

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14127

研究課題名(和文) 集積型金属錯体を利用する金属微粒子内包カプセル型構造体の新規合成法の開発

研究課題名(英文) Development of synthesis method of core-hollow shell structure encapsulating metal nanoparticles by using metal-organic framework

研究代表者

原田 隆史 (Harada, Takashi)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・技術専門職員

研究者番号：00379314

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子を内包したカプセル型構造体はその特異的な構造から様々な特性を示すことが知られている。しかしながら、これまでの合成法は金属によって合成法が異なり、また煩雑な手順を要するものがほとんどである。そこで本研究では、集積型金属錯体を鋳型に用いた簡便な合成法の開発を行なった。その結果、亜鉛、コバルトまたは銅を含む集積型金属錯体を用いることで、対応する酸化物ナノ粒子を中空シリカ粒子に内包したカプセル型構造体を得ることに成功した。また、集積型金属錯体に別の金属塩を吸着させることで、集積型金属錯体を作らない金属に対しても同様なカプセル型構造体が得られることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Core-hollow shell structures encapsulating metal nanoparticles have been attracted attention because of their unique structural and catalytic properties. However, most of them need specific and complicated synthesis procedures for each metal. Therefore, in this study development of simple synthesis method of core-hollow shell structure was performed. Metal oxide nanoparticles encapsulated in a hollow silica sphere were successfully synthesized by using metal-organic framework as both a metal source and a template. Moreover, in the case of metal species which was difficult to construct metal-organic framework, core-hollow shell structure was obtained by using metal-organic framework adsorbing the metal ions.

研究分野：材料合成

キーワード：カプセル型構造体 集積型金属錯体 ナノ粒子 コア-中空シェル構造体 MOF

1. 研究開始当初の背景

金属微粒子は、単位質量当たりの表面積が大きいことや、配位不飽和な表面原子数が多くなることから、特異な物性を示すことが知られており、様々な分野で注目されている。しかしながら、金属微粒子は不安定であり容易に凝集・凝結してしまうため、単分散な状態を維持することは難しい。そのため、一般的には有機配位子などを用いて安定化させることが多く、溶液中では安定に分散できるが、固化した場合は熱処理などで容易に凝集・凝結してしまう。

このような問題を解決する方法として、申請者はこれまでに中空状の粒子の内部に貴金属微粒子や金属酸化物微粒子を内包させたカプセル型構造体を提案してきた。(図1)

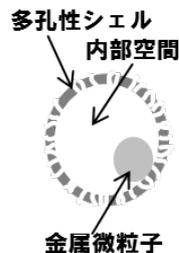


図1 カプセル型構造体

これまでの研究から、このようなカプセル型構造体は、微粒子を空間的に制限された中空粒子に内包しているため、他の微粒子との接触を物理的に抑制でき、高温で処理しても粒径に変化はなく、高分散な微粒子を維持できること、カプセル構造によって微粒子は配位子なしでも安定化できるため、活性表面を有効に利用でき、高い触媒活性を示すことを明らかにしてきた。このような特徴からカプセル型構造体は非常に魅力的な材料であると言える。

金属微粒子を中空状の粒子に内包したカプセル型構造体の合成法としては、テンプレートで微粒子を被覆し、さらにシェルを形成させた後にテンプレートを取り除く方法、

金属錯体結晶を金属源と鋳型として用い、熱分解などで粒子化するときの大きな体積変化を利用する方法が知られている。テンプレートを用いる方法では多段階の調製工程が必要であり、の金属錯体結晶を用いる方法では工程は少なくすむが、金属種によって金属錯体結晶の構造が様々で、鋳型として利用できる粒子が得られない場合や、中空構造を形成するほどの体積変化を伴わない場合など、金属種によってはカプセル型構造体を得られない場合が多く、一般適応性に乏しい。そのため、金属微粒子の様々な分野への応用を考えた場合、金属種によらないより簡便なカプセル型構造体の合成法の開発が求められる。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、カプセル型構造体を合成するための鋳型として集積型金属錯体に

