

水素圧力下 in-situ 粉末 X 線回折法による CuPd 合金ナノ粒子の構造変化過程の解明

Structural change of CuPd alloy nanoparticles by hydrogen treatment

山内 美穂^{a,c}, 佃 達哉^{a,d}, 久保田 佳基^b
 Miho Yamauchi^a, Tatsuya Tsukuda^a, Yoshiki Kubota^b

^a北海道大学触媒化学研究センター, ^b大阪府立大学大学院理学系研究科, ^cさきがけ, ^dクレスト
^aCatalysis Research Center, Hokkaido University, ^bGraduate School of Science, Osaka Prefecture University, ^cJST-PRESTO, ^dJST-CREST

液相化学還元法により作製した CuPd ナノ粒子の水素圧力下 in situ 粉末回折測定をおこなった。303K で作製した CuPd ナノ粒子は B2 構造を取り、その格子定数は 0.3036 nm とバルクの 0.2997 nm よりも大きな値を取る。373 K で 5kPa の水素を印加することで、バルクと同等の値を取ることが明らかとなった。

CuPd nanoparticles were synthesized by chemical reduction method in liquid phase and in-situ XRD measurements of them with increasing/decreasing hydrogen pressure are carried out. A lattice parameter of the sample synthesized at 303 K was somewhat larger than that of the bulk counterpart. When 5 kPa of hydrogen was introduced to the sample, the lattice constant was contracted to almost the same value of bulk.

キーワード : CuPd、ナノ粒子、B2 構造、水素吸蔵

背景と研究目的 : これまでの研究を通して、水素との親和性の高い金属・合金においては、水素の吸放出に伴う格子の膨張収縮によりナノ粒子中の金属原子の再配列が低温で促進されることを見出した[1]。我々は、水素の吸放出プロセスを合金ナノ粒子の精密構造制御法として積極的に取り入れることにより、新規触媒材料の創製を目指している。本研究では、バルクで Cu 原子と Pd 原子が交互に並んだ規則 bcc (B2) 相が知られている CuPd 合金ナノ粒子を取り上げ、水素による合金構造の制御法を開発することを目的とした。

実験 : CuPd ナノ粒子 (Cu : Pd=1 : 1) は、等モル量の Cu と Pd の塩と被覆剤であるポリ[N-ビニル-2ピロリドン]K30 (PVP と省略する) の水溶液に、還元剤を加え、30 分間攪拌することで調製し、再沈澱法により副生成物と過剰量の PVP を除去した。作製した試料を 373 K にて脱気し、0.1 MPa の水素を印加する処理 (水素処理) を行った。得られた試料の電子顕微鏡観察 (TEM) は JEM-2000FX を用いて行った。Cu K α 線による粉末 X 線回折 (XRD) 測定は RINT-2000/PC を用いて行った。水素圧力を加減圧しながらの in-situ 粉末 X 線回折を SPring-8 の BL02B2 にて、0.56901 (2) Å の波長の放射光を使用して測定した。

結果、および、考察 : モノマーに換算して金属の 40-100 当量の PVP を使用した場合、273、303 K で調製すると黒褐色の透明溶液が得られたが、323 K では沈殿物が生じた。これは、323 K では金属凝集のため、分散性のよい粒子は得られないことを示している。

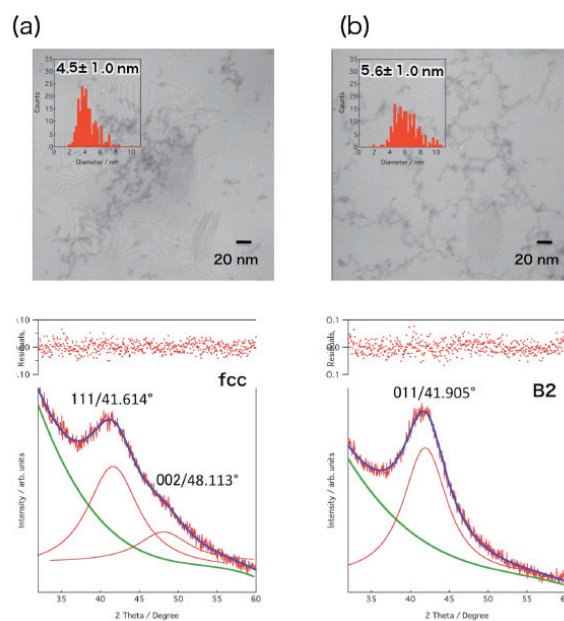


Figure 1. TEM images (upper) and XRD patterns (lower) of the samples synthesized at 273 (a) and 303 K (b).

