

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月30日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655040

研究課題名（和文） 巨大パラジウムナノ粒子の結晶構造依存水素吸蔵特性の解明

研究課題名（英文） Elucidation of Crystal Structure-Dependence of Large Palladium Nanoparticles on Hydrogen Storage Properties

研究代表者

寺西 利治 (TERANISHI TOSHIHARU)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：50262598

研究成果の概要（和文）：強束縛水素が存在する Pd ナノ粒子の臨界サイズを明らかにするために、アミンおよびカルボン酸存在下、Pd(II)イオンの水素化ホウ素塩還元により Pd 核を in-situ でホモエピタキシャル成長させた結果、アミンで保護された多結晶 Pd ナノ粒子を 2~5 nm の範囲で粒径制御することに成功した。次に、15 nm および 40 nm の多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子、10 nm 単結晶正六面体 Pd ナノ粒子、6.6 nm 多結晶球状 Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性について検討したところ、水素吸蔵/放出挙動が結晶性・形状・粒径により大きく異なり、単結晶中において水素が強く束縛されることを見出した。

研究成果の概要（英文）：To clarify the critical size of Pd nanoparticles in which strongly-bound hydrogen can exist, amine-protected Pd nanoparticles were successfully synthesized in the 2~5 nm range by an in-situ homoepitaxial growth of the Pd nuclei. Investigation on hydrogen storage properties of multiply-twinned Pd nanoparticles (15 and 40 nm), single crystalline hexahedral Pd nanoparticles (10 nm), and polycrystalline Pd nanoparticles (6.6 nm) revealed that the hydrogen storage/release behaviors are greatly dependent on the crystal structure, shape, and size of the Pd nanoparticles and the hydrogen atoms are strongly bound in all particles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	0	1,800,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	360,000	3,360,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：パラジウム、ナノ粒子、結晶構造、多重双晶、水素吸蔵

## 1. 研究開始当初の背景

我が国は、エネルギーの8割以上を輸入に依存しており、供給構造が脆弱であるうえ、地球環境保全の面から地球温暖化ガスの排出削減は緊急の課題となっている。水素エネルギー社会実現が我が国の進むべき方向の一つであり、そのためには水素吸蔵材料の開

発が必要不可欠である。水素吸蔵材料の研究は、より高密度に水素を吸蔵できる材料開発という応用面に加え、量子効果が大きく影響する水素の存在状態という学術研究上の重要性を持つ。近年、種々の金属ナノ粒子がバルクにはない水素吸蔵特性を有することが明らかになってきており、また、水素の吸蔵

/放出温度の低減や吸蔵/放出過程の速いレスポンスへの期待と相まって、ナノ粒子の水素吸蔵研究が盛んになっている。

## 2. 研究の目的

金属ナノ粒子は、バルクと異なる水素吸蔵量、水素の吸蔵/放出温度の低減、吸蔵/放出過程の速いレスポンス等の観点から、次世代水素吸蔵材料として期待されている。申請者が選択合成に成功した多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子は、単結晶体より多くの水素を吸蔵することが予想されている。本研究では、多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子、単結晶立方体 Pd ナノ粒子、多結晶 Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性を検討し、結晶歪みが水素吸蔵特性に及ぼす影響を明らかにする。また、in-situ 中性子回折測定により、各結晶中における水素-水素相関を導出し、吸蔵機構を解明する。

## 3. 研究の方法

粒径 15~42 nm の単分散多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子は、研究代表者が開発したポリオール法で合成する。多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子と同サイズの単結晶立方体 Pd ナノ粒子は、既報 (Xiong et al., *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3385.) に従い合成する。10 nm 以下の単分散多結晶 Pd ナノ粒子は、オレイン酸およびオレイルアミン存在下、酢酸パラジウムの水素化ホウ素塩還元をベースに大量合成法を開発する (数 g/バッチ)。

合成した Pd ナノ粒子の水素吸蔵・放出特性を、PCT 測定装置を用いバルク状 Pd と比較しながら評価する (北大触媒化学研究センター山内准教授との共同研究)。水素の吸蔵/放出温度や吸蔵/放出速度の粒径・結晶構造依存性ととも、水素吸蔵量の結晶構造依存性に着目する。水素の吸蔵/放出による Pd ナノ粒子のダイナミックな格子変化は、現有の温度可変粉末 X 線回折装置を用い追跡する。

## 4. 研究成果

図 1 に、粒径 15~42 nm のポリビニルピロリドン (PVP) 保護多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子の TEM および FE-SEM 像を示す。酸あるいは塩基添加によるポリオールの還元力制御により、粒径を精密に制御可能であった。XRD 測定から、正二十面体 Pd ナノ粒子には通常バルク Pd の格子面間隔と、やや圧縮された格子面間隔 (双晶界面) が存在することが分かった。結晶構造の違いによる水素吸蔵/放出特性を検討するため、同程度の粒径を有する PVP 保護単結晶立方体 Pd ナノ粒子を合成した。得られた単結晶立方体 Pd ナノ粒子の TEM 像を図 2 に示す。核生成段階での単結晶核あるいは多重双晶核の選択エッチングにより、最終

