

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：57101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420821

研究課題名(和文) 超臨界流体活性化法を用いた分子認識機能を有する多孔性配位高分子膜の開発

研究課題名(英文) Development of modification method of porous coordination polymer membrane using supercritical fluid

研究代表者

松山 清 (MATSUYAMA, Kiyoshi)

久留米工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授

研究者番号：40299540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界流体法による多孔性配位高分子(PCP)および金属有機構造体(MOF)の高機能化法について検討した。超臨界流体を用いた乾燥法により、PCP/MOFの比表面積が劇的に増加し、細孔構造が活性化されていることを示した。また、超臨界流体を用いた含浸法により、従来の汎用溶媒では困難とされてきたシングルナノレベルの微細な細孔内に化学物質を注入できることを示してきた。超臨界流体の含浸法により、生理活性物質であるイブプロフェンの含有量を30wt.%程度まで向上させることを達成した。さらにPtやPdなどの貴金属ナノ粒子を細孔内部に分散した状態で固定化し、高い活性を有する触媒の調製に成功した。

研究成果の概要(英文)：The supercritical CO₂ (scCO₂)-assisted drying and impregnation technique is developed for the modification of metal organic hybrid porous materials such as porous coordination polymer (PCP) and metal organic framework (MOF). ScCO₂ can overcome the limitations of diffusivity and mass transfer of conventional solvents and can introduce significant amounts of target materials into the pores of the PCP/MOF. The scCO₂-assisted impregnation and drying provided greater access to the pores of the MOFs/PCPs, subsequently producing larger pore volumes and leading to higher loading of guest bioactive molecules such as ibuprofen for drug delivery applications. Furthermore, we developed scCO₂-assisted ultrafine Pt and Pd nanoparticles immobilized inside MOF/PCP pores without metal nanoparticle aggregation. The resulting metal nanoparticles@MOF/PCP composites represent the highly catalytic activity.

研究分野：プロセス工学

キーワード：超臨界流体 多孔性配位高分子 金属有機構造体 ナノ粒子 分散 複合化

1. 研究開始当初の背景

多孔性配位高分子(PCP; Porous Coordination Polymers)または金属有機構造体(MOF; Metal Organic Frameworks)と呼ばれる多孔性金属錯体は、従来のゼオライトや活性炭等の吸着や膜分離材料と比較して分子デザインが極めて容易であり、優れた目的物質の吸着・分離特性が報告されており、その工業化が国内外で期待されている。これにともない、様々な構造を有する多孔性配位高分子が、種々の有機配位子と金属イオンの自己組織化を利用して、熱水およびソルボサーマル条件下(高温高压の水もしくは有機溶媒)で合成されている。多数の種類有機配位子と金属イオンの組み合わせが検討され、優れた特性を有する多孔性配位高分子が提案されている。しかしながら、多孔性配位高分子の特性をプロセッシング(製造技術)の観点から制御し、優れた特徴を有する多孔性配位高分子を開発しようとする研究例は極めて少ない。そこで本申請者は、プロセッシングの観点から多孔性配位高分子の製造プロセスにおける超臨界流体技術の利用方法について検討した。本申請者は、これまで超臨界流体を用いたナノレベルの微細な構造を有する材料の製造技術について検討を行ってきた。一般に通常の液体溶媒中での微細構造を有する材料の合成には、有機溶媒-水系の液液界面における両親媒性分子等の自己組織化機能を利用した液相法の利用が多い。しかし、これらの手法では、溶媒除去時における残留有機溶媒や液液界面における界面張力による微細構造の崩壊が問題となり、合成した材料が有するポテンシャルを十分に発揮する微細な構造を達成することは困難な場合が多い。多孔性配位高分子の場合、配位子にある程度の強度を有する分子を用いることで、溶媒除去時における微細構造の崩壊を回避してきたものの、溶媒除去時に発生する界面張力等による構造崩壊の完全な回避は困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、超臨界流体という特殊な環境を利用した多孔性配位高分子(PCP/MOF)の活性化法を提案し、これらの手法を利用して分子認識の可能な多孔質材料を開発することを研究目的とする。超臨界流体活性化法を用いて、多孔性配位高分子の高比表面積化や細孔内へのナノ粒子やリガンド分子(特定分子と特異的に結合する材料)の注入・表面処理技術を確立し、分離膜、高感度のガス・生体分子認識センサー、触媒、薬剤担体(DDS; Drug Delivery System)としての応用を目指す。

