

高密度水素吸蔵金属ナノ粒子の粉末 X 線回折

Powder X-ray diffraction of high-density hydrogen storage metal nanoparticle

小林浩和^a、山内美穂^a、北川宏^a、久保田佳基^b、加藤健一^c、高田昌樹^c
,Hirokazu Kobayashi^a, Miho Yamauchi^a, Hiroshi Kitagawa^a,
Yoshiki Kubota^b, Kenichi Kato^c, Masaki Takata^c

九大院理、大阪女子大、高輝度光科学研究センター

Dept. of Chem., Kyushu Univ., Dept. of Environmental Sci., Osaka Woman's Univ., JASRI

Pd をコア部分、Pt をシェル部分とする Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子において、1 気圧までの水素圧力を変化させながらコア・シェル型構造の変化を調べるため、水素圧力下における in-situ 粉末 X 線回折測定を行った。測定の結果、373 K、1 気圧で水素の導入・放出を繰り返すと、コア・シェル型から Pd と Pt が原子レベルで混ざった固溶型へ構造変化することが明らかとなった。また、この構造変化は水素が放出されたときに引き起こされることがわかった。

In-situ X-ray diffraction measurements of Pd/Pt bimetallic nanoparticle in hydrogen absorption were carried out to investigate the change of Pd-core/Pt-shell structure following by absorption/desorption. XRD measurements revealed that the initial core/shell structure changed to $\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x$ solid-solution-type one after a few repetitions of 1 atm hydrogen absorption/desorption sequence at 373 K. The structural change was found to be caused at the time of hydrogen desorption.

背景と研究目的

バルクにおいて Pd は高い水素吸蔵能力を有する。一方、Pt は水素を吸蔵しないが、水素分子を水素原子に解離させ、透過させる能力に優れている。我々はこのような性質を有する Pd をコア部分に Pt をシェル部分とする金属ナノ粒子特有のコア・シェル型構造に着目し、Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子の水素吸蔵特性及び水素吸蔵・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 ナノ粒子は水素を吸蔵することが明らかとな

った。また、バルクにおいて Pd と Pt は相分離することが知られているが、373 K、1 気圧で水素の導入・放出(水素処理)を繰り返すと、コア・シェル型から固溶体型へ構造変化することが粉末 X 線回折測定の結果から示唆された。しかし、不明な点として以下の 2 点が挙げられる。①水素処理温度：303 K で水素処理を行っても構造変化がおこるのか。②構造変化のダイナミクス：構造変化は水素が吸蔵される過程で起こっているのか、放出される過程で起こっているのか。本課題において、

この 2 点を明らかにするため水素圧力下における in-situ XRD 測定を行い、Pd/Pt ナノ粒子の構造変化を調べた。

実験

XRD 測定には TEM 観察により、平均粒径が 8.1 ± 0.9 nm (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) と見積もられた Pd/Pt ナノ粒子を用いた。測定は BL02B2 にて、波長 $0.51121(1)$ Å を用い、真空中および水素導入圧力 100、300、500、760 Torr の各圧力で行った。水素放出過程においては 760、500、300、100、0 Torr の各圧力で回折パターンを測定した。さらに、水素処理の XRD 測定を数回繰り返し行った。

結果、および、考察

303 K にて 1 気圧まで水素を導入し、その後放出しながら XRD 測定を行なった結果、それぞれの水素圧力で測定した回折パターンに変化はなく、室温で水素処理を行ってもコア・シェル型構造を保持しており、構造変化は起こらないことが明らかとなった。次に、測定温度を 373 K に上げ、測定したときの粉

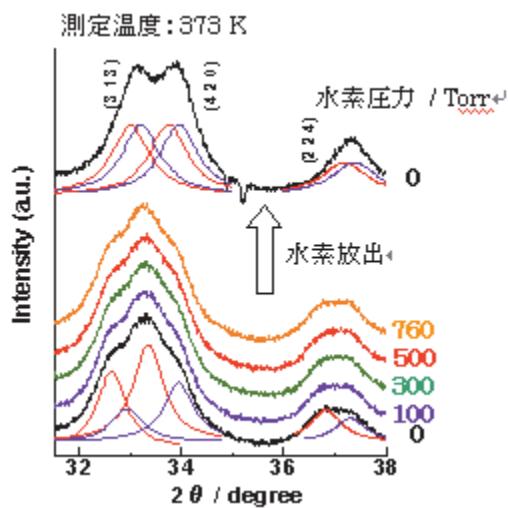


Fig. 1 XRD patterns of Pd/Pt nanoparticle

末 X 線回折パターンを図 1 に示す。1 気圧まで水素を導入しても回折パターンに変化はなかった。しかし、760 Torr から水素を放出させると回折パターンは劇的に変化した。このことから、構造変化には 373 K での水素処理が必要であり、構造の変化は水素が放出されたときに引き起こされることが明らかとなつた。図 2 に回折ピークの水素処理回数依存性を示す。図から、水素処理を行なわないとき、Pd と Pt の 2 成分存在し、コア・シェル型構造が形成していることがわかるが、373 K で水素処理回数を繰り返すと回折ピークは変化していることがわかる。この回折ピークの水素処理回数依存性について調べるため、回折ピークを fitting し、格子定数を算出すると図 3 になる。373 K での水素処理回数を繰り返していくと、格子定数は 1 つとなつた。このことから、水素処理を重ねると、図 4 のようなコア・シェル型構造から固溶体型構造へ構造変化することが明らかとなつた。

