

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13978

研究課題名(和文) 可視近赤外プラズモンによるPdナノディスクの強束縛水素吸蔵増強

研究課題名(英文) Enhanced Hydrogen Storage Ability of Palladium Nanodisks induced by Visible-to-Near Infrared Plasmons

研究代表者

寺西 利治 (Teranishi, Toshiharu)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：50262598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Pdナノディスクへの異種元素固溶によるプラズモンピークシフトを確認するため、Pdナノディスクへの炭素原子固溶について検討した。一辺79 nm、厚さ23 nmのPdナノディスクをトリメチルアミン-N-オキシドと反応させたところ、C原子のPdナノディスク格子への侵入が観察された。また、反応条件制御により、Pd副格子が六方最密構造あるいは立方最密構造のいずれかをとることを発見した。さらに、C原子の侵入により、プラズモンピークが長波長シフトすることが分かった。つまり、水素吸蔵量増強のためには、Pdナノディスクのプラズモンピークより長波長の光照射が必要であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Insertion of carbon atoms into the Pd nanodisks was carried out to confirm the plasmon peak shift by dissolving another element into the Pd nanodisks. When the Pd nanodisks of 79 ± 16 nm in side and 23 ± 3.2 nm in thickness were reacted with trimethylamine-N-oxide, an insertion of carbon atoms into the lattices of Pd nanodisks was observed. By changing the reaction conditions, the Pd sublattices were found to possess either a hexagonal close-packed structure or a cubic close-packed structure. Furthermore, it was found that the change in the dielectric constant of the Pd nanodisks by the carbon insertion induced the red-shift of the plasmon peak. This result means that the light irradiation with longer wavelength than the plasmon peak of Pd nanodisk is necessary for enhancing the hydrogen storage ability.

研究分野：無機化学

キーワード：ナノ粒子 コロイド パラジウム ディスク 結晶構造 水素吸蔵 プラズモン

1. 研究開始当初の背景

我が国のエネルギー供給構造は大変革を迫られており、地球環境・生活環境保全の面から自然エネルギーへの緩やかかつ持続的なシフトは緊急の課題となっている。なかでも自然エネルギーを用い生産した水素は保存・輸送可能な化学エネルギーであるため、水素エネルギー社会実現が我が国の進むべき方向の一つと考えられる。そのためには、物理化学に裏付けされた高性能水素吸蔵材料の開発が必要不可欠である。水素吸蔵材料の研究は、高密度かつ安定に水素を吸蔵できる材料開発という応用面に加え、量子効果が大きく影響する水素の存在状態という学術研究上の重要性をもつ。近年、種々の金属ナノ粒子がバルクにはない水素吸蔵特性を有することが明らかになってきており（例えば Baldi *et al.*, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 1143.）、また水素吸蔵/放出温度の低減や速度の向上への期待と相まって、ナノ粒子の水素吸蔵研究が盛んになっている。

2. 研究の目的

金属ナノ粒子は、水素吸蔵量、水素の吸蔵/放出温度の低減、生成水素化物の安定性等の観点から、次世代水素吸蔵材料として有望である。単結晶正六面体 Pd ナノ粒子、ならびに、多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子の選択合成に成功し（*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6883.）、10 nm 以下の Pd ナノ粒子において水素が強束縛状態で結晶中に存在することを発見している。また、Pd ナノディスクの合成と可視・近赤外局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 誘起電子注入による鈴木カップリング反応の加速に成功している（図 1）（*Nanoscale* **2015**, *7*, 12435.）。

