

## 多孔性金属錯体粒子の凝集体構造が圧縮成型性および 吸着性能におよぼす影響

大崎 修司\*, 高岡 皓平, 寺西 章人, 仲村 英也, 綿野 哲

### Effect of the Aggregate Structure of Metal-Organic Framework Particles on Compressibility and Adsorption Performance

Shuji Ohsaki\*, Kohei Takaoka, Akito Teranishi, Hideya Nakamura and Satoru Watano

Received 6 December 2024; Accepted 10 February 2025

The flexible metal-organic frameworks (MOFs), which are a new type of porous material, exhibit unique adsorption behavior, and are expected to have a wide range of applications. However, to overcome the issue of low handling performance of flexible MOFs, it is necessary to establish a molding process. Although it is predicted that the flexible MOF particles and their aggregate structure should strongly affect the molding process, the effect on the particularly unique adsorption behavior is still unknown. In this study, the effect of the aggregate structure of flexible MOF particles on the uniaxial compression process was investigated experimentally and numerically. It was demonstrated that hollow-structured aggregates maintained the best adsorption properties. In addition, numerical analysis revealed that the force applied to the particles was reduced in hollow-structured aggregates. These would be useful results for the practical application of flexible MOF particles.

**Keywords:** Powder compaction, Metal-organic framework, High-shear granulation, Spray drying granulation, Distinct element method.

#### 1. 緒 言

金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks; MOFs) は、金属イオンと有機配位子で構成される新規多孔性材料である。構成要素の組み合わせの選択によって異なる結晶構造や、大きな比表面積および高い気孔率、そして調整可能な細孔径を有する MOF の設計が可能である [1,2]。さらに、特定の MOF は外部ガス圧力に応じて構造転移を伴う構造柔軟性を示すことが知られている。柔軟な MOF の典型的な吸着挙動では、閉じた非多孔質構造から一定の圧力での開いた多孔質構造への構造転移によるステップ的な吸着量増加を示す [3,4]。あたかも門が開くことで吸着量が急激に増加することから、この特異な挙動はゲート吸着と呼ばれる。ゲート吸着挙動は一次粒子サイズ [5–7] や構造欠陥 [8] によって制御可能であることも報告されている。特異な吸着挙動とその制御性から柔軟な MOF はガス分離 [9,10]、ガス貯蔵 [11,12]、触媒 [13,14]、分子センサーなどの応用が期待されている

[15,16]。

しかし、柔軟な MOF は、一般的にはサブミクロンサイズで得られるため低いハンドリング性能が実用化に向けた課題となる。すなわち、工業的応用に向けてはゲート吸着現象を示す柔軟な MOF の成形プロセスを確立することが求められる。この課題解決のアプローチとして、たとえば、高分子バインダーに MOF の一次粒子を内包させることで成型体を得る手法が報告されている [17,18]。しかし、生産性を考慮すると機械的外力を加える造粒プロセスが望ましい。これまでに、柔軟な構造ではない MOF である HKUST-1, UiO-66, CPO-27-Ni に対する単軸圧縮成型が検討され、圧縮圧力の増加に伴い MOF 造粒物の比表面積は MOF の一次粒子に比べて 20~70% 減少することが報告されている [19–21]。圧縮成型以外にも、MOF の押し出し造粒 [22] や転動造粒 [23] プロセスについて報告されている。なお、われわれはこれまでに柔軟な MOF の一種である Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) に対して攪拌造粒法を行い、ZIF-8 造粒物の流動性が向上することを報告している [24]。しかし、ZIF-8 造粒物のガス吸着性能は結合剤の添加割合以上に減少することを見出しており、攪拌造粒過程における機械的外力が ZIF-8 の吸着性能に強く影響を与えうることを明らかにした。以上より、成型プロセスにおける外力が柔軟な MOF の成型性および吸

大阪公立大学大学院 工学研究科 化学工学分野  
(〒 599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1)  
Department of Chemical Engineering, Osaka Metropolitan University  
(1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)  
\* Corresponding Author shuji.ohsaki@omu.ac.jp

着性能への影響は定量的に明らかにされていないのが現状である。また、MOFの凝集体構造によって外力の影響は大きく変化することが予見されるが、機械的外力や凝集体構造が成型性や吸着性能におよぼす影響に着目した研究はほとんど存在しない。

そこで本研究では、圧縮力のみを付加できる単軸圧縮試験を行い、圧縮力が柔軟なMOFの成型性および吸着性能におよぼす影響を明らかにすることを目的とした。柔軟なMOFの一次粒子を圧縮成形し、成型性と吸着性能を実験的に評価した。このとき、柔軟なMOFの凝集体構造が成型性に影響するという仮説の基、異なる凝集体構造の柔軟なMOF造粒物の圧縮実験を行った。本研究では、柔軟なMOFとしてZIF-8に着目した。ZIF-8は亜鉛イオンと2-メチルイミダゾレートリンカーで構成され、リンカーの再配向に起因するフレームワーク内の柔軟性を示す。ZIF-8粒子に対して噴霧乾燥造粒および攪拌造粒を行い、異なる凝集体構造のZIF-8造粒物を作製し、ZIF-8粒子および造粒物に対して単軸圧縮を行い、形成性と吸着性能におよぼす影響を検討した。さらに、離散要素法(Discrete Element Method; DEM)を用いて、単一粒子および異なる凝集体構造を有する造粒物の圧縮シミュレーションを行った。実験および数値解析より、ZIF-8の凝集体構造が圧縮成形プロセスにおよぼす影響を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

硝酸亜鉛六水和物( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 99.0%), 2-メチルイミダゾール(2-MIM,  $C_4H_6N_2$ , 98.0%), アンモニア( $NH_3$ , 28.0%), メタノール( $CH_3OH$ , 99.5%)を東京化成工業株式会社から購入した。エタノール( $C_2H_5OH$ , 99.5%)は和光純薬より、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC-L, MW: 140000)は日本曾達株式会社より購入した。溶液の濃度調整は脱イオン水を用いて行った。

