

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03443

研究課題名（和文）多孔性配位錯体の結晶複合化による相乗的構造転移現象の機構解明と吸着挙動制御

研究課題名（英文）Synergetic Structural Transition Phenomena in Metal-Organic Framework with Hybrid Crystal Structures

研究代表者

渡邊 哲（Watanabe, Satoshi）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80402957

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：構造に柔軟性を有する多孔性有機金属錯体(Soft MOF)をコアシェル型に複合化することによるゲート吸着挙動の変化機構を解明すべく、Soft MOFの1種であるZIF-8とZIF-67を対象に、コアシェル粒子の合成とその吸着特性評価を行った。その結果、混合性能に優れたマイクロリアクタを用いることで、サイズ、シェル厚みが均一なコアシェル粒子の合成に成功した。さらに、コアとシェルの界面の形成が、協奏的なゲート吸着挙動を誘起することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、Soft MOFが示す構造転移に起因する特異な吸着挙動を制御し、所望の条件での構造転移を示す材料設計指針の確立を目指している。錯体微粒子の化学組成を試行錯誤的に変える従来の試みとは全く異なり、粒子径・形状の制御および結晶複合化による相乗的な構造転移制御、そして、それにより吸着特性制御を目指すというアプローチは、特性制御手法の新たな可能性を示すものである。本研究の成果をもとにすれば、常圧でのガス貯蔵と環境に応答した吸着・脱着を可能とするスマート吸着材や、精密なゲート吸脱着圧制御に立脚した分子センサー、分子モーターの創製などが見込まれ、多様な分野への波及効果が期待される。

研究成果の概要（英文）：Metal organic frameworks with flexible structures (soft MOFs) show a unique adsorption property, which is called as "gate adsorption". In the present study, we used ZIF-8 and ZIF-67 as a model system. We synthesized core-shell type ZIF particles and investigated their adsorption properties. Our experiments demonstrated that a microreactor with an excellent mixing performance enabled the synthesis of uniform core-shell particles. In addition, we found that the existence of the interfaces between core and shell domains induced cooperative structural transition of ZIF framework to result in a adsorption behavior that is not described by those of single component ZIF-8 and ZIF-67 particles.

研究分野：コロイド分散系工学

キーワード：コアシェル粒子 マイクロリアクタ MOFs ZIFs ゲート吸着 複合化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災の教訓を踏まえ、クリーンなエネルギーを安定的に供給可能な分散型エネルギーシステムの構築と普及が急務であるが、そのために重要な課題の1つが、メタンや水素といった気体貯蔵材料の開発である。これからの貯蔵材料に求められるのは、大きな貯蔵能はもちろん、繰り返し使用に対する高い安定性と耐性、そして使用環境に応じた貯蔵/放出圧力の制御性であろう。それらを満たす貯蔵材の有力な候補として、柔軟性多孔性結晶と呼ばれる多孔性材料が、注目を集めている(Horike *et al.*, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 695)。柔軟性多孔性結晶は、金属イオンと有機配位子が自己集合的に組み上がった多孔性の有機金属錯体(Metal Organic Framework; MOF)の1種で、Soft MOFとも呼ばれ、その構造の柔軟性ゆえに無孔構造から多孔構造へとステップ状に構造転移することが特徴である (Fig. 1)。Soft MOF 特有の「ゲート吸着」と呼ばれる、圧力の閾値における急激なガス吸着現象は、この構造転移に起因するもので、これを誘起する気体の種類に選択性が高いことが特徴である。この吸脱着圧力の制御性は気体貯蔵材として有力であるが、実用に向けては、使用環境に応じたゲート吸着圧の調節という柔軟な機能設計能が求められる。しかし、その現象の複雑さと金属イオンと有機配位子の組み合わせの膨大さゆえに、任意のゲート吸着圧を示す Soft MOF の設計はおろか、ゲート吸着の現象理解すらままならない現状である。

