

## 形状制御されたPd及びPd/Ptナノクリスタルの合成と水素吸蔵特性

(京大院理<sup>1</sup>、京大iCeMS<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup>)

辺見航次郎<sup>1</sup>、小林浩和<sup>2</sup>、北川宏<sup>1 2 3</sup>

【序】我々はこれまでに、金属ナノ粒子特有であるコア・シェル構造に着目し、Pd をコアに、Pt をシェルとした Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子の水素吸蔵特性について研究を行い、Pd/Pt ナノ粒子が水素を高密度に吸蔵することを明らかにした。最近、金属粒子のサイズに加えて、形状が化学的・物理的性質に影響を与える重要な因子であることが報告されている。そこで本研究では、立法体型および八面体型の Pd ナノクリスタルを作製し、形状が水素吸蔵特性に与える影響について調べた。さらに立法体型 Pd ナノクリスタルの周りに Pt シェルを被覆させた際の水素吸蔵特性変化についても検討した。

【実験】保護剤として poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)(PVP)用い、Pd 塩をアスコルビン酸およびクエン酸で還元することで、立方体型と四面体型の Pd ナノクリスタルをそれぞれ作製した。さらに、得られた立方体型 Pd ナノクリスタルの溶液中に Pt 塩を加え、アスコルビン酸により還元することで立法体型 Pd ナノクリスタルの周りを Pt が被覆した Pd/Pt ナノクリスタルを作製した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察によって、得られたナノクリスタルの粒径および形状を調べた。また、水素が吸蔵された際の格子の膨張について調べるため、水素圧力下での粉末 X 線回折(XRD)測定(SPring-8 BL02B2、水素圧力 0 ~ 1 atm、 $\lambda = 0.57803(3) \text{ \AA}$ )を行った。さらに、水素圧力-組成等温(PCT)曲線測定および固体重水素 NMR 測定によりナノクリスタルの水素吸蔵特性を調べた。

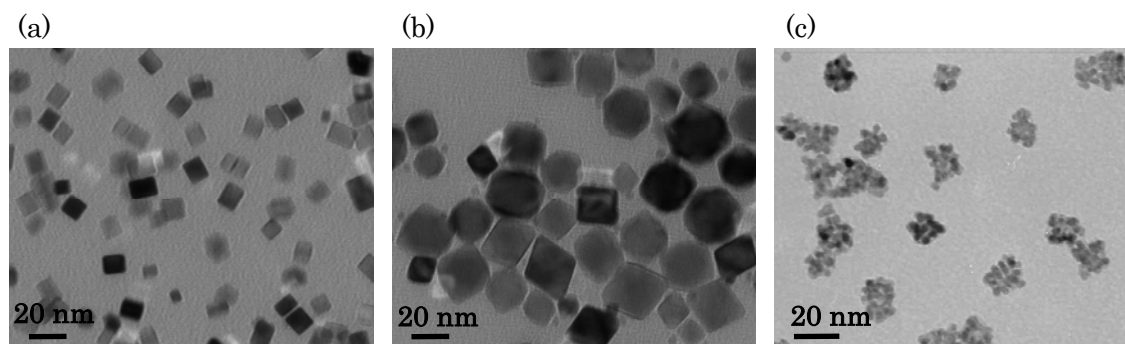


図 1 (a) 立方体型 Pd ナノクリスタル、(b) 八面体型 Pd ナノクリスタル、(c) Pd/Pt ナノクリスタルの TEM 像

【結果と考察】TEM 写真から、立方体型、八面体型 Pd ナノクリスタルおよび Pd/Pt ナノクリスタルの平均粒径はそれぞれ  $11.7 \pm 1.6$  nm  $22.0 \pm 3.1$  nm  $15.3 \pm 2.8$  nm であった(図 1)。得られた Pd/Pt ナノクリスタルはコア部に用いた立方体型 Pd ナノクリスタルとは異なり、デンドリック構造を有することがわかった(図 1c)。図 2 に立方体型 Pd および Pd/Pt ナノクリスタルの水素圧力下粉末 XRD 測定結果を示す。図 2b より、Pd/Pt ナノクリスタルの構造は立方体型 Pd ナノクリスタルと同様、fcc 構造を形成していることがわかった。また、Pd/Pt ナノクリスタルにおいて水素圧力をかけると水素吸蔵に伴う回折ピークの低角度側へのシフトが観測された(図 2b)。そのシフト値は立方体型 Pd ナノクリスタルよりも小さいことから、水素吸蔵に伴う格子の膨張は小さいことがわかった。