### 2.2 ZIF-8粒子の合成・造粒

ZIF-8粒子はHeらの手法[25]に倣って合成した。Znを含む硝酸亜鉛六水和物の水溶液と、2-MIMのアンモニア水溶液を、 $Zn:2-MIM:NH_3:H_2O = 1:2:32:157$ になるよう調整し、それらを混合して5分間スターラーで攪拌することで白い懸濁液を得た。得られた懸濁液を回転数4000 rpmで15分間遠心分離し、上澄み液を除去して得られた白い沈殿物をメタノール溶液で洗浄する操作を各3回ずつ行った。合成した粒子を約60°Cの恒温槽で24時間乾燥させ、ZIF-8原末粒子を得た。なお、われわれの既報の報告例[24]において、本合成によって得られたZIF-8粒子は、SEM像から画像解析により求めた円相当径は $0.64 \pm 0.12 \mu m$ であることを確認している。

得られたZIF-8粒子に対し、攪拌造粒法および噴霧乾燥造粒法による湿式造粒を行った。

噴霧乾燥法は小型噴霧乾燥装置(CPL-2, Ohkawara Kakohki Co., Ltd.)を用いた。小型噴霧乾燥装置は、外形寸法が幅850×奥行650×高さ1600 mmであり、噴霧装置、

排風機、電気ヒータ、空気分散板、乾燥室、輸送パイプ、固気分散装置(サイクロン)およびバグフィルターから構成される。二流体ノズル(MMA50型、(株)共立合金製作所)によって噴霧された液滴を熱風と並列接触させた後に、ブローダウン(サイクロン一点捕集)方式で造粒物を捕集した。噴霧条件は噴霧圧0.055 MPa、噴霧流量14.3 L/min、熱風風量145 L/min、熱風温度180°Cとした。また、結合剤としてHPC-L、結合液としてイオン交換水を用い、ZIF-8:HPC-Lの重量比が10:1となるよう調整し、その原料と結合剤の混合粉末が全質量に対して10 wt%になるよう懸濁液を調整した。

また、既報のわれわれの手法[24]にならってZIF-8粒子の攪拌造粒を行った。このとき、小型高速せん断ミキサーとしてコーヒーミル(Rssel Hobbs 7660JP)を用いた。この装置の全体の高さは20 cm、攪拌容器の高さは8 cm、直径は7.5 cm、最大の容量は60 g、攪拌速度は13000 rpmである。原料としてZIF-8原末粒子、結合剤としてHPC-L、結合液としてイオン交換水を用いた。原料の仕込み量は約10 gとし、ZIF-8:HPC-Lの重量比が10:1となるよう調整し、その原料と結合剤の混合粉末の全質量に対して42 wt%分のイオン交換水を用意した。ZIF-8とHPC-Lの混合粉末を30秒ずつ2回予備攪拌した後に、イオン交換水を5回に分けて加え、結合液を1回加えるごとに30秒ずつ攪拌し、すべてのイオン交換水を添加した後に、30秒ずつ10回攪拌操作を行った。造粒する際、30秒ずつ攪拌するたびに攪拌容器内壁および蓋に付着した粉末を容器内に戻しながら操作を行った。得られた造粒物を60°Cで24時間乾燥した。

なお、本研究では噴霧乾燥法(Spray drying)と攪拌造粒法(High-shear mixing)によって得られたZIF-8造粒物をSD-ZIF8、HS-ZIF8と称する。

### 2.3 粉体圧縮

ZIF-8粒子および、HS-ZIF8、SD-ZIF8に対して引張圧縮試験機(PCM-500, ダルトン)を用いて単軸圧縮試験を実施した。圧縮条件は圧縮力5 kN、荷重速度0.125 mm/s、圧縮径8 mm、粉末質量100 mgとし、平状の杵を用いた。可動杵にかかる圧縮力が10 Nになった際の粉体層高さから圧縮し、圧縮力が5 kNに到達した後はすみやかに除荷および錠剤排出を行った。このとき、圧縮/除荷時における上杵応力 $\sigma_2^U$ 、下杵応力 $\sigma_2^L$ 、および粉体層高さ $H$ の経時変化を測定し、圧縮/除荷過程における可動杵にかかる応力とその杵変位の関係(Force-displacement curve; F-d curve, Fig. 1)を求めた。5 kN圧縮した時点での粉体層高さ $H$ とZIF-8質量から成型体密度を算出し、ZIF-8の密度(980 kg/m<sup>3</sup>)と結合剤添加量(10 wt%)からZIF-8基準の相対密度を求めた。また得られたF-d curveから、既報の手法を基[26,27]に粉体圧縮過程において可動杵が粉体層に与えたエネルギーから粉体層の変形エネルギーを推算した。可動杵が最圧縮時に到達した際の圧縮曲線下の面積が圧縮エネルギーの総和となる。また、粒子-粒子間および粒子-壁面間摩擦の影響によるエネルギー損失(Friction work;  $FW$ )を、F-d curve

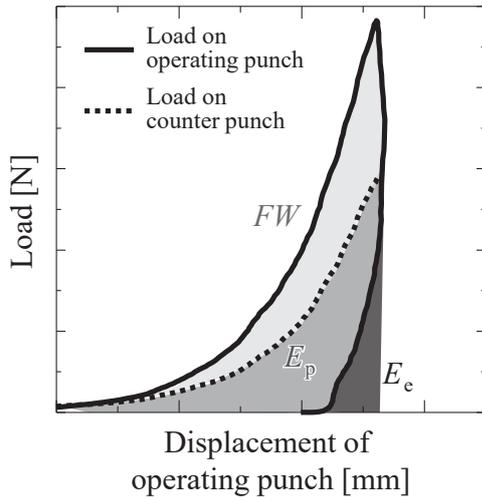


Fig. 1 Schematic of compression energy analysis from force-displacement curve (F-d curve)

