

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630391

研究課題名(和文)多孔性錯体ナノ粒子の粒径・形状制御手法の確立と吸着機能設計

研究課題名(英文) Synthesis of Metal-Organic Framework Particles with Controlled Size, Shape, and Adsorption Characteristics

研究代表者

宮原 稔 (Miyahara, Minoru)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：60200200

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：構造柔軟性を有するソフト多孔性錯体は、構造転移に伴い吸着量がステップ的に立ち上がる特異な吸着挙動(ゲート吸着)を発現することが知られている。本研究では、Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)を対象に、高い混合性能を有するマイクロリアクタを用いたフロー式合成を行い、粒子サイズ・形状制御手法の確立を目指した。その結果、バッチ式リアクタに比べて狭い粒度分布をもつZIF-8粒子が得られるとともに、濃度および反応温度を変化させることで、粒子サイズと形状の制御に成功した。また、ZIF-8が示すゲート吸着挙動は粒子サイズ・形状に依存して変化することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Controlling the particle size and shape of soft metal-organic framework compounds is crucial for understanding and regulating the adsorption-induced structural transitions that lead to the unique stepwise adsorption behavior of these materials. In the present study, we synthesized zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8), which is a subclass of soft MOFs, and demonstrated that the intensive mixing facilitated by a microreactor enables the synthesis of monodisperse ZIF-8 particles with high reproducibility. The technique proposed in this study is additive-free and allows control of both particle size from 50 nm to 2 μm and particle shape from cube to chamfered cube to rhombic dodecahedron, simply by adjusting the concentration of feed solutions and reaction temperature. Furthermore, we demonstrate that both particle size and particle shape are key physical parameters determining the adsorption characteristics of ZIF-8 particles.

研究分野：化学工学，吸着工学

キーワード：柔軟性多孔性結晶 Metal-organic framework ゲート吸着 マイクロリアクタ 迅速混合 核生成 ZIF-8

1. 研究開始当初の背景

近年、柔軟性多孔性結晶(Soft Porous Crystals; SPC)と呼ばれる多孔性材料が、注目を集めている。SPC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種であり、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。SPC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、ガス吸着だけでなく分子メモリやセンサーなどへの応用が期待されている。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、現状は未だ試行錯誤的な材料探索の段階で、任意のゲート吸着圧を示す SPC 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。

この現状に対し申請者は、SPC 構造を単純化したモデルを用いた分子シミュレーション検討を通して、ゲート吸着現象は、SPC の多孔体への転移を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.* **130** (2009) 164707; *Langmuir* **28** (2012) 5093; *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 054708)。SPC 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)に応じて変化するため、粒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によって、ゲート吸着圧の制御可能性が予想される。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、得られる粒子の単分散性や再現性に課題があり、粒径制御手法の確立が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、SPC の一種である Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)を対象とする。ZIF-8は、亜鉛イオンに配位子(リンカー)である 2-methylimidazole (2-MeIM)が橋架けた、ソーダライト型の結晶構造を持ち、その強い結合力から他の SPC に比べ高い熱および化学安定性を有する。さらに、2-MeIM リンカーの回転により細孔入口径が変化するという構造柔軟性を示すことから、Ar や N₂、O₂ に対してリンカーの回転に起因するゲート吸着が発現することや、一般的には分離が困難であるプロパン/プロピレンに対して高い速度論的分離能を示すことが報告されている。従来の ZIF-8 の合成法は、ガラス管に亜鉛イオンと 2-MeIM の 2 種類の溶液を層をなすように順番に注入し、液-液界面でゆっくりと反応を進行させる液液拡散法や、ソルボサーマル法が多く、このとき得られるのは数百 μm 程度の大きな結晶であった。しかし、PCP のナノ粒子化が注目されるにつれて、マイクロ波や超音