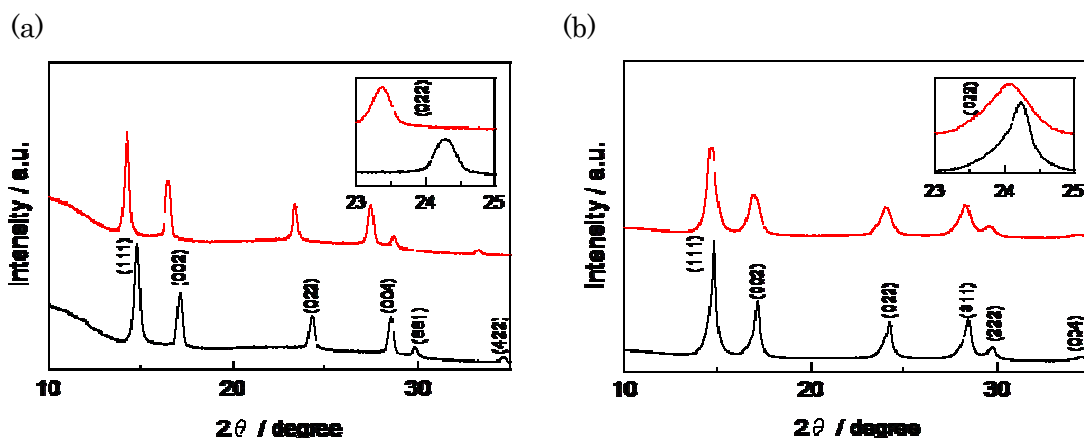


図 2 (a) 立方体型 Pd ナノクリスタルおよび(b) Pd/Pt ナノクリスタルの XRD パターン  
(黒線:水素圧 0 kPa 赤線:水素圧 101 kPa)

図 3 の水素圧力-組成等温(PCT)曲線より、立方体型 Pd ナノクリスタルはバルク Pd と類似した水素吸蔵特性を示した(図 3a)。一方、Pd/Pt ナノクリスタルでは立方体型 Pd ナノクリスタルに比べて、水素吸蔵量が減少し、水素吸蔵・放出圧力(プラトー圧力)が上昇していることがわかった。この結果はコア部の周りに Pt を被覆することでプラトー圧力制御できる可能性を示唆している。当日は Pd/Pt ナノクリスタルの水素吸蔵特性の詳細と Pd の形状が水素吸蔵特性に与える影響について議論する。

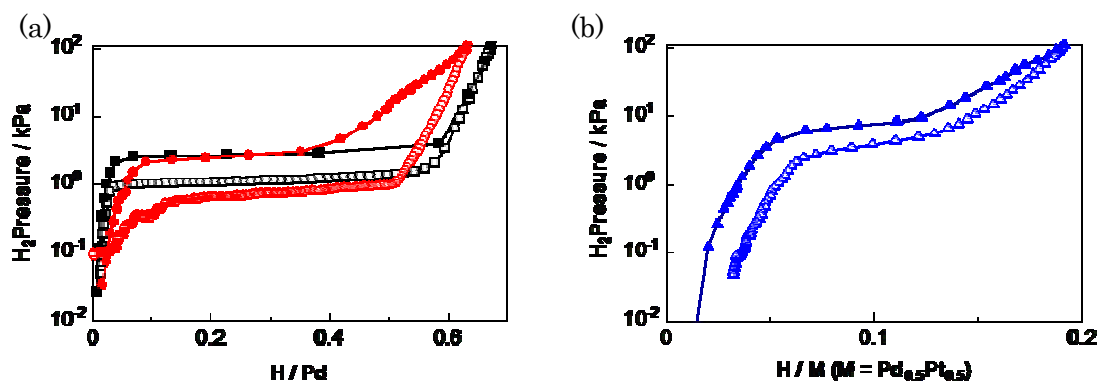


図 3 (a) 立方体型 Pd ナノクリスタル、バルク Pd および(b) Pd/Pt ナノクリスタルの PCT 曲線(303 K)

( : 立方体型 Pd ナノクリスタルの水素吸蔵および放出 : バルク Pd の水素吸蔵および放出過程  
 : Pd/Pt ナノクリスタルの水素吸蔵および放出過程)