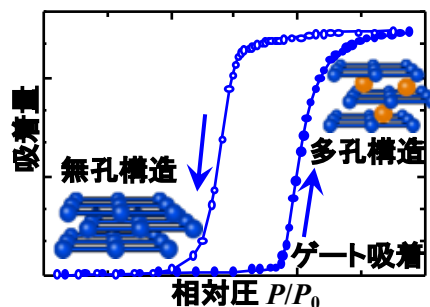


Fig. 1 Soft MOFが示す吸着等温線

この現状に対し研究代表者らは、Soft MOF 構造を取り扱った分子吸着シミュレーション検討を通して、ゲート吸着現象は、Soft MOF の多孔体への転移がもたらす構造自体の不安定化を、分子吸着による安定化が上回ることによって生じることを明らかにしている (*J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 164707; *Langmuir* **2012**, 28, 5093; *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 054708; *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 044707; *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 8445)。すなわち、Soft MOF の構造転移による不安定化の度合いは結晶サイズと粒子表面の安定性(結晶面)に応じて変化し、分子吸着による安定化の度合いはSoft MOF を構成する金属イオンと有機配位子に依存する。したがってこの結果をもとにすれば、

- ・粒子径をサブミクロン以下のサイズまで小さくし、かつ形状を揃えて合成すること
- ・結晶内に複数の金属イオン・有機配位子を共存させ、その配置を精密に制御すること

によって、ゲート吸着圧の制御可能性が予見される。実際に、ここ数年で、ゲート吸着圧の粒子径依存性(Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 20727)や、複数の金属イオン、有機配位子を混合することによる吸着挙動の変化(Eum *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4191 など)は報告され始めてはいるものの、それらは、いわば試行錯誤的に行われた検討の結果であり、現象の本質的な理解には至っていない。すなわち、Soft MOF のマイクロ構造、粒子径、粒子形状を制御可能な合成手法の確立と、それに基づいた系統的な現象の検討が求められている。

しかし、既存のバッチ式の合成法では、混合時に生じる濃度分布の影響により、異なる配位子を混合するとそれらはランダムに配置されてしまう上に、粒子径と形状の制御も一般に困難である。それを解決するのが、混合性能と温度制御に優れたマイクロリアクタの適用である。マイクロリアクタがもたらす均一な反応場が、瞬時の核生成と粒子成長を促すことで単分散な粒子合成だけでなく、フロー合成ゆえに、複数の金属イオンや有機配位子を任意の滞留時間で混合、反応させることで、結晶が積層したマイクロ構造の精密制御も大いに期待できる。研究代表者らはこれまでの研究で、溶媒熱合成法が必要とされるMOFでも、金属イオンと有機配位子を高濃度条件下でマイクロリアクタを用いて反応させることで、単分散なSoft MOF 粒子を室温合成できることを見出している(*Chem. Eng. J.*, **2013**, 227, 145; 粉体工学会誌 **2015**, 52, 382 & 707)。さらに、対象は貴金属ではあるものの、マイクロリアクタを連結したプロセスによって、層状構造を有する複合微粒子合成を実現している(*Part. Part. Syst. Charact.*, **2015**, 32, 234; *Adv. Powder Technol.* **2016**, 27, 2335)。以上のように、研究代表者らのSoft MOF 構造転移挙動を扱うシミュレーション技術とマイクロリアクタを活用した複合微粒子合成技術を組み合わせることで、以下の目的達成が可能と考えている。

### 2. 研究の目的

本研究では、複合型Soft MOFとして、異なるMOF種が積層したコアシェル型Soft MOF 粒子の合成手法の確立をまず目指す。具体的には、粒子サイズと形状が揃ったSoft MOF の合成条件と、それをコアとして別種のSoft MOF で被覆するプロセスについて詳細に検討する。さらに、合成したコアシェル型MOF 粒子の吸着等温線を測定し、Soft MOF シェル部の構造転移に起因する吸着/脱着挙動と、コアシェル型粒子の構造との関係を明らかにする。それによって、界面の存在が構造転移挙動に与える影響を解明することが目的である。

