

## PdAg ナノ粒子の構造と水素吸蔵特性

(九大院理) 森田均、山内美穂、北川宏

【序論】直径数十ナノメートル以下の金属ナノ粒子は、表面積の増大、電子準位の離散化などにより、バルク金属には見られない特異な物理的・化学的性質を発現することが知られている。水素を吸蔵する合金として知られ、高い水素透過能を有する PdAg 合金においても、サイズの減少に伴い特異な構造変化や相挙動が発現することが期待される。本研究では、化学的還元法により様々な金属組成比の PdAg ナノ粒子を作製し、格子定数の金属および水素組成比依存性を調べ、水素吸蔵特性の評価を行った。

【実験】PdAg ナノ粒子は保護ポリマーである poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) の存在下、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と AgNO<sub>3</sub> の混合水溶液に還元剤としてエタノールを加え、両金属イオンを同時還元することにより合成した。金属組成は原料の混合比を変えることで調整した。得られた PdAg ナノ粒子は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、その平均粒径を見積もり、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) によりその金属組成比を決定した。粉末 X 線回折 (XRD) 測定は、波長 0.51627(1) の放射光 (SPring-8 BL02B2) を使い、真空および 650 Torr の水素圧力下において行った。水素圧力-組成等温 (PCT) 曲線の測定は、303 ~ 373 K の温度範囲で、0 ~ 900 Torr の水素圧力下で行った。

【結果と考察】TEM 観察の結果から、PdAg ナノ粒子の平均粒径はすべての試料において約 5 nm であることがわかった (図 1)。図 2 に Ag = 46 at.% の PdAg ナノ粒子の XRD パターンを示す。真空下、および 650 Torr の水素圧力下のい

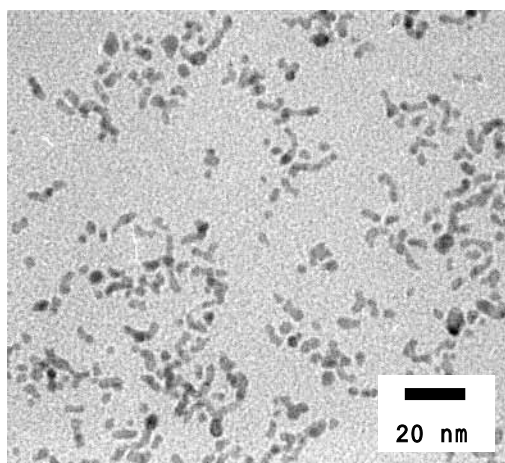


図 1 PdAg ナノ粒子の TEM 像。  
Ag = 46 at.%  
平均粒径  $4.7 \pm 1.2$  nm

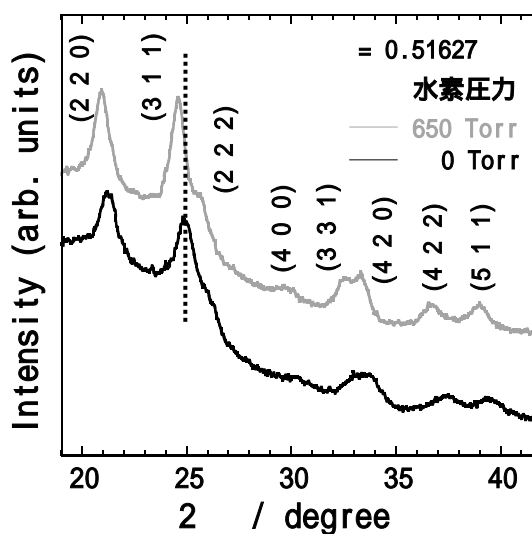


図 2 PdAg ナノ粒子の XRD パターン。  
Ag = 46 at.%

ずれにおいても、その XRD パターンから PdAg ナノ粒子は fcc 構造を有することがわかった。また、両者の回折パターンを比較すると、650 Torr の水素圧力下における回折パターンのほうが低角度側へシフトしており、格子の膨張が確認された。この格子の膨張から、PdAg ナノ粒子は水素吸蔵をすることが明らかとなった。

