

3B08 PdPt 金属ナノ粒子の構造変化が及ぼす特異な水素吸蔵挙動

(九大院理¹・阪府大院理²・JASRI/SPring-8³)

小林浩和¹・山内美穂¹・北川 宏¹・久保田佳基²・加藤健一³・高田昌樹³

[序論] Pd は高い水素吸蔵能を示す。一方、Pt は水素を吸蔵しないが、高い水素分子解離能を有し、水素透過性に優れている。我々は、より高密度な水素吸蔵物質の探索のため、Pd をコア部分、Pt をシェル部分とする Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子を作製し、水素吸蔵・放出に伴う構造変化について調べてきた。これまでの研究から Pd/Pt ナノ粒子において水素の吸蔵・放出を繰り返すと、コア・シェル型から原子レベルで混じり合った固溶体型へ構造変化することがわかった。本研究では、Pd/Pt ナノ粒子試料について水素を導入・放出しながら、粉末X線回折(XRD)のその場測定を行うことで、Pd/Pt ナノ粒子の構造変化のメカニズムとその構造変化が及ぼす水素吸蔵挙動について調べることが目的とした。

[実験] XRD測定には、平均粒径が 8.1 ± 0.9 nm(TEM観察結果;Pdコアの平均粒径: 5.9 ± 0.9 nm、Ptシェルの厚み: 1.1 nm程度)のPd/Pt ナノ粒子を用いた。測定は、波長 $0.51150(1)$ の放射光(SPring-8、BL02B2)を用い、真空下および水素圧力 $100 \sim 760$ Torrの各圧力で行った。水素放出過程においては $760 \sim 0$ Torrの各圧力で回折パターンを測定した。また、金属ナノ粒子の構造を詳細に調べるため、ナノプローブ電子分光型電子顕微鏡を用いてエネルギー分散型X線分光(EDS)測定を行った。さらに、同一合成バッチの試料を用いて、PCT特性測定装置により、水素圧組成等温線(PCT)測定を行い、水素吸蔵特性を調べた。

[結果と考察] 図1にPd/Ptナノ粒子における粉末X線回折パターンの水素圧力依存性を示す。水素吸蔵前の試料の回折パターンは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る。測定温度 373 Kにおいて、水素圧力を 760 Torrまで導入しても回折パターンに変化はなく、コア・シェル型構造を保持していることがわかった。しかしながら、水素の放出過程では単一の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。以上の結果から、 373 Kでの水素の吸蔵・放出過程においてPd/Ptナノ粒子はコア・シェル型から固溶体型へ構造変化し、コア・シェル型から固溶体型への構造変化は水素吸蔵過程ではなく水素が完全に放出されたときに引き起こされることが明らかになった。図2にPdPt固溶体型ナノ粒子に水素を導入した際の粉末X線回折の結果を

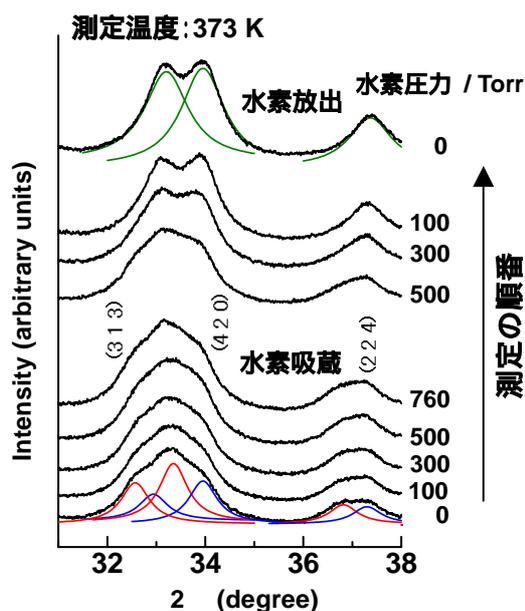


図1 Pd/Ptナノ粒子の粉末X線回折パターン

示す。水素圧力を導入していくと、単一の fcc 格子に由来する回折ピークは低角度側に若干シフトし、水素圧力が 760 Torr になると二つの fcc 格子による回折パターンへと変化した。図 3、4 にそれぞれ測定温度が 373 K、303 K で、水素圧力 760 Torr から水素を放出した際の粉末 X 線回折パターンを示す。373 K において水素を放出させていくと再び、単一の fcc 格子に由来する回折パターンに変化した。ところが、303 K においては水素圧力を 0 Torr まで放出させても回折パターンは 2 つの fcc 格子によるものであり、この温度では Pd と Pt が相分離した状態であることがわかった。EDS の結果から、この回折パターンは Pd をコア部分、Pt をシェル部分とするコア・シェル型ナノ粒子の回折に由来していることが示唆された。このことから水素放出時の温度を変えることによって固溶体型とコア・シェル型の構造を制御できることがわかった。

