

# 積層型多孔性配位錯体の粒径・形状制御を通じた ゲート型吸着特性の制御

## Regulating Gate Adsorption Characteristics through the Control in Particle Size and Shape of Layered Porous Coordination Polymers

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 講師 渡邊 哲

Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Satoshi Watanabe

### 要旨

多孔性配位錯体は比表面積が大きく細孔径が均一であることから、ガス分離や分子識別センサーなどへの応用が期待されている。本研究では積層型多孔性配位錯体の一つである ELM-12 を対象にマイクロリアクタを用いて様々な大きさの単分散粒子合成を試み、粒子サイズが吸着特性に与える影響を検討した。その結果、1 ミリ秒以内という迅速な混合によって単分散な粒子合成が可能であり、反応温度と原料濃度によって粒子サイズが変化することを示した。ELM-12 は構造転移に起因するステップ状の吸着挙動を示すが、その転移圧は 100  $\mu\text{m}$  粒子で相対圧  $10^{-1}$ 、2  $\mu\text{m}$  粒子で  $10^{-3}$  と粒子サイズに多大に依存し、その中間の粒子サイズでは両方の圧力で二段階の構造転移を示すことを見出した。さらに、粒子合成プロセスにおいて粒子表面に原料を十分に供給することで、結晶形と吸着特性が異なる粒子を合成できることを明らかにした。

### 1. はじめに

多孔性配位錯体 (Porous Coordination Polymers; PCPs) もしくは Metal-Organic Frameworks; MOFs) は、金属イオンと有機配位子が配位結合することで自己集合的に組み上がる多孔性結晶である [1]。ナノ細孔の規則性や大きな比表面積に加え、様々な金属イオンと有機配位子を選択することで、高い構造設計性を有するという特徴を持つ。これらの特徴に加え、PCP のなかには、ソフト多孔性結晶 (Soft Porous Crystals; SPCs) と呼ばれる、結晶性を維持しながら構造が大きく変化する構造柔軟性を有するものがあり、特異な吸着挙動を示すことが知られている [2,3]。この SPC は、低圧部では無孔性のために吸着量がほぼゼロにも関わらず、ある圧力 (ゲート圧) において多孔性の構造へと構造転移し、急激に吸着量が増加するという特異的な吸着挙動を示す。他の多孔性材料には見られないこの吸着挙動はゲート吸着と呼ばれ、ガス貯蔵や分離だけでなく、セン

サーへの応用も期待されるが、その実現のためには、ゲート吸着挙動の制御が課題である。これまでに、SPC を構成する金属イオンもしくは有機配位子を変更することでゲート吸着挙動が変化することが報告されているものの、その変化挙動は複雑で系統的な理解には至っていない [4]。一方で、Sakata らは SPC の一種である  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]_n$  (bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, bpy = 4,4'-bipyridine) を対象に、添加する酢酸の濃度を変えることでナノメートルから数十マイクロメートルの範囲で異なる粒子径の SPC 粒子を合成した上で、それらのゲート吸着挙動が粒子径に依存して変化することを示した [5]。これは SPC の粒子サイズによるゲート吸着制御の可能性を示唆するもので、異なる SPC 種でも同様に粒子径依存性が報告されている [6]。さらに、ゲート吸着挙動の制御のみならず、ナノリアクタやドラッグデリバリーシステム、バイオイメージングへの応用や、粒子を配列させることによる機能性向上が期待されるなど、

PCP をナノ粒子化することの重要性が認識されるにつれ、PCP の粒径制御手法の確立が強く求められている [7]。

本研究では積層型多孔性配位錯体の一つである  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2]_n$  (ELM-12) (OTf = trifluoromethane sulfonate) を対象物質とする [8]。ELM-12 はレイヤーが何重にも積層した構造を有しており、そのレイヤー間隔は約 6 Å である。この二次元レイヤーは銅とビピリジンから構成されており、ピラーに相当するのが OTf である (Fig.1)。ピラー同士は弱い相互作用力によってレイヤー間にはさまった構造をとっているため、ゲスト分子を吸着する際にレイヤー間隔が柔軟に膨潤しゲート吸着現象を発現する。ELM-12 の従来の合成手法 [15] は、原料液界面で核発生させた後、試験管壁面で数週間かけて粒子を成長させるというもので、単結晶構造解析用のサブ mm から mm オーダーの結晶を作成することに主眼を置いている。従って 100  $\mu\text{m}$  程度の大きな結晶を合成可能であるが、粒径制御は困難であり、ELM-12 粒子の粒径制御手法は確立されていないのが現状である。

