


Fig. 12 CO₂ adsorption isotherms of template-full MPSS and pure template at 70°C. (a) C₁₆mimCl, (b) C₁₆TACL, (c) C₁₆mimBF₄, and (d) C₁₆mim((CF₃SO₂)₂N). Red solid line is Langmuir isotherm and Red dashed line is Henry isotherm.

Table 4 CO₂ Solubility in LCILs with Different Anion Combinations

template	C ^a / mmol mol ⁻¹	template-full MPSS			
		K _H ^b / mmol g ⁻¹ kPa ⁻¹	K _L ^c / kPa ⁻¹	Q _L ^{*d} mmol g ⁻¹	Q ^e mmol g ⁻¹
C ₁₆ TACL	n.m. ^f	1.01*10 ⁻³	n.m. ^f	n.m. ^f	0.108
C ₁₆ mimCl	8.43	0.99*10 ⁻³	0.20	0.071	0.170
C ₁₆ mimBF ₄	14.7	1.23*10 ⁻³	0.24	0.047	0.171
C ₁₆ mim((CF ₃ SO ₂) ₂ N)	26.0	1.15*10 ⁻³	0.17	0.055	0.169

^a Solubility of CO₂ at 1 atm and 70°C. ^b Henry's sorption constant at 70°C. ^c Langmuir's sorption constant at 70°C. ^d Langmuir saturation constant. ^e Sorption amount of CO₂ at 1 atm. ^f not measurable.

5.4. 総括と展望

LCIL($C_{16}mimCl$)と汎用性界面活性剤($C_{16}TACl$)を用いて単分散な MPSS 粒子を調製した。同濃度で MPSS を調製した場合、粒子径および細孔構造(比表面積、細孔容積、細孔径、細孔壁厚、水酸基量など)はどちらも同程度であった。LCIL はメソポーラスシリカの合成において通常の陽イオン界面活性剤と同様に作用することを確認した。LCIL を固定化した MPSS は低圧力域で二酸化炭素の異常収着を引き起こした。二酸化炭素収着等温線は Henry モデルと Langmuir モデルの和で表すことができた。LCIL 分子集合体とシリカ表面は強く相互作用しており、有機-無機界面にイミダゾリウム環からなる π - π スタック層を形成させることによって、低圧力域での二酸化炭素の異常収着が生じることを示した。

イオン液体をガス分離媒体とする応用研究は数多く報告されており、高機能なガス吸収特性を付与するために、イオン液体の分子設計が活発に行なわれている。本研究では、イオン液体の分子設計ではなく、存在場を制御することによりイオン液体に配向性を付与し、特異な二酸化炭素収着特性を発現させた。イオン液体とメソポーラスシリカの組み合わせやプローブガスの種類によって収着挙動が異なることが十分に予想できる。本研究では分離材料の設計指針として、一つの新しい可能性を提示した。

(参考文献)

- [1] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko; *Chem. Commun.*, **13**, 965 (1992).
- [2] (a) M. Maase; *Mult. Homog. Catal.*, **2**, 560 (2005). (b) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers; *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974 (2002).
- [3] (a) C. Nanjundiah, S. F. McDevitt and V. R. Koch; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997). (b) A. B. McEwen, S. F. McDevitt and V. R. Koch; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L84 (1997).
- [4] (a) R. D. Rogers, W. L. Hough; *J. Chem.*, **31**, 1429 (2007). (b) M. Moniruzzaman, Y. Tahara, M. Tamura, N. Kamiya, M. Goto; *Chem. Commun.*, **46**, 1452 (2010).
- [5] (a) R. J. Soukup-Hein, M. M. Warnke, D. W. Armstrong; *Annual Rev. Anal. Chem.*, **2**, 145 (2009). (b) T.C. Bowen, J.C. Wyss, R.D. Noble, J.L. Falconer; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2598 (2004)
- [6] (a) J. Bowers, C.P. Butts, P.J. Martin, M.C. Vergara-Gutierrez; *Langmuir*, **20**, 2191 (2004). (b) T. Inoue, H. Ebina, B. Dong, L. Zheng; *J. Colloid and Interface Sci.*, **314**, 236 (2007). (c) A. Modaressi, H. Sifaoui, M. Mielcarz, U. Domanska, M. Rogalski; *Colloids Surf. A*, **302**, 181 (2007)
- [7] (a) T. Wang, H. Kaper, M. Antonietti, Bernd Smarsly; *Langmuir*, **23**, 1489 (2007). (b) J. Zhang, Y. Ma, F. Shi, L. Liu, Y. Deng; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **119**, 97 (2009). (c) B. G. Trewyn, C. M. Whitman, V. S.-Y. Lin; *Nano lett.*, **4**, 2139 (2004)
- [8] O. C. Vangeli, G. E. Romanos, K. G. Beltsios, D. Fokas, E. P. Kouvelos, K. L. Stefanopoulos, N. K. Kanellopoulos; *J. Phys. Chem. B*, **114**, 6480 (2010)
- [9] E. Modrogan, M. H. Valkenberg, W. F. Hoelderich; *J. Catalysis*, **261**, 177 (2009)
- [10] (a) W. Stöber, A. Fink; *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968). (b) M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 207 (1999)
- [11] M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke; *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9001 (2007)