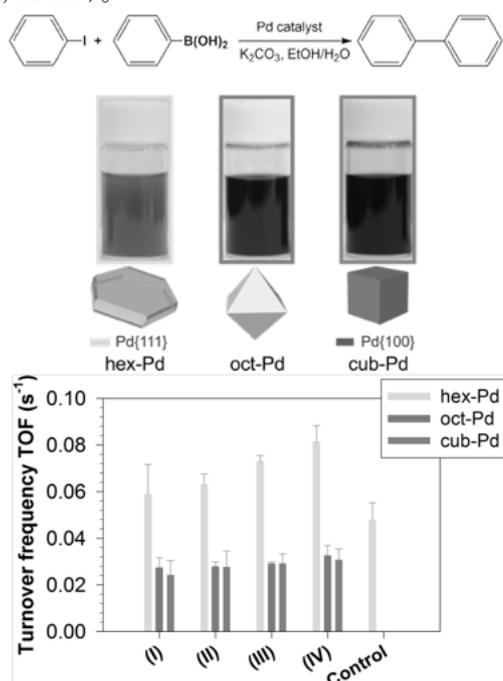


図 1. Pd ナノディスクによるヨードベンゼンとベンゼンボロン酸の鈴木カップリング反応の加速

本研究では、可視・近赤外領域に LSPR を有する Pd ナノディスクを用い、可視・近赤外 LSPR 誘起電子注入による水素分子の解離加速・水素吸蔵量の増大、ならびに、結晶内常温・常圧水素強閉じ込めを目指す。また、*in-situ* 中性子回折測定により、各 Pd ナノ粒子中における水素-水素相関を導出し、吸蔵機構を解明する。

3. 研究の方法

粒径 50~100 nm、厚さ 5~15 nm の範囲で単結晶 Pd ナノディスクの精密合成を行い、100kV 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察、200 kV 高角度散乱暗視野-走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察、粉末 X 線回折 (XRD) 装置で構造解析を行う。紫外可視近赤外 (UV-Vis-NIR) 分光光度計等で Pd ナノディスクの光学特性評価を行った後、各ディスクの可視・近赤外光照射下の水素吸蔵/放出特性を PCT 測定装置で詳細に検討する。次に、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の中性子全散乱測定により水素-水素相関を導出し、試料ごとの水素吸蔵密度を見積もり、水素を高密度化するパラメーターを解明する。最終的には、水素吸蔵/放出機構の照射光波長・構造依存性を明らかにし、高密度水素吸蔵材料の新たな設計指針を提案する。

4. 研究成果

Pd ナノディスクへの異種元素固溶による LSPR ピークシフトを確認するため、液相にて反応が進行する Pd ナノディスクへの炭素原子固溶について検討した。Pd ナノディスクは、保護剤兼還元剤としてポリビニルピロリドン (分子量 40,000) 3.6 mg を 140 mL の脱イオン水に溶解し、四塩化パラジウム(II)酸ナトリウム 1.9 g (6.5 mmol) を含む水溶液 60 mL を添加後、80 °C で 4 時間攪拌することで合成した。合成時の攪拌速度を調整することにより、一辺 79±16 nm、厚さ 23±3.2 nm の Pd ナノディスクの合成に成功した（図 2）。HAADF-STEM 観察から、合成された Pd ナノディスクは、{111}面からなる六角形ディスク表面と、{111}面および{100}面からなる 6 つの側面から形成されており、いくつかの{111}面の積層欠陥が入っていることが明らかとなった。

次に、このポリビニルピロリドン保護 Pd ナノディスクを精製後溶媒を留去し、オレイルアミンクロロホルム溶液を添加した。この溶液を 50 °C で 30 分間攪拌することで、Pd ナノディスクの保護配位子をポリビニルピロリドンからオレイルアミンに配位子交換した。得られたオレイルアミン保護 Pd ナノディスクをトリメチルアミン-N-オキシドと反応させたところ、図 3 の XRD パターンに示すように、反応時間の経過 (1~7 時間) とともに、Pd ナノディスクの各 fcc ピークの低角度側に新たなピークが発現し、Pd の格子膨張が確認された。また、低角度側のピーク強度は反応時