における除荷過程における可動杵と圧縮過程における固定杵の荷重が一致する交点をもとに算出した。可動杵の除荷曲線下の面積は粉体層全体の弾性回復に起因するエネルギーであり、粉体層としての弾性変形エネルギー (Elastic energy;  $E_e$ ) を算出した。さらに、圧縮エネルギーの総和から  $FW$  および  $E_e$  を引いた差分から粉体層としての塑性変形に起因するエネルギー (Plastic energy;  $E_p$ ) を算出した。本研究では、塑性変形エネルギー  $E_p$  と弾性変形エネルギー  $E_e$  の比である  $E_p/E_e$  を粉体層としての塑性変形性として評価した。

## 2.4 評価方法

造粒物の粒度分布はレーザー回折散乱式粒度分布測定装置 (SALD-2100, SHIMADZU Co.) を用いて測定した。SD-ZIF8 の外観観察には走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) (JXA-8530F, JEOL Corp.) を用いて、15 kV, 10  $\mu$ A の条件下で測定した。SEM 観察の前には、粒子への帯電を防ぐためにイオンスパッター装置 (E-1030, HITACHI Ltd.) を用いて Pt-Pd によるコーティングを行った。HS-ZIF8 の外観観察にはデジタルマイクロスコープ (VHX-5000, KEYENCE) を用いた。SEM 観察では奥行方向のピントが合わせにくく、1つの造粒物の全体を撮影することが困難であったためである。赤外線水分計 (FD-720, Kett Electric Laboratory Co. Ltd) を用いて含水率を測定した。N<sub>2</sub> 吸着等温線測定 (77 K) には高精度ガス/蒸気吸着量測定装置 (BELSORP MAX, MicrotracBEL Corp.) を用いた。測定前には真空、423 K の状態で 90 分間前処理を行った。また、N<sub>2</sub> 吸着等温線の  $P/P_0 = 1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-2}$  の範囲における吸着量を Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法に基づいてフィッティングすることで BET 表面積を推算した。

## 3. シミュレーション方法

### 3.1 離散要素法

DEM における粒子の運動に関する基礎式は、以下に示

す Newton の並進および回転運動方程式によって表される。

$$m_p \frac{dv}{dt} = F_{cn} + F_{ct} + m_p g \quad (1)$$

$$I \frac{d\omega}{dt} = -\mu_r F_{cn} \frac{\omega}{|\omega|} + r \times F_{ct} \quad (2)$$

ここで、 $m_p$ ,  $v$ ,  $F_{cn}$ ,  $F_{ct}$ ,  $g$ ,  $I$ ,  $\omega$ ,  $r$  と  $\mu_r$  はそれぞれ粒子質量、粒子速度、法線方向の接触力、せん断方向の接触力、重力加速度、粒子の回転慣性モーメント、粒子の角速度、粒子の重心から接触点までの距離および転がり摩擦係数である。

接触モデルとして、粒子の塑性変形と付着力を考慮可能な Edinburgh elasto-plastic adhesive (EEPA) モデルを用いた[28]。なお、本研究におけるすべての DEM 計算で接触モデルとして EEPA モデルを適用した。EEPA モデルの法線方向の力は、EEPA 接触力と粘性力の和で表される。粒子間に働く接触力は Eq. (3) に示す 3 つの式で表現され、条件によって異なる式が適用される。まず、一つの式は初期荷重の式であり、これまでに生じた最大接触力を超えると適用される。二つ目の式は再荷重および除荷時に適用される。三つ目の式は粒子同士が離れる方向に移動する際に最小接触力  $f_{min}$  に到達すると適用され、付着力を考慮している。

$$f_{hys} = \begin{cases} f_0 + k_1 \delta_n^n & \text{if } k_2(\delta_n^n - \delta_p^n) \geq k_1 \delta_n^n \\ f_0 + k_2(\delta_n^n - \delta_p^n) & \text{if } k_1 \delta_n^n > k_2(\delta_n^n - \delta_p^n) > -k_{adh} \delta_n^x \\ f_0 - k_{adh} \delta_n^x & \text{if } -k_{adh} \delta_n^x \geq k_2(\delta_n^n - \delta_p^n) \end{cases} \quad (3)$$

$f_0$  は引き離し力定数、 $\delta_n$  は法線方向のオーバーラップ、 $\delta_p$  は塑性オーバーラップである。 $k_1$ ,  $k_2$  はそれぞれ初期荷重剛性、除荷/再荷重剛性である。 $k_{adh}$  は付着挙動の剛性である。 $n$  と  $x$  はそれぞれ弾性反発力と付着力の指数である。

### 3.2 凝集体の生成

造粒物を模擬するために、EEPA モデルに加えて、Bonding モデル[29]を用いて一次粒子の凝集体を作製した (Fig. 2a)。Bonding モデルでは、一次粒子間に結合力を付与された凝集体の接触に対する運動挙動を数値解析できる。粒子間の結合力は Fig. 2b に示す接触力ベクトルの大きさで決定する。ここで、 $F_n$  および  $F_t$  は法線方向およびせん断方向に働く接触力であり、粒子間結合にかかる接触力ベクトル  $F_i$  が以下のように算出される。