また、他の金属組成比の試料についての XRD パターンも同様に fcc 構造であることがわかった。その回折ピークから格子定数を求め、真空および 650 Torr の水素圧力下における格子定数-金属組成曲線を作成した(図3)。真空下でのナノ粒子とバルクの格子定数を比較すると、Ag 含有率の低い領域において、ナノ粒子のほうが大きいことがわかった。また、水素吸蔵による格子の膨張(水素圧力下と真空下での格子定数の差)を Ag 含有率の低い領域で比較すると、ナノ粒子においては膨張が小さいことがわかった。そしてその格子の膨張は Ag = 約 50 at.% までほぼ変化がないことが明らかとなった。これらの結果より、PdAg ナノ粒子ではバルクとは異なる相挙動を示すことが示唆された。

図4に Ag = 42 at.% の PdAg ナノ粒子における PCT 曲線の吸蔵側を示す。PCT 曲線は高温になるにつれ、高圧側へシフトしていることから、PdAg ナノ粒子の水素吸蔵は発熱反応であることがわかった。この温度変化は同程度の金属組成比でのバルクのものと比較すると若干小さいため、発熱量はバルクよりも小さいと考えられる。以上の結果より、PdAg ナノ粒子ではバルクと比較し、水素が溶解することによる安定化が小さくなることが明らかとなった。

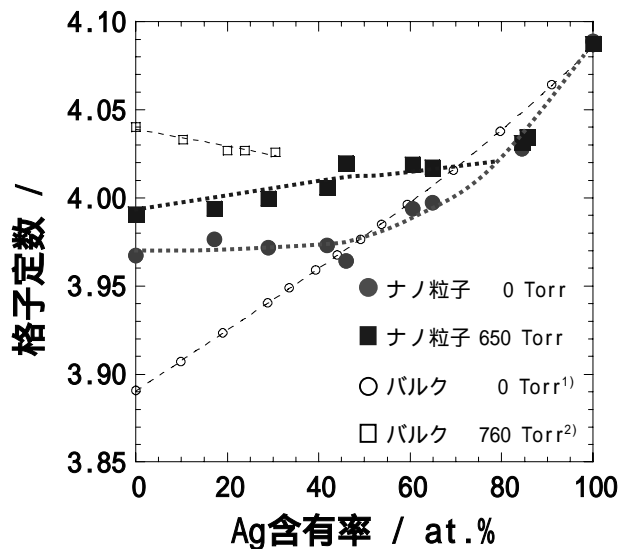


図3 Pd-Ag-H系の格子定数-組成曲線。

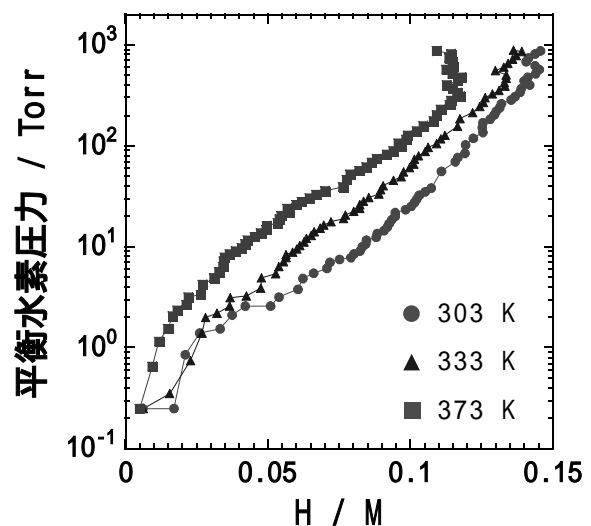


図4 PdAg ナノ粒子の PCT 曲線。  
Ag = 42 at.%

1) Coles, B. R., *J. Inst. Metals*, **84** (1956) 346-348.

2) S. D. Axelrod, A. C. Makrides, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 2154-2159.