

パラジウムクラスターにおける熱処理誘起構造転移に関する研究 Study on Cluster Formation Process of Palladium with Heat Treatment

金 容兌¹、大島和佳¹、田嶋公夫¹、Dam Hieu Chi¹、加藤健一²、高田昌樹²、三谷忠興¹
Y.-T. Kim¹, K. Ohshima¹, K. Tajima¹, D. H. Chi¹, K. Kato², M. Takata², T. Mitani¹

¹北陸先端科学技術大学院大学、²高輝度光科学研究センター

¹Japan Advanced Institute of Science and Technology, ²Japan Synchrotron Radiation Research Institute

本研究ではパラジウムクラスターの構造転移について調べた。チオール化カーボンナノチューブ上のパラジウムクラスターは熱処理をするとチオール基の硫黄がパラジウムクラスターの格子中に吸収され、Pd₄S を形成する。ここにもっと高温で熱処理を行うと吸収された硫黄出始め、最終的にはPd クラスターが形成されることが明らかになった。これはパラジウムのみの特徴的な性質であり、水素貯蔵特性と類似である。

In this study, we have investigated the abnormal structure change of Pd clusters. Unexpectedly, Pd₄S clusters were formed with heat treatment of Pd-S-MWNT via the absorption of sulfur atoms from thiol groups into Pd clusters lattice. With heat treatment at higher temperature, Pd clusters were formed from Pd₄S clusters with the elimination of sulfur from lattice. This unique property of Pd is similar to its hydrogen storage nature.

本研究は、2005A 期での SPring-8 ナノテクノロジー総合支援プロジェクト「金属ナノ融点降下を利用したクラスターサイズ制御と物性研究」の課題研究として行った Pt クラスター形成に関する研究を Pd 原子に拡張して行うものである。Pt 原子においては、図 1 のように、チオール化されたカーボンナノチューブに Pt 錯体を結合させる手法により、カーボンナノチューブの表面が Pt 単原子分散層で覆われ、さらに、H₂ ガス雰囲気中で熱処理することによって有機分子を取り除くと Pt 原子同士の凝集が始まり、1 nm サイズのクラスターが形成することが判明している。

[1]これまでの研究室での実験で、Pd 原子においても Pt 原子の場合と同様に、チオール基にパラジウム錯体を結合させることによって Pd 単原子分散層が形成され、熱処理によって

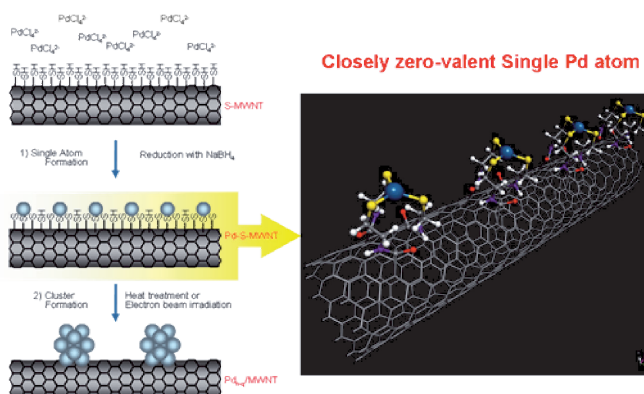


図 1 Pt クラスターの形成メカニズム

パラジウムクラスターが形成されることがわかっている。

しかしながら、昨年度のナノ支援プロジェクト (2004B0544-ND1b-np-Na) で行った予備的に行った In-situ XRD 測定では、Pd クラスターは Pt クラスターとは異なる挙動を示している。Pt の場合は、単原子状態からのクラスター形成がなされた後、熱処理温度が上昇するに従って単純にサイズが大きくなっていくのみである (XRD スペクトルでは、40 度付近の Pt(111)面のピークが僅かにシフトしながら鋭く且つ増大していく)。一方、Pd の場合は、図 2 に示したように、単原子状態では (緑) は予想されるように 40 度付近に相当するピークが見えないが、523 K (赤) でクラスターが形成されるとこれまでとは全く異なるスペクトル構造が出現する。さらに、高温にすると (673 K:青) Pd(111)面に相当するピークが現れる。つまり、Pd の場合は、単原子状態から一旦別の構造のクラスターが形成され、さらに高温で Pt と同様な構造へと転移する。

この現象を明らかにするために精度高く

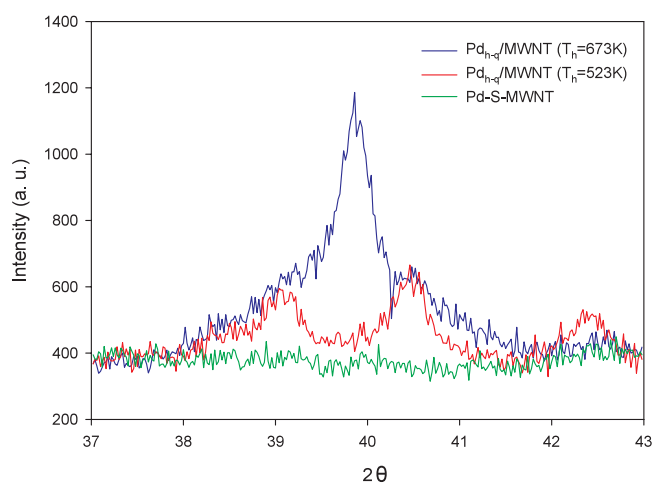


図 2 Pd クラスターの熱処理による構造変化 ($\lambda=1.54$)

分析ができる SPring-8 の BL02B2 での XRD 実験を行った。(図 3) 単原子状態である Pd-S-MWNT に熱処理を行うと Pd(111)面の回折を示す $2\theta = 13$ 付近のピークは増加されず、Pd₄S の格子構造に相当するピークの成長のみが見える。ここにもっと温度を上げると 723 K からは Pd₄S と Pd が共存し、873 K からは Pd しか存在しない。つまり、これは白金とは違うパラジウムの独特な性質を示すことであり、熱処理とともにチオール基の分解で生じた硫黄がパラジウムの格子を入ったり出たりすることが温度により決められることで理解できる。これはパラジウムの水素貯蔵性質と類似である。この理由としては格子構造の安定性が温度により決まると考えられる。

[1]Y.-T. Kim, K. Ohshima, K. Higashimine, T. Uruga, M. Takata, H. Suematsu and T. Mitani, *Angew.Chem.Int.Ed.*, DOI:10.1002/anie.200501792, In Press (2005).

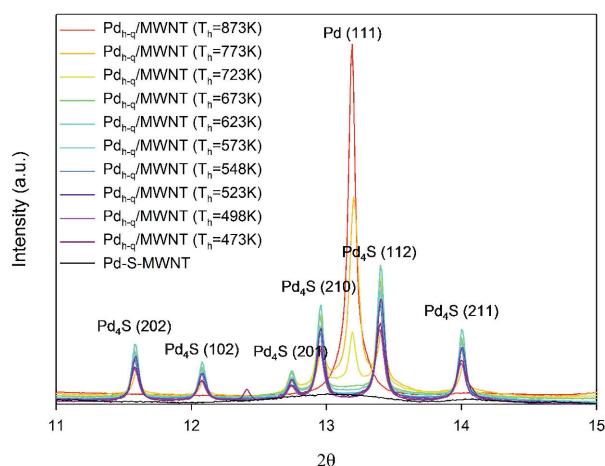


図 3 Pd クラスターの熱処理による構造変化 ($\lambda=0.515$)