

令和 5 年 5 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05209

研究課題名(和文) 噴霧合成プロセスによる階層的な細孔構造を有する金属有機構造体の創製

研究課題名(英文) Preparation of hierarchical porous metal-organic frameworks by spray-synthetic process

研究代表者

久保 優 (Masaru, Kubo)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・助教

研究者番号：00633752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では申請者が開発した噴霧液滴を反応場として利用した金属有機構造体(MOF)の噴霧合成プロセスでメソ孔を形成する界面活性剤やポリマーなどのソフトテンプレートを用いることで、MOF固有のマクロ孔、ソフトテンプレートで形成されるメソ孔、粒子間空隙・中空空隙のマクロ孔をあわせ持つHP-MOFの合成に成功した。HP-MOFは階層的な細孔構造により物質拡散が促進され、高い吸着容量および優れたリサイクル性を有することを色素吸着実験により実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によりこれまで複数のステップが必要であったHP-MOFの合成を、ワンステップで行うことが可能となった。研究過程においてHP-MOFの合成の最適条件を明らかにしたこと、また環境にやさしい水を用いた合成可能性を見出したことに学術的意義がある。また社会的意義として、本手法は簡便かつ大量合成の可能なHP-MOF合成プロセスとして産業的な展開が可能となると期待する。

研究成果の概要(英文)：By using the spray synthesis process and the soft template method, I successfully synthesize a hierarchical porous metal-organic framework (HP-MOF) with micropores intrinsic to the MOF crystal structure, mesopores derived from soft-templates, and macropores formed by the spray synthesis process. The improved mass transfer efficiency owing to the hierarchical porous structure was confirmed by dye adsorption measurements.

研究分野：化学工学

キーワード：Metal-organic frameworks Spray-drying Mesoporous Hierarchical porous HKUST-1 Adsorption kinetic

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属有機構造体 (Metal-organic framework, MOF) は、金属イオンや金属クラスターと有機配位子が配位結合で規則的に配列した結晶性の多孔質材料である。MOF は、規則的な細孔構造を有し、高い表面積を持ち、その細孔径の制御が可能なることから、MOF はガス貯蔵・分離、触媒、ドラッグデリバリー、センサーなど、多くの用途に有望な材料である。これらの用途の効率を決定する重要なパラメータとしてゲスト分子の細孔内への物質移動があげられる。しかし、MOF に存在するマイクロ孔 (<2 nm) では、MOF 応用に用いられるゲスト分子の分子サイズに類似しているため、ゲスト分子の移動度が低い問題がある。そこで、MOF 固有のマイクロ孔に加えて、メソ孔 (2~50 nm) やマクロ孔 (50 nm 以上) を持つ階層型細孔構造 (Hierarchical porous) を持つ MOF (HP-MOF) が注目されている。メソ孔やマクロ孔がゲスト分子の輸送経路となり、MOF 固有のマイクロ孔への物質移動が促進されるため、触媒活性や吸着速度の向上することが知られている。

メソポーラス MOF は、配位子伸長法、欠陥形成法、ソフトテンプレート法などを用いて合成されてきた。配位子伸長法は、長い配位子を用いて、結晶構造に由来する均一なメソ孔を持つ MOF を合成する手法であるが、この方法には、構造の不安定性、相互貫入、高コストなどの制限がある。欠陥形成法は、エッチング、光分解、熱分解などの後処理によって、MOF 骨格に欠陥を形成することでメソポーラス MOF を得ることができる。しかし、この方法は精密な制御が必要であり、必然的にメソ孔の配列がランダムになる問題がある。ソフトテンプレート法は、界面活性剤やブロックコポリマーを構造指示剤 (SDA) として使用し、細孔のサイズや構造を柔軟に制御しながら、内部の MOF 結晶にメソポアを形成する方法である。

マクロポーラス MOF は、ハードテンプレート法、ゲル化法、ナノフュージョン法を用いて合成することができる。ゲル化とナノフュージョンでは、MOF ナノ粒子が急速に合成され、凝集してナノ粒子間にマクロ孔が形成される。申請者が開発した噴霧合成法はナノフュージョン法の一つであり、MOF の前駆体溶液を噴霧し、加熱により液滴を蒸発させることで MOF ナノ粒子が形成される。得られたナノ粒子は液滴蒸発の際に凝集することで、マクロポーラスな粒子間空隙や中空構造を形成する。