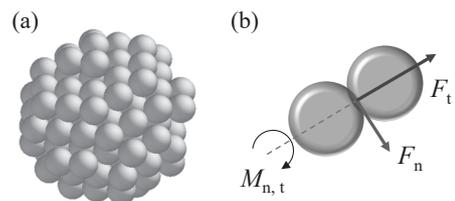


Fig. 2 (a) Aggregate structure using the Bonding model. (b) Contact force between particles in Bonding model

$$F_i = F_n n_i + F_t t_i \quad (4)$$

ここで、 $n_i$  および  $t_i$  は粒子同士の接触平面の法線方向およびせん断方向の単位ベクトルである。この法線成分の接触力はそれぞれ以下のように算出される。

$$F_n = K_n U_n \quad (5)$$

$K_n$  は 2 粒子の接触法線剛性、 $U_n$  は法線方向のオーバーラップ量である。なお、本研究では接触する粒子の粒径および性質はすべて等しいため、2 粒子の接触法線剛性  $K_n$  および接触せん断剛性  $K_t$  は以下のように算出した。

$$K_n = \frac{k_n * k_n}{k_n + k_n} = \frac{k_n}{2} \quad (6)$$

$$K_t = \frac{k_t * k_t}{k_t + k_t} = \frac{k_t}{2} \quad (7)$$

$k_n$  および  $k_t$  は粒子の法線剛性およびせん断剛性であり、Bonding モデルのパラメータである。また、せん断方向の接触力  $F_t$  は粒子間結合が生成された瞬間をゼロとしてそこから増分方式で以下のように算出される。

$$\Delta F_t = -K_t \Delta U_t \quad (8)$$

$\Delta F_t$  は弾性せん断接触力増分、 $\Delta U_t$  はせん断方向のオーバーラップ増分である。また、粒子間の結合にかかる最大引張応力  $\sigma_{\max}$  および最大せん断応力  $\tau_{\max}$  はそれぞれ以下の式で表現される。

$$\sigma_{\max} = -\frac{F_n}{A} + \frac{2M_t}{J} R_B \quad (9)$$

$$\tau_{\max} = -\frac{F_t}{A} + \frac{2M_n}{J} R_B \quad (10)$$

$M$  は回転トルク、 $R_B$  は粒子間の接触平面の半径、 $A$  は粒子間の接触面積、 $J$  は極慣性モーメントであり、下付き文字  $n$ ,  $t$  は法線方向および接線方向である。計算条件として引張強度  $\sigma_s$  およびせん断強度  $\tau_s$  を設定し、最大引張応力  $\sigma_{\max}$  が引張強度を超える場合 ( $\sigma_{\max} \geq \sigma_s$ ) または最大せん断応力  $\tau_{\max}$  がせん断強度を超える場合 ( $\tau_{\max} \geq \tau_s$ )、平行結合が破断して付随する接触力やモーメント、剛性ととも接触力として計算されなくなる。

数値計算に用いる粒子として、単一粒子および異なる凝集体構造を有する凝集粒子を作製した (Fig. 3)。異なる凝集体構造として、最密な粒子配列もしくはランダムな粒子配列を有する中空および中実粒子を作製した。らせん状の粒子配置を有する中空な凝集粒子 (密な中空凝集体, Fig. 3a) は、一般化螺旋構造により球面の緯度と経度を決定することで北極から南極までの螺旋状の球面経路を算出し、粒子を均等に配置して作製した。ランダムな粒子配置を有する中空な凝集粒子 (ランダム中空凝集体, Fig. 3b) は、球状のジオメトリの内部に粒子をランダム生成した後、球面上に接している粒子以外の粒子を削除することで作製した。最密充填構造を有する中実な凝集粒子 (密な中実凝集体, Fig. 3c) は、最密充填構造の粒子層の中心から球体に存在する粒子をすべて選出することで作製した。無作為な粒子配列を有する中実

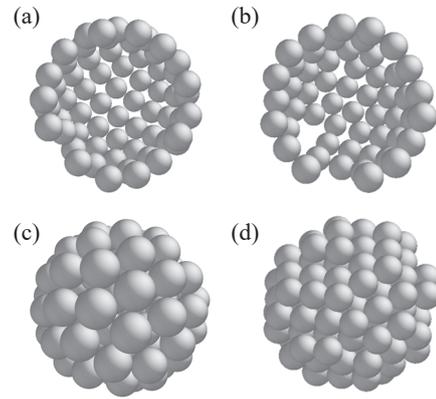


Fig. 3 Cross section of hollow aggregates with (a) random particle arrangement and (b) regular particle arrangement. Solid aggregates with (c) random particle arrangement and (d) regular particle arrangement

Table 1 Calculation conditions for compression simulations

EEPA model parameters		
Particle diameter	6	mm
Particle density	980	kg/m <sup>3</sup>
Young's modulus	2.33	GPa
Constant pull-off force	-3.77×10 <sup>-2</sup>	N
Contact Plasticity Ratio	0.259	-
Meso-surface energy	0	J/m <sup>2</sup>
Slope Exp	1.5	-
Tensile Exp	1	-
Tangential Stiff Multiplier	0.67	-
Bonding model parameters		
Normal stiffness	3.00×10 <sup>6</sup>	N/m <sup>3</sup>
Normal stiffness range	3.00×10 <sup>5</sup>	N/m <sup>3</sup>
Shear stiffness	5.00×10 <sup>7</sup>	N/m <sup>3</sup>
Shear stiffness range	5.00×10 <sup>6</sup>	N/m <sup>3</sup>
Normal strength	5.00×10 <sup>5</sup>	Pa
Shear strength	2.50×10 <sup>5</sup>	Pa
Bonded disk scale	1	-

な凝集粒子 (ランダム中実凝集体, Fig. 3d) は、球状のジオメトリの内部に粒子をランダム生成することで作製した。密な中空凝集体, ランダム中空凝集体, 密な中実凝集体, およびランダム中実凝集体を構成する単一粒子の粒子数はそれぞれ 90, 85, 129, 127 個であり、それぞれの凝集粒子には EEPA モデルおよび Bonding モデルを適用した。

### 3.3 粉体圧縮シミュレーション

本研究の DEM 計算には、EDEM (Altair Engineering Inc.) を使用した。既報の報告例を基に、EEPA モデルの条件を決定した (Table 1)。Bonding モデルのパラメータは、圧縮終了後も粒子間結合が凝集粒子内に存在するような条件に設定した (Table 1)。なお、粒子は ZIF-8 を想定しているが、計算負荷低減のため一次粒径を 6 mm とした。最大圧縮力到達時における粉体層高さと同程度となるように粒子数を設定した。直径 58 mm の充填容器上部から 40 mm 粒子をランダム生