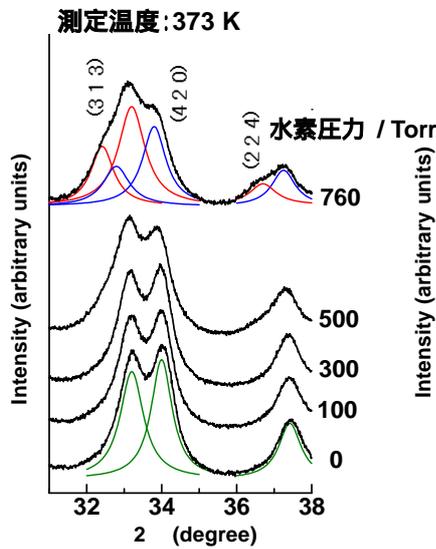


図 2 Pd/Pt 固溶体型ナノ粒子の粉末 X 線回折パターン(吸蔵側)

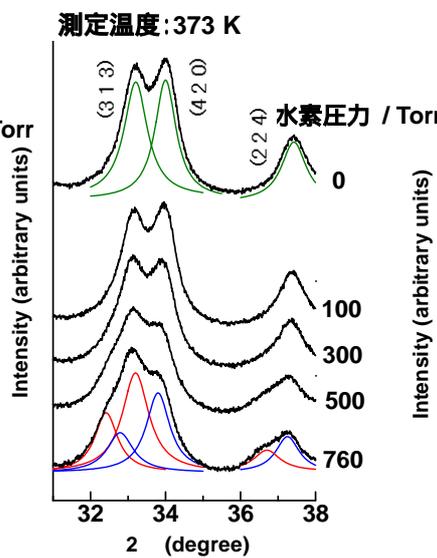


図 3 Pd/Pt 固溶体型ナノ粒子の粉末 X 線回折パターン(放出側)

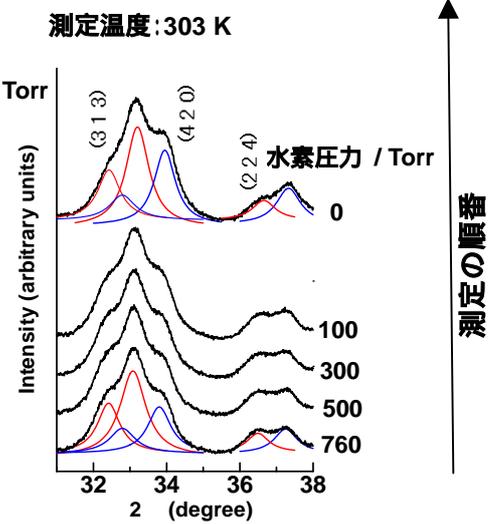


図 4 Pd/Pt 固溶体型ナノ粒子の粉末 X 線回折パターン(放出側)

図 5 に PdPt 固溶体型ナノ粒子の水素圧組成等温曲線を示す。金属 水素の固溶体相から水素化物相への 2 段階の転移に対応する水素圧力の変化が観測された。粉末 X 線回折測定の結果(図 2)を考慮すると、低圧力では単一の固溶体の水素化物生成に伴う転移が起きると考えられる。2 段階目の転移圧力は比較的 Pd のものに近い。したがって、この相転移は Pd が多い合金が水素化物を生成し、2 相に分離したことに対応すると考えられる。詳細については当日報告する。

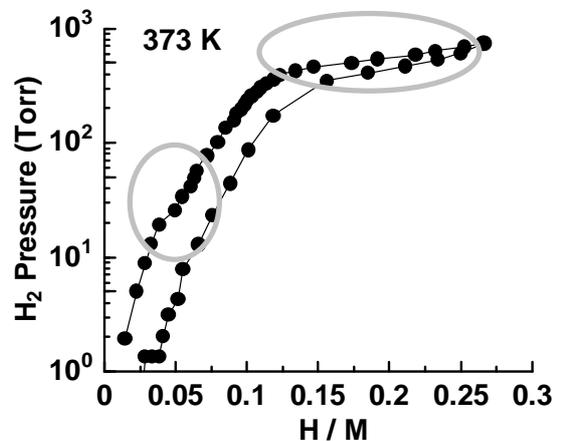


図 5 水素圧力組成等温(PCT)曲線