



Study of Metal Nanoparticle-Catalyzed Hydrogen Generation for Chemical Hydrogen Storage

Aranishi, Kengo

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2014-03-25

(Date of Publication)

2015-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6089号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006089>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



論文内容の要旨

氏 名 荒西 研吾

専 攻 応用化学

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Study of Metal Nanoparticle-Catalyzed Hydrogen
Generation for Chemical Hydrogen Storage金属ナノ粒子触媒を用いた化学的水素貯蔵に関する研究

指導教員 徐 強

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

Abstract

This thesis focuses on metal nanoparticle-catalyzed hydrogen generation from liquid-phase chemical hydrogen storage materials. The introduction describes history and development of liquid-phase chemical hydrogen storage materials and their activation by heterogeneous metal nanoparticle catalysts. These catalysts are synthesized with size- and composition-controlled structures, and show synergistic effects between/among metals. In the subsequent chapters, the results obtained in the Ph.D. works are presented, which include the syntheses, characterizations of these functionalized metal nanoparticles and their applications as heterogeneous catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane and decomposition of hydrous hydrazine. Triple-layered Au/Co/Fe core-shell NPs were synthesized by noble one-step procedure, which exhibit high activity for hydrolysis of ammonia borane. Monometallic and bimetallic dendrimer-encapsulated nanoparticles (DENs) were synthesized by complexation of metal precursor cations to the internal tertiary amines of hydroxyl terminated, poly-amidoamine (PAMAM) dendrimer followed by reduction step, which are highly efficient for decomposition of hydrous hydrazine and hydrolysis of ammonia borane. The research results of this dissertation are summarized as follows.

(i) **One-Step synthesis of magnetically recyclable Au/Co/Fe triple-layered core-shell nanoparticles as highly efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane:**

Magnetically recyclable Au/Co/Fe core-shell nanoparticles have been successfully synthesized via a one-step *in situ* procedure. Transmission electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopic, and electron energy-loss spectroscopic measurements revealed that the trimetallic Au/Co/Fe NPs have a triple-layered core-shell structure composed of a Au core, a Co-rich inter-layer, and a Fe-rich shell. The Au/Co/Fe core-shell NPs exhibit much higher catalytic activities for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane than the monometallic (Au, Co, Fe) or bimetallic (AuCo, AuFe, CoFe) counterparts.

(ii) **Dendrimer-encapsulated bimetallic Pt-Ni nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from chemical hydrogen storage materials:**

(氏名： 荒西 研吾 NO. 2)

Bimetallic Pt-Ni dendrimer-encapsulated nanoparticles (DENs) with different Pt/Ni ratios have been successfully synthesized through the co-complexation of Pt^{2+} and Ni^{2+} cations to the internal tertiary amine of fourth-generation hydroxyl-terminated poly(amidoamine) dendrimers (G4-OH) followed by coreduction by NaBH_4 in aqueous solution. The catalytic activities for the decomposition of hydrous hydrazine and the hydrolysis of ammonia borane over the Pt-Ni DENs have been studied in aqueous solution, and the Pt-Ni DENs show high catalytic performances for these hydrogen-generation reactions. TEM measurements reveal that the size-controlled Pt-Ni NPs, which have an average particle size of 1.1 ± 0.3 nm, are encapsulated in the G4-OH dendrimer.

(iii) Dendrimer-encapsulated Co nanoparticles as high-performance catalyst for hydrolysis of ammonia borane:

Dendrimer-encapsulated Co nanoparticles have been successfully synthesized through complexation of Co^{2+} cations to internal tertiary amine of sixth-generation hydroxyl-terminated poly(amidoamine) dendrimers (G6-OH(Co_{60})) followed by reduction by both sodium borohydride and ammonia borane in aqueous solution. The highly dispersed G6-OH(Co_{60}) DENs, in which the average diameter of Co NPs is about 1.6 ± 0.4 nm, have been confirmed by TEM analysis. Catalytic activities of G6-OH(Co_{60}) DENs for hydrolysis of AB have been studied in aqueous solution at different reaction temperatures and show a high catalytic performance.

In summary, this dissertation focuses on the synthesis of metal nanoparticles functionalized by stabilizing agents with novel structures, shapes and narrow size distributions, and the investigation of catalytic application to high-performance hydrogen generation from liquid-phase chemical hydrogen storage materials, such as ammonia borane and hydrous hydrazine.

