

連続フロー合成法による 金属ナノ粒子/MOF コアシェル複合体の創製

向 吉 恵*

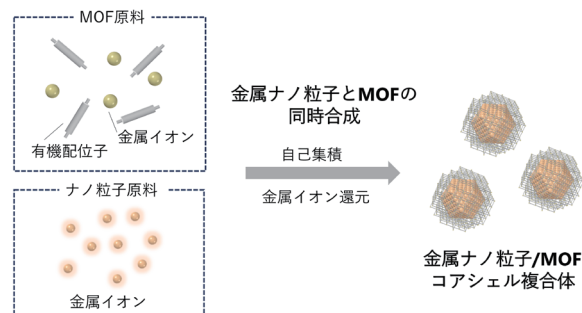
Continuous-flow Synthesis of Metal Nanoparticle/Metal–Organic Framework Core/Shell Hybrid Materials

Megumi MUKOYOSHI*

Metal nanoparticle/metal–organic framework (NP/MOF) composites have emerged as highly attractive materials due to their unique properties. However, most existing synthesis methods involve complex, multi-step processes that often hinder the effective integration of the MOF's porous structure with the nanoparticle's functional surface. In this study, the simultaneous synthesis of NP/MOF core-shell structures using a continuous-flow reactor was developed. By precisely controlling reaction kinetics under high pressure and temperature, encapsulated Pt nanoparticles within thin UiO-66 shells was obtained, offering an effective platform for developing high-performance composite catalysts.

1. 研究背景と目的

金属ナノ粒子と多孔性配位高分子 (Metal–Organic Framework, MOF) から構成される金属ナノ粒子/MOF複合体は、既存のナノ物質とは異なる化学的・物理的性質を示し、触媒やセンサー材料として注目を集めている。これまでに開発された複合体合成手法の多くは多段階的なプロセスであり¹⁾、特に触媒材料としての観点でMOFの細孔空間とナノ粒子の特性を最大限に活用することが困難であった。本研究では、これらの問題を解決するため、連続フローリアクターを用いて金属ナノ粒子とMOFを同時に合成し、金属ナノ粒子表面を薄いMOF薄膜で被覆したコアシェル複合体の合成手法を確立することを目的とした。



本研究の目的： 金属ナノ粒子とMOFの同時合成による
ナノ粒子/MOFコアシェル複合体の創製

図1 本研究の目的。

2. 連続フロー合成法による金属ナノ粒子/MOF複合体の合成

金属イオンの還元による金属ナノ粒子の生成は比較的短時間 (数分～数時間) で進行する一方、金属イオンと有機配位子の自己組織化によるMOFの生成反応は遅い (半日～数日) ことが知られている。このような反応速度の差により、従来の液相合成法では金属ナノ粒子生成反応とMOFの合成反応を同時に行うことは極めて難しいと予想される。そこで、本研究では連続フローリアクター²⁾を用いることで、反応時間を制御し、金属ナノ粒子とMOFの瞬時かつ同時合成を試みた。コンセプト検証として、様々な反応において高い触媒活性を示すPtナノ粒子と比較的細孔径が大きく熱的・化学的安定性に優れたUiO-66 [$Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ (BDC=1, 4-benzenedicarboxylate)]の組み合わせに着目した。

これまでに制作した連続フローリアクターの模式図と外観を図2に示す。高温 (溶媒の沸点以上) での反応による瞬間的な金属ナノ粒子・MOF同時合成を実現するため、加圧条件下での合成反応を可能とする装置を設計した。高圧プランジャーポンプを用いて溶媒を送液し、ヒーターで加熱後、原料となる金属イオン・有機配位子溶液と合流させることで反応を行なった。反応後、反応溶液をチラーで冷却、背圧弁で脱圧後回収し、遠心分離で回収・洗浄を行うことで試料を回収した。合成条件の検討のため、金属塩 (Pt, Zr)・配位子・溶媒の種類や濃度、反応温度・圧力などが異なる試料を複数合成し、合成した試料の解析を行った。

