



平成 26 年 7 月 8 日

京 都 大 学

Tel : 075-753-2071

(渉外部広報・社会連携推進室)

科学技術振興機構 (JST)

Tel : 03-5214-8404

(広報課)

多孔性金属錯体がパラジウムの性質を変えた —パラジウムの水素吸蔵量・吸蔵速度が 2 倍に向上—

【概要】

京都大学 大学院理学研究科の北川 宏(キタガワ ヒロシ)教授の研究グループは、パラジウム金属(Pd)ナノ結晶の表面原子配列を精密にコントロールすることで、水素の吸蔵速度を変えることに成功しました。また、Pd ナノ結晶を金属イオンと有機配位子からなる**多孔性金属錯体(MOF)**^{注1)}で被覆すると、水素吸蔵量は被覆していないPd ナノ結晶に比べて2倍になり、それと同時に、水素の吸蔵/放出速度も2倍になることを発見しました。このような水素吸蔵特性の飛躍的な向上の原因が、Pd ナノ結晶と MOF との界面で起こる電荷移動であることを突きとめました。この新しい材料は、水素の貯蔵材や分離膜、燃料電池の電極触媒のほか、高効率な水素化反応触媒として大いに期待されます。

パラジウム(Pd)は面心立方格子(fcc)構造を有する白金族元素の一つです。Pd は水素化反応触媒や自動車の排気ガス浄化用の触媒(三元触媒)など、様々な触媒として使われています。さらに、燃料電池の電極触媒としても使用されている有用な元素です。一方で、Pd は自身の約 1000 倍の体積の水素を吸蔵することができ、**水素吸蔵金属**^{注2)}や**水素分離膜**^{注3)}としても実用化研究が盛んに行われています。現在、Pd のさらなる性能向上のために、異種金属を混ぜて合金化する手法が用いられています。

今回、上記研究グループは、形状制御したPd ナノ結晶を作製することにより、Pd 結晶表面の原子配列を精密にコントロールし、水素の吸蔵スピードを変えることに成功しました。さらに、Pd ナノ結晶の表面を有機配位子と金属イオンからなる MOF で被覆することにより、Pd の水素吸蔵量、水素吸蔵・放出スピードなどの水素吸蔵特性が飛躍的に向上することを発見しました(図1)。この研究成果は、ナノ結晶表面の構造制御や MOF による被覆化により、金属の材料特性が格段に向上することを示しており、今後、様々な金属と MOF との組み合わせにより、革新的な材料が創製されると期待されます。

今回の研究は、独立行政法人 科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究(CREST)の研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」における研究課題「元素間融合を基軸とする新機能性物質・材料の開発」(研究代表者: 京都大学 北川 宏 教授)の一環として行われたものです。本研究成果は、英国科学雑誌「Nature Materials」及び米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン版で近日中に公開される予定です。

<研究の背景>

水素は、化学工業や石油精製などに使用される重要な工業ガスであり、また、環境調和型の理想的なエネルギー源として古くから注目されています。近年のシェールガス革命により、水素需要は益々高まると予想されており、水素の貯蔵や有効利用に関わる科学技術の確立は急務の課題といえます。

Pd は有用な触媒であるほか、水素吸蔵金属や水素透過膜としても長年活発な研究開発が続けられています。Pd の水素吸蔵や水素透過のメカニズムをミクロスコピックに解明することは、今後の材料開発の設計指針に繋がるため、非常に重要な研究対象となっています。

一方で、吸着・分離機能をもった多孔性材料には古くから知られているゼオライト^{注4)} や活性炭のほか、近年、構造や機能が高度に制御された精密な空孔をもつ空間材料が注目を集めています。特に有機と無機を組み合わせた自己組織化空間材料(MOF)は、高い設計性、合成の簡便性、空間が有する潜在的機能性に優れています。また、ナノメーターサイズの金属粒子は、基礎物性から触媒科学、エネルギー・環境技術、医療、ハードデスク等のナノテクノロジーに関わる分野で、幅広く研究・実用化がなされており、我々の社会に欠かせない材料です。このような MOF と金属ナノ粒子の両機能を有効利用した新型ハイブリット材料は、既存の材料に比べて高い機能を発現することが期待されています。