着目した。集積型金属錯体は Metal-Organic Framework (MOF) に代表される、金属イオンと有機配位子の相互作用を利用した三次元構造体であり、様々な金属種と有機配位子との組み合わせで形成が可能である。また、結晶構造内に規則的な細孔構造を有しており、多孔性材料としても知られている。そのため、集積型金属錯体はカプセル型構造体合成の金属源と鋳型の両方として機能し、集積型金属錯体粒子の周りにシェル構造を形成した後に熱分解などによって有機物のみを除去することで、金属イオンはシェル内でのみ凝集して粒子を形成し、規則的な細孔構造は崩壊してシェル内で大きな空間となり、カプセル型構造体が形成できると考えた。そこで本研究では、MOF を利用し、様々な金属種にも適応できるカプセル型構造体の合成法の開発を目指した。

3. 研究の方法

(1) MOF を金属源および鋳型として用いたカプセル型構造体の合成

MOF として 2-methylimidazole を有機配位子とし、Co (または Zn) イオンで構成される ZIF-67 (または ZIF-8) を用いた。まず 100 nm 程度のカプセル型構造体を目指し、各種報告を参考に小さな MOF の合成を行なった。得られた MOF をエタノールに分散し、NH₃ とテトラエチルオルトシリケート (TEOS) を加えて、シリカ (SiO₂) 層を形成させ、沈殿物は遠心分離、洗浄、乾燥させた。得られた粉末を 700 °C で焼成して、カプセル型構造体の合成を行なった。その他の有機配位子で構成される MOF として、1,3,5-benzene tricarboxylic acid と Cu イオンで構成される HKUST-1 を用いて同様の検討を行なった。

得られたサンプルは窒素吸着測定、TEM、XRD により分析した

(2) 細孔に金属を吸着させた MOF を鋳型として用いたカプセル型構造体の合成

(1) で合成した ZIF-8 粉末を H₂PtCl₆ 水溶液中に懸濁させ、蒸発乾固させて、ZIF-8 に Pt を含浸担持させた。その後、エタノール溶液中に分散させ、(1) と同様の手法でカプセル型構造体を合成した。最後に、HCl 溶液中で処理して、ZIF-8 を構成する Zn のみを除去してカプセル型構造体の合成を行なった。

得られたサンプルは TEM、XRD により分析した

4. 研究成果

(1) MOF を金属源および鋳型として用いたカプセル型構造体の合成

まず 2-methylimidazole と Co イオンで構成される ZIF-67 の粒径制御について検討した。仕込みの 2-methylimidazole/Co 比を 35 - 280 で変化させた所、2-methylimidazole の割合が小さくなるほど得られる ZIF-67 の

粒径が小さくなることが分かった。この割合を変化させることで約 50 nm-100 nm まで連続的に制御できた。カプセル型構造体の内部の状態が判断し易いように 100 nm の ZIF-67 を用いて以下の実験を行なった。図 2 に原料として用いた 100 nm の ZIF-67、ZIF-67 をシリカ被覆した粉末 (ZIF-67@SiO₂)、シリカ被覆後焼成して得られた粉末の XRD パターンを示す。合成した ZIF-67 の XRD パターンは文献と一致した。また、シリカ被覆後も XRD パターンに変化がなかったことから、シリカ被覆を行うアルカリ条件下においても ZIF-67 の構造が維持されていることがわかる。焼成後の粉末の XRD パターンにおいて、ZIF-67 の回折パターンは消失し、Co₃O₄ に対応するパターンのみが見られた。この結果は、熱処理によって、ZIF-67 の結晶構造が壊れ、ZIF-67 を構成する Co イオンがある程度凝集し、酸化物に変化したことを示唆している。