まとめ

水素圧力下における in-situ XRD 測定を行い、Pd/Pt ナノ粒子の構造変化を調べたところ、コア・シェル型から固溶体型への構造変化は 373 K での水素処理が必要であり、構造

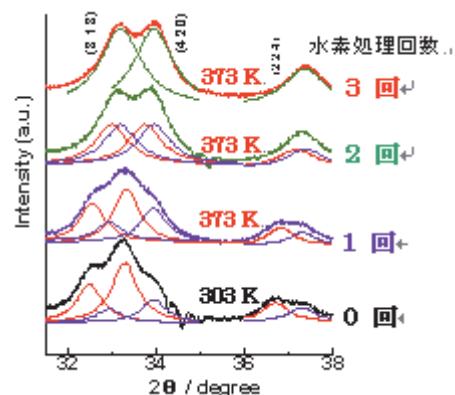


Fig. 2 XRD patterns of Pd/Pt nanoparticle

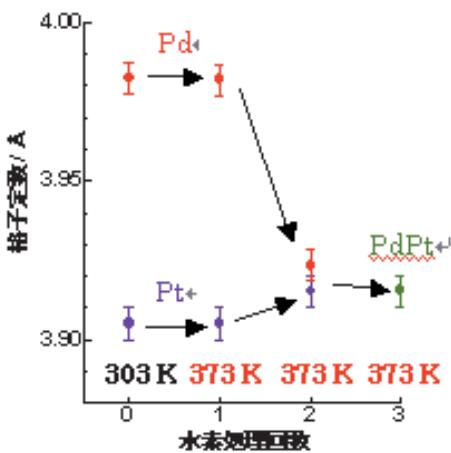


Fig.3 Change in lattice constant by the hydrogen treatments

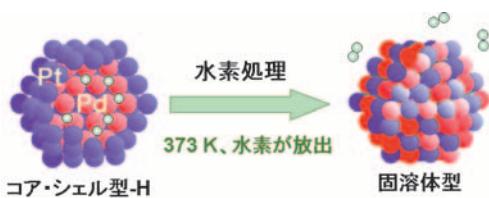


Fig.4 Image of the structural change by hydrogen treatments

の変化は水素が放出されたときに引き起こされることがわかった。

新たな展開

固溶体型ナノ粒子に水素を導入したときどのような構造変化がおこるか調べた。図5に水素処理4回目の粉末X線回折の結果を示す。固溶体型から水素圧力をかけていくと、回折ピークは変化した。回折ピークをfittingし、格子定数を求めるところである。水素圧力500 Torr、760 Torrにおいて格子定数は2つ存在する。このことから固溶体型に水素を導入すると再び2成分に分離することがわかった。この格子定数は水素処理を行っていないコア・シェル型のPdとPtの格子定数に近いため、水素導入に伴い、固溶体型からコア・シェル型水素化物に構造変化していると考えられる。今後、この構造変化のダイナミクスについて追跡していきたいと考えている。

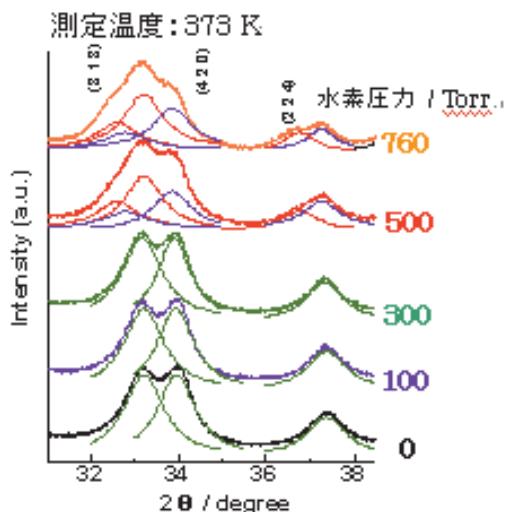


Fig.5 XRD patterns of Pd/Pt nanoparticle

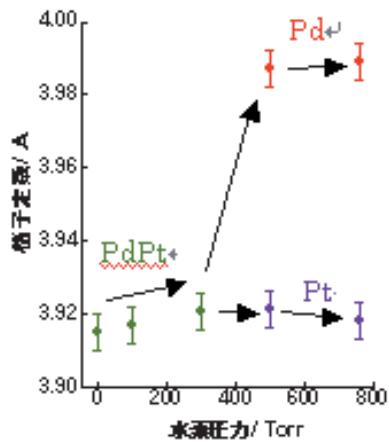


Fig.6 Change in lattice constant under H_2 pressure