

# 研 究 報 告 書

## 「合金ナノ粒子の構造制御と水素機能性発現」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：山内 美穂

### 1. 研究のねらい

後周期遷移金属の化学的・物理学特性は  $d$ -バンドの構造が大きく影響を及ぼす。周期法で左に位置する金属には、 $d$ -バンドに多量のホールが存在し、下の方に位置する金属では自由電子が深いポテンシャルに束縛される。任意の組成で合金を作製することが出来れば、電子構造の制御により水素吸蔵合金、触媒などに新機能を有する合金材料の創製が可能となる。しかし、バルク合金の構造は、熱力学的な安定性によって規定されるため、新しい合金を得るのを困難である。他方、液相において金属イオンを還元して合金を構築するボトムアップ法を用いれば、原子レベルで固溶した固溶体や一原子層を一相とする相分離型構造など、バルク合金にはない材料の創出が可能である。本研究では、液相還元に基づくボトムアップ法により、固溶体型、相分離型のナノ合金を一原子層レベルで精密に設計・建築し、バルク合金にはない新電子相創出することで、常温常圧高密度水素吸蔵、高速水素解離・活性化などの優れた水素機能性を有する新規ナノ合金の創製を目的にする。

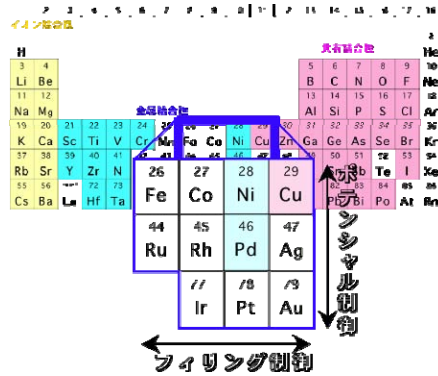


図1 ナノ合金構成金属の特徴.

### 2. 研究成果

#### (1)新規水素吸蔵ナノ合金の作製

後周期遷移金属の中で、常温常圧で水素を吸蔵するのはPdだけである。金属の水素吸蔵特性はその電子状態に関連づけられている。もし、Pdの電子配置( $4d^0$ )を両端のRh( $5s^1 4d^8$ )とAg( $5s^1 4d^0$ )の原子レベルで固溶したナノ合金を作成出来れば、単独では水素吸蔵しない金属で構成された合金でも水素吸蔵特性を示す可能性がある。本研究では、新規AgRhナノ合金の作製を行い、その水素吸蔵特性の探索を行った。図2に示すように、それらの合金を作製した場合、ほとんどの組成で、たとえ熔融状態であっても固溶相は存在しない。一方、本研究において、液相還元法で作製したナノ粒子のTEM、EDS、XRD測定の結果、AgとRhが粒子内で混合した固溶体型ナノ粒子が初めて生成したことが明らかとなった。また、その水素吸蔵特性を調べると、水素加压にともなって水素吸蔵量および格子定数が増大し、固溶体型AgRhナノ粒子は水素吸蔵特性を示すことが明らかとなった。

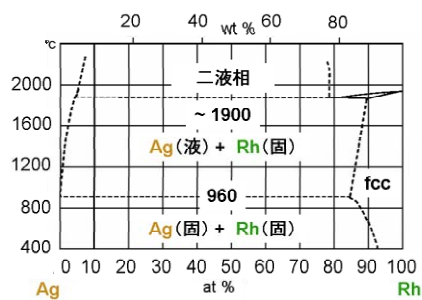


図2 バルク Ag-Rh 系の相図.