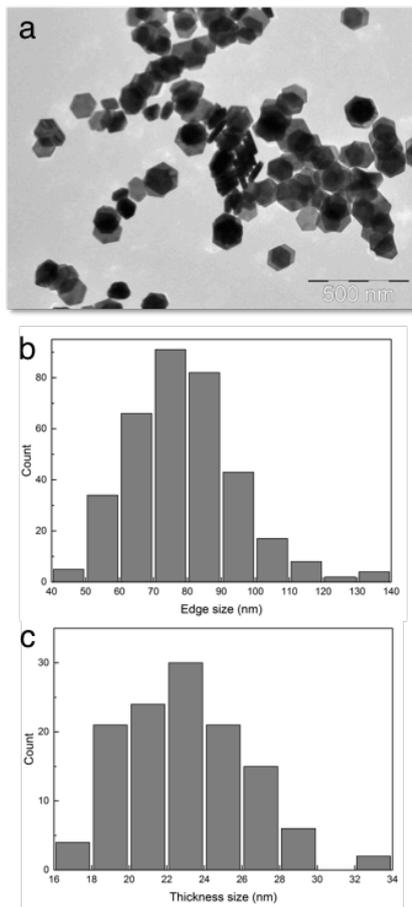


図 2. Pd ナノディスクの (a) TEM 像、(b) サイズ分布、(c) 厚さ分布

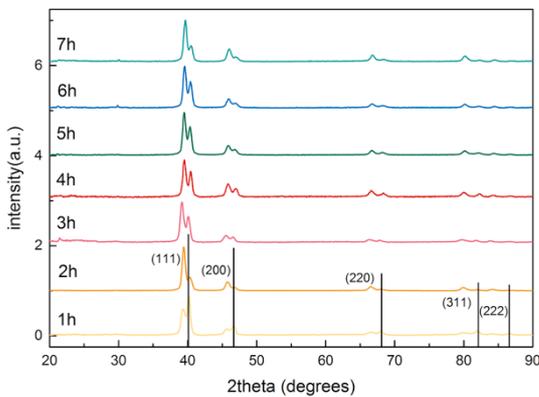


図 3. メチルアミン-*N*-オキシドとの反応による Pd ナノディスクの XRD パターンの経時変化

間とともに増大しており、炭素原子の Pd ナノディスク格子への侵入が示唆された。図 4 に反応 5 分後および 7 時間後の Pd ナノディスクの TEM 像を示す。反応 7 時間後においてもディスク形状が維持されており、炭素原子の Pd ナノディスク格子への侵入が、Pd ナノ構造を保持したまま進行していることが分かった。比較のため、炭素源としてトリメチルアミン-*N*-オキシドの代わりにピリジン-*N*-オキシドを用いた場合、Pd の格子膨張がほとんど観測されなかったことから、Pd ナノディスク存在下でトリメチルアミン-*N*-オキシドの C-N 結

