

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」
平成 23 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

北川 宏

京都大学大学院理学研究科・教授

元素間融合を基軸とする新機能性物質・材料の開発

§1. 研究実施体制

(1)「北川」グループ

- ① 研究代表者: 北川 宏 (京都大学大学院理学研究科、教授)
- ② 「新規固溶型ナノ合金の構築」

(2)「松村」グループ

- ① 主たる共同研究者: 松村 晶 (九州大学大学院工学研究院、教授)
- ② 「固溶型ナノ合金及びその担持触媒の状態分析評価」

(3)「永岡」グループ

- ① 主たる共同研究者: 永岡 勝俊 (大分大学工学部、准教授)
- ② 「新規固溶型ナノ合金による革新的機能の創出」
(ア) 固溶体型ナノ合金の担持法の確立

(4)「古山」グループ

- ① 主たる共同研究者: 古山 通久 (九州大学稲盛フロンティア研究センター、教授)
- ② 「新規固溶型ナノ合金の構造形成・機能発現メカニズムの解明と理論材料設計」

(5)「山室」グループ

- ① 主たる共同研究者: 山室 修 (東京大学物性研究所、准教授)
- ② 「固溶型ナノ合金の物性評価、水素観測」

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

1. 新規PdRu固溶合金ナノ粒子の水素吸蔵特性の解明、fcc構造を有する新規Ruナノ粒子の作製、MOFの熱分解を利用した新規複合化方法によるNiナノ粒子/MOF複合体の作製(北川G)

① fcc構造を有する新規Ruナノ粒子の作製

通常hcp構造を持つRuを、溶液中で行う化学的還元法により、fcc構造を有する新規Ruを作製することに成功した¹⁾。粒径を制御するため保護剤としてポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)(PVP)を用い、ルテニウムアセチルアセトナト錯体をトリエチレングリコール還元することでfcc構造を有するRuナノ粒子の作製にした。また、PVPおよびRu塩の濃度を調整することにより得られる粒子のサイズが制御可能であることがわかった。さらに、Ru塩と還元剤の種類を変えることでfccとhcpの構造の作り分けが可能であることが粉末X線回折測定結果によりわかった(図1-1)。

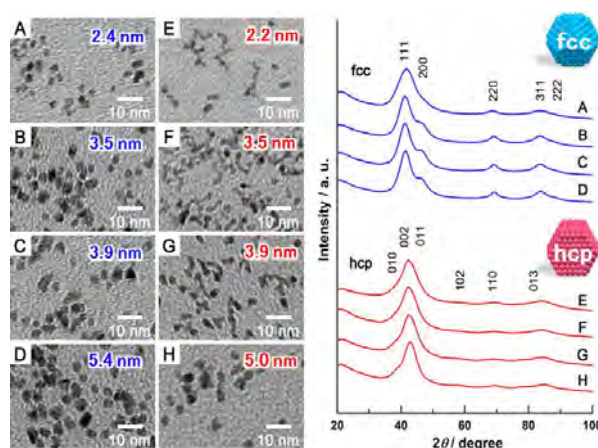


図1-1 TEM写真(左図)と粉末X線回折パターン(右図)。(AからDはhcp-Ruナノ粒子、EからHはfcc-Ruナノ粒子)

2. 固溶型ナノ合金およびその担持触媒の状態分析評価(松村G)

① 収差補正高分解能TEM観察による新規fccRuナノ粒子の構造解析

Ruの熱力学的安定構造はhcp構造であるが、北川グループは新規にfcc構造のRuナノ粒子のみを単一合成することに成功した。ナノ粒子の合成過程および触媒活性を検討する上でナノ粒子の形状・表面構造を明らかにすることは重要であり、北川グループにより合成されたhcp構造およびfcc構造のRuナノ粒子について収差補正TEMを用いて高分解能観察を行った。

hcp構造およびfcc構造のRuナノ粒子の高分解能像(HRTEM像)および原子モデルの一例を図2-1に示す。hcp構造のRuナノ粒子の多くはファセット有する単結晶ナノ粒子として観察された。一方、fcc構造のRuナノ粒子は多重双晶を有する十面体粒子もしくは三角形板状粒子として観察された。これらの観察および

