

（第16回）2020年度・研究助成報告

研究題名	多孔性配位錯体ナノシートの革新的フロー合成プロセスの開発
研究期間	2020年4月1日～2021年3月31日
研究機関・所属 研究者名	京都大学大学院・工学研究科化学工学専攻 渡邊 哲

1. 2020年度研究成果の概要

ELM-12は、銅とビピリジンから構成される2次元シートがOTfイオンをピラーとして積層した層状構造を有する多孔性配位錯体である。ELM-12はその構造柔軟性ゆえに、ある圧力で構造転移し、ゲート吸着と呼ばれるステップ状の吸着量増加を示すが、このゲート吸着挙動は、ELM-12粒子のサイズ、厚みに依存することが知られており、ナノサイズ化することによりさらなる機能発現が期待される。そこで本研究では、マイクロリアクタを用いてELM-12粒子を合成し、合成条件が粒子サイズと厚みに与える影響を検討した。その結果、反応温度を下げることでサブミクロン領域の粒子を合成できること、そして、サイズと厚みの比は平衡論的に定まり濃度、温度条件によらず一定であることを見出した。さらに錯体形成反応を阻害するモジュレーターを添加することで平衡形とは異なるELM-12粒子が得られることを示した。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

多孔性配位錯体（MOFs; Metal Organic Frameworks または PCPs; Porous Coordination Polymers）は金属イオンと有機配位子が自己集合的に組みあがってできる分子結晶である。金属イオンと有機配位子の組み合わせを選ぶことで様々な結晶構造が得られるだけでなく、比表面積が大きく細孔径が均一であることから、新規吸着材として注目されている。中でも構造に柔軟性を有するMOFは、環境圧力に応じて構造が変化するという特徴をもっており、圧力がしきい値を超えると吸着量が急激に増加することが知られている。これはゲート吸着現象とよばれ、ミクロ孔を持ちながらI型とは全く異なるステップ状の吸着等温線を示す。このような構造柔軟性を有する多孔性配位錯体は、わずかな操作圧力差で吸着量が大きく変化するため、ガス貯蔵、ガス分離、ドラッグデリバリーシステム、分子識別センサー、アクチュエーターなどへの利用が期待されている。

積層型多孔性配位錯体として知られているELMs (Elastic Layer-structured Metal-Organic Frameworks) は、金属イオン (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) とカウンターイオン

(BF_4^- , CF_3SO_3^- , CF_3BF_3^-) の組み合わせを変えることで様々な結晶構造が得られることが知られている。本研究では、ELM シリーズのうち、銅イオン、4,4'-ビピリジン (bpy), トリフルオロメタンスルホン酸 (OTf) から構成される ELM-12 [$\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2$] を対象とした。ELM-12 はレイヤーが何重にも積層した構造を持っており、そのレイヤー間隔は約 6 \AA 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トリフルオロメタンスルホン酸である。ピラー同士は分散力程度の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と考えられている。ELM-12 を薄層化することで、いわゆる MOF ナノシートが合成できる (Kondo *et al.*, Dalton Trans. **42**, 15267)。MOF ナノシートを構成要素とすることで、分子ふるい超薄膜や高機能触媒膜など、反応や分離に革新的な進歩をもたらす材料創製が期待される。その実現に向けては、高濃度な MOF ナノシート分散液を大量に生産可能な反応プロセス構築が求められる。しかし、MOF ナノシートの合成方法として主流である、層状構造を有する MOF のバルク結晶から機械処理により層を剥離するトップダウン法は、得られるシートのサイズや厚みにばらつきが生じやすく、また処理時間が長くなる点で大量生産には不向きである。これらは、分厚く成長したバルク結晶を開始材料に用いていることが原因であり、トップダウン法が抱える本質的な問題と言える。そこで本研究では、液相合成を利用したボトムアップ手法による ELM-12 粒子の薄層化を目指し、合成条件が粒子サイズと厚みに与える影響を検討した。さらに、ELM-12 粒子のサイズ、厚さがゲート吸着挙動に与える影響を評価した。

