

無機ナノ粒子/多孔性有機金属錯体複合ナノ結晶の作製

(甲南大, FIRST) ○大橋卓史・長内良憲・鶴岡孝章・縄舟秀美・赤松謙祐

【緒言】 DNA や機能性高分子などの機能性材料と無機ナノ粒子を複合化させたハイブリッド材料は、センシングやイメージングなど、その応用例は幅広く、今後更なる展開が期待されている。さらに近年、注目を浴びているのが金属イオンと有機配位子から成るソフトな多孔性材料、Metal-Organic Framework (MOF)と無機ナノ粒子の複合化である。MOFは金属イオンと有機配位子の組み合わせを調節することで、物理的・化学的特性を制御することができるため、ゲスト分子の貯蔵や分離として有用な材料になると考えられている。このMOFの性質に着目し、無機ナノ粒子と複合化させることで、両性質を兼ね備えた新規複合ナノ材料をもたらすことが可能となる。そこで本研究は、無機ナノ粒子を基質とし、その表面上でフレームワークの自己集合により、ナノ粒子/MOF コア-シェルナノ結晶の作製を試みた。

【実験】 まず、ポリビニルピロリドン (PVP) 保護を施した銀ナノ粒子を作製した。この銀ナノ粒子 DMF 溶液に硝酸亜鉛/DMF 溶液を加え、120°C、10 分の条件にてマイクロウェーブ照射により前処理を行った。この反応溶液に所定量の 2-メチルイミダゾール/DMF 溶液を加え、200°C、1 時間の条件にて再びマイクロウェーブ照射を行った。得られた複合ナノ結晶を電子顕微鏡、及び結晶構造解析により評価した。また、反応溶液の濃度及び反応条件等を調整して複合ナノ結晶を作製することで、MOF 薄膜の膜厚に及ぼす影響について検討した。

【結果と考察】

得られた試料を TEM にて観察したところ、ナノ粒子表面上で比較的均一な結晶性 MOF 薄膜が析出したことが確認された (図 1)。また、前処理を経ず、one-pot 合成法にて複合体を作製したところ、図 1 で観測されたようなコア-シェル構造体は確認されなかった。以上の結果から、前処理にて粒子表面にトラップされた亜鉛イオンが MOF 成長の足場となり複合体が形成されていることがわかった。さらに、MOF 薄膜の膜厚制御に関して反応時間の影響について検討した結果、膜厚は反応時間に依存しないことが明らかとなった。一方で、MOF 前駆体の濃度を濃くしたとき、MOF 薄膜は厚くなったことが確認された (図 1)。

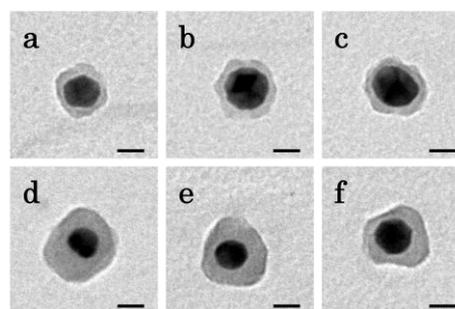


Figure 1. TEM images of Ag NC/ZIF-8 nanocomposites prepared by different MOF precursor concentrations of (a-c) 3.57 mM and (d-f) 5.36 mM. Scale bars are 20 nm.

Controlled synthesis of hybrid material consisting of inorganic nanoparticles and metal-organic frameworks

Takashi Ohhashi, Ryoken Osanai, Takaaki Tsuruoka, Hidemi Nawafune, Kensuke Akamatsu (Konan Univ., tsuruoka@center.konan-u.ac.jp)

We report the successful growth of crystalline MOF thin films of $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]_n$ and $[\text{Zn}(\text{MeIM})_2]_n$ on metal nanoparticles by microwave approach. The resulting metal nanoparticles/MOF nanocomposites are characterized by TEM, SEM and PXRD measurements. The results indicate that $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]_n$ and $[\text{Zn}(\text{MeIM})_2]_n$ frameworks grown on metal nanoparticles are highly crystalline thin film. The microstructures of metal nanoparticle/MOF nanocomposite can be readily controlled by tuning the reaction conditions.