

## 二元合金ナノ粒子の構造制御と触媒特性

(北大・触セ<sup>1</sup>, JST-PRESTO<sup>2</sup>, 北大・理<sup>3</sup>, JST-CREST<sup>4</sup>)  
 山内 美穂<sup>1,2</sup>, 大久保 和哉<sup>3</sup>, 佃 達哉<sup>1,4</sup>, 阿部 竜<sup>1</sup>

【序】これまでの研究を通して、水素との親和性の高い金属・合金においては、水素の吸放出に伴う格子の膨張収縮によりナノ粒子中の金属原子の再配列が低温で促進されることを見出した[1]。そこで現在、水素の吸放出プロセスを合金ナノ粒子の精密構造制御法として積極的に取り入れることにより、新奇触媒材料の創製を目指している。本研究では、バルクでCu原子とPd原子が交互に並んだ規則bcc(B2)相が知られているCuPd合金ナノ粒子を取り上げ、合金構造の制御法を開発するとともに、構造-触媒活性の相関を調べた。

【実験】CuPdナノ粒子(Cu:Pd=1:1)は、等モル量の酢酸銅(II)一水和物と酢酸パラジウム(II)と被覆剤であるポリ[N-ビニル-2ピロリドン]K30(PVPと省略する)の水溶液に、水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加え、273-323 Kで30分間攪拌することで調製し、再沈澱法により副生成物と過剰量のPVPを除去した。作製した試料を373 Kにて脱気し、0.1-2 MPaの水素を印加する処理(水素処理)を行った。得られた試料の電子顕微鏡観察(TEM)はJEM-2000FXを用いて行った。Cu K $\alpha$ 線による粉末X線回折(XRD)測定はRINT-2000/PCを用いて行い、SPring-8のBL02B2にて水素圧力下での粉末X線回折(in-situ XRD)を測定した。合金ナノ粒子を酸化チタンP25に担持した試料(0.1-1wt%)を作製し、25vol%のメタノール水溶液に分散させ、閉鎖循環系(幕張理化学硝子製作所製)とXeランプを用いて、光による水素還元反応に対する触媒活性を調べた。

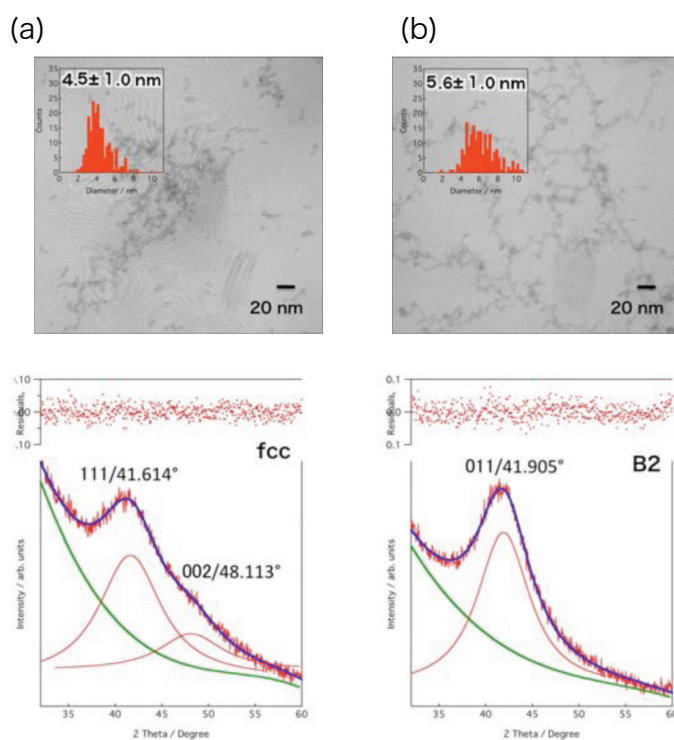


図1 (a)273 K および (b) 303 K で調製した試料のTEM像(上)と粉末XRDパターン(下)。

【結果と考察】モノマーに換算して金属の40-100当量のPVPを使用した場合、273、303 Kで調製すると黒褐色の透明溶液が得られたが、323 Kでは沈殿物が生じた。これは、323 Kでは金属凝集のため、分散性のよい粒子は得られないことを示している。

