

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870350

研究課題名(和文) 超高密度・超高速水素吸蔵PCP/ナノ金属複合物質の創製と触媒反応への展開

研究課題名(英文) Creation of PCP/metal nanoparticles for high density and rapid hydrogen storage material

研究代表者

小林 浩和 (Kobayashi, Hirokazu)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30512694

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：Pdナノ結晶を金属イオンと有機配位子からなる多孔性金属錯体(MOF)で被覆すると、水素吸蔵量は被覆していないPdナノ結晶に比べて2倍になり、それと同時に、水素の吸蔵/放出速度も2倍になることを発見した。高性能な燃料電池の開発には、高い水素分子解離能・透過性を有する電極の開発が重要になる。開発したハイブリッド材料は水素分子を原子状に解離し、格子内部へ拡散する能力が既存のPdナノ結晶に比べ2倍優れており、電極触媒に用いることで高出力の燃料電池車の開発に繋がることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Remarkably enhanced capacity and speed of hydrogen storage in Pd nanocrystals were discovered by coating with the metal–organic framework (MOF) HKUST-1 (copper(II) 1,3,5-benzenetricarboxylate). The Pd nanocrystals covered with the MOF have twice the storage capacity of the bare Pd nanocrystals. The significantly enhanced hydrogen storage capacity was confirmed by hydrogen pressure composition isotherms. The speed of hydrogen absorption in the Pd nanocrystals is also enhanced by the MOF coating.

研究分野：化学

キーワード：金属ナノ粒子 多孔性金属錯体 水素吸蔵

1. 研究開始当初の背景

水素は、化学工業や石油精製などに使用される重要な工業ガスであり、また、環境調和型の理想的なエネルギー源として古くから注目されている。近年のシェールガス革命により、水素需要は益々高まると予想されており、水素の貯蔵や有効利用に関わる科学技術の確立は急務の課題といえる。

パラジウム(Pd)は水素化反応触媒や自動車の排気ガス浄化用の触媒(三元触媒)など、様々な触媒として使われている。さらに、燃料電池の電極触媒としても使用されている有用な元素である。また、Pdは自身の約1000倍の体積の水素を吸蔵することができ、水素吸蔵金属や水素分離膜としても実用化研究が盛んに行われている。¹

一方で、吸着・分離機能をもった多孔性材料には古くから知られているゼオライトや活性炭のほか、近年、構造や機能が高度に制御された精密な空孔をもつ空間材料が注目を集めている。特に有機と無機を組み合わせた多孔性金属錯体(MOF)は、高い設計性、合成の簡便性、空間が有する潜在的機能性に優れている。他方、ナノメートルサイズの金属粒子は、基礎物性から触媒科学、エネルギー・環境技術、医療、ハードデスク等のナノテクノロジーに関わる分野で、幅広く研究・実用化がなされており、我々の社会に欠かせない材料である。このようなMOFと金属ナノ粒子の両機能を有効利用した新型ハイブリッド材料は、既存の材料に比べて高い機能を発現することが期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、Pdナノ結晶の表面をMOFで被覆することにより、MOFがPdの水素吸蔵量、水素吸蔵・放出スピードなどの水素吸蔵特性に及ぼす影響について検討した。

3. 研究の方法

三次元細孔を有するMOF【Cu₃(BTC)₂ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate)、略称：HKUST-1】をPdナノ結晶の表面に被覆したコア・シェルタイプのMOFナノ複合物質をボトムアップ手法より作製した。合成手法としては、コア部に平面性の高い立方体の形状を有するPdナノ結晶を用いた。まず、粒径を制御する保護剤、結晶面を制御するキャッピング試薬を用い、Pd塩をアスコルビン酸で還元することにより立方体のPdナノ結晶を作製した²。得られたPdナノ結晶の溶液にMOFの原料を加え、攪拌することにより、Pdナノ結晶にMOFナノ膜が被覆したナノ複合物質(Pd@HKUST-1)を作製した。³