3. 研究の方法

テレフタル酸などの有機配位子および金属塩を原料として、ハイドロサーマルまたはソルボサーマル条件下にて、MIL-100(Fe)、MIL-53(Fe)、MIL-101(Cr)などのPCP/MOFの合成を試みた。さらに超臨界CO₂を用いた乾

燥処理および減圧乾燥処理を試み、PCP/MOFから溶媒を除去し、窒素吸着法によりPCP/MOFの比表面積を決定した。また、乾燥処理を施したPCP/MOFに対して、生理活性物質であるイブプロフェン、貴金属ナノ粒子の前駆体となる金属塩や金属錯体の含浸を試みた。生理活性物質であるイブプロフェンを含浸した場合、PCP/MOFからのイブプロフェンの溶出特性をパドル法により評価した。また、金属塩や金属錯体を含浸した場合、水素還元処理により細孔中に貴金属ナノ粒子を析出させ、PCP/MOFの細孔内に分散・固定化された貴金属ナノ粒子(Pd、Pt)の特性を評価した。さらに超臨界CO₂含浸法により調製したPt@MIL-101(Cr)の触媒特性は、アンモニアボラン(NH₃BH₃)の加水分解反応により評価した。

4. 研究成果

(1)PCP/MOFの高比表面積化および生理活性物質の含浸とDDSへの応用

PCP/MOFとしてMIL-100(Fe)(細孔径24~29Å)およびMIL-53(Fe)(細孔径8Å)に着目し、超臨界CO₂を用いた乾燥によるPCPの高比表面積化、超臨界CO₂含浸法を用いたPCP細孔内部への薬剤の高濃度含浸法について検討した。MIL-53(Fe)およびMIL-100(Fe)の77Kにおける窒素吸着によるBET比表面積の測定結果を図1および表1示す。

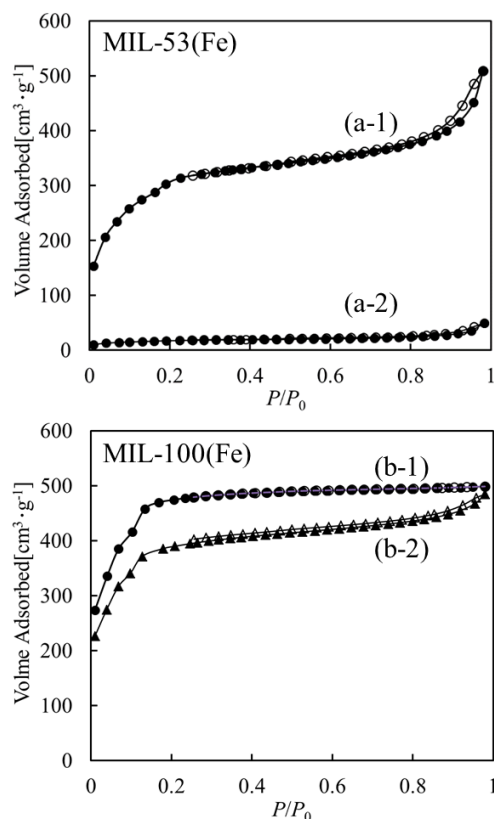


図1 MIL-53(Fe)およびMIL-100(Fe)の77Kにおける窒素ガス吸着等温線、(a)MIL-53(Fe): (a-1)超臨界CO₂乾燥、(a-2)減圧乾燥、(b)MIL-100(Fe): (b-1)超臨界CO₂乾燥、(b-2)減

圧乾燥

表1 MIL-53(Fe)およびMIL-100(Fe)のBET比表面積および細孔体積

PCP/MOF	乾燥法	BET	
		比表面積 $S_{BET}[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	細孔体積 $V_p[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
MIL-53(Fe)	減圧乾燥	57	0.077
MIL-53(Fe)	超臨界乾燥	990	0.79
MIL-100(Fe)	減圧乾燥	1230	0.75
MIL-100(Fe)	超臨界乾燥	1500	0.77

超臨界 CO_2 乾燥を行った場合、減圧乾燥に比べ、PCP の比表面積は増加することがわかった。また、XRD により PCP 乾燥物の結晶構造を調べたところ、超臨界 CO_2 および減圧乾燥処理を施した PCP に差異は見られなかった。この結果から、超臨界乾燥により、PCP の粒子の凝集が抑制できた結果として、PCP の比表面積が増加したものと考えられる。