### 3. 研究の方法

用いるSoft MOFとして、本研究では、Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)-8 と ZIF-67 を対象

とした。ZIF-8 は、亜鉛イオンを有機配位子である 2-メチルイミダゾール(Hmim, リンカー)が架橋したソーダライト型の結晶構造を持ち、リンカーの回転に起因する構造柔軟性を発現する(Fig. 2)。一方 ZIF-67 は、ZIF-8 とほぼ同じ構造を有しており、金属イオンのみが異なる(コバルトイオン) Soft MOF であるため、複合化が比較的容易と見込まれるため、モデル系として採用した。

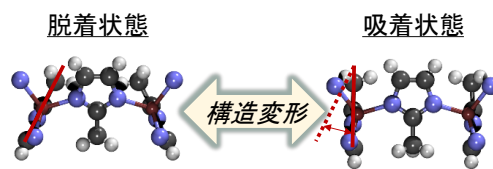


Fig. 2 ZIF-8 の構造変化

粒子のマイクロ構造と吸着特性の関係を評価するにあたり、粒子の精密合成が求められる。しかし、一般的に広く用いられるバッチ式合成では、混合時に生じる濃度分布によって核生成と粒子成長の制御が困難であり、粒子のマイクロ構造に個体差が生じてしまう。そこで、混合性能に優れた中心衝突型マイクロリアクタを用いて粒子を合成した。このマイクロリアクタは、供給された 2 種類の原料液を各々 7 本の流路に分割し、リアクタの中心部で衝突させることで迅速な混合を実現する(*Adv. Powder Technol.* **2017**, *28*, 3104)。本研究では、ZIF-8 をコア、ZIF-67 をシェルとする ZIF-8@ZIF-67 粒子、さらにはコアとシェルを入れ替えた ZIF-67@ZIF-8 粒子、そして ZIF-67 と ZIF-8 を交互に複数積層させた多層シェル粒子の合成を試みた。コアシェル粒子の合成は、(a) コア粒子合成過程と (b) コア粒子表面でのシェル形成過程の 2 ステップで行った。

#### (a) コア粒子合成過程

金属イオン水溶液と Hmim 水溶液をマイクロリアクタで混合、反応させることでコア粒子を合成した。得られた粒子は遠心分離によって回収し、真空乾燥した後に SEM, N<sub>2</sub> 吸着等温線測定によって評価した。また、粒径は SEM 像から求めた円相当直径の個数平均とした。

#### (b) コア粒子表面でのシェル形成過程

Hmim を溶解させたコア粒子のメタノール懸濁液と金属イオンのメタノール溶液をマイクロリアクタで混合、反応させることでコアシェル粒子を合成した。得られた粒子は遠心分離によって回収し、真空乾燥した後に SEM, STEM, N<sub>2</sub> 吸着測定によって評価した。また、粒子内の金属元素の混成比は ICP 発光分光分析法によって測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) コア粒子合成

[Zn<sup>2+</sup>] = 50 mM, [Hmim] = 3.0 M の水溶液をマイクロリアクタによって混合して得られた粒子の SEM 像を Fig. 3 に示す。この SEM 像から粒径のばらつき指標である CV 値(= 粒径の標準偏差/平均粒径)を求めたところ、バッチ式合成では 20%であった CV 値が 14%まで減少していた。これは、迅速な混合により、核生成期と粒子成長期が明確に分断されたためと考えられる。このことから、粒径制御におけるマイクロリアクタの有用性が確認された。

