

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750160

研究課題名（和文） 高機能性を有する形状制御型合金ナノ触媒の設計と創製

研究課題名（英文） Design and creation of shape-controlled alloy nanocatalysts with high functionality

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

研究成果の概要（和文）：液相還元法により八面体型および立方体型 Pd ナノ結晶を作製した。得られたナノ粒子の粒径は透過型電子顕微鏡観察により 10 nm 程度であることがわかった。また、粉末 X 線回折、水素圧力組成等温曲線、固体 NMR 測定により水素吸蔵特性を調べた。その結果、形状により水素吸蔵/放出速度が異なることが明らかになった。さらに Pd ナノ結晶に Pt が被覆した合金ナノ結晶を作製し、その水素吸蔵特性についても検討した。

研究成果の概要（英文）：Shape-controlled octahedral and cubic Pd nanocrystals have been synthesized by a chemical reduction method. From TEM measurements, the mean diameters of the octahedral and cubic Pd nanocrystals were c.a. 10 nm respectively. The hydrogen-storage properties have been investigated by Powder X-ray diffraction, PC isotherm and solid state NMR measurements. It was found that the hydrogen absorption/desorption response depends on crystal face on Pd surface. In addition, hydrogen-storage properties of Pd/Pt alloy nanocrystals has been investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：金属ナノ粒子 水素吸蔵 形状制御

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子の材料開発はサイズの制御だけでなく、構造（コアシェルや固溶体など）や金属組成を任意に制御することで飛躍的に研究範囲が広がった。上記のパラメータに加え、結晶表面の原子配列も各種特性に影響を与えるため、近年、形状因子が化学的・物理学的性質を向上させる重要なキープクターとなっている。しかしながら、粒子成長の段階で(111)面や(100)面といったある特定の結晶面だけを制御することは非常に困難であり、未だ合成の手法が確立されておらず、金属ナノ粒子の形状制御に関する報告例は主に単一成分に限られている。金属の組み

合わせや組成比により多彩な物性を発現することが可能な合金に『形状』といった新たな自由度を付与することができれば、『サイズ』、『組成』、『形状』をコントロールすることで思い描く物性を創り出す次世代の合金ナノ材料が創製できる。形状を制御した金属ナノクリスタルの合成・物性に関する研究は益々重要性が高まり、注目を集めているものの、これまで形状の変化が内部の電子状態へもたらす影響についてはまったく明らかになっておらず、各種特性が向上する本質的なメカニズムについては未解明のままである。応用を意識した粒子設計や基礎物性科学の分野において粒子の形状が電子状態に及ぼ

す変化を明らかにすることは必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究では、形状制御された合金ナノクリスタルの創製と水素吸蔵によってその電子状態の解明を行い、高活性な新触媒を設計・創製することである。そこで、常温・常圧で多量の水素を吸蔵する Pd のナノ結晶に着目し、結晶面が水素吸蔵特性に及ぼす影響について検討した。さらに、Pd ナノ結晶の周りに Pt を被覆させた際の水素吸蔵特性変化についても検討した。

## 3. 研究の方法

粒径および形状制御が容易である溶液中での化学的還元法により Pd ナノ結晶の合成を行い、ナノ結晶の表面を酸素不透過(水素透過)なポリマーでコーティングすることによって空気中でも安定なナノ結晶を作製した。具体的には保護剤として PVP を用い、Pd 塩をアスコルビン酸およびクエン酸で還元することで、立方体と八面体の形状を有する Pd ナノ結晶をそれぞれ合成した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって、得られた Pd ナノ結晶の粒径および形状を調べた。水素が吸蔵された際の格子の膨張について調べるため、水素圧力下での粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。さらに、水素圧力-組成等温 (PCT) 曲線測定および水素吸蔵速度測定を調べた。

## 4. 研究成果

TEM 写真から、立方体および八面体 Pd ナノ結晶の平均粒径はそれぞれ  $12.1 \pm 3.1$  nm、 $11.8 \pm 1.9$  nm であった (Fig. 1a, b)。また、格子面間隔から立方体型は (100) 面、八面体型は (111) 面が表面に露出していることがわかった (Fig. 1c, d)。PCT 曲線測定から Pd ナノ結晶は形状に関係なく水素を吸蔵していることがわかった。

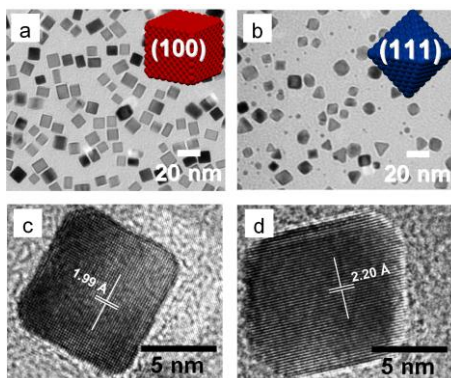


Fig. 1 (a),(c) 立方体および(b),(d)八面体 Pd ナノ結晶の TEM 写真と HRTEM 写真

Pd ナノ結晶の粉末 XRD パターンを示す (Fig.