- [12] S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, J. F. Brennecke; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355 (2004)
- [13] S. S. Moganty, R. E. Baltus; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 5846 (2010)
- [14] B. Dong, N. Li, L. Zheng, L. Yu, T. Inoue ; *Langmuir*, **23**, 4178 (2007)
- [15] R. Simonutti, A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani; *Chem. Mater.*, **13**, 771 (2001)
- [16] S. M. Nadakatti, J. H. Kim, S. A. Stern; *J. Membr. Sci.*, **108**, 279 (1995). (b) Y. Tsujita; *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1377 (2003).
- [17] (a) S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, T. Yamaguchi; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3223 (2006). (b) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki, Y. Okabe; *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 534 (2005)
- [18] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, T. Otowa, M. Hijiriyama, Y. Nojima, K. Kaneko; *J. Phys. Chem. B*, **101**,3037 (1997)
- [19] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke; *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6366 (2005)

まとめ

本学位論文では、省エネルギー社会を支える次世代型の多孔質材料である「多孔性配位高分子(ZIF-8)」と「メソポーラスシリカ」について、分離材料への応用に向けた微視的・巨視的構造制御に着目した種々の新規合成方法を提示した。以下、各章の要約と研究全体のまとめを示す。

第 1 章では、研究対象である多孔性配位高分子およびメソポーラスシリカの概要を記し、本研究全体の目的と意義を示した。

第 2 章では、水系における多孔性配位高分子 ZIF-8 の合成方法について記した。ZIF-8 の合成には有機溶媒が幅広く用いられており、環境や人体への影響が問題視されていた。本研究では、水溶媒を用いた環境負荷低減型の ZIF-8 単結晶の合成に成功し、その生成条件について検討した。水溶液系での合成の特色と結晶サイズおよび結晶形態の制御方法についてまとめた。

第 3 章では、ガラス基板およびアルミナ多孔質基材上への ZIF-8 の薄膜化について記した。多孔性高分子は基材との密着性低いことが指摘されており、それを改善するためにイミダゾール基を有するシリル化剤を用いて基材の表面改質を試みた。膜構造を制御するために反応性の異なる金属塩を使用し、緻密かつ均一な ZIF-8 薄膜を得られる合成条件を検討した。

第 4 章では、超環境負荷低減型の新規な ZIF-8 合成法を記した。一般に多孔性配位高分子の調製には溶液法が用いられるが、合成過程で発生する廃液量が多く、多段のプロセスを必要とすることから製造コストも高くなる傾向にある。そこで、メカノケミカル法に着目し、溶媒を使用せずに ZnO から ZIF-8 に結晶転換させる合成法を開発した。その結晶転換のメカニズムを考察し、得られた ZIF-8 粒子を用いて有機物の吸着実験を行った。

