

## 2022年度（第18回）研究助成報告

研究題名	噴霧乾燥による Metal-organic framework 由来のナノポーラスカーボンの合成
研究期間	2022年4月1日～2023年3月31日
研究機関・所属 研究者名	広島大学 大学院先進理工系科学研究科化学工学プログラム 久保 優

## 1. 研究成果の概要

本研究では金属有機構造体（MOF）を噴霧乾燥と炭化をワンステップで行う噴霧炭化によりナノポーラスカーボン（NPC）を合成した。MOFにはZn<sup>2+</sup>と2-Methylimidazole (Hmim) から構成されるZIF-8を用い、このメタノール懸濁液を超音波ネブライザーで噴霧し液滴とした後N<sub>2</sub>ガスに同伴させて、1100°Cで炭化することで、球状NPC(SP-NPC)を得た。これをHClで洗浄することで残存Znを除去し活性化したNPC(acSP-NPC)を得た。同伴ガス流量および懸濁液濃度を変化させ、9種のSP-NPC-*n*およびacSP-NPC-*n* (*n*=1-9)を得た。

同伴ガス流量が高い、つまり滞留時間が短い、あるいは懸濁液濃度が高いほどSP-NPC-*n*に含まれるZn残存量は多くなった。また全ての条件で0.2-0.3 μmの球状の粒子が得られた。さらにacSP-NPC-*n*は約1000 m<sup>2</sup>/gのBET表面積を示した。acSP-NPC-*n*は最大47.9 F/gの静電容量を示し、電気二重層キャパシタとしての応用が期待できる。

## 2. 助成期間内での研究成果の概要

## 1. 緒言

ナノポーラスカーボン（NPC）とは高い表面積と狭い細孔径分布を有する多孔質材料であり、有機汚染物質の吸着および分離用途に魅力的な特徴を有している。そのため、スーパーキャパシタや水処理用の吸着材として幅広く用いられてきた。近年金属有機構造体（Metal-Organic Frameworks, MOF）がNPCを作製するための優秀な前駆体として期待されている。MOF由来のナノポーラスカーボンはMOF構造に起因した細孔構造から高い表面積、大きな細孔容積を有している。

本研究ではZn<sup>2+</sup>と2-Methylimidazole (Hmim) から構成されるZIF-8を扱う。ZIF-8はMOFの中でも小さい細孔径（3.4 Å）を有し、合成が容易で水熱安定性に優れている。ZIF-8由来のNPCは構造に大きな変化が生じず、高い電気化学特性を示すことから電極への応用が期待されている。ただし、電気化学特性の向上のために粒子形状の制御が必要であると考えられている。

粒子形態制御手法として本研究では噴霧乾燥法に着目した。噴霧乾燥法では粒子懸濁液を噴霧・乾燥することで、充填率の高い球状や中空の微粒子を生成することが可能である。このような特徴を持つNPCは高い電気化学特性が期待される。

以上のことから、本研究では、超音波ネブライザーを用いた噴霧炭化による均一球状NPCの合成を行うことを目的とした。

## 2. 実験方法および実験装置

### 2.1 ZIF-8 の室温合成

Hmim と  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  をそれぞれ MeOH に溶解させ、室温で 24 h攪拌しながら混合し、合成した。

### 2.2 噴霧装置による噴霧乾燥

実験装置概略図を Fig. 1 に示す。本装置は超音波ネブライザー、シリジンポンプ、石英管、焼成炉から構成される。事前乾燥過程では 400°C に加熱し、炭化過程では 1100°C に加熱した。合成した ZIF-8 を乾燥粉末にせずに MeOH に懸濁させることで粒子懸濁液を調製した。Table.1 に示した条件で調製した粒子懸濁液を超音波ネブライザーヘシリジンポンプで供給し、 $N_2$  ガスを流すことにより粒子懸濁液を噴霧した。液滴が加熱管を移動する間に溶媒を蒸発させることで、粉末としてフィルターで回収した (SP-NPC-n; n=1~9)。その後 HCl で活性化した目的生成物 (acSP-NPC-n; n=1~9) を得た。得られた生成物 (SP-NPC-n, acSP-NPC-n) は、XRD、SEM、XPS、窒素吸着およびサイクリックボルタメトリー (CV) 測定によって評価した。

