

令和元年6月20日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19181

研究課題名（和文）高密度に水素吸蔵する金属ナノカプセルの創製

研究課題名（英文）Creation of high-density hydrogen storage metal nanocapsuls

研究代表者

山内 美穂（Yamauchi, Miho）

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授

研究者番号：10372749

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、アークプラズマ蒸着法を用いて、水素を温和な条件で解離・吸蔵することで知られるPdを配位高分子に被覆することにより配位高分子（MOF）内包Pdナノカプセルを作製し、その水素吸蔵特性の探索を行った。NMRおよびESR測定により、試料に吸蔵された水素はPdに吸蔵された水素やMOFに吸着した水素のどちらとも異なる状態の水素であることが示唆された。作製されたMOF内包Pdナノカプセルはこれまでにない新しい形式の水素吸蔵体であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境問題の解決のための切り札と考えられている水素社会を実現する上で、最大の問題は、化学反応性に富み、常温常圧で気体である水素の効率的な貯蔵および輸送方法の欠如である。本研究で開発されたPdナノカプセルは、これまでとは異なる新しいタイプのメカニズムで水素貯蔵するPdナノカプセルは、温和な条件で水素を高密度に吸蔵するだけでなく、新しい水素化反応の反応場となる可能性がある材料であることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：In this study, Pd nanocapsules including metal organic framework (MOF) are fabricated by coating Pd plasma on MOF, which is known to dissociate and store hydrogen under mild conditions, using arc plasma deposition method. The hydrogen storage characteristics were examined. NMR and ESR measurements suggested that Pd nanocapsule has an ability to store hydrogen and adsorbed hydrogen in the capsule is chemically different from either the hydrogen stored in Pd or the hydrogen adsorbed in the MOF. The MOF including Pd nanocapsules were found to be an unprecedented new type of hydrogen storage material.

研究分野：無機化学、触媒化学、固体物性化学

キーワード：水素吸蔵 パラジウム MOF ナノカプセル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境問題の解決のための切り札と考えられている水素社会を実現する上で、最大の問題は、化学反応性に富み、常温常圧で気体である水素の効率的な貯蔵および輸送方法の欠如である。これまで、水素吸蔵合金に代表される水素化物の生成や分子間力を利用した多孔性材料への吸着などの相互作用を利用した水素吸蔵材料の探索が行われてきた。金属水素化物は温和な条件で水素を吸蔵するが、“重い”という弱点のため、定置形の用途にのみ利用可能である。空隙密度の高い多孔性材料は水素の重量当たりの吸蔵量は大きいですが、液体窒素温度や 10 MPa 以上の“低温・高圧”条件を必要とする。

2. 研究の目的

本申請研究では、新たな水素吸蔵体として多孔性配位高分子(Metal Organic Frameworks, MOFs)を内包した Pd ナノカプセルを作製し、その水素吸蔵特性の探索を目的とする。Pd は、水素を貯蔵することができるのみならず、水素を透過することが知られている。よって、多孔性配位高分子を Pd の層で覆ったナノカプセルでは、Pd に貯蔵された水素が透過し、配位高分子上に吸着、さらには凝集することで、物理吸着と化学吸着の協同効果による新規の吸蔵メカニズムの発現が期待される。これにより、配位高分子に水素が吸着する低温・高圧の中でもより温和な条件での水素貯蔵量の増加を目指す。

3. 研究の方法

水熱合成法により MIL-101 を作製し、アークプラズマ蒸着法により MIL-101 粉末に Pd を蒸着させることで、Pd を MIL-101 結晶表面に担持した Pd ナノカプセルを作製した。20 ml 程度の配位高分子 (MIL-101 もしくは HKUST-1) を用意し、専用の試料皿に入れ、チャンバー内で 10-2 Pa 程度にまで減圧したのち、140 V、1 Hz で Pd プラズマを照射した。以後、MIL-101 に Pd を 10 万発照射した試料を Pd/MIL-101(10)、45 万発照射した試料を Pd/MIL-101(45)、HKUST-1 に Pd を 10 万発照射したものを Pd/HKUST-1 と表記する。走査透過型電子顕微鏡(STEM)および、粉末 X 線回折(XRD)測定により、試料の形状、Pd 原子の分布、および結晶構造を調べた。高圧ガス吸着量測定装置を用いて、水素圧力組成等温線を測定した。また、水素雰囲気下での核磁気共鳴(NMR)測定および電子スピン共鳴(ESR)測定を行い、吸蔵された水素の状態を評価した。

