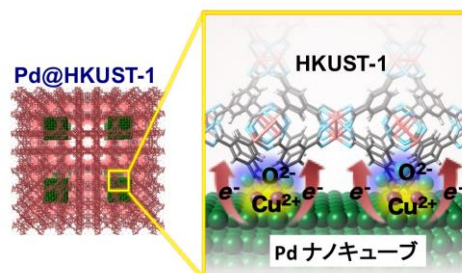


Pd-MOF ハイブリッド材料の界面電子状態と水素貯蔵特性の關係の定量的な解析に成功 ～電子約 0.4 個分の電荷移動が約 2 倍の特性向上に寄与 新規ハイブリッド材料開発の促進が期待～

概要

1. NIMS は、九州大学、京都大学と共同で、パラジウム (Pd) と金属有機構造体 (MOF) ¹ のハイブリッド材料が、Pd 単体に比べて約 2 倍の優れた水素貯蔵特性を持つのは、Pd から MOF へ電子約 0.4 個分の電荷が移動したことにもなう、ごくわずかな電子状態の変化によることを明らかにしました。材料の電子状態と水素貯蔵特性との定量的な關係が明らかになったことで、水素吸蔵特性や水素に関わる触媒機能に優れた新たなハイブリッド材料開発の設計に役立つことが期待されます。
2. 次世代エネルギー源として期待される水素の普及に向けて、効率的な水素の貯蔵方法が求められています。以前より Pd など遷移金属が優れた水素貯蔵特性を持つことが知られていましたが、近年、遷移金属のナノ粒子と MOF を組み合わせることで、遷移金属単体に比べて、水素吸蔵特性が格段に向上することが報告されています。界面における電荷の移動が特性向上に関与していると予想されていましたが、どの程度の電荷移動か、定量的な機構については解明されていませんでした。
3. 本研究では、Pd ナノキューブ単体より約 2 倍の水素吸蔵特性を持つ、Pd のナノキューブと MOF (銅 (II) 1,3,5-ベンゼントリカルボキシレート : HKUST-1) ² のハイブリッド材料 (Pd @ HKUST-1) について、大型放射光施設 (SPring-8) ³ にある NIMS のビームラインを用いて、その電子状態を調べました。さらに、Pd と HKUST-1 それぞれの単体での電子状態を計算で求めて、Pd @ HKUST-1 の電子状態と比較した結果、Pd のナノキューブから MOF に電子約 0.4 個分の電荷が移動していることが明らかとなりました。このわずかな電荷の移動によって、Pd の電子バンドに水素を吸蔵するための受け皿が増え、Pd ナノキューブ単体に比べ約 2 倍という大幅な水素吸蔵特性の向上をもたらされたことが分かりました。

Pd @ HKUST-1 の構造と Pd ナノキューブから HKUST-1 金属有機構造体(MOF)への電荷移動の模式図



4. 遷移金属ナノ粒子および MOF からなるハイブリッド材料は、水素吸蔵だけでなく高効率な水素化反応触媒としても期待されています。今後、今回示した電子状態の測定、解析法を用いることで、水素吸蔵特性や触媒性能を格段に向上させた新たなハイブリッド材料の開発が促進されることが期待されます。
5. 本研究は、NIMS 先端材料解析研究拠点シンクロトロン X 線グループ 坂田修身グループリーダー、Yanna Chen NIMS ポスドク研究員、九州大学稲盛フロンティア研究センター 古山通久教授 (現 NIMS エネルギー・環境材料研究拠点ユニット長)、難波優輔 学術研究員 (現 NIMS ポスドク研究員)、京都大学大学院理学研究科北川宏教授、小林浩和連携准教授 (JST さきがけ研究員「超空間制御 (研究総括: 黒田一幸)」) からなる研究チームによって行われました。また本研究は文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業、および JST 戦略的創造研究推進事業 ACCEL 研究開発課題「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開 (JPMJAC1501)」(研究代表者: 北川宏、プログラムマネージャー: 岡部晃博 (科学技術振興機構)) の支援を受けて行われました。
6. 本研究成果は、Communications Chemistry 誌にて英国時間 2018 年 10 月 9 日 (日本時間 2018 年 10 月 9 日) に掲載されます。