第 5 章では、長アルキル鎖のイオン液体を用いて調製したメソポーラスシリカの細孔構造評価とイオン液体を固定化したメソポーラスシリカの二酸化炭素収着挙動について記した。長鎖イオン液体とメソポーラスシリカの作り出す有機-無機界面には二酸化炭素に対する特異な収着サイトが発現することを示し、分離材料設計に向けた新しい指針を提示した。

有機物と無機物が作り出す空間には物質単体では起こりえない機能性が発現し得る。5 章のように、イオン液体とメソポーラスシリカが作り出す空間には二酸化炭素に対する特異な収着サイトが発現している。2 章から 4 章で取り扱った ZIF-8 もまた、従来の多孔性材料にはない機能が数多く報告されており、その機能発現は有機(イミダゾール)と無機(金属イオン)が作り出す空間に由来する。これらの材料は、応用展開に向けてまだまだクリアしなければならない問題が数多く存在するものの、「有機物と無機物が作り出す空間」を活かした新しい分離材料の開発は期待が大きく、今後もますます面白くなりそうな研究分野である。最後に、本研究で得られた知見が分離技術発展に少しでも貢献できれば幸いである。

来田 康司

研究業績

投稿論文

- [1] S. Tanaka, K. Kida, H. Fujimoto, T. Makino and Y. Miyake, "Self-Assembling Imidazolium-Based Ionic Liquid in Rigid Nanopores Induces Anomalous CO₂ Adsorption at Low Pressure", *Langmuir*, **27**, 7991-7995 (2011)
- [2] S. Tanaka, K. Kida, M. Okita, Y. Ito and Y. Miyake, "Size-Controlled Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Crystals in an Aqueous System at Room Temperature", *Chemistry Letters*, **41**, 1337-1339 (2012)
- [3] K. Kida, M. Okita, K. Fujita, S. Tanaka and Y. Miyake, "Formation of High Crystalline ZIF-8 in an Aqueous Solution", *CrystEngComm*, **15**, 1794-1801 (2012)
- [4] K. Kida, K. Fujita, T. Shimada, S. Tanaka and Y. Miyake, "Layer-by-layer aqueous rapid synthesis of ZIF-8 films on a reactive surface", *Dalton Trans.*, **42**, 11128-11135 (2013)
- [5] S. Tanaka, K. Kida, T. Nagaoka, T. Ota and Y. Miyake, "Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework", *Chem. Comm.*, **49**, 7884-7886 (2013)

学会発表

- [1] ○Koji Kida, Shunsuke Tanaka, Takashi Makino, Yoshikazu Miyake, “CO₂ Sorption Behavior of Self-Assembly Immobilized Imidazolium- Based Long-Chain Ionic Liquid on Monodisperse Ordered Mesoporous Silica Spheres”, *NANOPOROUS MATERIALS-VI*, **6-069**, Banff (August, 2011)
- [2] ○来田康司, 沖田宗之, 伊藤陽亮, 田中俊輔, 三宅義和, 「水を溶媒として用いる ZIF-8 粒子の合成」, 化学工学会 第 77 年会, **K218**, 東京 (3 月, 2012 年)
- [3] ○来田康司, 藤本治貴, 牧野貴至, 田中俊輔, 三宅義和, 杉野公昭、山口敏男, 「イオン液体複合材料の二酸化炭素吸着挙動」, 分離技術会 年会, **S3-P12**, 大阪 (6 月, 2012 年)
- [4] ○来田康司、沖田宗之、伊藤陽亮、田中俊輔、三宅義和, 「ゼオライト型イミダゾレート構造体(ZIF-8)の構造安定性と分離膜の調製」, 分離技術会 年会, **S7-P11**, 大阪 (6 月, 2012 年)
- [5] ○Koji Kida, Muneyuki Okita, Yosuke Ito, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake, “Room- Temperature Synthesis of ZIF-8 Crystals in an Aqueous Solution”, *International Symposium on Zeolites and MicroPorous Crystals*, **P-238**, Hiroshima (July, 2012)
- [6] ○Koji Kida, Muneyuki Okita, Yosuke Ito, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake, “Preparation and size control of ZIF-8 particles in aqueous solution” *Chemeca 2012*, **403** , Wellington (September, 2012)
- [7] ○来田康司、長岡卓弥、嶋田智子、藤田浩輔、田中俊輔、三宅義和, 「ゼオライト型イミダゾレート構造体(ZIF-8)の合成」, 化学工学会 分離プロセス部会 膜工学分科会 第 11 回無機膜研究会, **P01**, 愛知(10 月, 2012 年)

