

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02056

研究課題名(和文)精密配位子交換制御によるMOF表面修飾マクロ多孔性モノリスの作製と物性開拓

研究課題名(英文)Macroporous monoliths surface-modified with MOF using precise ligand exchange

研究代表者

中西 和樹 (Nakanishi, Kazuki)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：00188989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：相分離を伴うゾル-ゲル過程によって作製される整った連続マクロ孔構造をもつモノリス状金属(酸化)水酸化物多孔体を基材とし、細孔表面における配位子交換反応を利用して、Metal Organic Framework (MOF) 結晶を析出させるほか、金属イオンと配位子の集合挙動を制御して、MOFと同等の近距離構造をもつ階層的多孔体の作製およびその結晶化に成功した。階層的多孔構造をもつMOF組成モノリスおよび破碎粒子充填カラムを用いて、粉末あるいは薄膜状の形態に限定されてきたMOFによるガス吸着・貯蔵、分配平衡による分離・精製プロセスを高効率化する見通しを得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MOFのもつ整ったマイクロ孔を有効利用するために、液体の浸透が可能なマクロ孔をもつ階層的多孔材料とする合成の方法論を見出し、構造制御手法を確立するとともに、複数の金属および配位子の組合せについて、同様な材料合成が可能であることを実証した。MOFを機能発現のために幾多の挑戦が続けられてきた階層構造化への道筋が得られたことは、今後の同材料の応用を拡大してゆく上で重要な意味をもつ。階層的多孔材料は粒径を制御した粒子状に成型することにより、薬物徐放など医学分野への応用も期待され、MOFそのものの物性設計自由度の高さと相まって、社会実装可能な応用につながるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Hierarchically porous MOF-functionalized materials have been synthesized through two different strategies; i) Precipitating MOFs onto the inner surfaces of macroporous metal (oxy)hydroxide by direct exchanges of coordinating ligands. ii) Sol-gel reaction accompanied by phase separation in the course of network formation between metal ions and coordinating ligands. The latter solid retained a short-range atomic order similar to those in crystallized MOFs and the crystallization was performed by post-gelation treatments. Using pulverized and classified hierarchically porous MOF particles, various physico-chemical reactions such as gas adsorption/storage and separation/purification processes was found to be accelerated compared with those using non-porous counterparts.

研究分野：無機材料化学

キーワード：MOF 階層的多孔構造 自己集合 相分離 細孔構造

1. 研究開始当初の背景

金属アルコキシドの加水分解・重合を適切な添加成分の共存下で行うと、重合に伴う成分間の相溶性の低下にともなって相分離が誘起され、過渡的な多相構造が発達したタイミングでゾルーゲル転移を引き起こすことによって、多相構造を空間的に凍結した塊（モノリス）状材料が得られる。ゾルーゲル反応では分離した片方の相は溶媒に富む流動相であり、これを除去することによって、相分離構造を反映したマクロ多孔体を得ることが出来る。これまでにシリカ、チタニア、ジルコニア組成において、この多孔構造制御手法が広く確立されてきた。特に吸着材・分離媒体として用途の広いシリカでは、相分離による連続マクロ孔（直径 50 nm 以上）に加えて、物質分離に影響を与えるメソ孔（2-50 nm）をも極めて狭い分布に精密に制御した、階層的な多孔構造をもつシリカゲルが開発され、高速高性能を実現する液体クロマトグラフィー分離媒体として、学術的に新規な分野を開拓するのみならず、ドイツ・メルク社との共同開発により商品化に至っている。同様な重合誘起相分離は、金属イオン水溶液系の pH スイッチングによって誘起される水酸化物を中心としたゲルについても応用可能である。塩化物、硝酸塩等の金属塩は安価で入手が容易であり、水溶液系では複雑な相互作用なく複数の金属イオンが均一混合した前駆体溶液が多くの場合得られる。エポキシド等小環状エーテルの不可逆開環反応に基づく迅速な pH スイッチングの手法を利用して、既に Al, Sn 等の典型元素のみならず、V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn の水酸化物（酸化水酸化物）組成、並びに種々のシリケート、アルミネート、スピネル、ペロブスカイト等複合酸化物組成においても、マクロ多孔性ゲルが得られる。他方、無数の金属イオンと有機配位子の組合せが報告されている金属有機構造体(MOF)については、液体の浸透を可能とするマクロ孔との階層化についての研究は極めて少なく、その結果提案される応用の多くはガス分子と MOF の相互作用に基づくものに限定されていた。

