コアシェル型多孔性配位錯体粒子の合成と吸着特性評価

藤原 篤史, 渡邊 哲*, 宮原 稔**

Synthesis and Characterization of Core-Shell Metal-Organic Framework (ZIF-67@ZIF-8) Particles

Atsushi Fujiwara, Satoshi Watanabe* and Minoru T. Miyahara**

Received 19 October 2018; Accepted 21 December 2018

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are a novel class of porous materials composed of metal ions and imidazole linkers. Here we focus on core-shell particles, where ZIF-67 core particles are covered with ZIF-8 shells (ZIF-67@ZIF-8). However, the synthesis of ZIF-67@ZIF-8 is generally difficult because the nucleation rate of ZIF-8 is so high that self-nucleation is unavoidable. In this study, we propose the following two approaches to overcome this challenge: (1) decreasing the nucleation rate by changing the water to methanol ratio used as solvents; and (2) intensifying the mixing during the synthesis by using a microreactor. Our experiments demonstrated that an increase in the water ratio suppresses the self-nucleation of the ZIF-8 particles, whereas surfaces of the resultant ZIF-67@ZIF-8 particles become irregular. The ZIF-67@ZIF-8 particles with uneven surfaces experienced an approximately 14% decrease in the adsorption amount as compared with that of the ZIF-67 particles. In contrast, the microreactor successfully produced ZIF-67@ZIF-8 particles with a smooth surface and high surface area. Our study revealed that intensive mixing is key to obtain uniform core-shell particles.

Keywords: Metal-organic frameworks, Microreactor, Zeolitic imidazolate frameworks, Core-shell particles, Nucleation rate.

1. 緒 言

多孔性配位錯体 (Metal-organic framework; MOF) は金属イオンと有機配位子が自己集散的に組み上がってできる分子結晶である[1]。MOFは大きな比表面積を有しており、一般的な吸着材であるゼオライトや活性炭の比表面積を凌駕する材料の合成例も報告されている[2]。また、金属イオンや有機配位子の種類を変えるだけで細孔径制御も可能であるため[3]、ガス貯蔵、ガス分離材および触媒[4]などへの応用が期待されている。中でも、Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) は、熱安定性、化学安定性に優れており、水中でも安定に存在できるという特徴から、数多くの研究例が報告されている[5]。ZIFsの一種であるZIF-67は、コバルトイオンを有機配位子である2-メチルイミダゾール (Hmim) が架橋したソーダライト型結晶構造を持ち、分離プロセスにおいてコスト削減が課題となっているプロパン、プロピレンに対して高い分

離能を示すことが報告されている[6]。さらに、ZIF-67は、N₂ 雰囲気下で炭化することで磁性体に変化するという特徴を有している。これは、ZIF-67の結晶構造が炭化操作によってグラファイト化し、それに伴って析出したZIF-67由来のコバルトナノ粒子が原因と考えられる[7]。この特性により、磁石による回収が可能となるため、工業的応用に向けて有力な材料として注目されている[8]。しかし、ZIF-67の細孔容量は、炭化に伴うグラファイト化により低下してしまうという問題がある。

この課題の解決策として、我々は、ZIF-67粒子の表面を別の多孔性材料で被覆したコアシェル型粒子を合成し、炭化に伴って消失した細孔容量を補填することで、大きな細孔容量と磁性を併せもつ吸着材の創製が可能になると考えた。シェル側の材料としては、ZIF-67のコバルトイオンが亜鉛イオンで置換された構造を持ち、熱的安定性に優れ炭化後も大きな比表面積を有するZIF-8[7,9]を選定した。しかし、ZIF-67コア-ZIF-8シェル(ZIF-67@ZIF-8)粒子の合成は、実は容易ではなく、シェルとして析出すべきZIF-8が単独で粒子として析出してしまふことが報告されている[7]。これは、コアシェル粒子合成時に、あらかじめ合成したZIF-67コア粒子の懸濁液とシェル材であるZIF-8の原料液を混合した際に[10]、ZIF-8の核生成速度が大きいために、シェル形成反応だ

