

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620059

研究課題名(和文)多面体パラジウムナノ粒子の水素吸蔵特性に関する研究

研究課題名(英文)Study on Hydrogen Storage Properties of Polyhedral Palladium Nanoparticles

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Pdナノ粒子の水素吸蔵/放出特性の結晶性・粒径依存性を検討するため、主に6種類の単結晶正六面体Pdナノ粒子(6.9、10、12、15、21、39 nm)の水素吸蔵特性と結晶構造変化について検討した。Pdナノ粒子では、一旦吸蔵された水素原子はPdナノ粒子中で粒径が小さいほど極めて安定に存在することが分かった。放出過程に注目すると、立方体Pdナノ粒子の水素化物相の約80%は水素を放出せずPd相に変換されないことが明らかとなった。一方、新たに合成したPdナノディスクが可視・近赤外領域に局在表面プラズモン共鳴吸収をもつことを明らかにし、プラズモン励起が鈴木カップリング反応を増強することが分かった。

研究成果の概要(英文)：Six kinds of single crystalline cubic Pd nanoparticles with sizes of 6.9, 10, 12, 15, 21, and 39 nm were synthesized to investigate the size- and crystallinity-dependent hydrogen storage/release properties of the Pd nanoparticles. It was found that the hydrogen atoms once stored in the smaller Pd nanoparticles are thermodynamically more stable. On the other hand, it was demonstrated that the newly synthesized hexagonal Pd nanodisks showed the localized surface plasmon resonance in the visible to near-infrared region and that the localized surface plasmon enhanced the catalytic activity of the Pd nanodisks for Suzuki coupling reactions.

研究分野：無機合成化学

キーワード：ナノ粒子 コロイド パラジウム 多面体 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持つ。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、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。申請者は、単結晶正六面体 Pd ナノ粒子および多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子 (図1) の水素吸蔵特性研究において、極めて特異な構造特異水素吸蔵特性を発見している。本研究では、単結晶正六面体、単結晶正八面体、多重双晶正二十面体、多結晶球状 Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性を検討し、ナノ粒子の結晶性・露出結晶面・形状・粒径が水素吸蔵特性に及ぼす影響を明らかにする。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。

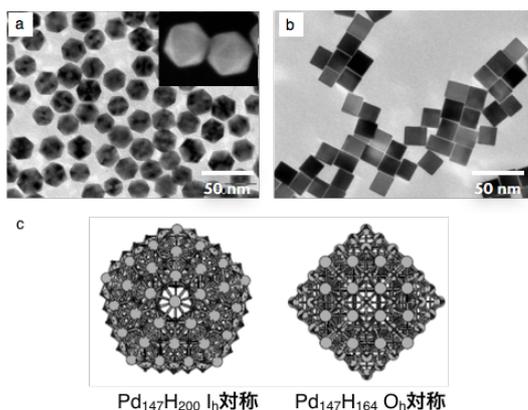


図1 (a) 20 nm 多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子、(b) 20 nm 単結晶正六面体 Pd ナノ粒子の TEM 像と、(c) 結晶構造の違いによる水素吸蔵量のシミュレーション (Calvo et al., *Nanotechnology* 2006, 17, 1292.)

3. 研究の方法

3~40 nm の範囲で単結晶正六面体、単結晶正八面体、多重双晶正二十面体、多結晶立方八面体 Pd ナノ粒子の精密粒径制御および大量合成を行った後、各粒子の水素吸蔵/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/放出特性・機構の結晶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

まず、Pd ナノ粒子の水素吸蔵/放出特性の結晶性・粒径依存性を検討するため、Pd 黒、1 種類の多結晶球状 Pd ナノ粒子 (3.9 nm)、6 種類の単結晶正六面体 Pd ナノ粒子 (6.9、10、12、15、21、39 nm) の水素吸蔵特性と結晶構造変化について検討した。単結晶正六面体 Pd ナノ粒子は、ポリビニルピロリドン (PVP) を保護剤とし、Pd(II)イオンのポリオール還元により合成した (図2)。水素圧力組成等温線測定の結果、Pd ナノ粒子の水素吸蔵量は Pd 黒と同等であるが、一旦吸蔵された水素原子は Pd ナノ粒子中で粒径が小さいほど極めて安定に存在することが分かった (図3)。水素化物生成のエントロピー変化およびエンタルピー変化からも、10 nm 以下のナノ粒子では特異な水素吸蔵・放出特性を示すことが分かった。すなわち、強束縛水素が存在する臨界サイズは、約 10 nm であると結論づけられる。ヒステリシスギャップは、粒径の減少とともに広がる傾向にあることも明らかとなった。

