

2C07 シェル金属が及ぼすコア・シェル型金属ナノ粒子の水素吸蔵特性変化

(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】 我々はこれまでに Pd をコアに、Pt をシェルとした Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子の水素吸蔵特性について研究を行い、直径約 8 nm の Pd/Pt ナノ粒子が 373 K、1 気圧下で水素吸蔵特性を示すことを明らかにした。コア・シェル型ナノ粒子の水素吸蔵メカニズムの解明には異なる金属構成をもつナノ粒子についての系統的な研究が不可欠である。本研究では、周期表中で Pt の左隣に位置する Ir をシェル金属とする Pd/Ir コア・シェル型ナノ粒子を新規に合成し、その水素吸蔵特性を調べ、コア・シェル型ナノ粒子の水素吸蔵におけるシェル金属の影響について検討を行った。

【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 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ を混合し、水素およびエタノールで還元することで、Pd/Ir 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。水素吸蔵に伴う構造変化について調べるため、Pd および Pd/Ir コア・シェル型ナノ粒子の粉末 X 線回折の水素圧による変化を測定した。(KEK-PF, BL-1B、波長: 0.68818(1)) PCT 特性測定装置 (PCT-3TUWIN automatic PC isotherm equipment) により、水素圧組成等温線 (PCT) 測定を行い、得られた試料の水素吸蔵特性を調べた。

【結果】 Pd および Pd/Ir ナノ粒子の TEM 写真と粒径分布を図 1 に示す。TEM 写真から平均粒径を算出すると、Pd/Ir コア・シェル型ナノ粒子の平均粒径は 9.2 ± 1.2 nm であることがわかった。コア部分に用いた Pd ナノ粒子の粒径が 7.0 ± 1.3 nm であることから、Ir の金属結合半径を 0.14 nm とすると、このナノ粒子は、Pd コアの外側に約 4 層の Ir シェルが形成していると考えられる。図 2 に Pd および Pd/Ir ナノ粒子の水素圧による粉末 X 線回折パターンの変化を示す。水素を導入していない Pd/Ir 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 Ir シェルからの回折の足し合わせで再現された。水素を 650 Torr 導入すると Pd ナノ粒子では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。Pd/Ir ナノ粒子においても Pd ナノ粒子と同様な回折ピークの水素圧力依存性を示し、水素を導入しても

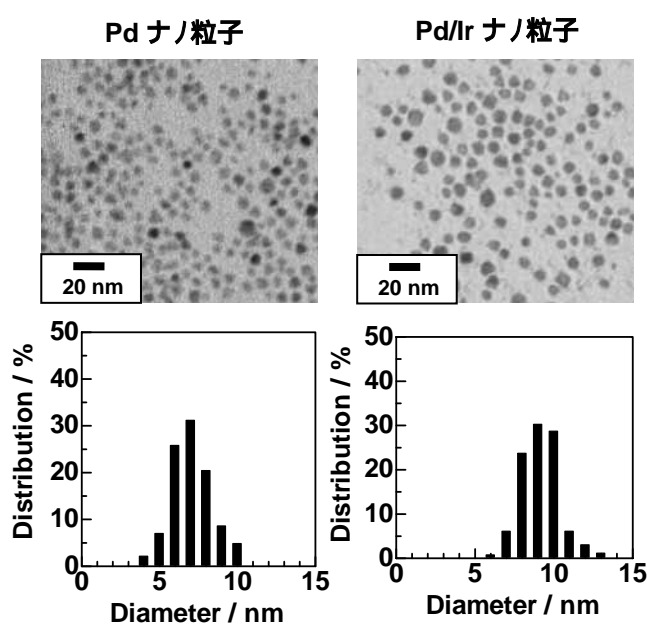


図 1 Pd および Pd/Ir ナノ粒子の TEM 写真と粒径分布

fcc 構造を保持することがわかった。この水素圧力に伴う回折ピーク位置の変化を詳細に調べるため、回折パターンを Le Bail 法によるフィッティングを行い、格子定数を求めた(図 3)。水素の導入前後において Pd ナノ粒子の格子定数の変化は+0.02 Å、一方、Pd/Ir ナノ粒子においては+0.05 Å であることから、水素導入前後における格子膨張に伴う格子定数の変化は Pd ナノ粒子よりも Pd/Ir ナノ粒子の方が 2.5 倍程度大きいことがわかった。この結果より、Pd/Ir ナノ粒子の水素吸蔵量は Pd ナノ粒子のものに比べて大きいと推測される。

