

スラグ流反応器を用いた ZIF-8 の合成

-ZIF-8 の結晶性や収量に対する攪拌効果の検討-

日大生産工 ○城元 健太 日大生産工 岡田 昌樹

1. 緒論

近年, 新しい多孔性材料として金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) が注目されている。MOFは金属イオン (金属クラスター) と有機配位子 (有機リンカー) によって構成される多孔性高分子型金属錯体であり, 金属イオンと有機リンカーの組み合わせを選択することによって細孔内の機能を比較的自由に設計することが可能である。また, 活性炭やゼオライトをはるかに超える高い比表面積や既存の多孔性材料には見られない柔軟性を有しており, ゼオライトに変わる新たな多孔性材料として, 吸着剤や分離剤, 触媒反応など, 様々な用途への応用が期待されている。

MOFはゼオライトに比べて物理的・化学的安定性が低く, 水に不安定なものが多いが, イミダゾレート構造体 (Zeolitic Imidazolate Framework: ZIF) は構造安定性が高いことで知られている^{1,2)}。特にZIF-8は熱的および化学的安定性が高く, 大きな比表面積と大きな細孔容積をもつことでガス吸着・分離に応用しやすいことから報告例が最も多い。このように多孔性材料として注目されているZIF-8であるが, 社会実装を目指すには大量供給に向けた連続合成法の確立が不可欠である。

連続合成法の手段として高速混合, 精密温度制御, 精密滞留時間制御などの特徴を持っているマイクロフローリアクターが注目されており, なかでも活用が期待されている技術の一つにスラグ流がある。スラグ流は混ざり合わない二相が内径数 mmの細管内を流通する際に形成される様々な流動様式の一つである。スラグ流は接触界面積が大きい特徴を有し, さらにFig. 1に示すように管内壁面との間に生じるせん断応力による速度勾配に起因して内部循環流が発生する³⁾。これにより液滴内部に攪拌効果をもたらし, 液体の混合が効率的に行われるため, 分離技術や反応技術への適用が期待されている^{4,5)}。

そこで, 本研究ではMOFの連続合成技術を確立することを目的に, 反応液を混合した後,

流れ場にArガスを導入して気液スラグ流を形成し, 液滴内部でZIF-8を合成することを考えた。本報告では, 回分式反応器での知見を元にマイクロフローリアクターを用いて連続合成を行い, 気体の導入によるスラグ流の形成の有無がZIF-8の結晶性や収量に対して及ぼす影響を検討した結果について報告する。

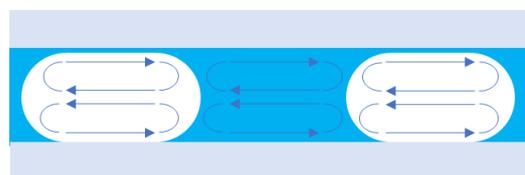


Fig. 1 Diagram of internal circulating flow

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置の構成

本研究で用いたスラグ流反応器をFig. 2に示す。

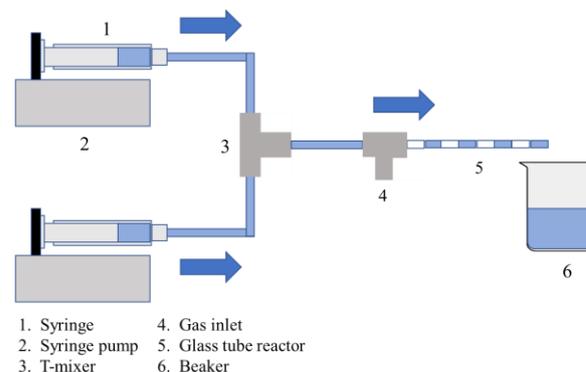


Fig. 2 Slug flow reactor

二本の注射筒にそれぞれ反応液を充填し, シリンジポンプ (株式会社ワイエムシィ製YSP-101) を用いて送液を行った。二液はT字ミキサで合流し, 内径2.4 mm, 外径4.0 mmガラス管, シリコンチューブ, 内径2.4 mm, 外径4.0 mm, 長さ100 cmガラス製反応管を経てビーカー内に混合液が溜まる構造とした。また, スラグ流を形成する実験においては流路に設けたガス