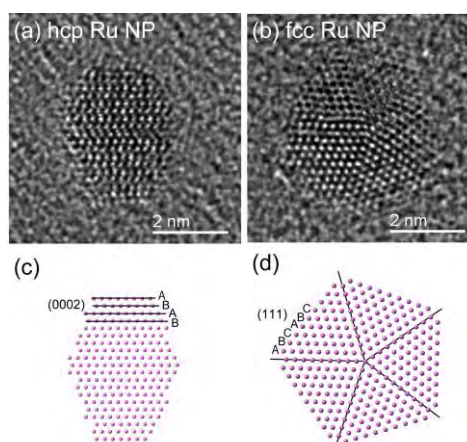


図2-1 hcpおよびfcc構造のRuナノ粒子のHRTEM像とその原子モデル

び解析結果から新規合成された fcc 構造の Ru ナノ粒子の成長様式は平面成長であることが明らかとなった¹⁾。これは、成長メカニズムを考える上で重要な知見であると考えられる。また図 2-1 より、収差補正 TEM を用いることで収差によるアーティファクトのない明瞭な双晶境界を有する HRETM 像が得られていることがわかる。ナノ粒子構造解析において HRTEM 像を正しく解釈する上で結像系の収差補正は非常に有用であることが再認された。

② 電子エネルギー損失分光法 (EELS) のための支持膜の検討

本研究では、EDX による組成分析に加えて、EELS を用いて固溶型ナノ合金粒子の局所的な電子状態を明らかにすることを重要な課題の一つとしている。ナノ粒子は非晶質カーボン等の支持膜の上に載せて観察・分析を行うのが一般的であるが、最も薄い市販の支持膜でも 5 nm の厚みがあり、EELS 分析を行う際には大きなバックグラウンドとなる。本研究において重要な元素の 1 つである Pd の M エッジと C の K エッジのスペクトルの大部分が重なっており、スペクトル分析が非常に困難であるのが現状である。そこで、非晶質 Si や Ge 支持膜等の非晶質 C 以外の支持膜と測定元素の組み合わせの検討およびグラフェンを支持膜として用いることに試みた。グラフェンを市販の微細孔付きカーボン支持膜に転写することに成功しており、今後、グラフェン支持膜を用いた EELS によるナノ粒子の電子状態解析を行う予定である。

3. 固溶型ナノ合金の酸化物担体への担持法の検討 (永岡 G)

① 固溶型ナノ合金の担持法の確立

H23 年度に引き続き北川グループが作製したナノ合金粒子の担持法について検討した。特にナノ合金粒子の保護材である Polyvinylpyrrolidone (PVP) が与える影響を詳しく検討した。まず、PVP の含有量が異なるナノ粒子を調製して水 (溶媒) への溶解の様子を観察した。超音波処理後に溶解の状態を比較したところ、一定量の PVP を含む場合はナノ粒子が良く溶解するが、含有量が少ない場合は沈殿が生成し、水への溶解が困難であることがわかった。さらに、このナノ合金粒子の溶液を用いて γ - Al_2O_3 への担持を行い、ナノ合金粒子の分散状態を松村 G の原子分解能分析電子顕微鏡 (日本電子 JEM-ARM200F) にて分析したところ、ナノ合金粒子が十分溶解した溶液を用いた場合は担体上にナノ合金粒子が高分散した状態で担持されていたが、溶解が十分でなかった溶液では触媒表面に NPs が凝集した状態で担持されていた。よってナノ合金粒子を触媒担体に高分散担持するには、PVP 含有量が多く、水溶液中でナノ合金粒子が凝集していないことが重要であるとわかった。

② 異なる結晶構造を持つ Ru ナノ粒子による CO 酸化反応

Ru のナノ粒子は通常六方最密充填構造 (hcp) をとるが、これまでに北川グループでは合成手法の精密化により面心立方構造 (fcc) の Ru ナノ粒子を得ることに成功している。そこで、粒子サイズの異なる hcp-Ru、fcc-Ru の各ナノ粒子を γ -Al₂O₃ に担持した担持型触媒を調製し、CO 酸化活性の比較を行った。CO 転化活性を T₅₀ で比較したところ、粒子サイズが <2.5 nm の場合には hcp-Ru の方が fcc-Ru よりも高い CO 酸化活性を示した。しかし、粒子サイズが大きくなるにつれて hcp-Ru の触媒活性が低下するのに対して fcc-Ru の触媒活性は向上し、>3.5 nm の場合には fcc-Ru が既存の hcp-Ru を凌駕する CO 酸化触媒活性を示すことが明らかとなった(図 3-1)¹⁾。