4. 研究成果

Pd@HKUST-1 ナノ複合物質の構造を調べるために、高輝度放射光X線源を用いて粉末X線回折測定を行った(SPring-8、BL02b2、波長：1.000 Å)。結果をFig. 1aに示す。得られたPd@HKUST-1 ナノ複合物質の回折パターンは、PdとHKUST-1、それぞれの回折ピークの足し合わせで再現された。PdとHKUST-1の複合状態についての詳細な知見を得るため、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。コア部に用いたPdナノ結晶およびナノ複合物質のTEM写真をFig. 1b, cにそれぞれ示す。TEM写真から、Pdナノ結晶とPd@HKUST-1複合物質の平均粒径はそれぞれ10.1 ± 0.8 nm、10.0 ± 0.9 nmと見積もられ、複合化の前後で粒径および形状に変化がないことがわかった。また、HKUST-1との複合化に伴い、Pdナノ結晶の周りに薄い膜が観測された。さらに、高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)を用いたエネルギー分散型X線(EDS)分析により、PdとHKUST-1の複合状態を詳細に調べた。

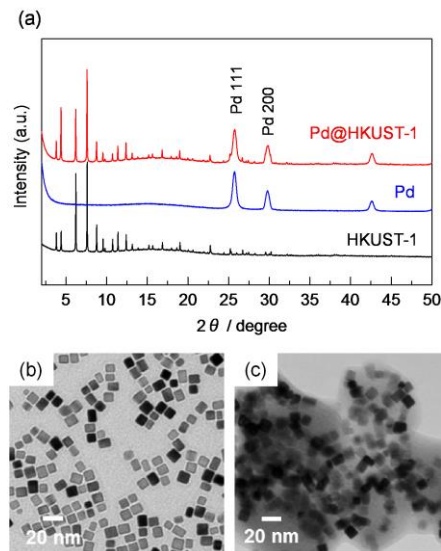


Fig. 1 (a) XRD パターンおよび(b)Pd ナノ結晶と(c)Pd@HKUST-1 複合物質のTEM像

HAADF-STEM像(Fig. 2a)、Cu-L(Fig. 2b)、Pd-L(Fig. 2c)、Cu-L + Pd-L(Fig. 2d)の結果をFig. 2に示す。Pd元素とCu元素のマッピングイメージの重ね合わせから、Pdナノ結晶の表面にMOFの構成成分であるCuがナノメートルオーダーの厚みで形成していることがわかる。これらの結果より、作製された複合物質はPdナノ結晶表面にHKUST-1ナノ膜が被覆していることが明らかになった。

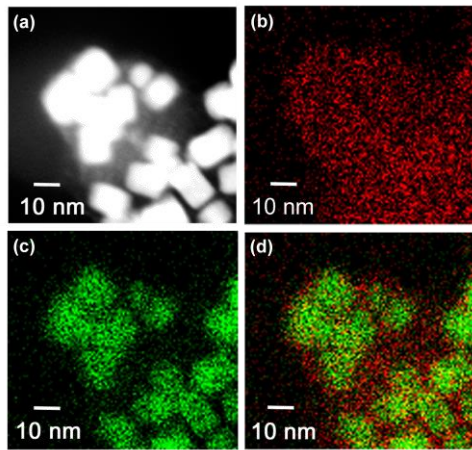


Fig. 2 Pd@HKUST-1 の (a)HAADF-STEM 像と STEM-EDS マッピング(Cu 成分; (b)、Pd 成分; (c)、Cu-Pd 成分; (d))

得られたナノ複合物質の水素吸蔵特性を調べるため、水素圧力-組成等温 (PCT) 曲線を測定した。(BELSORP-max, BEL JAPAN Co., Ltd.) Fig. 3 に測定温度 303 K における Pd および Pd@HKUST-1 の PCT 曲線を示す。横軸は Pd 1 原子当たり吸蔵した水素原子の数を示し、縦軸は平衡水素圧を示している。Pd@HKUST-1 において、金属-水素の固溶体相から水素化物相への転移に対応する平衡水素圧力のヒステリシスが観測され、水素を吸蔵していることがわかる。水素圧力 1 気圧での水素吸蔵量 (H/Pd) については、Pd@HKUST-1 は 0.87 H / Pd であり、Pd ナノ結晶 (H / Pd = 0.5) よりもおよそ 2 倍多く水素を吸蔵することが明らかになった。HKUST-1 単独では水素を吸蔵しないため (Fig. 3 inset)、この結果は HKUST-1 の被覆によって、Pd ナノ結晶の水素吸蔵能力が飛躍的に向上していることを示している。

