

(九大院理<sup>1</sup>, 筑波大化<sup>2</sup>, 北陸先端大材料<sup>3</sup>, 物材機構<sup>4</sup>, 科技団さきがけ 21<sup>5</sup>)  
 ○小林 浩和<sup>1</sup>, 山内 美穂<sup>2</sup>, 池田 龍一<sup>2</sup>, 寺西 利治<sup>3</sup>, 板東 義雄<sup>4</sup>, 北川 宏<sup>1,5</sup>

**【序論】** バルクのPdは水素を高密度に吸蔵し、Ptは高い水素分子解離能を有する。したがって、PdコアとPtシェルで構成されるPd/Ptコアシェル型ナノ粒子は、Pd単一ナノ粒子とは異なる、優れた水素吸蔵特性を示すものと期待される。本研究ではPd/Ptコアシェル型ナノ粒子を作製し、水素圧に伴う構造変化および水素吸蔵挙動について調べた。

**【実験】** 粒径を制御するため保護剤としてポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)を用い、 $H_2PdCl_4$ 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 $H_2PtCl_6$ を混合し、水素およびエタノールで還元することで、Pd/Ptコアシェル型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。また、水素圧下における構造を調べるため、高エネルギー加速器研究機構において、Pdナノ粒子およびPd/Ptコアシェル型ナノ粒子の粉末X線回折の水素圧変化を測定した。BELSORP18-PLUS高精度ガス吸着装置を用いて1気圧以下の水素圧組成等温(PCT)曲線測定を行い、得られたナノ粒子の水素吸蔵特性を調べた。

**【結果と考察】** 得られたPdナノ粒子およびPd/Ptコアシェル型ナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)写真と粒径分散をFig. 1に示す。Pdナノ粒子とPd/Ptコアシェル型ナノ粒子の粒径は、平均  $9.4 \pm 3.1$  nm、および  $11.2 \pm 2.7$  nm と見積もられた。Pd/Ptナノ粒子は、コア部分に用いたPdナノ粒子よりも約2nm大きいことから、Pdコアの外側に約3層のPtシェルを有していると考えられる。