2. 研究の目的

高い秩序で金属と配位子が配列する MOF のもつナノ空間を効率よく利用するためには、相互作用サイトと外界との間の物質輸送を促し、なおかつ内部表面で均質に相互作用するように、多孔構造および MOF の存在状態を設計する必要がある。例えば通液の可能な基材の内部表面を MOF 修飾したモノリス型反応担体を用いれば、表面サイトと外部物質との接触効率を大幅に引き上げることが可能になる。すなわち、液体の輸送に適したマイクロメートル領域の連続孔と、均質な結晶形態・粒子径の析出 MOF を担持したメソ孔との階層構造をもち、なおかつ数ミリメートル以上の塊状形態に作製した MOF 修飾酸化物多孔体は、MOF のもつ多彩な機能を引き出す幅広い可能性を提供するプラットフォームとなる。MOF 修飾の足場として利用し得る階層的な多孔構造酸化物モノリスの理想的な性質とその修飾法の探索が重要な目的である。

本研究では既に合成を終えているマクロ多孔性酸化物モノリスと、代表的な配位子による MOF 表面形成の挙動を系統的に調べる。特に、酸化物多孔体の合成に必須である水素結合性の構造制御剤と、多孔体表面での配位子交換反応の反応挙動に着目し、各々の組成における析出結晶の形態、大きさ、集合状態に影響を及ぼす因子を明らかにする。また、金属イオンと配位子のネットワーク形成を重縮合反応と同等な相分離誘起の可能な反応と見なし、適切な溶媒と相分離誘起成分を共存させることにより、MOF 組成のマクロ多孔性ゲルの構造制御も並行して行う。

3. 研究の方法

- ・配位子交換による MOF 析出に適した金属酸化物マクロ多孔性モノリスの合成
- ・マクロ多孔性酸化物モノリス骨格表面への MOF 析出を制御する因子の特定

BTC 配位子をモデルとして、MOF 析出挙動の制御が容易な酸化物組成を特定し、さらに細孔径・比表面積と析出の難易や結晶形態・サイズの違いを系統的に調べる。

- ・配位子と金属イオンのネットワーク形成過程における相分離の誘起
- ・マクロ多孔性 MOF 組成ゲルのゲル化後処理による結晶化制御

マクロ多孔性モノリスの構造を維持したまま、多孔体骨格内への MOF 結晶の析出制御が可能となる系を用いて、MOF 微結晶そのものあるいは貴金属ナノ粒子等触媒機能をもつドーパントを賦活した機能表面を作製し、流通型反応器を構成して、HPLC 分離機能、触媒反応効率、外部物質の吸着能等の特徴を明らかにする。

4. 研究成果

金属塩前駆体および相分離誘起剤を用いた相分離を伴うゾルゲル法によって、MOF 修飾および MOF 結晶化の基材となる酸化物多孔体モノリスの精密な細孔構造制御を試みた。従来、相分離誘起剤として水素結合相互作用の強いカルボキシやアミド側鎖を有する高分子試薬を共存させた出発組成を頻用してきたが、これらの高分子試薬はゲル多孔体の骨格に占める体積分率が高いため、熱処理に伴う体積収縮と酸化分解過程において細孔構造が崩壊するという問題が見いだされた。これを解決するために反応系の組成を抜本的に見直し、溶媒組成中の水の濃度を低くし、比較的極性溶媒に溶解しかつゲル骨格相に多量に分配されない相分離誘起剤を探索するとともに、MOF 析出の実験に耐えうる均一かつ十分な連続性をもった細孔構造を得る方法を試行した。その結果非プロトン極性溶媒である DMF を主成分とし、ポリプロピレンオキシドなど極性の高分子を共存させる、金属塩前駆体由来の新規なゾルゲル法によって、従来に遜色のない制御された連続貫通マクロ孔構造と、ゲル骨格内部のメソ・マイクロ孔を有する酸化物ゲルを、鉄およびクロムなどの系で作製できることが明らかになった。