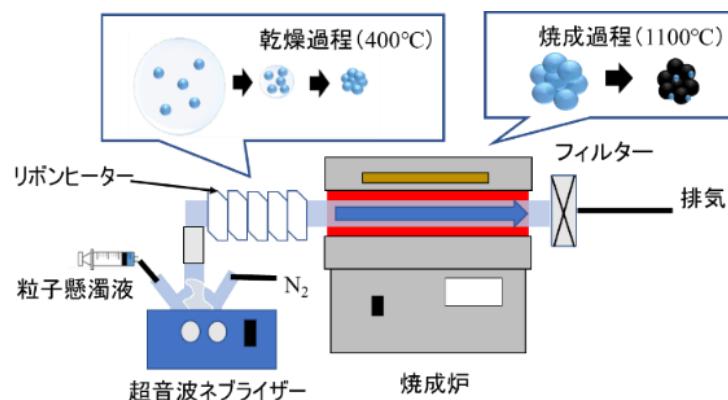


Fig. 1 Spray carbonization equipment

Table.1 Experimental conditions and sample numbers

Concentration [wt%]	N <sub>2</sub> flow rate [L/min]		
	0.4	0.8	1.2
0.21	1	4	7
0.15	2	5	8
0.12	3	6	9

## 3. 結果および考察

### 3.1 SP-NPC-n および acSP-NPC-n の XRD 測定

Fig. 2 に示すように、洗浄前後でグラファイト様炭素 (002) に対応する 26° 付近にブロードなピークが観測された。また、HCl 洗浄前は SP-NPC-1,2,3 を除くサンプルで 43° 付近に焼成によって生じた Zn に起因するピークがみられたが HCl 洗浄後にはそのピークは消失したことがわかる。ここで、SP-NPC-1,2,3 は低流量であるため、滞留時間が長く粒子が十分に加熱されたため Zn が蒸発したと考えられる。

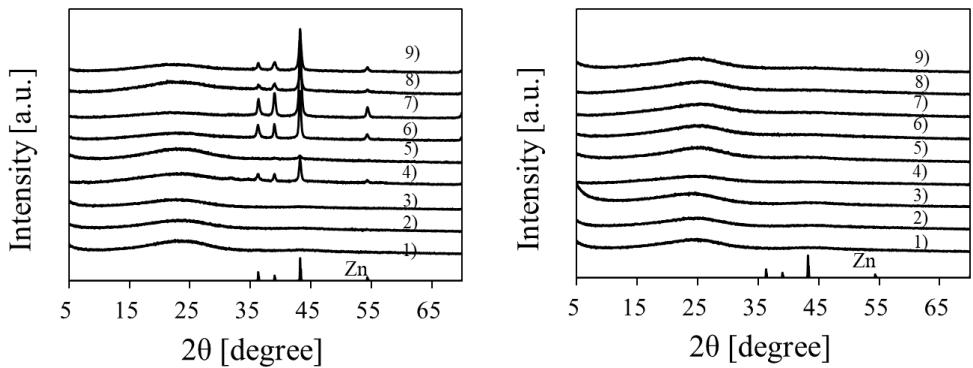


Fig. 2 XRD patterns of SP-NPC-n and acSP-NPC-n.

