

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655121

研究課題名(和文)パラジウムナノ粒子の構造 - 水素吸蔵特性に関する研究

研究課題名(英文) Study on Correlation Between the Structure and Hydrogen Storage Properties of Palladium Nanoparticles

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：Pdナノ粒子の水素吸蔵/放出特性の粒径依存性を検討するため、Pd黒および3種類の単結晶正六面体Pdナノ粒子(12、20、40 nm)の水素吸蔵特性について検討したところ、Pdナノ粒子の水素吸蔵量はPd黒と同等であるが、一旦吸蔵された水素原子はPdナノ粒子中で極めて安定に存在することが分かった。さらに、粒径の小さいPdナノ粒子の方がより安定に水素を保持することが明らかになった。水素化生成物のエントロピー変化およびエンタルピー変化やin-situ XRD測定の結果も、上記の結果を支持している。一方、正八面体Pdナノ粒子では、正六面体Pdナノ粒子ほどユニークな水素吸蔵/放出挙動は示さなかった。

研究成果の概要(英文)：Palladium (Pd) black and three kinds of single crystalline cubic Pd nanoparticles with sizes of 12, 20, and 40 nm were synthesized to investigate the size-dependent hydrogen storage/release properties of the Pd nanoparticles. A hydrogen storage capacity of Pd nanoparticles is identical to that of Pd black, although it was found that the hydrogen atoms once stored in the Pd nanoparticles are thermodynamically more stable than those in the Pd black. Both entropy and enthalpy changes of hydrides and in-situ XRD measurements support the above observation. On the other hand, the single crystalline octahedral Pd nanoparticles have the similar hydrogen storage/release properties to the Pd black.

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：ナノ粒子 コロイド パラジウム 結晶構造 水素吸蔵 結晶面

1. 研究開始当初の背景

我が国のエネルギー供給構造は大変革を迫られており、地球環境・生活環境保全の面から自然エネルギーへの緩やかかつ持続的なシフトは緊急の課題となっている。なかでも自然エネルギーを用い生産した水素は保存・輸送可能な化学エネルギーであるため、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と考えられる。そのためには、物理化学に裏付けされた高性能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、高密度かつ安定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、また水素吸蔵/放出温度の低減や速度の向上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、水素吸蔵量、水素の吸蔵/放出温度の低減、生成水素化物の安定性等の観点から、次世代水素吸蔵材料として有望である。われわれは、単結晶正六面体 Pd ナノ粒子および多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性研究において、極めて特異な構造特異水素吸蔵特性を発見している。本研究では、単結晶正六面体、単結晶正八面体、多重双晶正二十面体、多結晶球状 Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性を検討し、ナノ粒子の結晶性・露出結晶面・形状・粒径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 Pd ナノ粒子中における水素-水素相関を導出し、吸蔵機構を解明する。

3. 研究の方法

3~40 nm の範囲で単結晶正六面体、単結晶正八面体、多重双晶正二十面体、多結晶立方八面体 Pd ナノ粒子の精密粒径制御および大量合成を行う。単結晶正八面体は直接合成が困難であるため、単結晶正六面体 Pd ナノ粒子を種とした seed-mediated 成長法にて合成する。次に、各 Pd ナノ粒子の水素吸蔵/放出特性を水素圧力組成等温線 (PCT) 測定装置で詳細に検討するとともに、SPring-8 での in-situ XRD 測定や PDF 解析により、水素化物の安定性について議論する。また、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の中性子全散乱測定により水素-水素相関を導出し、試料ごとの水素吸蔵密度を見積もり、水素を高密度化するパラメーターを解明する。最終的には、水素吸蔵/放出特性・機構の結晶構造依存性を明らかにし、高密度水素吸蔵材料の新たな設計指針を提案する。

