

4B01 水素吸蔵能を有する Pd_x/M_(1-x)合金ナノ粒子(M=Ir, Pt, Au)の系統的研究

(九大院理¹・JST-CREST²)

○小林浩和¹・山内美穂¹・北川 宏^{1,2}

【序論】 我々はこれまでに金属ナノ粒子特有の構造であるコア・シェル型に着目し、Pd をコアに、Pt および Ir をシェルとした Pd/M コア・シェル型ナノ粒子(M=Pt, Ir)の水素吸蔵特性について研究を行ってきた。バルクの Pd/Pt、Pd/Ir 合金が水素を吸蔵するためには 293 K、10 気圧以上の条件を必要とする。他方、それらの合金の直径 9 nm 程度のナノ粒子は、303 K、1 気圧で水素を吸蔵し、また、Pd/Ir ナノ粒子は Pd/Pt ナノ粒子に比べ、1.5 倍程度の水素を吸蔵することが我々の研究から明らかとなっている。この結果より、周期表で Pt の左隣に位置する Ir に変えるだけで、水素吸蔵量が大きく変化することがわかる。本研究では、シェル部を Pt の右隣の Au にかえた Pd/Au コア・シェル型ナノ粒子を合成し、その水素吸蔵特性を調べ、第五周期の連続して位置する金属(Ir, Pt, Au) と Pd の合金ナノ粒子についての系統的实验結果から合金の電子状態が水素吸蔵に及ぼす効果について考察する。

【実験】 保護剤としてポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を用い、H₂PdCl₄ をエタノール還元することでコアとなる Pd ナノ粒子を得た。さらに、Pd ナノ粒子と HAuCl₄・4H₂O を混合し、水素で還元することで、Pd_xAu_(1-x)ナノ粒子を作製した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察によって、得られたナノ粒子の粒径を調べた。粉末 X 線回折(XRD)測定は、波長 0.688284(1) Å の放射光(BL-1b at KEK-PF)を用い、真空および 86.7 kPa の水素圧力下において行った。さらに、金属ナノ粒子中に吸蔵された重水素の電子状態について調べるため、86.7 kPa の重水素圧力とともに封じた試料を用いて室温において固体 ²H NMR スペクトル測定した。

【結果】 得られた Pd ナノ粒子および Pd と Au の含有率の異なる Pd_xAu_(1-x)ナノ粒子(x=0.8, 0.5)の TEM 写真と粒径分散を図 1 に示す。コア部分の Pd ナノ粒子の平均粒径は 7.2 ± 1.4 nm であった。一方、Pd_xAu_(1-x)ナノ粒子の平均粒径は 8.4 ± 1.6 nm、9.1 ± 1.7 nm であった。これらの結果より、Au の金属結合半径を 0.14 nm とすると、Pd_xAu_(1-x)ナノ粒子では粒径 7.2 nm の Pd コアの周りにそれぞれ約 2 層、3 層の Au シェルが形成していると考えられる。

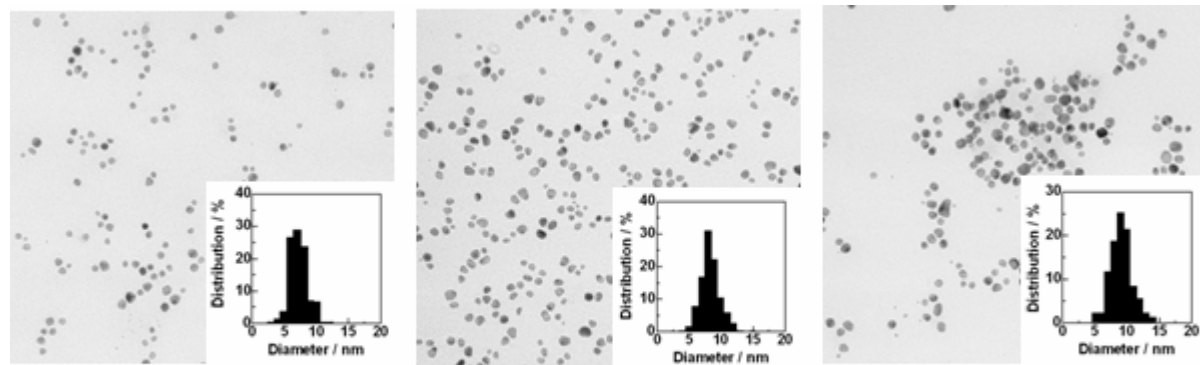


図 1. Pd(a)、Pd_{0.8}Au_{0.2}(b)および Pd_{0.5}Au_{0.5}(c)ナノ粒子(x=0.8, 0.5)の TEM 写真と粒径分散