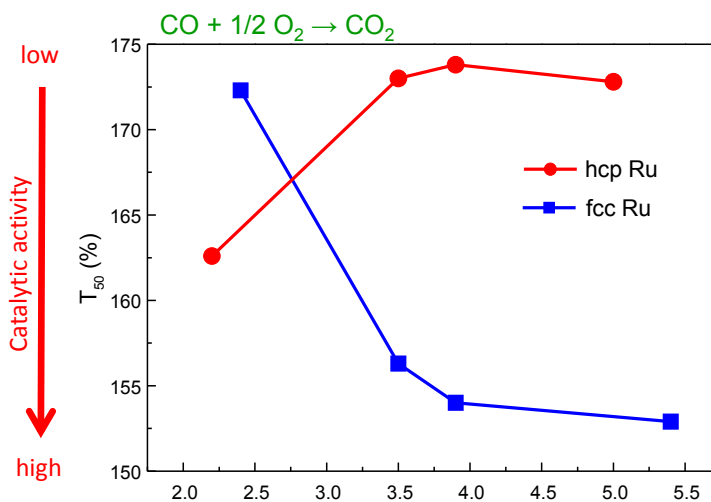


図 3-1. hcp-Ru と fcc-Ru の CO 酸化触媒活性の比較.

4. 新規固溶型ナノ合金の構造形成・機能発現メカニズムの解明と理論材料設計(古山 G)

① 元素間融合と電子状態の理論解析

北川グループとの連携のもと、H24 年度は Pd/M の合金系の解析に特に焦点を当てた。中でも、Pd/Pt 合金系の解析を進め、吸着エネルギーと吸着サイトの観点から、組成の変化に伴う水素吸蔵特性の変化の本質的理解に取り組んだ。理論的に予測されたメカニズムは山室グループと連携し、実験的結果との比較検証に着手した。さらに、普遍的原理獲得に向け、Pt 以外の固溶型ナノ合金系への解析にも着手した。また、新機能発現可能性の簡易スクリーニングとして、実験グループの未着手の固溶型ナノ合金系への解析にも着手した。

5. 固溶型ナノ合金の物性評価、水素観測(山室 G)

本グループの第一の役割は、北川グループが作製した固溶型ナノ合金や MOF/ナノ合金複合体の物性評価、特に内在する水素の状態(位置、電荷、波動関数の広がり、拡散速度など)の観測を行うことである。

中性子散乱実験は、日本原子力研究開発機構の研究炉 JRR-3 において行う予定であったが、原子炉は震災のため H25 年 4 月現在も停止したままである。そこで、H24 年度は J-PARC の NOVA および米国立標準技術研究所の NSE により実験を行った。図 5-1 は NOVA で予備実験として測定した Pt バルク試料、Pt ナノ粒子、Pd_{0.8}Pt_{0.2} ナノ粒子の中性子粉末回折パターンである。ナノ粒子の直径は約 7nm である。比較のため、X線粉末回折パターンも示す。まず、Pt ナノ粒子では、X線と同様に中性子でもバルク試料と同じ位置にブロードなブラッグピークが観測される。ただし、6Å⁻¹ 付近のピークは明らかに様相が異なっている。次に、コアシェル型構造をもつ Pd_{0.8}Pt_{0.2} ナノ粒子であるが、こちらは中性子とX線で大きな違いが見られる。これは、Pd と Pt の相関が中性子でははっきりと観測されるためである(散乱断面積が 2 倍以上異なる)。今後、これらの水素化物における水素原子位置を決定するとともに、水素吸収・放出によって起こるとされているコアシェル・固溶体相転移を調べる。

図 5-2 は NSE で測定したバルク PdH における水素拡散の緩和時間のアレニウスプロットである。緩和時間は中間散乱関数 $\mathcal{S}(Q=10\text{nm}^{-1}, \theta)$ を 2 種類の指数関数でフィットすることにより得た。古くから PdH の水素拡散の緩和時間は、測定により値が異なり、それが本質か測定装置によるものかは不明であった。今回、最新の NSE 装置を用いて過去のデータと整合する 2 系統のデータが得られたことにより、PdH 内の水素が本質的に 2 種類の緩和を示すことが明らかになった。我々は、遅い方の緩和が正八面体位置にいる水素(こちらが大部分)、速い方の緩和が正四面体位置にいる水素の拡散によると考えている。このデータは今後、Pd 系のナノ粒子の実験の基礎となるものである。