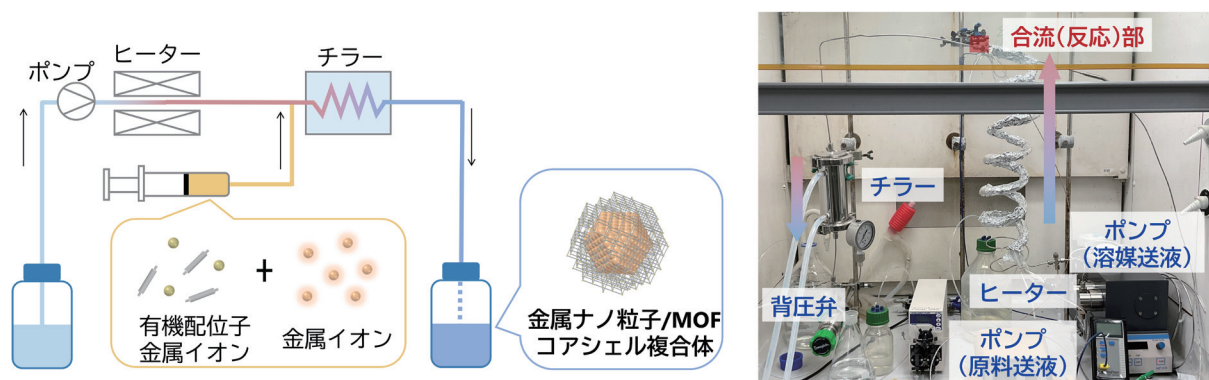


図2 製作した連続フローリアクターの模式図と外観.

3. Pt ナノ粒子/Uio-66 複合体の構造解析

合成したPtナノ粒子/Uio-66複合体の粉末X線回折(XRD)測定結果を図3左に示す. 得られた試料からはPtナノ粒子とUio-66の両方に由来する回折ピークが観測され, 連続フローリアクターでPtナノ粒子とUio-66の同時合成に成功したことが分かった. Uio-66の回折パターンの広がりから, 得られたUio-66の結晶子サイズが小さく, サブnmオーダーの薄いシェル状となっていることが示唆された. 合成時のPt/Zr比を変化させることで生成物のPtナノ粒子/Uio-66比を制御できることも明らかとなった. 透過型電子顕微鏡(TEM)観察の結果, 狙い通りPtナノ粒子の周囲がコントラストの薄い物質で被覆されていることが確認できた(図3左). 走査透過型電子顕微鏡(STEM)での観察では試料が電子線ダメージを受けやすいため格子像観察は行えなかったが, STEM-EDXの点分析によりこの被覆部分が主にZr成分で構成されており, Uio-66であることが示唆された. これらの結果により, コアシェル型Ptナノ粒子/Uio-66複合体の合成に成功したことを確認した.

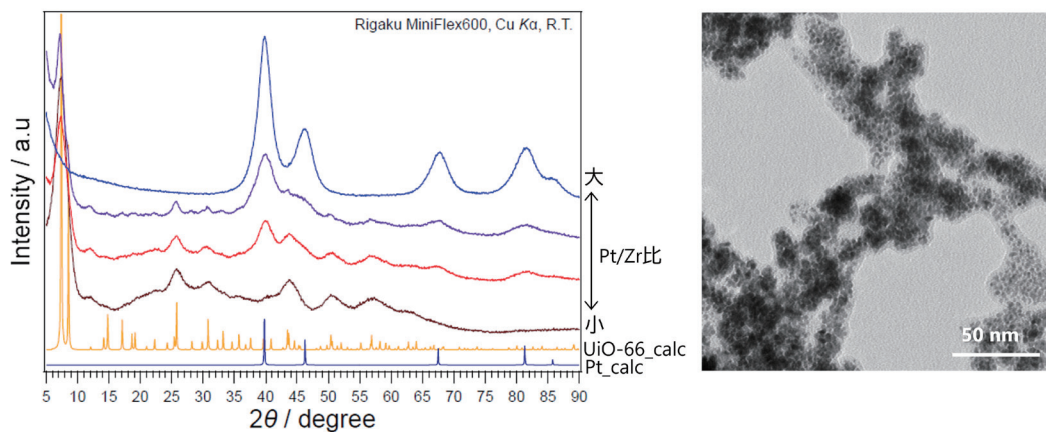


図3 合成したPtナノ粒子/Uio-66複合体のPXRD測定結果(左)とTEM観察結果(右).

4. まとめと今後の展望

本研究では, 金属ナノ粒子表面を薄いMOF薄膜で被覆した金属ナノ粒子/MOF コアシェル複合体の合成を目的として, 連続フローリアクター構築を行った. 制作したリアクターを用いて実際にPtナノ粒子/Uio-66複合体の合成検討を行い, 狙い通りPtナノ粒子が薄いUio-66膜に被覆された複合体の合成に成功した. 今後は得られた物質について触媒特性などの物性評価を行うことでコアシェル構造が複合体の物性に与える効果を検証するとともに, 異なるナノ粒子/MOF複合体の合成にも対象を拡張し連続フローリアクターの適用性を検討する.

REFERENCES

- 1) M. Mukoyoshi, *et al.*, *Chem. Commun.*, **37** (2022) 10757-10767.
- 2) K. Kusada, *et al.*, *Mater. Horiz.*, **9** (2022) 547-558.