

PVP 保護 Ru ナノ粒子の 水素吸蔵におけるサイズ依存性

(九大院理^A JST-CREST^B) ○小坪 正信^A、山内 美穂^A、北川 宏^{A,B}

【序論】 直径 10 nm 以下の金属ナノ粒子は比表面積や電子状態がサイズに依存し、バルクとは異なる物性を示すことが知られている。本研究では Ru の水素吸蔵特性におけるサイズ効果に着目した。Ru は hcp 構造をとり、バルク状態においては水素を吸蔵しないことが知られている。ナノ粒子はバルクに比べ、大きな構造の自由度及び特殊な電子状態を有するため、Ru ナノ粒子はバルクと異なる水素吸蔵特性を示す可能性がある。また、hcp 格子における水素が存在する可能性のあるサイトの数は 1 金属辺り 2 つであり、1 金属辺り 1 つの水素を吸蔵する fcc 構造の金属よりも多く、hcp 格子を有するナノ粒子の水素吸蔵挙動には興味を持たれる。本研究では、液相還元法により単分散の Ru ナノ粒子を作製し、その水素吸蔵特性を明らかとすることを目的とした。

【実験】 Ru ナノ粒子は poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) を保護剤とし、出発原料である $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ をエチレングリコール下で 3 時間加熱還元することにより合成した^[1]。得られた試料について、透過型電子顕微鏡 (TEM) により粒径を観察 (JEM-200CX) し、粉末 X 線回折 (XRD) 測定 (KEK-PF BL1B $\lambda = 0.68817(1) \text{ \AA}$) によって真空下及び水素下における構造を調べた。水素吸蔵特性は水素圧力-組成等温 (PCT) 曲線 (PCT-3TUWIN 鈴木商館) 及び、重水素置換試料の固体 ^2H NMR スペクトル測定 (測定周波数: 61.367520 MHz) により調べた。

【結果】 Fig.1 に得られた試料の TEM 写真を示す。この写真から見積もったナノ粒子の粒径は $4.1 \pm 0.7 \text{ nm}$ であり、単分散の粒子が得られたことがわかった。また、Ru ナノ粒子の粒径は加熱温度及び PVP と Ru のモル比率により、粒径が 3~5 nm の範囲でコントロールできることが明らかとなった。

Fig.2 に、バルク Ru と Ru ナノ粒子 (4.1 nm) の真空下及び水素下での XRD パターンを示す。バルク、ナノ粒子の両方ともほぼ同じ位置にピークが観測され、Ru ナノ粒子がバルクと同様 hcp 構造を有することがわかった。Fig.3 には Ru ナノ粒子に対して真空下、及

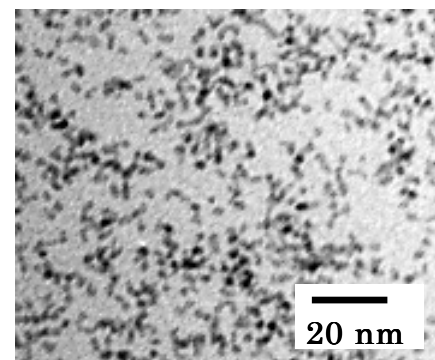


Fig.1 Ru ナノ粒子の TEM 写真

び水素下で測定した(0 1 1)の回折の拡大図を示す。水素下では真空下よりもピークが高角度側にシフトした。このことは格子定数が減少していることを意味している。このピークのシフトは試料を再度真空下においても戻ることにはなかった。以上のことより、水素圧力印加により格子が収縮する理由は、合成直後の Ru ナノ粒子の原子配列には乱れがあり、大きな格子体積を持つが、水素との相互作用によって最安定位置への再配列が起こるためだと推測される。

