

# ZIF-8 の連続合成を目指した反応条件の最適化

## －反応温度が結晶性に及ぼす影響－

日大生産工(院) ○萩原 遼馬 日大生産工 岡田 昌樹

### 1. 緒言

近年、新しい多孔性材料として金属-有機構造体 (Metal-Organic Frameworks: MOF) が注目されている。MOFは金属イオンと有機配位子から構成され、その組み合わせにより多彩な構造設計が可能である。また、MOFは活性炭やゼオライトをはるかに上回る高い比表面積や、既存の多孔性材料には見られない構造的柔軟性を有している。そのため、ゼオライトなどに変わった新たな多孔性材料として、ガス吸着・分離材、触媒、薬物輸送など、多岐にわたる分野への応用が期待されている。

一方、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、ゼオライト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が知られている<sup>1, 2)</sup>。特に、亜鉛イオン ( $Zn^{2+}$ ) と2-メチルイミダゾール (Hmim) から構成されるZIF-8 ( $Zn(Hmim)_2$ ) は、熱的・化学的安定性が高く、高い比表面積および細孔容積を有することから、ガス吸着・分離材、触媒、薬物輸送など、多岐にわたる分野での応用が報告されている。そのようなZIF-8の社会実装には、大量生産が可能な連続合成プロセスの確立が不可欠である。しかしながら、ZIF-8の結晶性を制御する上で反応条件が与える影響は、依然として十分に解明されていない。

本研究ではZIF-8の連続合成技術の確立に向けた第一段階として、回分式反応装置を用いて合成条件 (原料濃度比、反応温度、反応時間など) の最適化を行った。その結果、反応温度がZIF-8の結晶性に顕著な影響を与えることが確認された。そこで、本報告では反応温度がZIF-8の結晶性に与える影響について報告する。

### 2. 実験方法および測定方法

Kidaら<sup>3)</sup>の報告を参考に回分式反応装置でZIF-8の合成を行った。Hmim及び硝酸亜鉛六水和物 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) のモル比がHmim: $Zn^{2+}$  = 20:1になるように秤量し、それぞれ20 mLの超純水に溶解した。その後、調製した溶液を所定の温度(10-95 °C)まで予熱した後、2液を混合し、

所定の温度で1時間静置した。反応後、反応液は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。得られた固体を超純水で洗浄した後に、減圧乾燥機を用いて100 °Cで12時間乾燥した。その後、粉末X線回折 (XRD, BRUKER AXS社製, D2 PHASER, X線源: Cuk $\alpha$ (1.5418 Å), 測定範囲:  $2\theta=5-40^\circ$ ) を用いて得られた試料の結晶相の評価を行った。合成したZIF-8の結晶子径は、(011)面に帰属される回折線およびScherrer式(1)を用いて算出した。

$$\text{Scherrer式: } D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

ここで、 $D$ は結晶子径[nm],  $\lambda$ はX線波長[nm],  $B$ は回折線の半値幅[rad],  $\theta$ はプラグ角[rad],  $K$ はScherrer定数( $K=0.89$ )である<sup>4)</sup>。

### 3. 実験結果および検討

反応温度がZIF-8の結晶性に与える影響を検討した。反応温度10-95 °Cで合成した固体試料のXRDパターンをFig. 1に示す。その結果、すべての温度条件においてZIF-8の回折線が確認された。また、20 °C以下の低温域では不純物の回折線が確認された。Fig. 2に調製したZIF-8の反応温度に対する結晶子径の関係を示す。その結果、10-30 °Cの温度域では、結晶子径が概ね一定であるが、40 °C付近でばらつきを持ちながら急激に結晶子径が増加し、50 °C以上では結晶子径が概ね一定の値を示した。この現象において、二つの仮説を考えた。一つめは、40 °C付近を境にZIF-8ナノ粒子同士が二次凝集したという仮説である。もう一つは、40 °C付近を境に急激に結晶成長が進行したという仮説である。そこで、一つめの仮説である形成したZIF-8ナノ粒子間の二次凝集の有無を評価するために、20 °Cで60分間反応させた後に、60 °Cまで昇温し、60 °Cで60分間反応させて合成したZIF-8の結晶子径を評価した。Fig. 3に二次凝集の有無を評価した際に合成したZIF-8の結晶子径を示す。その結果、反応時間、反応温度の増加に伴い結晶子径が増加しているが、60 °Cで60分間の反応により合成したZIF-8の結晶子径に比

Optimization of Reaction Conditions for the Continuous Synthesis of ZIF-8

— Effect of Reaction Temperature on ZIF-8 Crystallinity —

Ryoma HAGIWARA and Masaki OKADA

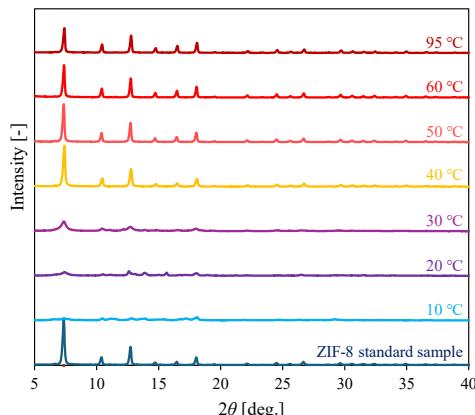


Fig.1 XRD patterns of ZIF-8 crystals produced at 10-95 °C.

