

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03784

研究課題名(和文)新規ナノ複合物質の創製と水素機能創出

研究課題名(英文)Creation and hydrogen function of novel nano-composite material

研究代表者

小林 浩和 (Kobayashi, Hirokazu)

京都大学・理学研究科・研究員

研究者番号：30512694

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオンを有機配位子で架橋した多孔性金属錯体(MOF)を利用して、Niナノ粒子やPtナノ粒子をMOFで被覆することにより、金属ナノ粒子の電子状態とくにフェルミ準位の状態密度の制御を達成した。特に、Pt@HKUST-1は電荷移動によりPt単体とは異なる水素吸蔵特性を発現することを初めて明らかにした。Ptは有機合成反応や燃料電池などに用いられる有用な触媒であり、得られたPt@HKUST-1は新しい反応の発見、新たな水素の活性化の発見に繋がる新型触媒に成り得ると期待される。

研究成果の概要(英文)：The electronic states of Pt or Ni nanoparticles were successfully controlled by a coating of metal-organic framework on the surface of the nanoparticles. In particular, the hydrogen storage properties such as hydrogen capacity were changed after the MOF coating due to the modification of the electronic states. These findings suggest that the presence of a MOF coating has significantly altered the surface/bulk reactivity of the nanocrystals, allowing for more facile reactivity with hydrogen, which we are currently investigating.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：水素吸蔵 ナノ粒子 多孔性金属錯体 Pt Ni

1. 研究開始当初の背景

有機配位子と金属イオンから成る多孔性金属錯体(MOF)は、数～数 nm 程度の細孔サイズを精密に制御でき、選択的なガスの吸着、濃縮のみならず、「細孔サイズの合理的設計」、「自由度の高い金属の選択」を特長としている。一方、ナノメートルサイズの金属粒子は、その大きさに依存した特異な触媒特性、電子特性、表面特性などいわゆる「量子サイズ効果」を示すため基礎物性から材料分野まで幅広く研究がなされている。そのような観点から、MOF とナノ金属を組み合わせた複合物質では、既存のナノ物質の特性を凌駕する可能性があり、2008 年から欧米を中心に研究が行われている。しかしながら、これまで報告されているナノ金属/MOF 複合体は MOF の表面にナノ金属触媒が分散したのものや MOF 細孔が塞がったものが殆どであり、MOF とナノ金属の相乗機能を十分に生かすことができないものばかりであった。

これまでの研究として、MOF を Pd ナノ結晶表面に薄く被覆させると、水素吸蔵金属として古くから知られている Pd のナノ結晶をはるかに凌駕する水素吸蔵能力と早い水素吸蔵レスポンスが発現されることを見出した。MOF 単独では水素を吸蔵しないことから、MOF 被覆による Pd ナノ金属の水素吸蔵特性の飛躍的な向上は従来の常識を覆す発見でもある。

そこで本研究では申請者はナノ金属表面に MOF のナノ膜が被覆した新規複合物質を設計することで、MOF とナノ金属の接触界面の割合を高くし、両機能、相乗機能を余すことなく発現できるナノ金属/MOF 物質の開発を目的としている。

2. 研究の目的

物質の化学的・物理的性質はその電子状態と強く相関している。分子においては、フロンティア軌道理論から、最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)が分子の反応性を支配している。一方、固体ではフェルミ準位の状態密度が電気伝導性、磁性、電子比熱、熱伝導などの物性に影響を与える。つまり、材料の特性を向上させるためにはフェルミ準位のレベルとその状態密度をチューニングすることが鍵となる。現状の物質開発においては、異種の元素を混ぜて合金化する手法が主に用いられているが、新しい機能・物性探索のためには、これまでの元素の組み合わせの概念では限界にきており、新しいサイエンスを創造することは難しい。そこで、本研究の目的は、金属の電子状態とくにフェルミ準位の状態密度を制御する新たな手法として、多孔性金属錯体とのハイブリット化に着眼し、水素機能性ナノ複合体を設計・創製することであった。

3. 研究の方法

本研究の基本的な構想は、申請者が確立して

きた基礎知見をもとに、10 年後、20 年後の社会的課題の解決に資する成果につながる課題に果敢に挑み、持続可能な社会を実現していくものである。MOF ナノ膜で被覆されたナノ金属複合物質の学術的可能性を追求し、それを応用した技術を確立していく。本研究では、以下の三つの達成目標を掲げた。