273、303 K にて作製した試料の TEM 像と Cu K $\alpha$  線を用いた粉末 XRD パターンを図 1 に示す。図 1 より 273 および 303K で調製すると直径  $4.5 \pm 1.0$ 、 $5.6 \pm 1.0$  nm の一部つながった構造のナノ粒子が生成することがわかった。回折パターンを Voigt 関数を用いてフィッティングしたところ、273 K で調製した試料では  $41.6^\circ$ 、 $48.1^\circ$  に fcc 格子の (111)、(002) からの回折を、303 K の試料では  $41.9^\circ$  に B2 格子の(011)からの回折を想定することで実験結果を再現できた。図 2 に 303K で調製した試料の in-situ XRD 測定の結果を示す。水素印加前の試料からの回折はバルクの B2 型 CuPd の (011) ピークの位置よりも低角度に観測され、373 K に昇温しても変化はほとんど現れない。5 kPa の水素を印加すると回折ピークは高角度側にシフトし、ほぼ、バルクの回折ピーク的位置と一致した。水素を 100 kPa まで加圧、さらに減圧しても回折位置に変化はみられなかった。得られた回折パターンから格子定数を見積もると作製したばかりの試料の格子定数は 0.3036 nm であったが、5 kPa の水素を印加すると 0.2997 nm に減少し、100 kPa 印加するとバルクの定数 0.299 nm とほぼ一致した。以上の結果から、303 K で調製した CuPd ナノ粒子は B2 構造に近い構造をとり、低圧力の水素と反応すると短時間（数分）のうちに原子配列の再構成が起こり、バルクと同じ規則 B2 構造に変換することがわかった。B2 構造の CuPd ナノ粒子の合成に関する報告はなく、本研究が初めての例である。

図 3 に酸化チタンに担持した試料の光水素還元反応により発生した水素量の時間変化を示す。不規則 fcc 型および規則 B2 型ともに活性があり、不規則 fcc 型の方が高いことがわかった。それらの活性は活性が高いと言われている Pd ナノ粒子とほぼ同程度であり、CuPd ナノ粒子は水素発生の助触媒として有用であることが示唆された。CO に対する耐被毒性について調べたところ、Pd では 47% の性能劣化がみられたが、不規則 fcc 型 CuPd では 24%、規則 B2 型 CuPd では 14% であり、B2 型 CuPd は CO 被毒に耐性があることがわかった。

参考文献

[1] M. Nakaya, M. Kanehara, M. Yamauchi, H. Kitagawa, T. Teranishi, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7231 (2007).

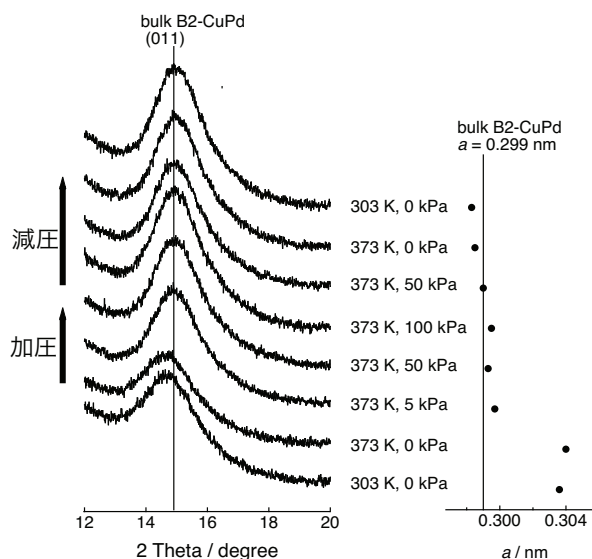


図 2 303 K で調製した CuPd ナノ粒子の水素圧力下 in situ 粉末 XRD パターンと見積もられた格子定数.

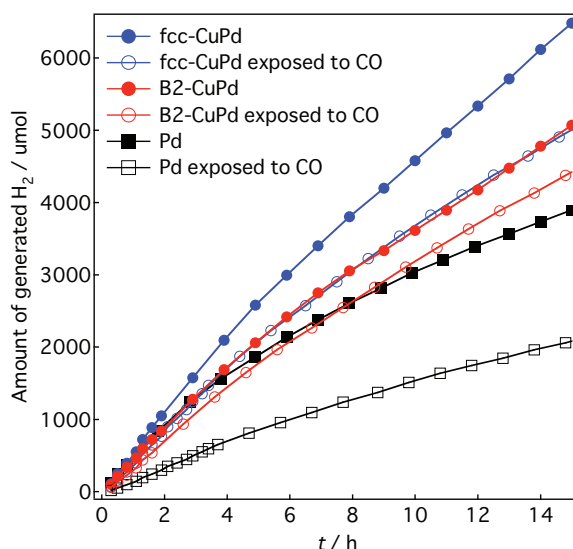


図 3 酸化チタンに担持した CuPd 上での光水素還元反応により発生した水素量の時間変化.