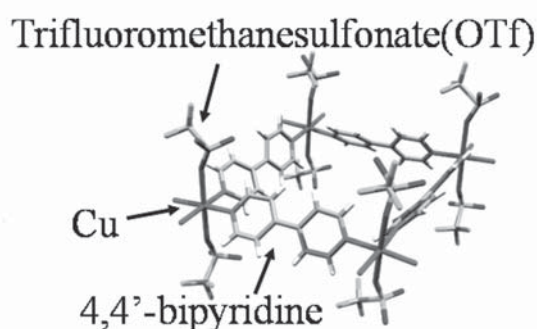


Fig. 1 ELM-12 の構造

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多分散になりやすく、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 [9]、PCP 粒子への適用例はほとんど報告されていない。我々はこれまでの検討で、マイクロリアクタの混合性能を定量的に評価したうえで、それを SPC の 1 種である Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) 粒子合成に適用し、バッチ式リアクタと比べて、狭い粒度分布の粒子を高い再現性で合成できることを報告している [10]。そこで本研究では、マイクロリアクタを用いた ELM-12 合成を試み、合成条件が粒子サイズに与える影響を検討した。その上で、合成した ELM-12 粒子の窒素吸着測定を行い、吸着挙動と粒子サイズとの関係解明を目指した。

## 2. 実験方法

マイクロリアクタを用いた ELM-12 粒子合成の実験概略図を Fig. 2 に示す。原料である  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  水溶液と 4,4'-bipyridine のエタノール溶液をマイクロリアクタで急速混合した。本研究で使用したのは K-M ミキサーとよばれる中心衝突型マイクロリアクタである [11]。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  $\mu\text{m}$ ) 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。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。反応液はスクリー管に捕集し 15 分間静置した。粒子合成は、マイクロリアクタとスクリー管を水浴に浸すことによる温度制御下で行い、反応温度  $T$  は 10  $^{\circ}\text{C}$  から 35  $^{\circ}\text{C}$  に設定した。原料液は濃度比を  $[\text{Cu}] : [\text{bpy}] = 1:2$  で固定し、Cu 濃度を 24 mM、30 mM、36 mM に調製した。粒子は吸引濾過を用いて母液から

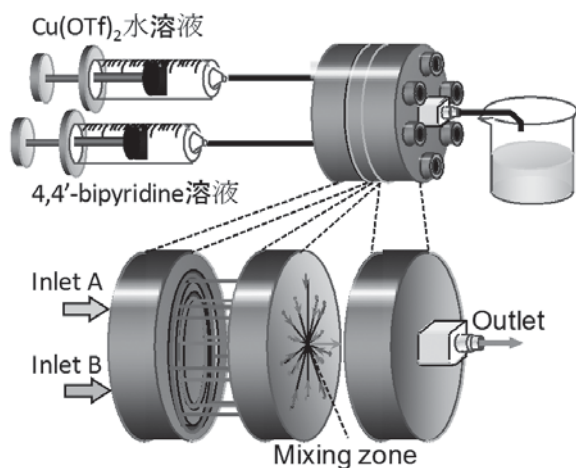


Fig. 2 実験装置の概略図

分離しエタノールで洗浄したのち真空デシケータ中で乾燥させた。得られた粒子は走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折測定 (XRD) を用いて分析したのち、 $N_2$  ガス吸着測定を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ELM-12 粒子の合成

ELM-12 の結晶構造とマイクロリアクタを用いた合成結果の典型例を Fig. 3 に示す。得られた粒子は菱形をしておりその一辺の長さは  $5.4 \mu\text{m}$ 、厚みは  $1.4 \mu\text{m}$  程度であった。ここで粒子一辺の長さを粒子サイズと定義し、10、20、25  $^\circ\text{C}$  における粒子サイズの経時変化を測定したところ、粒子サイズは時間とともに増加した後、一定となり、反応はどの温度でも 15 分以内には完了することが分かった。混合の影響を検討