- (1) MOF ナノ膜で被覆されたナノ金属複合物質の構築
- (2) 革新的機能創出に向けた MOF 複合物質の構造および物性評価
- (3) MOF とナノ金属のハイブリット化による革新的水素機能性の創出

4. 研究成果

初年度は、Ni と Pt に着目し、これら 2 種類の金属ナノ粒子を $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC=Benzene-1,3,5-tricarboxylate)、略称: HKUST-1 で被覆した複合体、Ni@HKUST-1 と Pt@HKUST-1 を合成し、その物性を調べた。Ni および Pt ナノ粒子は液相還元法により作製した。得られたナノ粒子のエタノール分散液に HKUST-1 の原料を加え、攪拌することにより目的の複合体を得た。得られた物質の構造と複合状態を調べるため、粉末 X 線回折測定、透過型電子顕微鏡(TEM)および走査透過型電子顕微鏡(STEM)によるエネルギー分散型分光(EDX)分析を行った。PXRD 測定により、各複合体には Ni ナノ粒子、Pt ナノ粒子および HKUST-1 に由来する回折がターンがそれぞれ観測された。各ナノ粒子について TEM 観察を行ったところ、Pt ナノ粒子の平均粒径は 4.6 nm であった。一方、Ni ナノ粒子は凝集していることがわかった。STEM-EDX マッピングにより、HKUST-1 が各金属ナノ粒子を被覆していることを明らかにした(図 1)。

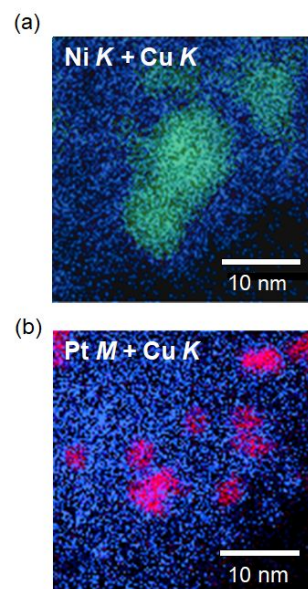


図 1.(a) Ni@HKUST-1 および(b) Pt@HKUST-1 の STEM-EDX マッピング

翌年度には、初年度合成した Pt@HKUST-1 に関して水素吸蔵特性を詳細に調べるため、水素圧力組成等温 (PCT) 測定を行った。

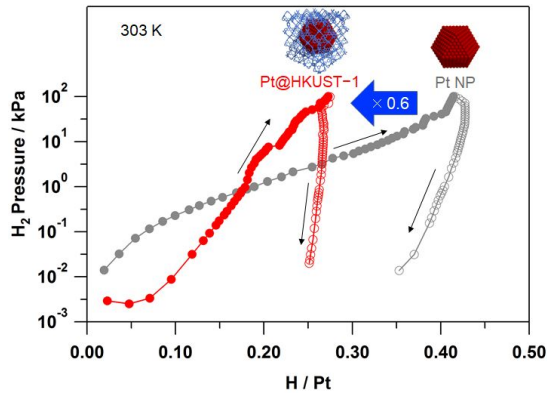


図 2. Pt および Pt@HKUST-1 の 303 K における水素圧力組成等温曲線

Pt@HKUST-1 の水素吸蔵量(H/Pt)は 0.25 であり、Pt ナノ粒子(H/Pt=0.43)に比べ、半減することがわかった(図 2)。

そこで、HKUST-1 の被覆による Pt ナノ粒子の電子状態について調べるため X 線光電子分光測定を行った(図 3)。Pt 4f 軌道については、Pt ナノ粒子ではピークが 70.0 eV と 73.4 eV に確認された。これらのピークはそれぞれ Pt 4f_{7/2}, Pt 4f_{5/2} に対応する。一方で、Pt@HKUST-1 に関しては Pt 4f_{7/2} 軌道のピークが 70.7 eV に確認され、4f_{5/2} のピークは

