

「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

H26 年度 実績報告書
-----------------

北川 宏

京都大学 大学院理学研究科化学専攻  
教授

元素間融合を基軸とする新規機能性物質・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. 研究実施の概要

バルク状態では相分離する多数の金属元素の組み合わせを原子レベルで固溶化させること(元素間融合)で、多くの新しい物質を創成すると共に、元素間融合による革新的な材料の開発を行っている。また、金属-有機物構造体(MOF)とナノ金属との複合触媒の開発も行っている。平成 26 年度は Pd ナノ結晶の表面原子配列を精密に制御することで、水素の吸蔵速度を変えることに成功した<sup>1)</sup>。さらに、Pd ナノ結晶を金属イオンと有機配位子からなる MOF 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た(図)<sup>2)</sup>。北川グループは、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、立方体 Pd ナノ結晶と  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{HKUST-1})$  のハイブリット材料 (Pd@HKUST-1) を作製した。松村グループは、高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡による元素マッピングを行い、その構造を明らかにした。Pd@HKUST-1 の水素吸蔵量は立方体 Pd ナノ結晶よりもおよそ 2 倍多く水素を吸蔵した。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る。このような水素吸蔵特性の飛躍的な向上には、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 線光電子分光測定より突きとめた。現在、古山グループでは水素吸蔵のメカニズムを詳細に解明するため、Pd@HKUST-1 と水素の相互作用に関する理論計算を行っている。また、山室グループでは中性子、比熱および水素吸着熱実験からのアプローチを行っている。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ト材料は、従来の高温反応を低温条件下で進行させる有用な触媒となる事が期待され、現在、永岡グループでは水素化反応触媒の実施を検討している。

坂田サブグループは北川グループが元素間融合技術により開発した水素を吸蔵する AgRh 合金ナノ粒子の価電子帯の電子構造を高輝度放射光の高分解能硬 X 線光電子分光測定により観測し、古山グループによる電子系のエネルギーの計算結果から、実験結果を精密に解釈した<sup>3)</sup>。その結果、AgRh 合金ナノ粒子は、Ag と Rh が原子レベルで混成しており、その電子構造は Pd の電子構造と極めて類似していることがわかった。この AgRh 合金ナノ粒子に水素が吸蔵されるという事実は、この電子構造の類似性と関係していると考えられ、今後、本合金ナノ粒子のほか、様々な新機能性物質に展開できるよう、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)の基盤形成を目指す。

1) Nature Materials, vol. 13, No. 8, pp. 802-806, 2014 (DOI: 10.1038/nmat4030)

2) J. Am. Chem. Soc., vol. 136, No. 29, pp. 10222-10225, 2014 (DOI: 10.1021/ja504699u)

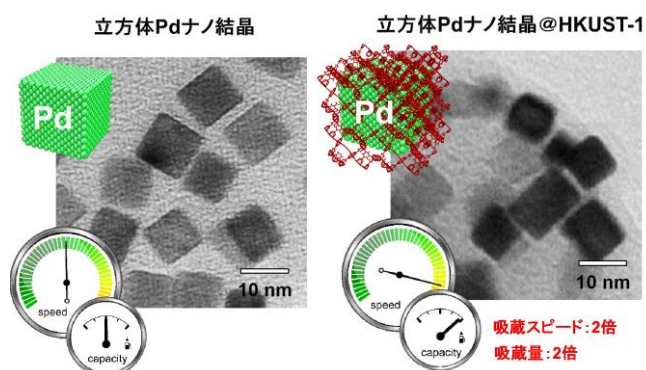


図 立方体 Pd ナノ結晶及び立方体 Pd ナノ結晶@HKUST-1 の TEM 写真と水素吸蔵特性の概略図

3) Appl. Phys. Lett., vol. 105, No. 15, pp. 153109, 2014 (DOI: 10.1063/1.4896857)