波、添加剤を利用することによる ZIF-8 の粒子径制御手法が報告され始めている。しかしながら、これらの合成例は有機溶媒を用いた合成であり、環境負荷を考慮すると水系での合成が望まれる。水溶媒中での ZIF-8 合成は、2-MeIM が大過剰の条件に設定することで可能であることが報告されているが、このとき得られる粒子径は数百 nm 程度であり、水溶媒を用いたサブミクロンサイズ以下の ZIF-8 粒子の合成手法はまだ確立されていないのが現状である。

一般にナノ粒子を合成するためには、高濃度条件や添加剤を用いることによる大きい反応速度の条件下において、高い過飽和状態に持ち込み、より多くの小さな核を生成させることが望ましい。反応が速くなれば混合の影響が顕著になるため、バッチ式リアクタを用いると、リアクタ内に原料濃度や温度のムラが生じ、得られる粒子サイズ分布は広くなりやすく、かつ再現性が低くなる。従って、単分散なナノ粒子合成には、完全混合を迅速に達成できる反応器が望ましい。それを実現する有力なツールがマイクロリアクタである。マイクロリアクタはこれまでに、金属や酸化物の単分散ナノ粒子合成に適用され、その有用性が示されているが、PCP 粒子への適用例はほとんど報告されていない。そこで、本研究ではマイクロリアクタを用いて、水溶媒中での ZIF-8 ナノ粒子合成を試み、得られた粒子の吸着特性について検討した。さらに、ZIF-8 への分子吸着シミュレーションを援用した自由エネルギー解析を行い、吸着現象のメカニズム解明を試みた。

3. 研究の方法

3.1 実験方法

本研究で用いたマイクロリアクタは、K-M ミキサーと呼ばれる中心衝突型マイクロリアクタである(図 1 a, *Chem. Eng. Technol.*, **28** (2005) 324)。流入した 2 つの反応液は、1 枚目のプレートにおいてそれぞれ 7 本の流路(幅 100 μm)に分割された後に、2 枚目のプレートの中心部において衝突し、3 枚目のプレート内の流路を流れて、リアクタ外へと流出する。

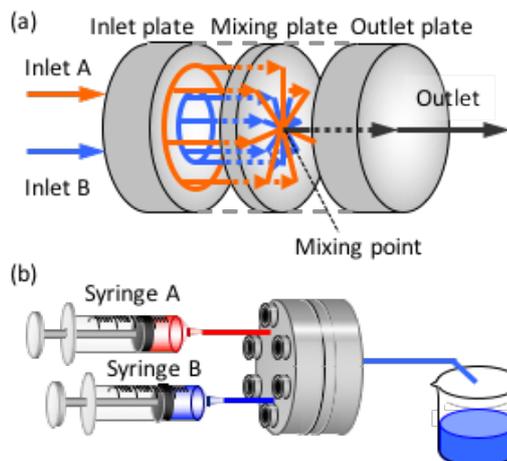


図 1 (a)マイクロリアクタ (b)実験の概略図

衝突部において、流体が強く衝突する際のせん断力を利用しマイクロサイズのセグメント流を形成して、拡散距離を短くすることにより迅速混合を可能とするリアクタである。

マイクロリアクタを用いた ZIF-8 粒子合成の実験概略図を図 1 b に示す。原料である 2-MeIM 水溶液をシリンジ A に、 $Zn(NO_3)_2$ 水溶液をシリンジ B に充填し、シリンジポンプによって送液しマイクロリアクタで混合後、出口に接続したチューブを通して、スクリーン管に採取した。混合液はスクリーン管内ですぐに白濁し始めた。得られた懸濁液は、1 時間静置させた後に、遠心分離、上澄み液の除去、メタノールへの再分散という操作を 3 度繰り返して洗浄した。本研究では、室温にて、混合後の 2-MeIM と Zn^{2+} のモル濃度比 R ($[2-MeIM]_{mix}/[Zn^{2+}]_{mix}$, 下付きの mix は混合後を表す) を操作し、得られる ZIF-8 粒子の粒径への影響を検討した。

