

2P081

## アークプラズマ蒸着法を用いた金属ナノ粒子担持 配位高分子の作製

(九大 WPI-I2CNER<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, 九大理<sup>3</sup>, 理研 RSC<sup>4</sup>) ○貞清 正彰<sup>1,2</sup>,  
吉丸 翔太郎<sup>3</sup>, 笠井 秀隆<sup>2,4</sup>, 加藤 健一<sup>2,4</sup>, 高田 昌樹<sup>4</sup>, 山内 美穂<sup>1,2,3</sup>

### Preparation of metal nanoparticles supported on metal-organic frameworks through arc plasma deposition

(WPI-I2CNER, Kyushu Univ.<sup>1</sup>; JST-CREST<sup>2</sup>; Fac. Sci., Kyushu Univ.<sup>3</sup>; RIKEN SPring-8  
Center<sup>4</sup>) ○Masaaki Sadakiyo<sup>1,2</sup>, Shotaro Yoshimaru<sup>3</sup>, Hidetaka Kasai<sup>2,4</sup>, Kenichi Kato<sup>2,4</sup>,  
Masaki Takata<sup>4</sup>, Miho Yamauchi<sup>1,2,3</sup>

【序論】高い比表面積と構造の多様性を有する配位高分子は、触媒担体として優れた特性を示すと期待され、近年、溶液中での化学還元等により金属ナノ粒子を担持した多様な配位高分子の作製が報告されている。我々は、金属ナノ粒子担持配位高分子を大量かつ簡便に作製する新たな手法として、アークプラズマ蒸着(APD)法に着目する。本研究では、APD法を用いて様々な配位高分子への種々の金属(Ru, Pd, Pt)粒子の担持を試み、配位高分子および担持金属による複合体構造の変化について系統的な検討を行った。

【実験】約 2~5 g の配位高分子(ZIF-8,<sup>1</sup> MIL-101,<sup>2</sup> MOF-74<sup>3</sup>)粉末を真空下で攪拌しながら、各種金属ターゲット(Ru, Pd, Pt)から数万回のアークプラズマ照射を行った。得られた試料を用いて透過型電子顕微鏡(TEM)観察、走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察、STEM-EDS 分析、粉末 X 線回折(XRPD)測定、および吸着等温線測定を行い、作製した複合体の構造を調べた。

