

Pd-Ag ナノ粒子の水素圧力下の構造 Structure of Pd-Ag nanoparticles under hydrogen pressure

森田 均^a、山内美穂^a

Hitoshi Morita^a, Miho Yamauchi^a, Hiroshi Kitagawa^a

^a 九州大学大学院理学研究院化学部門

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

サイズの均一な PdAg ナノ粒子を作製し、水素圧力下における粉末 X 線回折を測定した。作製したナノ粒子は、水素圧力下においても固溶体型を保持することがわかった。また、PdAg ナノ粒子はバルクでは水素化物が存在しない高い Ag 含有率においても水素吸蔵特性を示すことが示唆された。

PdAg nanoparticles homogeneous in size were produced. To elucidate their structures under hydrogen pressure, their powder X-ray diffractions were measured. It was found that the PdAg nanoparticles retain solid-solution structures under hydrogen pressure and the particles with high Ag content, where bulk PdAg never forms hydride, can absorb hydrogen.

背景と研究目的

Pd-Ag 合金は水素ガスを精製するプロセスで用いられる水素透過膜として、工業的に利用されている。PdAg が水素透過膜として用いられる理由としては、水素の透過係数が非常に大きいことと、膜の耐久性が高いことがあげられる。[1,2] しかし、くり返しの利用により相分離による性能劣化が起こる。

本研究では、Pd-Ag のナノ粒子を作製し、水素圧力印加によるナノ粒子の構造を詳細に調べ、Pd-Ag の相分離抑制におけるサイズ効果を検討することを目的とした。

実験方法

Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)、Pd(NO₃)₂ と

AgNO₃ を溶解させた水溶液を 15 分間攪拌した後、エタノール 300 ml を添加し、加熱を開始した。3 時間 95 °C で還流することで、黒褐色溶液として試料を得た。

得られた試料の元素組成は ICP-Mass 測定、粒径は TEM 観察により評価した。

φ 0.5 mm のガラスキャピラリーに粉末状にすりつぶした試料をつめ、0 Torr および 650 Torr の水素圧力下で封じ切り測定試料とした。粉末 XRD は SPring-8 (BL02B2) にて放射光を用い、透過法による測定を行った。CeO₂ の回折から決定した測定波長は、λ = 0.51151(1) Å であった。

結果、および、考察

Fig. 1 に作製した $\text{Pd}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}$ ナノ粒子の TEM 像と Table 1 に PdAg ナノ粒子の金属組成とその粒径を示す。本研究で得られた PdAg ナノ粒子は、直径 5 nm 程度の粒径が均質でかつ様々な組成のナノ粒子であることがわかった。

Fig. 2 に作製した試料の真空下での XRD パターンを示す。XRD パターンからすべての金属組成において、fcc 構造を持つことがわ

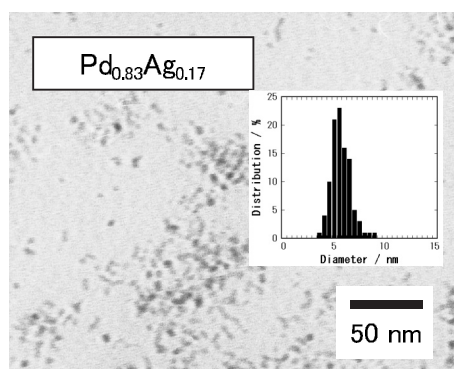


Fig. 1 $\text{Pd}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}$ ナノ粒子の TEM 像

試料	平均粒径 / nm
$\text{Pd}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}$	5.7 ± 1.0
$\text{Pd}_{0.90}\text{Ag}_{0.10}$	4.3 ± 1.3
$\text{Pd}_{0.71}\text{Ag}_{0.29}$	5.5 ± 1.1
$\text{Pd}_{0.16}\text{Ag}_{0.84}$	5.3 ± 1.0
$\text{Pd}_{0.14}\text{Ag}_{0.86}$	5.2 ± 1.1

Table 1 PdAg ナノ粒子の組成

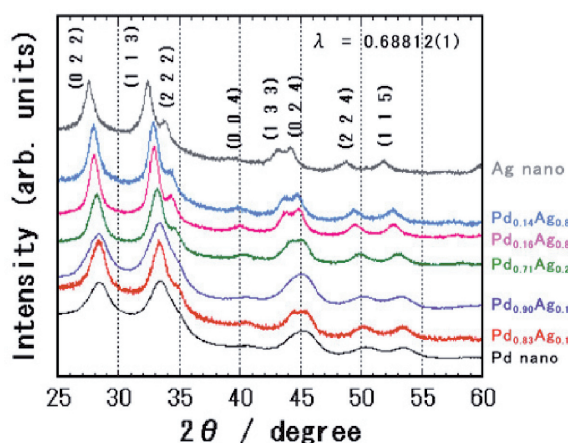


Fig. 2 Pd-Ag ナノ粒子の XRD パターン

かった。また、これらの XRD パターンから単一の fcc 構造と帰属できることから、固溶体型構造を有していることがわかる。バルクの場合、Pd-Ag 合金は全金属組成で固溶体型構造を有する合金である。従って、ナノ粒子でもバルクと同じ構造を有していると言える。また、Ag 含有率増加に従い、回折ピークが低角度側にシフトしていることから、Ag 含有率増加に従い格子定数が増加することがわかった。

Fig. 3 に 86,700 Pa の水素圧力下における $\text{Pd}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}$ の XRD パターンを示す。水素圧力下での XRD パターンは、真空下に比べ低角度側にピークが現れている。これは水素原子が金属内部に取り込まれたためと考えられる。このことから、 $\text{Pd}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}$ は水素吸蔵能を有することが明らかとなった。

両パターンで (0 2 2) のピークの半値幅を比較してもほとんど変化がないため、水素吸蔵に伴い固溶体型構造が相分離するなどの構造変化は起こらず、水素吸蔵した状態でも固溶体型構造を持つことがわかった (Fig. 4)。

得られた XRD パターンをフィッティングすることにより、試料の格子定数を算出した。真空下でのナノ粒子の格子定数について

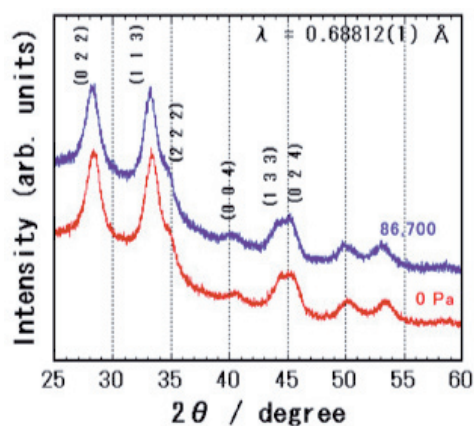


Fig. 3 $\text{Pd}_{0.83}\text{Ag}_{0.17}$ ナノ粒子の真空下及び水素圧力下における XRD パターン

検討すると、Ag が 50 at. % 以下ではバルクよりも大きな格子定数を持つが、それ以上の Ag 含有率では若干であるがバルクよりも小さくなっていることがわかる。また、水素圧力下でのナノ粒子の格子定数は、Ag が 50 at. % 以下ではバルクに比べ小さいが、それ以上の Ag 含有率では逆に大きくなっていることがわかった。そして、水素吸蔵による格子の膨張を見ると、Ag が 50 at. % 以下ではバルクよりも小さくなっているが、50 at. % 以上では若干ではあるが大きくなっていた。バルクの合金では格子の膨張が 60 at. % 以上で見られないが、ナノ粒子では 80 at. % まで見られ、高い Ag 含有率でも水素吸蔵されることが期待される。

Au や Ag などでは粒径が小さくなるにつれて、格子定数が小さくなる傾向にあり、真空下において、Ag 含有率が低い領域で格子定数がバルクに比べ大きくなる現象は珍しい。これは、ナノ粒子になると表面を占める割合が大きくなり、ナノ粒子は表面張力により大きな圧力を受けるため、格子が収縮するためと考えられる。Ag 含有率が 50 at. % 以上では格子が収縮しているが、これはその表面張力の性質を反映したものであると考えられる。従って、Ag 含有率が低い領域では、それに拮抗する何らかの性質によって、格子定数が大きくなっていると考えられる。

今後の課題

今回、Ag を高濃度に含む PdAg ナノ粒子が水素吸蔵特性を示し、かつ、水素印加によって相分離しないことが明らかとなった。今後、このナノ粒子における水素拡散係数の評価、および透過膜材の作製などが必要である。

参考文献

- [1] H. Brodowsky and E. Poeschel, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **44** (1965) 143-159
- [2] A. W. Carson and F. A. Lewis, *Transactions of the Faraday Society*, **63** (1967) 1453-1457

論文発表状況・特許状況

- [1] 森田均、山内美穂、北川宏、日本化学会第 87 春季年会 (2007)
- [2] 「水素吸蔵合金」特願 (出願人) 九州大学 (発明者) 北川宏、山内美穂、森田均

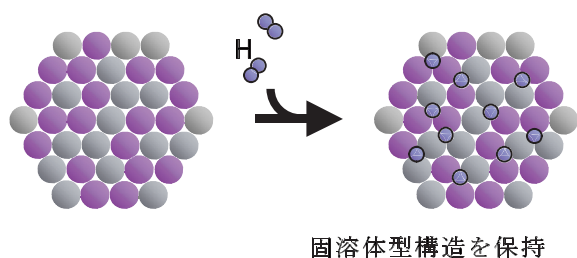


Fig. 4 水素吸蔵前後の Pd_{0.83}Ag_{0.17} 構造の模式図