

SPring-8ワークショップ <燃料電池と放射光利用>

主催 (財)高輝度光科学研究センター(JASRI)

後援 (社)日本セラミックス協会, 触媒学会, (社)日本化学会, (社)日本分析化学会

日時 2006年2月6日(月) 13:30~17:30

会場 丸ビルコンファレンス スクエア 8階

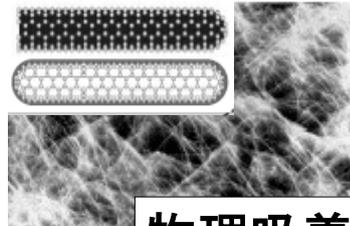
金属ナノ粒子における水素機能

九州大学 大学院理学研究院 化学部門

北川 宏

水素吸蔵材料

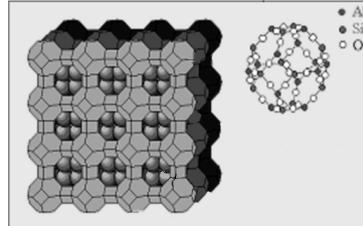
炭素材料



C. Liu et al.,

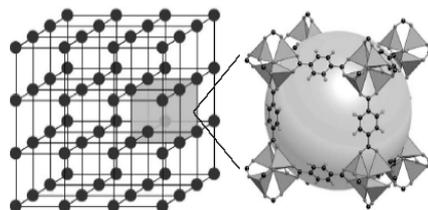
物理吸着

ゼオライト



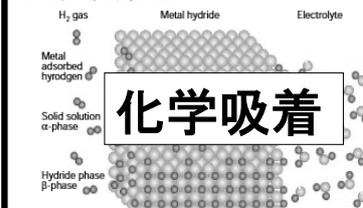
J. Weitkamp et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 20 967 (1995)

金属錯体



Jesse L. C. Rowsell et al.,
J. Am. Chem. Soc., 126 5666 (2004)