成させて自然充填し、安定するまで計算した。充填した粒子を一次粒子の集合体である凝集体に置換し、粉体層の最大高さの位置に上杵を設置した。すなわち、それぞれの凝集体サイズは約 40 mm である。その後、下杵を 0.05 m/s の速度で上昇させることで粉体層を圧縮し、圧力が 100 MPa に達した後すみやかに除荷、排出した。なお、一次粒子径および凝集体サイズはシミュレーション結果に影響をおよぼすと考えられるため、実験結果との定性的な比較に留まることを留意されたい。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 ZIF-8 粒子および ZIF-8 造粒物の合成

合成した ZIF-8 粒子を用いて、噴霧乾燥造粒と攪拌造粒を行い、SD-ZIF8 および HS-ZIF8 を作製した。それぞれ造粒物の粒度分布を Fig. 4a に示す。いずれの造粒物も比較的単峰性であることが見てとれる。また、SD-ZIF8, HS-ZIF8 の中位径はそれぞれ 25.2, 194.7  $\mu\text{m}$  であった。また、SD-ZIF8 の SEM 像と HS-ZIF8 の光学顕微鏡像を Fig. 4b, c に示す。SD-ZIF8 は中空状の凝集体が少ししば

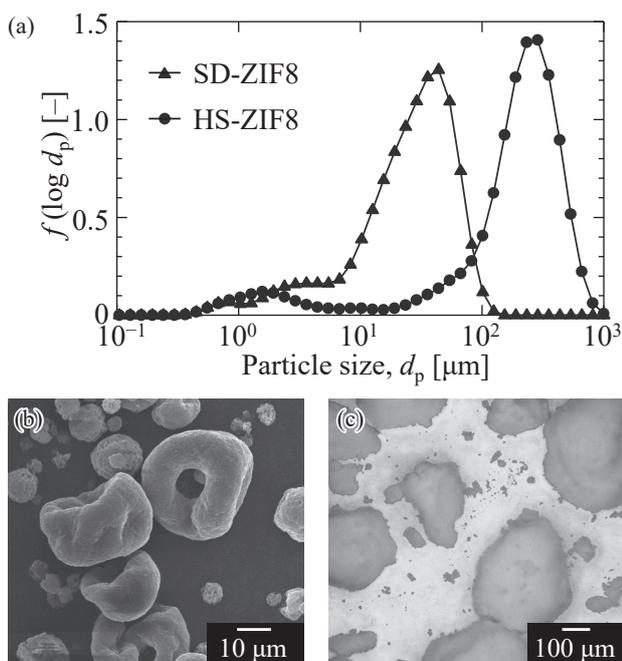


Fig. 4 (a) Size distribution of SH-ZIF-8 and HS-ZIF-8. (b) SEM image of SH-ZIF-8. (c) Optical microscope image of HS-ZIF-8

んだ構造であることが見てとれる。これは、懸濁液を噴霧乾燥した際、ポーラスな中空状の凝集体が比較的得られやすいためと考えられる。一方で、HS-ZIF8 は中実な凝集体構造を有する造粒物であることが確認できる。攪拌造粒では、強い圧縮とせん断を付与することを踏まえると、中実な凝集体構造が得られたと考えられる。以上のように、異なる造粒方法を用いることで、中空凝集体と中実凝集体を作製できたといえる。

##### 4.2 ZIF-8 粒子および ZIF-8 造粒物の圧縮特性と吸着特性評価

まず、凝集体構造を単軸圧縮した際に、成型性に与える影響を検討した。ZIF-8 粒子および SD-ZIF8, HS-ZIF8 を単軸圧縮し、排出したのちの成型体の写真を Fig. 5 に示す。ZIF-8 粒子は上方から大きな割れが生じるのに対し、SD-ZIF8 および HS-ZIF8 は良好な成型性を示すことが見て取れる。これは、造粒物を作製する際に添加した結合剤の影響によると考えられる。すなわち、結合剤を用いた湿式造粒により凝集体構造を得ることで、良好な成型性に繋がること示唆された。なお、ZIF-8 粒子および SD-ZIF8, HS-ZIF8 の含水率はいずれも 2 wt% 以下であり、含水率測定後の粉末を使用した圧縮試験も Fig. 5 の傾向と変わらなかった。このことから、試料中に存在する水分量が成型性へ与える影響は小さいといえる。また、圧縮した際の ZIF-8 基準の成型体の相対密度を算出したところ、ZIF-8 粒子および SD-ZIF8, HS-ZIF8 でそれぞれ 0.613, 0.833, 0.753 であった。このことから、ZIF-8 粒子に比べて SD-ZIF8, HS-ZIF8 の粉体としての圧縮性が高いことが示唆される。

各試料の圧縮試験から得た F-d curve に基づいて摩擦エネルギー  $FW$ 、弾性変形エネルギー  $E_e$ 、塑性変形エネルギー  $E_p$  を算出した。ZIF-8 粒子および SD-ZIF8, HS-ZIF8 の各圧縮エネルギーを Fig. 6 に示す。なお、塑性変形エネルギーと弾性変形エネルギーの比である  $E_p/E_e$  も合わせてプロットした。 $E_p/E_e$  の値が大きければ粉体層としての塑性変形性が高いことを意味する。成型性の悪い ZIF-8 粒子と比較すると、造粒物の摩擦損失  $FW$  が低減していることがわかる。これは ZIF-8 粒子の付着性が高く、流動性が著しく悪いためと考えられる。また、HS-ZIF8 は SD-ZIF8 よりも摩擦を低減していることも見て取れる。これは攪拌造粒では噴霧乾燥造粒に比べて、粒子の流動性が大きく向上したためと考えられる。また、 $E_p/E_e$  に着目すると、ZIF-8 粒子 < SD-ZIF8 < HS-ZIF8 の順に  $E_p/E_e$  は