メソ孔およびマクロ孔をあわせ持つ HP-MOF はほとんど報告されておらず、少ない例としてソフトテンプレート法とハードテンプレート法の両方を用いて合成された。しかし、この方法では、HP-MOF を得るために、ハードテンプレート (ポリスチレンマイクロスフィア) の合成と、異なる化学処理による各テンプレートの除去という複数のステップが必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、申請者が開発したマクロ孔を形成する噴霧合成法で、噴霧溶液にソフトテンプレートを添加することでマイクロ-メソ-マクロにわたる階層的な細孔構造を有する HP-MOF をワンステップで合成することを目的とした。さらに HP 構造による物質移動の促進を確認するため、メチレンブルー (MB) の吸着速度や取り込み量を評価した。

### 3. 研究の方法

本研究では HKUST-1 ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ;  $\text{BTC}^{3-} = 1, 3, 5\text{-benzenetricarboxylate}$ ) と呼ばれる MOF を目的 MOF とした。HKUST-1 の原料である  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  および  $\text{H}_3\text{BTC}$  を SDA とともに水・エタノール・ジメチルホルムアミドの共溶媒に溶解させた前駆体溶液を調製した。SDA には、カチオン性界面活性剤 (臭化セチルトリメチルアンモニウム: CTAB) とキレート剤 (クエン酸: CA) からなる協同型テンプレートと、トリブロックコポリマー-P123 (PEO20-PPO70-PEO20) を用いた。また P123 では水のみを溶媒とした前駆体溶液も調製した。

自作噴霧乾燥装置を用いて調製した前駆体溶液を噴霧して液滴とした後、加熱することで HP-HKUST-1 を合成した。CTAB と CA を用いた試料を C-HKUST-1、P123 (有機溶媒) を用いた試料を P-HKUST-1、P123 で水溶媒を用いた試料を Paq-HKUST-1 と呼称する。比較のため、従来のバッチプロセスで合成した HKUST-1 (B-HKUST-1) と SDA を用いない噴霧合成で得た試料 Sp-HKUST-1 も合成した。

HP-HKUST-1 の結晶性と細孔特性は、粉末 X 線回折 (XRD) および窒素吸着測定により調べた。また、HP 構造による物質移動の促進を確認するため、メチレンブルー (MB) の吸着速度や平衡吸着量、再利用可能性を評価した。

### 4. 研究成果

図 1 に、B-HKUST-1、Sp-HKUST-1、C-HKUST-1、P-HKUST-1、Paq-HKUST-1 の XRD パターンを示す。すべての試料で  $2\theta = 6.7^\circ$  (200),  $9.5^\circ$  (220),  $11.6^\circ$  (222),  $13.4^\circ$  (400) に特徴的なピークを示し、HKUST-1 の合成に成功したことが確認された。P123 を用いた HKUST-1 の合成は報告されておらず、これが初めての合成例である。また Paq-HKUST-1 は、溶媒として水を使用しているにもかかわらず、HKUST-1 の XRD パターンが得られた。なお、水のみを溶媒として用いた場

合、P123 が存在しないと HKUST-1 は合成できないこともわかった。水溶液中での P123 を用いた HKUST-1 の結晶化メカニズムの解明は今後の研究課題である。

図 2 および図 3 に HP-HKUST-1 の窒素吸脱着等温線と NLDFT 細孔径分布 (PSD) を示す。B-HKUST-1 では、相対圧が 0.1 未満で吸着量が急増する I 型等温線を示し、マイクロ孔の存在を示した。PSD では 1 nm にピークを示し、これは HKUST-1 固有のマイクロ孔径と一致する。他の試料でも同相対圧領域で吸着量が急激に増加し、PSD では 1 nm の細孔径でピークを示した。B-HKUST-1 の比 BET 表面積 ( $S_{BET}$ ) とマイクロ孔容積 ( $V_{micro}$ ) はそれぞれ 1,963  $m^2/g$  と 0.72  $cm^3/g$  で最も高い。しかし、メソ孔容積 ( $V_{meso}$ ) とマクロ孔容積 ( $V_{macro}$ ) はそれぞれ 0.08 と 0.03  $cm^3/g$  と小さく、B-HKUST-1 は HP-MOF でないことがわかる。