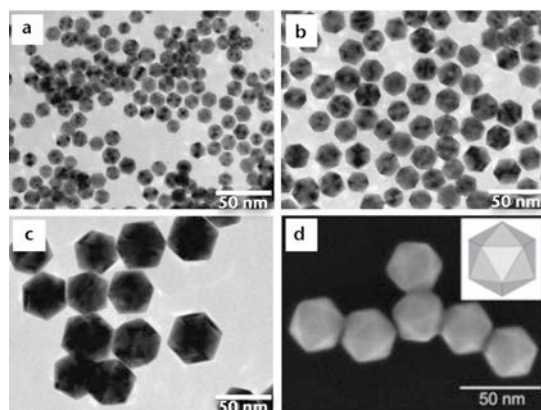


図 1 (a) 15 nm、(b) 25 nm、(c) 42 nm 正二十面体 Pd ナノ粒子の TEM 像、(d) 42 nm 正二十面体 Pd ナノ粒子の FE-SEM 像

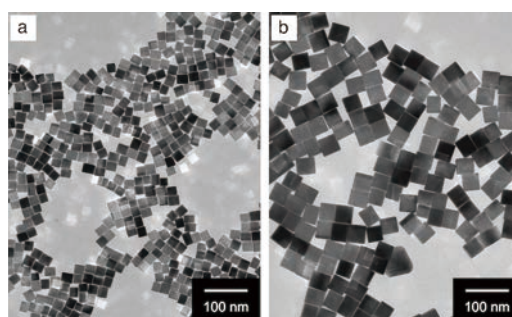


図 2 (a) 21 nm、(b) 40 nm 単結晶立方体 Pd ナノ粒子の TEM 像

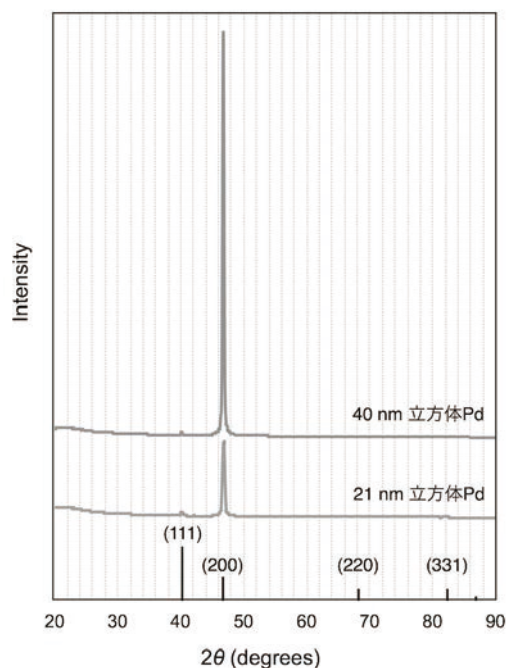


図 3 21 nm、40 nm 単結晶立方体 Pd ナノ粒子の XRD パターン

生成物の結晶性を制御できることが明らかとなった。図 3 に示す単結晶立方体 Pd ナ

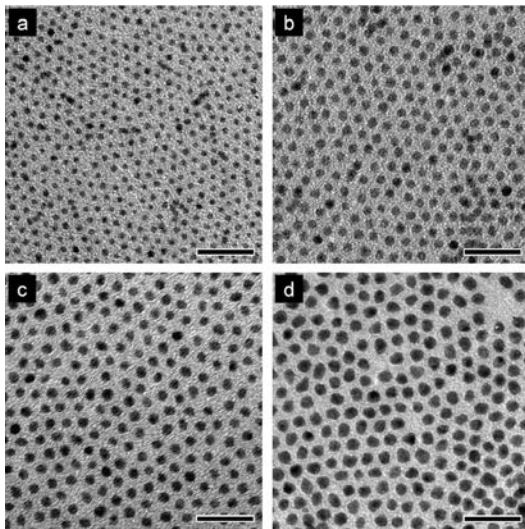


図4 (a) 2.0 nm、(b) 3.4 nm、(c) 4.0 nm、(d) 4.8 nm オレイルアミン保護単結晶立方体 Pd ナノ粒子の TEM 像 (スケールバー : 20 nm)

ノ粒子の XRD パターンでは、(200)面の回折ピークが強く観察されており、6つの{100}面のいずれかを基板に向けて配向していることが示唆された。また、シングルナノメートル Pd ナノ粒子で観測されている強束縛水素が存在する臨界サイズを明らかにするために、シングルナノメートル Pd ナノ粒子の新たな合成法の開拓を行った。アミンおよびカルボン酸存在下、Pd(II)イオンの水素化ホウ素塩還元により Pd 核を in-situ でホモエピタキシャル成長させることで、アミンで保護された多結晶 Pd ナノ粒子を 2~5 nm の範囲で粒径制御することに成功した (図4)。さらにこの方法が大量合成 (~0.5 g/20 mL) にも適用できることを明らかにした。