2. 実験手法

実験の概要を図 1 に示す。シリンジポンプを用いて $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 水溶液とビピリジンエタノール溶液を、それぞれ流量 20 mL/min でマイクロリアクタに供給し混合した。リアクタ出口の懸濁液はスクリー管に捕集し、15 分間静置した。吸引濾過で粒子を母液から分離し、エタノールで洗浄した。反応および静置は恒温槽を用いて温度制御下で行った。得られた粒子は共焦点レーザー顕微鏡を用いて、粒子のサイズおよび厚さを測定した。さらに X 線回折 (XRD; X-ray Diffraction) 測定、電気泳動光散乱法 (ELS; Electrophoresis Light Scattering) によるゼータ電位測定、窒素吸着等温線測定を行った。

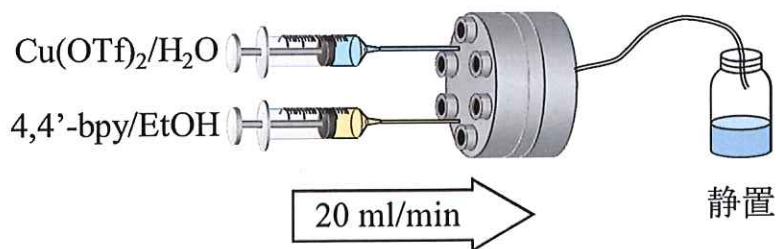


図 1 実験の概略図

原料溶液の混合には SUS 製の中心衝突型マイクロリアクタを用いた。リアクタに供給された流体はそれぞれの流路に分けられたのち、中心部で衝突する。流体は衝突時のせん断応力によって微小なセグメントに分割され、拡散距離が数 μm と非常に小さくなるため、迅速かつ均一に混合される(Watanabe *et al.*, *Adv. Powder Technol.*, **28**, 3104)。混合性能が高く、核発生の前に反応溶液の均一混合が完了すると見込まれるため、サイズ、厚みの揃った ELM-12 粒子の合成が期待される。

3. 結果と考察

3.1 ELM-12 粒子の合成

原料濃度を $[\text{Cu}] = 30 \text{ mM}$, $[\text{bpy}] = 60 \text{ mM}$, 反応温度を $18 \text{ }^\circ\text{C}$ として合成した粒子の光学顕微鏡像を図 2 に示す。菱形平板状の粒子が観察された。ここで、菱形の一边の長さを粒子サイズと定義し、結晶の大きさを評価した。また、合成した粒子の XRD を文献値(Kondo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 10512)と比較したところ、ピーク位置が一致したことから、得られた粒子は ELM-12 であることが確認された(図 3)。

