

4B04

金属ナノ結晶/多孔性配位高分子コア・シェル型ナノ複合物質の作製と物性

(京大 iCeMS¹・京大院理²・JST-CREST³)

○小林 浩和¹、北川 宏^{1,2,3}

【序論】 多孔性配位高分子(PCP)は、金属イオンと有機配位子の種類を組み合わせることによって、無限といえるほどの物質の多様性がある。ゼオライト、活性炭などの多孔質材料に比べ分子設計の自由度は極めて高く、気体分子を大量かつ安定に貯蔵する性質を有している。配位高分子はその細孔内部にガスを選択的にかつ高濃度に取り込むことが可能であるため、PCP とナノ金属触媒との複合物質では、既存のナノ物質を凌駕する高効率・高選択性に優れた触媒になり得る可能性があり、近年、精力的に研究が行われている。しかしながら、これまでに報告されている PCP 複合物質は PCP の表面にナノ金属触媒が担持されたものが殆どである。本研究では確実にナノ金属触媒を PCP 内へ組み込むため、ナノ金属表面に PCP をボトムアップにより組み上げる新たな複合法を検討した。今回、一次元細孔を有する $\text{Zn}(\text{dhtp})_2$ (H_4dhtp =2,5-dihydroxyterephthalic acid) 配位高分子(MOF-74)を Pd ナノクリスタルの表面に被覆したコア・シェルタイプの PCP 複合物質を作製し、そのガス吸着特性について調べることを目的とした。

【実験】 コア部には平面性の高い立方体の形状を有する金属ナノクリスタルを用いた。まず、粒径を制御する保護剤、結晶面を制御するキャッピング試薬を用い、 Na_2PdCl_4 をアスコルビン酸で還元することにより立方体型の Pd ナノクリスタル(Pd ナノキューブ)を作製した。得られた Pd ナノキューブの溶液に $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ および 2,5-dihydroxyterephthalic acid を加え、加熱・攪拌することにより、Pd ナノキューブ/MOF-74 コア・シェル型ナノ複合物質を作製した。得られた複合物質の構造を調べるため、粉末 X 線回折(XRD)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたエネルギー分散型 X 線分光(EDS)測定を行った。ガス吸着特性の測定は、BELSORP-mini を用いて行った。

【結果】 Pd ナノキューブ/MOF-74 複合物質

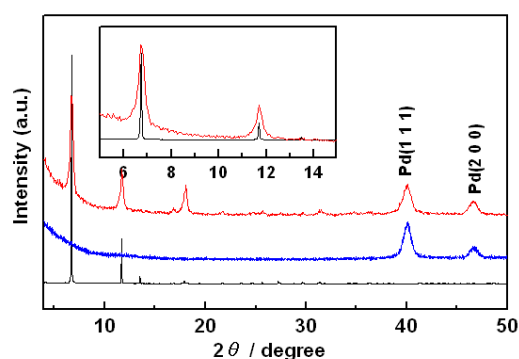


図1 粉末 X 線回折パターン(黒:MOF-74、青: Pd ナノキューブ、赤:金属ナノ結晶/多孔性配位高分子ナノ複合物質)

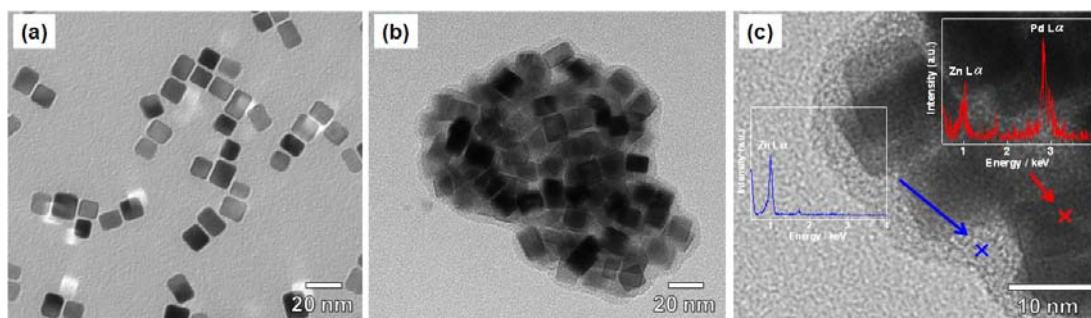


図 2 (a) Pd キューブおよび(b) 金属ナノ結晶/多孔性配位高分子ナノ複合物質の TEM 写真と (c) EDS スペクトル

の XRD 回折パターンを図1に示す。複合物質の XRD 回折パターンでは Pd ナノキューブと MOF-74 に由来する回折ピークがそれぞれ観測された。複合物質を構成する MOF-74 の回折ピークは単独の MOF-74 に比べ、ブロードになっていることがわかる。この結果は作製された複合物質を構成する MOF-74 の結晶子サイズが小さいことを示している。

図2に Pd およびナノ複合物質の TEM 写真を示す。図 2a より、コア部に用いた Pd ナノクリスタルは 10 nm 程度の立方体型の形状を有していることがわかる。一方、ナノ複合物質においては Pd ナノキューブ同士が密にパッキングした集合体の周りにナノメートルオーダーの膜が形成していることがわかった(図 2b)。ナノ膜の成分について調べるため EDS スペクトルによるスポット分析を行った(図 2c)。中心部分は Pd ナノキューブと MOF-74 を構成する Pd 元素と Zn 元素に由来するピークがそれぞれ得られた。一方、表面部分に観測されたナノ膜のみを分析すると、Zn 元素に由来するスペクトルのみが得られた。この結果から Pd ナノキューブの周りに MOF-74 のナノ膜が形成していることが示唆された。

得られた複合物質の有孔性を調べるため、77 Kにおいて窒素の吸着等温曲線測定を行った(図3)。Pd ナノキューブのみでは窒素を吸着しないのに対して、複合物質では窒素圧力に伴い低圧力側でマクロ孔に由来する吸着挙動が観測された。このことから、得られた複合物質は多孔性を有することが明らかになった。他のガス種の吸着挙動については当日報告する。

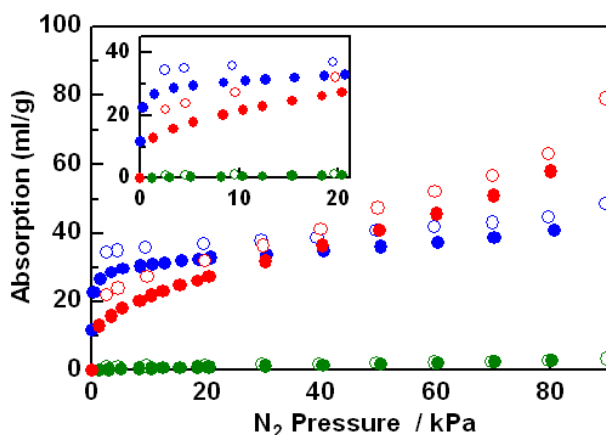


図 3 窒素吸着等温曲線 (77 K)(●:MOF-74、●:Pd キューブ、●:金属ナノ結晶/多孔性配位高分子ナノ複合物質)