4. 研究成果

まず、Pd ナノ粒子の水素吸蔵/放出特性の

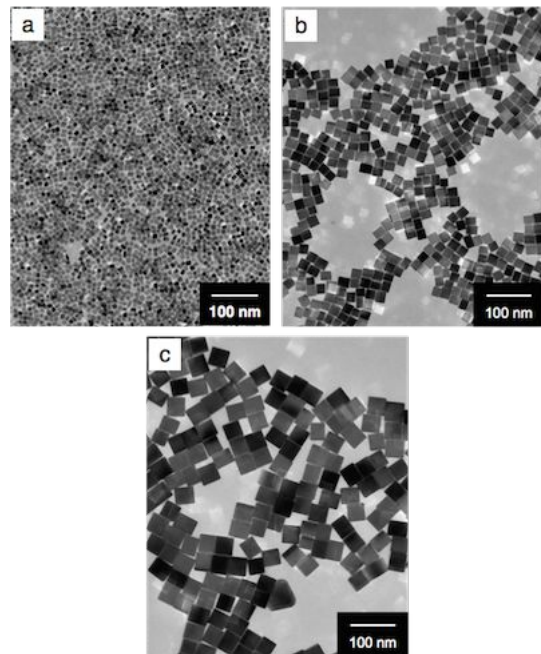


図1 (a) 12 nm、(b) 20 nm、(c) 40 nm 単結晶正六面体 Pd ナノ粒子の TEM 像

粒径依存性を検討するため、Pd 黒および3種類の単結晶正六面体 Pd ナノ粒子 (12、20、40 nm) の水素吸蔵特性について検討した。単結晶正六面体 Pd ナノ粒子は、ポリビニルピロリドン (PVP) を保護剤とし、Pd(II)イオンのポリオール還元により合成した。粒径の異なる3種類の単結晶正六面体 Pd ナノ粒子の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を図1に示す。単結晶立方体 Pd ナノ粒子の XRD 測定では、(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。PCT 測定の結果、Pd ナノ粒子の水素吸蔵量は Pd 黒と同等であるが、一旦吸蔵された水素原子は Pd ナノ粒子中で極めて安定に存在することが分かった。さらに、Pd ナノ粒子の粒径の減少に伴い水素の放出圧力が低くなり、粒径が小さい方がより安定に水素を保持することが明らかになった。

次に、Pd ナノ粒子の表面露出結晶面が水素吸蔵/放出特性に及ぼす影響を検討するために、Pd 黒、3種類の単結晶正六面体 Pd ナノ粒子 (12、20、40 nm) ならびに同程度の粒径の単結晶正八面体 Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性の比較検討を行った。単結晶正八面体 Pd ナノ粒子は、単結晶正六面体 Pd ナノ粒子の{100}面を選択的に成長させることにより合成した (図2)。図3に、稜長 20 nm の単