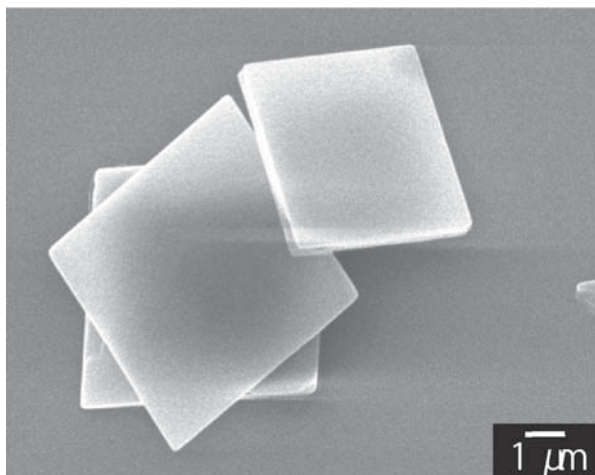


Fig. 3 ELM-12 の合成例

するためバッチリアクタを用いて ELM-12 粒子を合成した結果、粒子サイズは  $5.7 \pm 1.8 \mu\text{m}$  と、マイクロリアクタを用いた場合 ( $4.4 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ) よりもばらつきが大きくなった。反応が完了するまでに分単位の時間がかかるのにも関わらず粒子サイズのばらつきに差が出ていることから、リアクタ内での初期の混合の程度が影響を与えていると考えられる。そこで混合性能を定量的に見積もるために、Dushman 反応を用いて混合時間を求め [10,12]、粒子サイズのばらつきに混合時間が与える影響を検討した (Fig. 4)。その結果、混合時間が短いほど粒子サイズのばらつきが小さく、単分散な粒子を得られる境界混合時間は 1 ms 程度であることが分かった。このことから核発生は 1 ms 以内に起こっていると考えられ、マイクロリアクタによる迅速混合によって、均一な核発生とそれに続く粒子成長が実現されたため、単分散粒子が得られたと考えられる。

反応温度を 10  $^\circ\text{C}$  から 35  $^\circ\text{C}$  まで上げると、粒子サイズは  $3.8 \mu\text{m}$  から  $13.2 \mu\text{m}$  まで、ほぼ同じ標準偏差と粒子厚みを保ちながら大きくなることが分かった。また、原料濃度比を 1:2 のまま Cu 濃度を 24 mM から 36 mM まで上げると粒子サイズが  $6.5 \mu\text{m}$  から  $2.5 \mu\text{m}$  まで小さくなった。低い反応温度または高い原料濃度条件下では過飽和度が高くなり、多数の核が発生したため最終粒子サイズが小さくなったと考えられる。以上の検討から、反応温度と原料濃度を変化させることで様々な大きさの粒子を合成

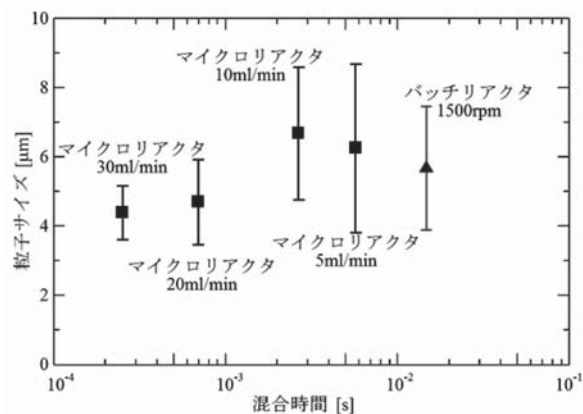
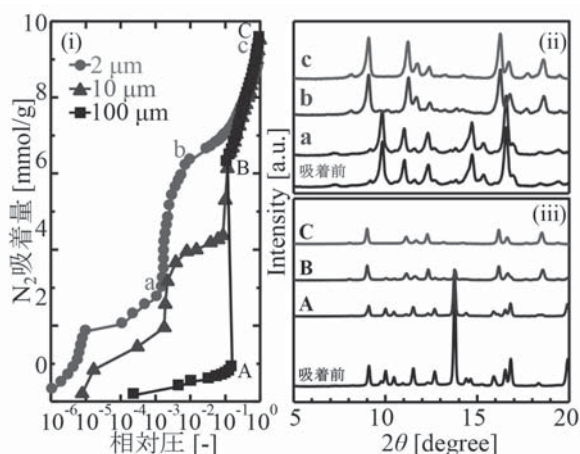


