

PdRu 合金ナノ粒子の合成と構造

(京大院理^A、京大 iCeMS^B、JST-CREST^C)

草田康平^A、小林浩和^B、北川宏^{A,C}

【緒言】PdとRuは周期表において第5周期の遷移金属であり、その構造は、Ruはhcp構造、Pdはfcc構造と異なる。バルクにおいては、これらの構造の違いの為か、ほとんどの金属組成においてPdとRuが原子レベルで混じり合った固溶体型合金は得られておらず、その固溶体型合金の構造はわかっていない。一方、金属ナノ粒子は、比表面積の増大、ナノサイズ効果による電子状態の離散化などによりバルク金属とは異なる物理的・化学的性質を示すことが知られている。PdRu 合金ナノ粒子が得られた場合、表面歪みや原子配列の乱れの影響等によるエントロピーの増大からバルク金属とは異なる構造、相挙動を示すことが期待される。また、バルクのPdはその体積の約1000倍もの水素を吸蔵し、その水素吸蔵特性は電子状態と密接に関係する。特に、水素吸蔵量はdバンドのホール数に関係しており、仮にPdとRuが原子レベルで混じり合った固溶体型合金を形成した場合、その水素吸蔵量に変化が生じると考えられる。つまり、電子数の2つ少ないRuがPdと固溶することで合金のdバンドのホール数が増大し、その水素吸蔵量も増大すると予想される。本研究では液相還元法により固溶体型PdRu合金ナノ粒子を作製し、その水素吸蔵特性を調べることを目的とした。

【実験】PdRu 合金ナノ粒子は、保護剤として poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)(PVP) を用い、還元溶液と $K_2[PdCl_4]$ 、 $RuCl_3 \cdot nH_2O$ の混合水溶液を混合することで両金属イオンを同時還元して合成した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、得られたナノ粒子の平均粒径を調べた。粉末 X 線回折(XRD)測定により、PdとRuの原子レベルでの固溶状態を調べた。さらに、水素吸蔵/放出に伴う構造変化について調べるため、SPring-8 BL02-B2において、303 Kで、真空下および、100 kPaの水素圧力下でのXRDを測定した($\lambda = 0.579118 \text{ \AA}$)。

【結果】TEM像から得られたPd₅₀Ru₅₀合金ナノ粒子の平均粒径を算出すると $7.6 \pm 0.8 \text{ nm}$ であった(図1)。放射光を用いた粉末 X 線回折パターンを図2に示す。図2の回折パターンよりPdナノ粒子、Ru

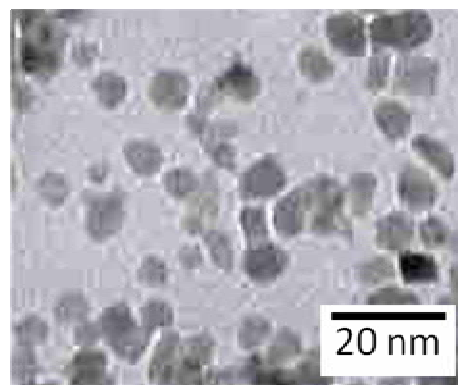


図1 : Pd₅₀Ru₅₀ ナノ粒子の TEM 像

ナノ粒子はそれぞれ、fcc、hcp 構造を有することがわかる。合金ナノ粒子の金属組成比を変えていくと、Pd₇₅Ru₂₅、Pd₅₀Ru₅₀ ナノ粒子の回折パターンは fcc 構造のパターンに一致しているが、Pd₂₅Ru₇₅ ナノ粒子の回折パターンは hcp 構造のパターンへと変化している。また、これら合金ナノ粒子の XRD パター