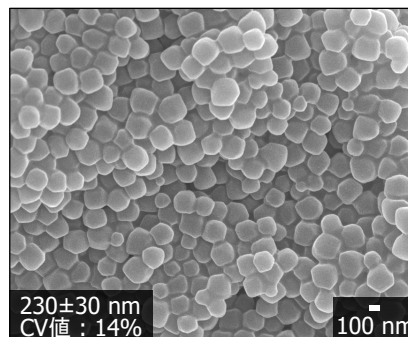


Fig. 3 ZIF-8 の SEM 像

#### (2) コアシェル粒子合成

ZIF-8 粒子質量濃度  $\phi_w = 5.8$  mg/mL, [Hmim] = 0.2 M のメタノール懸濁液と, [Co<sup>2+</sup>] = 25 mM のメタノール溶液を混合して得られた粒子の STEM-EDX 像を Fig. 4a に示す。粒子の中心部に亜鉛元素, 周辺部にコバルト元素が検出されていることから, ZIF-8@ZIF-67 粒子の形成が確認できる。また, 同様の手法によって, ZIF-67@ZIF-8 粒子の形成も確認された(Fig. 4b)。一方, 同条件のバッチ式で ZIF-67@ZIF-8 を合成したところ, 単一の ZIF-8 粒子が混在していた。これは, バッチ式合成の場合, 混合強度が低く, 亜鉛イオンがコア粒子表面に拡散するまでの距離が長くなり, ZIF-8 粒子が溶液中で均一核生成したためと考えられる。このことから, 迅速な混合がコアシェル粒子の形成には重要であることがわかった。

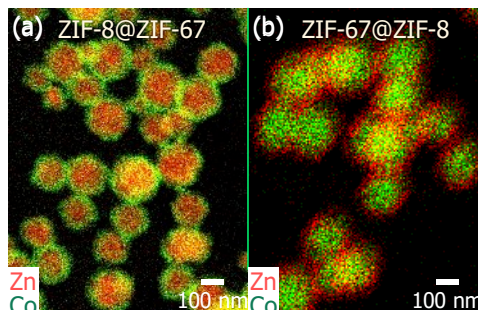


Fig. 4 コアシェル粒子の STEM-EDX 像

#### (3) シェル厚みとその層数の制御

シェル側の Soft MOF の原料濃度を [Hmim] = 0.2 M, [Co<sup>2+</sup>] = 25 mM に固定し, コア粒子濃度  $\phi_w$  を変化させることで, シェル厚みの異なる ZIF-8@ZIF-67 粒子の合成を試みた。STEM-EDX 像および SEM 像から, いずれの濃度においても ZIF-67 シェルが形成していることがわかる。シェル厚みについて検討すると,  $\phi_w$  が小さくなるにつれて, 20 nm, 70 nm, 80 nm と大きくなっていることがわかった(Fig. 5)。これは, 粒子ひとつあたりに供給されるシェルの原料が多くなったためと考えられる。また, コア粒子

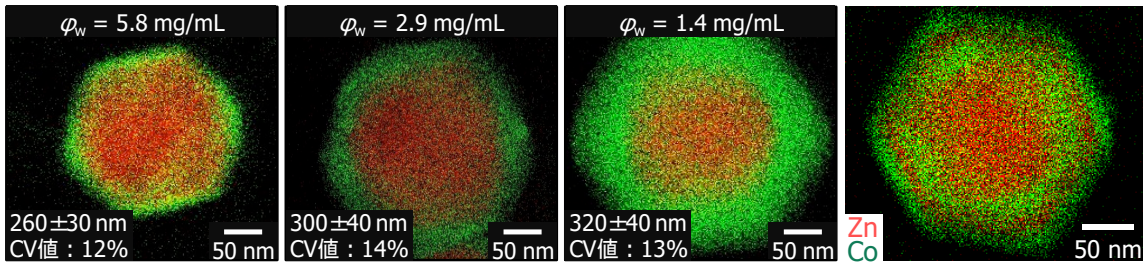


Fig. 5 異なるコア粒子濃度におけるシェル形成

Fig. 6 多層型コアシェル粒子

および種々の条件で合成したコアシェル粒子の粒径を測定したところ、CV 値はいずれも 15%前後で変化がなかった。このことから、シェル厚みに個体差のないコアシェル粒子の形成が確認できた。さらに、粒子内における界面の面積を制御すべく、異種の Soft MOF が交互に積層した多層型コアシェル粒子の合成を試みた。合成したコアシェル粒子をコアとし、上述の手法を用いてさらにシェルを形成させる操作を繰り返したところ、多層型コアシェル粒子の形成が確認された(Fig. 6)。この形状における粒子内のドメインは、シェル厚みと層数によって制御可能であるため、粒子のマイクロ構造による吸着特性変化メカニズムを解明する上で重要な対象となる。