Sp-HKUST-1 は、タイプ I と IV の等温線の組み合わせを示し、相対圧が 0.95 より大きい領域で吸着量が急激に増加した。この増加は、液滴中のナノ粒子の凝集によって形成された粒子間空隙が作るマクロ孔に起因している。しかし、PSD ではマクロポアに起因するピークは観察されない。一方、積算 PSD (図 4) は 50nm 以上でも増加が確認された。 $S_{BET}$  と  $V_{micro}$  はそれぞれ 1,560  $m^2/g$  と 0.60  $cm^3/g$  であった。 $V_{macro}$  および  $V_{macro}$  と全細孔容積  $V_t$  の比 ( $V_{macro}/V_t$ ) はそれぞれ 0.16  $cm^3/g$  および 19.6% となり、これらの値は B-HKUST-1 の値よりも高い。 $V_{meso}/V_t$  は 8.5% で B-HKUST-1 と同様であり、Sp-HKUST-1 がマクロポーラス MOF であることを示している。

C-HKUST-1 の吸着等温線は、高相対圧領域で吸着量上昇とヒステリシスループを示し、メソ孔の存在を確認することができた。NLDFT PSD から、メソ孔は 30 nm にピークを持つブロードなものであった。 $S_{BET}$  と  $V_{micro}$  はそれぞれ 1,240  $m^2/g$  と 0.45  $cm^3/g$  で Sp-HKUST-1 のそれよりもわずかに低い。しかし、高い気孔率は維持されている。

$V_{meso}$  と  $V_{macro}$  はそれぞれ 0.78  $cm^3/g$  ( $V_{meso}/V_t = 51.0%$ )、0.30  $cm^3/g$  ( $V_{macro}/V_t = 19.6%$ ) である。したがって、C-HKUST-1 は、マイクロ-メソ-マクロ孔を有する HP-HKUST-1 として得られた。

P-HKUST-1 と Paq-HKUST-1 もタイプ I と IV が組み合わされた等温線であり、メソ孔の存在を示すヒステリシスループが得られた。PSD はブロードで、P-HKUST-1 では 20 nm、Paq-HKUST-1 では 15 nm に細孔径ピークが確認された。 $S_{BET}$  と  $V_{micro}$  は、それぞれ P-HKUST-1 で 1,375  $m^2/g$  と 0.51  $cm^3/g$ 、Paq-HKUST-1 で 1,112  $m^2/g$  と 0.36  $cm^3/g$  となった。 $V_{meso}$  と  $V_{macro}$  は、それぞれ P-HKUST-1 が 0.44  $cm^3/g$  ( $V_{meso}/V_t = 33.0%$ )、0.38  $cm^3/g$  ( $V_{macro}/V_t = 28.5%$ )、Paq-HKUST-1 は 0.30  $cm^3/g$  ( $V_{meso}/V_t = 33.9%$ )、0.23  $cm^3/g$  ( $V_{macro}/V_t = 25.6%$ ) となっており、P-HKUST-1、Paq-HKUST-1 とともに HP-HKUST-1 であると確認できた。

階層型細孔構造による物質移動の向上を確認するため、モデル色素としてメチレンブルー (MB) を用いて、液相での吸

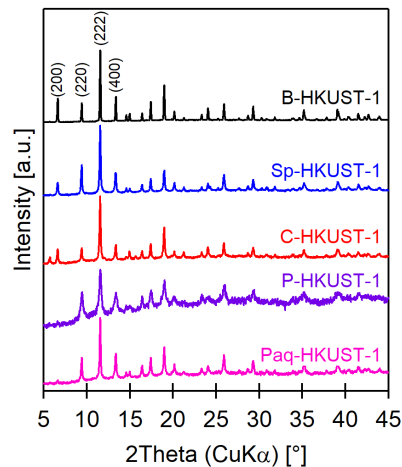


図 1 全試料の XRD パターン

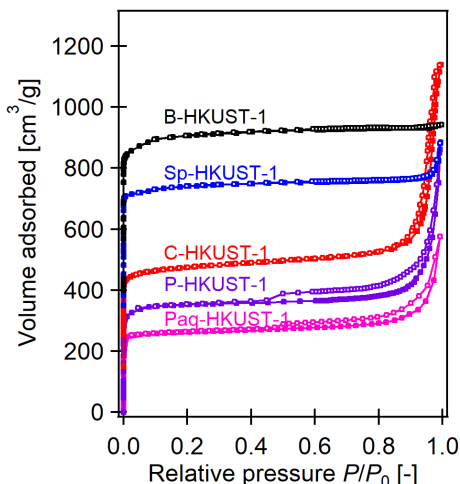


図 2 全試料の窒素吸着等温線  
B-HKUST-1、Sp-HKUST-1、C-HKUST-1 はそれぞれ 400, 300, 150  $cm^3/g$  オフセット