懸濁液を真空乾燥し得られた粉末は、走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6700F, JEOL) および透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-1010, JEOL) による観察を行い、画像解析により平均粒径と標準偏差を求めた。このとき、100 個以上の粒子を解析し円相当径の算術平均を平均粒径とした。また、X 線回折測定 (XRD, Ultima IV/285/DX, リガク) による構造解析、および窒素吸着測定 (BELSORP-miniII, マイクロトラック・ベル) を行った。

3. 2 シミュレーション方法

ZIF-8 粒子表面の存在が吸着挙動に及ぼす効果を検討するため、ZIF-8 結晶の上下にそれぞれ 3 nm の気相領域を有するシミュレーションセルを構築した (微粒子モデル)。このとき粒子表面は $\{100\}$ 面もしくは $\{110\}$ 面となるように設定した ($\{100\}$ モデル, $\{110\}$ モデル)。これは、立方体は $\{100\}$ 面のみを、菱形十二面体は $\{110\}$ 面のみを有するためである。ZIF-8 結晶層の厚み (粒子幅) を $\{100\}$ モデルでは $L = 5.1, 6.8, 8.5$ nm, $\{110\}$ モデルでは $L = 4.8, 7.2, 9.6$ nm とし、粒径の影響を検討した。ZIF-8 の結晶構造には、単結晶 X 線構造解析による原子座標 (リンカー回転角: $\theta_{IM} = 0^\circ$) を用いた。また、微粒子モデルとの比較として、気相領域を設定せず xyz 方向に周期境界条件を課したバルクモデルを構築した。各構造モデルに対して θ_{IM} を固定し、グラントカノニカルモンテカルロ (GCMC) 法を用いて、種々の吸着等温線を計算した。ZIF-8 の構造柔軟性はリンカーの回転に起因することから、 θ_{IM} は $0^\circ \sim 30^\circ$ の範囲で計算を行った。このとき、分子間相互作用には Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルを設定した。それぞれのリンカー回転角における吸着等温線をケミカルポテンシャルについて積分することで自由エネルギーを計算した。

4. 研究成果

4. 1 ZIF-8 粒子の合成

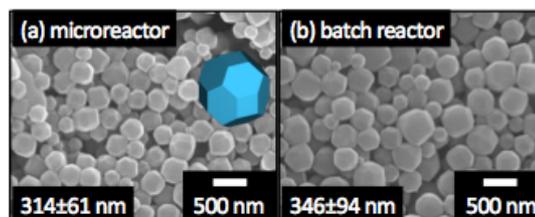


図 2 ZIF-8 粒子の SEM 像

$R = 70$, $[Zn^{2+}]_{mix} = 25$ mM の条件において、マイクロリアクタを用いて合成した ZIF-8 粒子の SEM 像を図 2 a に示す。SEM 像から、平均粒径は 314 ± 61 nm であり、形状は切稜立方体であった。また、同条件下において、バッチ式で合成した粒子 (図 2 b) の平均粒径は 349 ± 94 nm であり、マイクロリアクタを用いたほうが、より狭い粒度分布を持つ粒子が得られた。これは、マイクロリアクタの迅速かつ均一な混合によって、混合時に核生成が瞬時に起こり、その後は粒子成長のみが進行したためと考えられる。

4. 2 ZIF-8 粒子の粒子サイズ・形状制御

異なる $[Zn^{2+}]_{mix}$ に対するモル流量比 R と平均粒径の関係を図 3 に示す。 R の増加に伴い平均粒径が減少していることがわかる。また、どの $[Zn^{2+}]_{mix}$ でも同様の傾向を示し、さらに、 $[Zn^{2+}]_{mix}$ の値が大きいほど粒径が小さくなることわかる。これは、 R または $[Zn^{2+}]_{mix}$ が大きくなると、過飽和度が大きくなり、より多くの小さい核が生成したためと考えられる。

$R = 60$, $[Zn^{2+}]_{mix} = 25$ mM の条件において、異なる反応温度 ($60^\circ C$, 室温, $5^\circ C$) で粒子を合成したところ、それぞれ 584 nm, 434 nm, 322 nm と、反応温度が低くなるにつれて粒径は小さくなった。得られた粒子の形状に注目すると、 $5^\circ C$ では立方体 (図 4 a), 室温では切稜立方体 (図 2 a), $60^\circ C$ では菱形十二面体 (図 4 b) と、温度によって異なる粒子形状が得られた。そこで、粒子形状の反応温度依存性を詳