次に、15 nm の多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子、10 nm 単結晶正六面体 Pd ナノ粒子、6.6 nm 多結晶球状 Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性について検討した (九大山内准教授との共同研究)。いずれのナノ粒子でも、結晶構造を維持したまま、バルク状 Pd よりも低圧で水素を吸蔵することが分かった (図5)。また、水素吸蔵/放出挙動が結晶性・形状・粒径により大きく異なることが分かった。多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子と単結晶立方体 Pd ナノ粒子を比較すると、単結晶立方体 Pd ナノ粒子では水素を 1 気圧まで印加しても試料が完全に水素化されず、また、0 kPa の放出時でも試料中に水素化物が残留していることが、in-situ XRD 測定から明らかとなった。これは、単結晶中において水素が強く束縛されることを意味している。水素吸蔵量に関し、シミュレーションから単結晶ナノ粒子より多重双晶ナノ粒子がより多くの水素を吸蔵すると予想されていたが、同サイズの多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子の水素吸蔵量が単結晶正六面体 Pd ナノ粒子より小さいことが分か

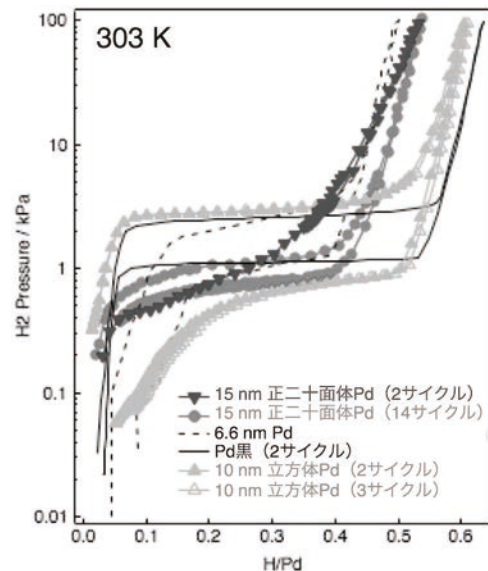


図5 15 nm 正二十面体 Pd ナノ粒子、6.6 nm Pd ナノ粒子、10 nm 立方体 Pd ナノ粒子の 303 K における PCT 曲線

った。今後は、種々の温度で PCT 測定を行い、水素化物生成エントロピー変化とエンタルピー変化を求めるとともに、水素の吸蔵/放出による Pd ナノ粒子のダイナミックな格子変化を放射光を用いて検討する。さらに、J-PARC の高強度中性子全散乱測定から、水素吸蔵・死蔵サイトの局所構造の解析、水素-水素関連の導出、ナノメートル程度での水素分布の揺らぎの観測を行い、水素吸蔵に適したナノ粒子の設計指針を示す必要がある。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① N. Sakuma, T. Ohshima, T. Shoji, Y. Suzuki, R. Sato, A. Wachi, A. Kato, Y. Kawai, A. Manabe, and T. Teranishi, "Exchange Coupling Interaction in  $L1_0$ -FePd/ $\alpha$ -Fe Nanocomposite Magnets with Large Maximum Energy Products", *ACS Nano*, 査読有, 5, 2011, 2806-2814. (DOI: 10.1021/nn103286r)
- ② R. Sato, M. Kanehara, and T. Teranishi, "Homoepitaxial Size Control and Large-Scale Synthesis of Highly Monodisperse Amine-Protected Palladium Nanoparticles", *Small*, 査読有, 7, 2011, 469-473. (DOI: 10.1002/smll.201001685)

[学会発表] (計17件)

- ① 寺西利治, "無機ナノ粒子の精密構造制御と機能", 磁性分光研究会, 2011年12月3日, 宇治

- ② T. Teranishi, “Control over Surface Plasmon Resonance Wavelengths of Conductive Nanoparticles”, International Conference on Materials for Advanced Technologies 2011, Jun. 29, 2011, Suntec (Singapore).
- ③ 寺西利治, “無機ナノ粒子の精密構造制御と機能”, ナノ粒子・構造応用研究会, 2010年10月14日, 東京
- ④ 寺西利治, “無機ナノ粒子の構造特異機能の創出”, 第38回東北地区若手研究会夏季ゼミナール, 2010年8月2日, 福島
- ⑤ 寺西利治, “ハイブリッドナノ粒子の液相精密構造制御と構造特異機能”, (財)化学技術交流財団研究会, 2010年6月24日, 名古屋
- ⑥ T. Teranishi, “Synthesis and Structure-specific Functions of Inorganic Nanoparticles”, Tsukuba-Hsinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology 2010, Apr. 2, 2010, Hsinchu (Taiwan).

[その他]

ホームページ等

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~teranisi/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

寺西 利治 (TERANISHI TOSHIHARU)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：50262598