<研究の内容>

本研究では、八面体の形状を持つ Pd ナノ結晶が立方体のものに比べて、水素の吸蔵スピードが約 1.5 倍速いことを明らかにしました。また、立方体 Pd ナノ結晶においては厚さ数 nm の MOF [Cu₃(BTC)₂ (BTC=1, 3, 5-benzenetricarboxylate)、略称 : HKUST-1] で覆うことにより、被覆していない立方体 Pd ナノ結晶に比べて水素の吸蔵量および吸蔵速度が 2 倍に向上することを見出しました。

まず、一辺が 10 nm の八面体および立方体の形状を持つ Pd ナノ結晶を溶液中で行う化学的な還元法によりそれぞれ作製しました。高分解能透過型電子顕微鏡^{注5)} から、得られた八面体 Pd ナノ結晶および立方体 Pd ナノ結晶の表面はそれぞれ {111} 面および {100} 面が露出していることがわかりました。これらの水素吸蔵特性を調べるために、303 K における水素圧力-組成等温曲線を測定しました。水素吸蔵量には Pd ナノ結晶の形状による違いはありませんでしたが、水素吸蔵速度について調べると、{111} 面を結晶面として有する八面体 Pd ナノ結晶が {100} 面の立方体 Pd ナノ結晶に比べて、約 1.5 倍速く水素を吸蔵することがわかりました。水素原子の Pd 表面から内部の格子間隙に侵入していく経路が Pd の結晶面の原子配列によって異なることが、吸蔵速度の大きな差の原因であることを突きとめました。

次に、立方体 Pd ナノ結晶の表面に MOF を組み上げていくボトムアップ法により、MOF とのハイブリット材料を作製しました。具体的には、立方体 Pd ナノ結晶の分散液に MOF の原料となる Cu(NO₃)₂ と BTC (1, 3, 5-benzenetricarboxylate) を加え、攪拌することにより、立方体 Pd ナノ結晶と Cu₃(BTC)₂ (HKUST-1) のハイブリット材料 (Pd@HKUST-1) を作製しました。粉末 X 線回折測定^{注6)} および高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM)^{注7)} による元素マッピングから、立方体 Pd ナノ結晶の表面に HKUST-1 のナノ薄膜が被覆されていることが明らかになりました (図 2)。

水素吸蔵特性について調べたところ、Pd@HKUST-1 の水素吸蔵量 (H/Pd) は 0.87 であり、立方体 Pd ナノ結晶 (H/Pd=0.5) よりもおおよそ 2 倍多く水素を吸蔵することがわかりました (図 3 a)。HKUST-1 単独では水素を吸蔵しないため、この結果は HKUST-1 の被覆によって、立方体 Pd ナノ結晶の水素吸蔵能力が飛躍的に向上していることを示しています。このような水素吸蔵特性の飛躍的な向上には、ハイブリット材料の構造特異性、つまりは、Pd ナノ結晶から HKUST-1 への電荷移動が大きく関与していることを X 線光電子分光測定^{注8)} より突きとめました (図 4)。また、水素吸蔵速度は HKUST-1 の被覆により、約 2 倍に向上しました (図 3 b)。この結果は、HKUST-1 の被覆に

よって、水素を吸蔵するために必要な活性化エネルギーが低下していることを示しており、今回開発したハイブリッド材料は、これまで高温でしか作動しない反応をよりマイルドな低温条件下で進行させる有用な触媒や優れた水素分離膜となり得ることが期待されます。