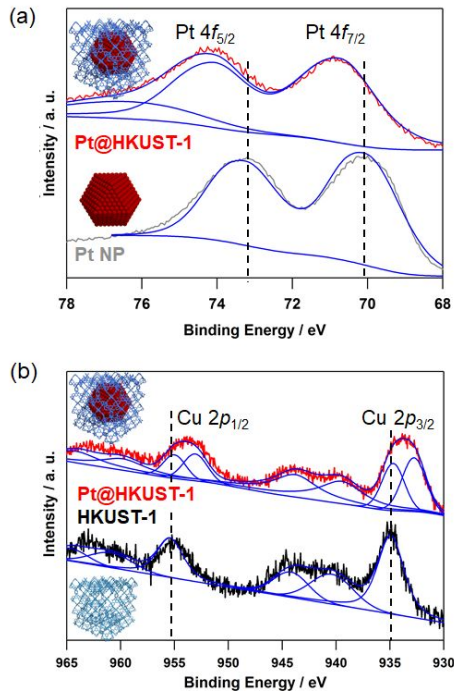


図 3. HKUST-1、Pt@HKUST-1 および Pt ナノ粒子の X 線光電子分光スペクトル (a): Pt 4f スペクトル、(b): Cu 2p スペクトル

74.1 eV に確認された。Pt@HKUST-1 にはこの他に、HKUST-1 中の窒素原子の 3p 軌道に由来するピークが 75.8 eV に確認された。この結果から、Pt ナノ粒子に HKUST-1 を被覆することにより Pt 4f 軌道由来のピークが高エネルギー側にシフトすることわかった。これは、Pt 原子の部分的な酸化が起こったためと考えられる。一方で、Cu 2p 軌道については、HKUST-1 では 934.8 eV に 2p_{3/2} のピーク、955.3 eV に 2p_{1/2} 由来のピークが観測された。それぞれのピークの高エネルギー側には、Cu 二価イオンの存在を示すサテライトピークが確認された。一方で、Pt@HKUST-1 では各ピークがブロードニングを起こし、HKUST-1 で見られたピークに加え、932.7 eV、953.2 eV に新たなピークが観測された。Pt 4f 軌道で見られたのとは対照的に HKUST-1 の被覆により Cu 2p 軌道由来のピークが低エネルギー側にシフトしたことは、Cu 二価イオンの部分的な還元が起こったことを意味している。これらの結果により、Pt から HKUST-1 への部分的な電荷移動が起こっていることを突き止めた。一方、Ni@HKUST-1 については磁気的特性を調べた。超伝導量子干渉素子(SQUID)を用いた磁気測定の結果、300K において、

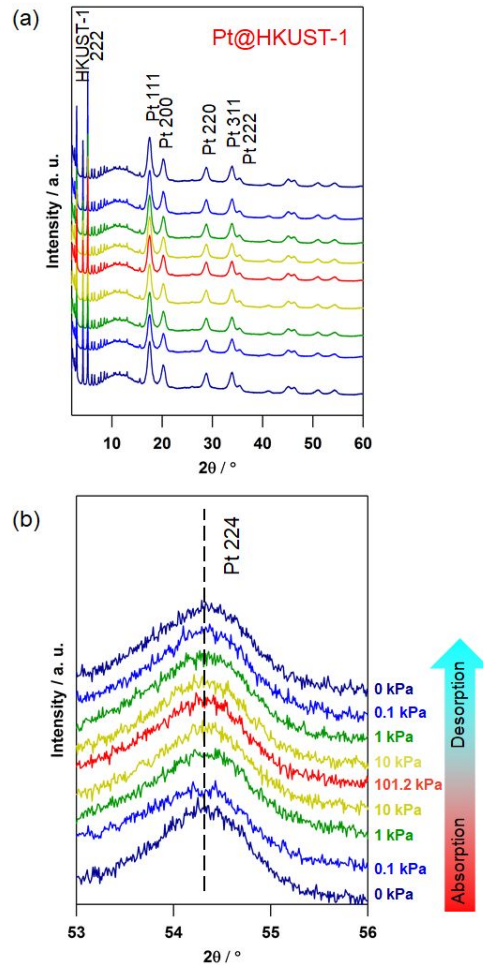


図 4. Pt@HKUST-1 の水素雰囲気下 in-situ 粉末 XRD 測定 (a): 全体の XRD パターン、(b): 224 の回折ピークの拡大

Ni@HKUST-1 の磁化は Ni ナノ粒子よりも高いことが明らかになった。さらに、メスバウアー測定から、HKUST-1 の被覆により Ni の内部磁場が変化していることを明らかにした。この結果は HKUST-1 の被覆によって Ni の磁性をコントロールできることを示している。