(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	荒西 研吾		
論文 題目	Study of Metal Nanoparticle-Catalyzed Hydrogen Generation for Chemical Hydrogen Storage (金属ナノ粒子触媒を用いた化学的水素貯蔵に関する研究)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	徐 強
	副 査	教 授	西山 覚
	副 査	教 授	水畑 穰
	副 査		
	副 査		
要 旨			
水素燃料電池は、環境に優しいクリーンなエネルギーとして期待されている。しかし、移動型燃料電池の普及には、水素の貯蔵・運搬という未解決の課題がある。本研究では、化学結合によって水素化物という安定な状態で高密度の水素を安全に貯蔵・運搬でき、かつ必要に応じて高効率に水素を発生できる化学的水素貯蔵・発生システムに着目し、コア・シェル金属ナノ粒子や、 dendrimer 内包金属ナノ粒子を合成し、液相系化学水素貯蔵材料であるアンモニアボランや水和ヒドラジンからの水素発生反応に高い触媒性能を有することを明らかにした。以下、各章について述べる。 第一章では、序論として、本研究に関連する研究背景や現在の状況をまとめ、本研究の目的と意義について述べている。 第二章では、コア・シェル金属ナノ粒子の合成、構造解析及び触媒としてのアンモニアボランの加水分解・水素発生反応への応用について述べている。 Au^{3+}、Co^{2+} と Fe^{3+} 間の還元電位の差とアンモニアボランの中強度の還元力を利用して、$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$、$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と PVP の混合水溶液に、アンモニアボランを加えるだけというきわめて簡単な方法で、1 段で 3 層コア・シェル構造をもつ $\text{Au}@\text{Co}@\text{Fe}$ ナノ粒子を合成した。アンモニアボランを還元剤として用いる場合、卑金属の Co^{2+} や Fe^{3+} はアンモニアボラン に還元されにくい、アンモニアボランによって容易に還元される Au^{3+} がまず金クラスターコアを形成し、さらに、その触媒作用によってアンモニアボランが加水分解され、金クラスターの表面に活性な Au-H 種が生成されることにより、引きつづき Co^{2+} が還元されて Co シェルを形成する。同様に、より還元されにくい Fe^{3+} が次に還元されて、Co 層の外側にさらにシェルを形成した。このように形成した $\text{Au}@\text{Co}@\text{Fe}$ ナノ粒子は、アンモニアボランの加水分解・水素発生反応に高い触媒活性を示し、室温で高い反応速度で水素ガスを放出させることができることを明らかにした。 第三章では、dendrimer 内包白金-ニッケルナノ粒子の合成及び触媒としての化学的水素貯蔵材料からの水素発生反応への応用について述べている。			

氏名	荒西 研吾
デンドリマーは、中心から規則的に分枝した構造を持つ樹状高分子であり、それを担体として高分散の金属ナノ粒子を作ることが可能である。本研究では、第4世代デンドリマー(G4- OH PAMAM)の中に内包した高分散 Pt- Ni ナノ粒子を合成した。このように形成された Pt- Ni ナノ粒子は、水和ヒドラジンの選択的分解・水素発生反応やアンモニアボランの加水分解・水素発生反応の触媒として優れた性能を有することを見出した。さらに、デンドリマーに内包した高分散 Pt- Ni ナノ粒子の優れた触媒性能は、Ni と Pt との間の相乗効果、及びデンドリマーによって制御された小さい粒子径に起因することを明らかにした。水和ヒドラジンの分解反応においては、デンドリマーに内包した高分散の単金属ニッケルナノ粒子は低い触媒活性と低い水素生成選択性を示し、デンドリマーに内包した高分散の単金属白金ナノ粒子は活性を有しないが、デンドリマーに内包した高分散 Pt- Ni ナノ粒子は、343 K、NaOH (0.4 M) 共存下で水和ヒドラジンを高効率に分解し、100%の選択率で水素と窒素を生成した。さらに、二元金属 Pt- Ni 触媒は、室温でアンモニアボランの加水分解・水素発生反応に優れた触媒性能を示した。	
第四章では、デンドリマー内包コバルトナノ粒子の合成及び触媒としてのアンモニアボランの加水分解・水素発生反応への応用について述べている。 実用化の観点から、高性能の非貴金属触媒の開発は重要な意味を持つ。本研究では、第6世代デンドリマーの中に内包した高分散コバルトナノ粒子を合成した。合成されたコバルトナノ粒子は小さい粒子径及び非常に狭い粒子径分布 (1.6 ± 0.4 nm) を有し、室温でアンモニアボランの加水分解・水素発生反応に優れた触媒性能を示した。さらに、異なる反応温度で、アンモニアボランの加水分解を行い、コバルト触媒におけるアンモニアボランの加水分解反応の活性化エネルギーを求め、活性化機構についての情報を得た。	
第五章では、以上の結果を総括し、アンモニアボランを還元剤として用いて、Au^{3+}、Co^{2+} と Fe^{3+} 間の還元電位の差とアンモニアボランの中強度の還元力を利用して、1 段で 3 層コア・シェル構造をもつ Au@Co@Fe ナノ粒子を合成することができ、形成された Au@Co@Fe ナノ粒子は、アンモニアボランの加水分解・水素発生反応に高い触媒性能を有することを明らかにした。デンドリマーの中に内包した高分散 Pt- Ni ナノ粒子を合成し、水和ヒドラジンの選択的分解・水素発生反応やアンモニアボランの加水分解・水素発生反応に優れた触媒性能を示し、さらに、それは Ni と Pt との間の相乗効果、及びデンドリマーによって制御された小さい粒子径に起因することを明らかにした。デンドリマーの中に内包した非貴金属のコバルトナノ粒子を合成し、合成されたコバルトナノ粒子は小さい粒子径及び非常に狭い粒子径分布 (1.6 ± 0.4 nm) を有し、室温でアンモニアボランの加水分解・水素発生反応に優れた触媒性能を示した。	
以上のように本研究は、コア・シェル金属ナノ粒子やデンドリマー内包金属ナノ粒子の合成と構造解析及び触媒として液相系化学水素貯蔵材料の水素発生反応への応用について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の荒西 研吾は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。	