導入部から所定の体積流量でArガスを注入し、ガラス製反応管内に気液スラグ流を形成した。

2.2 実験操作

2-メチルイミダゾール (Hmim) および硝酸亜鉛六水和物をHmim/Zn比 20になるように2-メチルイミダゾール0.104 mol, 硝酸亜鉛六水和物0.005 molを秤量し、それぞれ超純水40 mLに溶解し注射筒に充填した。スラグ流を形成しない(気体導入量 0 mL min^{-1}) 実験ではシリジポンプの流量は両液共に 0.6 mL min^{-1} に設定し、スラグ流を形成する実験ではガス導入部からArガスを約 1.0 mL min^{-1} の体積流量で注入し、30分流通させた。その後、混合液を遠沈管に移し、遠心分離機を用いて4000 rpm, 70分間の条件で固液分離を行った。得られた固体試料を超純水で洗浄した後、減圧乾燥機を用いて 100°C で12時間乾燥した。合成したZIF-8の結晶構造は粉末X線回折(BRUKER社製D2 PHASER; XRD)を用いて評価した。

3. 結果および考察

3.1 流路内の状態およびスラグ流の形成

ガスを導入しない(スラグを形成しない) 実験では、流路に白濁した混合液が流れ、流路末端に近づくにつれ白濁の程度が強くなった。また、主に流路先端の壁面に固体生成物が付着している様子が観察された。

スラグ流での実験では、ガス導入部からArガスを注入することで流路中に気泡が入り、流れの中で流路末端に近づくにつれスラグ流が形成されていく現象が観察された。これは、ガス導入部から導入された気泡が、流路内を進むにつれて泡同士の合泡が進行し、最終的にスラグ流が形成されたと考えられる。

3.2 結晶性および収量

ガス導入の有無がZIF-8の合成に与える影響を検討した。得られた固体試料のXRDパターンをFig. 3に示す。気体導入の有無に関わらず、得られた固体試料に違いは見られず、ZIF-8に帰属される明確な回折線を確認することはできなかった。

また、固体生成物の収量に対しても気体導入の有無の影響は顕著に表れなかった。この原因として物質質量比、反応温度、反応時間などが小さかったためだと考えられる。

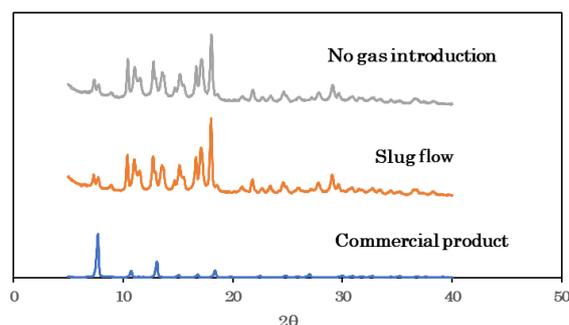


Fig. 3 Effects on the crystal structure of solid materials obtained with and without gas introduction

4. 今後の展望

今回行った実験ではZIF-8に帰属する明確な回折線を確認することはできなかった。現在、マイクロフローリアクターでの合成条件の最適化をはかるとともに気体導入口の位置や気体導入量の影響などについて検討を行っている。

参考文献

- 1) K. S. Park, *et al.*, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks *Natl. Acad. Sci. USA*, (2006), **103**, 10186-10191
- 2) J. J. Low, *et al.*, Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration, *J. Am. Chem. Soc.*, (2009), **131**, 15834-15842
- 3) M. N. Kashid, *et al.*, Internal Circulation within the Liquid Slugs of a Liquid-Liquid Slug-Flow Capillary Microreactor *Industrial & engineering chemistry research.*, (2005), **44**, 14, 5003-5010
- 4) O. Tamagawa, *et al.*, Development of cesium ion extraction process using a slug flow microreactor, *Chemical Engineering Journal*, (2011), **167**, 2-3, 700-704
- 5) M. Nakano, *et al.*, Remarkable Improvement of Organic Photoreaction Efficiency in the Flow Microreactor by the Slug Flow Condition Using Water, *Org. Process Res*, (2016), **20**, 9, 1626-1632