山室グループでは、中性子散乱以外に断熱型熱量計による熱物性研究を行っている。H24 年度は、まず既存の断熱型熱量計に改造を加え、水素ガス吸着熱測定と水素ガス雰囲気での in situ 熱容量測定が可能なシステムを構築した。その装置を用いて、バルク PdH 試料の吸着エンタルピーを $T = 298\text{-}320\text{K}$, $p = 0\sim 0.1\text{MPa}$ の条件下で測定し、 $40.7\pm 0.3\text{kJ}(\text{H}\cdot\text{mol})^{-1}$ という値を得た。この値は最も信頼できる文献値(Flanagan et al.)と一致している。熱容量は PdH_{0.638}, PdH_{0.725}, PdH_{0.829} の 3 種類の試料について行った。PdH の低温での研究は 1960 年代から活

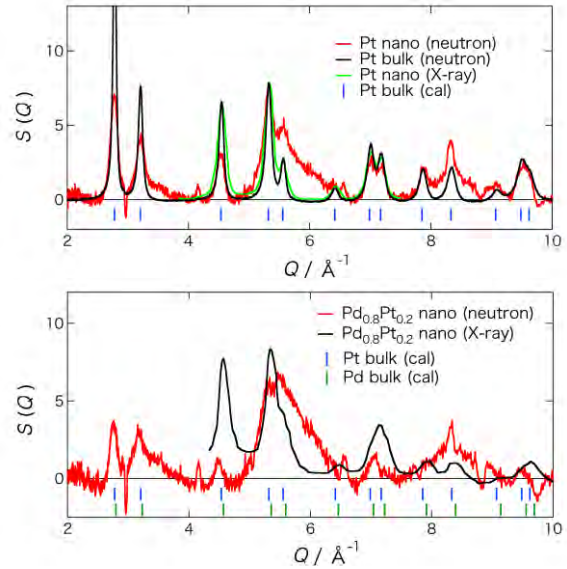


図 5-1 Pt と Pd/Pt ナノ粒子の中性子粉末回折

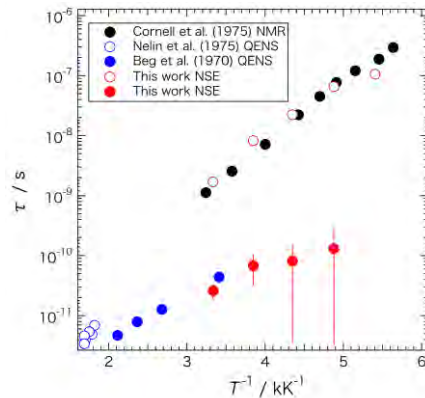


図 5-2 PdH における H 原子の拡散運動の緩和時間の温度変化

発に行われているが、50K付近に存在する熱容量や電気抵抗などの異常の起源は未だ解明されていない(50K異常の謎と言われる)。図5-3は今回測定した熱容量であるが、ステップ型の熱異常が観測された。我々は測定中の温度ドリフト速度の変化などから、この熱異常が相転移ではなく、水素運動の凍結によるガラス転移であることを明らかにした。ガラス転移温度はPdH中の水素の空孔数で決まる。上記の熱測定の結果はバルクPdに対してのものであるが、これらを基礎データとして、今後ナノ粒子の実験を行っていく。