さらに、PCP 細孔中へのイブプロフェンの含有量を熱重量 (TGA) 測定により決定した。図 2(a) に未含浸の MIL-53(Fe) およびイブプロフェン、図 2(b) に超臨界 CO_2 を用いてイブプロフェンを含浸した MIL-53(Fe) の測定結果を示す。

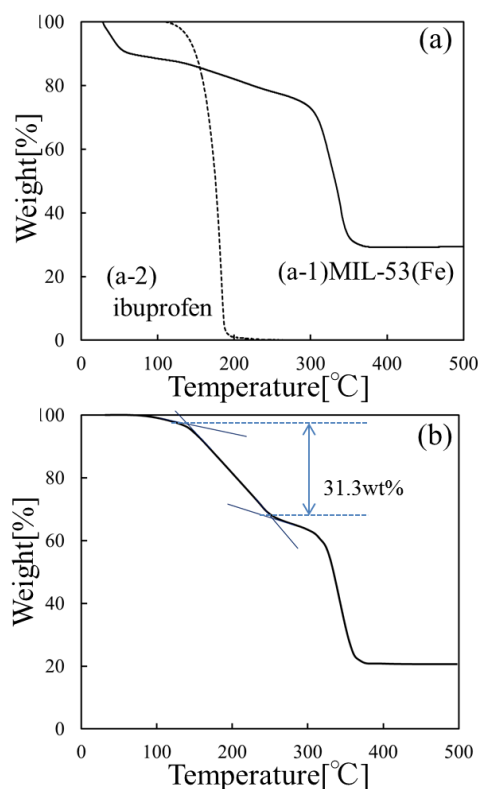


図2 イブプロフェン含有 MIL-53(Fe) の熱重量測定結果、(a-1)MIL-53(Fe)、(a-2)イブプロフェン、(b)超臨界 CO_2 含浸処理のイブプロフェン含有 MIL-53(Fe)

ヘキサンやエタノールにより含浸処理を施した MIL-53(Fe) のイブプロフェンの含有量は約 10wt% であるのに対して、超臨界 CO_2 中で含浸処理を施した場合の含浸量は 31wt% と大幅に上昇し、超臨界 CO_2 を利用することにより MIL-53(Fe) の細孔中に高濃度のイブプロフェンを含浸することができた。これは超臨界 CO_2 が通常の汎用溶媒と比べ、高い浸透性を有するため、細孔内部までイブプロフェンを含浸できたためと考えられる。

また、細孔径の異なる MIL-100(Fe) についても同様のイブプロフェン含浸処理を施したところ、通常の含浸で約 10wt% の含浸量であったのに対して、超臨界 CO_2 含浸処理により約 40wt% の含浸量を達成することに成功した (図 3)。

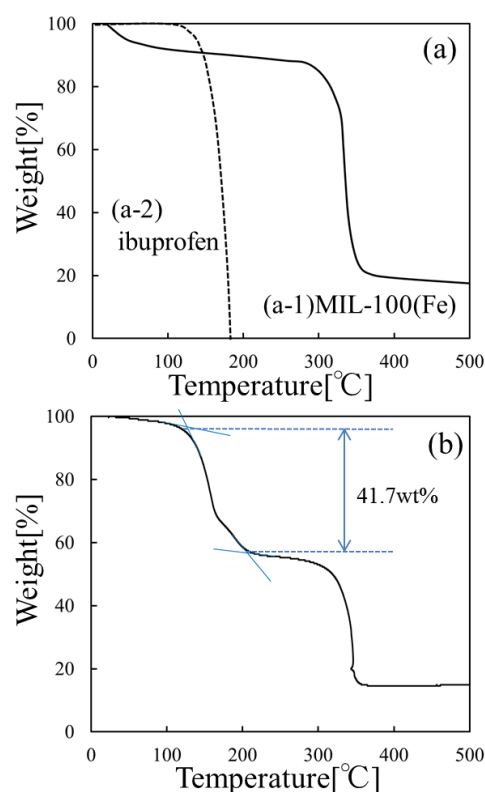


図3 イブプロフェン含有 MIL-100(Fe) の熱重量測定結果、(a-1)MIL-100(Fe)、(a-2)イブプロフェン、(b)超臨界 CO_2 含浸処理のイブプロフェン含有 MIL-100(Fe)