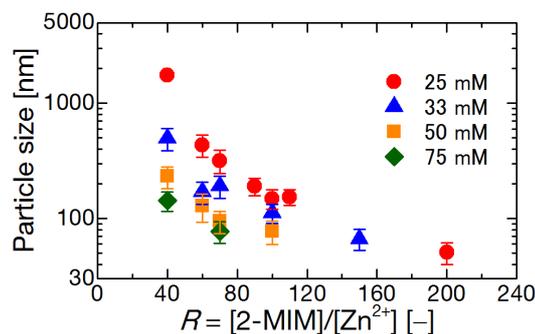


図 3 R と粒子径の関係

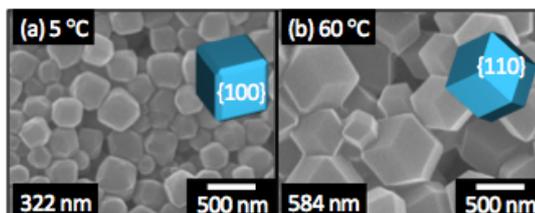


図 4 異なる反応温度条件での ZIF-8 粒子

細に検討するために、種々の反応時間で反応液を吸引る過することで反応を停止し、形状の経時変化を観察した。室温条件では、反応直後は 100 nm 程度の不定形粒子(図 5 a)が多数観察され、それが徐々に成長し(図 5 b), やがて立方体に成長した(図 5 c)。そこから立方体の辺が削れた形状を経て(図 5 d,e), 最終的に切稜立方体が形成した(図 5 f)。高温条件でも同様の観察を行ったところ、不定形粒子から、立方体、切稜立方体を経て、最終的に菱形十二面体が形成した。ここで、立方体から菱形十二面体への形状変化は、{100}面のみ有する立方体の辺が削れることで現れる{110}面の成長によるものと、幾何学的に説明できる。従って、粒子形状の温度依存性は、{100}面と{110}面の成長速度比が反応温度によって異なるためであり、ZIF-8 粒子の形状は温度に応じて速度論的に決定されるものと考えられる。

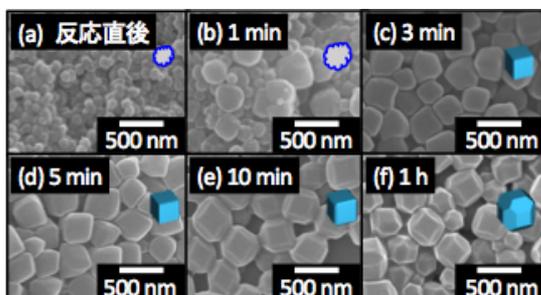


図 5 室温条件での ZIF-8 粒子形成過程

以上の結果から、ZIF-8 粒子の粒径はマイクロリアクタの混合時に発生する核の数に依存し、それは反応条件(R , $[Zn^{2+}]_{mix}$, 反応温度)により決定される一方で、形状は粒子成長過程における反応温度により決まる 2 つの面の成長速度比に依存すると考えられる。この考察を基に、粒径と形状を独立に制御することを考えると、核生成と粒子成長過程での反応温度をそれぞれ制御することが必要となる。ところが、その実現は通常のバッチ式合成では困難である。そこで、マイクロリアクタを用いた流通系である利点を生かし、核生成と粒子成長過程の反応温度を以下のように変化した。原料を混合する際のマイクロリアクタの温度を 5 °C に設定し、混合後の反応液をマイクロ熱交換により急速に 80 °C に昇温し、スクリー管で静置した。その結果、321 nm