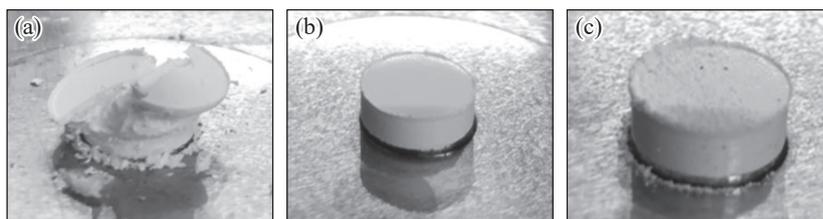


Fig. 5 Photo of compact obtained by uniaxial compression of (a) ZIF-8, (b) SD-ZIF8, (c) HS-ZIF8

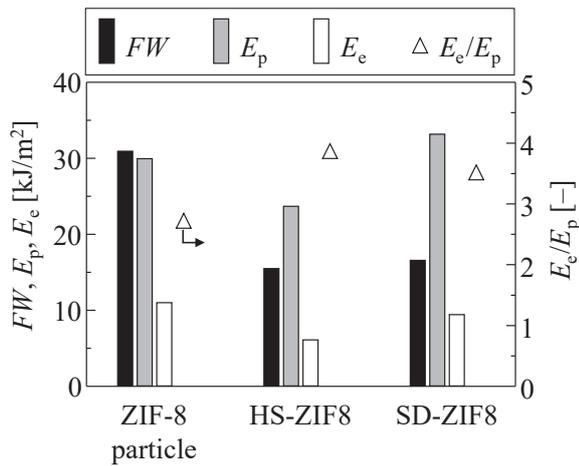


Fig. 6  $FW$ ,  $E_c$ ,  $E_p$ , and  $E_c/E_p$  calculated from the compression energy analysis of experimental F-d curves

大きくなった。すなわち、攪拌造粒法で得られた中実な凝集体構造の ZIF-8 が、粉体層としての塑性変形性ももっとも高くなり良好な成型性を示すことがわかった。これは造粒物の流動性が向上し、粉体層にかかる摩擦損失が低減された分のエネルギーが塑性変形エネルギーとして粉体層に与えられたためと考えられる。以上の結果より、ZIF-8 原末粒子と異なる凝集体構造を有する造粒物の圧縮成型性を定量的に評価することができたといえる。

さらに、機械的外力である圧縮力が吸着性能におよぼす影響を検討するため、ZIF-8 粒子および SD-ZIF8, HS-ZIF8 の窒素吸着測定を行った。一例として、単軸圧縮した前後の ZIF-8 粒子および SD-ZIF8 の吸着等温線を Fig. 7a に示す。いずれの吸着等温線においても、相対圧 0.01 付近でステップ状の吸着量増加を示したことが見てとれる。これは ZIF-8 の構造転移に伴う吸着量増加（ゲート吸着）であることが知られている。なお、HS-ZIF8 についても圧縮後においてもゲート吸着を示すことを確認している。すなわち、圧縮前後で柔軟な ZIF-8 特有のゲート吸着挙動を維持することがわかった。また、ZIF-8 粒子および SD-ZIF8 とともに相対圧 1 付近における飽和吸着量が圧縮後に減少することも見てとれる。そこで、ZIF-8 粒子および SD-ZIF8, HS-ZIF8 の吸着等温線から BET 表面積を算出し、圧縮前後での減少率を算出した (Fig. 7b)。ZIF-8 粒子 > HS-ZIF8 > SD-ZIF8 の順に吸着量減少率が小さくなることがわかった。それぞれ造粒物の外観観察を踏まえると、噴霧乾燥造粒法で得られたポーラスな中空状の SD-ZIF8 が圧縮前後でもっとも吸着性能を維持できることを示唆する。これは、ポーラスな凝集体構造を形成することで圧縮操作による一次粒子への負荷が低減されたためと推察される。以上の結果より、ZIF-8 粒子を造粒することで、圧縮力が吸着性能に与える影響が低減されることを明らかにした。

#### 4.3 粒子および凝集体の粉体圧縮シミュレーション

DEM による数値解析を用いて、凝集体構造が圧縮過程および成型性におよぼす影響を検討した。EEPA モデル

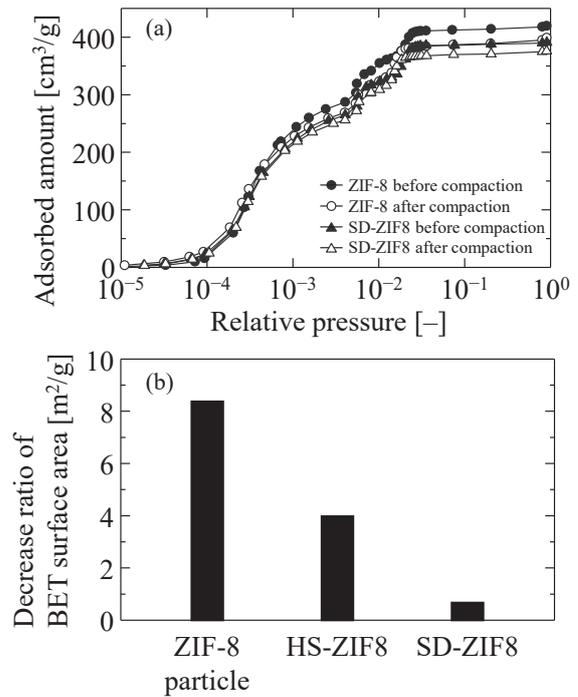


Fig. 7 (a) N<sub>2</sub> adsorption isotherms (77 K) of ZIF-8 particle and SD-ZIF8 before and after uniaxial compression. (b) Reduction rate of BET surface area of ZIF-8 particle, SD-ZIF8, and HS-ZIF8