4. 研究成果

TEM 観察により、Pd 蒸着後の試料は、直径数百 nm 程度の MIL-101 の結晶が Pd ナノ粒子に覆われたカプセル状の構造を有していることがわかった(図 1)。

作製した試料の構造を調べるために、それぞれの試料について X 線回折 (X-ray diffraction : XRD) 測定を行った。いずれの試料においても Rigaku 社製 全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab (線源: Cu-K α) もしくは理研放射光科学総合研究センター SPring-8 のビームライン BL44B2 (測定波長: $\lambda = 1.0808 \text{ \AA}$, 0.8007 \AA) を用いた XRD 測定を行い、合成した試料の XRD パターンを測定した。XRD 測定の結果、Pd 担持前後で MIL-101 に由来するピークの強度比に若干の変化がみられたことから、Pd 原子が MOF 結晶内に部分的に侵入していることが示唆された。

MIL-101 および Pd/MIL-101(10)、Pd/MIL-101(45)の構造解析

報告されている MIL-101 の構造パラメータより計算された XRD パターン (MIL-101 sim) と合成した MIL-101、Pd/MIL-101(10)および Pd/MIL-101(45)の XRD パターンを図 2 に示す。今回合成した MIL-101 は、報告されている MIL-101 と同様のパターンが得られているため、既報どおりに Fd3m 空間群に属する MIL-101 の合成に成功しているということがわかった。さらに、MIL-101 と Pd/MIL-101(10)、Pd/MIL-101(45)は同様の XRD パターンを示しているため、MIL-101 は Pd を蒸着しても、その結晶性を維持しているということがわかった。なお、Pd/MIL-101(45)において、低角側のバックグラウンド

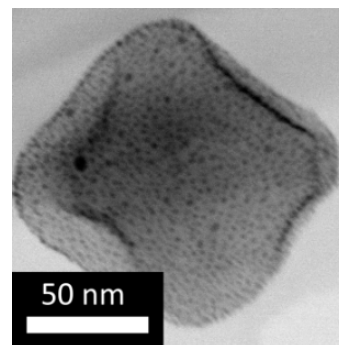


図 1 Pd 蒸着後の MIL-101 の STEM 像。

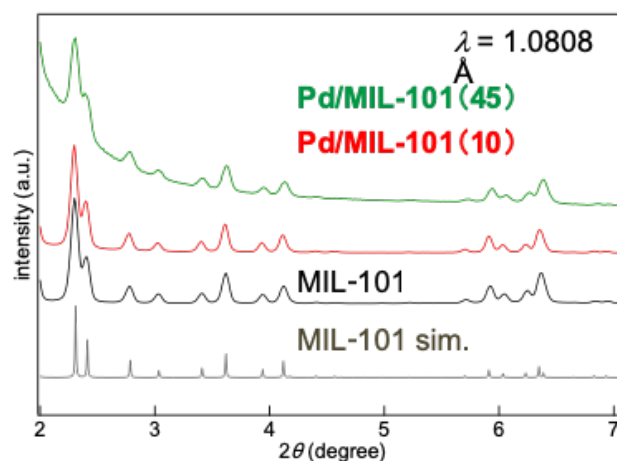


図 2 MIL-101 および Pd/MIL-101 の XRD パターン。

が大きくなっているが、これは多量の Pd の照射により MIL-101 の量が相対的に減少しているためであると考えられる。なお、ICP 測定によって得られた Pd の担持量は、Pd/MIL-101(10)、Pd/MIL-101(45)それぞれ 5.73 wt%、33.6 wt%であった。