水素吸蔵合金

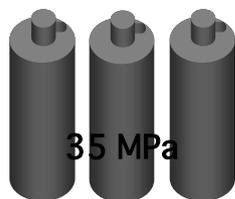


化学吸着

L. Schlapbach et al., *Nature* 414 353 (1999)

水素の貯蔵方法

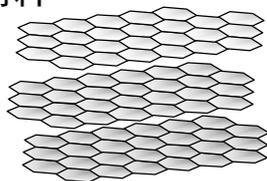
高压ガス



35 MPa

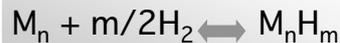
常温、高压

炭素材料



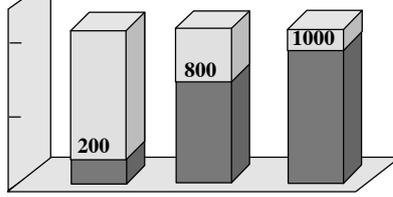
低温、低压

水素吸蔵合金



常温、常压

水素吸蔵量
mℓ



高压水素 液体水素 水素吸蔵合金

容器 1 ml 当たりの水素貯蔵量

元素の周期表上に見る水素化合物の分類

Ionic hydrides

Covalent hydrides

Metallic hydrides

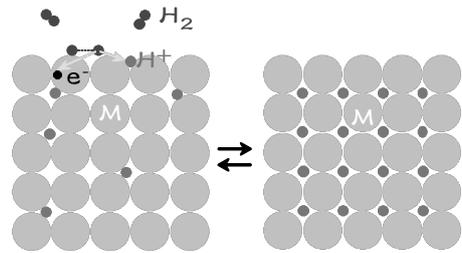
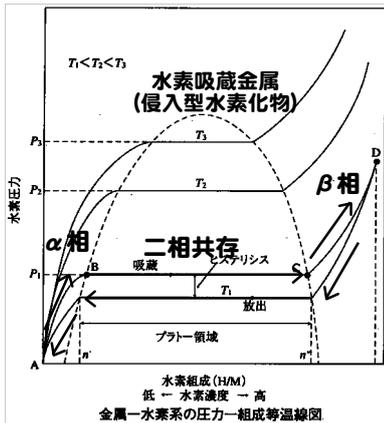
1A	2A											3B	4B	5B	6B	7B	
LiH 3	BeH ₂ 4											B ₂ H ₆ 5	CH ₄ 6	NH ₃ 7	H ₂ O 8	HF 9	
NaH 11	MgH ₂ 12	3A	4A	5A	6A	7A	8		NiH 28	CuH 29	ZnH ₂ 30	GaH ₃ 31	GeH ₄ 32	AsH ₃ 33	H ₂ Se 34	HBr 35	
KH 19	CaH ₂ 20	ScH ₂ 21	TiH ₂ 22	VH 23 VH ₂	CrH 24	Mn 25	Fe 26	Co 27									
RbH 37	SrH ₂ 38	YH ₂ 39 YH ₃	ZrH ₂ 40	NbH 41 NbH ₂	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	PdH 46	Ag 47	CdH ₂ 48	InH 49 InH ₃	SnH ₄ 50	SbH ₃ 51	TeH ₂ 52	HI 53	
CsH 55	BaH ₂ 56	ランタノイド 57-71	HfH ₂ 72	TaH 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	HgH ₂ 80	TlH 81 TlH ₃	PbH ₄ 82	BiH ₃ 83	PoH ₂ 84	At 85	
		ランタノイド 57-71	LaH ₂ 57 LaH ₃	CeH ₂ 58 CeH ₃	PrH ₂ 59 PrH ₃	NdH ₂ 60 NdH ₃	Pm 61	SmH ₂ 62 SmH ₃	EuH ₂ 63	GdH ₂ 64 GdH ₃	TbH ₂ 65 TbH ₃	DyH ₂ 66 DyH ₃	HoH ₂ 67 HoH ₃	ErH ₂ 68 ErH ₃	TmH ₂ 69 TmH ₃	YbH ₂ 70 YbH ₃	LuH ₂ 71 LuH ₃
		アクチノイド 89-95	AcH ₂ 89	ThH ₂ 90 ThH ₃	PaH ₃ 91	UH ₃ 92	NpH ₂ 93 NpH ₃	PuH ₂ 94 PuH ₃	AmH ₂ 95 AmH ₃								

「水素吸蔵合金」から、エヌ・ティー・エス社

化学吸着：相転移現象

例：水素吸蔵金属

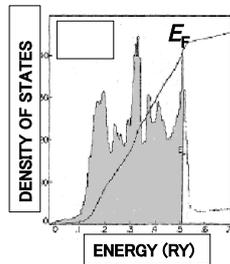
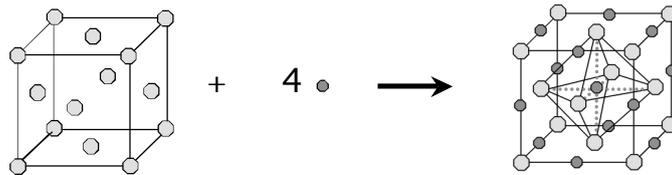
α 相 (水素の固溶相) \rightleftharpoons β 相 (水素化物相)