次に、Pd 黒、3 種類の単結晶正六面体 Pd ナノ粒子 (6.9、12、21 nm) の水素吸蔵特性の比較検討を詳細に行うとともに、in-situ 粉末 X線回折パターンの Rietveld 解析による Pd 相および Pd 水素化物相の格子定数・存在率を求めた。興味深いことに、小さいナノ粒子

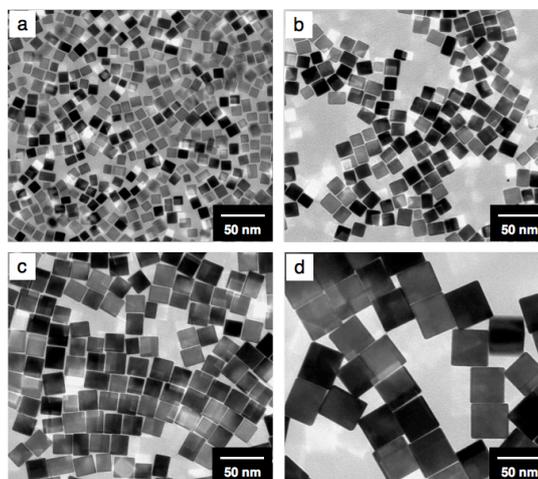


図2 (a) 10 nm、(b) 15 nm、(c) 21 nm、(d) 39 nm 単結晶正六面体 Pd ナノ粒子の TEM 像

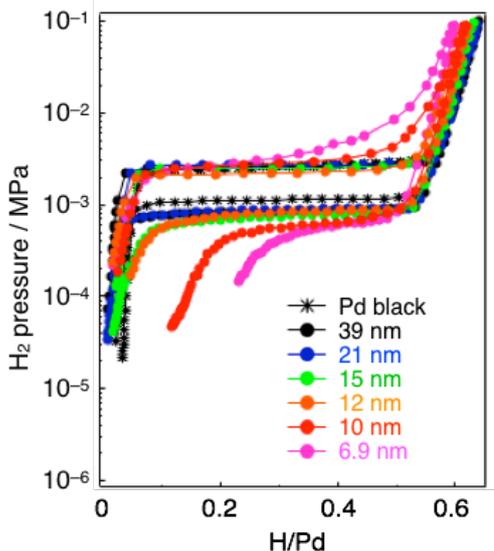


図3 単結晶正六面体 Pd ナノ粒子の水素圧力組成等温線 (303 K)

においては、水素化物相が時間とともに徐々に出現するのに対し、サイズの増加に伴い一定時間後に水素化物相への転移が突然起こることが分かった。また、大きなナノ粒子ほど相転移が開始するまでの時間が短く、急激な変化を示すことが初めて明らかとなった。放出過程に注目すると、立方体 Pd ナノ粒子の水素化物相の約 80%は水素を放出せず Pd 相に変換されないことが明らかとなった。球状 Pd ナノ粒子と比較すると、立方体 Pd ナノ粒子における水素化物生成および水素脱離は極端に遅い反応であることを意味している。

正六面体等の多面体構造は、対称性が高い等方構造と見なせる。等方構造と異方構造による水素吸蔵特性の違いを検討するため、厚さ 20 nm、一辺 32~60 nm の六角柱状 Pd ナノディスクを新たに合成した (図 4)。偶発的に、六角柱状 Pd ナノディスクが可視・近赤外領域に吸収をもつことを発見し、Pd の局在表面プラズモン共鳴波長が紫外から可視・近赤外領域にシフトしたことが原因であることを明らかにした (図 5)。この Pd ナノディスク、ならびに、同体積の単結晶正八面体 Pd