研究の背景

遷移金属ナノ粒子と金属有機構造体 (MOF) を組み合わせたハイブリッド材料は、ガス貯蔵、触媒作用および化学的センシングの用途においてますます関心を集めています。しかし、新しいナノ構造を含むハイブリッド触媒の設計において、その反応場となる界面の電子状態が鍵となりますが、その測定方法は、まだ確立されていません。そのため、構成物質間の界面の電子状態は不明なままです。例えば、銅 (II) 1,3,5-ベンゼントリカルボキシレート (HKUST-1) によって覆われたパラジウムナノキューブ (Pd@HKUST-1) は、その水素貯蔵特性が Pd ナノキューブ単体より改善されたことが示されています (*Nat. Mater.* **13**, 802–806 (2014))。水素は、多くの産業プロセスにおいて必須の成分であり、焼却時に大気汚染や温室効果ガスを排出しないクリーンエネルギー源としても期待されています。水素貯蔵特性をもつ代表的な材料である Pd@HKUST-1 を調べることはその改善された水素貯蔵特性の理由を明らかにする重要性だけでなく、類似のハイブリッド材料を設計するのに役立ちます。

研究内容と成果

代表的な MOF である銅 (II) 1,3,5-ベンゼントリカルボキシレートで覆われたナノサイズ (約 10 ナノメートルの立体形状) の Pd ナノキューブのハイブリッド材料 (ここでは Pd@HKUST-1 と称す)、覆われていない Pd ナノキューブと HKUST-1 の電子状態を高輝度放射光の高分解能分光実験、および、理論計算により調べました。

得られた研究結果をまとめます。

- 1) Pd ナノキューブと HKUST-1 の界面で相互作用のないモデル (Kerkhof-Moulijn モデル⁵⁾ を用いた計算スペクトルと Pd@HKUST-1 の実験スペクトルに差異があることが分かりました (図 1(a))。
- 2) その差異は、界面において、Pd ナノキューブと MOF (特に、MOF 中の Cu) との間に電荷移動の相互作用があることを意味しています。
- 3) さらに Pd ナノキューブと HKUST-1 との間の電荷移動を考慮するため、密度汎関数理論に基づき Pd@HKUST-1 複合体の状態密度 (DOS)、つまり、各最外殻電子の Pd 4d、Cu 3d および O 2p DOS を計算したところ (図 1(b))、上記スペクトルの差異とよく一致していました。その結果、Pd と HKUST-1 の界面で Pd 4d バンドから HKUST-1 の Cu と O のバンドが混成して生じたバンドに Pd 4d の約 4% の電子に相当する電荷移動が起こる (図 1(c)) こと、と説明することが