さらに、HKUST-1 の膜厚により Ni の磁性を自在に制御できることが期待される。このように、第 10 族元素の Ni や Pt のナノ粒子を HKUST-1 で被覆することで、その磁氣的性質や水素吸蔵特性を変化させることに成功した。この特性の変化は MOF 被覆金属ナノ粒子の構造特異性、つまりは金属ナノ粒子から MOF への電荷移動の寄与が大きいと考えられる。

最終年度には Pt@HKUST-1 の水素吸蔵特性について、水素雰囲気下 in-situ 粉末 XRD 測定および重水素雰囲気下 in-situ 固体 NMR 測定により詳細に調べた。水素雰囲気下 in-situ 粉末 XRD 測定の結果、Pt@HKUST-1 において、水素圧力 1 気圧での格子の膨張は、Pt ナノ粒子単体と比べて小さいことがわかった(図 4)。Pt@HKUST-1 で格子の膨張・収縮が抑制されたのは、Pt-H の結合安定性が減少したことで、格子内部に水素原子が侵入しにくくなったためだと考えられる。

吸蔵された水素の状態について詳細に調べるため、重水素雰囲気下 in-situ 固体 NMR 測定を行った。Pt ナノ粒子及び Pt@HKUST-1 の測定結果を図 5 に示す。3.2 ppm の位置に引いた点線は基準に用いたフリーな重水素ガスのピーク位置を表している。Pt ナノ粒子の測定結果では、10 kPa からフリーな重水素由来の鋭いピークと、-35 ppm にブロードなピークが観測された。100 kPa ではブロードなピークは-31 ppm へとシフトし、その後、重

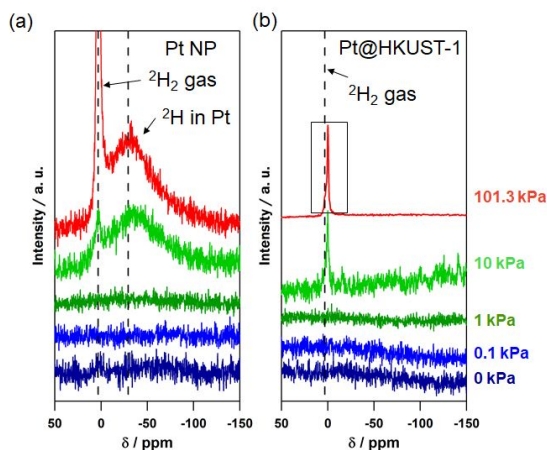


図 5. (a)Pt ナノ粒子および(b)Pt@HKUST-1 の重水素雰囲気下 in-situ 固体 NMR スペクトル

水素圧を下げていくに従って再び高磁場側へシフトしていく挙動が観測された。このブロードなピークは白金格子間に侵入した重水素原子由来のピークだと帰属される。圧力変化に対するシフト値の変化は Pt の d 軌道

による重水素の s 軌道の内核偏極によるものである。一方で、Pt@HKUST-1 の測定結果を見ると、Pt ナノ粒子とは異なり、-30 ppm で観測されたブロードなピークが観測されなかった。Pt 格子内部の重水素ピークの消失は、HKUST-1 の被覆により格子内部に重水素が侵入しなくなった、あるいは侵入したとしても検出限界以下の濃度になったことを示しており、PCT 曲線で確認された水素吸蔵量の減少と一致した傾向が確認された。

これらの結果は、新規 Pt@HKUST-1 は電荷移動により Pt 単体とは異なる電子状態を有することを水素吸蔵特性により明らかにした初めての例である。Pt は有機合成反応や燃料電池などに用いられる有用な触媒であり、得られた Pt@HKUST-1 は新しい反応の発見、新たな水素の活性化の発見に繋がる新型触媒に成り得ると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

K. Kobayashi, H. Kobayashi, M. Maesato, M. Hayashi, T. Yamamoto, S. Yoshioka, S. Matsumura, T. Sugiyama, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Nakanishi, H. Kitagawa Discovery of Hexagonal Structured Pd-B Nanocrystals *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、56 巻、2017、6578-6582、DOI:10.1002/anie.201703209