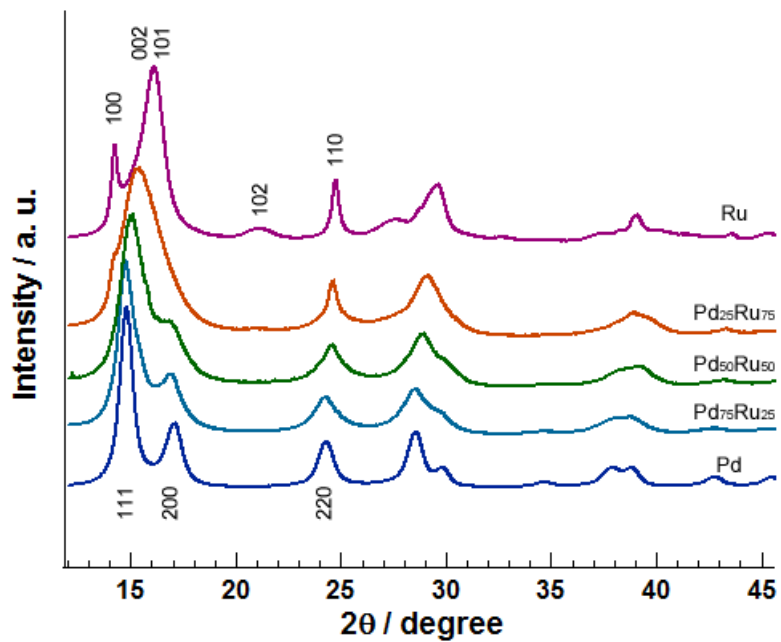


図 2 : Pd_xRu_{100-x} ナノ粒子の XRD パターン

ーンは単体の Pd、Ru ナノ粒子のピーク位置とは異なっているため Pd と Ru は分離しているのではなく固溶していると考えられる。図 3 に 303 K における Pd₅₀Ru₅₀ ナノ粒子の水素雰囲気下における in-situ 粉末 XRD パターンを示す。水素圧力下(100 kPa)の回折パターンは合成直後のものと同様、fcc 構造を示すが、ピーク位置のシフトが観測された。このことから、Pd₅₀Ru₅₀ ナノ粒子は水素圧力をかけることで、水素を吸蔵していることが示唆された。さらに、

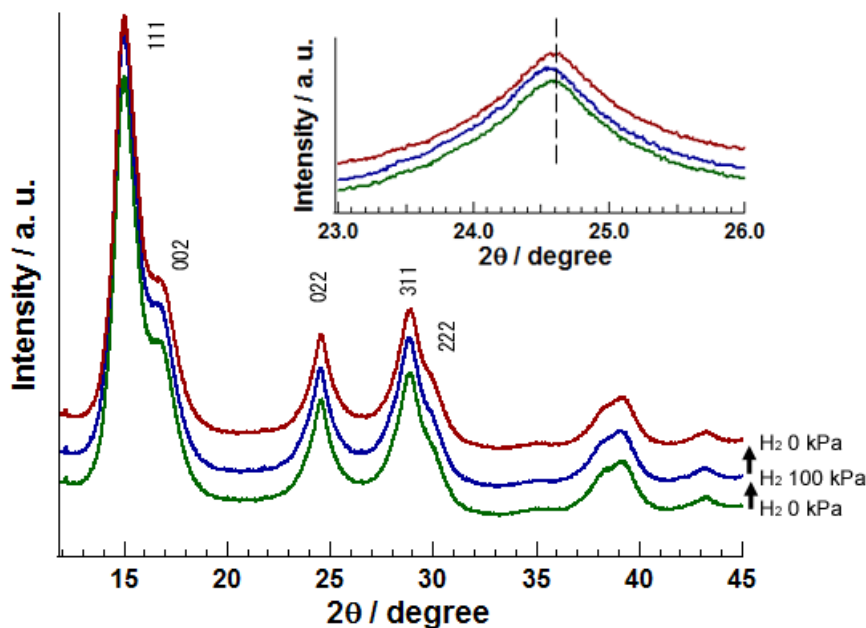


図 3 : Pd₅₀Ru₅₀ ナノ粒子の in-situ 粉末 XRD パターン

その後真空下(0 kPa)の回折パターンでも Pd₅₀Ru₅₀ ナノ粒子は fcc 構造を保持していることがわかる。また、ピーク位置は水素導入前と同じ値に戻るから、吸蔵した水素を放出することが示唆された。PdRu ナノ粒子の水素吸蔵特性の詳細については当日議論する。