

学位論文の要約

題目 Studies on Syntheses and Properties of Metal–Organic Framework-Based Hybrid Materials via Metal Mixing and Thermal Treatment
(金属混合と熱処理による多孔性配位高分子複合材料の合成と物性に関する研究)

氏名 向吉 恵

序論

多孔性配位高分子(Metal–Organic Framework: MOF)は、金属イオンと有機配位子により構築される多孔性材料であり、構成要素の選択によって様々な構造の構築・特異な物性を発現することから近年大きな研究領域を形成している。MOF の特性を有効活用する材料として、近年では MOF 単体のみならず、配位子や金属イオン等の構成要素の固溶化や異なる機能性材料との複合化、MOF を出発原料とした反応による MOF 由来複合体も注目されている。本研究では、MOF の金属固溶化と熱処理に着目し、金属固溶 MOF、金属ナノ粒子/MOF 複合体、ナノ粒子/カーボン複合体など種々の MOF 由来複合材料を合成しその物性を調べることを目的とした。

金属固溶 MOF の合成とその磁気特性

2 種類以上の金属イオンから構成される金属固溶 MOF (mixed-metal MOF)は、単金属の MOF にはない物性を示すことから、MOF の機能向上の手段として近年注目を集めている。触媒やガス分離・貯蔵、安定性については数多く研究が行われているが、磁性について金属イオン組成との関係を系統的に調べた例はまだ少ない。

本研究では、Co イオン・Ni イオンと 2,5-ジヒドロキシテレフタル酸(H_4dhtp)からなる MOF、MOF-74 ($Co_{2x}Ni_{2(1-x)}dhtp$)に着目し、金属イオンを系統的に制御することで組成が磁性に与える影響を調べた。MOF-74 はシリンダー状の一次元細孔を有し、c 軸方向に平行な 3 重らせん鎖から構成される。水熱合成により 3 つの異なる組成の MOF (Co_xNi_{1-x} -MOF-74, $x = 0.233, 0.458, 0.752$)を合成した。粉末 X 線回折(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型 X 線分光(EDX)測定から、全組成において Co と Ni が均一に分布した同型構造の MOF-74 が合成できていることを確認した。Co または Ni のみから構成される MOF-74 が最近接鎖同士の相互作用に由来する反強磁性を示したのに対し、 Co_xNi_{1-x} -MOF-74 は弱強磁性を示した。この現象は、異なる金属イオン間にはたらくジャロシンスキー-守谷相互作用によるものであると推測される。自発磁化の大きさや転移温度は Co/Ni 比によって変化することが確認できた。また、ゲスト吸着が磁性に与える変化を確認するた

め、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ -MOF-74 エチレン吸着体の磁気特性についても測定を行ったところ、鎖間の磁氣的相互作用が弱まることが明らかとなった。

Ni ナノ粒子/MOF 複合体の合成とその物性

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・物理的性質を発現することから、注目を集めている。金属ナノ粒子/MOF 複合体についてはこれまでに様々な合成手法が報告されているが、複雑な手順を必要とする・ナノ粒子保護剤等の不純物混入など課題を抱えており、より簡便な手法が必要とされている。

本研究では、MOF の部分熱分解を利用した簡便な Ni ナノ粒子/MOF 複合体合成手法を開発し、その詳細な同定と物性の検討を行うことを目的とした。前駆体 MOF として Ni イオンを含む Ni-MOF-74 を用い、真空下で加熱して熱分解反応を行った。XRD 測定および STEM-EDX 観察結果から、得られた複合体中において Ni ナノ粒子が MOF 内部に高分散化していることが明らかとなった。さらに、加熱温度や時間によって 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を確認した。窒素吸着等温曲線(77 K)の測定では Ni ナノ粒子の生成に伴い MOF のマイクロ孔に由来する窒素吸着量が減少しており、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する。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分かった。

MOF 由来カーボン複合体の構造制御

炭素材料は広い表面積と優れた電気・熱伝導度を持ち、古くより研究されている材料である。MOF は近年この炭素材料またはナノ粒子/炭素材料複合体の前駆体としても注目されている。炭素材料の構造制御はガス吸蔵や触媒性能等の物性を制御するうえで重要であるが、これまで MOF 由来カーボンでは熱処理のガス雰囲気、焼成温度や MOF 配位子の選択によってカーボン構造の制御が報告されている。

本研究では、金属イオン種の違いにより MOF を前駆体としたナノ粒子/カーボン複合体の構造制御を行った。異なる金属イオンを含む同型構造の MOF、Ni-MOF-74 と Co-MOF-74 を真空化で加熱し(400~430 °C)熱分解反応を行うことで、ナノ粒子/カーボン複合体を得た。高分解能走査型透過顕微鏡(HRSTEM)観察より、金属イオンの選択によって 2 種類の異なるカーボン(オニオンカーボンとアモルファスカーボン)が生成していることが明らかとなった。特にオニオンカーボンについては、通常アーク放電や 1000 °C 以上の高温熱処理によって生成する構造であり、400 °C という比較的低温で合成できた例は極めて少ない。MOF の熱分解によって生成したナノ粒子(Ni または Co)の触媒能の違いが生成するカーボンの構造の違いに由来していると推測される。窒素吸着等温曲線(77 K)測定やラマン測定、伝導度測定からもそれぞれの複合体におけるカーボン構造の違いに由来する結果が得られた。