### 3.2 acSP-NPC-n の SEM 観察及び粒子径分布

acSP-NPC-n の SEM 画像を Fig.3 に示す。この画像より均一な形の球状の粒子が得られたことがわかる。また、HCl 洗浄を行った後でも球状を保っていることがわかる。さらに、粒子径分布は粒子懸濁液濃度、N2 ガス流量の影響による違いがあった。濃度が高いと液滴内に含まれる ZIF-8 粒子数が多くなり平均粒子径は大きくなると考えられる。流量が高いと滞留時間が短く、炭素骨格の収縮が抑えられるため平均粒子径は大きくなると考えられる。

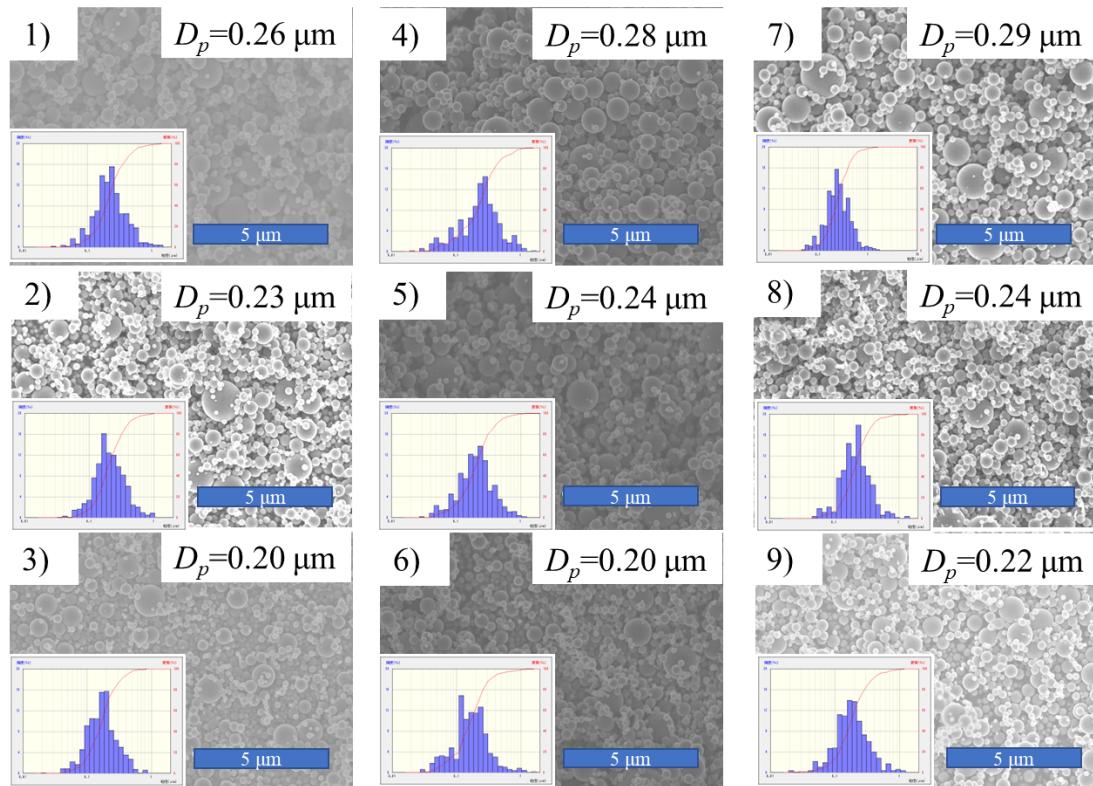


Fig.3 SEM image of acSP-NPC-n

### 3.3 SP-NPC および acSP-NPC の XPS 測定

SP-NPC および acSP-NPC の XPS による元素分析の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) は SP-NPC-4、acSP-NPC-4 のワイドスペクトルを示し、HCl 処理によって ZIF-8 由来の Zn のピークが減少していることから HCl 洗浄によって発生した Zn を除去できていることが確認できた。

続いて、(b) では acSP-NPC-2 の C1s のナロースペクトルを示す。グラファイト状炭素相 ( $sp^2$  C-C) に対応する約 284.8 eV のピークがみられることから、黒鉛化が進行していることがわかる。また、これらはすべてのサンプルに対して共通した結果であった。