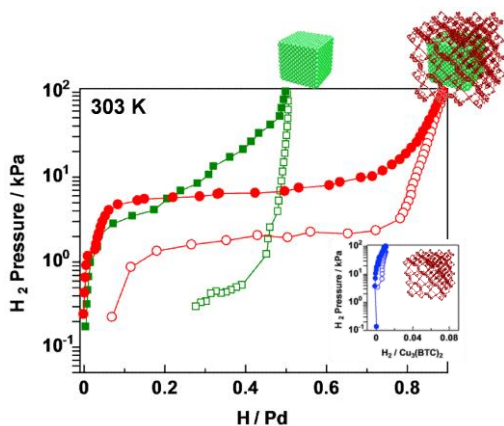


Fig. 3 Pd ナノ結晶および Pd@HKUST-1 の 303 K での水素圧力-組成等温曲線

次に、HKUST-1 の被覆による Pd ナノ結晶の電子状態について調べるため X 線光電子分光 (XPS) 測定を行った。Fig. 4 より、HKUST-1

に由来する Cu 2p ピークは Pd ナノ結晶を被覆すると低結合エネルギー側にシフトしている。一方で、Pd 3d ピークは HKUST-1 の被覆により、高結合エネルギー側にシフトしている。このことからハイブリッド化により、Pd から HKUST-1 への部分的な電荷移動が起きていることがわかった。

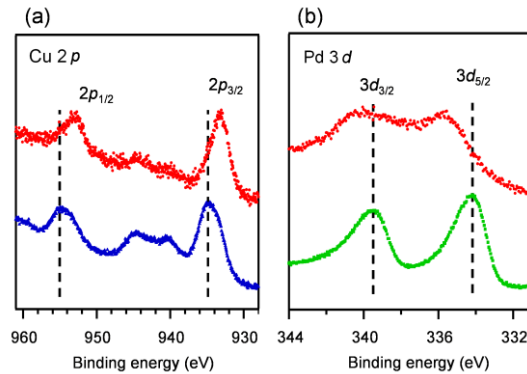


Fig. 4 HKUST-1、Pd ナノ結晶@HKUST-1 および Pd ナノ結晶の X 線光電子分光スペクトル (a): Cu 2p スペクトル、(b): Pd 3d スペクトル

一般的にバルクの Pd の水素吸蔵量はフェルミ準位の近傍に位置する 4d 軌道の空の状態密度に依存していると考えられている。⁴ つまり、この空の 4d 軌道の数を増やすことができれば Pd よりも多量に水素を吸蔵する物質の設計が可能となる。したがって、Pd@HKUST-1 の水素吸蔵量の飛躍的な向上は、Pd ナノ結晶から HKUST-1 への電荷移動によって Pd の 4d 軌道に存在するホール数が増加したためであると考えられる。現在、水素吸蔵合金の物質開発では、異種金属を混ぜて合金化する手法が主に用いられているが、¹ 本研究結果は MOF の被覆によって金属ナノ結晶の水素吸蔵特性を制御できることを打ち出した初めての例である。

さらに、注目すべき点は水素の放出過程において、Pd ナノ結晶は水素が完全に放出されていないのに対して、Pd@HKUST-1 では完全に水素を放出していることである (Fig. 3)。この挙動は、MOF の被覆によって Pd ナノ結晶の水素吸蔵・放出レスポンスが向上していることを示唆している。これについては次に詳しく議論する。

一般的に水素吸蔵金属に水素圧力を印加すると、金属表面で解離した水素原子が金属格子中に侵入して金属と水素の固溶体相 (Pd + H) を形成し、さらに圧力を加えていくと水素化物相 (Pd-H) に一次相転移する。その際、水素化物相の形成に伴い金属の格子が膨張することが知られている。著者らは、水素を導入・放出しながら、XRD のその場測定を行うことで、水素吸蔵/放出に伴う構造変化を詳細に調べた (SPring-8, BL02b2、波長: 1.000 Å)。Fig. 5a に示されるように水素圧力の印加に伴い、Pd ナノ結晶では水素化物相の形成

