

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	李 光琴
論文題目	Studies on Hydrogen-Storage Properties of Palladium Based Nanomaterials (パラジウム基ナノ材料の水素吸蔵特性に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>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る。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である。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る有用な元素である。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、水素吸蔵金属や水素分離膜としても実用化研究が盛んに行われている。水素吸蔵合金の物質開発では、異種金属を混ぜて合金化する手法が用いられているが、水素吸蔵量の高密度化に関しては頭打ちとなっている。本研究では、水素吸蔵特性を飛躍的に向上させるための新たな手法の開拓を目指し、結晶面を制御した Pd ナノ結晶や金属イオンと有機配位子からなる多孔性金属錯体 (MOF : Metal-Organic Framework) との複合物質を設計・合成し、その水素吸蔵特性を評価した。さらに、合金ナノ粒子の新規合成手法として複合物質の加熱分解法を検討した。第 1 章を諸言とし、第 2 章では、立方体 Pd ナノ結晶に MOF が被覆した複合物質の合成と同定、およびその水素吸蔵特性について、第 3 章では、立方体 Pd ナノ結晶および八面体 Pd ナノ結晶の合成と同定、および結晶面に依存した水素吸蔵特性について議論した。第 4 章では、八面体 Pd ナノ結晶に MOF を被覆した複合物質の合成と同定、およびその水素吸蔵特性と Pd ナノ結晶の形状が複合物質の水素吸蔵特性に及ぼす影響について議論した。第 5 章では、立方体 Pd ナノ結晶に MOF が被覆した複合物質の水素雰囲気下での加熱分解により、CuPd 規則合金ナノ粒子を創り出す手法について記述し、第 7 章にて総括を行った。以下、各章に関して概要を述べる。</p> <p>第 2 章 多孔性金属錯体が被覆した Pd ナノ結晶の合成と水素吸蔵特性 : 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 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 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 MOF $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate)、略称 : HKUST-1] のハイブリット材料 (立方体 Pd@HKUST-1) を作製した。粉末 X 線回折測定および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から、立方体 Pd ナノ結晶の表面に HKUST-1 のナノ薄膜が被覆していることを明らかにした。水素吸蔵特性については、立方体 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) よりもおよそ 2 倍多く水素を吸蔵することを明らかにした。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、ハイブリット材料の電子構造の特異性、つまり、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。さらに、水素吸蔵速度は HKUST-1 の被覆により、約 2 倍に向上していることを明らかにした。</p> <p>第 3 章 形状を制御した Pd ナノ結晶の合成と結晶面による水素吸蔵特性制御 : 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た。高分解能透過型電子顕微鏡から、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った。水素吸蔵特性を調べた結果、水素吸蔵量においては、Pd ナノ結晶の形状による違いはみられなかったが、水素吸蔵速度については、{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った。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止めた。</p> <p>第 4 章 多孔性金属錯体複合物質における Pd ナノ結晶の形状による水素吸蔵特性 :</p>			

八面体 Pd ナノ結晶の表面に HKUST-1 を被覆したハイブリット材料を合成し、被覆していない八面体 Pd ナノ結晶や立方体 Pd ナノ結晶@HKUST-1 との水素吸蔵特性の比較を行った。八面体 Pd ナノ結晶 Pd@HKUST-1 の水素吸蔵量 (H/Pd) は 0.76 であり、八面体 Pd ナノ結晶 (H/Pd = 0.5) よりも多く水素を吸蔵することがわかった。さらに、HKUST-1 の被覆により、水素吸蔵速度が向上していることを明らかにした。立方体 Pd ナノ結晶@HKUST-1 と比較すると、八面体 Pd ナノ結晶@HKUST-1 の水素吸蔵量は僅かに減少していることがわかった。Pd ナノ結晶から HKUST-1 への電荷移動が Pd ナノ結晶の形状によって異なることが、水素吸蔵量の差の原因であることを明らかにした。

第 5 章 立方体 Pd ナノ結晶@HKUST-1 の水素雰囲気下での加熱分解法による CuPd 規則合金ナノ粒子の合成：

立方体 Pd ナノ結晶@HKUST-1 を水素雰囲気下での加熱分解によって、Cu と Pd が規則的に固溶した合金ナノ粒子の作製に成功した。一方で、真空下での加熱分解では、Cu と Pd が相分離した合金が得られており、水素が固溶化を促進する重要な役割を果たしていることを明らかにした。さらに、その生成メカニズムを粉末 X 線回折のその場測定により明らかにした。はじめに、温度の上昇に伴い HKUST-1 が分解し Cu ナノ粒子が生成する。さらに温度が高くなると Cu ナノ粒子と Pd ナノ粒子が自発的に合金化し、fcc 構造を有する CuPd 合金ナノ粒子が形成する。さらに温度を高くしていくと、fcc-CuPd 合金ナノ粒子がお互い融合することで bcc 規則合金へ変化していく多段階のプロセスを経由していることを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

当該申請論文は、Pd ナノ結晶の表面原子配列の精密なコントロールによる水素吸蔵速度の制御や MOF の被覆による Pd ナノ結晶の水素吸蔵量や水素の吸蔵/放出速度の向上を見出した点に大きな学術的意義がある。この結果は、合金化によって材料の特性を向上させる従来の手法とは異なり、MOF との複合化によって金属ナノ結晶の性質を変えられることを示した初めての例である。これらの成果は資源・エネルギー・環境問題に資する有望な未来材料と成り得るものである。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も大いに期待されると考えられ、本学位論文の波及効果は極めて大きい。加えて、本論文の内容は既に 3 報が国際的な一流学術雑誌に掲載されており、その研究内容の新規性と重要性は既に世界の研究者から高く評価されている。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。平成 26 年 9 月 19 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降