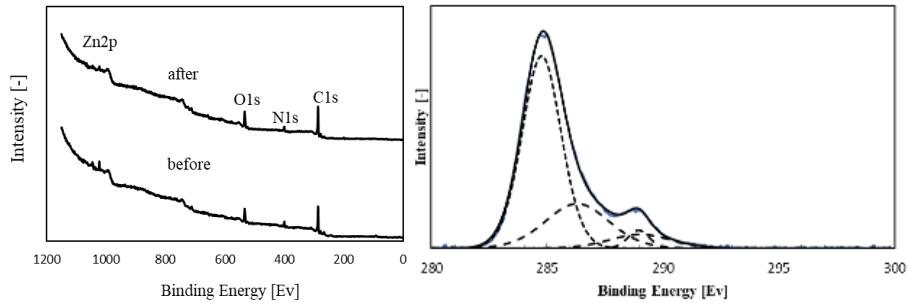


Fig. 4 (a) XPS survey curves for SP-NPC-4/acSP-NPC-4 ;C 1s spectra for (b) acSP-NPC-2

### 3.4 窒素吸着測定

acSP-NPC-n の吸着等温線を Fig. 5 に示す。すべてのサンプルで HCl 洗浄前に比べて洗浄後は吸着量が多くなり BET 表面積も増加した。また SP-NPC-n では I 型の等温線を示し、マイクロ孔 (2nm 以下) の存在が示唆された。最も高い表面積は acSP-NPC-5 であった。しかし、低流量の場合でもすべての濃度で高い表面積を示している。これは滞留時間が長く、予め Zn が取り除かることで残存 Zn 量が少なく、微細孔が他のサンプルと比較して多いからだと考えられる。一方で高流量では残存 Zn が比較的多く、Zn の消失による細孔の数が少ないためと考えられる。