#### (2)ナノ金属における水素吸蔵メカニズムの解明

後周期遷移金属のナノ金属・合金の水素吸蔵特性を系統的に調べた。その結果、金属ナノ粒子と水素の相互作用はバルクと異なることがわかってきた。また、バルクでは水素化物を生成しないナノメートルサイズになると水素吸蔵する合金があることが明らかとなった。様々

ナノ金属・合金の水素圧力組成等温線の解析により、水素吸蔵におけるサイズ効果は以下のようにまとめられる。(1) サイズ減少により金属のエネルギーバンド幅の減少および凝集エネルギーの低下の為、平均エネルギーが上昇し、水素との結合エネルギーが変化する。その結果、金属と水素に金属結合的な相互作用が生じる金属はナノ粒子では水素化物を生成する。(2) ナノ金属・合金では、*s*-と*d*-バンドのエネルギーの重複部分の減少により、水素と相互作用する空軌道も減少し、水素吸蔵量は減少する。(3) ナノ粒子の構造自由度は大きく、バルクにはない新規合金構造が室温で安定に存在する。ナノ金属・合金の水素化物はバルクに比べて大きなエントロピーするため、低圧力でも水素化物を生成する。

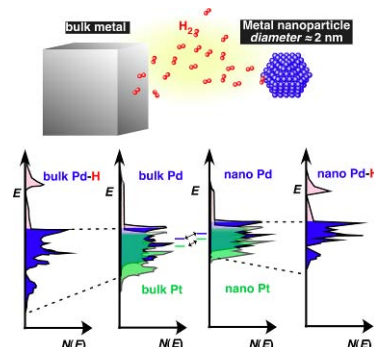


図3 水素吸蔵特性から予測されるナノ金属の電子状態.

### (3) ナノ金属中における水素のトンネリング拡散の観察

直径 4.4、7.0、17 nm の Pd ナノ粒子に吸蔵された重水素の  $^2\text{H}$  NMR の緩和時間 ( $T_1$ ) を 1.5 ~ 300 K の広温度領域において測定した結果、バルク試料の  $T_1$  は温度とともに単調増加するのに対し、ナノ粒子試料では、50 K 以下にサイズに依存した特異な極小が存在することがわかった。さらに、この低温における異常は、とりわけ水素に鋭敏な中性子散乱実験によって確認することができた。この、NMR 緩和時間および中性子散乱測定で観測された  $T_1$  極小は、サイズ減少により発現した水素のトンネリング拡散の初めての観測例である。

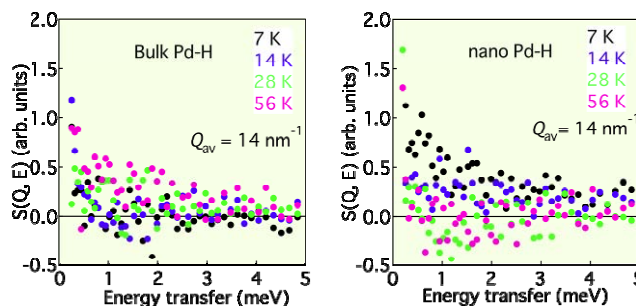


図4 Pd ナノ粒子に吸蔵された水素の中性子散乱.

## 3. 今後の展開

本研究では、後周期遷移金属ナノ粒子の水素吸蔵特性を通じて、金属元素と水素の物理的・化学的な相互作用について理解を深めることができた。その中で、単なる自由電子数の数あわせではナノ合金の化学的性質を制御するのは困難であるが、各元素の個性を引き出すための構造体を設計・構築すれば、新しい機能性を生むことができるという確信が得られた。今後は、さきがけ研究で学び、発見した遷移金属元素それぞれの特徴を活かした新触媒と新しい物質循環系の開発・構築を行い、基礎から応用まで広い領域で社会に貢献できる研究を行いたい。

## 4. 自己評価

後周期遷移金属からなる合金の組成とサイズと水素吸蔵特性の相関を関連づけ、高密度水素吸蔵などの高機能を発現する水素吸蔵材料の創製を行うことが第一の目的であった。途中、別機関に異動したこともあり、水素吸蔵合金の開発が中途半端になったという感じは否めない。しかし、ナノ合金の別の利用方法として、触媒に関する研究開発を開始したことは研究者生活の中で良い転機になったと感じている。三年間のさきがけ研究の成果は、決して完成度の高いものとは言えないが、どの研究課題に対しても自分自身の持ち味を活かした研究を行うことが出来たのではないかとと思う。