2)。立方体、八面体の両方で fcc の構造を有しており、水素圧力による回折ピークの低角度側へのシフトが観測されたことから、水素吸蔵に伴い格子が膨張していることがわかった。興味深いことに、同じ時間間隔で測定を行ったにも拘らず、八面体では回折ピークが完全にシフトしているのに対して、立方体では 2 成分のピークが存在していることがわかった。放出側において、八面体ではピークは合成時の回折ピーク位置にもどっているのに対して、立方体はほとんどピークがシフトしていない。このように立方体と八面体で、水素吸蔵・放出挙動が異なっているが明らかになった。

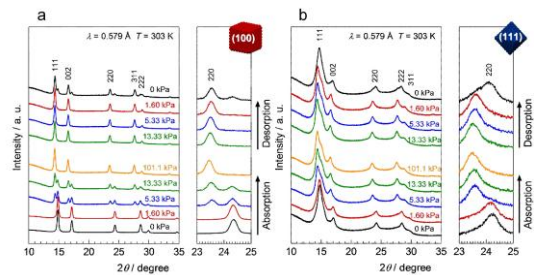


Fig. 2 (a) 立方体および(b)八面体 Pd ナノ結晶の粉末 X 線回折パターンの水素圧力依存

そこで、水素吸蔵速度を検討するため、水素圧の時間変化測定を行った。Fig. 3 は横軸が時間で縦軸が 1 気圧の水素をかけた後の圧力変化を示している。つまり、縦軸の値が減少する程水素を吸蔵していることを示している。解析の結果速度定数  $k$  の値が立方体で 0.18、八面体で 0.28 となり、111 面を結晶面として持つ八面体は 100 面を結晶面として持つ立方体型より水素吸蔵速度が速いことが明らかとなった。これらの結果により、111 面を有する結晶面では 100 面に比べ、効率的に水素分子を原子状に解離する能力が高いことが示唆され、今後の高機能性ナノ触媒の創製指針を得ることができた。

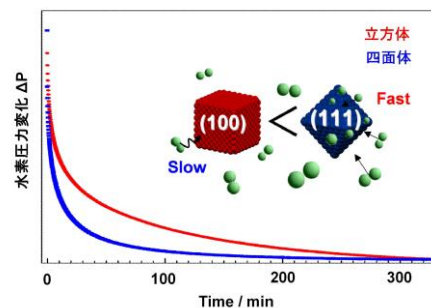


Fig. 3 立方体および八面体 Pd ナノ結晶の水素吸蔵速度測定

バルクの Pd の水素吸蔵については古くから

数多くの研究がなされている。Pt は水素を吸蔵しないが、高い水素分子解離能・水素原子透過性を示し、水素と強く相互作用することが知られている。このような特徴を有する Pd のコアと Pt のシェルから Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子では、Pt 表面の触媒能による迅速な水素分子の解離と内部の Pd による水素の吸蔵により、迅速かつ高密度な水素貯蔵の実現が期待される。そこで本研究では、バルクでは構築不可能な Pd/Pt コア・シェル型ナノ結晶に着目し、その水素吸蔵特性および水素圧下における構造変化について詳細に調べた。合成は立方体型 Pd ナノ結晶の溶液に Pt 塩を加え、アスコルビン酸により還元することで、Pd/Pt ナノ結晶を作製した。TEM 観察から Pd/Pt ナノ結晶の粒径は  $15.3 \pm 2.8$  nm であった。コア部に用いた立方体 Pd ナノ結晶とは異なり、デンドリック構造を形成していることがわかった (Fig. 4a)。Fig. 4b の HAADF-STEM 像は原子番号の2乗に比例してコントラストが決まるため、明るい箇所ほど重元素が集中していることを示している。この像では、表面の数 nm 程度の凹凸が白く光っており、白金が表面上に存在していることを示唆している。EDX の線分析の結果から中心付近に Pd が存在し、表面付近に Pt が存在することが明らかとなった (Fig. 4 (d))。

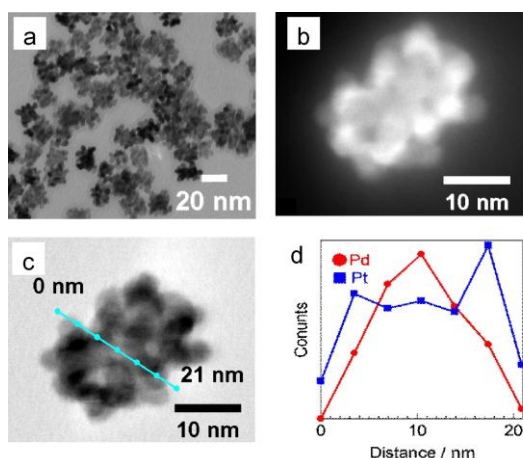


Fig. 4 Pd-Pt dendrite の(a) TEM イメージ、(b) HAADF-STEM イメージおよび(d) ラインプロファイル。(c) STEM イメージの矢印に沿ってラインプロファイルは測定された。