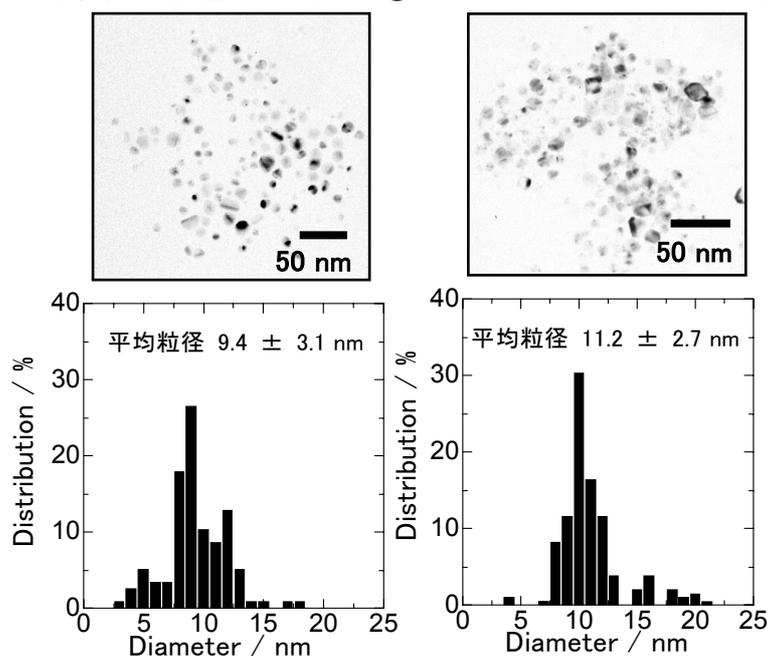


Fig. 1 (a) Pdナノ粒子の粒径分散 (b) Pd/Pt型ナノ粒子の粒径分散

粉末X線回折の結果をFig. 2に示す。真空において、Pdナノ粒子とPd/Ptコアシェル型ナノ粒子の回折ピークはほぼ同じ位置に観測された。これらの回折パターンからPdナノ粒子とPd/Ptコアシェル型ナノ粒子の格子定数を求めると3.901 Å、3.896 Åとなった。水素圧700 TorrにおけるPdナノ粒子およびPd/Ptコアシェル型ナノ粒子の格子定数を見積もるとそれぞれ4.021 Å、4.004 Åとなり、水素吸蔵に伴う格子の膨張には大きな違いはなかった。回折パターンの水素圧依存性をみると、Pdナノ粒子では100 Torrで格子膨張に伴う回折ピークの低角側へのシフトが観測されたのに対し、Pd/Ptコアシェル型ナノ粒子では700 Torrで同様なシフトがみられた。したがって、Pd/Ptコアシェル型ナノ粒子の水素吸蔵に伴う構造変化のメカニズムはPdナノ粒子と異なると考えられる。

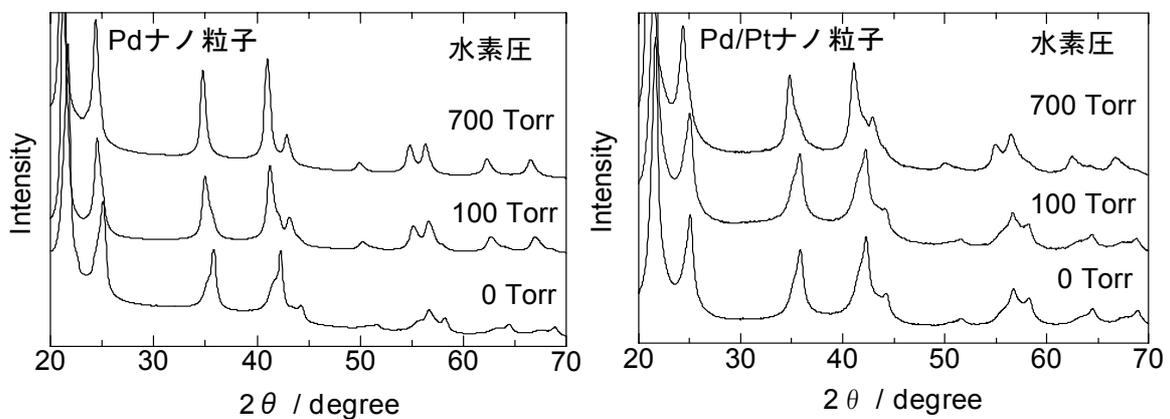


Fig. 2 粉末X線回折パターンの水素圧力依存性

Pdナノ粒子及びPd/Ptコアシェル型ナノ粒子の333 Kにおける吸着側の水素圧-組成等温(PCT)曲線をFig. 3に示す。PCT曲線の測定結果から、Pdナノ粒子では水素固溶相から水素化物相への相転移を示すプラトーが観測された。Pd/Ptコアシェル型ナノ粒子においてもプラトーが観測されたことから、Pd/Ptナノ粒子も水素を吸蔵することが分かった。さらに、Pd/Ptコアシェル型ナノ粒子では、Pdナノ粒子よりもプラトー圧が高く、プラトー領域が狭いことが明らかとなった。詳細な結果については当日発表する。

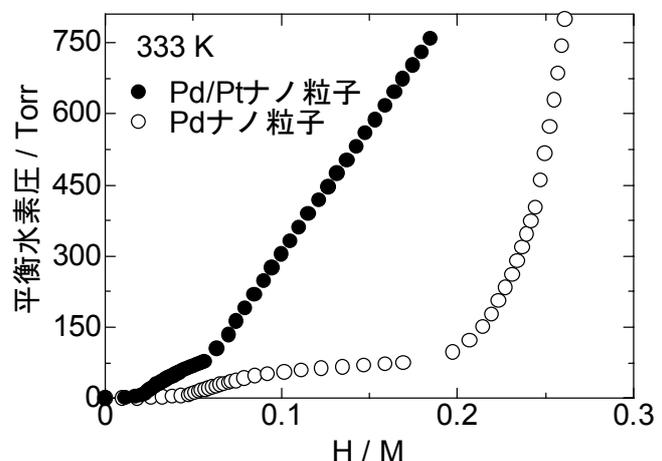


Fig. 3 水素圧-組成等温曲線(吸着側)