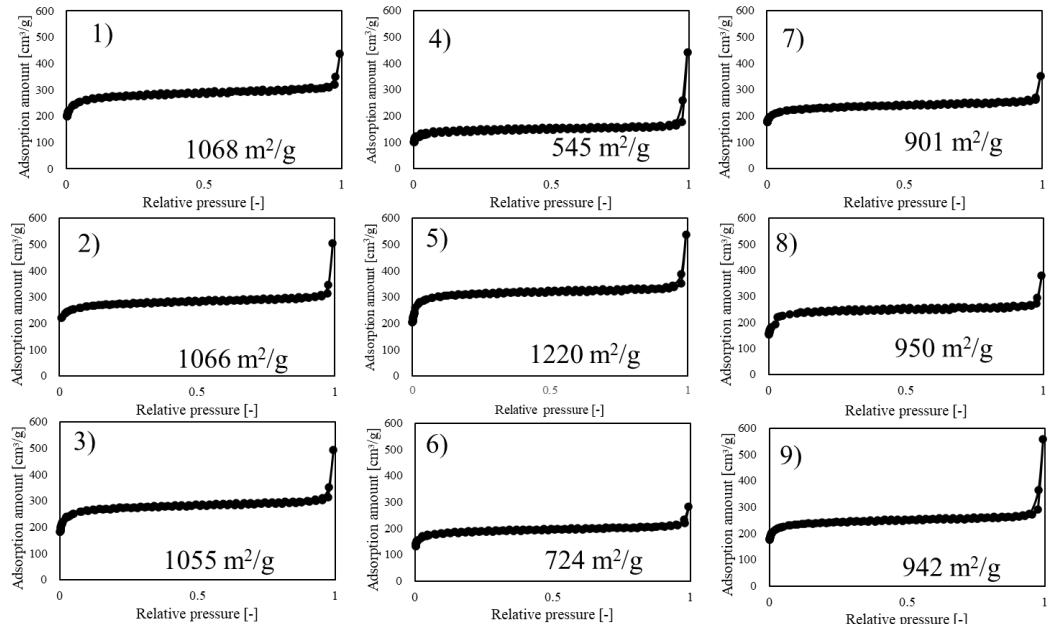


Fig. 5  $N_2$  adsorption isotherms of acSP-NPC-n

### 3.5 CV 測定

CV 測定は、洗浄前と同様に 3 電極システムを用いて、1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水性電解質中で行った。acSP-NPC-*n* の CV 測定によって得られた CV 曲線を Fig. 6 に示す。すべての条件で、CV 曲線は-0.6~0.4 V の電位範囲 (vs SCE) で比較的長方形の形を示し、これは Electric double-layer capacitor (EDLC) の典型的な形であった。またすべてのサンプルでわずかに長方形状の CV 曲線にハングが観察されたことで、容量反応が EDLC とファラデー酸化還元反応の組み合わせから生じたことを示している。

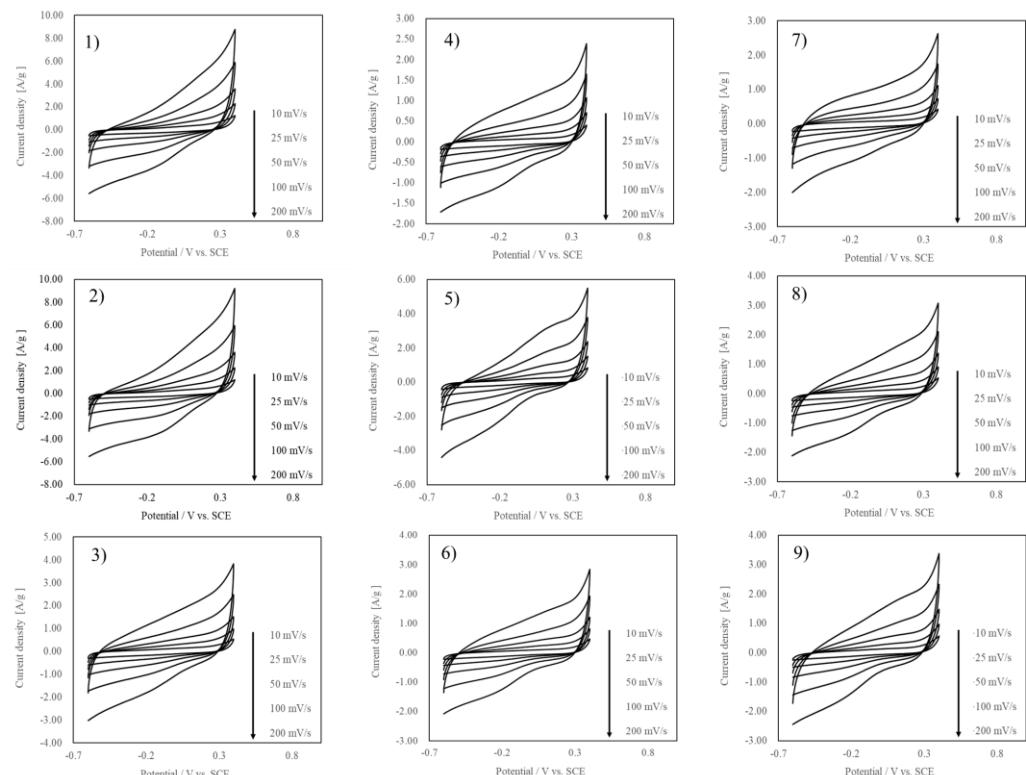


Fig. 6 CV curves at different scan rates for acSP-NPC-*n*.