に伴う回折ピークの低角度側へのシフトが観測された。しかしながら、1 気圧においても、固溶体相に由来する回折ピークが残っており、完全には水素化物相へ転移していないことがわかる。放出側においては、水素化物相に由来する回折ピークは消失しておらず、不可逆的な水素吸蔵・放出挙動を示した。一方、HKUST-1 を被覆した Pd ナノ結晶においては、固溶体相と水素化物相の二相共存領域に対応する圧カプラトーより高い圧力下ですべて水素化物相に転移し、放出側においては水素の減圧により元の回折ピーク位置に戻ることがわかった。この結果は、HKUST-1 の被覆によって水素吸蔵・放出レスポンスが向上していることを示唆している。

Pd ナノ結晶および Pd@HKUST-1 の水素吸蔵レスポンスを調べるため、水素吸蔵速度測定を 303 K にて行った。Fig. 6 より、Pd ナノ結晶に比べて、Pd@HKUST-1 は短時間で多くの水素を吸蔵していることがわかる。Fig. 3 で得られた 1 気圧での水素吸蔵量を各時間での水素吸蔵量で割ると Fig. 6 inset になる。

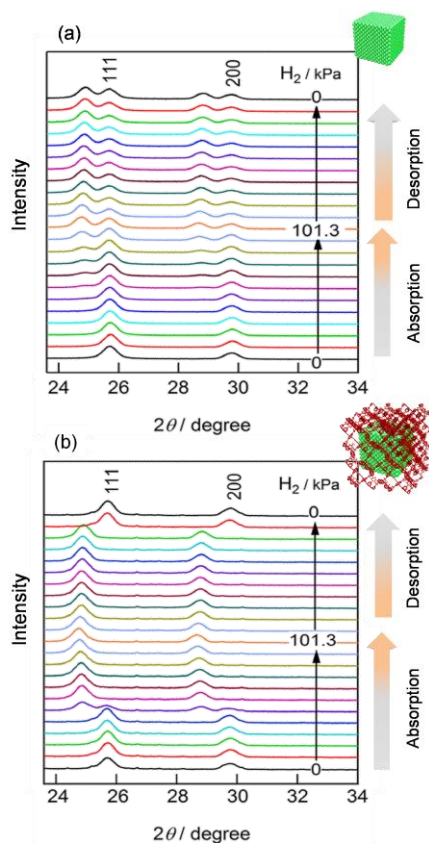


Fig. 5 (a) Pd ナノ結晶および (b) Pd@HKUST-1 の 303 K における水素圧力下 in situ XRD パターン

水素を導入後、10 分経過したときの水素吸蔵量の割合は、Pd ナノ結晶は 22 %、Pd@HKUST-1 では 38 % と見積もられ、HKUST-1 の被覆によって水素吸蔵速度が 2 倍程度向上することが明らかになった。

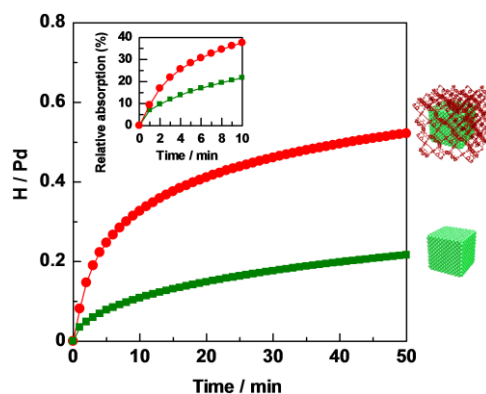


Fig. 6 Pd ナノ結晶(緑)および Pd@HKUST-1(赤)の 303 K での水素吸蔵速度測定の結果

高性能な燃料電池の開発には、高い水素分子解離能・透過性を有する電極の開発が重要になる。開発したハイブリッド材料は水素分子を原子状に解離し、格子内部へ拡散する能力が既存の Pd ナノ結晶に比べ 2 倍優れており、電極触媒に用いることで高出力の燃料電池車の開発に繋がることが期待される。また、シェールガス革命による天然ガスやメタンハイドレートなどの炭素資源を有効に活用し、金属ナノ結晶が MOF で被覆した革新的な新材料を利用することで、資源・エネルギー・環境問題を解決し、持続可能な社会実現に向けて大きな貢献が出来るものと期待される。