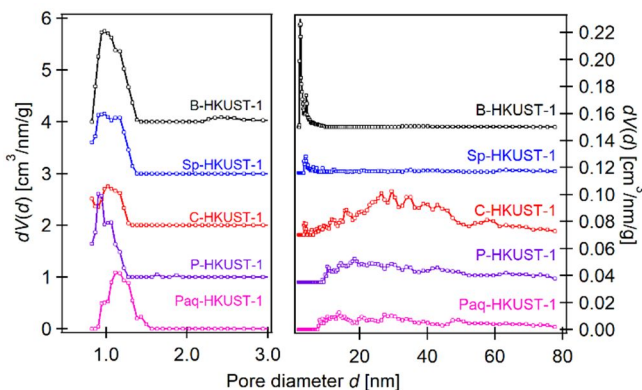


図 3 全試料の NLDFT 法で求めた細孔径分布

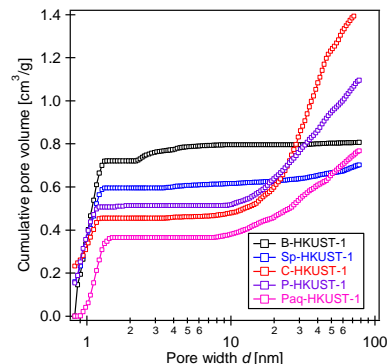


図 4 全試料の積算 PSD

着速度を測定した。図5は、MB 吸着速度曲線である。B-HKUST-1 のMB 吸着量 ( $q_t$ ) は時間と共に徐々に増加し、80 分後に吸着平衡に達した。Sp-HKUST-1 の  $q_t$  は3 分まで急速に増加し、その後徐々に増加し、60 分で平衡に達した。B-HKUST-1 よりも早い吸着平衡はマクロ孔の存在に起因するものだと考えられる。HP-HKUST-1 では、B-HKUST-1 および Sp-HKUST-1 よりも早く吸着平衡に達した。

得られた吸着速度曲線を、式(1)で示される擬二次吸着速度モデルを用いて解析した。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

ここで  $t$  は時間、 $q_e$  は平衡吸着量、 $k_2$  は擬二次速度定数をそれぞれ示す。すべてのサンプルにおいて、決定係数  $R^2$  値は 0.99 以上であった。そこで、 $k_2$  の値を比較する。HKUST-1 の固有マイクロ孔のみを持つ B-HKUST-1 では最も低い  $k_2$  の値 (1.98 mg/mg min) を示した。ファンデルワールス半径に基づく MB の分子サイズは  $0.7 \times 1.6$  nm であり、これは HKUST-1 の固有マイクロ孔径 (0.35 および 0.9 nm) よりわずかに大きい。このため、MB の物質移動が制限され、結果として B-HKUST-1 の  $k_2$  の値は小さくなると考えられる。マクロ孔とミクロ孔を持つ Sp-HKUST-1 は、B-HKUST-1 と比較して高い  $k_2$  値 (3.42 mg/mg min) を示した。これは、マクロポアが存在により物質移動が促進されることを示している。一方、Sp-HKUST-1 の  $k_2$  の値は、他の3種類の HP-HKUST-1 の  $k_2$  の値よりも低かった。Paq-HKUST-1 の  $k_2$  の値は 7.90 mg/mg min であり、Paq-HKUST-1 とほぼ同じマクロ孔容積を持つ Sp-HKUST-1 の2倍である。これは、メソ孔の存在により、物質移動がさらに促進されることを示している。C-HKUST-1 および P-HKUST-1 の  $k_2$  の値は、Paq-HKUST-1 の値よりも大きい。C-HKUST-1 と P-HKUST-1 の  $V_{\text{meso}}$  と  $V_{\text{macro}}$  の和は、Paq-HKUST-1 のそれよりも大きいので、大きなメソ孔とマクロ孔は、MB の物質移動を促進する。また、 $V_{\text{meso}}$  と  $V_{\text{macro}}$  の和に対する  $k_2$  のプロットは良好な相関を示していた。したがって、HP 構造が MB の物質移動を向上させることが定量的に確認された。

試料の MB 吸着量を初期 MB 濃度を変えて 25 での MB 吸着等温線を測定することで評価した(図6)。B-HKUST-1 の最大 MBED 吸着量 ( $Q_{e \text{ max}}$ ) は 216 mg/g と最も低い値となった。Sp-HKUST-1 は、 $Q_{e \text{ max}}$  が 434 mg/g と高い値を示し、MB 分子がミクロ孔に加えてマクロ孔の表面にも吸着していると考えられる。HP-HKUST-1 は、C-HKUST-1、P-HKUST-1、Paq-HKUST-1 でそれぞれ 758、764、784 mg/g と、さらに高い  $Q_{e \text{ max}}$  の値を示している。HP-HKUST-1 の  $Q_{e \text{ max}}$  が Sp-HKUST-1 と比較して高い値を示したのは、MB 分子がメソ孔表面に吸着したためと考えられる。