## 5. 研究総括の見解

新しい水素吸蔵合金の開発を目指した研究であり、PdとCuの合金については、水素を吸蔵することにより合金中で両金属が規則的に配列することを初めて明らかにした。また、RhとAgは、各金属のみでは水素吸蔵能を示さないが、これらを合金にすると水素吸蔵を行う興味深い成果を得た。これらの成果は、いずれも、今後の発展が十分に期待できる。

## 6. 主要な研究成果リスト

### 1. 論文(原著論文)発表

1. M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, "Nano-size Effects on Hydrogen Storage in Palladium", <i>J. Phys. Chem. C</i> , 112, 3294-3296 (2008).
2. M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, "Hydrogen storage mediated by Pd and Pt nanoparticles", <i>ChemPhysChem</i> , 10(15), 2566-2576 (2009).
3. H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, "Atomic-Level Pd-Au Alloying and Controllable Hydrogen-Absorption Properties in Size-Controlled Nanoparticles Synthesized by Hydrogen Reduction Method", <i>Chem. Comm.</i> , 32, 4806-4808, (2009).
4. H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, "Atomic-Level Pd-Pt Alloying and Largely Enhanced Hydrogen-Storage Capacity in Bimetallic Nanoparticles Reconstructed from Core/Shell Structure by a Process of Hydrogen Absorption/Desorption", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 132(16), 5576-5577, (2010).
5. K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Kubota, "Hydrogen-Storage Properties of Solid-Solution Alloys of Immiscible Neighboring Elements with Pd", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 132(45), 15896-15898, 2010.

### 2. 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

発 明 者: 山内 美穂、阿部 竜、佃 達哉  
発明の名称: CuPd alloy nanoparticles and method for producing same  
出 願 人: 北海道大学  
出 願 日: 2010/5/11

発 明 者: 山内 美穂、阿部 竜、佃 達哉  
発明の名称: CuPd 合金ナノ粒子およびその製造方法  
出 願 人: 北海道大学  
出 願 日: 2009/5/14

### 3. 学会発表

#### 【国際】

- (1) International Symposium on Metal-Hydrogen Systems(MH2010), "Hydrogen-Related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles", Miho Yamauchi, Moscow, Russia 19<sup>th</sup>, Jul., 2010. (Invited)
- (2) 16th Malaysian Chemical Congress 2010, "Structural Control and Catalytic Properties of Copper-Palladium Alloy Nanoparticles", Miho Yamauchi, Ryu Abe, Tatsuya Tsukuda, Kuala Lumpur, Malaysia, 14<sup>th</sup> Oct, 2010. (Invited)

#### 【国内】

- (1) 第 70 回応用物理学会学術講演会, “二元合金ナノ粒子の構造制御と触媒への展開”, 山内美穂, 佃達哉, 阿部竜, 富山大学五福キャンパス, H21 年 9 月 9 日(招待講演)
- (2) 日本物理学会 2010 年年次大会, “水素がもたらすナノ粒子機能の新展開”, 山内美穂, 岡山大学津島キャンパス, H22 年 3 月 22 日.(依頼講演)
- (3) 第 2 回 環境・生体の関わる物理・化学の研究会, “水素とナノ金属が織りなす物理化学”, 山内美穂, 琉球大学, H22 年 6 月 10 日.(依頼講演)
- (4) 第 11 回大つくば物理化学セミナー, “水素とナノ金属の化学”, 山内美穂, 城西大学附属鋸南セミナーハウス, H22 年 11 月 13 日.(招待講演)

#### 4. 総説

触媒, “金属・合金ナノ粒子の水素吸蔵特性”, 山内美穂, 小林浩和, 北川宏, 52(3), 195-201, 2010.

#### 5. 新聞報道

朝日新聞, (H22年12月01日)鈴木章さんのメッセージ、北大の取り組み(3)環境汚さぬ化学へ,