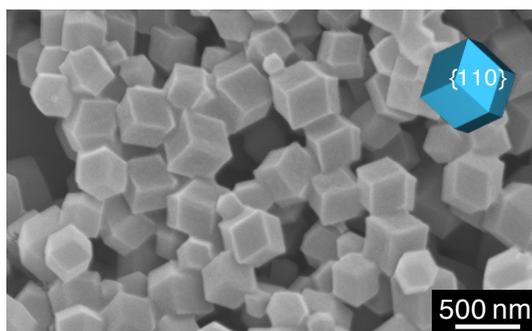


図 6 核生成と粒子成長を異なる温度で合成した ZIF-8 粒子

の菱形十二面体(図 6)の粒子が得られた。反応をすべて 5 °C で行った図 4 a と比較すると、同程度の粒径で形状が異なることから、提唱した ZIF-8 粒子の形成メカニズムの妥当性を示唆しているといえる。つまり、混合部での反応条件と静置温度をそれぞれ操作することで、任意の粒径と形状の ZIF-8 粒子合成が可能といえる。

4. 3 吸着特性の粒径・形状依存性

得られた粒径・形状の異なる ZIF-8 粒子の吸着特性を調べるため、 N_2 吸着等温線(77 K, 図 7)を測定した。図中の相対圧 10^{-2} 付近に見られるステップは ZIF-8 骨格の構造転移に起因するものである。我々は、この構造転移は構造が変化することによるエネルギーの不安定化を、吸着によって得られる安定化が上回るときに生じることを明らかにしている。このステップ部を拡大したものが図 7 b であり、粒径が減少することで構造転移圧が高圧へとシフトし、ヒステリシス幅が増大していることが分かる。これは、粒径が減少するに伴い、吸着分子密度が小さい粒子表面近傍部の割合が増加することで、吸着によって得られる安定化効果が相対的に小さくなったためと考えられる。また、粒径は同程度であるが形状の異なる ZIF-8 粒子への N_2 吸着等温線(77 K)を図 7 c に示す。脱着圧は同程度であるが、吸着圧が菱形十二面体のほうが高圧であり、ヒステリシス幅が増大していることが分かる。これは、{110}面(菱形十二面体)のほうが{100}面(立方体)より安定な面であり、粒子表面での構造変化に伴う不安定化の度合いが大きく、転移の際に乗り越えるエネルギー障壁が高くなったためと考えられる。