- [8] ○来田康司、沖田宗之、藤田浩輔、田中俊輔、三宅義和、「水系における ZIF-8 結晶の合成」, 第 28 回ゼオライト研究発表会, **A23**, 東京 (11 月, 2012 年)
- [9] ○来田康司、藤田浩輔、田中俊輔、三宅義和、「水溶液系におけるゼオライト型イミダゾレート構造体(ZIF-8)の形態制御」, 化学工学会 第 78 年会, **D123**, 大阪 (3 月, 2013 年)
- [10] ○来田康司、長岡卓弥、太田文博、田中俊輔、三宅義和、「酸化亜鉛を出発原料として用いる ZIF-8 の乾式合成」, 化学工学会 第 45 回秋季大会, **ZE2P54** (9 月, 2013 年)
- [11] ○来田康司、長岡卓弥、太田文博、田中俊輔、三宅義和、「ゼオライト型錯体結晶のメカノケミカル合成」, 化学工学会 分離プロセス部会 膜工学分科会 第 12 回無機膜研究会, **P07**, 静岡(10 月, 2013 年)
- [12] ○Koji Kida, Takuya Nagaoka, Tatsuichiro Nishiyama, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake, “Mechanochemical synthesis of ZIF-8 polycrystal as adsorbent for propane and propylene separation”, *The 26th International Symposium on Chemical Engineering*, **PF-10**, Busan (December, 2013)
- [13] ○来田康司、田中俊輔、三宅義和、「ZIF-8 の低環境負荷型製造プロセスの開発」, 化学工学会 第 79 年会, **N208**, 岐阜 (3 月, 2014 年)

発明・特許

- [1] 田中俊輔、来田康司、三宅義和、「新規な複合粒子含有の機能性金属有機骨格材料」(出願中) 特願 2013-028625 号 (2013 年 2 月 18 日)

以上

謝辞

多くの方々のご指導・ご協力・ご支援があって本論文が成立していることを銘記し、深く感謝とお礼を申し上げます。

私の自主性を尊重し、暖かく研究を見守っていただきました三宅義和教授に深謝いたします。先生には研究の進め方、物事の考え方、本質を追究する意義など、多大なご指導いただきました。研究方針は勿論のこと進路選択などにも笑顔で親身に相談に乗って下さった田中俊輔准教授に深謝いたします。両先生には本当に多くのことを学びました。心からお礼申し上げます。

ご多忙にも関わらず、本論文の審査並びに貴重な議論をして頂きました池永直樹教授、林順一教授に深く感謝いたします。研究を進めるにあたり、装置設計や評価方法といった技術面での助言や激励を下された荒木貞夫助教、産業技術総合研究所の牧野貴至博士に心から感謝致します。

分離システム工学研究室に所属してから6年間、良き先輩・同輩・後輩に恵まれ、充実した研究生生活を送ることができました。MOFグループのメンバー(沖田宗之くん、伊藤陽亮くん、長岡卓弥くん、藤田浩輔くん、鳴田智子さん、安好彩さん、太田丈博くん、酒本和樹くん、砂田直哉くん、西山達一郎くん、北野孝祐くん、小西亮くん)とイオン液体グループ(前藤啓介くん、中尾八津美さん、藤本治貴くん、福井良祐くん、繁畑桜子さん)とのディスカッションは有意義なものであり、この博士論文の内容を豊かなものにしてくれました。本当に感謝しております。また、研究室に同期配属され、修士課程まで苦楽を共にし、卒業後も様々な相談に乗って下さった清原八里くん、土井杏奈さんには感謝の言葉を尽くしても尽くしきれません。研究以外の私生活面で私を支えてくれた多くの先輩と友人、そしてこれまで温かく見守ってくれた家族にも心より感謝致します。