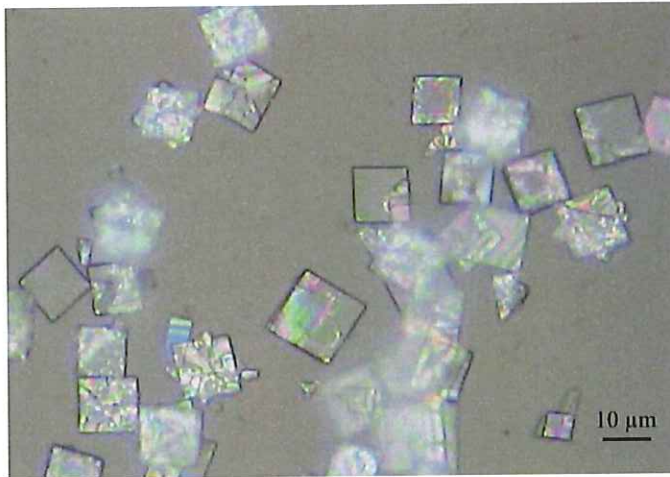


図 2 ELM-12 の合成例

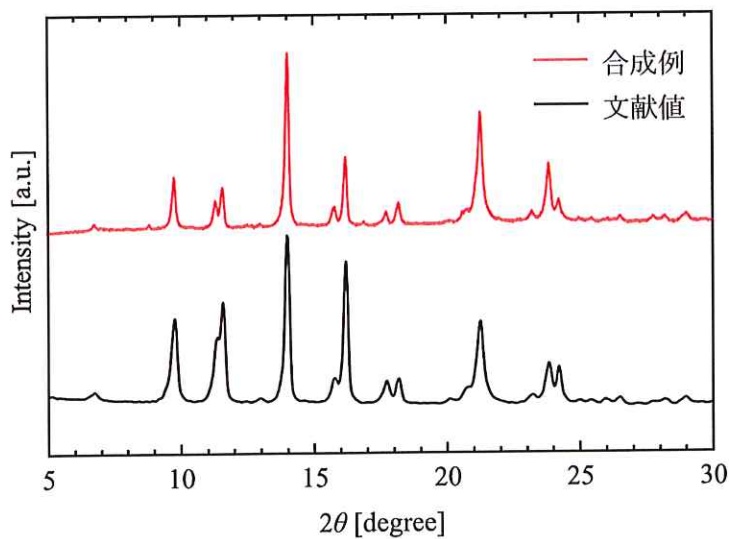


図 3 XRD パターン

種々の反応条件のもと ELM-12 粒子を合成し、粒子サイズと厚さの関係について検討を行った(図4)。原料濃度を $[Cu]=30\text{ mM}$, $[bpy]=60\text{ mM}$ に固定し、反応温度を変化させて ELM-12 粒子を合成したところ、反応温度が低いほど粒子サイズは小さくなった。反応温度が 10°C のとき、粒子サイズは $4\text{ }\mu\text{m}$ となり、厚みは 200 nm まで薄層化された。これは温度を下げることによって、過飽和度が大きくなり、小さな核が多数生成した結果、最終的な粒子サイズ、厚みが小さくなったと考えられる。このように、反応温度によって、サブミクロンサイズの厚みを有する ELM-12 粒子をボトムアップ手法で合成できることを示した。さらに、反応温度を 20°C で一定とし、原料液の銅とビピリジンの濃度比を量論比である $1:2$ に固定したままで、濃度を変化させて合成を行ったところ、原料濃度が高いときほど、粒子サイズは小さくなった。これは、低温での合成と同様、原料濃度を高くした場合、過飽和度が大きくなり、核の発生個数が増加したためと考えられる。ここで、ELM-12 の合成結果で特徴的なのは、粒子サイズが大きくなると、厚みも大きくなり、そのサイズと厚みの比(アスペクト比)がおおよそ一定である点である。ナノシートの合成、という観点ではアスペクト比が大きい粒子の合成が望ましい。

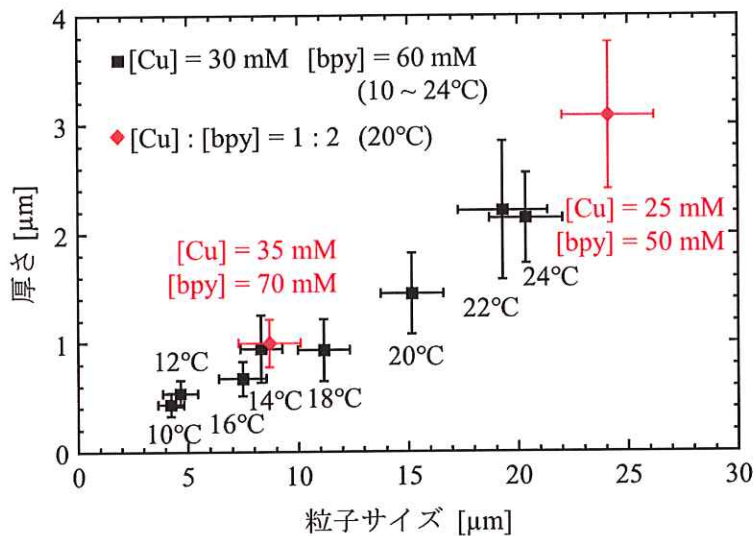


図4 粒子サイズと厚さの関係

そこで、異なるアスペクト比を持つ ELM-12 粒子の合成が可能かを検討すべく、反応温度を 20°C で一定とし、量論比($\text{Cu}:\text{bpy} = 1:2$)とは異なる原料濃度で合成を行った。原料濃度比を変えることで、金属イオンの Cu^{2+} に対して平面方向に配位するビピリジンと、厚み方向に配位するトリフルオロメタンスルホン酸イオンの存在比が変化するためである。しかし、得られた粒子のサイズと厚さのアスペクト比に大きな変化は見られなかった(図5)。このように、原料濃度や反応温度を変えると粒子サイズは変化するものの、アスペクト比は変化しないことがわかった。これは、ELM-12 粒子が熱力学的に安定な平衡形をとり、ウルフの定理を満たすような形状をとっているためであると考えられる。