273、303 Kにて作製した試料のTEM像とCu K α 線を用いて測定した粉末XRDパターンをFigure 1に示す。Figure 1より273および303Kで調製した場合、直径 4.5 ± 1.0 、 5.6 ± 1.0 nmの一部つながった構造のナノ粒子が生成することがわかった。回折パターンをVoigt関数を用いてフィッティングしたところ、273 Kで調製した試料では $41.6, 48.1^\circ$ にfcc格子の(111)、(002)からの回折を、303 Kの試料では 41.9° にB2格子の(011)からの回折を想定することで実験結果を良く再現できた。Figure 2に303Kで調製した試料のin-situ XRD測定の結果を示す。水素印加前の試料からの回折はバルクのB2型CuPdの(011)ピークの位置よりも低角度に観測され、373 Kに昇温しても変化はほとんど現れない。5 kPaの水素を印加すると回折ピークは高角度側にシフトし、ほぼ、バルクの回折ピークの位置と一致した。水素を100 kPaまで加圧、さらに減圧しても回折位置に変化はみられなかった。得られた回折パターンから格子定数を見積もると作製したばかりの試料の格子定数は0.3036 nmであったが、5 kPaの水素を印加すると0.2997 nmに減少し、100 kPa印加するとバルクの定数0.299 nmとほぼ一致した。以上の結果から、303 Kで調製したCuPdナノ粒子はB2構造に近い構造をとり、低圧力の水素と反応すると短時間(数分)のうちに原子配列の再構成が起こり、バルクと同じ規則B2構造に変換することがわかった。B2構造のCuPdナノ粒

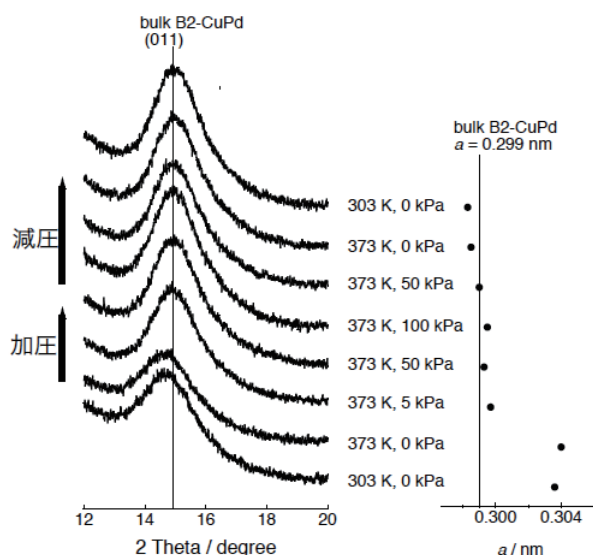


Figure 2. In-situ XRD patterns of CuPd nanoparticles with increasing/decreasing hydrogen pressure and lattice constants determined from each pattern.

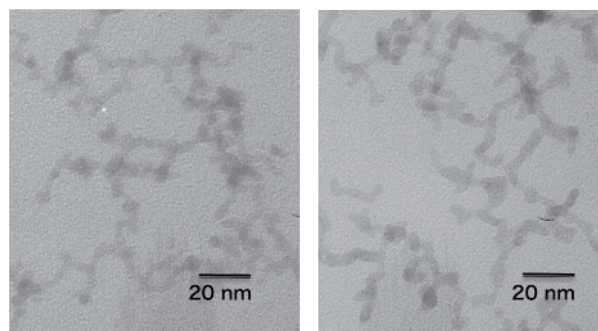


Figure 3. TEM images of B2-type CuPd nanoparticles as synthesized (left) and exposed to 0.1 MPa hydrogen at 373 K for 3 hours (right).

子の合成に関する報告はなく、本研究が初めての例である。

Figure 3に合成直後と373 Kにて0.1 MPaの水素に3時間暴露したB2型CuPdナノ粒子のTEM像を示す。(合成直後の粒子のTEM像は、Figure 1(b)の拡大像)左右の像を比較すると、合成直後のナノ粒子像には濃淡がはっきりしているが、それに比べると水素暴露後の試料のコントラストは均一である。これは、水素暴露処理により、PdとCuの配列がより規則的になっていることを示している。この結果より、水素処理によりCuPdナノ粒子における元素配列の規則化が促進されることが明らかとなった。

今後の課題： 水素印加処理により、規則構造を持つCuPdナノ粒子が得られることが明らかになった。明確な高角度側の回折を得ることは出来なかったため、規則化度については不明のままである。EXAFSやHAADF-STEM測定などの実施により、CuとPdの配列に関する情報を得て、合金ナノ粒子中の規則化度を評価したいと考えている。また、組成を変化させた場合、ナノ粒子における相境界はバルク合金とは異なる可能性がある。今後、サイズ-組成-構造に関する詳細な検討が必要である。さらに、作製した合金ナノ粒子の化学反応性を調べ、合金構造と触媒活性の相関について明らかにしていくつもりである。

参考文献

1) M. Nakaya, M. Kanehara, M. Yamauchi, H. Kitagawa, T. Teranishi, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7231 (2007).