

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月29日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655041

研究課題名（和文） 架橋配位子を用いるナノ粒子三次元配列体の構築と機能

研究課題名（英文） Synthesis of three-dimensional networks of metal nanoparticles using bridging ligands and their functions

研究代表者

西原 寛 (NISHIHARA HIROSHI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：70156090

研究成果の概要（和文）：2-4個のテルピリジン部位を末端に有する多方向架橋型分子を新規に合成し、これらの架橋型分子を用いイソシアニド保護パラジウムナノ粒子を集積化させてナノ空孔を形成する研究を行った。この空孔への水素吸蔵とパラジウムナノ粒子の原子配列の間隙への水素吸蔵を合わせることで、水素吸蔵能を高めることが目的である。合成したこれらの集積体の構造の各種分光法による解明と窒素吸着量による空孔解析および水素吸蔵量の測定により、本方法の有効性を実証した。

研究成果の概要（英文）：New multidirectional bridging ligands with 2-4 terpyridine groups were synthesized and their utilization for the formation of nanopores by construction of three-dimensional networks with combining isocyanide-protected palladium nanoparticles. The final goal of this study is to increase the capacity of hydrogen storage by the contribution of both interparticle nanopores and intraparticle lattice vacancies. The validity of this concept has been supported by the structural analysis of newly synthesized three-dimensional networks of Pd nanoparticles and by the measurement of their N₂ and H₂ absorption abilities.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：錯体化学、電気化学、光化学

科研費の分科・細目：複合化学、機能物質化学

キーワード：ナノ粒子、水素吸蔵、パラジウム、集積化

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、微小サイズ、千個以下の原子数、大きな表面積/バルク比により、触媒能などの化学的性質、磁性・単電子移動特性などのユニークな物性を示す。近年ホットな研究対象としてその科学と工学は急速に発展し、多くの新しい挙動や現象が発見さ

れてきた。申請者も、金属ナノ粒子に関して、電解析出・ネットワーク形成 (*J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 113. *Chem. Lett.* **1999**, 1335. *Langmuir* **2001**, *17*, 2363. *PCCP* **2001**, *3*, 3377. *PCCP* **2001**, *3*, 3427. *Chem. Commun.*, **2001**, 2476. *Chem. Commun.* **2002**, 2578. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3703. *Eur. Phys. J. D* **2003**,

24, 257. *Langmuir* **2003**, *19*, 8050. *Compt. Rend. Chim.* **2003**, *6*, 919. *ChemPhysChem* **2004**, 555.)、合成 (*Langmuir* **2002**, *18*, 1413. *Dalton Trans.* **2005**, 2726. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2005**, *30*, 1255. *J. Organometal. Chem.* **2006**, *691*, 638.)、シリコン基板固定 (*Langmuir* **2004**, *20*, 1054. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 314. *J. Naosci. Nanotech.* **2008**, *8*, 1518. *PCCP* **2008**, *10*, 6925.)、生体との融合 (*BBA-Bioenerg.* **2007**, 1767, 653. *Chem. Commun.* **2007**, 3983.)、単電子移動 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6699.) を報告してきた。その中で水素吸蔵特性を示すパラジウム (Pd) に注目し、ナノ粒子とバルク金属との違いについて調べた。その結果、ナノ粒子の水素吸蔵能は表面保護基に大きく依存し、保護基としてアルキルイソシアニド基を用いたときに、バルクと同程度の水素吸蔵能を示し、かつ吸蔵の速さがバルクより増すことを見出した (*Langmuir* **2006**, *22*, 1880)。一方、基板上での錯形成による三次元構築の手法も開発してきた (*Chem. Lett.* **2005**, *34*, 534. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 367. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2674. *Chem. Asian J.* **2009**, *8*, 1361.)

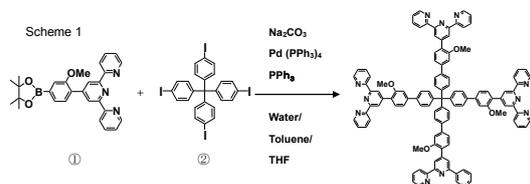
2. 研究の目的

多方向に架橋できる多座キレート配位子を用いてサイズの揃った金属および合金ナノ粒子をダイヤモンド型に三次元配列した結晶構造をつくること、及びその規則構造に基づく新規化学特性や物性を発現させることを目的とする。具体的には、例えば4方向配位子としては、四級炭素または四級ケイ素を中心とした四面体形テトラキス(テルピリジン)配位子を用いて、イソシアニド表面保護パラジウムナノ粒子を架橋して空孔を持つ三次元配列構造をつくり、そのナノ粒子内部への水素吸蔵(化学吸蔵)と三次元骨格内の空隙への水素吸蔵(物理吸蔵)の和による水素吸蔵特性の向上を目指す。