さらにパドル法により PCP からのイブプロフェンの溶出試験を行ったところ、超臨界 CO_2 含浸処理により、図 4 に示すように高濃度でのイブプロフェンを徐放することができた。また、FT-IR により MIL-53(Fe) の細孔内に含浸されたイブプロフェンの状態を観察したところ、図 5(b) の 1722cm^{-1} 付近のイブプロフェンの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮に関するピークが、MIL-53(Fe) との複合化により図 5(c) に示すように 1698cm^{-1} 付近に低波長側へシフトし、イブプロフェンが細孔内で MIL-53(Fe) と水素結合を形成していることが分かった。

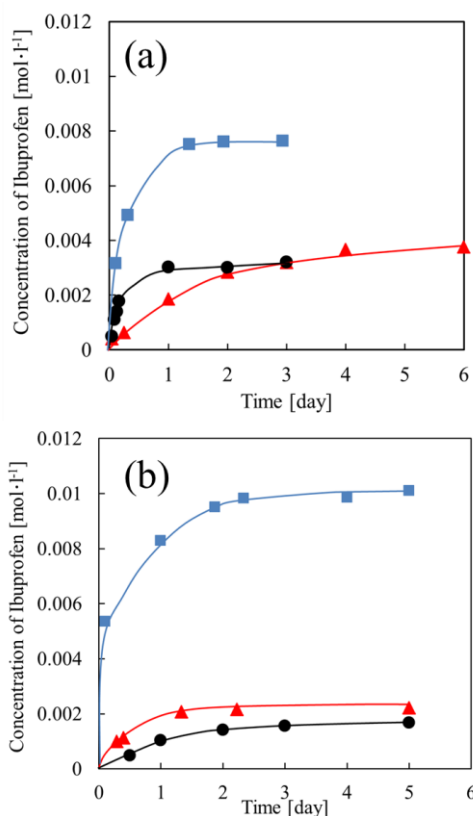


図 4 (a)MIL-53(Fe)および(b)MIL-100(Fe)からのイブプロフェンの徐放試験結果; (●)減圧乾燥+簡易含浸; (▲)超臨界 CO₂ 乾燥+簡易含浸, (■)超臨界 CO₂ 乾燥+超臨界 CO₂ 含浸

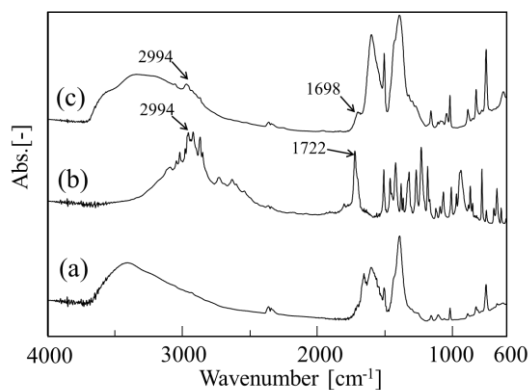


図 5 (a)MIL-53(Fe), (b)イブプロフェン, (c)MIL-53(Fe)に含浸されたイブプロフェンの FT-IR スペクトル

(2)PCP/MOF へのナノ粒子の固定化と触媒特性の評価

PCPの細孔構造の制御によるサイズ選択性と基質束縛効果により、PCPはオーダーメイド可能な触媒および触媒担体としての利用が注目されている。本研究では、PCPとしてMIL-101(Cr)に着目し、超臨界 CO₂ 含浸法を用いた PCP 細孔内部への Pt ナノ粒子の含浸法について検討した。Pt ナノ粒子の前駆体には H₂PtCl₆ を用い、含浸処理後に水素還元処理を施し、Pt ナノ粒子を MIL-101(Cr)細孔内

で得た。

超臨界 CO₂ 含浸処理 (エタノール添加) により調製した MIL-101(Cr)-Pt を TEM で観察したところ、図 6(a)に示すような 100nm オーダーの粒子であることがわかった。Pt 含浸処理前の PCP の結晶構造を XRD により確認したところ、図 7 に示すような既報の MIL-101(Cr)の XRD パターンと一致したため、合成した PCP は MIL-101(Cr)であることを確認した。含浸処理前の MIL-101(Cr)の吸着等温線(77K)と細孔分布の測定結果を図 8 に示す。超臨界 CO₂ 乾燥および減圧乾燥処理を実施したが、MIL-101(Cr)の比表面積はいずれの乾燥法においてもほぼ同程度であった。また、TEM 観察、XRD、元素分析を行った結果、超臨界 CO₂ 含浸処理を実施した MIL-101(Cr)の細孔内部には、図 6(b)に示すように Pt ナノ粒子が分散した状態で含浸されていることが確認できた。