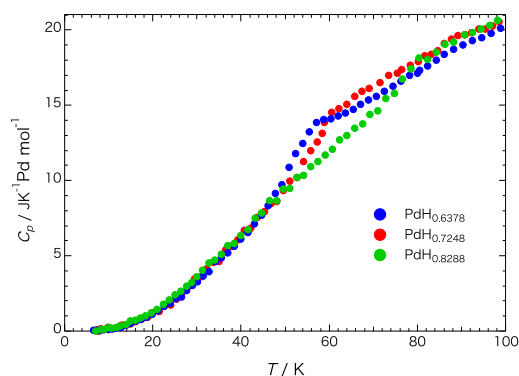


図5-3 水素量の異なるPdHの熱容量

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota, H. Kitagawa, “Discovery of Face-centered Cubic Ruthenium Nanoparticles: Facile Size-controlled Synthesis using the Chemical Reduction Method”, **J. Am. Chem. Soc.**, in press, (2013) (DOI: 10.1021/ja311261s)
2. H. Ōkawa, M. Sadakiyo, T. Yamada, M. Maesato, M. Ohba, H. Kitagawa, “Proton-Conductive Magnetic Metal-Organic Frameworks, $\{NR_3(CH_2COOH)\} [Ma^{II}Mb^{III}(ox)_3]$: Effect of Carboxyl Residue upon Proton Conduction”, **J. Am. Chem. Soc.**, 135, 2256–2262 (2013) (DOI: 10.1021/ja309968u)
3. M. Maesato, Y. Furushima, G. Saito, H. Kitagawa, T. Imakubo, A. Kiswandhi, D. Graf, J. S. Brooks, “Spin-charge Coupling in the Molecular Conductor $(DIETSe)_2FeBr_4$ ”, **J. Phys. Soc. Jpn.**, 82, 043704 (2013) (DOI: 10.7566/JPSJ.82.043704)
4. S. Yamazaki, T. Yamada, H. Kobayashi, H. Kitagawa, “Preparation of Sub-10 nm AgI Nanoparticles and a Study of their Phase Transition Temperature”, **Chemistry - An Asian Journal**, 8, 73-75 (2013) (DOI: 10.1002/asia.201200790)
5. R. Hashiguchi, K. Otsubo, H. Ohtsu, H. Kitagawa, “A Novel Triangular Macrocyclic Compound, $[(tmeda)Pt(azpy)]_3(PF_6)_6 \cdot 13H_2O$ (tmeda = tetramethylethylenediamine, azpy = 4,4'-azopyridine)”, **Chem. Lett.**, 42, 374-376 (2013) (DOI: 10.1246/cl.121240)
6. K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, H. Morita, H. Kitagawa, “Changeover of the

- Thermodynamic Behavior for Hydrogen Storage in Rh with Increasing Nanoparticle Size”, **Chem. Lett.**, 42, 55-56 (2013) (DOI: 10.1246/cl.2013.55)
7. M. Maesato, T. Kawashima, G. Saito, T. Shirahata, M. Kibune, T. Imakubo, “Anomalous magnetoresistance and hidden spin canting in $(\text{DIETSe})_2\text{MCl}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$)”, **Phys. Rev. B**, 87, 085117 (2013) (DOI: 10.1103/PhysRevB.87.085117)
 8. S. Sen, N. Nair, T. Yamada, H. Kitagawa, P. Bharadwaj, “High Proton Conductivity by a Metal–Organic Framework Incorporating Zn_3O Clusters with Aligned Imidazolium Groups Decorating the Channels ”, **J. Am. Chem. Soc.**, 134, 19432–19437 (2012) (DOI: 10.1021/ja3076378)
 9. M. Maesato, T. Kawashima, Y. Furushima, G. Saito, H. Kitagawa, T. Shirahata, M. Kibune, T. Imakubo, “Spin-Flop Switching and Memory in a Molecular Conductor”, **J. Am. Chem. Soc.**, 134, 17452–17455 (2012) (DOI: 10.1021/ja308471u)
 10. G. Xu, T. Yamada, K. Otsubo, S. Sakaida, H. Kitagawa, “Facile “Modular Assembly” for Fast Construction of Highly Oriented Crystalline MOF Nanofilm”, **J. Am. Chem. Soc.**, 134, 16524-16527 (2012) (DOI: 10.1021/ja307953m)
 11. A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa, “Selective Separation of Water, Methanol and Ethanol by a Porous Coordination Polymer Built with a Flexible Tetrahedral Ligand”, **J. Am. Chem. Soc.**, 134, 13145-13147 (2012) (DOI: 10.1021/ja306401j)
 12. H. Kobayashi, H. Morita, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, S. Toh, S. Matsumura, “Nanosize-Induced Drastic Drop in Equilibrium Hydrogen Pressure for Hydride Formation and Structural Stabilization in Pd-Rh Solid-Solution Alloys ”, **J. Am. Chem. Soc.**, 134, 12390-12393 (2012) (DOI: 10.1021/ja305031y)
 13. K. Otsubo, T. Haraguchi, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, “Step-by-Step Fabrication of a Highly Oriented Crystalline Three-Dimensional Pillared-Layer-Type Metal-Organic Framework Thin Film Confirmed by Synchrotron X-ray Diffraction”, **J. Am. Chem. Soc.**, 134, 9605-9608 (2012) (DOI: 10.1021/ja304361v)
 14. T. Fukushima, S. Horike, H. Kobayashi, M. Tsujimoto, S. Isoda, M. L. Foo, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, “Modular Design of Domain Assembly in Porous Coordination Polymer Crystals via Reactivity-Directed Crystallization Process”, **J. Am. Chem. Soc.**, 134, 13341-13347 (2012) (DOI: 10.1021/ja303588m)
 15. T. Yamada, H. Kitagawa, “Syntheses of Metal-Organic Frameworks with Protected Phosphonate Ligands ”, **CrystEngComm**, 14, 4148-4152 (2012) (DOI: 10.1039/C2CE25358E)

(3-2)知財出願

① 平成 24 年度特許出願件数(国内 3 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)