粉体工学会 2018 年度春期研究発表会 BP 賞受賞研究
京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻
(〒 615-8510 京都市西京区京都大学桂)
Department of Chemical Engineering, Kyoto University
(Katsura, Nishikyo, Kyoto 615-8510, Japan)
Corresponding Authors *nabe@cheme.kyoto-u.ac.jp
**miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp

けでなく、バルク溶液中での均一核生成も同時に進行したためと考えられる。混在する ZIF-8 粒子は、炭化させた ZIF-67@ZIF-8 粒子の廃棄、再利用時の回収能力を低下させる可能性が高いため、コアシェル粒子のみを選択的に合成する手法が求められる。ZIF-8 粒子単独での析出を解決する方法として、原料の過飽和度を調節し、コア粒子表面での不均一核生成を誘起する方法が挙げられる。古典的核生成理論によると、溶液中での粒子の析出は、粒子の原料となる溶質が固相へと相転移する、すなわち粒子として析出することによる安定化の寄与が、形成された固相の界面に由来する不安定化の寄与とつりあった場合に生じる現象だと説明される[11]。溶質が固相へと相転移する安定化の寄与は溶質の過飽和度に依存するため、過飽和度は核生成速度を決定づける重要な因子である。ZIF-8 粒子の均一核生成が進行することなく、コア粒子表面での不均一核生成のみが生じる過飽和度を実現する方法として、反応温度を高くするまたは溶媒を変更することが挙げられる。しかし、ZIF-8 は反応温度によって粒子形状が変化し、さらに、それに起因して吸着特性が変化する性質がある[12]。そこで本研究では、反応温度は室温で固定し、合成時の溶媒として用いるメタノールと水の混合比が ZIF-8 シェル形成に与える影響を検討した。

上述の溶媒の変更は、核生成速度を小さくするというコンセプトに基づくものであるが、仮に核生成速度が大きくとも、ZIF-8 が不均一核生成する場を提供するコア粒子が反応溶液中で均一分散していれば、析出に伴う界面の面積の増加量が小さい不均一核生成が優先されると考えられる。ただし、上記の状態を実現するためには、ZIF-8 の核生成速度を上回る迅速な混合が必要となる。しかし、上述の ZIF-67@ZIF-8 粒子の合成が困難であるとの報告から、バッチ式混合の混合速度では不十分と予想される。そこで、バッチ式混合と比較して 100 倍程度短い混合時間を有する中心衝突型マイクロリアクタ[12]を用いることで、コアシェル粒子の合成を試みた。以上のように本研究では、ZIF-67@ZIF-8 粒子の合成を対象に、溶媒を変更することで核生成速度を低下させ、不均一核生成のみを生じさせるアプローチと、混合速度を向上させることで、均一核生成が生じる条件であろうとも、不均一核生成を誘起させるアプローチの 2 通りを比較、検討した。

2. 実験方法

2.1 実験試薬

硝酸亜鉛六水和物 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%)、硝酸コバルト六水和物 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%)、2-メチルイミダゾール $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (99%) は Aldrich 製を用いた。メタノール CH_3OH (MeOH, 99.8%) はキシダ化学より購入した。水溶液の調製は浄水装置 (arium® mini plus, sartorius) で製造した超純水 (H_2O , 抵抗率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) を用いて行った。

Fig. 1 SEM image of ZIF-67 particles used as core particles

Fig. 2 Schematic illustration of the flow microreactor synthesis

2.2 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 混合溶媒を用いた ZIF-67@ZIF-8 粒子の合成