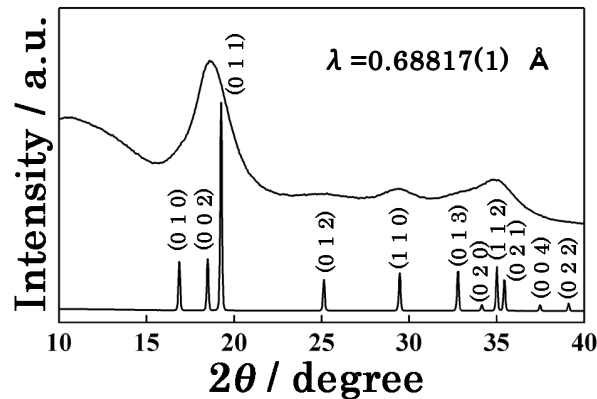


Fig.2 Ru ナノ粒子 (上) と
バルク Ru (下) の XRD パターン

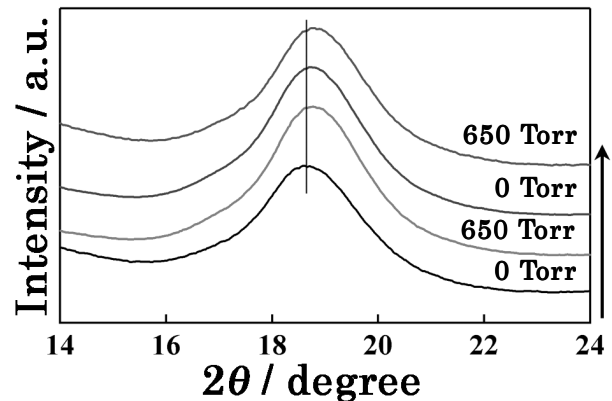


Fig.3 水素下での Ru ナノ粒子の XRD
パターン

Ru ナノ粒子の 1 気圧までの PCT 曲線を Fig.4 に示す。縦軸は水素圧、横軸は Ru 一原子に対する水素原子の数を表す。水素圧力と共に水素溶解度は増加しているため、Ru ナノ粒子は少量ながらも水素を取り込んでいることがわかった。バルクの Ru の溶解度が 1 気圧 1500°Cにおいて 10^{-4} mol^{-1} であることから^[2]、ナノ粒子はバルクよりも水素を多く溶解することがわかった。

次に、650 Torr の重水素雰囲気下における固体 ^2H NMR スペクトルを Fig.5 に示す。Ru ナノ粒子ではバルク試料には存在しない非常にブロードなピークが観測された。この成分は金属と相互作用して運動が束縛された重水素核によるものだと考えられる。詳細については当日発表する。

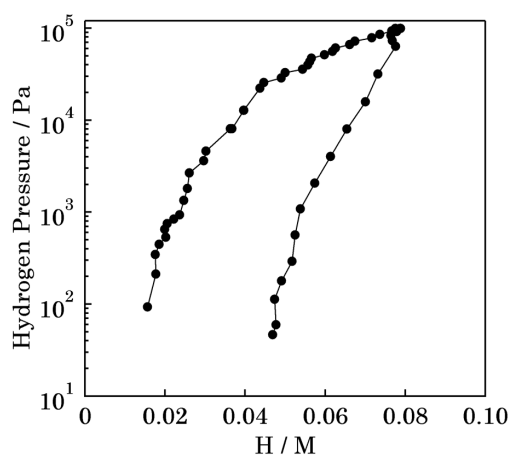


Fig.4 Ru ナノ粒子の PCT 曲線 (373K)

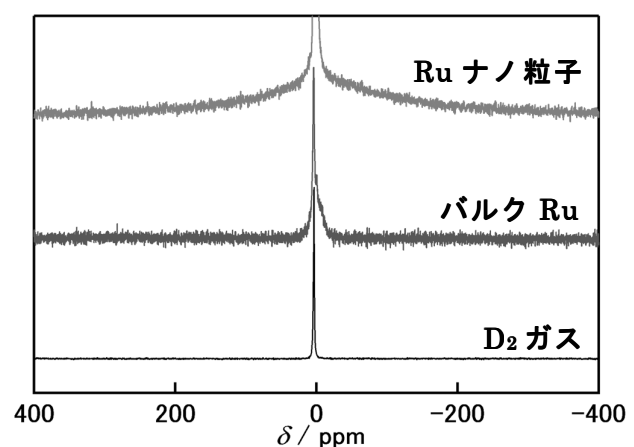


Fig.5 ^2H NMR スペクトル

[1] Xiaoping Yan, Hanfan Liu and Kong Yong Liew, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 3387

[2] R. B. McLELLAN, and W. A. OATES, *Acta Metallurgica.*, **21** (1973) 181