続いて、アークプラズマ蒸着法により作製した Pd/MIL-101 の STEM 像および走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析(STEM-EDS)測定による元素マッピング図を、Pd の照射数別に図 3 に示す。Pd は MIL-101 の中心金属である Cr よりも電子数が多いため、電子線が透過しづらく、STEM 像の明視野では暗くみえる。図 3 の STEM 像より、Pd/MIL-101(10)、Pd/MIL-101(45)のどちらにおいても、ZIF-8 の場合と同様に結晶の淵に比較的多く Pd が蒸着していることから、Pd ナノ粒子は MIL-101 の細孔内ではなく結晶表面に多く存在していることがわかった。しかし Pd/MIL-101(10)では、Pd の粒子間に隙間があり、MIL-101 を Pd で完全には覆っていないということがこの STEM 像と STEM-EDS 測定による元素マッピング図からわかった。一方、Pd/MIL-101(45)の STEM 像と元素マッピング図を見ると、程度にムラはあるものの MIL-101 の結晶は Pd によりその表面を一部覆われていることがわかった。

作製した試料の水素吸着特性をみるために、水素吸着測定を行い、水素圧 10 気圧までの水素圧力-組成等温線 (PCT 曲線) を作製した。一回の測定ごとに、真空化で 100 °C で 6 時間の熱処理を行った。吸着量の算出には、定容法を用いた。Pd/HKUST-1 においては水素貯蔵能の向上はみられなかったが、Pd/MIL-101 においては MIL-101 よりも室温での水素貯蔵量が多くなることが明らかとなった。一方、HKUST-1 および Pd/HKUST-1 は、どの温度においても物理吸着と化学吸着の協同効果による新規の吸蔵メカニズムはあらわれず、Pd/HKUST-1 は HKUST-1 よりも低い水素貯蔵能を示した。低温においては、MIL-101 の場合と同様に表面積の低下がこの主な理由であると考えられる。室温においては、HKUST-1 表面上に存在する Pd ナノ粒子の水素吸着がみられるが、それでも 10 気圧まで水素圧を上昇させると HKUST-1 よりも水素貯蔵量は少なくなっている。HKUST-1 が元々比較的高い水素貯蔵能を有しているため、Pd を蒸着させることによる貯蔵量の増加よりも、表面積の低下による貯蔵量の減少が大きかったと考えられる。

次に、水素雰囲気下で Pd/MIL-101 の NMR スペクトルおよび ESR スペクトルを測定することで、その水素の挙動を明らかにした。室温における MIL-101 に吸着した重水素のスペクトルから、フリーの重水素以外には 2 種類の吸着した重水素が存在するということがわかった。すなわち、MIL-101 には 2 つの水素吸着サイトが存在すると思われる。また、低圧では主に 1 つの吸着サイトにのみ水素が吸着するということがわかった。ここではフリーの重水素のピークがブロードになっているが、低圧であるが故に MIL-101 に吸着している水素との交換が早いためであると考えられる。それに対して、Pd/MIL-101 に吸着した重水素のスペクトルでは、上記の MIL-101 に吸着した 2 種類の重水素のスペクトルは存在せず、代わりに 2 種類の新たなスペクトルが観測された。このことから、Pd/MIL-101 において、常温・常圧では MIL-101 への水素吸着よりも Pd への水素吸着が優先的に起こるということがわかった。Pd ナノ粒子はその表面で水素分子を水素原子に解離し、水素圧が低圧では水素原子が Pd の格子内に分散し水素原子と固溶体相 (α 相) を形成する。水素圧が 1 気圧付近になると格子内に水素原子を水素化物 (β 相) として吸蔵する。NMR スペクトルにおいて、 α 相の水素のピークは高磁場側に、 β 相の水素のピ

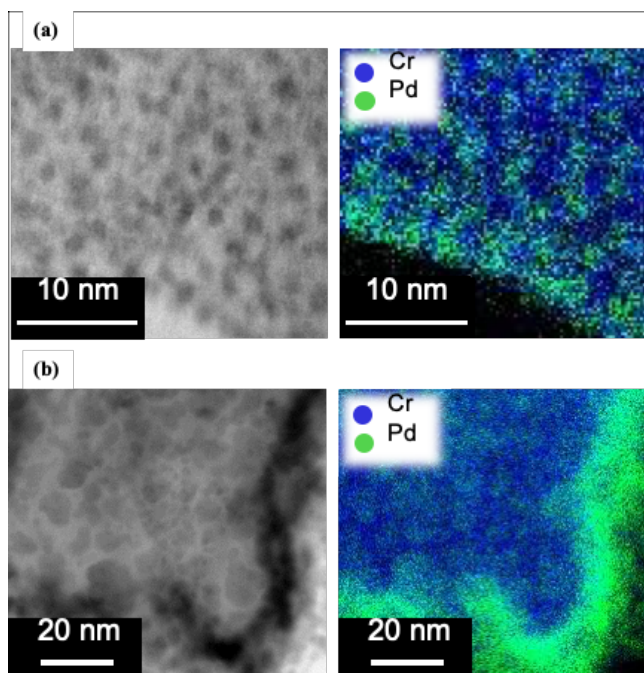


図 3 アークプラズマ蒸着法により作製した Pd/MIL-101 (a)Pd/MIL-101(10)、(b)Pd/MIL-101(45).