コア粒子である ZIF-67 の合成は、渡邊らによって報告された ZIF-8 粒子の合成手法を参照した[12]。50 mM の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と 5.5 M の 2-メチルイミダゾール水溶液から平均粒子径 170 nm の ZIF-67 粒子を合成した (Fig. 1)。得られた ZIF-67 粒子を分散させた Hmim 溶液と $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の溶液を、攪拌子を 1500 rpm で回転させた状態でスクリー管 (No. 7, マルエム) に等量採取、混合し、15 分攪拌した後、1 時間静置することで粒子を得た。ただし、ZIF-67 粒子の質量濃度は $w_{\text{core}} = 5.8 \text{ mg/mL}$ 、ZIF-8 の原料濃度は $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$ 、 $[\text{Hmim}] = 0.8 \text{ M}$ 、反応温度は室温 ($24.8 \pm 3.4^\circ\text{C}$) とした。溶媒には H_2O 、MeOH および H_2O と MeOH の混合溶液を検討し、溶媒による核生成速度の制御を試みた。得られた懸濁液は 3500 rpm で 1 時間遠心分離にかけ、上澄み液を除去した。回収した粒子は MeOH に再分散させ、1 時間遠心分離にかけた後、上澄み液を除去することで洗浄した。上記の一連の洗浄操作をさらに 2 度行った後、真空乾燥機内で粒子を乾燥させ、粉末の状態で保管した。

2.3 マイクロリアクタを用いた ZIF-67@ZIF-8 粒子の合成

実験の概略図を Fig. 2 に示す。Hmim を溶解させた ZIF-67 粒子質量濃度 $w_{\text{core}} = 5.8 \text{ mg/mL}$ の MeOH 懸濁液と $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$ の MeOH 溶液をシリンジに充填し、シリンジポンプ (Nexus 3000, Chemyx Inc.) を用いてマイクロリアクタにそれぞれ 10 mL/min で送液した。本研究で用いた中心衝突型マイクロリアクタは、送液された 2 種類の原料液をおのおの 7 本の流路に分割した後、それらを一度に衝突させることで迅速な混合を実現する[12]。反応温度はバッチ式合成の場合と同様に室温 ($24.8 \pm 3.4^\circ\text{C}$) とし、洗浄操作も同様に行った。

2.4 ZIF-67@ZIF-8 粒子の評価

粒子の表面形状は走査型電子顕微鏡 (SEM; JSM-6700, JEOL) を用いて、10 kV, 10 μA の条件下で観察した。

SEMでの観察中、電子線による粒子の帯電を予防すべく、観察するサンプルはモジュラーコーティングシステム (Q150TS, Quorum Technologies) を用いて金コーティング (厚さ: 7.0 nm) を行った。得られたSEM画像を基に、粒子径を円相当直径として測定した。また、SEM画像の解析から測定した粒子径の個数平均を200個以上の粒子の粒子径から算出した。コアシェル粒子は走査型透過電子顕微鏡 (STEM; JEM-2100F, JEOL) を用いて、加速電圧 200 kV の条件下で観察した。コアシェル化の確認は、エネルギー分散型X線分析 (EDX) 装置 (JED-2300, JEOL) による粒子内の元素マッピングによって行った。得られたマッピング画像を基に、混在する ZIF-8 粒子の粒子径を円相当直径として測定した。ただし、粒子内の元素マッピングには長時間を要し多くの粒子像を得ることが困難であったため、粒子径は1個の代表的な ZIF-8 粒子のものとした。また、目的物質の合成を確認すべく、X線回折装置 (XRD; Ultima IV/285/DX, リガク) を用いて、CuK α 1 線 (40 kV, 20 mA) で 5.0°/min のスキャン速度、0.05°のスキャン幅で測定した。得られた粒子の比表面積の評価は、77 K での窒素吸着等温線測定 (BELSORP-mini II, マイクロトラック・ベル) により行った。このとき、測定サンプルは、10⁻² kPa 以下の真空、150°C の条件下で 90 分間の前処理を行った。