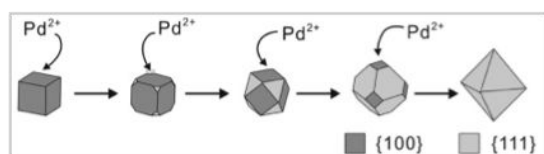


図2 単結晶正六面体 Pd ナノ粒子から単結晶正八面体 Pd ナノ粒子の成長戦略

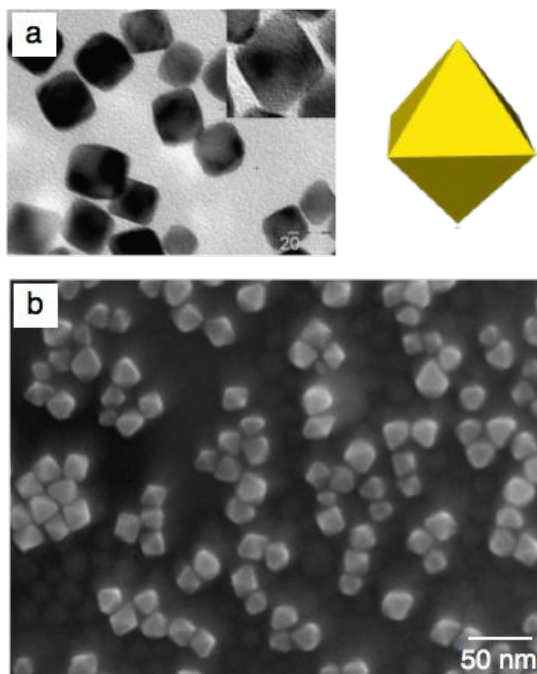


図3 稜長 20 nm の単結晶正八面体 Pd ナノ粒子の (a) TEM 像と(b) SEM 像

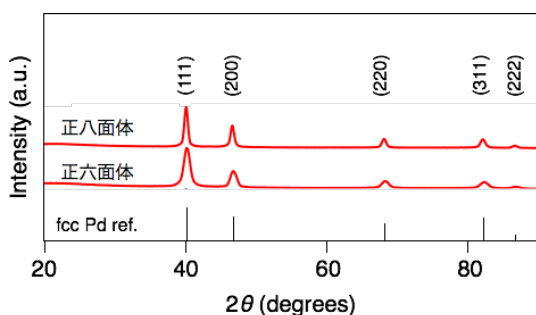


図4 単結晶正六面体 Pd ナノ粒子、および、稜長 20 nm の単結晶正八面体 Pd ナノ粒子の 粉末 XRD パターン

結晶正八面体 Pd ナノ粒子の TEM 像および走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。非常に単分散な正八面体 Pd ナノ粒子が生成していることが分かる。図4 に示す粉末 X 線回折測定の結果、生成した正八面体 Pd ナノ粒子も fcc 構造を有しており、ピークの半値幅から単結晶性を維持していることが明らかとなった。

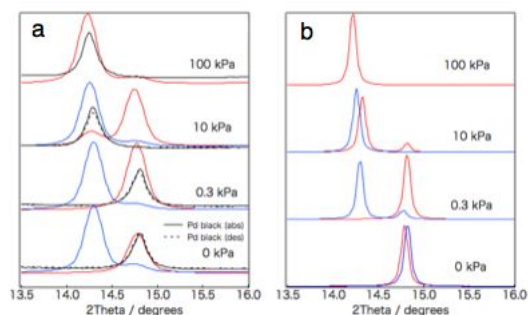


図5 (a) 12 nm、(b) 40 nm 単結晶性六面体 Pd ナノ粒子の水素吸蔵・放出過程における in-situ XRD パターン

正八面体 Pd ナノ粒子の PCT 測定の結果、正八面体 Pd ナノ粒子の水素吸蔵量は Pd 黒と同等であり、正六面体 Pd ナノ粒子ほどユニークな水素吸蔵 / 放出挙動は示さなかった。PCT 曲線の平衡圧力 ($H/Pd = 0.3$) を温度の逆数でプロットした van't Hoff プロットから、水素化生成物のエントロピー変化およびエンタルピー変化を求めたところ、12 nm 正六面体 Pd ナノ粒子が他の試料と比べて水素化物相を形成しやすいが、水素を放出しにくいことが分かった。すなわち、粒径の小さい Pd ナノ粒子の方が、水素化物が熱力学的に非常に安定であることが明らかになった。この特性は、Spring-8 における in-situ XRD 測定の結果も支持している (図5)。また、正六面体 Pd ナノ粒子の粒径減少に伴い Pd-Pd 距離に分布が見られるようになり (Spring-8 の PDF 解析)、水素吸蔵プロセスの誘導期や水素吸蔵 / 放出挙動の差異に影響を及ぼしていると考えられる。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

- (1) 佐藤良太、寺西利治、非晶質リン化パラジウムナノ粒子を媒介とした高単分散パラジウム合金ナノ粒子の新規合成法の開拓、日本化学会第 94 春季年会、2014/3/27、名古屋大学
- (2) 寺西利治、特異界面機能をもつ無機ナノ粒子、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013/9/5、信州大学(招待)
- (3) 寺西利治、プラズモンナノ材料の作り方と使い方、第 4 回プラズモニク化学シンポジウム、2013/6/14、東京工業大学(招待)
- (4) T. Teranishi、Nanoplasmonics in Inorganic Nanoparticles、IUMRS-ICEM2012、2012/9/25、パシフィコ横浜(招待)
- (5) 寺西利治、無機ナノ粒子の革新的エネルギー材料への展開、第 30 回関西界面科学セミナー、2012/7/7、シーパル須磨(招待)

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 寺西利治 他、近代科学社、ナノコロイド、2014 (6 月未出版予定)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔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

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：