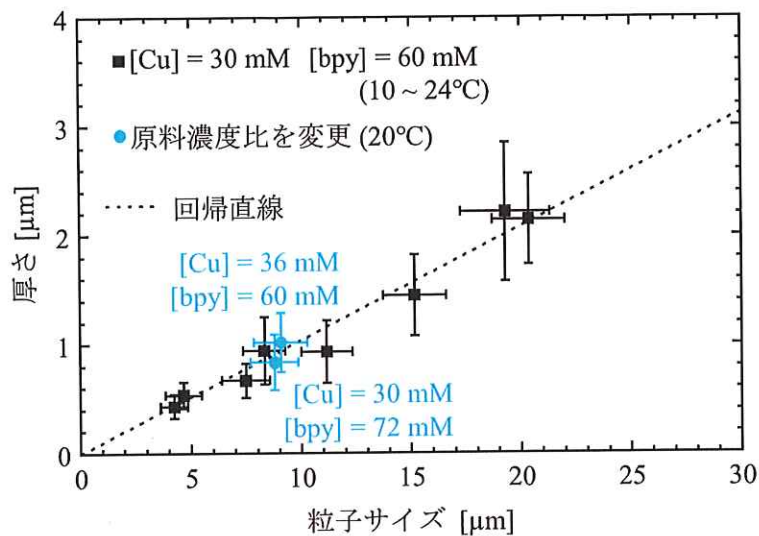


図5 粒子サイズ、厚みに対する濃度比の影響

そこで、反応溶液にモジュレーターとしてピリジンを追加し、銅とビピリジンの反応を抑制することにより、アスペクト比の異なる粒子合成を試みた。ピリジンを添加して合成した ELM-12 粒子のサイズと厚さを図6に、合成した粒子の3D画像を図7に示す。ピリジンを添加せずに合成した粒子と比較すると、同程度のサイズのものに比べ、厚さが劇的に大きくなった。このように、モジュレーターを添加することで、平衡形とは粒子サイズと厚さのアスペクト比が異なる粒子の合成に成功した。