3. 結果と考察

3.1 H₂O/MeOH 混合溶媒を用いた ZIF-67@ZIF-8 粒子の合成

種々の割合で混合した H₂O と MeOH の混合溶媒で合成した粒子の XRD パターンを Fig. 3 に示す。ZIF-8 と ZIF-67 のそれぞれの結晶構造を基にした XRD パターン [6,13] と同様だったことから、ZIF-8 と ZIF-67 以外の結晶性の副生成物は混在していないと考えられる。また、STEM による元素マッピングを行ったところ、粒子中心部に Co 元素、周辺部に Zn 元素が検出された粒子が観察されたことから、ZIF-67@ZIF-8 粒子の形成が確認された (Fig. 4)。しかし、いずれの混合比条件においても ZIF-8 粒子が混在していた (Fig. 4 矢印)。これは、ZIF-8 の核生成速度が大きく、コア粒子表面での不均一核生成だけでなく、均一核生成も同時に進行したためと考えられる。ただし、STEM 画像の解析の結果、混在する ZIF-8 粒子の粒子径は、H₂O:MeOH = 0:100, 50:50, 70:30 の場合でそれぞれ、20 nm, 100 nm, 120 nm となり、H₂O の混合比が大きくなるにつれて大きくなっていることがわかった。一般に、過飽和度が高い条件では粒子の核生成速度は大きくなるため [11]、原料の大半が核の生成に充てられ、粒子成長が進行せず、粒子径の小さい粒子が得られる。この知見から、H₂O 系での ZIF-8 の核生成速度は、MeOH 系に比べて小さいと考えられる。これは、MeOH 系に比べて水系では Hmim のプロトンが脱離しにくく (pK_a (MeOH) = 14.2 [14], pK_a (H₂O) = 15.1 [15]), Hmim 濃度が同じであっても、水系では ZIF-8 の実質的な原料である脱プロトン化した 2-メチルイミダゾール mim⁻ が少

Fig. 3 XRD patterns of resultant particles obtained from the ZIF-67@ZIF-8 particle synthesis compared with analytical profiles of ZIF-67[6] and ZIF-8[13]

ないためと考えられる。このように、ZIF-67@ZIF-8 の合成において、単独の ZIF-8 粒子が生成しないコアシェル粒子のみの合成結果は得られなかったものの、H₂O を加えることで ZIF-8 粒子の生成は抑制されることがわかった。また、Fig. 4d から確認されるように、MeOH のみを用いて合成した場合、ZIF-8 粒子とは異なる形状を有する粒子も混在していた。XRD 測定からは、ZIF-8 と ZIF-67 由来のピークのみが見られたことから、この粒子は、亜鉛元素を含むアモルファスな副生成物と考えられ、ZIF-8 粒子同様に析出を防ぐべき対象である。

以上の結果より、ZIF-8 粒子を析出させることなく ZIF-67@ZIF-8 粒子を合成するためには、核生成速度をさらに低下させる、すなわち H₂O の混合比を増加させる必要がある。しかし、Fig. 4f に示すように、H₂O の割合が大きくなると、コアシェル粒子の表面は平滑でなく凹凸が生じることが観察された。これは、H₂O の割合が大きい場合、ZIF-8 の結晶成長速度が小さく、明確な結晶面が形成されにくくなったためと考えられる。そこで、シェル形成反応と同じ濃度である [Zn²⁺] = 0.1 M, [Hmim] = 0.8 M の条件下、種々の H₂O と MeOH の混合比で ZIF-8 粒子合成実験を行い、水の存在による ZIF-8 粒子の形状変化を検証した。得られた粒子の表面形状観察の結果および画像解析から算出した平均粒子径を Fig. 5 に、XRD パターンを Fig. 6 に示す。画像解析の結果、粒子径は H₂O の混合比が大きくなるにつれて大きくなることがわかった。この結果からも、H₂O 系での ZIF-8 の核生成速度は、MeOH 系に比べて小さいことが裏付けられた。また、H₂O の混合比が 50:50 までは、ZIF-8 の結晶構造を有する多面体粒子が形成したが、70:30 まで混合比が大きくなると、結晶構造は ZIF-8 であるものの、粒子は明確な結晶面が消失した歪な形状になることがわかった (Fig. 5c)。この ZIF-8 粒子の形状は、反応速度が小さい