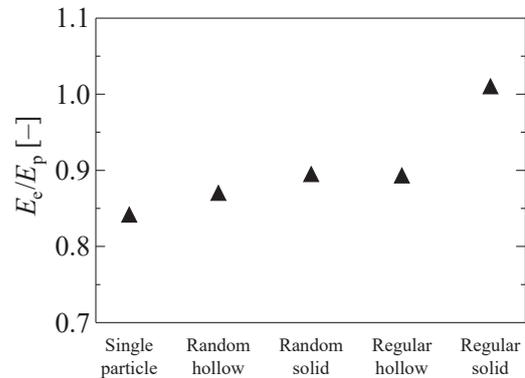


Fig. 8  $E_c/E_p$  calculated from the compression energy analysis of simulated F-d curves

および Bonding モデルを用いて単一粒子および異なる凝集体構造を有する凝集体粒子に対する圧縮シミュレーションを行った。得られた F-d curve から、実験と同様に圧縮エネルギーを解析して  $E_p/E_c$  を算出した (Fig. 8)。単一粒子と各凝集体の  $E_p/E_c$  は単一粒子 < ランダム中空凝集体 < 密な中空凝集体 ≒ ランダム中実凝集体 < 密な中実凝集体の順に大きくなった。すなわち、凝集体構造を有することで単一粒子よりも、粉体層として高い塑性変形性を有し、良好な成型性を示すことが数値解析からも示唆され、これらの傾向は実験結果と同様であった (Fig. 6)。これは、圧縮過程において凝集体粒子の崩壊に伴って、粉体層として塑性変形したためと考えられる。本 DEM 計算は一次粒子径および凝集体サイズが実験とは異なるも

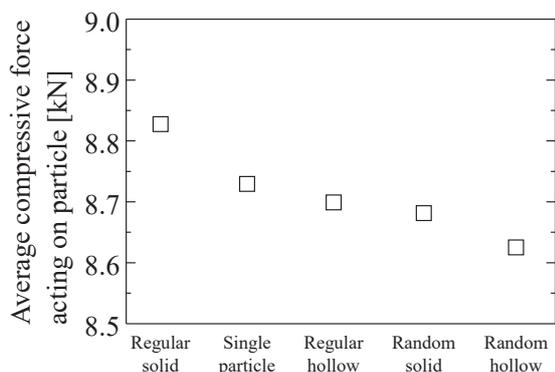


Fig. 9 Average compressive force acting on single particle and a primary particle of each aggregate at maximum compression

の、圧縮による粉体層の変形挙動の傾向が実験結果と一致しており、DEMによる定性的な議論が可能であるといえる。そこで、最大圧縮時における単一粒子および各凝集体の一次粒子に働く圧縮力の平均値を比較した (Fig. 9)。密な中実凝集体 > 単一粒子 > な中空凝集体 > ランダム中実凝集体 > ランダム中空凝集体の順に小さくなり、最密な凝集体構造を形成すると単一粒子よりも高い力を受けてしまうことが明らかになった。しかし、実際に実験で得られる ZIF-8 造粒物は、最密凝集体や密な中空凝集体のような理想的な粒子配列を有する凝集体粒子ではないことが推察される。そこで、単一粒子、ランダム中実凝集体、ランダム中空凝集体に着目すると、単一粒子 > ランダム中実凝集体 > ランダム中空凝集体の順に一粒に働く圧縮力が小さくなることがわかった。すなわち、圧縮過程において凝集体構造は単一粒子よりも一粒にかかる力が小さくなり、かつ、中空構造の凝集体がもっとも一粒にかかる力が小さくなることが示唆された。なお、実験における圧縮力が吸着量減少に与える影響 (Fig. 7b) では、SD-ZIF8 がもっとも吸着量減少が少なかった。以上を踏まえると、噴霧乾燥造粒によって中空凝集体構造を形成することで、圧縮過程における一次粒子への負荷を低減することが、吸着量減少を低減することに繋がると、数値解析の観点から示唆される。

以上の結果より、凝集体構造を形成することで単一粒子よりも良好な成型性を示すことが圧縮エネルギーの観点からわかった。しかし、最密な中実粒子を形成すると

単一粒子よりも一次粒子への負荷が大きくなってしまいます。多孔性材料の圧縮成型をする際は、単一粒子よりも一次粒子への負荷が比較的少ない中空構造の凝集体、すなわち、噴霧乾燥造粒法で得られるような中空凝集体構造を有する造粒物を作製することが望ましいことが示唆された。

## 5. 結 言

本研究では、柔軟な MOF 粒子に対して攪拌造粒法および噴霧乾燥造粒法を行い、各造粒法で得られた柔軟な MOF 造粒物の圧縮特性と吸着性能を評価し、凝集体構造が圧縮過程におよぼす影響を検討した。

まず実験的に、ZIF-8 粒子および ZIF-8 造粒物の圧縮特性した結果、ZIF-8 粒子よりも各造粒法で得られた ZIF-8 造粒物が良好な成型性を示すことが明らかになった。このとき、圧縮エネルギーの観点から、ZIF-8 粒子よりも ZIF-8 造粒物の塑性変形性が高くなることがわかった。さらに、吸着性能評価では、造粒操作および圧縮操作の前後において ZIF-8 がゲート特性を維持することを確認した。飽和吸着量に着目すると、噴霧乾燥造粒法により得られた造粒物がもっとも吸着性能を維持することを明らかにした。

また、DEM を用いた数値解析により凝集体構造が圧縮過程におよぼす影響を評価した。その結果、中実な凝集体構造を有する凝集体粒子の塑性変形性が向上し、中空状の凝集体構造を有することで一次粒子への負荷を低減することを明らかにした。これは実験から得られた結果と一致しており、ミクロな数値解析の観点から凝集体構造が圧縮挙動に与える影響を定量化できたといえる。

以上より、実験と計算の観点より中空状の凝集体構造を有する柔軟な MOF 粒子が良好な成型性および良好な吸着性能の減少率を示すといえる。つまり、本論文で検討した造粒手法において、噴霧乾燥造粒法が柔軟な MOF にもっとも適した造粒手法であり、圧縮力を付加した際の一次粒子への負荷をもっとも低減できる凝集体構造を有することがわかった。これは柔軟な MOF の実用化に向けて非常に有用な結果であるといえる。

