

【序】 我々は最近、粒径 4.4–17.3 nm の Pd 粒子に吸蔵された重水素について ^2H NMR スピン-格子緩和時間測定を行ったところ、50 K 以下に Pd ナノ粒子に固有な緩和現象を見出した。これは、バルクの fcc 金属中では観測されない重水素のトンネリングがナノ粒子中で観測されたことを意味している。本研究では、水素のトンネリングについて詳細な知見を得るため、より強い水素間の相互作用をもたらすと期待される bcc 構造を形成する CuPd 合金に着目した。バルクの CuPd 合金には、Cu と Pd の広い組成範囲で fcc と bcc の二つの構造が安定に存在する。bcc 構造の CuPd 中における水素の拡散速度は fcc 構造をとる Pd に比べて大きく、bcc 構造の CuPd よりも 2 オーダーほど大きいことが報告されている^{1, 2)}。したがって、CuPd ナノ粒子における水素間の相互作用には、バルク CuPd 中あるいは Pd ナノ粒子中とは異なる挙動が観測されるものと期待される。本研究では、組成の異なるいくつかの CuPd 粒子を作製し、それらの構造および水素吸蔵挙動について研究を行った。

【実験】 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と PdCl_2 を金属原料として CuPd ナノ粒子を合成した。いくつかの異なる金属比の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と PdCl_2 の水溶液を調製し、粒子凝集を防ぐ目的で水溶性ポリマーであるポリ[N-ビニル-2-ピロリドン]を単分子量で金属の 10–60 倍量加え、10–30 分程度攪拌した。この水溶液に 0.02 M のヒドラジン水溶液を滴下し、3 時間加熱・還流することで、CuPd 合金ナノ粒子を得た。過剰量のポリマーや生成した塩を取り除くため、得られたコロイド溶液を溜去したのち、エタノールに再溶解し、ジエチルエーテル添加による再沈殿の後、上澄みを除去する操作を 3–4 回行った。得られたナノ粒子の電子顕微鏡像は、JEM-2000FX 電子顕微鏡で撮影した。得られた TEM 像中の 200 個の粒子の統計からナノ

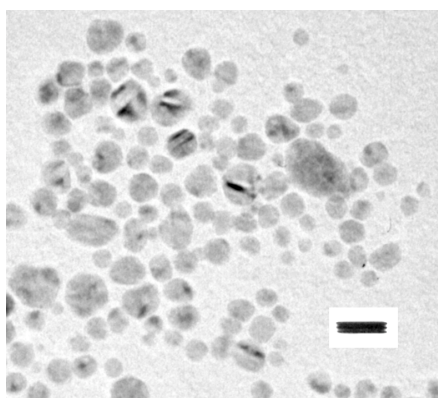


図 1 CuPd ナノ粒子の TEM 像

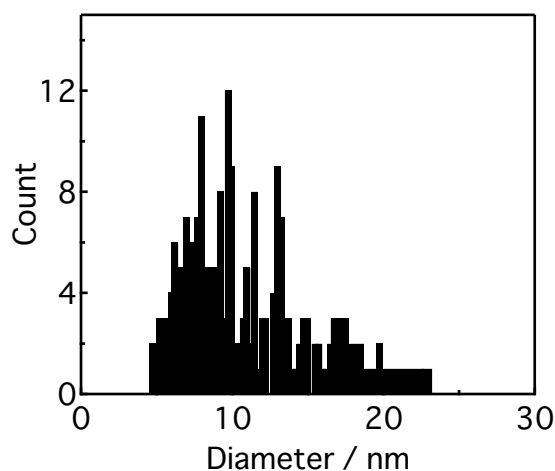


図 2 CuPd ナノ粒子の粒径分散

粒子の平均粒径を見積もった。室温における粉末 X 線回折測定は、島津 X 線回折装置 XD-D1 を用いて行った。

【結果と考察】 図 1 に Cu : Pd = 1 : 1 の仕込み比で調製したナノ粒子の TEM 像を示す。得られた TEM 像より平均粒径を見積もると 10.1 ± 2.9 nm のナノ粒子が得られたことがわかった。このナノ粒子の粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。参照データとして、粒径 7.1 ± 0.6 nm のポリマー被覆 Pd ナノ粒子と Cu 微粉末の結果を合わせて図 2 に示す。得られたナノ粒子の回折ピークの線幅は、Pd ナノ粒子と同程度であり、このナノ粒子の粒径は 10 nm 前後であることが粉末 X 線回折からも確認された。また、回折パターンは単一の fcc 格子によるものであることから、得られたナノ粒子は Cu および Pd ナノ粒子の混合物ではなく、単一の CuPd 固溶体ナノ粒子であることが明らかになった。それぞれの回折パターンから格子定数は、Cu 微粉末で $0.36155(5)$ nm、Pd ナノ粒子では $0.393(5)$ nm、CuPd ナノ粒子では $0.3886(3)$ nm と見積もられた (表 1)。これより、仕込量で Cu: Pd = 1:1 の金属 CuPd ナノ粒子の格子定数は Cu と Pd ナノ粒子の間の値をとるが、Pd に近い値を示すことがわかった。当日は、CuPd ナノ粒子の水素吸蔵特性についても報告を行う。

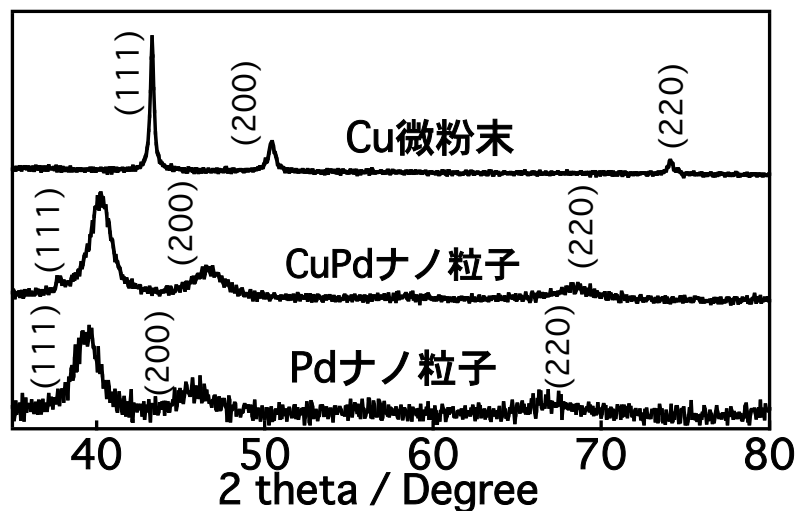


図 3 室温における粉末 X 線回折

表 1 粉末 X 線回折より求めた格子定数

	Cu 微粉末	Pd ナノ粒子	CuPd ナノ粒子
格子定数 / nm	$0.36155(5)$	$0.393(5)$	$0.3886(3)$

参考文献

- 1) J. Piper, J. Appl. Phys., 37, 715 (1966).
- 2) P. Kamakoti and D. S. Sholl, J. Membr. Sci., 145, 154 (2003).