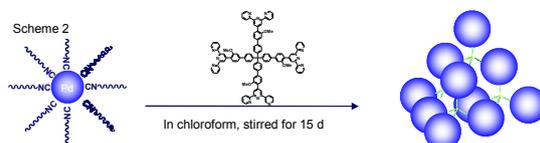
様々な特性や機能を持つ金属・合金ナノ粒子を核としてできる三次元結晶は、ナノ粒子どうしの相互作用を精密に制御できるとともに、ナノ粒子の周りに生じる均一構造、サイズの空間の科学との組合せによって、新しい基礎物性や機能材料としての応用性が生み出される。

3. 研究の方法

各種の多方向配位子は新規または既存の方法で合成した。例えば、4方向配位子は次の Scheme 1 に従い、新規に合成した。



多方向配位子とイソシアニド保護パラジウムナノ粒子との反応により、集積化を行い、三次元構造体を合成した。4方向配位子を用いた反応例を Scheme 2 に示す。



合成した三次元構造体のキャラクターゼーションは元素分析、XPS, SEM, TEM, XRD などの各種測定法を用いて行い、窒素ガスおよび水素ガスを用いた吸着(吸蔵)量の測定を行った。

4. 研究成果

(1) パラジウム-バナジウム合金ナノ粒子の合成とその水素吸蔵特性

バナジウムとパラジウムの合金ナノ粒子を作製することにより、酸素に対し不安定な低密度金属ナノ粒子の安定化を目的とした。作製した合金ナノ粒子は 10%のバナジウム、90%のパラジウムから成り、水素吸蔵能については 0.47 mass%とパラジウムナノ粒子 (0.32 mass%) の約 1.5 倍の水素吸蔵量が得られた。繰り返し測定においては良好な再現性を確認した。これは、合金化による金属の軽量化及び吸蔵サイトの拡張から、水素の吸放出が容易になったためと考えられる。



図 1. パラジウム-バナジウム合金ナノ粒子.

(2) 多孔質パラジウムナノ粒子集合体の合成と水素吸蔵能

金属錯体を有機分子で架橋させ、格子状に組み上げる多孔質高分子錯体である「Metal Organic Framework (MOF)」は近年 Yahgi らにより水素を物理的に効率よく吸着することが報告されている。この考えを金属ナノ粒子に応用させ、「多孔質パラジウムナノ粒子集合体」を合成することにより水素吸蔵量の変化に関する研究を行った(図 2)。先行研究 (*Langmuir*; **2006**, *22*, 1880) によりイソシアニド分子で保護をしたパラジウムナノ粒子が水素吸蔵能力を示すことから、イソシアニド

基を分子の両末端に有する化合物で架橋した多孔質パラジウムナノ粒子集合体を合成し、その水素吸蔵能を調べた。この多孔質体は、バルクのパラジウムの水素吸蔵量(0.6 mass%)を超える値(0.94 mass%)を示していた。この理由としてナノ粒子内の水素吸蔵(図 2-①)ばかりでなく集合化により生じた空孔(図 2-②)が水素吸蔵量の大幅な増加に寄与していると考えられる。

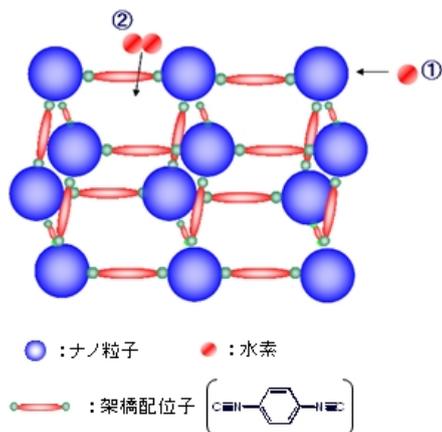


図 2. 架橋型金属ナノ粒子の構造

また、テルピリジン部位を 4 つ有する分子 2 をパラジウムナノ粒子のエッジ部分に配位させ、ダイヤモンド型ナノ粒子集合体を合成した。この集合体は、規則的に配列した構造を有しています(図 3)。この集合体の水素吸蔵特性はバルクパラジウムより高いことが明らかとなった。

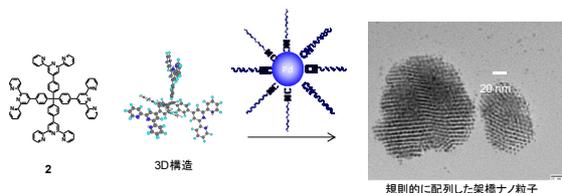


図 3. ダイヤモンド型ナノ粒子集合体の合成.

