

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¹、山内美穂¹、北川 宏¹、久保田佳基²、加藤健一³、高田昌樹³

Hirokazu Kobayashi¹, Miho Yamauchi¹, Hiroshi Kitagawa¹, Yoshiki Kubota², Kenichi Kato³,
Masaki Takata³

九州大学大学院¹、大阪府立大学大学院²、JASRI/Spring-8³

Kyushu University¹, Osaka Prefecture University², JASRI/Spring-8³

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 nanoparticle and Pd/Pt bimetallic nanoparticle with hydrogen, the *in-situ* synchrotron powder diffraction experiments were carried out while introducing hydrogen in the same sample. From the measurements, it was revealed that there was no change in the lattice constant even if Pd/Pt nanoparticle absorbs hydrogen.

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 を使って、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。結果、Pd/Pt ナノ粒子は水素吸蔵能を有するにもかかわらず、水素吸蔵に伴う格子の膨張はないことが明らかとなった。

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、水素透過性に優れている。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、Pd/Pt コア・シェ

ル型ナノ粒子の水素吸蔵特性について詳細に調べたところ、バルクの Pd/Pt 合金においては Pt の含有率が高くなるにつれ、水素吸蔵量は減少するが、Pd/Pt ナノ粒子は Pd ナノ粒子よりも高い水素吸蔵能を有することが明らかとなった。また、Pd ナノ粒子よりも Pd/Pt ナノ粒子の方がより低圧側で水素を吸蔵し始めており、当初の期待通り、速い水素吸蔵レスポンスを示すことがわかった。本研究では水素を導入させながら測定できる水素圧力下

における in-situ XRD 測定を行い、Pd ナノ粒子および Pd/Pt ナノ粒子の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 8.1 ± 0.9 nm (Pd コアの平均粒径： 5.9 ± 0.9 nm、Pt シェルの厚み： 1.1 nm 程度) 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、水素ポンプを取り付け、試料までを管でつないだ。圧力を制御するために、水素ポンプ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 にて真空中および

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

コア部分に用いた Pd ナノ粒子の粉末 X 線回折測定結果を Fig 1(a) に示す。水素を導入すると回折ピークは低角度側にシフトした。回折ピークの水素圧力依存性を調べるため、回折ピークをフィッティングし格子定数を算出すると、Fig. 1(b) になる。Pd ナノ粒子に水素圧力をかけると水素吸蔵に伴い格子が膨張していることが明らかとなった。Pd/Pt ナノ粒子の粉末 X 線回折測定結果を Fig. 2(a) に示す。測定の結果、Pd/Pt ナノ粒子に水素をかけても回折ピークはほとんど変化がないこ

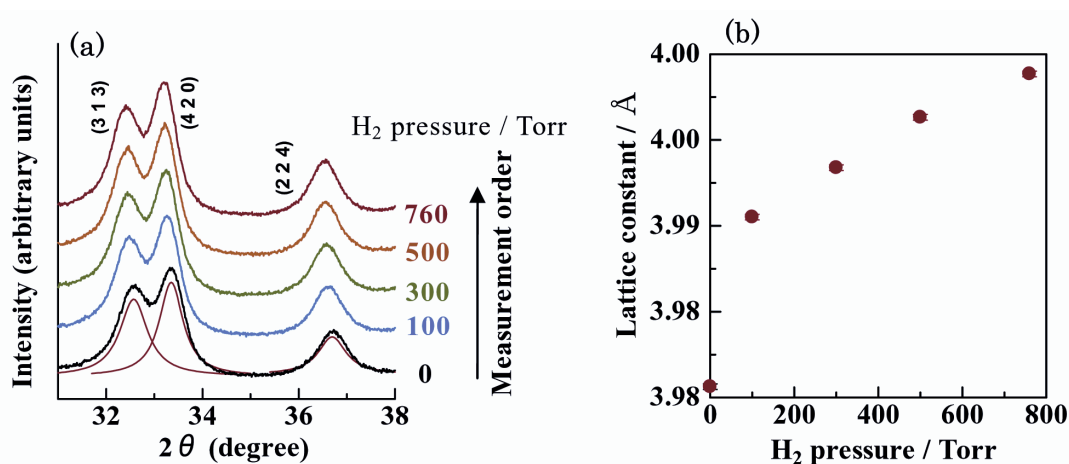


Fig.1 (a) *In situ* synchrotron XRD patterns and (b) lattice constants of Pd nanoparticle

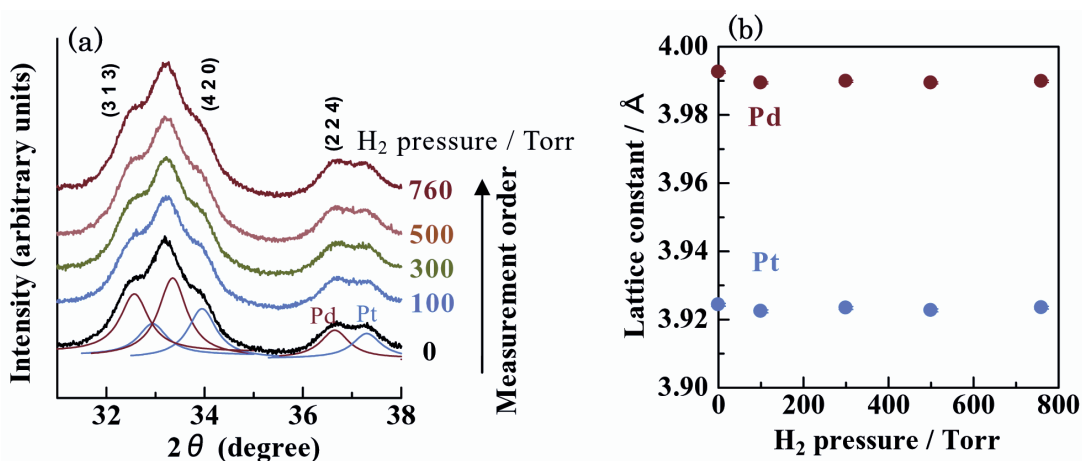


Fig.2 (a) *In situ* synchrotron XRD patterns and (b) lattice constants of Pd/Pt nanoparticle

とがわかった。回折パターンから格子定数を求めると Fig.2(b)になった。Pd/Pt ナノ粒子に水素をかけても格子定数は変化しないことがわかった。このことから、Pd/Pt ナノ粒子は格子の膨張を伴わず、水素を吸蔵することが明らかとなった。

今後の展望

Pd/Pt ナノ粒子は格子の膨張を伴わず、水素吸蔵することが見出された。この原因として、今回の試料に用いた Pd/Pt ナノ粒子の Pt シェルの厚みは 4 層で比較的厚みがあり、水素吸蔵による格子の膨張を Pt シェルが抑制したことが考えられる。今後は Pt シェルの厚みを系統的に変えたときの格子の膨張依存性について調べていくつもりである。