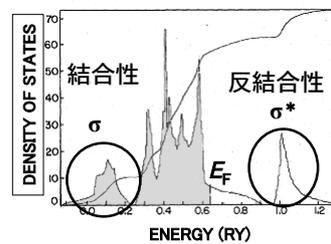
α 相：M-Hの間に化学結合が無く互いに相手を意識していない

β 相：M-Hの間に化学結合があり、水素化物になっている

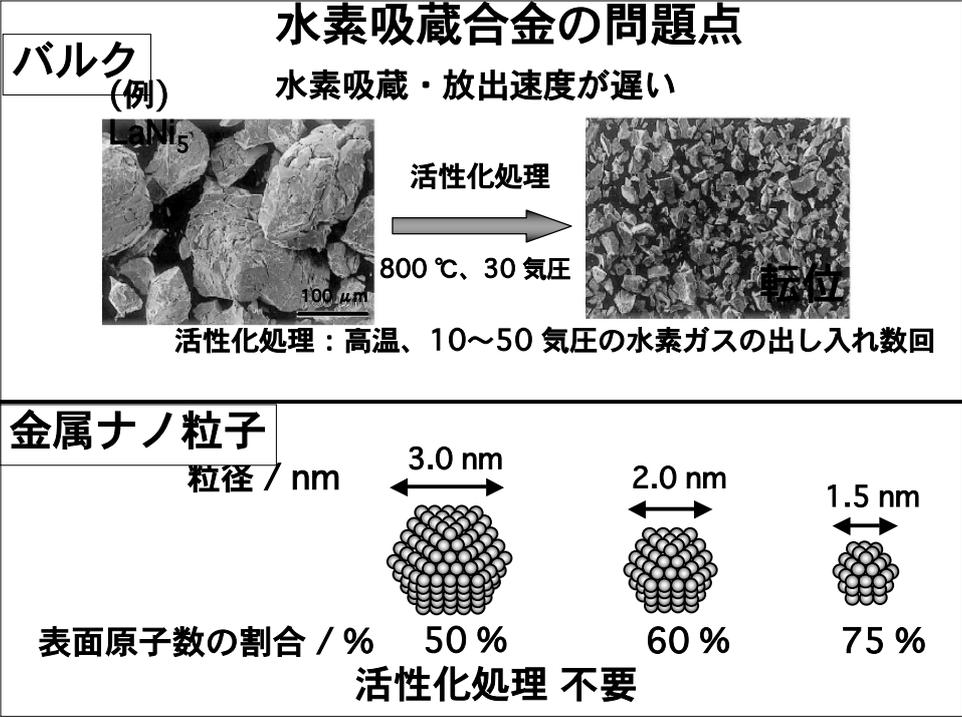
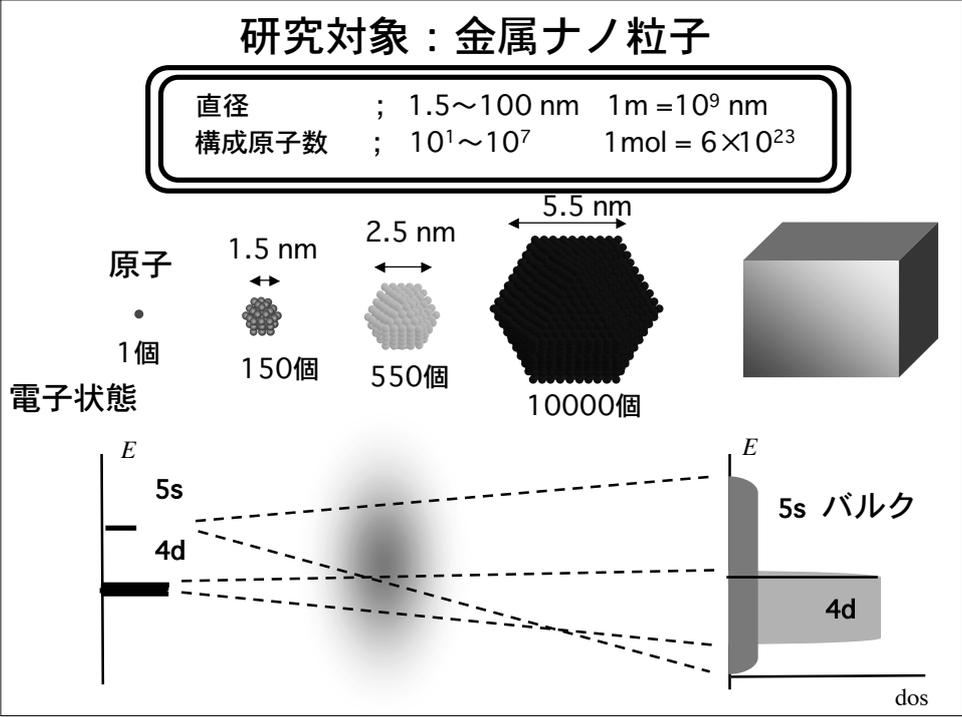
Pdの水素化物生成による電子状態の変化



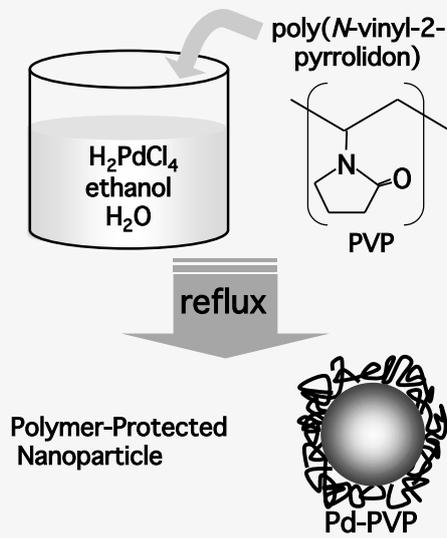
強い常磁性
金属伝導性



超伝導性
 T_c ; 9 K(H), 11 K(D), 12 K(T)



