

Ni ナノ粒子/多孔性配位高分子複合体の新規合成法とその物性

(京大院理¹・JST-CREST²・九大 CMS³・阪府大院理⁴・九大院工⁵) ○向吉恵¹, 小林浩和^{1,2},
山田鉄兵³, 前里光彦¹, 久保田佳基⁴, 山本知一^{2,5}, 松村晶^{2,5}, 北川宏^{1,2}

Novel Synthetic Method for Hybrid Materials of Ni Nanoparticle/Metal-Organic Framework

(Kyoto Univ., JST-CREST, IRCMS, Osaka Pref. Univ., Kyushu Univ.)

OMegumi Mukoyoshi, Hirokazu Kobayashi, Tepei Yamada, Mitsuhiko Maesato,
Yoshiki Kubota, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Hiroshi Kitagawa

【緒言】

金属イオンと有機配位子の自己集積によって組み上がる多孔性配位高分子(PCP/MOF)は、規則的なナノ細孔を持ち、さまざまなガスを大量かつ選択的に吸着できる特長を有することから、特にガスの貯蔵・吸着材として応用が期待され、精力的に研究がなされている。一方、金属ナノ粒子は MOF とは異なるガス吸着能や高い触媒活性を有することから、金属ナノ粒子と MOF を組み合わせた複合体は、これまでの材料にない新たな機能発現や目的に合わせた反応触媒として期待されている。現在、金属ナノ粒子/MOF 複合体を作製する手法について多くの研究がなされているが、金属ナノ粒子が MOF の内部に高密度で分散し、かつ MOF と直接接触した複合体を得るには何段階も複雑な手順を踏む必要があった。本発表では、MOF の熱分解により、簡便に Ni ナノ粒子/MOF 複合体を作製する方法を見出したので報告する。

【実験】

Ni イオンを含む Ni₂(dhtp)(H₄dhtp = dihydroxyterephthalic acid)を前駆体 MOF として用い、水熱合成法により合成した Ni₂(dhtp)を真空下で加熱することで複合体を作製した。粉末 X 線回折(XRD)測定により、得られた試料の構造を調べた。透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型透過電子顕微鏡(STEM)およびエネルギー分散型 X 線分光(EDX)測定により、得られた試料の観察を行った。さらに、窒素吸着等温曲線および磁化率測定を行った。

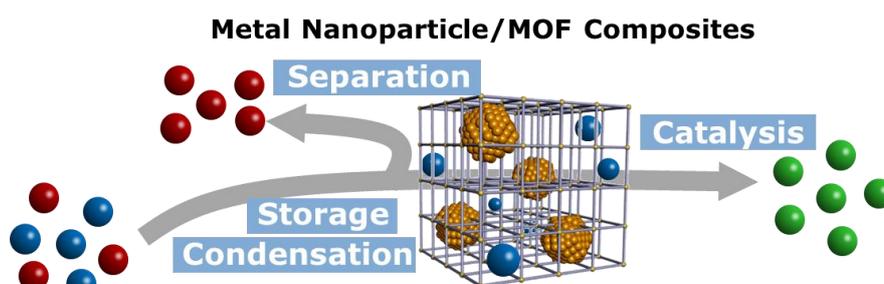


図1 金属ナノ粒子/MOF 複合体の機能

【結果と考察】

得られた試料の XRD パターンを図 2 に示す。加熱後の試料には、Ni₂(dhtp)と fcc 構造の Ni ナノ粒子に由来する回折パターンがそれぞれ観測された。Rietveld 解析により、Ni ナノ粒子の結晶子サイズは 5.3 nm と見積もられた。TEM 像から得られた粒子の平均粒径を算出すると 4.3 ± 1.4 nm であり(図 2 inset)、XRD 測定結果とほぼ一致していることがわかった。