Fig. 4 STEM images and elemental mappings of ZIF-67@ZIF-8 particles synthesized with different $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ mixture ratios of a,d) 0:100, b,e) 50:50, and c,f) 70:30 (red, Zn; green, Co)

低温、低濃度条件下で合成した際にも見られることを我々は報告している[16]。これは、結晶成長過程が、結晶表面における溶質の配列過程の速度に依存する反応律速過程であることを示唆しており、反応速度の低下は、結晶成長速度の低下を意味する。したがって、反応速度が小さい系では、(100)面や(110)面といった熱力学的に安定な結晶面の形成が阻害され、粒子表面に凹凸が生じたと考えられる。同様の現象が、混合比 70:30 でのコアシェル粒子合成時に発現し、表面に凹凸がある粒子が生成したと考えられる (Fig. 4f)。また、本研究で対象とする $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 混合溶媒系において、ZIF-8 粒子の核生成速度がもっとも小さいと予想される純 H_2O 溶媒で合成すると、ZIF-8 と異なる結晶のピークを示す木の葉状の粒子が得られた (Fig. 5d, Fig. 6)。これは、Hmim の脱プロトン化が進行せず mim^- が不十分となり、ZIF-8 が形成できず副生成物が形成されたためと考えられる[16]。

以上の検討からわかるのは、 H_2O の混合比をより大きくすることで、ZIF-8 粒子の均一核生成は抑制される一方で、粒子形状は歪になり、さらには ZIF-8 結晶自体が形成されなくなるというジレンマが存在することである。したがって、ZIF-8 シェルの形成時には、溶媒種を変更し核生成速度を変化させるというアプローチには限界があり、ZIF-8 の均一核生成の抑制と滑らかなシェル形成を両立することは困難であることが明らかとなった。

3.2 マイクロリアクタを用いた ZIF-67@ZIF-8 粒子の合成

3.1 で検討した溶媒の変更は、核生成速度を小さくするというコンセプトに基づくものであったが、それでは ZIF-67@ZIF-8 粒子の合成は実現できなかった。実験では 1500 rpm という現有装置で最大の回転速度に設定して合成を行ったが、それでも、核生成速度に対して、バッチ

Fig. 5 SEM images of resultant particles synthesized with different $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ mixture ratios of a) 0:100, b) 50:50, c) 70:30, and d) 100:0

式混合による混合速度が遅く、コアシェル粒子を合成するための均一な反応場が形成できていないことが、その原因と考えられる。そこで、核生成速度の低下ではなく、混合速度の増加によるコアシェル粒子の合成を試みた。しかし、バッチ式混合では、これ以上の大幅な混合速度の増加は難しい。したがって、本アプローチで必要不可欠な迅速混合の実現には、中心衝突型マイクロリアクタ[12]を用いた。その結果、得られた粒子の STEM 像を Fig. 7a に示す。溶媒に H_2O を添加せず MeOH のみで合成したため、歪な粒子表面形状は観察されなかった。これは、 MeOH 中では Hmim の脱プロトン化が迅速に進行することで反応速度が大きく、安定な結晶面が形成されたためと考えられる。また、EDX による元素マッピング

Fig. 6 XRD patterns of resultant particles obtained from the ZIF-8 particle synthesis compared with the analytical profile[13]

Fig. 7 STEM-EDX analysis of ZIF-67@ZIF-8 particles produced by the microreactor. a) STEM image and b) elemental mapping (red, Zn; green, Co)