Pdナノ粒子の合成

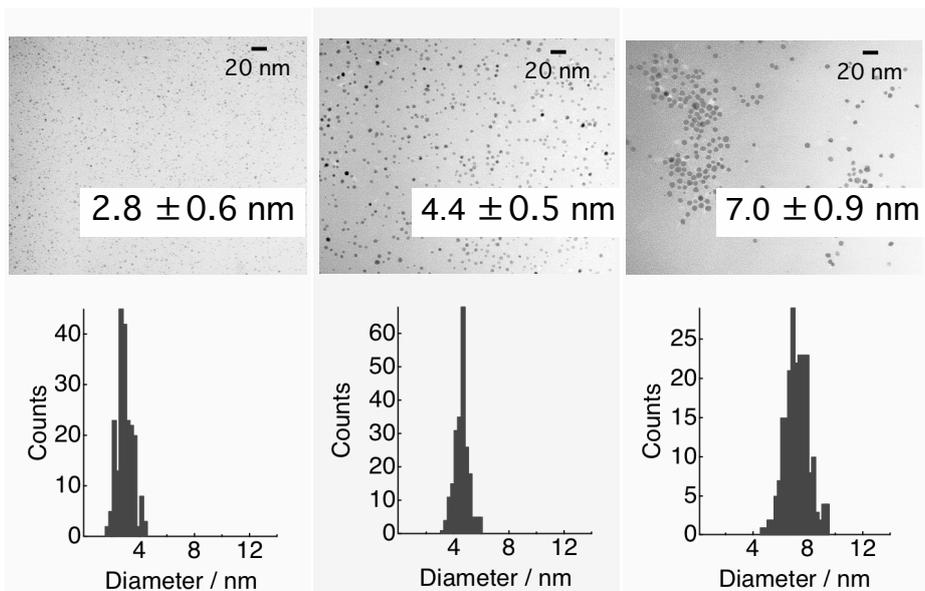


Polymer-Protected Nanoparticle



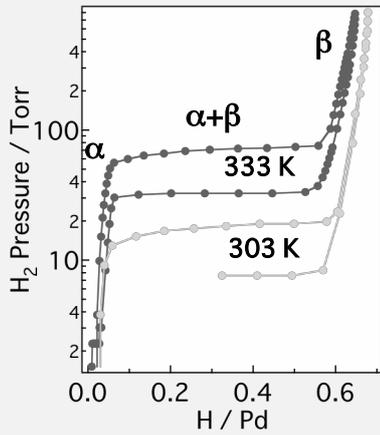
- ・合成が容易
- ・空气中で安定
- ・粒径分散が小さい

Pd-PVPのTEM像および粒径分散

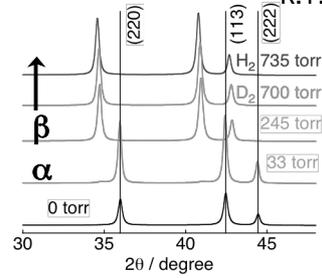


バルクPdの水素吸蔵による構造変化

H₂ 圧力-組成等温線

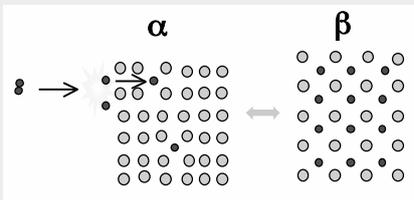


H₂ 圧力下におけるX線回折 R.T.

