

# 1B17 Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子の水素吸蔵と構造変化

(九大院理) 小林浩和, 山内美穂, 北川 宏

[序論] 溶液中で行う化学的還元法によって、水素吸蔵能力を持つ Pd をコア部に、水素分子解離能力のある Pt をシェル部とするコア・シェル型構造を有する金属ナノ粒子を得ることができる。この Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子は、Pd 単一金属ナノ粒子より迅速な吸蔵特性を示し、優れた水素吸蔵体になると期待される。本研究では粒径分散の極めて小さい Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子を作製し、その水素吸蔵特性及び水素吸蔵に伴う構造変化について調べることを目的とした。

[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 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 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。また、加える $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の量を変えて合成を行い、Ptシェルの厚みが異なるいくつかのPd/Ptナノ粒子を調製した。得られたナノ粒子の粒径を透過型電子顕微鏡(TEM)観察によって求めた。また、水素吸蔵に伴う構造変化について調べるため、100、1気圧で水素の吸蔵/放出過程(水素処理)を数回繰り返した後、真空脱気した試料について粉末X線回折測定を行った。(BL-1B at KEK-PF、波長：0.68666(1) )

[結果] 得られた Pd ナノ粒子および Pt シェルの厚みが異なる 3 種類の Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子の 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  $5.9 \pm 0.8$  nm であった。一方、Pd/Pt ナノ粒子の平均粒径は  $7.0 \pm 0.9$  nm、 $7.4 \pm 0.9$  nm、 $8.1 \pm 0.9$  nm であった。これは、Pt の金属結合半径を 0.14 nm とすると、Pd/Pt ナノ粒子では粒径 5.9 nm の Pd コアの周りにそれぞれ約 1 層、2 層、4 層の Pt シェルが形成していると考えられる。

図 2 に Pd および Pt シェルの厚みが異なる 3 種類の Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子の粉末 X 線

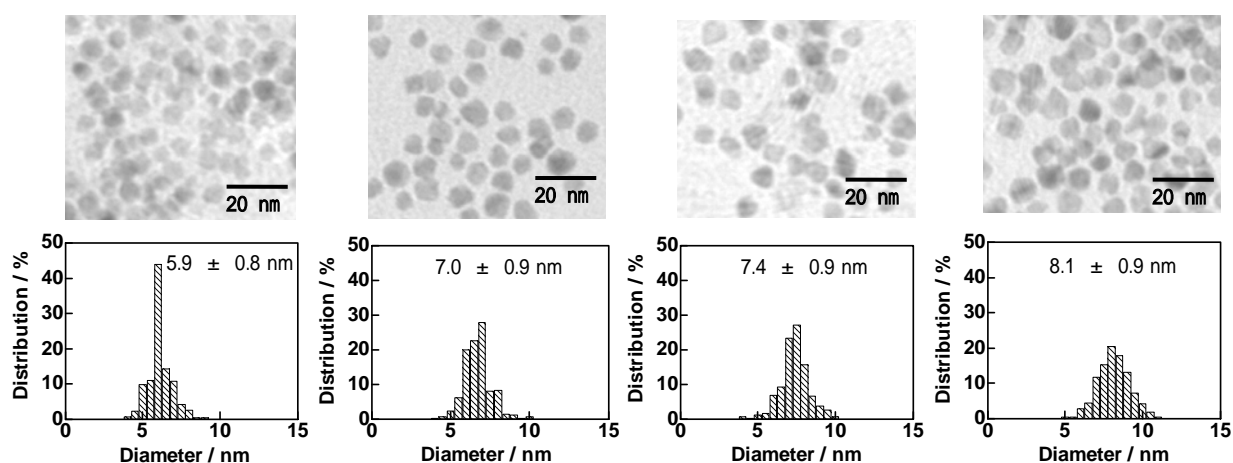


図 1. Pd および Pd/Pt ナノ粒子の TEM 写真と粒径分散

(左端は Pd ナノ粒子、残りは Pt シェルの厚みが異なる 3 種類の Pd/Pt ナノ粒子)

回折パターンを示す。ここで(4 2 0)面の回折ピークに着目すると、Pd ナノ粒子では単一の fcc 格子からの回折ピークのみ観測されたが、2、4 層の Pt シェルを有する Pd/Pt ナノ粒子の回折パターンはそれぞれ fcc 構造をとる Pd コアと Pt シェルからの回折の足し合わせで再現された。Pt シェルの厚みが2層、4層と増加すると、高角度側のピークの強度は大きくなっている。このことから、Pd/Pt ナノ粒子の回折における高角度側のピーク成分は、シェル部の Pt 格子からの回折ピークであると考えられる。したがって、Pd/Pt ナノ粒子において、コア部の Pd の格子定数はシェル部の Pt よりも大きく、バルクにおける格子定数の関係とは逆であることがわかった。