を行ったところ、コアシェル粒子のみが観察された (Fig. 7b)。これは、単独の ZIF-8 粒子の析出および亜鉛元素を含むアモルファスな副生成物が確認されたバッチ式合成の結果 (Fig. 4a, d) と対照的であり、マイクロリアクタの迅速な混合によって、コアである ZIF-67 粒子表面における ZIF-8 の不均一核生成が誘起されたためと考えられる。渡邊らは、中和反応と酸化還元反応の競合反応を利用した Villiermaux-Dushman 法を用いて混合性能を検討した結果、本研究で用いたマイクロリアクタ、1500 rpm で攪拌したバッチ式混合の混合時間はそれぞれ 0.3 ms、14.7 ms であることを明らかにしている[16]。この知見と、マイクロリアクタを用いたことで ZIF-8 粒子の均一核生成が抑制された実験結果を踏まえると、MeOH 溶液中での ZIF-8 の均一核生成反応の時定数 τ [ms] は、 $0.3 \text{ ms} \leq \tau < 14.7 \text{ ms}$ であると推定される。以上のことから、混合速度を大幅に増加させ、 τ 以下の混合時間を達成することで、ZIF-67@ZIF-8 粒子を、単独の ZIF-8 粒子や副生成物を生成させることなく合成可能であることが明らかとなった。

3.3 吸着特性評価

得られた粒子の吸着特性を評価するために、77 K にお

Fig. 8 Adsorption isotherms of N₂ at 77 K in ZIF-67, ZIF-8, and ZIF-67@ZIF-8 particles synthesized by the microreactor and batch process

ける窒素吸着等温線測定を行った (Fig. 8)。体積比 H₂O:MeOH = 70:30 の混合溶媒でバッチ式合成した ZIF-67@ZIF-8 粒子の飽和吸着量は、渡邊らによって報告された合成手法[12]を参照して合成した ZIF-67 粒子の飽和吸着量に比べて 14% 小さかった。しかし、ZIF-67 粒子と同様の手法で合成した ZIF-8 粒子の飽和吸着量が、ZIF-67 粒子のものとはほぼ同じだったことから (Fig. 8)、ZIF-67@ZIF-8 粒子の飽和吸着量は、コアシェル化に伴って変化しないと予想される。これらの結果から、この吸着量の減少は、Fig. 4f で観察されたように、コアシェル粒子の表面形状が歪なため、表面近傍での吸着量が本来の ZIF-8 粒子が示す吸着量を下回ったことによると考えられる。一方、マイクロリアクタを使用し、MeOH 溶媒中で合成したコアシェル粒子の飽和吸着量の減少量は 2% と微小であり、コアシェル化による著しい吸着量の低下は生じていないことが確認できる。したがって、ZIF-8 が本来有する細孔容量を保持するためには、ZIF-8 の均一核生成が生じやすくとも、反応速度が大きな条件下でシェル形成反応を進行させることで、滑らかな表面形状を持つ ZIF-8 シェルを形成する必要があることが明らかとなった。単独の ZIF-8 粒子が析出しやすいという意味で厳しい条件下でのコアシェル粒子の形成を実現したマイクロリアクタは、今後複合型 MOF の合成において有力なツールとなることが期待される。

4. 結 言

新規吸着材の創製を目的に、ZIF-67 を ZIF-8 で被覆したコアシェル粒子合成手法の確立を試みた。シェル材である ZIF-8 の ZIF-67 コア粒子表面における不均一核生成を誘起すべく、溶媒を変更することで核生成速度を低下させるアプローチと、混合速度を向上させるアプローチの 2 通りを比較、検討した。まず、MeOH と水の混合溶