これに並行して、ジルコニウムに直接配位するアミノテレフタル酸系配位子を用いて、多孔構造をもつ金属有機ゲルの作製を行った。UiO-66 と呼ばれる MOF と同等の近距離構造をもつ架橋体を、整ったマクロ孔をもつモノリス材料として得ることができ、ゲル形成後のソルボサーマル処理によりゲル骨格内を UiO-66 結晶と同等な微粒子に変換できることが明らかになった。また、広く使われるベンゼントリカルボン酸 (BTC) を配位子として、クロムおよびジルコニウムとの MOF 組成をもつマクロ多孔性ゲルを作製した。クロムを含むマクロ多孔性 MOF は MIL100(Cr)に、ジルコニウムを含むものは MOF-808 に、それぞれ対応する結晶構造を示した。

整ったマクロ孔をもつ酸化物 (MOF) ゲルを、粉碎・分級してカラムに充填すると、粉碎を行わないモノリスの段数には及ばないものの、低い圧損と粒子内部のマクロ孔への効率的なアクセスが可能な、固液接触媒体となることが確認された。

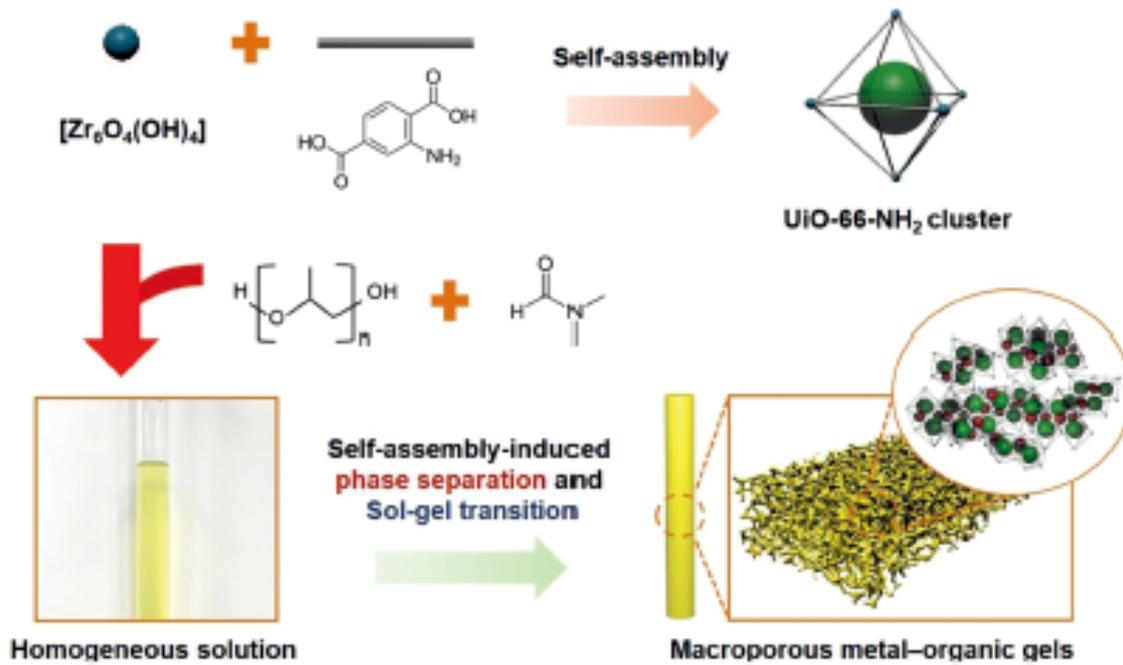


図 ジルコニウム塩前駆体とアミノテレフタル酸の自己集合過程による、UiO-66-NH₂型階層的多孔構造 MOF モノリスの合成スキーム

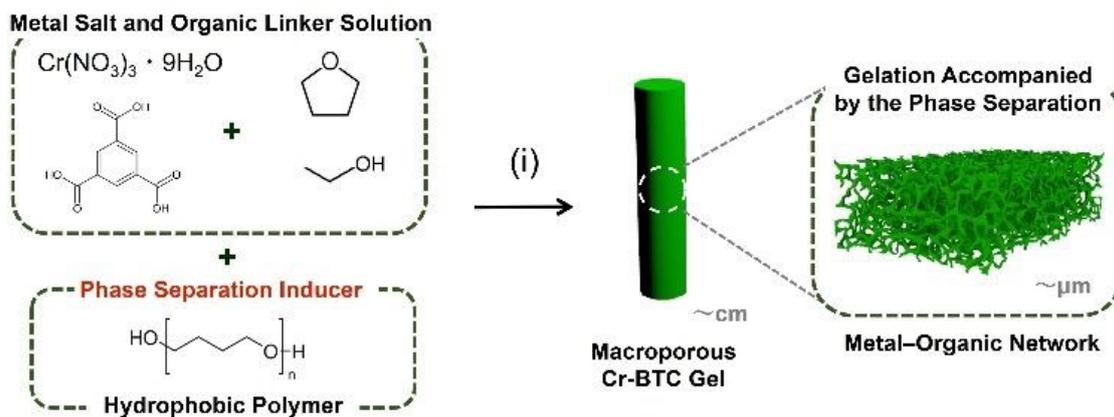


図 硝酸クロム前駆体と BTC の自己集合過程による、MIL-100(Cr)型階層的多孔構造 MOF モノリスの合成スキーム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yosuke HARA, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI*	4. 巻 58
2. 論文標題 Self-assembly of metal-organic frameworks into monolithic materials with highly controlled trimodal pore structures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 19047-19053
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201911499	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 -
1. 著者名 Xuanming LU, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI	4. 巻 43
2. 論文標題 Preparation of zinc oxide with three-dimensionally interconnected macroporous structure through sol-gel method accompanied by phase separation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 11720-11726
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9NJ02373A	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 -
1. 著者名 Guoqing ZU*, Kazuyoshi KANAMORI*, Kazuki NAKANISHI, Jia HUANG	4. 巻 31
2. 論文標題 Superhydrophobic ultraflexible triple-network graphene/polyorganosiloxane aerogels for high-performance multifunctional temperature/strain/pressure sensing array	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 6276-6285
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.9b02437	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 該当する
1. 著者名 Yosuke HARA, Kazuyoshi KANAMORI, Kei MORISATO, Riichi MIYAMOTO, Kazuki NAKANISHI	4. 巻 6
2. 論文標題 Iron(iii) oxyhydroxide and oxide monoliths with controlled multiscale porosity: synthesis and their adsorption performance	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9041-9048
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8TA01691G	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 Yosuke HARA, Kohei MANABE, Kazuki NAKANISHI, Kazuyoshi KANAMORI	4. 巻 -