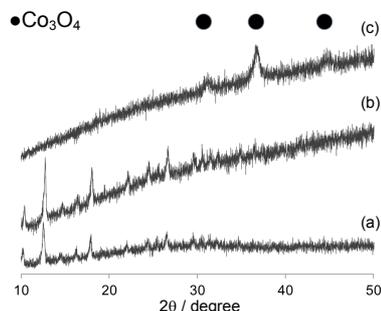


図 2 各段階で得られた試料の XRD パターン (a) ZIF-67、(b) ZIF-67@SiO₂、(c) ZIF-67@SiO₂ 焼成後

実際に TEM によりこれらの粉末を観察した結果を図 3 に示す。合成した ZIF-67 の粒子は六角形の形状であった。この ZIF-67 をシリカ被覆した後も同様な六角形を維持し、粒子の外側に約 8 nm 程度の層が新たに形成していることがわかった。この部分が被覆したシリカシェルと考えられる。焼成後の粉末ではシリカシェルの内部に 10 nm 程度の複数の粒

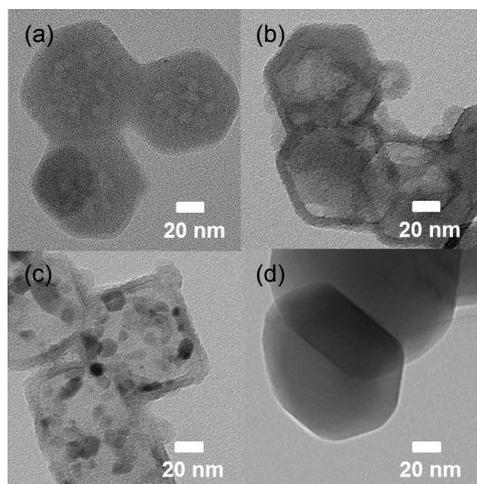


図 3 得られた各粉末の TEM 像 (a)ZIF-67、(b)ZIF-67@SiO₂、(c)ZIF-67@SiO₂ 焼成後、(d)シリカ層のない ZIF-67 焼成後)

子の存在が確認された。XRD パターンの結果から、この内部の粒子が Co₃O₄ と考えられ、目的通りのカプセル型構造体が得られていることがわかった。比較としてシリカ被覆を行っていない ZIF-67 を焼成したところ、熱処理により凝縮して 100 nm ほどの Co₃O₄ 粒子になっていたことから、シリカ膜の存在により、粒子の凝縮が抑制され、Co₃O₄ が微粒子状で得られていることがわかる。また、元の ZIF-67 のサイズを 50 nm に小さくしても、同様なカプセル型構造体が得られることを確認した。次に、同じ 2-methylimidazole と Zn イオンで構成される ZIF-8 についても同様の手順でカプセル型構造体の合成を行なった。その結果、約 20 nm の ZnO 粒子を中空シリカ粒子に内包したカプセル型構造体が得られた。(図 4 (a))。このことから、MOF がカプセル型構造体合成の金属源および鑄型として、十分に機能すると言える。

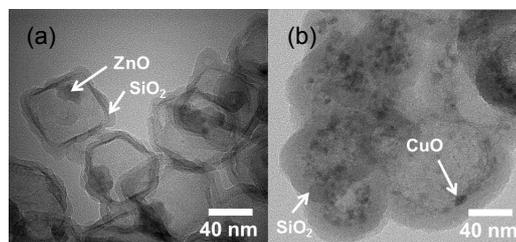


図 4 (a) ZnO@SiO₂ と (b) CuO@SiO₂ の TEM 像

一方で、1,3,5-benzenetricarboxylic acid と Cu イオンで構成される HKUST-1 を金属源および鑄型として用いたところ、ZIF-67 と同様の合成手法ではカプセル型構造体は得られなかった。HKUST-1 の粒子が得られていることは TEM 観察により確認できているため、シリカ被覆時の条件下で、カルボキシル基と NH₃ が反応し HKUST-1 の構造が分解してしまったものと考えられた。そこで、HKUST-1 の表面を改質すればシリカ被覆条件下においても構造を安定化できると考え、中性条件下でアミノ基を有するアルコキシドで薄く表面を修飾し、シリカ層の形成に用いた。その結果、ZIF-67 と同様の手順でカプセル型構造体得られることが分かった (図 4 (b))。