元素マッピングを行った結果を図 3 に示す。MOF に由来する C 元素は試料全体に渡って均一に観測されたのに対し、MOF と Ni ナノ粒子の両方に由来する Ni 元素の分布は濃淡がついて観測された。これらの結果は、MOF 内部に高分散化した Ni ナノ粒子が形成していることを示唆している。さらに、加熱温度や時間を変えることにより、Ni ナノ粒子のサイズや Ni ナノ粒子と MOF の組成比を制御できることもわかった。

得られた複合体の有孔性を調べるため、77 K において窒素吸着等温曲線測定を行った。その結果を図 4 に示す。MOF のみでは低圧側でマイクロ孔に由来する吸着挙動

が観測されたが、Ni ナノ粒子の生成に伴いこの窒素吸着量は減少した。これは MOF の分解により Ni ナノ粒子が形成したこと

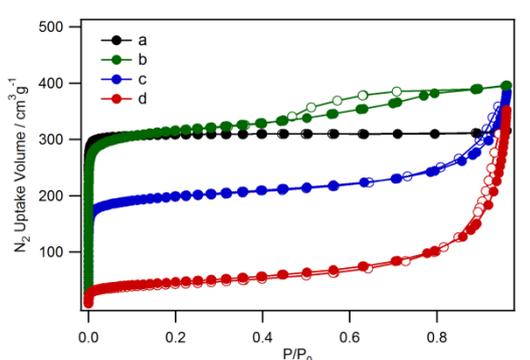


図 4 Ni ナノ粒子/MOF 複合体の窒素吸着等温曲線 ((a)Ni₂(dhtp) 、(b)300 °C 加熱後、(c)350 °C 加熱後、(d)400 °C 加熱後)

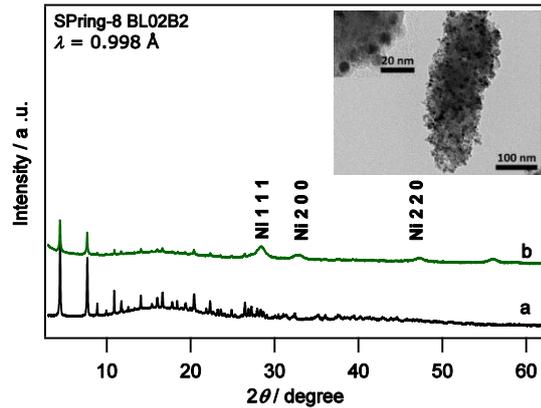


図 2 Ni ナノ粒子/MOF 複合体の XRD パターン ((a)Ni₂(dhtp)、(b)Ni ナノ粒子/MOF 複合体)と TEM 像

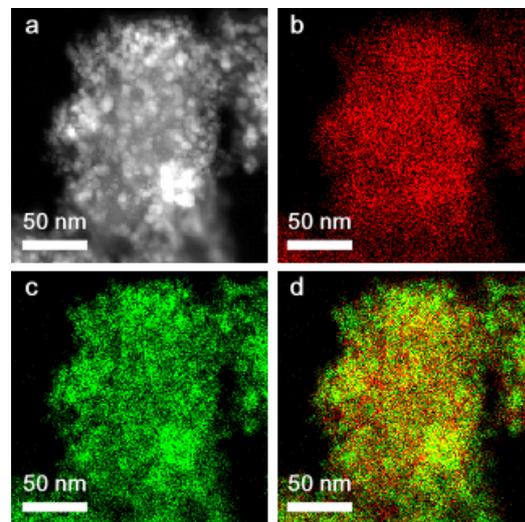


図 3 Ni ナノ粒子/MOF 複合体の HAADF-STEM 像(a)、STEM-EDX(C 成分; (b)、Ni 成分; (c)、b と c の重ね合わせ; (d))

が観測されたが、Ni ナノ粒子の生成に伴いこの窒素吸着量は減少した。これは MOF の分解により Ni ナノ粒子が形成したこと

に起因している。さらに、一部の複合体にはマクロ孔に由来する吸着挙動も観測され、MOF の分解によってマクロ孔が形成されることも示唆された。また、磁化率測定から、得られた複合体は Ni のナノ粒子に特徴的な磁性を有することがわかった。詳細については当日報告する。