2. 論文標題 Sol-Gel Based Structural Design of Macropores and Material Shapes of Metal-Organic Framework Gels	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0MA01009J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Xuanming Lu, Kazuyoshi Kanamori, George Hasegawa, Kazuki Nakanishi	4. 巻 104
2. 論文標題 Preparation of Hierarchically Porous Spinel CoMn2O4 Monoliths via Sol-Gel Process Accompanied by Phase Separation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 2449-2459
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.17662	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6件(うち招待講演 2件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Kazuki NAKANISHI*, Kazuyoshi KANAMORI, Xuanming LU, Yosuke HARA
2. 発表標題 Macroporous monoliths with modified compositions and structures
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yosuke HARA*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI
2. 発表標題 Synthetic strategies toward ordered macroporous metal-organic frameworks monoliths
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xuanming LU*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI
2. 発表標題 Preparation of hierarchically porous low valence transition metal (Mn, Co, Cu) based monoliths with 3D interconnected structures
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuki NAKANISHI*, Yosuke HARA, Xuanming LU, Kazuyoshi KANAMORI
2. 発表標題 Porous inorganic monoliths: Challenges in extending chemical compositions for broader applications
3. 学会等名 XX International Sol-Gel Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yosuke HARA*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI
2. 発表標題 Iron(iii) oxyhydroxide and oxide monoliths with controlled multiscale porosity: synthesis and their adsorption performance
3. 学会等名 30th Symposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine (Bioceramics 30, Nagoya, Japan, Oct. 26-29, 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Xuanming LU*, Kazuyoshi KANAMORI, Kazuki NAKANISHI
2. 発表標題 Synthesis of hierarchically porous MgO monoliths with a co-continuous structure
3. 学会等名 30th Symposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine (Bioceramics 30, Nagoya, Japan, Oct. 26-29, 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018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	金森 主祥 (Kazuyoshi Kanamori) (60452265)	京都大学・理学研究科・助教 (14301)	

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
---------	---------