これらの結果により、得られた Pd/Pt dendrite はコアシェル型構造を形成していることがわかった。PCT 曲線測定から Pd ナノ結晶は形状に関係なく水素を吸蔵していることがわかった。さらに、水素吸蔵速度を検討するため、水素圧の時間変化測定を行った結果、Pd/Pt dendrite は Pd ナノ結晶に比べ水素吸蔵速度が速いことが明らかとなった。これは Pd の周囲に Pt を被覆することで、その水素吸蔵速度を上昇させたことを意味す

る。金属の水素吸蔵速度は律速である水素分子の解離によって決定されている。つまり、Pd/Pt dendrite では、解離能が高い Pt が表面を被覆することで水素吸蔵速度が上昇したと考えられる。これまでの結果から結晶面に依存して Pd の水素吸蔵特性が大きく異なることを見出した。さらに、Pt を被覆させることにより、Pd の水素吸蔵速度が速くなることがわかった。今後は、コア部の Pd 表面からエピタキシャルに成長した Pd-Pt コア・シェルナノ結晶を作製することで、表面原子数の割合や結晶面の影響を小さくすることで、Pt の被覆に伴う水素吸蔵・放出挙動をより詳細に調べていきたい。さらに、水素プロセスによって形状制御された固溶体型ナノ物質を創製していきたいと考えている。

## 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 5 件)

(1) K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, H. Morita, H. Kitagawa Changeover of the Thermodynamic Behavior for Hydrogen Storage in Rh with Increasing Nanoparticle Size Chem. Lett. 査読の有, 42, 2013, 55-56.

(2) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa Finding Hydrogen-Storage Capability in Iridium Induced by the Nanosize Effect J. Am. Chem. Soc., 査読の有, 134, 2012, 6893-6895.

(3) H. Kobayashi, H. Morita, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, S. Toh, S. Matsumura Nanosize-Induced Drastic Drop in Equilibrium Hydrogen Pressure for Hydride Formation and Structural Stabilization in Pd-Rh Solid-Solution Alloys J. Am. Chem. Soc., 査読の有, 134, 2012, 12390-12393.

(4) T. Fukushima, S. Horike, H. Kobayashi, M. Tsujimoto, S. Isoda, L M, Foo, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa Modular Design of Domain Assembly in Porous Coordination Polymer Crystals via Reactivity-Directed Crystallization Process J. Am. Chem. Soc., 査読の有, 134, 2012, 13341-13347.

(5) H. Kobayashi, H. Morita, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata Nanosize-Induced Hydrogen Storage and Capacity Control in a Non-Hydride-Forming Element: Rhodium J. Am. Chem. Soc., 査読の有, 133, 2011, 11034-11037.

〔学会発表〕(計10件)

- 1) 2013年3月27日 日本物理学会第68回年次大会(国内学会/口頭) 広島大学 Pd ナノ結晶/多孔性配位高分子コア・シェル型ナノ複合物質の水素吸蔵特性 ○小林浩和、北川 宏
- 2) 2012年3月26日 日本化学会第92春季年会(2012) 慶応大学 金属ナノ結晶/多孔性配位高分子コア・シェル型ナノ複合物質の合成とガス吸着特性 ○小林浩和、北川 宏
- 3) 2013年3月22日 日本化学会第93春季年会(2013) 立命館大学 Pd-Pt 系コア・シェルナノ構造が水素吸蔵特性に及ぼす影響 ○小林浩和、北川 宏
- 4) International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012 (MH2012) Kyoto, 2012 October(10月), 23日 Nanostructured Materials for Hydrogen Storage Hirokazu Kobayashi and Hiroshi Kitagawa
- 5) 2012年9月21日 錯体化学会第62回討論会(国内学会/ポスター) 富山大学 Pd ナノ結晶/多孔性配位高分子ナノ複合物質の合成とガス吸着特性 ○小林浩和、北川 宏
- 6) 2012年8月20日 第10回 水素量子アトムクス研究会 プログラム KEK 物構研(招待講演), ナノ金属と水素 ○小林浩和
- 7) 2012年1月23日 The 16th International Workshop 九州大学 Nanostructured Materials for Hydrogen Storage Hirokazu Kobayashi
- 8) 2011年12月3日 磁性分光研究会, 京都大学 ナノ金属の水素吸蔵 小林 浩和
- 9) 2011年7月29日 第59回マテリアルズ・テーラリング研究会, 長野 水素吸蔵ナノ粒子, 小林 浩和
- 10) 2011年9月23日 分子科学会, 北海道、札幌 金属ナノ結晶/多孔性配位高分子コア・シェル型ナノ複合物質の作製と物性 小林浩和、北川 宏

〔図書〕(計1件)

水素吸蔵 小林 浩和、北川 宏  
CSJ カレントレビュー 09 金属および半導体ナノ粒子の科学 part II, Chapter 6, 74-80 (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

- [1] 「金属ナノ粒子複合体およびその製造方法」国内 発明者: 北川 宏、山田 鉄兵、小林 浩和、向吉 恵
- [2] 「金属ナノ粒子の PCP 複合体とその製造方法」国外 発明者: 北川 宏、小林 浩和

〔その他〕

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/osscc/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