【結果と考察】図 1 に各種金属が ZIF-8 に担持された試料(M/ZIF-8; M = Ru (2.9 wt%), Pd (1.8

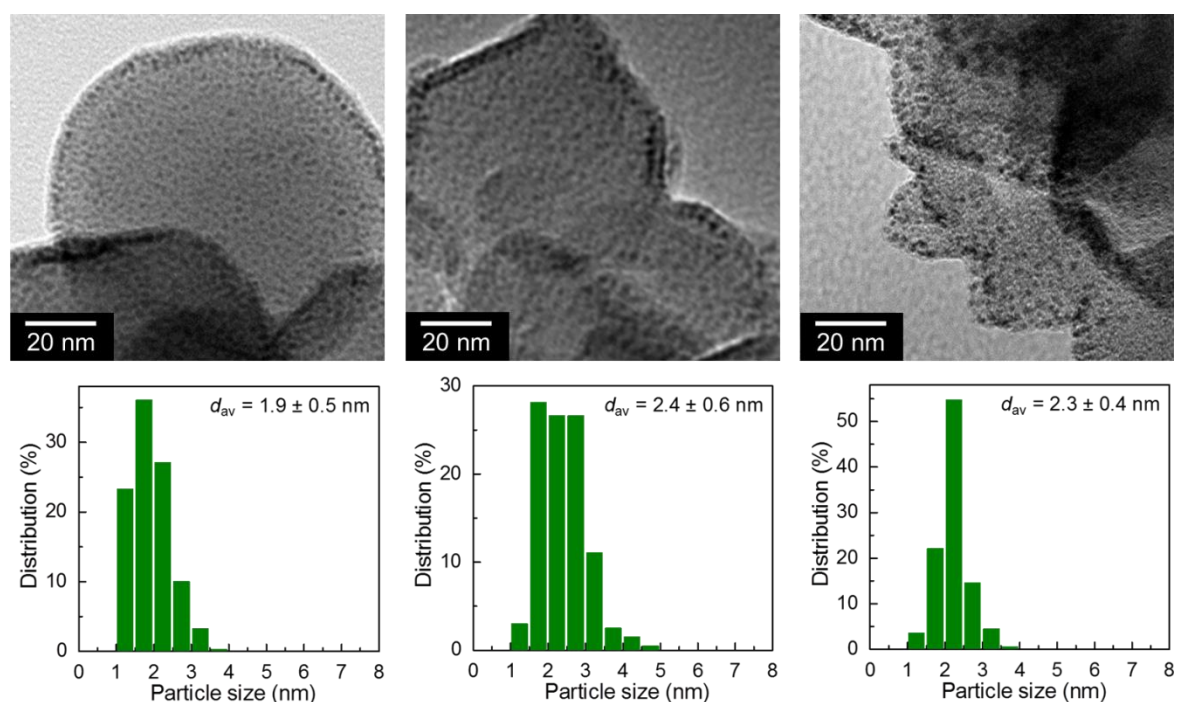


図 1. (左) Ru/ZIF-8, (中央) Pd/ZIF-8, (右) Pt/ZIF-8 の TEM または STEM 像および粒径分散。

wt%), Pt (2.4 wt%))の TEM 像を示す。アークプラズマ照射により直径 2 nm 程度( $1.9 \pm 0.5$  nm (Ru),  $2.3 \pm 0.4$  nm (Pt),  $2.4 \pm 0.6$  nm (Pd))の粒子状の金属が ZIF-8 結晶上に均一に分散して存在することがわかった。図 2 に Ru/ZIF-8 の STEM-EDS マッピング像を示す。測定の結果、担持された Ru は、Zn を含む錯体である ZIF-8 の結晶上に広く分布しているが、その EDS 強度分布(図 2 下)は、ZIF-8 の結晶の形状を反映した Zn-K の分布とは全く異なることが分かった。このことから、Ru ナノ粒子は ZIF-8 の結晶内部に均一に存在するのではなく、結晶外部に担持されていることが示唆された。

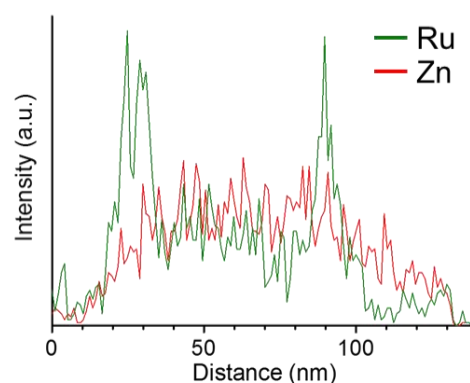
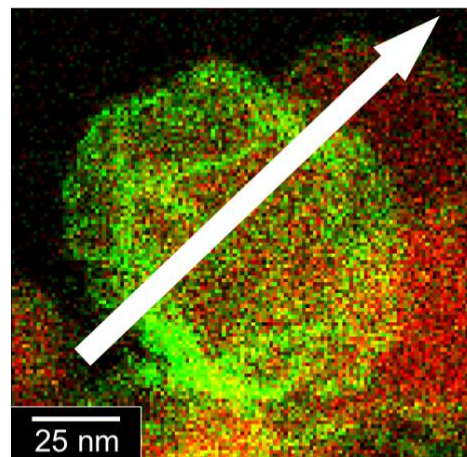


図 2. (上) Ru/ZIF-8 の STEM-EDS マッピング像(緑: Ru-K, 赤: Zn-K)および (下) 上図矢印方向の EDS 強度分布.

XRPD 測定の結果 (図 3)、全ての試料において、アークプラズマ照射後も ZIF-8 の骨格構造が保持されていることが分かった。さらに、77 K における窒素吸着等温線測定の結果 (図 4)、アークプラズマ照射前の ZIF-8 とほぼ同等の窒素吸着量を示したことから、照射後も担体の細孔構造が保持されていることがわかった。また、他の担体である MIL-101 および MOF-74 に約 3 wt% の Ru を担持した試料においても、ZIF-8 を用いた場合と同様に、約 2 nm の Ru ナノ粒子が MOF 結晶上に担持されることがわかった。以上より、APD 法により金属種や MOF の種類によらず、ほぼ同一の粒径および分散性をもつ金属ナノ粒子担持配位高分子が作製されることが明らかとなった。

(参考文献) (1) O. M. Yaghi, et al. *PNAS* **2006**, *103*, 10186. (2) G. Ferey et. al. *Science* **2005**, *309*, 2040. (3) O. M. Yaghi, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504.

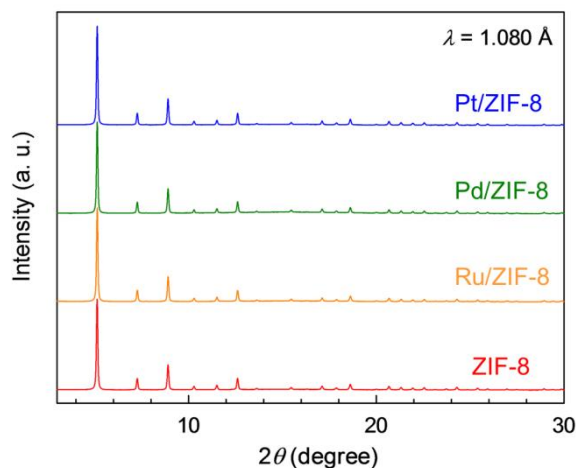


図 3. M/ZIF-8 の XRPD パターン.

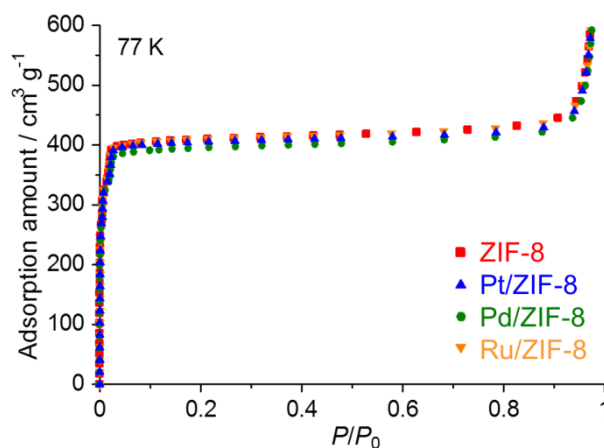


図 4. M/ZIF-8 の窒素吸着等温線(77 K).