

構造の内部に細孔をもつ多孔性材料は、表面積が大きく、特定の分子と選択的に相互作用することから、ガス吸着/分離、触媒反応、物質貯蔵など多様な機能を発現する。中でも、金属有機構造体 (MOF) は、選択する金属イオンと配位子の組み合わせにより細孔サイズや構造の調節、新たな機能性の付与が可能であるため、用途に合わせた多彩な材料設計が期待されている。⁽¹⁾ しかし、一般的にサイズの大きな MOF 結晶の場合、細孔内部の物質の拡散経路が長くなるため、分子の多くは自由な出入りが困難である。一方、小さな MOF 結晶は物質が侵入しやすい多数の界面と短い細孔内の拡散経路を有するが、ナノメートルスケール物質特有の不安定さから凝集や劣化が起こりやすくなる。⁽²⁾ そのため、MOF 結晶の 3 次元的な『構造・形状・空間』のナノメートルスケール制御は材料の機能性向上において重要な課題である。本研究では、新規高活性触媒材料の設計を目的に、MOF 結晶の構造制御合成法の確立とその触媒機能の解明を目指した。

コバルト(II)イオン (Co^{2+}) と 2-methylimidazolate からなる ZIF-67 の合成において、溶媒の選択や塩基添加などの条件の最適化を行なった結果、室温での簡便な合成手順で 20 nm ~ 7.4 μm のサイズに結晶を作り分けることに成功した (図 1 右 a)。さらに上記の結果を基に、核生成・結晶成長速度を調節することで、様々な形状・構造・組成の金属化合物を原料とした ZIF-67 の 3 次元的な構造制御合成にも成功した (図 1 右 b)。一連の結果より、材料の内外に異なる特性をもつ階層的なナノ多孔質材料の簡便な合成法を確立した。これらのサイズ・構造を作り分けた ZIF-67 について電気化学測定を行なった結果、結晶サイズが小さくなるにつれて酸素発生反応 (OER) に対する触媒活性が向上することを明らかにした。中でも、特に階層構造化されたコア-シェル型構造 MOF ではコバルト物質あたり触媒活性が通常の ZIF-67 結晶よりも高くなることを見出した。



Figure 1. (left) Schematic illustration of water splitting. (right) Scheme, SEM and overlaid EDX mapping images of size- and structure-controlled ZIF-67.

文献

(1) G. Huang et al. *ACS Nano* **2015**, 9, 1592–1599.

(2) P. Li et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 29551–29564.