#### (4) コアシェル粒子が示す特異な吸着挙動

合成したコアシェル粒子の吸着等温線を Fig. 7a に示す。ZIF-8 粒子、ZIF-67 粒子の双方に見られる相対圧  $1.0 \times 10^{-2}$  付近と  $2.0 \times 10^{-2}$  付近のステップ状の吸着量増加はリンカーの回転に起因するゲート吸着によるものである。ZIF-8@ZIF-67 粒子にも同様に、2 箇所ゲート吸着が見られたが、低圧側のゲート吸着圧は ZIF-8 粒子と ZIF-67 粒子が示すゲート吸着圧の中間の値を示した。ZIF-8@ZIF-67 粒子が示した吸着等温線と、ZIF-8 粒子と ZIF-67 粒子が示した吸着等温線をコアシェル粒子の混成比で足し合わせたものを比較すると、挙動が異なることがわかった。これは、コア部とシェル部の界面を通して 2 種類の Soft MOF が協奏的に構造変形していることを示唆している。

一方で、高圧側のゲート吸着による吸着量増加は単一の Soft MOF 粒子、コアシェル粒子、多層型コアシェル粒子の順に緩慢になることがわかった(Fig. 7b)。この緩慢な吸着量増加は、リンカーが徐々に回転したことによるものと考えられる。興味深いことに、ZIF-8 と ZIF-67 の固溶体が示すゲート吸着による吸着量増加は急峻だったことから、2 種類の金属イオンの混成比によって吸着挙動が特徴づけられるのではなく、粒子内における界面の増加によって、協奏的なリンカーの回転が誘起され、緩慢な吸着量増加を示したのだと考えられる。この協奏的な構造変形を利用すれば、例えばゲート吸着圧が大きく異なる Soft MOF を複合化し、その粒子内の界面の面積を制御することで、広範囲でのゲート吸着圧制御が期待される。

#### (5) まとめ

2 種類の Soft MOF を複合化することによるゲート吸着圧変化機構を解明すべく、コアシェル粒子の合成とその吸着特性評価を行った。粒子合成にマイクロリアクタを用いることで、コアサイズ、シェル厚みの揃ったコアシェル粒子および多層型コアシェル粒子の合成に成功した。得られた粒子の吸着等温線を測定したところ、単なる Soft MOF の物理的混合物および固溶体には見られない特異なゲート吸着挙動が観察された。これは、コア部とシェル部の Soft MOF が界面を通して協奏的に構造変形していることを示唆しており、粒子内の界面がゲート吸着圧を決定づける上で重要な役割を担っていることが明らかとなった。

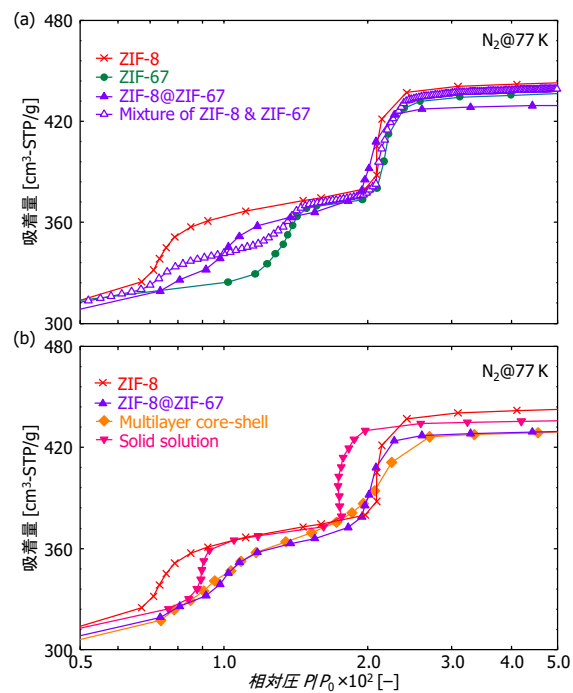


Fig. 7 吸着等温線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujiwara Atsushi, Watanabe Satoshi, Miyahara Minoru	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Core-Shell Metal-Organic Framework (ZIF-67@ZIF-8) Particles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Powder Technology, Japan	6. 最初と最後の頁 181 ~ 186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4164/sptj.56.181	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 11件）