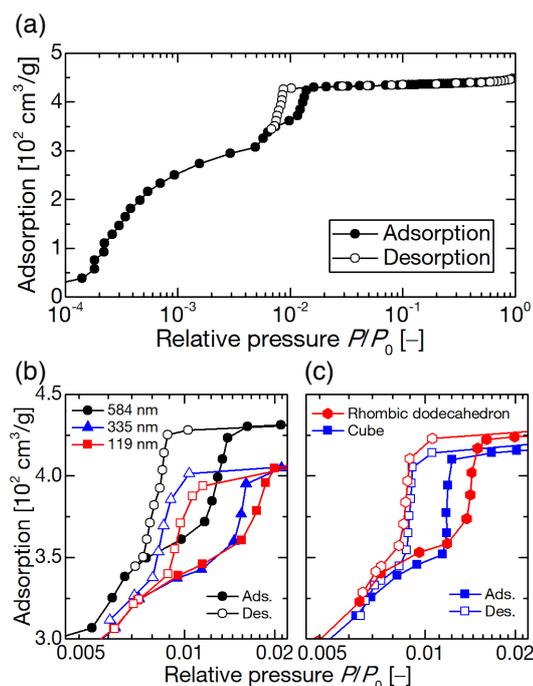


図 7 異なる粒子径・形状の ZIF-8 粒子が示すゲート吸着挙動

4. 4 シミュレーション解析

ZIF-8 微粒子モデル($\theta_M = 0^\circ$)への 87 K における Ar 吸着シミュレーションを行った。 $\{110\}$ モデルの結果では、粒子幅 L が小さくなるにつれて吸着量が減少した。この傾向は $\{100\}$ モデルでも同様であった。これは、粒子表面近傍における吸着量が粒子中心部に比べて少なく、 L が小さくなるにつれて表面近傍の割合が大きくなるためと考えられる。それぞれの粒子幅において自由エネルギー解析を行い、ゲート吸着/脱着圧を計算したところ、粒子幅 L が減少するにつれて、ゲート吸着/脱着圧は高圧へとシフトすることが分かった。このシミュレーション結果は、異なる粒径の ZIF-8 への N_2 吸着測定実験結果と定性的に一致している。これは、粒子幅 L の減少に伴い吸着による安定化効果が小さくなり、構造転移するための安定化を得るには、より高圧が必要になるためと考えられる。従って、ZIF-8 を微粒子化することによる、比表面積の増大が、ゲート吸着圧の粒径依存性を説明しうる事が明らかとなった。

一方で、粒子幅が同程度のとき $\{100\}$ モデルと $\{110\}$ モデルにおいて自由エネルギー解析を行ったところ、ゲート吸着/脱着圧に大きな差異は生じなかった。これは、吸着等温線は異なるものの、その積分値が同程度となり、得られる吸着による安定化効果に差がないためと考えられる。粒子表面がバルクと同じ構造であるとき、表面構造がゲート吸着に影響を与えないという本結果は、実験において実際に得られる ZIF-8 粒子表面は構造緩和されバルクとは異なる構造であることを示唆しており、今後は各結晶面の表面近傍部における結晶構造や構造変化に伴う不安定化の度合いについてのさらなる検討が必要と考えられる。

4. 5 まとめ

以上のように、マイクロリアクタを用いた ZIF-8 粒子の粒径・形状制御を試み、マイクロリアクタの混合部における反応条件によって粒径が、粒子成長過程の温度によって形状が決まることを明らかにした。また、粒径・形状の違いによって ZIF-8 が示すゲート吸着挙動に変化が生じ、粒径の減少に伴いゲート吸着が高圧へシフトしヒステリシス幅が増大すること、形状が立方体に比べ菱形十二面体のほうがヒステリシス幅は増大することを明らかにした。本研究で確立したマイクロリアクタを活用した ZIF-8 粒子の精密合成法を、他の SPC 種へも適用することで、さらなる現象理解と応用に向けた展開が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 渡邊 哲, 大崎修司, 福田晃子, 花房竜也, 高田健斗, 田中秀樹, 牧 泰輔, 前一廣, 宮原 稔, 「マイクロリアクタの混合特性評価と多孔性錯体微粒子合成への適用」, 粉体工学会誌, 査読有, 52 巻, 2015, 382-389

DOI:<http://doi.org/10.4164/sptj.52.382>

- ② 大崎修司, 渡邊 哲, 田中秀樹, 前一廣, 宮原 稔, 「マイクロリアクタを用いた多孔性錯体ナノ粒子合成と吸着特性解析」, 粉体工学会誌, 査読有, 52 巻, 2015, 707-713

DOI:<http://doi.org/10.4164/sptj.52.707>

- ③ Satoshi Watanabe, Shuji Ohsaki, Tatsuya Hanafusa, Kento Takada, Hideki Tanaka, Kazuhiro Mae, and Minoru T. Miyahara, "Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 particles of controlled sizes, shapes, and gate adsorption characteristics using a central collision-type microreactor", Chemical Engineering Journal, 査読有, 313 巻, 2017, 724-733

DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.118>

[学会発表] (計 27 件)