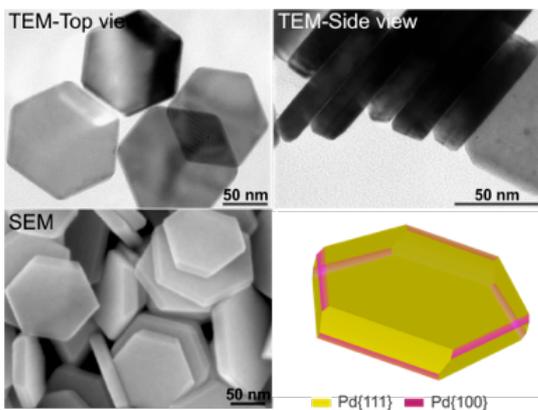


図4 一辺 60 nm、厚さ 20 nm の単結晶 Pd ナノディスクの電子顕微鏡像と模式図

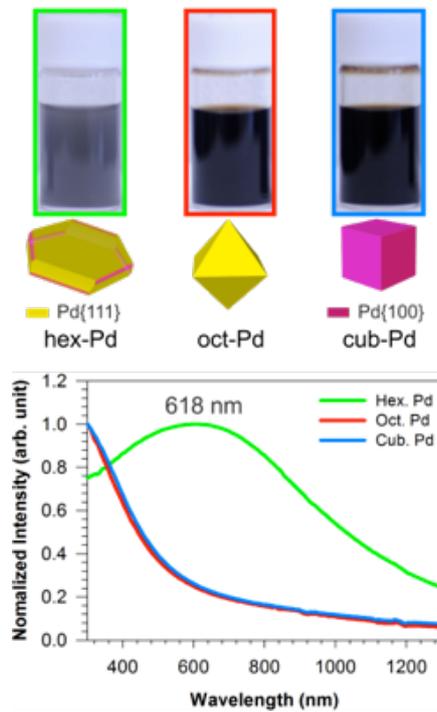


図5 一辺 60 nm、厚さ 20 nm の単結晶 Pd ナノディスクおよび同体積の単結晶正八面体、正六面体 Pd ナノ粒子の UV-vis-NIR スペクトル (ナノディスクのみ可視領域に吸収ピークをもつ)

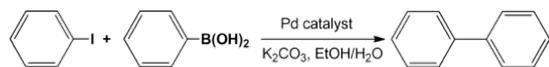


図6 ヨードベンゼンとベンゼンボロン酸の鈴木カップリング反応

ナノ粒子および単結晶正六面体 Pd ナノ粒子を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触媒に使用したところ (図 6)、可視・近赤外光照射下において、単結晶正八面体 Pd ナノ粒子や単結晶正六面体 Pd ナノ粒子に比べ Pd ナノディスクが、3 倍程度触媒活性が高いことが分かった。鈴木カップリング反応では、ヨードベンゼンの Pd への酸化的付加反応が律速段階になるが、プラズモン励起による Pd ナノディスクからヨードベンゼン反結合性軌道への電子注入が起きたため、反応増強が起こったものと考えられる。

今後は、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。さらに、可視・近赤外局在表面プラズモン共鳴による Pd ナノディスクへの水素の吸蔵速度・吸蔵量の増大、結晶内強束縛吸蔵を検討する。

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)

寺西 利治 (TERANISHI, Toshiharu)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号：50262598

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① T. T. Trinh, R. Sato, M. Sakamoto, Y. Fujiyoshi, M. Haruta, H. Kurata, and T. Teranishi, Visible to Near-Infrared Plasmon-Enhanced Catalytic Activity of Pd Hexagonal Nanoplates for the Suzuki Coupling Reaction, *Nanoscale*, 査読有, Vol. 7, 2015, 12435-12444. (DOI: 10.1039/c5nr03841c)

〔学会発表〕 (計 10 件)

- ① T. Teranishi, Visible to NIR Nanoplasmonics in Inorganic Nanocrystals, SPIRITS International Symposium, 2016/2/4, 京都大学 (招待)
- ② 寺西利治、ナノ仮晶化学：元素置換によるナノ結晶の構造変換、nano tech 2016、2016/1/28、東京ビッグサイト (招待)
- ③ 寺西利治、ヘテロ構造ナノ粒子における光誘起電荷分離、第2回 OCU 物質科学フロンティアシンポジウム、2016/1/8、大阪市立大学 (招待)
- ④ T. Teranishi, Visible-to-NIR Plasmonics in Inorganic Nanodisks, PacifiChem 2015, 2015/12/18, Honolulu (USA) (招待)
- ⑤ T. Teranishi, Visible to Near-infrared Nanoplasmonics in Disk-shaped Nanocrystals, KITPC Program “Plasmonic Nanogaps and Circuits”, 2015/10/8, Beijing (China) (招待)
- ⑥ 寺西利治、無機ナノ粒子：精密構造制御からエネルギー材料応用まで、サイエンス&テクノロジー講演会、2015/6/25、きゅりあん (招待)
- ⑦ T. Teranishi, Nanoplasmonics in Inorganic Nanoparticles, Nanotech France 2015, 2015/6/16, Paris (France)
- ⑧ T. Teranishi, Visible to Near-IR Nanoplasmonics in Inorganic Nanoparticles, 227th ECS Meeting, 2015/5/27, Chicago (USA) (招待)
- ⑨ T. Teranishi, Nanoplasmonics in Inorganic Nanoparticles, Pioneers in Photonic Nanostructures and Nanophotonics, 2014/12/5, The Ritz-Carlton, Seoul (Korea) (招待)
- ⑩ 寺西利治、無機ナノ粒子のヘテロ界面制御と特異界面機能、学振 174 委員会第 48 回研究会、2014/9/5、京都テルサ (招待)

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 寺西利治 他、近代科学社、ナノコロイド、2014、264

〔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