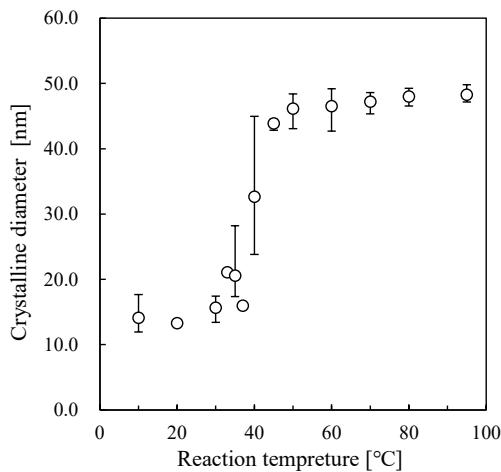


Fig.2 Reaction temperature dependence of crystalline diameter of ZIF-8 crystals.

べ、大幅に小さい結晶子径であった。この結果から、ZIF-8の結晶子径は、反応初期の温度に依存することがわかり、顕著な二次凝集が起こっていないことが示唆された。よって、40 °C付近における急激な結晶子径の増加は結晶成長に起因する現象であると推測される。また、顕著な二次凝集が起こらない要因として、合成したZIF-8の末端への水の配位やOH末端の形成が考えられる。そこで、赤外分光光度計(FT-IR、日本分光株式会社製、FT-IR 4100 type A)を用いて合成した試料に存在する結合の評価を行った。Fig. 4に20 °Cで60分間反応させて合成したZIF-8のIRスペクトルを示す。その結果、ZIF-8に帰属されるピークの他に水酸基に帰属されるピークが確認された。Chenら<sup>5)</sup>は、ZIF-8の末端配位種が水のときの表面エネルギー(0.142-0.274 J/m<sup>2</sup>)が、Hmimのときの表面エネルギー(0.060-0.098 J/m<sup>2</sup>)に比べて高い値を示すことから、末端配位種が水であると結晶成長に対して高い表面障壁をもたらすと報告している。また、反応液が塩基性であるため、配位水が水酸基へと脱プロトン化されることで、IRスペクトルで

配位水に帰属されるピークではなく水酸基に帰属されるピークが確認されたと考えられる。これらのことから、合成したZIF-8の末端への水の配位により顕著な二次凝集が起こらないことが示唆された。また、40 °C付近における急激な結晶子径の増加は、40 °C付近で結晶成長速度が末端への水の配位速度を上回ったことにより生じたと推測される。

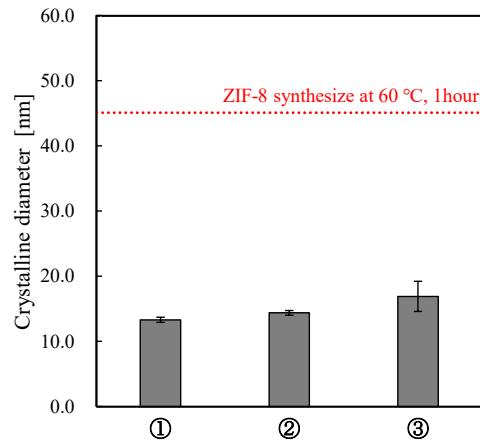


Fig.3 Crystalline diameter of ZIF-8 Synthesized by a two-step temperature(20 °C to 60 °C); ①:20 °C(60 min), ②:20 °C(132 min), ③:20 °C(60 min)→heating(12 min)→60 °C(60 min).

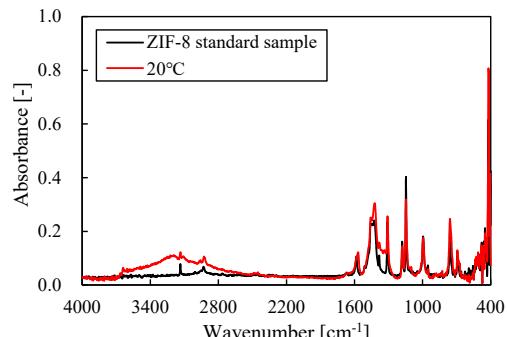


Fig.4 IR spectra of ZIF-8 synthesized at 20 °C.

#### 4. 今度の展望

今回の実験で得た反応温度がZIF-8の結晶性に与える影響に関する知見を活かして、流通式での連続合成プロセスの構築を目指す。

#### 参考文献

- 1) K. S. Park, et al., *Sci. USA*(2006), **103**, 10186-10191.
- 2) J. J. Low, et al., *J. Am. Chem. Soc.*(2009), **131**, 15834-15842.
- 3) K. Kida, et al., *CrystEngComm*(2013), **15**, 1794-1801.
- 4) 中井泉他, 粉末X線解析の実際 第2版, 朝倉書店, (2007), 81.
- 5) M. Chen, et al., *Nanoscale*(2021), **13**, 13215-13219.