

## Pd/Pt ナノ粒子の水素吸蔵に伴う構造変化

### Structural change of Pd/Pt nanoparticle in hydrogen absorption

小林浩和<sup>1</sup>、山内美穂<sup>1</sup>、北川 宏<sup>1</sup>、久保田佳基<sup>2</sup>、加藤健一<sup>3</sup>、高田昌樹<sup>3</sup>  
Hirokazu Kobayashi<sup>1</sup>, Miho Yamauchi<sup>1</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1</sup>, Yoshiki Kubota<sup>2</sup>, Kenichi Kato<sup>3</sup>, Masaki Takata<sup>3</sup>

九州大学大学院<sup>1</sup>、大阪府立大学大学院<sup>2</sup>、JASRI/SPring-8<sup>3</sup>  
Kyushu University<sup>1</sup>, Osaka Prefecture University<sup>2</sup>, JASRI/SPring-8<sup>3</sup>

水素吸蔵能を有する Pd をコア部分、水素分子解離能・透過性に優れた Pt をシェル部分とする Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子の水素吸蔵に伴う構造変化について調べるため、大型放射光施設・SPring-8 の BL02B2 において、水素圧力下における *in-situ* 粉末 X 線回折のその場観察を行った。その結果、Pt シェルの厚みが 1 層で構成されている Pd/Pt ナノ粒子は水素吸蔵・放出に伴い構造が変化することが明らかとなった。

Bulk Pd shows a hydrogen-storage property, while bulk Pt does high catalytic ability for hydrogen dissociation and high hydrogen permeability. Pd/Pt bimetallic nanoparticle with a Pd-core/Pt-shell structure is expected to exhibit great efficiency in hydrogen storage. In this study, to elucidate structural change of Pd/Pt bimetallic nanoparticle (the average size of Pd core is  $6.1 \pm 0.8$  nm, thickness of Pt shell is 1 atomic layer) with hydrogen, the *in-situ* synchrotron powder diffraction experiments were carried out while introducing hydrogen in the same sample. From the measurements, the structural change was found to occur in the hydrogen absorption/desorption process at 373 K.

#### 背景と研究目的

バルクの 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、かつ水素透過性を有している。このような特徴を有する Pd のコアと Pt のシェルから成る Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子では、Pt 表面の触媒能による迅速な水素分子の解離と内部の Pd による水素の吸蔵により、迅速かつ高密度な水素貯蔵の実現が期待される。これまでの研究で、Pt シェル

の厚みが 4 層の Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子の水素吸蔵・放出に伴う構造変化について詳細に調べたところ、373 K で 1 atm の水素を吸蔵させ、放出させるとコア・シェル型の構造から Pd と Pt が原子レベルで混じりあった固溶体型へ構造変化することが明らかとなった。

本研究では Pt シェルの厚みを変化させたときの Pd/Pt ナノ粒子における水素吸蔵に伴う構造変化について詳細に調べた。

## 実験

XRD 測定には TEM 観察により、平均粒径が  $6.7 \pm 0.9$  nm (Pd コアの平均粒径:  $6.1 \pm 0.8$  nm、Pt シェルの厚み: 1 層) の Pd/Pt ナノ粒子を用いた。水素圧力下における *in-situ* 粉末 X 線回折測定の手順として、まず、水素ボンベを取り付け、試料までを管でつないだ。圧力を制御するために、水素ボンベと試料管の間に圧力を調整できるバルブと圧力計が付いている板を置いた。ゴニオヘッドには試料に直接水素を導入するための管が取り付けられている。測定はキャピラリーの回転角を  $\pm 15^\circ$  に設定し、測定温度 303 K にて真空下および水素導入圧力 100、300、500、760 Torr の各圧力で測定を行った。

## 結果と考察

図 1 に Pd/Pt ナノ粒子の Pt シェルの厚みを変えたときの回折パターンを示す。前回測定を行った Pt シェルの厚みが 4 層である Pd/Pt ナノ粒子の回折パターンにおいて、Pd の回折に由来するピークに加え、高角度に新たなピークが観測された。よって、高角度側のピークは Pt の回折に由来するピークであると帰属された。今回測定した Pt シェルの厚みが 1 層の Pd/Pt ナノ粒子において、Pt に由来する回折ピークの強度は 4 層のものに比べて弱いことがわかった。

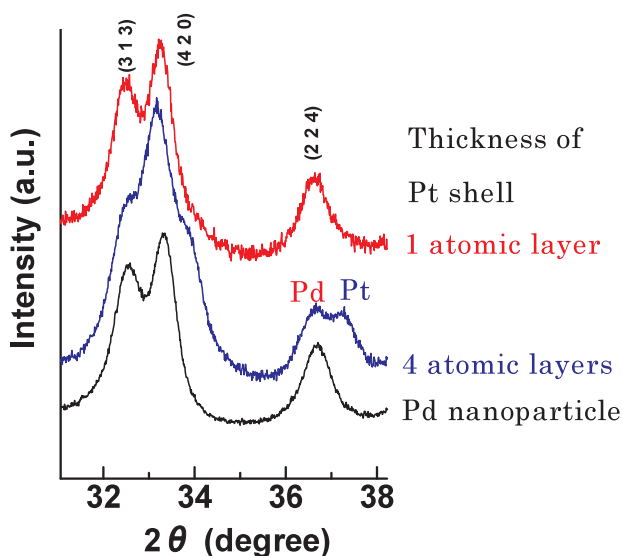


Fig.1 Dependency of Pt shell-thickness for XRD patterns

クは Pt の回折に由来するピークであると帰属された。今回測定した Pt シェルの厚みが 1 層の Pd/Pt ナノ粒子において、Pt に由来する回折ピークの強度は 4 層のものに比べて弱いことがわかった。