Fig. 4 粒子サイズのばらつきと混合時間の関係



**Fig. 5** (i) ELM-12 の N<sub>2</sub> 吸着等温線 (ii) 2 μm, (iii) 100 μm 粒子の吸着に伴う XRPD 変化

できることが明らかとなった。

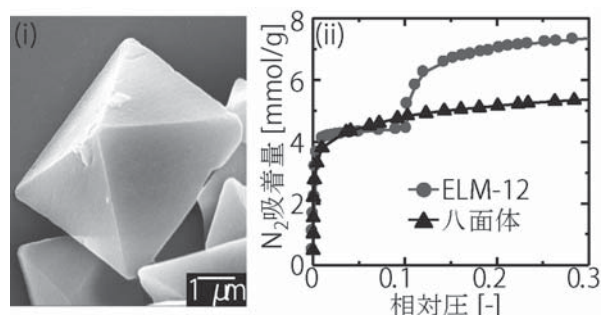
### 3.2 吸着等温線の粒子サイズ依存性

異なる粒子サイズの ELM-12 を用いて 77 K で N<sub>2</sub> 吸着等温線を測定した結果を Fig. 5 (i) に示す。2 μm の粒子では吸着量が相対圧 10<sup>-5</sup> でわずかに増加したのち相対圧 10<sup>-3</sup> から 10<sup>-2</sup> にかけて急激に増加しており、それ以降は吸着量の急激な増加は見られなかった。一方で液液界面を用いて合成した大きな粒子 (100 μm 程度) では、吸着量はなだらかに増加した後、相対圧 10<sup>-1</sup> において急激に増加した。このように、どちらも一段階のステップ状の吸着量変化を示し、2 μm の粒子では 100 μm の粒子よりも低圧側でこの現象が生じることが分かった。中間のサイズである 10 μm の粒子では両方の圧力で二段階の吸着量の増加が見られた。2 μm と 100 μm の粒子の吸着に伴う構造変化を in situ XRD を用いて測定した (Fig. 5 (ii) (iii))。2 μm の粒子に見られる相対圧 10<sup>-5</sup> での吸着量の増加は Cu 周りへの特異吸着であり [8]、それに続く相対圧 10<sup>-3</sup> までの吸着量の増加は XRPD の主要なピーク位置に変化が見られなかったことからマイクロポア吸着であると考えられる。一方で、a から b にかけては主要なピーク位置がシフトしていることから急激な吸着量の増加は構造転移によるものであることが分かった。100 μm の粒子においては、吸着前から A まで

はピーク位置に変化が見られなかったことからマイクロポア吸着で、A から B にかけては主要なピーク位置がシフトしていることから、構造転移が急激な吸着量の増加をもたらしたと考えられる。以上から、粒子サイズが小さくなると低圧で構造転移が生じることが分かった。さらに、10 μm 粒子の吸着前の XRPD は、2 μm の粒子と 100 μm の粒子に現れるピークの両方が現れていたため、10 μm の粒子は 2 μm と 100 μm の粒子の結晶構造を併せ持つことが分かった。このために 10 μm の粒子は相対圧 10<sup>-3</sup> と 10<sup>-1</sup> において二段階で構造転移し、それに伴い急激な吸着量の増加を示したと考えられる。