1. 大崎修司, 田中秀樹, 渡邊 哲, 宮原 稔, 「多孔性錯体微粒子が示す吸着誘起構造転移現象の分子シミュレーション解析」, 2014 年度 粉体工学会春期研究発表会, 2014.05.29, メルパルク京都 (京都)
2. Akiko Fukuta, Satoshi Watanabe, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara, "Microreactor Flow Synthesis of Soft Porous Crystals with Controlled Size", 13th International Conference on Microreaction Technology, 2014.06.24, Budapest (Hungary)
3. 大崎修司, 高田健斗, 渡邊 哲, 田中秀樹, 宮原 稔, 「多孔性錯体 ZIF-8 微粒子が示す吸着誘起構造転移の実測と分子シミュレーション解析」, 化学工学会第 46 回秋季大会, 2014.09.17, 九州大学 (福岡)
4. Satoshi Watanabe, Akiko Fukuta, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara, "Microreactor Flow Synthesis of Soft Porous Crystals with Controlled Size", 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, 2014.09.29, Kobe International Conference Center (Kobe, Japan)
5. Shuji Ohsaki, Hideki Tanaka, Shotaro Hiraide, Daigo Yamamoto, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, "Reorientational Transition of Linkers in ZIF-8 Induced by Ar Adsorption", 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, 2014.09.29, Kobe International Conference Center (Kobe, Japan)
6. 福田晃子, 渡邊 哲, 田中秀樹, 前一廣, 宮原 稔, 「マイクロリアクタを用いた多孔性錯体微粒子の粒径制御と吸着特性の検討」, 2014 年度 粉体工学会秋期研究発表会, 2014.11.25, 東京ビッグサイト (東京)
7. Shuji Ohsaki, Satoshi Watanabe, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara, "Free energy analysis for adsorption-induced structural transition of colloidal ZIF-8 particles", 11th Korea-Japan Symposium on Materials & Interfaces, 2014.11.06, Jeju (Korea)
8. Shuji Ohsaki, Kento Takada, Satoshi Watanabe, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara, "Microreactor flow synthesis of ZIF-8 particles with controlled size and