図 2 に 303 K、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を示す。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、室温で水素吸蔵・放出を行ってもコア・シェル型構造を保持して

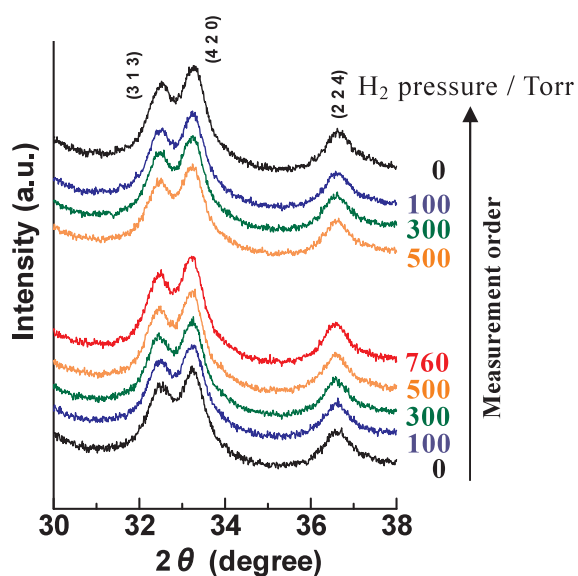


Fig.2 *In situ* synchrotron XRD patterns at 303 K

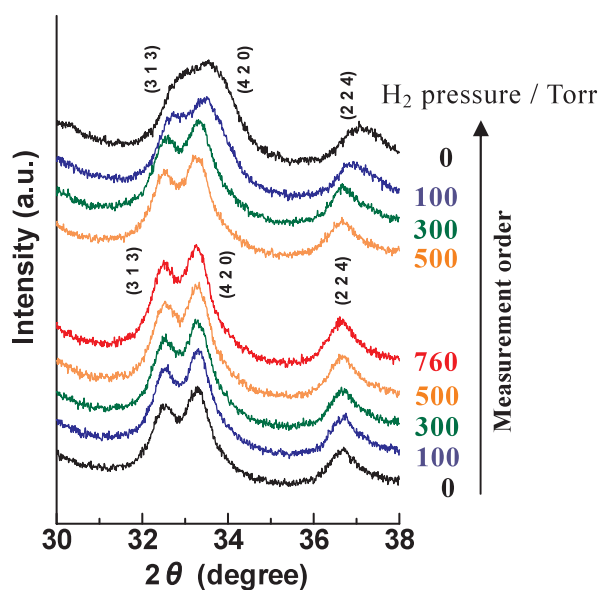


Fig.3 *In situ* synchrotron XRD patterns at 373 K

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、測定したときの粉末 X 線回折パターンを図 3 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 での水素吸蔵・放出過程が必要であり、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った。

### 今後の展望

Pt シェルの厚みが 1 層の Pd/Pt ナノ粒子は 4 層のものと異なり、1 回の水素吸蔵・放出過程では完全な固溶体型になっていない。したがって、水素吸蔵・放出過程を数回繰り返すことでさらに構造が変化するか調べるつもりである。また、Pt シェルの厚みが 1 層の Pd/Pt ナノ粒子が構造変化した固溶体型ナノ粒子の格子定数と 4 層からのものを比較することで Pt の割合が変化したときの格子定数の変化を明らかにしたいと考えている。

### 論文発表状況

- M. Yamauchi and H. Kitagawa, "Hydrogen Absorption of the Polymer-coated Pd Nanoparticle," *Synth. Met.*, **153**, 353-356 (2005)
- M. Yamauchi, H. Kitagawa, "Hydrogen absorption in size-controlled Pt nanoparticle," *Chem. Eng. Trans.*, **8**, 159-163 (2005)
- M. Yamauchi, H. Kitagawa, "Hydrogen absorption in size-controlled Pt nanoparticle," *Chem. Eng. Trans.*, **8**, 159-163 (2005)
- M. Fujishima, M. Yamauchi, R. Ikeda, T. Kubo, K. Nakasuji, H. Kitagawa, "Powder XRD and

Solid-State  $^2\text{H}$ -NMR Studies on RAP-Protected Palladium Nanoparticle (RAP = Rubenic-Acid Polymer)," *Solid State Phenomena*, in press.

### 特許状況

「合金粒子とその製造方法」(出願人)九州大学、(発明者)北川 宏、山内美穂、小林浩和