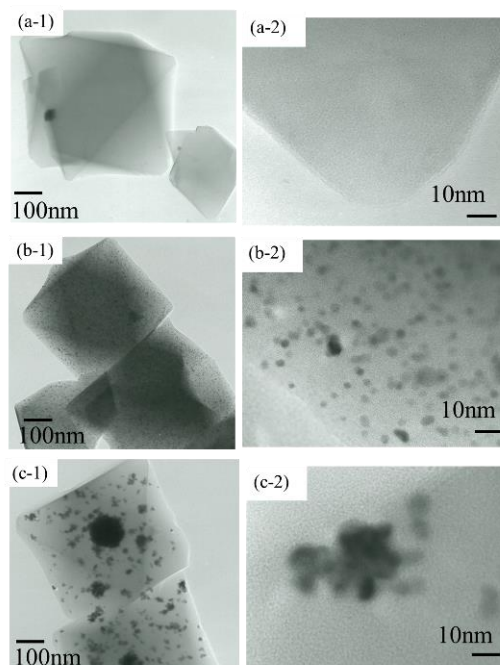


図 6 MIL-101(Cr)+Pt ナノ粒子複合体の TEM(前駆体濃度 0.2g·L⁻¹); (a) MIL-101(Cr), 超臨界 CO₂ 含浸法により調製した MIL-101(Cr)+Pt, (c)エタノール含浸により調製した MIL-101(Cr)+Pt

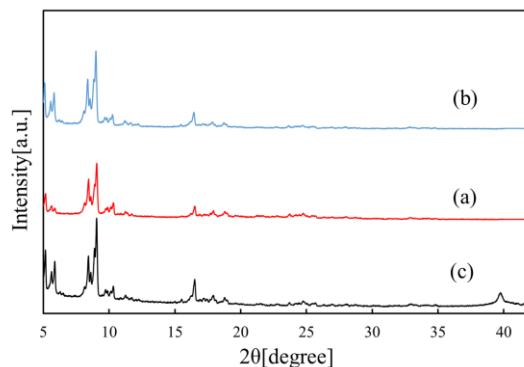


図 7 MIL-101(Cr)+Pt ナノ粒子複合体の XRD;

(a) MIL-101(Cr)(超臨界 CO₂ 乾燥), MIL-101(Cr)(減圧乾燥), (c)超臨界 CO₂ 含浸により調製した MIL-101(Cr)+Pt ナノ粒子複合体

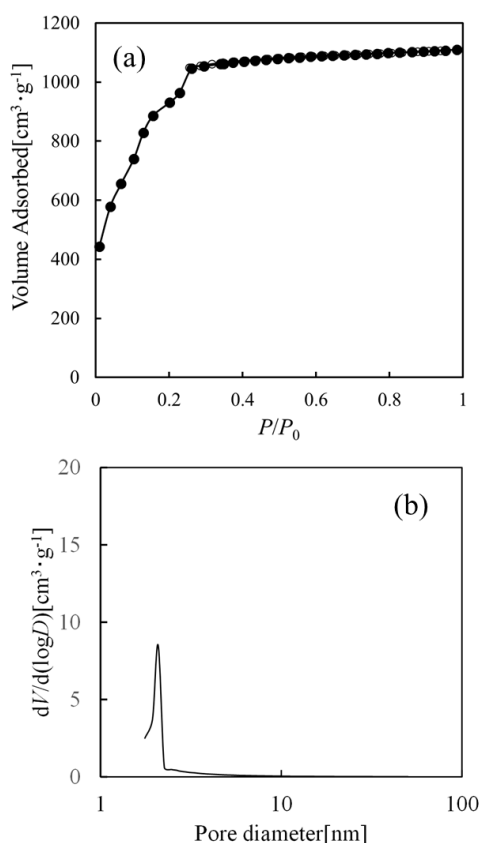


図 8 MIL-101(Cr)の 77K における(a)窒素ガス吸着等温線と(b)細孔分布

調製した MIL-101(Cr)-Pt ナノ粒子複合体の触媒活性を評価するために、アンモニアボラン(NH₃BH₃)の加水分解による水素発生試験を試みた。図 9(a),(b)に示すように超臨界 CO₂ 含浸処理により調製した MIL-101(Cr)-Pt は、エタノールのみによる含浸処理の場合に比べ、高い触媒活性を有していることがわかった。