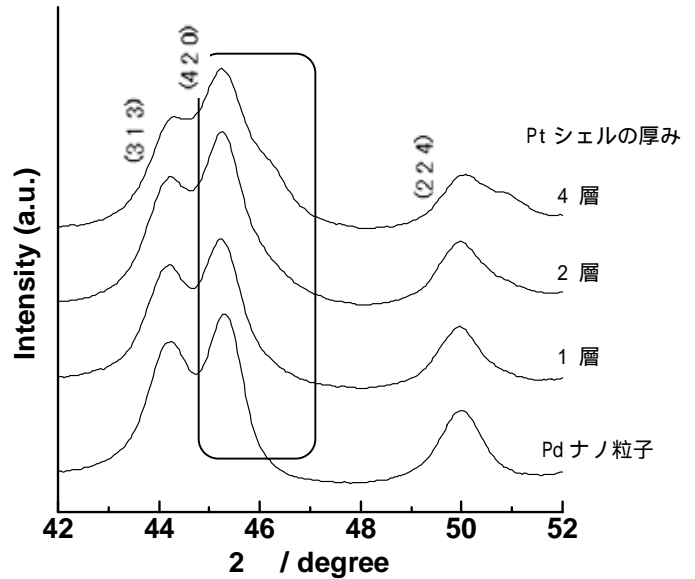


図 2. Pd および Pd/Pt ナノ粒子の粉末 X 線回折パターン

図 3 に Pt シェルの厚みが 4 層である Pd/Pt ナノ粒子の水素処理回数による粉末 X 線回折パターンの変化を示す。水素処理を繰

り返すと、コア・シェル型の Pd と Pt に対応するピーク位置は変化していくことがわかった。この水素処理に伴うピーク位置の変化を詳細に調べるため、回折ピークから格子定数を計算すると図 4 になる。水素処理を 1 回行うと、Pd の格子定数は小さくなり、一方、Pt の格子定数は若干大きくなった。2 回目以降は格子定数の値が 1 つになり、単一の fcc 格子に由来する回折パターンに変化することがわかった。このことから水素処理に伴い Pd/Pt ナノ粒子はコア・シェル型から固溶体型へ構造変化することが明らかになった。詳細については当日発表する。

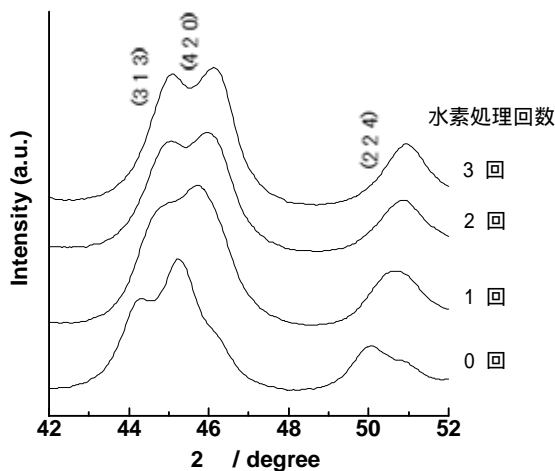


図 3. Pt シェルの厚みが 4 層である Pd/Pt ナノ粒子の粉末 X 線回折パターンの水素処理回数依存性

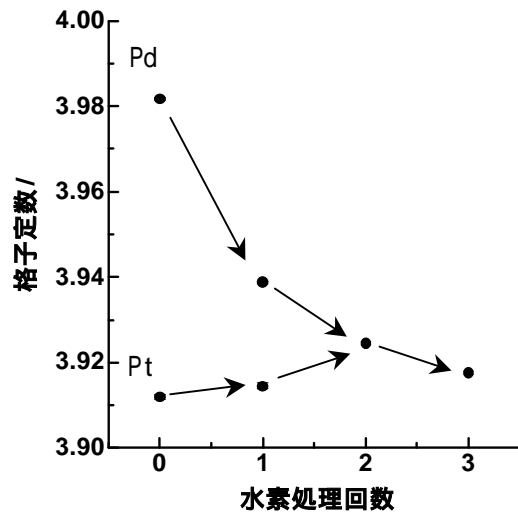


図 4. Pt シェルの厚みが 4 層である Pd/Pt ナノ粒子の水素処理回数に伴う格子定数の変化