1. 発表者名 Atsushi Fujiwara, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Flow microreactor synthesis of core-shell particles of soft porous crystals
3. 学会等名 9th International Colloids Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Watanabe, Akiko Fukuta, Shotaro Hiraide, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Particle Size Dramatically Changes Gate Adsorption Pressures of Soft MOF (ELM-12)
3. 学会等名 13th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永井和宏, 竹本 格, 渡邊 哲, 宮原 稔
2. 発表標題 AFMを用いた層状多孔性配位錯体の構造変形に伴う応力の直接測定
3. 学会等名 化学工学会姫路大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Fujiwara, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 On the Role of Microscale Structures in Adsorption Behaviors of Core-Shell Structured Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 12th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids (COPS-XII) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤原篤史, 渡邊 哲, 宮原 稔
2. 発表標題 コアシェル型ソフト多孔性錯体の創製とその特異な吸着挙動の検討
3. 学会等名 2018年度粉体工学会春期研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Fujiwara, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Core-Shell Metal-Organic Framework Particles
3. 学会等名 92nd ACS Colloid & Surface Science Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Fujiwara, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Unique Adsorption Behavior Induced by Interfaces in Core-Shell Soft MOF Particles
3. 学会等名 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Fujiwara, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 On the Role of Interfaces in Gate Adsorption Properties of Core-Shell Soft MOF Particles
3. 学会等名 8th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤原篤史, 渡邊 哲, 宮原 稔
2. 発表標題 コアシェル型ソフト多孔性錯体の創製と界面特性を活用した吸着挙動制御の可能性
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 仲谷郁哉, 渡邊 哲, 宮原 稔
2. 発表標題 複合型多孔性錯体(MOF)微粒子のフロー式合成と吸着特性評価
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoshi Watanabe, Atsushi Fujiwara, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Flow Microreactor Synthesis of Core-shell Particles Composed of Soft Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 International Conference on Micro Reaction Technology 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoshi Watanabe, Akiko Fukuta, Shotaro Hiraide, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Control in Gate Adsorption Pressures of Soft MOF (ELM-12) with Varied Particle Sizes
3. 学会等名 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Fujiwara, Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Flow Microreactor Process of Soft Porous Crystal (SPC) Nanoshells
3. 学会等名 91st ACS Colloid & Surface Science Symposium (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Atsushi Fujiwara, Shuji Ohsaki, Satoshi Watanabe, Kazuhiro Mae, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Nucleation and Growth Processes of Soft MOF (Zeolitic Imidazolate Framework-8) Particles
3. 学会等名 IUMRS-ICAM 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Satoshi Watanabe, Shotaro Hiraide, Akiko Fukuta, Hideki Tanaka, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Soft MOF Particles
3. 学会等名 IUMRS-ICAM 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 仲谷郁哉, 渡邊 哲, 大崎修司, 前 一廣, 宮原 稔, 松田亮太郎
2. 発表標題 機能性制御に向けた多孔性錯体の複合化技術の開発
3. 学会等名 第68回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡邊 哲, 仲谷郁哉, 大崎修司, 松田亮太郎, 宮原 稔
2. 発表標題 多孔性配位高分子微粒子のマイクロフロー式合成と複合化
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤原篤史, 渡邊 哲, 前 一廣, 宮原 稔
2. 発表標題 マイクロリアクタを用いたコアシェル型MOF微粒子の創製と吸着挙動制御
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	宮原 稔  (Miyahara Minoru)  (60200200)	京都大学・工学研究科・教授    (14301)	