さらに HP-HKUST-1 のリサイクル性は、実用上重要である。そこで、吸着した試料をエタノールに浸すことで MB を除去し、その後、別の吸着試験を行った。HP-HKUST-1 を用いての5サイクルの MB 吸着実験より、すべてのサンプルにおいて、MB 容量は吸着サイクルの回数に応じてわずかに減少した。しかし、MB 吸着容量の最大減少幅は、5サイクル目で 10%であったことから、どのタイプの HP-HKUST-1 も、高い吸着容量と良好な安定性を示すことがわかる。

以上のように噴霧合成法によるマクロ孔形成と、ソフトテンプレートによるメソ孔形成を同時に行うことにより、マイクロ-メソ-マクロ孔をあわせ持つ階層型の細孔構造を有する MOF の合成に成功した。本研究によりこれまで複数のステップが必要であった HP-MOF の合成を、ワンステップで行うことが可能となった。研究過程において HP-MOF の合成の最適条件を明らかにしたこと、また環境にやさしい水を用いた合成可能性を見出したことに学術的意義がある。また社会的意義として、本手法は簡便かつ大量合成の可能な HP-MOF 合成プロセスとして産業的な展開が可能となると期待する。

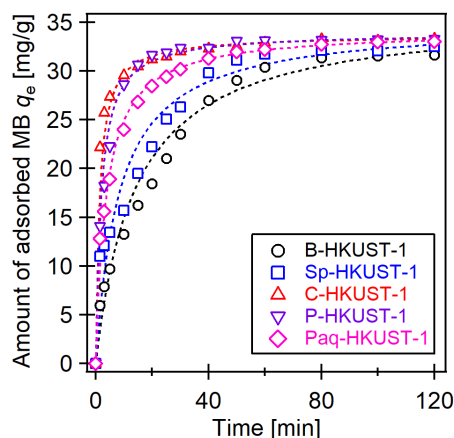


図5 全試料のMB 吸着速度曲線

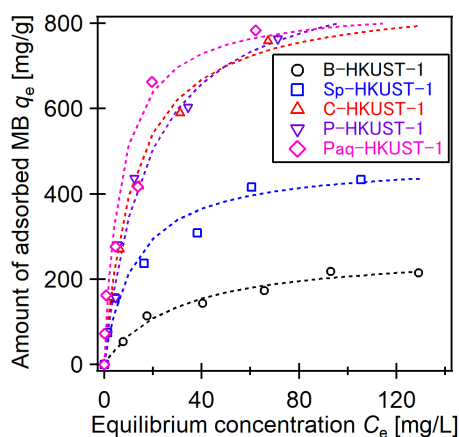


図6 全試料のMB 吸着等温線 (25°C)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0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 Kubo Masaru, Matsumoto Tomoki, Shimada Manabu	4. 巻 33
2. 論文標題 Spray synthesis of Pd nanoparticle incorporated HKUST-1, and its catalytic activity for 4-nitrophenol reduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Powder Technology	6. 最初と最後の頁 103701 ~ 103701
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.appt.2022.103701	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Fujii Yuji, Zhou Shujun, Shimada Manabu, Kubo Masaru	4. 巻 39
2. 論文標題 Synthesis of Monodispersed Hollow Mesoporous Organosilica and Silica Nanoparticles with Controllable Shell Thickness Using Soft and Hard Templates	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4571 ~ 4582
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.2c03121	査読の有無 無
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5件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 北野 知紘、久保 優、島田 学
2. 発表標題 階層的な細孔構造を有する金属有機構造体MOFの噴霧合成
3. 学会等名 第38回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内富 悠司、久保 優、三好 祐資、島田 学
2. 発表標題 噴霧合成した金属有機構造体UiO-66のガス吸着特性評価
3. 学会等名 第38回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田 早希、山崎 駿、久保 優、島田 学
2. 発表標題 金属有機構造体HKUST-1の形成メカニズムの解明
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保 優 松本 知樹、島田 学
2. 発表標題 噴霧合成プロセスにより機能性材料を複合した HKUST-1の吸着・触媒特性評価
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保 優
2. 発表標題 噴霧合成法によるMetal-organic frameworkの連続合成と形態制御
3. 学会等名 第21回反好会講演会（招待講演）
4. 発表年 2021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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------