<引用文献>

- 1) G. Alefeld, J. Völkl: Hydrogen in Metals, Springer, Berlin, Heidelberg, 1978.
- 2) B. Lim, M. Jiang, J. Tao, P. H. C. Camargo, Y. Zhu, Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals in Aqueous Solutions, Adv. Funct. Mater. 19, 2009, 189-200.
- 3) G. Li, H. Kobayashi, J. M. Taylor, R. Ikeda, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, T. Yamamoto, S. Toh, S. Matsumura, H. Kitagawa, Hydrogen storage in Pd nanocrystals covered with a metal-organic framework, Nat. Mater., 13, 2014, 802-806.
- 4) D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, E. N. Economou, L. L. Boyer, Band structure and superconductivity of Pd_x and PdH_x. Phys. Rev. B 17, 1978, 141-150.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- (1) S. Yamazaki, T. Yamada, H. Kobayashi, H. Kitagawa Preparation of Sub-10 nm AgI Nanoparticles and a Study of their Phase Transition Temperature Chemistry - An Asian Journal, 査読の有, 8, 2013, 73-75. (DOI: 10.1002/asia.201200790)
- (2) K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto,

S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota, H. Kitagawa Discovery of Face-centered Cubic Ruthenium Nanoparticles: Facile Size-controlled Synthesis using the Chemical Reduction Method J. Am. Chem. Soc., 査読の有, 135, 2013, 5493-5496. (DOI: 10.1021/ja311261s)

(3) K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kitagawa Solid Solution Alloy Nanoparticles of Immiscible Pd and Ru Elements Neighboring on Rh: Changeover of the Thermodynamic Behavior for Hydrogen Storage and Enhanced CO-Oxidizing Ability J. Am. Chem. Soc., 査読の有, 136, 2014, 1864-1871. (DOI: 10.1021/ja409464g)

(4) T. Yamamoto, H. Kobayashi, H. Kitagawa Facile Liquid-Phase Synthesis and Optical Properties of Small Silver Iodide Quantum Dots Chem. Lett., 査読の有, 43, 2014, 1355-1356. (DOI: 10.1246/cl.140409)

(5) S. Dekura, H. Kobayashi, G. Li, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata and H. Kitagawa First in situ NMR Observation of Hydrogen Adsorbed inside Cu₃(btc)₂ at Ambient Temperature and Pressure Chem. Lett., 査読の有, 43, 2014, 1363-1364. (DOI: 10.1246/cl.140404)

(6) B. Huang, H. Kobayashi, H. Kitagawa Facile Synthesis of Small MgO Nanoparticles/Metal-Organic Framework Hybrid Material Chem. Lett., 査読の有, 43, 2014, 1459-1460. (DOI: 10.1246/cl.140429)

(7) Y. Inagaki, Y. Sakamoto, H. Morodomi, T. Kawae, Y. Yoshida, T. Asano, K. Hosoi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Ajiro, Y. Furukawa Unusual Magnetic Ordering Observed in Nanosized S = 1/2 Quantum Spin System (CH₃)₂NH₂CuCl₃ J. Phys. Soc. Jpn, 査読の有, 83, 2014, 054716. (DOI: JPSJ. 83. 054716)

(8) G. Li, H. Kobayashi, S. Dekura, R. Ikeda, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, T. Yamamoto, S. Matsumura, H. Kitagawa Shape-dependent Hydrogen-storage Properties in Pd Nanocrystals: Which Does Hydrogen Prefer, Octahedron (111) or Cube (100)? J. Am. Chem. Soc., 査読の有, 136, 2014, 10222-10225. (DOI: 10.1021/ja504699u)

(9) G. Li, H. Kobayashi, J. M. Taylor, R. Ikeda, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, T. Yamamoto, S. Toh, S. Matsumura, H. Kitagawa Hydrogen storage in Pd nanocrystals covered with a metal-organic framework Nature Materials, 査読の有, 13, 2014, 802-806. (DOI: 10.1038/nmat4030)

(10) G. Li, H. Kobayashi, K. Kusada, J. M. Taylor, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata,

T. Yamamoto, S. Matsumura, H. Kitagawa Ordered bcc CuPd nanoalloy synthesised from the thermal decomposition of Pd nanoparticles covered with a metal-organic framework under hydrogen gas Chem. Commun., 査読の有, 2014, 13750-13753. (DOI: 10.1039/c4cc05941g)