<今後の展開>

高性能な燃料電池の開発には、高い水素分子解離能・透過性を有する電極の開発が重要になります。開発したハイブリッド材料は水素分子を原子状に解離し、格子内部へ拡散する能力が既存のPdナノ結晶に比べ2倍優れており、電極触媒に用いることで高出力の燃料電池車の開発に繋がることが期待されます。また、Pdの結晶表面の原子配列を制御することで、更に高い機能性材料を開発できると考えられます。シェールガス革命による天然ガスやメタンハイドレートなどの炭素資源を有効に活用し、金属ナノ結晶がMOFで被覆した革新的な新材料を利用することで、資源・エネルギー・環境問題を解決し、持続可能な社会実現に向けて大きな貢献が出来るものと期待されます。

<参考図>

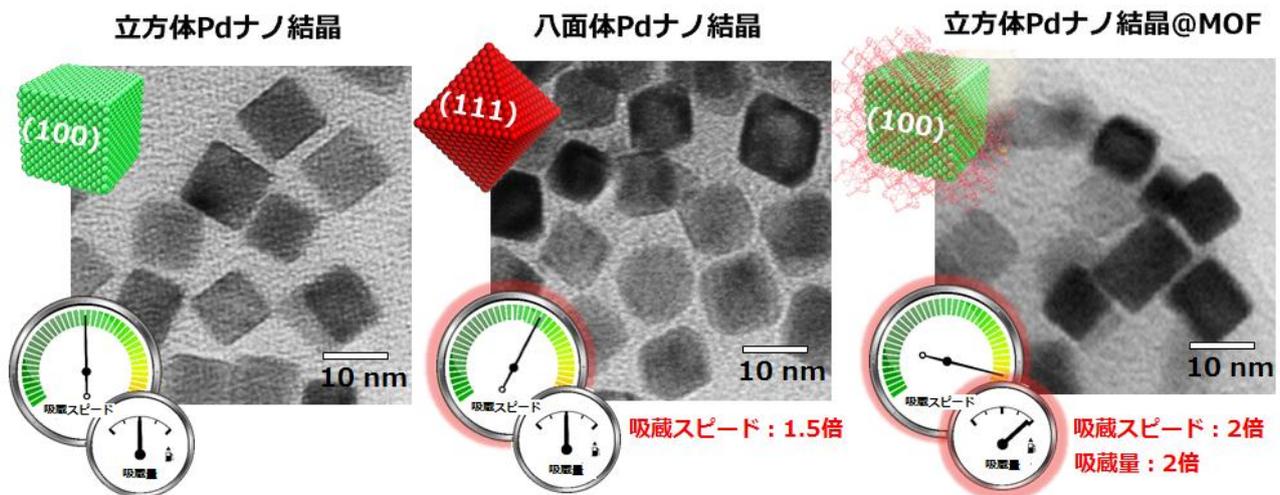


図1 立方体と八面体のPdナノ結晶及び立方体Pdナノ結晶@MOFのTEM写真と水素吸蔵特性の概略図