これまでに様々な有機配位子を用いた MOF が報告されているが、その多くは、窒素を含むヘテロ環やカルボキシル基を有するものである。上記の結果から、このような MOF に対しても本研究によって確立した方法を用いることで、簡便に様々な種類の金属微粒子を内包したカプセル型構造体が合成できるものと期待される。

(2) 細孔に金属を吸着させた MOF を用いたカプセル型構造体の合成

(1)の研究から、MOF を構成できる金属については、シリカで被覆後、有機配位子を除去することで、対応する金属微粒子を内包したカプセル型構造体得られることを明らかにした。しかしながら、白金などの貴金属を構成金属とする MOF の報告は現在のところ

るなされておらず、本研究で見出した手法ではこれらの金属微粒子を内包したカプセル型構造体は得られない。そこで、MOF がもつ規則的な細孔内に、これら貴金属の塩を吸着させてカプセル型構造体を合成し、最後に MOF を構成する金属のみを選択的に除去することで、目的の貴金属の微粒子を内包したカプセル型構造体を得られるかを試みた。吸着させる金属として Pt を、鋳型となる MOF として ZIF-8 を用いた。(1)の結果から、ZIF-8 はカプセル型構造体形成後に内部に ZnO の微粒子が内包されるが、ZnO が HCl 処理により簡単に除去できるためである。各合成段階で得られた粉末の XRD パターンを図 4 に示す。ZIF-8 に Pt を吸着させても MOF の構造を維持していることが分かった。シリカ被覆後、焼成することで ZIF-8 から得られる ZnO のピークと Pt のピークが新たに確認された。その後 HCl 処理を行うことで ZnO のピークのみが消失した。実際に HCl 処理後の粉末を TEM により観察したところ、3-6 nm 程度の粒子を複数内包したカプセル型構造体が確認され、XRD の結果と合わせると、内部に見られる粒子が Pt に対応するものと思われる。内包できるナノ粒子のサイズや個数の制御に課題は残るものの、MOF を鋳型にし、細孔に白金を吸着させることで、白金ナノ粒子を内包したカプセル型構造体の合成に成功した。

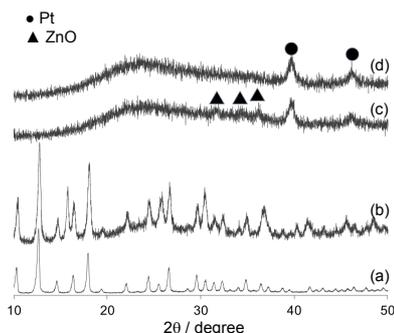


図5 各段階で得られた試料の XRD パターン (a)ZIF-8、(b)Pt/ZIF-8@SiO₂、(c)Pt/ZIF-8@SiO₂ 焼成後、(d)Pt/ZIF-8@SiO₂ 焼成後 HCl 処理後

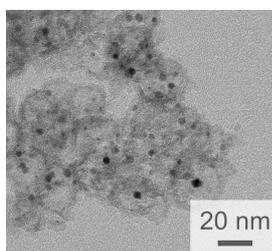


図6 Pt/ZIF-8@SiO₂ 焼成後 HCl 処理後の TEM

以上(1)(2)を通して、MOF を利用することで、様々な金属ナノ粒子を内包させたカプセル型構造体が合成できることを明らかにした。MOF を構成する金属に別の金属塩を吸着させることも可能であることから、多

元素の微粒子を内包したカプセル型構造体の合成など、様々な応用が可能である。本研究成果によって、カプセル型構造体を利用した金属微粒子の新しい用途の開拓が広がるものと期待している。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計1件)

繁樹 翔吾・原田 隆史・池田 茂・中西 周次、「金属有機構造体を利用したコバルト酸化物ナノ粒子内包中空シリカ粒子の合成」第118回触媒討論会、2016.9.21-23、盛岡市

〔その他〕

イノベーションジャパン 2016 出展、2016年8月(東京都)

大阪大学イノベーションフェア 2016 出展、2016年11月(大阪府)

6. 研究組織

(1)研究代表者

原田 隆史 (HARADA TAKASHI)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・技術職員

研究者番号：00379314