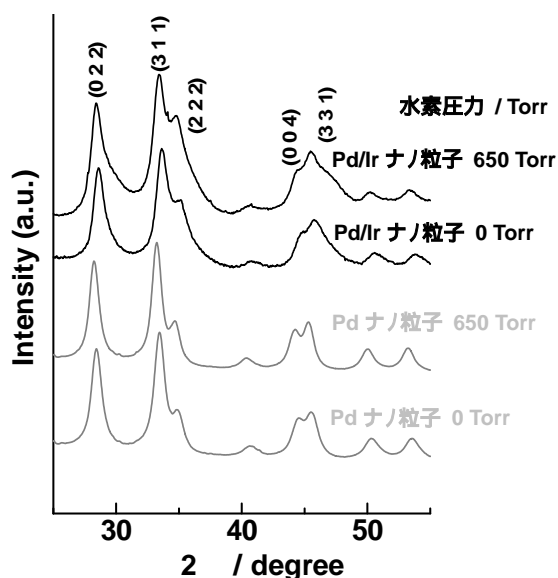


図 2 Pd および Pd/Ir ナノ粒子の粉末 X 線回折パターン

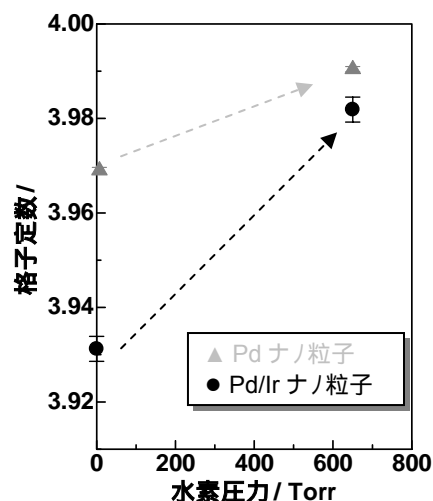


図 3 Pd および Pd/Ir ナノ粒子における格子定数の水素圧力依存性

測定温度 303 K における Pd、Pd/Pt、Pd/Ir ナノ粒子の水素圧力組成等温曲線を図 4 に示す。Pd および Pd/Pt ナノ粒子同様、Pd/Ir ナノ粒子においても金属—水素の固溶体相から水素化物相への転移に対応する吸蔵量の急激な増加が観測され、Pd/Ir ナノ粒子は水素吸蔵特性を示すことがわかった。また、Pd/Ir ナノ粒子は Pd、Pd/Pt ナノ粒子よりも多量に水素吸蔵することが明らかとなった。平衡水素圧力を温度の逆数に対してプロットし、水素化物生成における熱力学的量を算出したところ、Pd/Ir ナノ粒子の水素化物の安定性が最も大きいことがわかった。これは、シェル金属を変えることにより、Pd コアの電子状態が変化したためと考えられる。詳細については当日報告する。

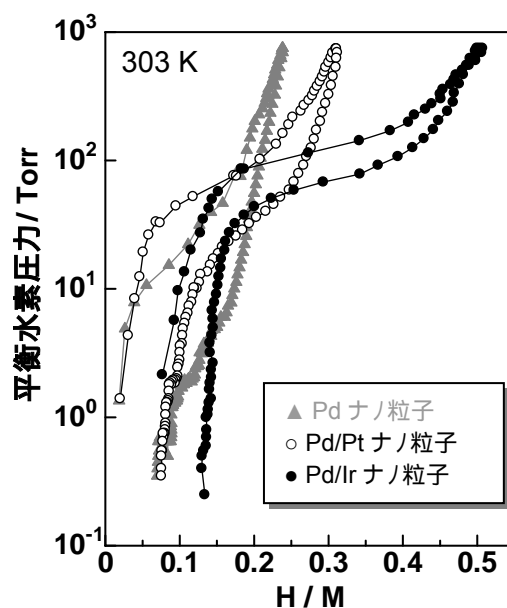


図 4 Pd、Pd/Pt、Pd/Ir ナノ粒子の PCT 曲線