噴霧液滴を利用したPCP/MOFの連続合成および形態制御

（広大院先進理工）○久保　優
Continuous synthesis and morphology control of PCP/MOF utilizing spraying droplets
(*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*)
○Masaru Kubo

Scaled production and morphology control of PCP/MOF are key issues to utilize its excellent porous characteristics for various applications. We have developed new spray synthesis process for a continuous production and morphology control of PCP/MOF. In this method, spraying a precursor solution and subsequent heating allows to crystalize PCP/MOF crystals in the sprayed droplets with solvent evaporation in less than one second. We continuously synthesized HKUST-1 with a space-time yield up to 45.7 kg/m^3/day and a BET surface area up to 1832 m^2/g. This method allowed to combine HKUST-1 with functional nanoparticles by simply adding the nanoparticles into the solution. Magnetic Fe_3O_4 and catalytic Pd nanoparticles were incorporated into HKUST-1. Furthermore, the spray synthesis method could be applied to fabricate PCP/MOF film. By spraying the solution onto heated substrates, continuous HKUST-1 films were obtained in less than 3 min. This method enables to fabricate HKUST-1 films on various substrate.
Keywords : Spray-drying; Aerosol-assisted synthesis; HKUST-1; Nanocomposite; Film formation

PCP/MOF はその均一な細孔径、高い比表面積から、吸着・分離・触媒などの様々な応用が期待される多孔質材料である。PCP/MOF が開発されてから数多くの結晶構造や応用が開発されているが、実用化の例はほとんどない。今後 PCP/MOF を社会実装するためには、より効率的な生産方法、特に連続的な PCP/MOF の合成プロセスを開発することが求められている。また機能性付与のためのナノ粒子との複合化や、薄膜など様々な形態制御技術も今後の PCP/MOF の活用のためには必要である。

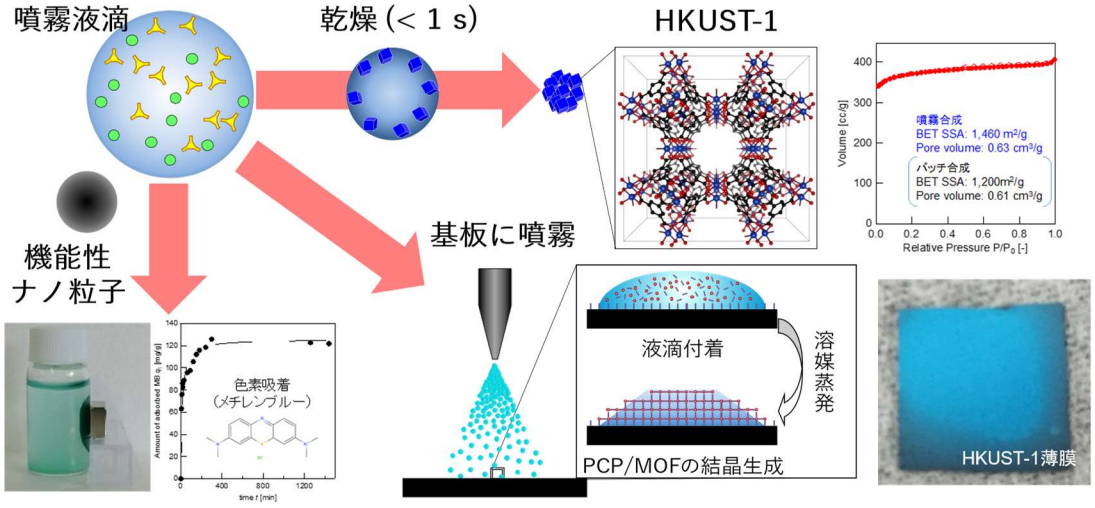
我々の研究グループでは原料溶液を噴霧して液滴とした後に加熱することで PCP/MOF を連続合成する噴霧合成法を開発した [1)]。このプロセスは蒸発誘起自己集合を利用したものであり、液滴から溶媒が蒸発することで濃度が急上昇し、液滴表面で 1 秒以下という非常に短時間で PCP/MOF ナノ粒子が形成される。このプロセスにより HKUST-1 を最大 45.7 kg/m^3/day の空時収量で連続合成することに成功した [2)]。また得られた HKUST-1 の BET 表面積は最大 1832 m^2/g となり、従来法と同等の細孔特性を示した。

噴霧合成法は、多くの工業プロセスにおいて粉体形成プロセスとして活用されている粒子を含む液を液滴として噴霧後に乾燥することで微粒子を形成する噴霧乾燥法から着想した手法である。そのため機能性ナノ粒子を原料溶液に加えることで、ナノ粒子量を制御したナノ粒子複合 PCP/MOF を容易に合成することが可能である。これまでに磁性ナノ粒子や触媒ナノ粒子、さらに複数種類のナノ粒子と HKUST-1 の複合を実証した。磁性ナノ粒子である Fe_3O_4 ナノ粒子との複合 HKUST-1 は、液中の色素を吸着除去し、その後外部磁場で回収可能な吸着剤としての応用が可能である [3)]。また触媒となる Pd ナノ粒子を複合することにより単一ナノ粒子よりも高い触媒活性を

© The Chemical Society of Japan

示すことを明らかにした[4)]。

さらに噴霧合成法の短時間での結晶生成を活用し、加熱した基板上に液滴を連続的に付着させることで PCP/MOF の薄膜作製を行った[5)]。この方法により、HKUST-1 薄膜をシリコンやガラス、ろ紙、多孔質アルミナなど様々な基材上に 3 分以下という短時間で作製できることを明らかにした。さらに繊維状物質であるカーボンナノチューブを噴霧溶液に添加することで、HKUST-1 粒子同士が架橋された自立膜の作製にも成功した。



1) M. Kubo et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**, *245*, 126. 2) M. Kubo et al., *Adv. Powder Technol.*, **2021**, 32, 2370. 3) M. Kubo et al., *Microporous Mesoporous Mater.,* **2019,** *280*, 227. 4) M. Kubo *et al*., *Adv. Powder Technol.,* **2022**, *33*, 103701. 5) M. Kubo et al., *Microporous Mesoporous Mater.,* **2021**, 312, 110771.

© The Chemical Society of Japan