媒による核生成速度の調整を試みたところ、水の混成比を大きくすることで核生成速度は小さくなることがわかった。しかし、粒子表面観察および吸着等温線測定から、水系での合成で得られた粒子の表面は、MeOH系で合成した粒子に見られる平滑な粒子表面形状ではなく、凹凸を有する表面形状であること、加えてその歪さは、細孔容量の減少を引き起こすことが確認され、核生成速度の調節による ZIF-67@ZIF-8 粒子の合成には大きな制限があることがわかった。一方、優れた混合性能を有するマイクロリアクタを用いて粒子合成を試みたところ、反応溶液の迅速な混合により、ZIF-8 の核生成速度が大きい条件でも、コア粒子表面における不均一核生成のみを誘起することに成功した。得られたコアシェル粒子の吸着等温線を測定したところ、ZIF-67 と ZIF-8 の細孔容量を保持していることがわかった。このことから、マイクロリアクタを用いることで、バッチ式合成では実現が

困難な ZIF-67@ZIF-8 コアシェル型粒子の合成が可能となることが確認された。もちろん、バッチ式反応でも、金属塩や溶媒種を変更し、ZIF-8 の核生成速度を低下させることで、コアシェル粒子を合成できる可能性はあるが、そのための反応条件の探索が必要となる。マイクロリアクタを用いることで、これまで広く検討されている単独の ZIF-8 粒子の合成条件を、そのままシェル形成反応に適用できるのは大きな利点といえる。今後は、得られたコアシェル粒子、ZIF-8 粒子、ZIF-67 粒子を炭化し、表面形状の観察と吸着等温線測定によって性能評価を行う予定である。

[謝辞] 本研究の一部は、JSPS 科研費基盤研究 B (No. 17H03443)、特別研究員奨励費 (No. 18J22516)、向科学技術進行財団による支援を受けて行われました。ここに記して謝意を表します。

Nomenclature

pKa	: logarithmic acid dissociation constant	[-]	SEM	: scanning electron microscope
P_0	: saturated pressure	[Pa]	STEM	: scanning transmission electron microscope
EDX	: energy dispersive X-ray spectrometry		XRD	: X-ray diffraction

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] H. Furukawa, N. Ko, Y. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Özgür Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks, *Science* 329 (2010) 424–428.
- [3] K. Susumu, R. Kitaura, S. Noro, Functional porous coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334–2375.
- [4] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science* 341 (2013) 1230444.
- [5] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 58–67.
- [6] H. T. Kwon, H. Jeong, A. S. Lee, H. S. An, J. S. Lee, Heteroepitaxially grown zeolitic imidazolate framework membranes with unprecedented propylene/propane separation performances, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 12304–12311.
- [7] J. Tang, R. R. Salunkhe, J. Liu, N. L. Torad, M. Imura, S. Furukawa, Y. Yamauchi, Thermal conversion of core-shell metal-organic frameworks: A new method for selectively functionalized nanoporous hybrid carbon, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1572–1580.
- [8] K. Andrew Lin, B. Chen, Efficient elimination of caffeine from water using oxone activated by a magnetic and recyclable cobalt/carbon nanocomposite derived from ZIF-67, *Dalton Trans.* 45 (2016) 3541–3551.
- [9] K. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 10186–10191.
- [10] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, MOF@MOF: Microporous core-shell architectures, *Chem. Commun.* 41 (2009), 6162–6164.
- [11] W. S. Saad, R. K. Prud’Homme, Principles of nanoparticle formation by flash nanoprecipitation, *Nano Today* 11 (2016) 212–227.
- [12] 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.
- [13] D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons, T. Düren, Opening the gate: Framework flexibility in ZIF-8 explored by experiments and simulations, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8900–8902.
- [14] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: Insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2130–2141.
- [15] K. Kida, M. Okita, K. Fujita, S. Tanaka, Y. Miyake, Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution, *CrystEngComm* 15 (2013) 1794–1801.
- [16] S. Watanabe, S. Ohsaki, A. Fukuta, T. Hanafusa, K. Takada, H. Tanaka, T. Maki, K. Mae, M. T. Miyahara, Characterization of mixing performance in a microreactor and its application to the synthesis of porous coordination polymer particles, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 52 (2015) 382–389.