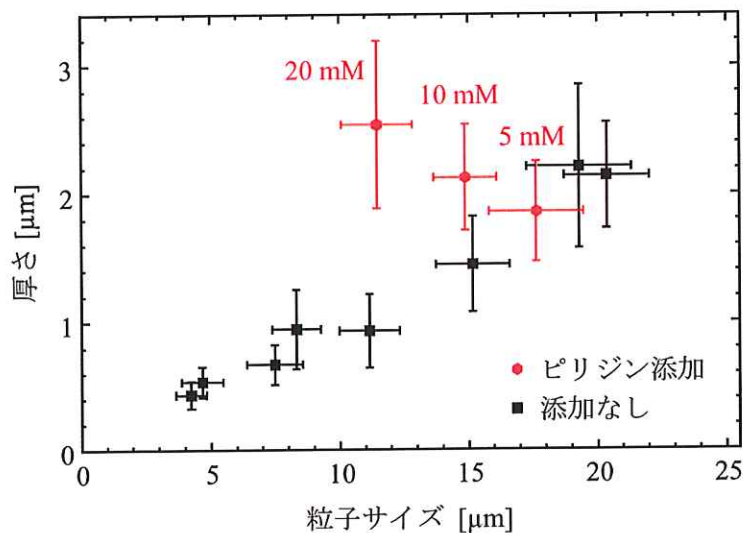


図6 ピリジン添加の影響

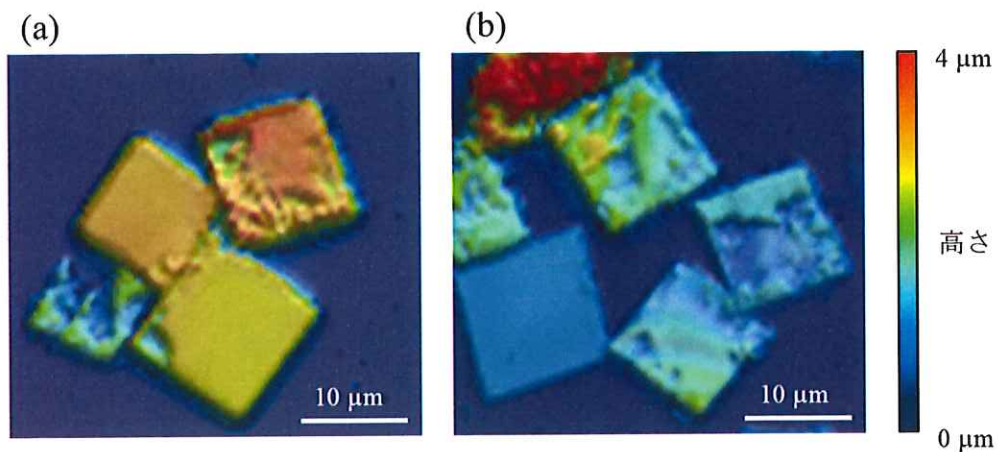


図7(a) ピロジン添加 20 mM (b) ピロジン添加なし

3.2 吸着特性の評価

ピロジンを添加して合成した厚い ELM-12 粒子 (粒子サイズ 14 μm , 厚さ 3.4 μm) と, ピロジンなしでの ELM-12 粒子 (粒子サイズ 14 μm , 厚さ 1.5 μm) の窒素吸着等温線を図8に示す。いずれの粒子も ELM-12 に特徴的な二段階のステップ状の吸着量変化を示したが, 厚い粒子は通常の粒子に比べ低圧部 (相対圧 10^{-3} 以下) の吸着量が少なかった。ふたつのサンプルは粒子サイズが同じであるのにも関わらず, 吸着挙動に違いが生じたことから, 吸着挙動が粒子サイズだけでなく厚さにも依存することが明らかになった。

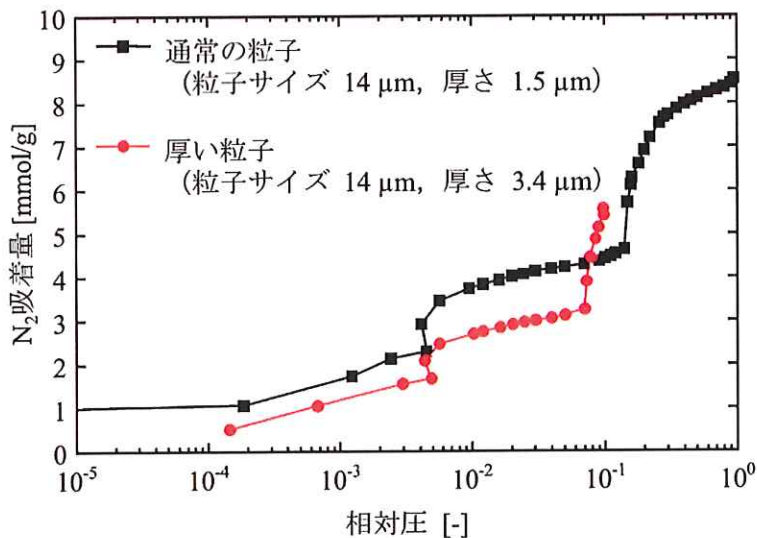


図8 窒素吸着等温線

4. まとめ

本研究ではマイクロリアクタを用いて ELM-12 を合成し, 薄層化に向けて, 粒子サイズと厚みの関係を詳細に検討した。その結果, ELM-12 粒子の形状は熱力学的に安定な平衡形であり, 粒子サイズと厚さのアスペクト比は一定となることを示した。また, モジュレーターを添加することで, 平衡形とはアスペクト比が異なる,

厚みの大きな粒子の合成に成功した。さらに，ELM-12 粒子の吸着挙動が粒子サイズだけでなく，厚みにも依存することを明らかにした。

3. 研究発表

國光 隼・藤原 篤史・渡邊 哲・宮原 稔，「多孔性配位錯体複合粒子の創製とその吸着特性評価」，粉体工学会 2020 年度秋期研究発表会，東京ビッグサイト・オンライン，2020 年 11 月