(3) 多孔質パラジウムナノ粒子-金属錯体集合体の合成

テルピリジン-金属イオン(Zn^{2+} , Fe^{2+})結合を用いてパラジウムナノ粒子の架橋を行い、ナノ粒子のネットワーク構造の構築に関する研究を行った。テルピリジン配位子は上記(2)のテトラキステルピリジン配位子を用い、4 個のテルピリジン基のうち 1 つはナノ粒子に、残りは鉄イオンを介してテルピリジン基同士を結合させた。窒素吸着測定により、ナノ粒子集合体は $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔を有しており、上記(2)で作製した架橋体より大きな細孔を構築することに成功した。

水素吸蔵測定により、ナノ粒子集合体に

0.25 mass\% の水素が吸蔵されたものの、細孔による水素吸蔵量は最大で 0.05 mass\% であり、依然として細孔への水素吸着量は僅かであった。

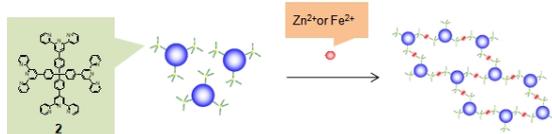


図 4. 多孔質パラジウムナノ粒子-金属錯体集合体の合成.

(4) 正四面体構造パラジウムナノ粒子の合成

アルキルイソシアニドの存在下、温和な還元剤であるエチレングリコールによりパラジウム塩を 0 価へ還元することで、正四面体構造を有する 20 nm 程度の大きさを有するパラジウムナノ粒子の合成に成功した(図 2)。このような温和な条件下で正四面体構造が生成することは珍しく、本手法は非常に有用な方法と言える。正四面体構造は通常の球形(に近い)構造であるナノ粒子と異なった物性を示すことが期待される。

上記の系では PdNP の粒子径と集合体の細孔サイズが小さいことから、水素吸蔵量は十分高くはなかった。

本研究ではこの問題点を解決するため、 10 nm 以上の粒子径を有する四面体形ナノ粒子の集合体の構築について検討を行った。粒子サイズを大きくすることにより、PdNP の水素吸蔵量が増大すると考えられる。また、四面体形ナノ粒子を用いることで、頂点に架橋配位子が選択的に配位し、規則的かつ大きな細孔構築が期待できる。

$PdCl_2$ とペンチルイソシアニドをエチレングリコール中、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 4 h 反応させたところ、粒子径 $28 \pm 5 \text{ nm}$ を有する四面体形 PdNP を合成することに成功した(図 5)。続いて配位子交換反応により、ビステルピリジン配位子 1 を PdNP の頂点に配位させ、ナノ粒子のネットワーク構造を構築した。TEM、XPS、XRD 測定、および元素分析により構造確認を行った。また、窒素吸着測定の結果より、細孔は $2 \sim 6 \text{ nm}$ のメソポーラス孔で構成されており、細孔量は $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが分かった。

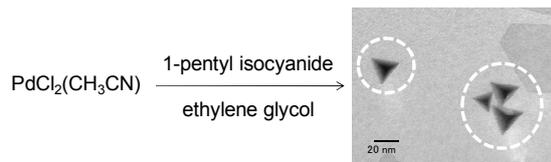


図 5. 正四面体構造パラジウムナノ粒子の合成.

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 1 件)

① Yuki Yamamoto, Mariko Miyachi, Yoshinori Yamanoi, Ai Minoda, Shunsuke Maekawa, Shinji Oshima, Yoshihiro Kobori, and Hiroshi Nishihara, “Synthesis of Vanadium-Doped Palladium Nanoparticles for Hydrogen Storage Materials”, *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 6333-6338.

[学会発表] (計 5 件)

① 山本 佑樹, 山野井 慶徳, 西原 寛, 大島 伸司, 小堀 良浩, 「ネットワーク構造を有する四面体型パラジウムナノ粒子の合成と水素吸蔵特性」, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 神奈川, 慶應義塾大学.

② Y. Yamamoto, Y. Yamanoi, H. Nishihara, S. Oshima, and Y. Kobori, “Synthesis of isocyanide-stabilized palladium nanotetrahedrons”, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山, 岡山大学.

③ 山本 佑樹, 山野井 慶徳, 西原 寛, 蓑田 愛, 大島 伸司, 小堀 良浩, 「ネットワーク構造を有する金属ナノ粒子の合成と水素吸蔵」, 新学術領域研究「配位プログラミング-分子超構造体の科学と化学素子の創製」第 1 回若手フォーラム, 2011 年 5 月 20 日, 東京, 東京大学.

④ Y. Yamamoto, Y. Yamanoi, H. Nishihara, A. Minoda, S. Oshima, and Y. Kobori, “Synthesis of porous metal nanoparticle assemblies and their dihydrogen storage properties ”, PACIFICHEM2010, Dec. 20, 2010, Honolulu, U.S.A.

⑤ Y. Yamamoto, Y. Yamanoi, H. Nishihara, A. Minoda, S. Oshima, and Y. Kobori, “Synthesis of nanoparticle network structures and their hydrogen storage properties ”, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science NCSS2010, Sep. 20, 2010, Chiba, Japan.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/inorg/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西原 寛 (NISHIHARA HIROSHI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：70156090

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし