

Pd-Pt 系ナノ粒子におけるコア-シェル型の金属種組み換えに伴う水素吸蔵特性変化 Hydrogen-Storage Properties of Pd-Pt Nanoparticles by Recombination of Metal Species in Core/Shell Type Structure

小林 浩和¹, 山田 鉄兵¹, 山内 美穂², 北川 宏¹, 久保田 佳基³, 加藤 健一⁴, 高田 昌樹⁴
Hirokazu Kobayashi¹, Teppei Yamada¹, Miho Yamauchi¹, Hiroshi Kitagawa¹, Yoshiki Kubota², Kenichi Kato³, Masaki Takata³

九州大学大学院¹, 北海道大学触媒センター², 大阪府立大学大学院³, JASRI/SPring-8⁴
Kyushu University¹, Hokkaido University², Osaka Prefecture University³, JASRI/SPring-8⁴

Pt コア、Pd シェル部から構成される Pt/Pd 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/Pd ナノ粒子では Pd シェル部のみに水素がトラップされ、水素吸蔵/放出過程においてはコア・シェル型構造を保持していることが示唆された。

The structure of Pt-core/Pd-shell bimetallic nanoparticles was investigated by X-ray powder diffraction using synchrotron radiation of 57.29 pm wavelength at the beam line BL02B2 in the Super Photon Ring (SPring-8). The X-ray diffraction patterns of the sample sealed in a glass capillary were measured in situ under a controlled hydrogen pressure in the range 0–101.3 kPa at 373 K. From results of XRD measurements, it was revealed out that hydrogen is trapped inside Pd shell portion in Pt/Pd nanoparticles, and the core/shell structure is maintained under the PHAD at 373 K.

キーワード：ナノ材料、ガス吸着、コア・シェル型

背景と研究目的： 金属ナノ粒子はバルク金属とは異なる電氣的・磁氣的・光学的性質や高い触媒能を発現することから、これまでに基礎物性から材料分野まで幅広く研究がなされている。水素吸蔵においては、バルクにはない吸蔵サイト[1]や特異な電子状態を有することから、新たな水素吸蔵材料として期待される。我々はこれまでに高い水素吸蔵能力を有する 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った。その結果、Pd/Pt ナノ粒子は水素吸蔵能力を有し、吸蔵された水素は Pd コア部と Pt シェル部の界面に集中していることを明らかにした。[2]さらに、373 K での水素吸蔵/放出過程(水素プロセス)によりコア・シェル型から Pd と Pt が原子レベルで混じりあった新物質である固溶体型へ構造変化することを水素圧力下 in situ 粉末 X 線回折測定(SPring-8 BL02B2)により明らかにした。それではコア部とシェル部の金属種が入れ替わった Pt/Pd コア・シェル型ナノ粒子では水素吸蔵能を有するのか？その場合、吸蔵された水素はコア・シェル界面にトラップされるのだろうか？また、373 K での水素プロセスに伴いコア・シェル型から固溶体型への構造変

化は起こるのだろうか？本申請研究では、水素ガス存在下における in-situ 粉末 X 線回折(XRD)測定を行い、Pt/Pd コア・シェル型ナノ粒子の水素圧力に伴う構造変化について調べることを目的とした(Fig.1)。

実験： XRD測定には透過型電子顕微鏡観察により、平均粒径が 7.9 ± 1.2 nm (Ptコアの平均粒径： 5.0 ± 0.9 nm、Pdシェルの厚み：5 層)のPt/Pd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、水素ポンベを取り付け、試料までを管でつないだ。圧力を制御するために、水素ポンベと試料管の間に圧力を調整できるバルブと

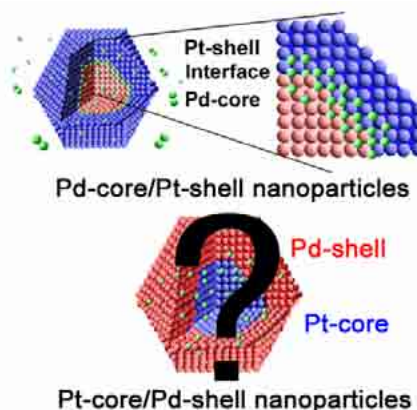


Fig. 1 Image of Pt/Pd nanoparticles targeted in this study.

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373 Kにて真空下および水素導入圧力13.3、40.0、66.7、101.3 kPaの各圧力で測定を行った。

結果、および、考察： コア部分に用いた Pt および Pt/Pd コア・シェル型ナノ粒子の構造を調べるために、高輝度な放射光 X 線源を用いて XRD 測定を行った (SPring-8、BL02b2、波長：57.29 pm)。得られた回折パターンから、Pt/Pd コア・シェル型ナノ粒子の結晶系は、Pt ナノ粒子と同様に fcc (面心立方格子) 構造を有することが確認された (Fig. 2a)。ここで、Pt/Pd ナノ粒子の回折における (0 2 2) 面のピークに注目する (Fig. 2b)。Pt ナノ粒子では、単一の格子からの回折ピークのみ観測されたが、Pt/Pd ナノ粒子のピークは、2 つの回折成分が重なった形状をしていることがわかった。このことから、Pt/Pd コア・シェル型ナノ粒子の回折パターンにおいて、高角度側のピーク成分はシェル部の Pd 格子からの回折、低角度側はコア部の Pt 格子からの回折と帰属できる。