(11) C. Rösler, D. Esken, C. Wiktor, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, H. Kitagawa, R. A. Fischer Encapsulation of Bimetallic Nanoparticles into a Metal-Organic Framework: Preparation and Microstructure Characterization of Pd/Au@ZIF-8 Eur. J. Inorg. Chem., 査読の有, 32, 2014, 5514-5521. (DOI: 10.1002/ejic.201402409)

(12) A. Yang, O. Sakata, K. Kusada, T. Yayama, H. Yoshikawa, T. Ishimoto, M. Koyama, H. Kobayashi, H. Kitagawa The Valence Band Structure of Ag_xRh_{1-x} Alloy Nanoparticles Appl. Phys. Lett. 査読の有, 105, 2004, 153109-153113. (DOI: 10.1063/1.4896857.)

[学会発表] (計7件)

- (1) ○小林 浩和、北川 宏 多孔性配位高分子が被覆した金属ナノ結晶の合成と水素吸蔵特性 ナノ学会第11回大会 2013年6月6日 東京工業大学・大岡山キャンパス
- (2) ○小林 浩和、北川 宏 多孔性配位高分子が被覆したPdナノ結晶の合成と水素吸蔵特性 錯体化学会第63回討論会 2013年11月2日 琉球大学・千原キャンパス
- (3) ○小林 浩和 新規固溶ナノ合金および多孔性金属錯体複合物質の作製と機能探索 SPring-8 ワークショップ 2014年2月1日 兵庫県
- (4) ○小林 浩和、向吉 恵、前里光彦、北川 宏、久保田佳基、山本知一、松村 晶 ナノ金属@多孔性配位高分子複合体の新規合成法とその物性 ナノ学会 2014年5月22日 京都大学 おおぼくプラザ
- (5) ○H. Kobayashi, G. Li, H. Kitagawa Hydrogen-storage Properties of Pd Nanocrystals covered with Metal-organic Framework MH2014 July, 2014 University of Salford, Manchester
- (6) ○小林 浩和 新規固溶ナノ合金およびナノ金属-多孔性金属錯体複合物質の作製と相乗機能の探索 日本化学会第94春季年会 2014年3月28日 愛知県、名古屋大学
- (7) ○小林 浩和 元素間融合および配位シナジーに基づく新物質創成 -高機能性ナノ材料の開発を目指して- 日本学術振興会 産学協力研究委員会「分子系の複合電子機能第181委員会」 2014年10月27日 大阪

[図書] (計2件)

- (1) 小林 浩和、北川 宏 CSJ カレントレビュー 15 次世代のバイオ水素エネルギー

part II 水素吸蔵材料としてのナノ金属粒子
Chapter 15, 142-147 (2014).

(2) 魚谷信夫、堀毛悟史、小林 浩和、北川 進、
北川 宏、ゼオライト学会誌、多孔性錯体材
料 (PCP) を用いた新しい CO₂ 分離・変換
の化学 Vol. 30, No. 3 (2013).

[産業財産権]

○出願状況 (計 5 件)

[1] 合金ナノ粒子およびその製造方法 小松
徳太郎、小林 浩和、北川 宏、草田 康平 特
願 2015-015190 出願日 2015 年 01 月 29 日

[2] メタノール製造用複合触媒及びその製
造方法並びにメタノールの製造方法 北川
宏、小林 浩和、三津家 由子 特願
2014-198898 出願日 2014 年 09 月 29 日

[3] 合金微粒子とその製造方法およびこれ
を用いた触媒 北川 宏、草田 康平、小林 浩
和、永岡 勝俊、佐藤 勝俊、松村 晶、山本 知
一 特願 2014-183329 出願日 2014 年 09 月 09
日

[4] 多孔性構造体およびその製造方法並び
に複合金属ナノ粒子の製造方法 北川 宏、小
林 浩和、向吉 恵 特願 2014-047181 出願日
2014 年 03 月 11 日

[5] 金属ナノ粒子複合体およびその製造方法
北川 宏、小林 浩和、向吉 恵
PCT/JP2013/075109 出願日 2013年09月18日

[その他]

ホームページ等

[http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/ossc/index.h
tml](http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/ossc/index.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 浩和 (KOBAYASHI HIROKAZU)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：30512694

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者