B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa Solid-Solution Alloying of Immiscible Ru and Cu with Enhanced CO Oxidation Activity *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、139 巻、2017、4643-4646、DOI:10.1021/jacs.7b01186

T. Yamamoto, M. Maesato, N. Hirao, S. Kawaguchi, S. Kawaguchi, Y. Ohishi, Y. Kubota, H. Kobayashi, H. Kitagawa The Room-Temperature Superionic Conductivity of Silver Iodide Nanoparticles under Pressure *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、139 巻、2017、1392-1395、DOI:10.1021/jacs.6b11379

T. Yamamoto, H. Kobayashi, L. Kumara, O. Sakata, K. Nitta, T. Uruga, H. Kitagawa Disappearance of the Superionic Phase Transition in Sub-5 nm Silver Iodide Nanoparticles *Nano Letters*, 査読有、17 巻、2017、5273-5276、DOI:10.1021/acs.nanolett.7b01535

T. Komatsu, H. Kobayashi, K. Kusada, Y. Kubota, M. Takata, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kitagawa First-Principles Calculation, Synthesis and Catalytic Properties of Rh-Cu Alloy Nanoparticles *Chemistry - A European Journal*, 査読有、23 巻、2017、57-60、DOI: org/10.1002/chem.201604286

R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M.

Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, K. Hosoi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, M. Seto ⁶¹Ni Synchrotron Radiation-Based Mossbauer Spectroscopy of Nickel-Based Nanoparticles with Hexagonal Structure Scientific Reports、査読有、6 巻、2016、20861

Y. Mitsuka, K. Nagashima, H. Kobayashi, H. Kitagawa A Seed-Mediated Spray-Drying Method for Facile Syntheses of Zr-MOF and a Pillared-Layer Type MOF Chemistry Letters、査読有、45 巻、2016、1313-1315、DOI:http://dx.doi.org/10.1246/cl.160651

H. Kobayashi, Y. Mitsuka, H. Kitagawa Metal Nanoparticles Covered with Metal-Organic Framework: From One-Pot Synthetic Methods to Synergistic Energy Storage and Conversion Functions Inorganic Chemistry、査読有、55 巻、2016、7301-7310
DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b00911

〔学会発表〕(計 9 件)

Hirokazu Kobayashi, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Yoshihide Nishida, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, Hiroshi Kitagawa, Pt Nanocrystals Covered with Metal - organic Framework for CO Oxidation Catalysis, 日本化学会 第 98 春季年会 (2018), 2018 年 3 月 20 日

小林浩和, 山本知一, 松村晶, 北川宏, 二酸化炭素の水素化によるメタノール合成用 Cu/多孔性金属錯体触媒の開発 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 2017 年 9 月 6 日

Hirokazu Kobayashi, Creation of Novel Metal Nanostructured Materials with Hydrogen Storage and Catalytic Function Joint UK-Japan Symposium on Nanomaterials, Catalysis and Hydrogen Research, 2017 年 7 月 4 日

Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Metal Nanoparticle Covered with Metal-organic Frameworks for Hydrogen Storage/Catalysis Applications, The International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, 2017 年 6 月 9 日

Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Metal Nanoparticle Covered with Metal-Organic Framework for Energy Storage/Conversion Applications, 5th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds MOF2016 Long Beach, California, USA 2016 年 09 月 13 日

Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Highly Enhanced CO₂ Reduction Activity of Cu Nanocatalysts covered with a Metal-organic Framework, European Advanced Materials Congress (EAMC),

Stockholm, Sweden, 2016 年 8 月 23 日

Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Significantly Enhanced CO₂ Reduction Activity of Cu Nanocatalysts by Hybridization with a Metal-organic Framework, 42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2016), Brest, France 2016 年 7 月 4 日

Hirokazu Kobayashi, Metal nanoparticle@metal-organic framework for energy storage/conversion applications Japan-Germany Joint Symposium on Advanced Characterization of Nanostructured Materials for Energy and Environment, Düsseldorf, Germany, 2016 年 6 月 28 日

Hirokazu Kobayashi, Creation of Novel Metal Nanoparticles Covered with Hydrogen Storage Function, 日本化学会 第 96 春季年会 (2016) 同志社大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 浩和 (KOBAYASHI, Hirokazu)
科学技術振興機構 さきがけ専任研究員
連携准教授(京都大学 大学院理学研究科)
研究者番号 : 30512694