Pt/Pd コア・シェル型ナノ粒子について、水素を導入・放出しながら、XRD のその場測定を行うことで、水素吸蔵/放出に伴う構造変化を詳細に調べた。Figs. 3a, 3b に示されるように水素圧力の印加に伴い、シェル部の Pd では水素吸蔵に伴う回折ピークの低角度側へのシフトが観測された。一方、コア部の Pt では水素の加圧過程において、回折ピークに殆ど変化は見られなかった。回折パターンの解析から格子定数を求めると Figs. 3c, 3d のようになる。一般的に水素吸蔵合金に水素圧力を印加すると、金属格子の間隙に水素原子が侵入し、金属水素化物を形成するため格子が

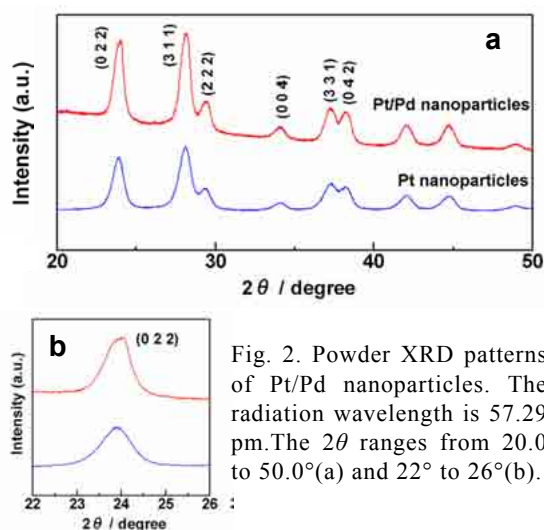


Fig. 2. Powder XRD patterns of Pt/Pd nanoparticles. The radiation wavelength is 57.29 pm. The 2θ ranges from 20.0 to 50.0° (a) and 22° to 26° (b).

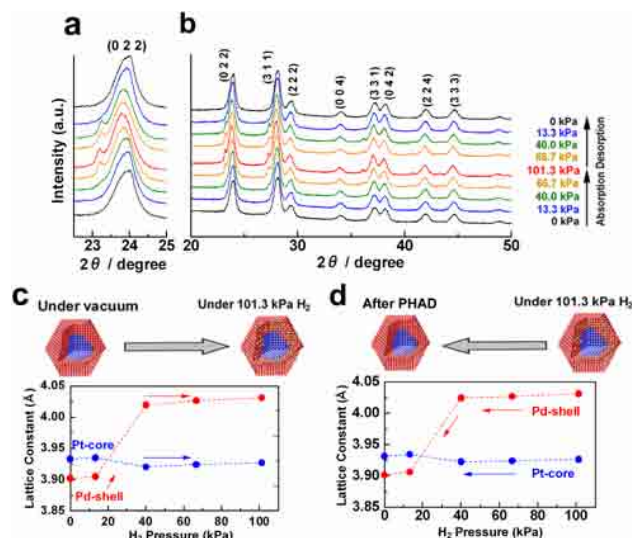


Fig. 3. In-situ powder XRD patterns of Pt/Pd nanoparticles upon the process of hydrogen absorption/desorption. The 2θ ranges from 22.5° to 25.0° (a) and 20° to 50° (b). The lattice constants were estimated by Le Bail fitting to the diffraction patterns in hydrogen absorption (c) / desorption (d) process. (Pt-core; blue circles and Pd-shell; red circles.)

膨張する。シェル部の Pd においても水素圧力に伴い、水素吸蔵による格子の膨張が観測された。水素減圧過程においては水素圧力の減少により格子が収縮し、金属格子中に吸蔵されていた水素が放出されていることがわかる。また、水素圧力 0 kPa においては合成直後の試料の格子定数と一致した。このことから、コア部とシェル部を入れ替わった Pt/Pd ナノ粒子では、Pd/Pt ナノ粒子とは異なり、Pd シェル部のみに水素がトラップされ、水素吸蔵/放出過程においてはコア・シェル型構造を保持していることが示唆された。

今後の課題： Pt/Pd ナノ粒子は Pd シェル部が 5 層と厚いため、水素原子は透過することができず、Pd シェル部でトラップされたものと考えられる。今後はシェルの厚みを系統的に変えた際の水素のトラップサイトについて調べていきたい。例えば、Pd シェルの厚みが 1 層と薄い場合、水素はどの位置でトラップされるのか？ Pd シェル部の厚みと水素の相互作用について調べていきたい。新たな水素透過膜・水素吸蔵ナノ材料を開発する上で重要な知見が得られるものと期待される。

参考文献

- 1) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata J. Am. Chem. Soc., **130**, (2008), 1828.
- 2) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata J. Am. Chem. Soc., **130**, (2008), 1818.