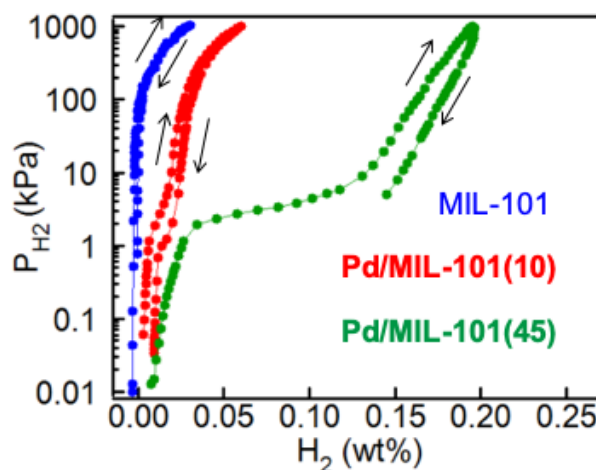


図 4 MIL-101、Pd/MIL-101(10)、Pd/MIL-101(45) の 303 K における PCT 曲線。

ークは低磁場側にシフトするということが既に知られている。よって、Pd/MIL-101 の NMR スペクトルにおいて、高磁場側にシフトしたブロードなピークが α 相、低磁場側にシフトした比較的シャープなピークが β 相の重水素に該当すると考えられる。また、低圧でのスペクトルにおいては α 相の水素のスペクトルのみが観測されるという点も、文献と一致する。低温においても室温の場合と同様に、Pd/MIL-101 において低水素圧では Pd に吸蔵された水素の α 相のピークのみが観測された。Pd/MIL-101 に吸着した重水素のスペクトルでは、常温では存在しなかった 2 つの新たなピーク成分が観測された。このことから、低温で水素圧が 1 気圧付近になると、Pd/MIL-101 においても MIL-101 への吸着が起こるということがわかった。MIL-101 に吸着した重水素のスペクトルと比べてシフト値が変化しているのは、Pd の蒸着によって MIL-101 の水素吸着サイトの磁氣的性質が変化してためであると考えられる。さらに、ESR スペクトルにおいてピークフィッティングを行ったが、バックグラウンドが歪なため適切にフィッティングを行うには至らなかった。しかし、各温度において少なくとも 2 種類のピークが確認できることから、原子として吸蔵されている水素が少なくとも 2 種類存在するということがわかる。このように、水素雰囲気下で Pd/MIL-101 の NMR スペクトルおよび ESR スペクトルを測定することで、水素は Pd と MIL-101 のどちらにも吸蔵および吸着しており、MIL-101 の吸着サイトは Pd の蒸着により磁氣的に変化していることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 6 件)

○畔野貴史、貞清正彰、山内美穂、アークプラズマ法による配位高分子内包ナノカプセルの作製、錯体化学討論会、2017 年

○T. Azeno, M. Sadakiyo, K. Kato, M. Yamauchi, Synthesis of metal nano capsules including a metal organic framework using ark plasma gun、日本化学会年会、2018 年

○M. Yamauchi, Structure Controlled Inorganic Nanoparticles for efficient Energy & Material Conversion, Thermec' 2018, 2018.

○山内美穂、無機ナノ粒子触媒が叶えるクリーンな物質・エネルギー変換、セミナー化学千一夜 2018、2018.

○山内美穂、無機ナノ粒子触媒が叶えるクリーンな物質・エネルギー変換、第 51 回有機金属若手の会夏の学校、2018.

○M. Yamauchi, Structure Controlled Inorganic Nanomaterials for efficient Energy & Materials Conversion, Japan-Germany Joint Symposium on Advanced Catalytic Materials and Characterization, 2018.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究分担者：なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。