[謝辞] 本研究は JSPS 科研費 (JP19K15344, JP22K14530) による助成を受け実施した。ここに記して謝意を表します。

## References

- [1] O. M. Yaghi, H. Li, Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10401–10402.
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Functional porous coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334–2375.
- [3] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, Soft porous crystals, *Nat. Chem.* 1 (2009) 695–704.
- [4] F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs, A. V. Neimark, Adsorption deformation and structural transitions in metal-organic frameworks: From the unit cell to the crystal, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3198–3205.
- [5] Y. Sakata, S. Furukawa, C. Kim, S. Kitagawa, Formation of nanocrystals of a zinc pillared-layer porous coordination polymer using microwave-assisted coordination modulation, *Chem. Lett.* 41 (2012) 1436–1438.
- [6] Y. Sakata, S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Takashima, H. Uehara, N. Louvain, M. Meilikhov, T. Tsuruoka, S. Isoda, W. Kosaka, O. Sakata, S. Kitagawa, Shape-memory nanopores induced in coordination frameworks by crystal downsizing, *Science* 339 (2013) 193–196.
- [7] S. Watanabe, S. Ohsaki, T. Hanafusa, K. Takada, H. Tanaka,

- K. Mae, M. T. Miyahara, Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 particles of controlled sizes, shapes, and gate adsorption characteristics using a central collision-type microreactor, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 724–733.
- [8] S. Ohsaki, R. Nakazawa, A. Teranishi, H. Nakamura, S. Watano, Control of gate adsorption characteristics of flexible metal-organic frameworks by crystal defect, *Micropor. Mesopor. Mat.* 302 (2020) 110215.
- [9] L. Pan, D. H. Olson, L. R. Ciemnomolonski, R. Heddy, J. Li, Separation of hydrocarbons with a microporous metal-organic framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 616–619.
- [10] S. Shimomura, M. Higuchi, R. Matsuda, K. Yoneda, Y. Hijikata, Y. Kubota, Y. Mita, J. Kim, M. Takata, S. Kitagawa, Selective sorption of oxygen and nitric oxide by an electron-donating flexible porous coordination polymer, *Nat. Chem.* 2 (2010) 633–637.
- [11] A. R. Millward, O. M. Yaghi, Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17998–17999.
- [12] Y. H. Hu, L. Zhang, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Adv. Mater.* 22 (2010) E117–E130.
- [13] C. D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, A homochiral porous metal-organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8940–8941.
- [14] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, Metal-organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1450–1459.
- [15] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, Metal-organic framework materials as chemical sensors, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1105–1125.
- [16] M. Zhang, G. Feng, Z. Song, Y. P. Zhou, H. Y. Chao, D. Yuan, T. T. Tan, Z. Guo, Z. Hu, B. Z. Tang, B. Liu, D. Zhao, Two-dimensional metal-organic framework with wide channels and responsive turn-on fluorescence for the chemical sensing of volatile organic compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7241–7244.
- [17] I. Luz, L. Toy, F. Rabie, M. Lail, M. Soukri, Synthesis of soluble metal organic framework composites for mixed matrix membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 15638–15645.
- [18] R. Saitoh, S. Hiraide, M. T. Miyahara, S. Watanabe, Molding of core-shell pellets of flexible metal-organic frameworks to prevent slacking of gate adsorption behavior, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 60 (2023) 594–599.
- [19] D. Bazer-Bachi, L. Assié, V. Lecocq, B. Harbuzaru, V. Falk, Towards industrial use of metal-organic framework: Impact of shaping on the MOF properties, *Powder Technol.* 255 (2014) 52–59.
- [20] A. I. Spjelkavik, Aarti, S. Divekar, T. Didriksen, R. Blom, Forming MOFs into spheres by use of molecular gastronomy methods, *Chem.: Eur. J.* 20 (2014) 8973–8978.
- [21] U. Betke, S. Proemmel, J. G. Eggebrecht, S. Rannabauer, A. Lieb, M. Scheffler, F. Scheffler, Micro-macroporous composite materials: SiC ceramic foams functionalized with the metal organic framework HKUST-1, *Chem. Ing. Tech.* 88 (2016) 264–273.
- [22] J. Kim, S.-H. Kim, S.-T. Yang, W.-S. Ahn, Bench-scale preparation of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> by ethanol reflux: Synthesis optimization and adsorption/catalytic applications, *Micropor. Mesopor. Mat.* 161 (2012) 48–55.
- [23] J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, A. Swartbooi, B. C. North, M. Mathe, A more efficient way to shape metal-organic framework (MOF) powder materials for hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 4617–4622.
- [24] S. Ohsaki, Y. Nakahara, H. Nakamura, S. Watano, Flowability improvement of soft metal-organic framework particles by wet granulation, *Micropor. Mesopor. Mat.* 293 (2020) 109785.
- [25] M. He, J. Yao, Q. Liu, K. Wang, F. Chen, H. Wang, Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution, *Micropor. Mesopor. Mat.* 184 (2014) 55–60.
- [26] T. Yano, S. Ohsaki, H. Nakamura, S. Watano, Numerical analysis of compression properties of the binary mixture of powder with different particle plasticities, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 61 (2024) 144–153.
- [27] T. Yano, A. Oshiro, S. Ohsaki, H. Nakamura, S. Watano, A method for the tensile strength prediction of tablets with differing powder plasticities, *Chem. Pharm. Bull.* 72 (2024) 374–380.
- [28] S. C. Thakur, J. P. Morrissey, J. Sun, J. F. Chen, J. Y. Ooi, Micromechanical analysis of cohesive granular materials using the discrete element method with an adhesive elastoplastic contact model, *Granular Matter* 16 (2014) 383–400.
- [29] D. O. Potyondy, P. A. Cundall, A bonded-particle model for rock, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 41 (2004) 1329–1364.