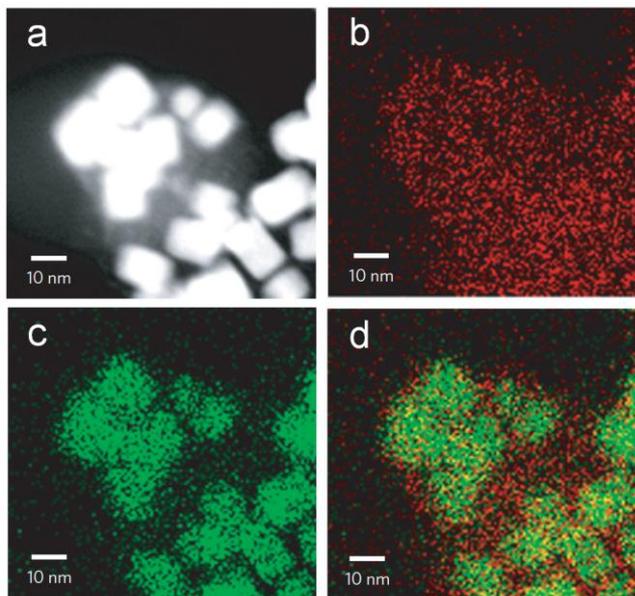


図2 高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)による元素マッピング
 (a): HAADF-STEM イメージ、(b): HKUST-1 を構成している Cu 元素のマッピング、(c): Pd 元素のマッピング、(d): Cu と Pd の元素マッピングの重ね合わせ。Cu と Pd の元素マッピングの重ね合わせから立方体 Pd ナノ結晶の表面に HKUST-1 のナノ膜が被覆していることがわかる。

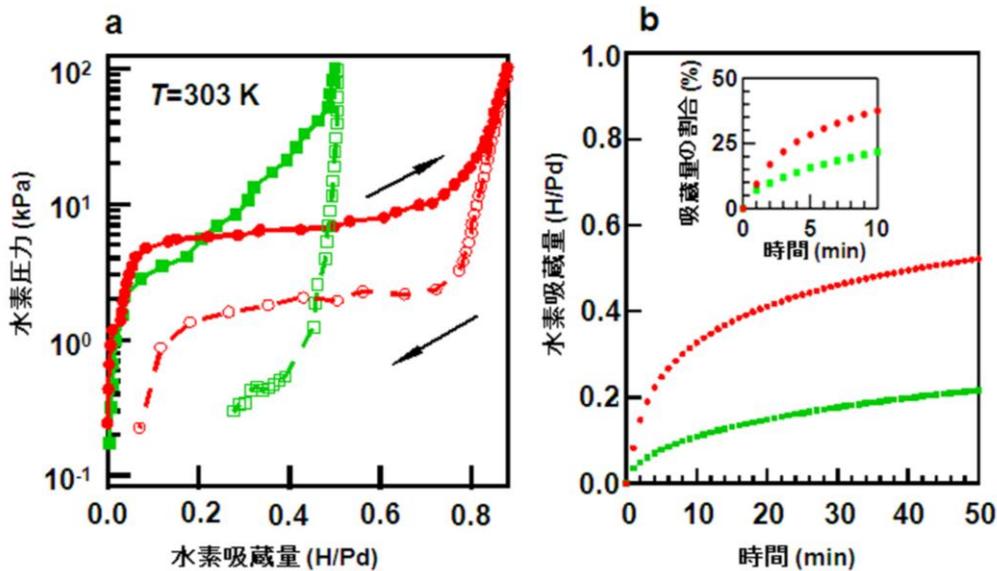


図3 立方体 Pd ナノ結晶(緑)および立方体 Pd ナノ結晶@HKUST-1(赤)の 303 K での水素吸蔵特性
 (a): 水素圧力-組成等温曲線測定の結果、(b):水素吸蔵速度測定の結果