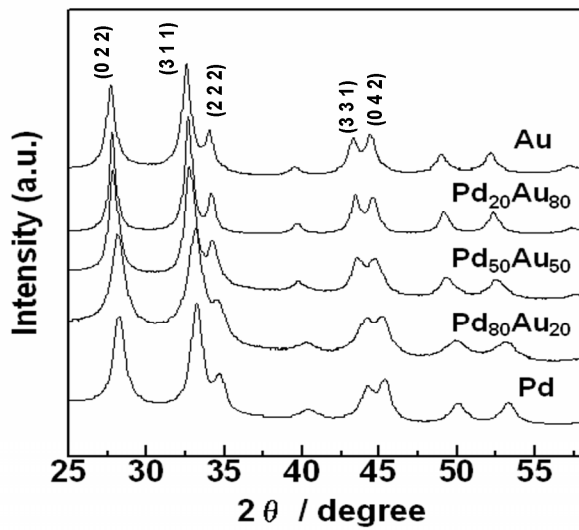


図 2 Pd_xAu_(1-x) ナノ粒子の粉末 X 線回折

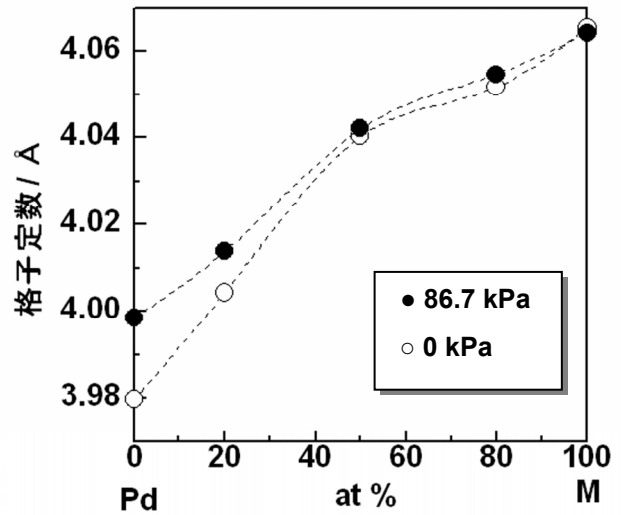


図 3 Pd_xAu_(1-x) ナノ粒子の水素圧力による格子定数変化

図 2 に Pd、Au および Pd_xAu_(1-x) ナノ粒子の XRD パターンを示す。Pd および Au ナノ粒子の XRD パターンは fcc 格子に帰属できることから、両ナノ粒子はバルクと同様に fcc 構造を有することがわかった。また、Pd_xAu_(1-x) ナノ粒子について、金属組成比に関係なく単一の fcc 格子からの回折パターンが得られ、さらにその回折ピークは Pd および Au ナノ粒子の間の位置に観測された。これらのことから、作製した Pd_xAu_(1-x) ナノ粒子は、コア・シェル型構造ではなく Pd と Au が原子レベルで混ざり合った固溶体型構造を有していることが明らかとなった。

図 3 に真空下および 86.7 kPa の水素圧力下における格子定数の金含有量に対するプロットを示す。真空下の格子定数は金属組成比により連続的に変化し、また、Au 含有率の増加に伴い、水素圧力印加に伴う格子膨張の程度は減少することがわかった。水素圧力の導入後の Pd ナノ粒子の格子定数の変化量は +0.019 Å、一方、Pd_{0.8}Au_{0.2} ナノ粒子においては +0.009 Å であった。この結果より、Pd_{0.8}Au_{0.2} ナノ粒子の水素吸蔵量は Pd ナノ粒子のものに比べて小さいと推測される。

303 K における Pd、Pd/Pt、Pd/Ir および Pd/Au ナノ粒子 (Pd = 80at%) の水素圧力組成等温 (PCT) 曲線を図 4 に示す。Pd/Au ナノ粒子において、金属—水素の固溶体相から水素化物相への転移に対応する平衡水素圧力のヒステリシスが観測された。また、その水素吸蔵量 (H/M) はこれまで作製したナノ粒子の中で最も小さな値を示した。この結果は金属の種類を選択することで水素吸蔵量の自在制御が可能であることを示唆している。メカニズムの詳細については当日報告する。

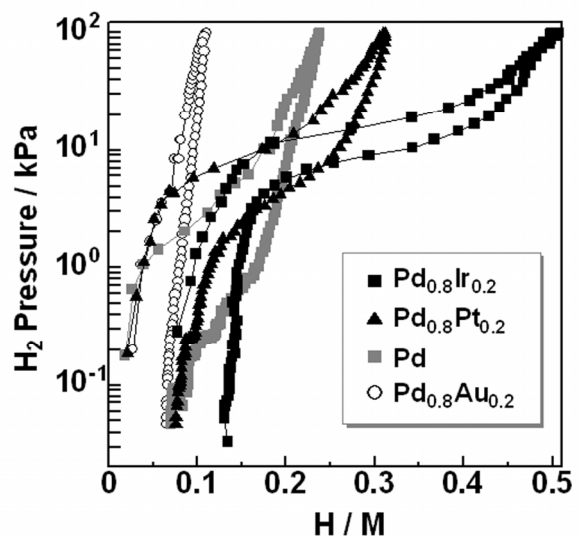


図 4 Pd/M ナノ粒子の PCT 曲線 (M=Ir, Pt, Au)