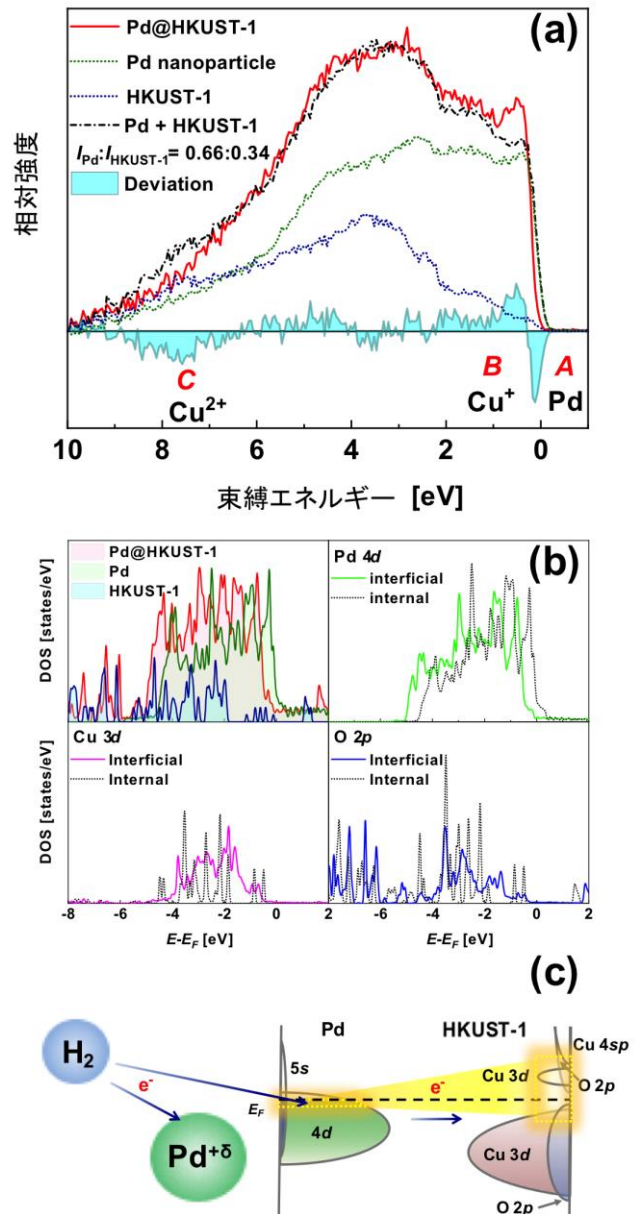


図 1 (a) 高輝度放射光電子分光⁴スペクトル (価電子帯スペクトル)。Pd@HKUST-1 からの観測スペクトル (赤実線)、相互作用を考慮していない計算スペクトル (黒点線)。その差は空色で示されています。相互作用を考慮していない計算スペクトルは、Pd ナノキューブの実験スペクトル (緑点線)、と Kerkhof-Moulijn モデルによる HKUST-1 (青点線) の和スペクトル。(b) Pd ナノキューブ、HKUST-1 および Pd@HKUST-1 の全 DOS および Pd 4d バンド、Cu 3d バンドおよび O 2p バンドの界面および内部状態の部分 DOS。横軸の大きさは束縛エネルギーに相当。(c) 界面における電荷移動機構を説明するためのバンドの概略図。

と説明することが

できました。これは、Pd ナノキューブ単体からの Pd 原子あたりの水素吸蔵特性の増分が 0.4 であることに相当し、実験的に得られた水素吸蔵特性の増分が 0.37 であることとよく合っています。

- さらに、吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) ⁶ を用いた Cu L 吸収端と OK 吸収端のスペクトル測定から Cu、CuO、Cu₂O の参照試料と HKUST-1 のスペクトルを比較し、Pd@HKUST-1 の構成元素のひとつである Cu の酸化数が Cu²⁺ から Cu⁺ へ変化することが分かりました。
- 電子帯だけでなく、伝導帯にも Pd と HKUST-1 の界面の相互作用が影響していることも示唆されました。

今後の展開

本研究成果は、単体の金属に比べて特異な界面電子状態を創製できその触媒性能を格段に向上させることのできる新しい触媒材料として、遷移金属ナノ粒子および MOF からなるハイブリッド材料を設計することに役立つことが期待できます。今回対象としたものと類似のハイブリッド材料は、水素の貯蔵材料や分離膜への応用に加え、金属ナノ粒子の物性解明など新しい学術領域の開拓へ寄与することが期待できます。また触媒活性を高めることにより、より温和な条件での水素化反応プロセスの展開と希少元素削減に繋がることが期待できます。今後、ハイブリッド材料の開発に向けた同研究を進めて行く一方、産業に展開できるように、電子構造や原子配列に関するデータを提供し、データを活用した設計型物質・材料研究 (マテリアルズ・インフォマティクス) の基盤を形成していきます。

掲載論文

題目 : Electronic Origin of Hydrogen Storage in MOF-covered Palladium Nanocubes Investigated by Synchrotron X-rays

著者 : Yanna Chen, Osami Sakata, Yusuke Nanba, Loku Singgappulige Rosantha Kumara, Anli Yang, Chulho Song, Michihisa Koyama, Guangqin Li, Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa

雑誌 : Communications Chemistry

掲載日時 : 英国時間 2018 年 10 月 9 日 10 時 (日本時間 9 日 18 時)

DOI: 10.1038/s42004-018-0058-3

用語解説

1. 金属有機構造体 (MOF)

有機配位子と金属イオンから構成され、規則的な細孔を有する金属錯体。多孔性金属錯体とも呼ばれます。

2. HKUST-1

MOF の 1 つである銅 (II) 1,3,5-ベンゼントリカルボキシレートである。多くの穴を有するネットのような微細構造を有する。

3 大型放射光施設 (SPring-8)

国立研究開発法人理化学研究所が所有する、兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高輝度の放射光を生み出す施設。その運転管理と利用者支援は公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っている。SPring-8 の名前は **Super Photon ring-8 GeV** に由来する。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のことである。SPring-8 では、この放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

4. 光電子分光

X線を試料に照射し、たたき出された電子の量を運動エネルギーの関数としてスペクトルを記録する測定法。今回、通常の実験室にある X線装置では分析が困難な物質表面の電子状態、電子構造を高いエネルギー分解能で調べるため、高輝度放射光を用いた高分解能硬 X線光電子分光を用いた。

5. Kerkhof-Moulijn モデル

Kerkhof および Moulijn が提案した、光電子分光のスペクトルを計算するためのモデル。ここでは3 ナノメートルの厚さの MOF と均一に分布した一辺が 10 ナノメートルの Pd ナノキューブからなる層状の理想化された構造モデルである。

6. 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS)

入射 X 線エネルギーが走査され、吸収された X 線強度が測定される。吸収端は、X 線吸収係数の最大変動を示し、しばしば電子状態、特に伝導帯に関連する。今回の測定は九州シンクロトロン光研究センターで行われた。