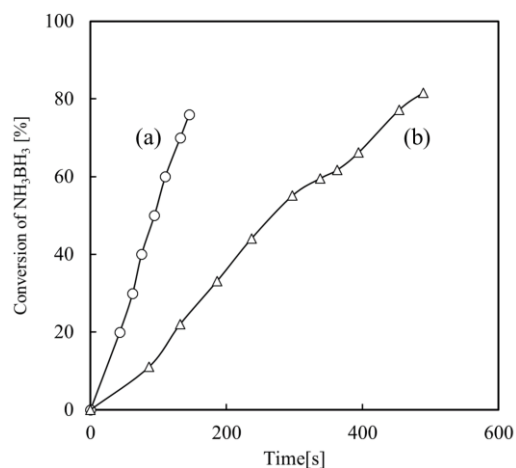


図 9 アンモニアボラン NH₃BH₃ の加水分解反応における MIL-101(Cr)-Pt の触媒活性試験; (a)超臨界 CO₂ 含浸(前駆体濃度 0.2g·L⁻¹), (b)

通常含浸(前駆体濃度 0.2g·L⁻¹)

さらに前駆体濃度が MIL-101(Cr)-Pt 複合体の触媒活性に及ぼす影響について検討したところ、図 10 に示すように前駆体濃度の増加にともない、触媒活性が低下することが分かった。触媒活性の低下は、図 11 の TEM に示すような前駆体濃度の増加にともなう Pt ナノ粒子の凝集によるものと考察される。

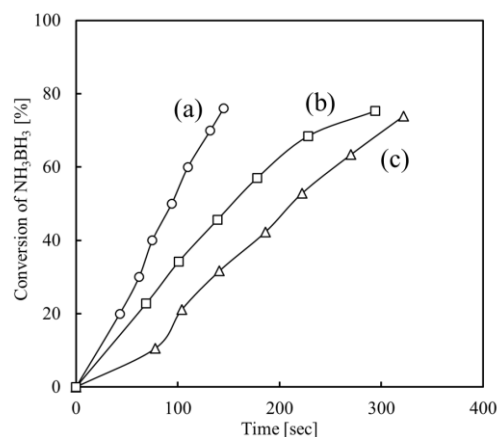


図 10 超臨界 CO₂ 含浸法により調製した MIL-101(Cr)-Pt の触媒活性 (アンモニアボラン NH₃BH₃ の加水分解反応) に及ぼす前駆体 H₂PtCl₆ の含浸濃度の影響; (前駆体濃度(a) 0.2g·L⁻¹, (b) 1g·L⁻¹, (c) 2.0g·L⁻¹)

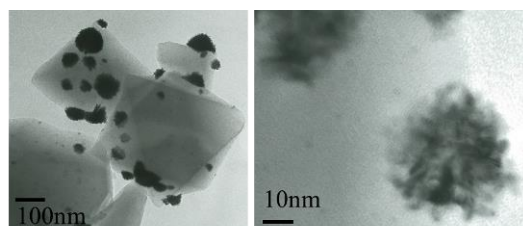


図 11 MIL-101(Cr)+Pt ナノ粒子複合体の TEM(前駆体濃度 2.0g·L⁻¹)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① K.Matsuyama, M.Motomura, T.Kato, T.Okuyama, H.Muto, Catalytically Active Pt Nanoparticle Immobilized inside the Pores of Metal Organic Framework Using Supercritical CO₂ Solutions, Microporous and Mesoporous Materials, 査読有, Vol.225, 2016, pp.26-32
DOI:10.1016/j.micromeso.2015.12.005
- ② K.Matsuyama, Y.Maeda, T.Matsuda, T.Okuyama, H.Muto, Formation of Poly(methyl methacrylate)-ZnO Nanoparticle Quantum Dot Composites by Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂, Journal of Supercritical Fluids, 査読有, Vol.103, 2015, pp.83-89

DOI: 10.1016/j.supflu.2015.04.025

- ③ K.Matsuyama, N.Hayashi, M.Yokomizo, T.Kato, K.Ohara, T.Okuyama, Supercritical Carbon Dioxide-Assisted Drug Loading and Release from Biocompatible Porous Metal-Organic Frameworks, Journal of Materials Chemistry B, Vol.2, 2014, pp.7551-7558
DOI:10.1039/C4TB00725E