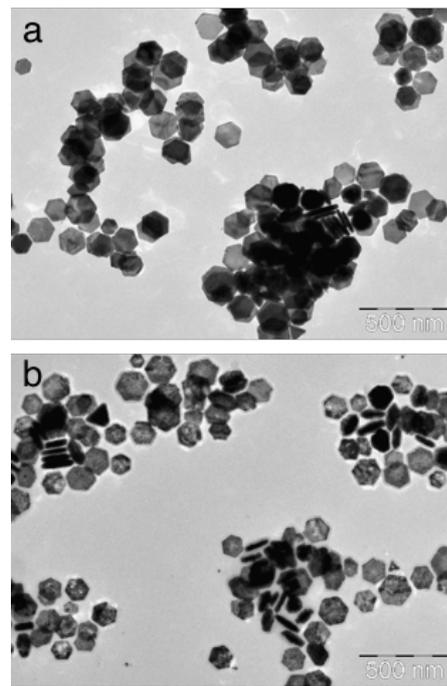


図 4. メチルアミン-*N*-オキシドと (a) 5 分および (b) 7 時間反応した Pd ナノディスクの TEM 像

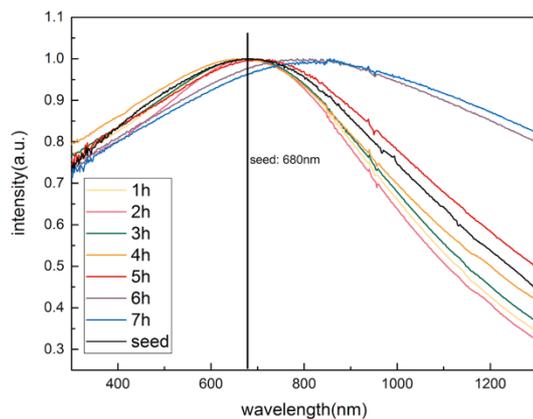


図 5. メチルアミン-*N*-オキシドとの反応による Pd ナノディスクの UV-Vis-NIR スペクトルの経時変化

合開裂が容易に進行することが、炭素原子侵入の要因であると考えられる。なお電子エネルギー損失分光法測定において、オレイルアミンの炭素以外に帰属されるピークが観察されており、Pd ナノディスク格子に侵入した炭素の存在を支持する結果だと考えられる。

最後に、炭素原子侵入前後の Pd ナノディスクの吸収スペクトルを図 5 に示す。Pd ナノ粒子は通常紫外領域に LSPR ピークを示すが、Pd ナノディスクでは、大きな構造異方性を反映し 680 nm まで長波長シフトする。Pd ナノディスクの LSPR ピーク波長は、トリメチルアミン-*N*-オキシドとの反応により反応 6 時間後に約 800 nm までさらに長波長シフトした。当初は、炭素原子の侵入により自由電子密度が増加し、LSPR ピークは短波長シフトすると予想していたが、炭素原子の侵入により Pd ナ

ノディスクの誘電率が変化し、LSPR ピークが長波長シフトしたものと考えられる。Pd ナノディスクへの炭素原子侵入量は、トリメチルアミン-N-オキシドとの反応6時間ではほぼ一定になると考えられる。今後は、炭素原子侵入量と LSPR ピークシフト (LSPR エネルギーシフト) の相関について明らかにする必要がある。

また最近では、Pd ナノディスクと炭素源との反応条件を制御することにより、Pd 副格子が六方最密構造あるいは立方最密構造のいずれかをとりさせることに成功した。

本研究では、炭素原子侵入にともなう Pd 副格子の原子配列制御、Pd ナノディスクの誘電率変化に基づく LSPR ピークの長波長シフトという新しい研究成果を得ることができた。この現象の本質を解明し、軽元素侵入時に普遍的な現象であるかどうかを明らかにする必要がある。また、炭素原子の侵入により Pd ナノディスクの誘電率が変化し、LSPR ピークが長波長シフトすることから、Pd ナノディスクへの水素吸蔵においても誘電率変化の影響が強く、LSPR ピークが長波長シフトすると考えられるため、水素吸蔵量変化を検討するための照射光波長を、Pd ナノディスクの LSPR 波長より長波長にする必要があることが明らかになった。今後は、LSPR 波長より長波長の光照射下で Pd ナノディスクに水素吸蔵させ、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の中性子全散乱測定により水素-水素相関を導出し、Pd ナノディスクへの水素高密度吸蔵を図る。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計3件)

- ① 寺西利治、無機ナノ粒子：設計の重要性と偶発の面白さ、日本セラミックス協会資源・環境関連材料部会講演会、2016/10/21、東京都立産業技術センター (招待)
- ② T. Teranishi, Pseudomorphic Transformation of Nanocrystals by Element Replacement, 231st ECS Meeting, 2017/5/30, Hilton New Orleans Riverside (招待)
- ③ 寺西利治、原子を集めて入れ替える～新しいナノ粒子の創り方と使い方～、第7回 CSJ フェスタ、2017/10/17、タワーホール船堀 (招待)

[その他]

ホームページ等

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~teranisi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺西 利治 (TERANISHI, Toshiharu)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：50262598

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

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

李 彦輝 (LI, Yanhui)