CV 曲線から計算された SP-NPC-*n* のスキャンレート毎の比容量は Fig. 7、スキャンレート 50 mV/s の静電容量を Table 2 に示す。最も静電容量が高くなったのは SP-NPC-2 であることがわかった。これは BET 表面積が高く活性炭表面と電解液の接触している面積が広いため、より多くのイオンを取り込めたからだと考えられる。また、滞留時間が長いことによって材料のグラファイト化が促進され、導電性が高いためであると考えた。

この結果より HCl 洗浄によって NPC の活性化に成功したことが言える。

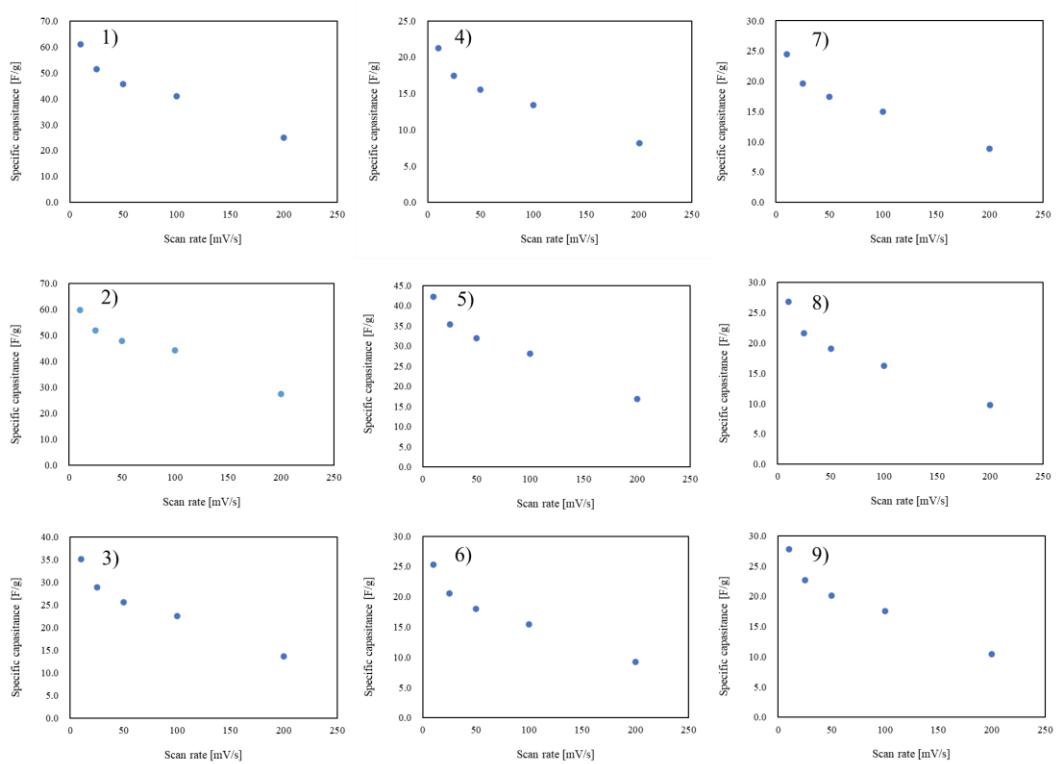


Fig. 7 Specific capacitance curves at the different scan rates for acSP-NPC-n.

Table.2 Capacitance at scan rate of 50 mV/s

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Capacitance [F/g]	45.6	47.9	25.6	15.6	31.9	25.3	17.4	19.0	20.1

#### 4. 結言

噴霧炭化で合成した SP-NPC-n は均一な球状をしており、HCl 洗浄後でも球状を維持したまま高表面積な acSP-NPC-n を合成できた。

また、濃度と流量の変化によって粒子サイズに変化があった。特に流量は滞留時間にも関わり、細孔特性や電気特性に影響を与えることがわかった。

さらに、acSP-NPC-1~3 は静電容量が高く、特に acSP-NPC-2 は 50mV/s で 47.9 F/g となり最も良い値であった。スキャンレートを増加させても静電容量を保持していたため良好な電気特性があるのでないかと考えた。

### 3. 研究発表

#### 【学会発表】

1. ○河本 旺人、久保 優、島田 学、「噴霧乾燥法による MOF 由来ナノポーラスカーボンの合成」、第 39 回 エアロゾル科学・技術研究討論会、YB108、神奈川、2022 年 8 月 3 日