[学会発表] (計 11 件)

- ① 松山清, 前田勇貴, 奥山哲也, 武藤浩行, 超臨界二酸化炭素中での蛍光性 ZnO 量子ドットナノ粒子の複合化, 化学工学会 81 年会(大阪), 平成 28 年 3 月
- ② 松山清, 多孔性金属錯体の複合化合物の製造方法, 平成 27 年度 JST-国立高等専門学校機構新技術説明会(東京), 平成 28 年 2 月
- ③ K.Matsuyama, M.Motomura, T.Okuyama, H.Muto, Supercritical CO₂-Assisted Immobilization of Catalytically Active Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal Organic Framework, The 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology (3rd IGNITE 2016)(Penang, Malaysia), 平成 28 年 1 月
- ④ K.Matsuyama, M.Motomura, S.Masuda, M.Kuboyama, T.Okuyama, H.Muto, Immobilization of Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal-Organic Framework Using Supercritical Carbon Dioxide, 7th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'15)(Fukuoka, Japan), 平成 27 年 8 月
- ⑤ 松山清, 超臨界流体法による多孔性配位高分子への金属ナノ粒子触媒の分散固定化、イノベーションジャパン 2015 (東京)、平成 27 年 8 月
- ⑥ 久保山春春, 本村百絵, 増田汐里, 松山清, 超臨界流体含浸法を用いた金属有機構造体—Pt ナノ粒子複合体の調製, 第 53 回化学関連支部合同九州大会(北九州), 平成 27 年 6 月
- ⑦ 松山清, 本村百絵, 奥山哲也, 武藤浩行, 超臨界二酸化炭素を用いた多孔性配位高分子への金属ナノ粒子の含浸, 化学工学会 80 年会(東京), 平成 27 年 3 月
- ⑧ 松山清, 横溝美咲, 林信勝, 奥山哲也, 超臨界二酸化炭素含浸法を用いた多孔性配位高分子—薬物複合体の開発, 化学工学会 第 46 回秋季大会(福岡), 平成 26 年 9 月
- ⑨ 松山清, 田中慧, 奥山哲也, 高圧二酸化炭素中での超音波キャビテーションを利用した繊維の表面改質, 化学工学会 第 45 回秋季大会(岡山), 平成 25 年 9 月
- ⑩ K.Matsuyama, N.Ihsan, T.Okuyama, H.Muto, Surface Modification of ZnO-nanoparticle Quantum Dots by Silane Coupling Agents, 33rd International Conference on Solution Chemistry(Kyoto, Japan), 平成 25 年 7 月

- ⑩ K.Matsuyama, S.Tanaka, T.Okuyama, Dry Particle Coating Using Ultrasonic Cavitation in High-Pressure CO₂, 33rd International Conference on Solution Chemistry(Kyoto, Japan), 平成 25 年 7 月

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 多孔性配位高分子複合体およびその製造方法

発明者: 松山清

権利者: 高等専門学校機構

種類: 特許

番号: 特願 2014-141597

出願年月日: 2014 年 7 月 9 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

① Elsevier 社の MaterialsToday(Web 版)にて、研究内容「Improved stability of quantum dots」が紹介

<http://www.materialstoday.com/nanomaterials/news/improved-stability-of-quantum-dots/>

② EurekaAlert!(Web 版; AAAS; American Association for the Advancement of Science)にて、「Semiconductor nanoparticles show high luminescence in a polymer matrix」が紹介

http://www.eurekaalert.org/pub_releases/2015-10/uo-t-sns093015.php

新聞記事

① 食品化学新聞(平成 28 年 2 月 28 日 14 面)の「話題の焦点」にて「超臨界 CO₂ でナノ粒子を固定化多孔質体に含浸し幅広い応用へ」として研究内容が紹介

受賞

① Journal of Supercritical Fluids 誌の Editor-in-Chief's Featured Article 受賞

② 国際会議 IGNITE-2016(The 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology; Penang, Malaysia)にて Best Poster Award を受賞

6. 研究組織

(1)研究代表者

松山清 (MATSUYAMA, Kiyoshi)

久留米工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授

研究者番号: 40299540

(2)研究分担者 該当なし

(3)連携研究者 該当なし