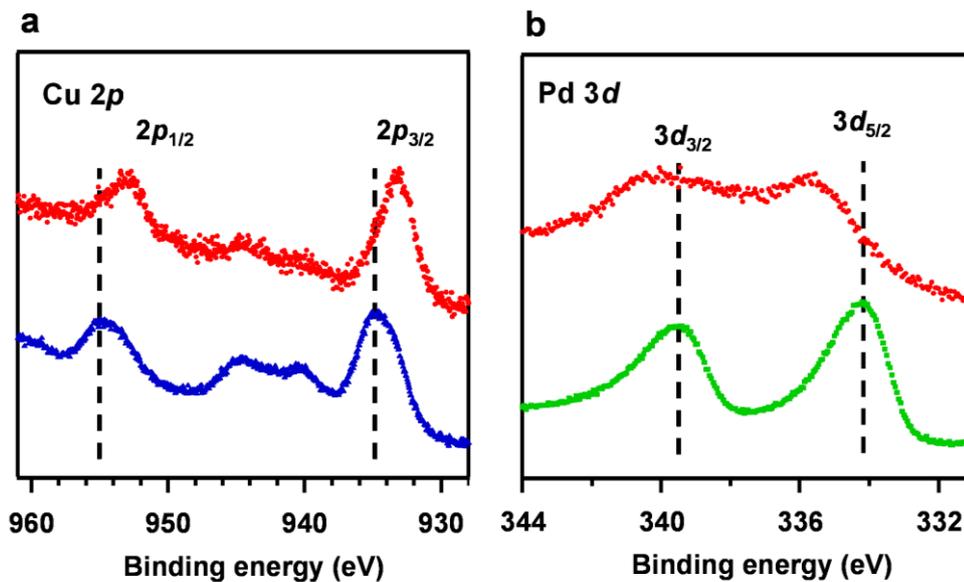


図4 HKUST-1(青)、立方体Pdナノ結晶@HKUST-1(赤)および立方体Pdナノ結晶(緑)のX線光電子分光スペクトル (a): Cu 2p スペクトル、(b): Pd 3d スペクトル。HKUST-1 に由来する Cu 2p ピークは Pd ナノ結晶を被覆すると低結合エネルギー側にシフトしている。一方で、Pd 3d ピークは HKUST-1 の被覆により、高結合エネルギー側にシフトしている。このことからハイブリット化により、Pd から HKUST-1 への電荷移動が起こっている。

<用語解説>

注1) 多孔性金属錯体

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。

注2) 水素吸蔵金属

水素を可逆的に吸放出できる金属。水素分子は金属の表面で水素原子に解離し、金属の格子間位置に存在する。

注3) 水素分離膜

金属膜によって水素を含む混合ガスから水素のみを透過させ精製することができる膜。主に、Pd や Pd 合金が用いられている。

注4) ゼオライト

ケイ素、アルミニウム、酸素から主に構成される多孔性の無機材料。

注5) 高分解能透過型電子顕微鏡

電子顕微鏡の一種である。観察対象に電子線をあて、それを透過してきた電子が作り出す干渉像を拡大して観察する電子顕微鏡のこと。

注6) 粉末X線回折測定

粉末にX線を照射すると、結晶を構成する原子や分子の規則正しい配列に応じた回折現象(回折パターン)が観測される。この回折パターンを解析することで、結晶中で原子や分子がどのように配列しているのかを明らかにすることができる。

注7) 高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)

細かく絞った電子線を試料に走査させながら当て、透過電子のうち高角に散乱したものを環状の検出器で検出して観察する電子顕微鏡のこと。

注8) X線光電子分光測定

試料にX線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、試料の構成元素とその電子状態を分析することができる。

<論文名と著者>

“Hydrogen Storage in Pd Nanocrystals Covered with a Metal-Organic Framework”

(多孔性金属錯体で被覆されたPdナノ結晶の水素吸蔵特性)

Guangqin Li, Hirokazu Kobayashi, Jared M. Taylor, Ryuichi Ikeda, Yoshiki Kubota, Kenichi Kato, Masaki Takata, Tomokazu Yamamoto, Shoichi Toh, Syo Matsumura, Hiroshi Kitagawa
Nature Materials, 2014年7月中旬WEB掲載予定

“Shape-Dependent Hydrogen-Storage Properties in Pd Nanocrystals: Which Does Hydrogen Prefer, Octahedron(111) or Cube(100)?”

(Pdナノ結晶の形状に依存した水素吸蔵特性: 水素は{111}面の八面体Pdナノ結晶と{100}面の立方体Pdナノ結晶のどちらを好むのか?)

Guangqin Li, Hirokazu Kobayashi, Shun Dekura, Ryuichi Ikeda, Yoshiki Kubota, Kenichi Kato, Masaki Takata, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Hiroshi Kitagawa
Journal of the American Chemical Society, 2014年7月中旬WEB掲載予定