### 3.3 八面体多孔性配位錯体の合成

これまでの検討ではマイクロリアクタから出てきた直後の反応液をスクリー管内において 15 分間静置していたが、静置ではなく攪拌したところ Fig. 6 (i) の SEM 像に示すような八面体粒子が得られた。粒子の結晶構造は、ELM-12 合成時にヘキサノール溶媒を用いた報告例 [8] と類似しており、ELM-12 の準安定形であると考えられる。これは、核発生後、静置することで物質移動が遅く準静的であった粒子成長過程が、攪拌することで粒子表面近傍の原料濃度が高まり、粒子成長が速度論支配となった結果、準安定形が析出した [13] と考えられる。また、この八面体粒子の吸着等温線は Fig. 6 (ii) に示すように I 型であり、同じ原料を用いても合成プロセスを変えるだけで結晶構造、さらには吸着特性の異なる粒子を合成できることが明らかになった。



**Fig. 6** (i) 八面体粒子の SEM 像 (ii) N<sub>2</sub> 吸着等温線

#### 4. まとめ

本研究では、中心衝突型マイクロリアクタを用いて ELM-12 の粒子サイズ制御を試み、粒子サイズが吸着現象に与える影響を検討した。その結果、マイクロリアクタの迅速な混合によってバッチ式合成よりも粒度分布の狭い粒子が得られること、さらに、単分散粒子を得るためには混合時間をミリ秒以下に抑える必要があることを明らかにした。反応温度を下げる、もしくは原料濃度を高くすることで粒子サイズが小さくなることを見だし、このように過飽和度を調節することで 1  $\mu\text{m}$  から 15  $\mu\text{m}$  の範囲で粒子サイズを制御できることを明らかにした。

得られた ELM-12 の吸着等温線を測定したところ、構造転移を伴うステップ状のゲート吸着挙動を示し、小さな粒子ほど低圧でゲート吸着が発現すること、そのゲート圧は粒子サイズに応じて相対圧  $10^{-3}$  から  $10^{-1}$  まで大幅に変化することを明らかにした。また、粒子成長過程においてサスペンションを攪拌するだけで、原料は同じでも結晶構造と吸着特性の異なる準安定形が生成することを明らかにした。

#### 謝辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科化学工学専攻界面制御工学研究室で遂行されたものであり、共同研究者である福田晃子氏、大崎修司氏、田中秀樹准教授、宮原稔教授に感謝申し上げます。また、本研究を遂行するにあたり、ご援助いただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝申し上げます。

#### 参考文献

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004)
- [2] S. Horike, S. Shimomura, and S. Kitagawa, *Nature Chem.*, **1**, 695 (2009)
- [3] K. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1968 (2002)
- [4] S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13519 (2005)

- [5] Y. Sakata, S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Tsuruoka, S. Isoda, W. Kosaka, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Science*, **339**, 193 (2013)
- [6] D. Tanaka, A. Henke, K. Albrecht, M. Moeller, K. Nakagawa, S. Kitagawa, and J. Groll, *Nature Chem.*, **2**, 410 (2010)
- [7] M. Sindoro, N. Yanai, A. Jee, and S. Granick, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 459 (2014)
- [8] A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, L. Carlucci, D.M. Proserpio, G. Ciani, K. Kato, M. Takata, H. Seki, M. Sakamoto, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko, and H. Kanoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10512 (2011)
- [9] S. Marre and K.F. Jensen, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1183 (2010)
- [10] S. Watanabe, S. Ohsaki, A. Fukuta, T. Hanafusa, K. Takada, H. Tanaka, T. Maki, K. Mae, and M.T. Miyahara, *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **52**, 382 (2015)
- [11] H. Nagasawa, N. Aoki, and K. Mae, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 324 (2005)
- [12] S. Watanabe, T. Hiratsuka, Y. Asahi, A. Tanaka, K. Mae, and M.T. Miyahara, *Part. Part. Syst. Charact.*, **32**, 234 (2015)
- [13] T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 461 (1983)

#### 研究成果発表

- [1] 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, Nov. 15-19, Siem Reap, Cambodia
- [2] 渡邊 哲、福田晃子、田中秀樹、前一廣、宮原 稔、「レイヤー積層型 MOF (ELM-12) の流通式合成と吸着特性評価、コロイドおよび界面化学討論会、2C-01、2015 年 9 月 10-12 日、鹿児島大学