- shape”, 7th Biennial Australian Colloid and Interface Symposium, 2015.02.03, Tasmania (Australia)
9. Satoshi Watanabe, Akiko Fukuta, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara, “Flow Synthesis of Soft MOF Particles with Controlled Size and Adsorption Property via a Microreactor”, 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid, and Nanomaterial, 2015.03.11, Sitges (Spain)
 10. 大崎 修司, 高田 健斗, 渡邊 哲, 田中秀樹, 前一廣, 宮原 稔, 「マイクロリアクタを用いた ZIF-8 粒子の粒径・形状制御と吸着特性の検討」, 化学工学会第 80 年会, 2015.03.19, 芝浦工業大学 (東京)
 11. 福田 晃子, 渡邊 哲, 田中秀樹, 前一廣, 宮原 稔, 「レイヤー積層型多孔性配位錯体の粒径・形状制御と吸着特性の検討」, 化学工学会第 80 年会, 2015.03.20, 芝浦工業大学 (東京)
 12. 大崎修司, 高田健斗, 渡邊 哲, 田中秀樹, 前一廣, 宮原 稔, 「多孔性錯体 ZIF-8 微粒子の粒径・形状制御と吸着特性解析」, 2015 年度 粉体工学会春期研究発表会, 2015.05.19, 連合会館 (東京)
 13. 大崎 修司, 渡邊 哲, 田中秀樹, 前一廣, 宮原 稔, 「多孔性錯体 ZIF-8 が示す吸着誘起構造転移現象の粒径・形状依存性」, 化学工学会第 47 回秋季大会, 2015.09.11, 北海道大学 (札幌)
 14. Shuji Ohsaki, Kento Takada, Satoshi Watanabe, Kazuhiro Mae, and Minoru T. Miyahara, “Microreactor flow synthesis of ZIF-8 particles with controlled size, shape and adsorption properties”, 17th Congress of the Asian-Pacific Confederation of Chemical Engineering, 2015.09.29, Melbourne (Australia)
 15. Shuji Ohsaki, Kento Takada, Satoshi Watanabe, Kazuhiro Mae, Minoru T. Miyahara, “Microreactor flow synthesis of zeolitic imidazolate framework particles with controlled size, shape and adsorption properties”, 1st European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers, 2015.10.12, Potsdam (Germany)
 16. Satoshi Watanabe, Shuji Ohsaki, Hideki Tanaka, Kazuhiro Mae, and Minoru T. Miyahara, “Flow Microreactor Synthesis of Soft Porous Metal-Organic Frameworks with Controlled Size and Adsorption Properties”, Western Pacific Colloids 2015, 2015.11.17, Siem Reap (Cambodia)
 17. 藤原篤史, 大崎修司, 渡邊 哲, 田中秀樹, 宮原 稔, 「マイクロリアクタを用いた多孔性錯体の粒径・形状制御と形成メカニズムの解明」, 第 18 回化学工学会学生発表会, 2016.03.05, 福岡大学 (福岡)
 18. 大崎修司, 森本雄樹, 渡邊 哲, 前一廣, 宮原 稔, 「多孔性錯体粒子における吸着誘起構造変化と拡散メカニズムの解明」, 化学工学会第 81 年会, 2016.03.15, 関西大学 (大阪)
 19. 大崎 修司, 藤原 篤史, 渡邊 哲, 田中 秀樹, 前一廣, 宮原 稔, 「多孔性錯体微粒子の粒径・形状制御と形成メカニズムの解明」, 粉体工学会 2016 年度春期研究発表会, 2016.05.17, 京都リサーチパーク (京都)
 20. 大崎 修司, 藤原 篤史, 渡邊 哲, 宮原 稔, 「多孔性錯体 ZIF-8 の形成機構に関する熱力学的解析」, 化学工学会第 48 回秋季大会, 2016.09.06, 徳島大学 (徳島)
 21. Shuji Ohsaki, Satoshi Watanabe, Hideki Tanaka, Kazuhiro Mae, and Minoru T. Miyahara, “Synthesis of Metal-Organic Framework Particles with Controlled Size, Shape and Adsorption Properties”, 14th International Conference on Microreactor Technology, 2016.09.13, Beijing (China)
 22. 藤原篤史, 渡邊 哲, 大崎修司, 前一廣, 宮原 稔, 「マイクロリアクタを用いた ZIF-8 微粒子合成と形成過程の熱力学的解析」, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016.09.24, 北海道教育大学旭川校 (旭川)
 23. Miyuki Mori, Satoshi Watanabe, Kazuhiro Mae, and Minoru T. Miyahara, “Microreactor Flow Synthesis of Soft MOFs with Varied Size and Adsorption Characteristics”, 12th Japan-Korea Symposium on Materials & Interface, 2016.11.03, Gotemba (Japan)
 24. Satoshi Watanabe, Shuji Ohsaki, Hideki Tanaka, Kazuhiro Mae, and Minoru T. Miyahara, “Flow Microreactor Synthesis of ZIF-8 Particles with Controlled Size, Shape, and Adsorption Properties”, AIChE Annual Meeting, 2016.11.16, San Francisco (USA)
 25. Atsushi Fujiwara, Shuji Ohsaki, Satoshi Watanabe, Kazuhiro Mae, Minoru T. Miyahara, “Nucleation and Growth Processes of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Particles”, POSTECH-Kyoto Univ.-Tsinghua Univ. Joint Students Workshop on Microreactor, 2017.01.19, Busan (Korea)
 26. 大崎 修司, 渡邊 哲, 田中 秀樹, 前一廣, 宮原 稔, 「ZIF-8 粒子のフロー式精密合成と分子シミュレーションモデリング」, 化学工学会第 82 年会, 2017.03.14, 芝浦工業大学 (東京)
 27. Satoshi Watanabe, Akiko Fukuta, Shotaro Hiraide, Hideki Tanaka, and Minoru T. Miyahara, “Flow Microreactor Synthesis of Elastic Layer-structured MOF (ELM-12) with Controlled Size and Gate Adsorption Characteristics”, International Microsymposium on Switchability in Porous Metal-Organic Frameworks, 2017.03.14, Dresden (Germany)
- 〔その他〕
ホームページ等
京都大学化学工学専攻界面制御工学研究室
<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/2koza/>
6. 研究組織
 - (1)研究代表者
宮原 稔 (MIYAHARA, Minoru)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60200200
 - (2)研究分担者
渡邊 哲 (WATANABE, Satoshi)
京都大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：80402957