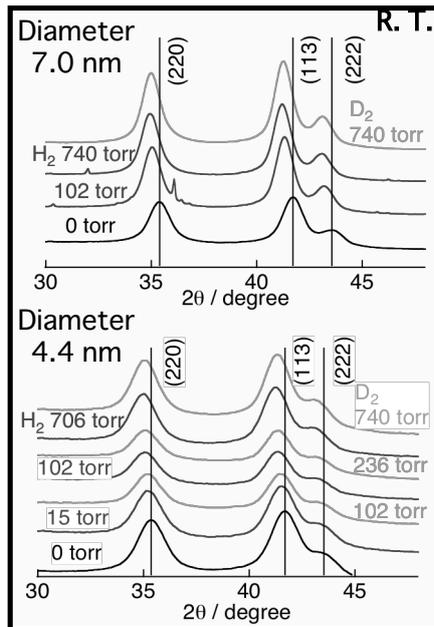


格子の
大きさ

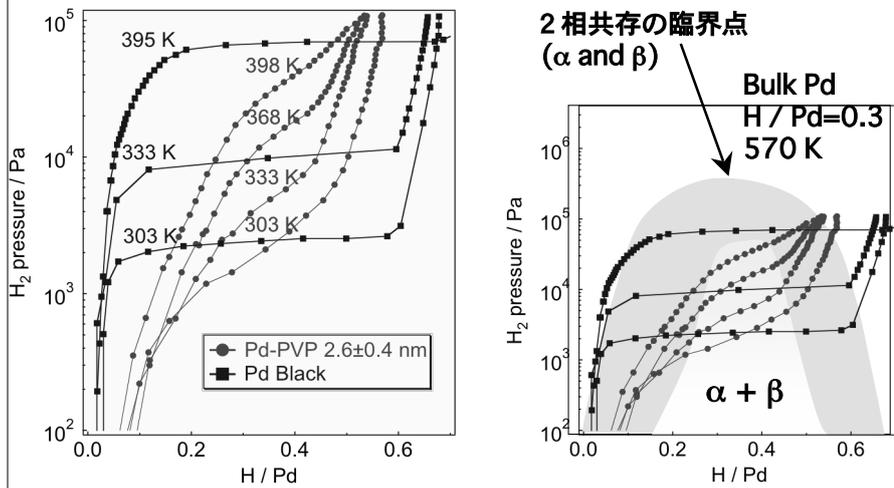
小 大



Pdナノ粒子の水素圧力下における構造

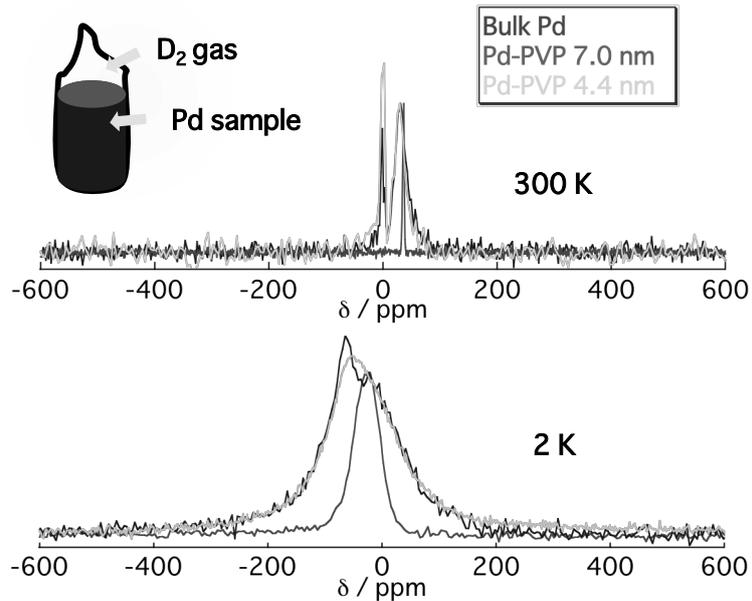


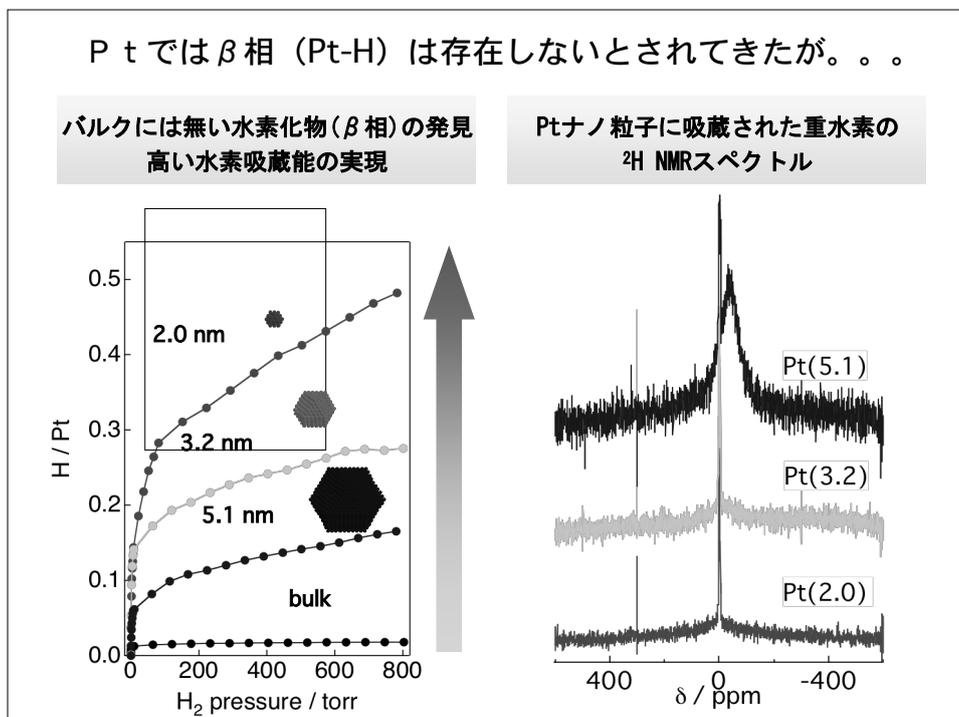
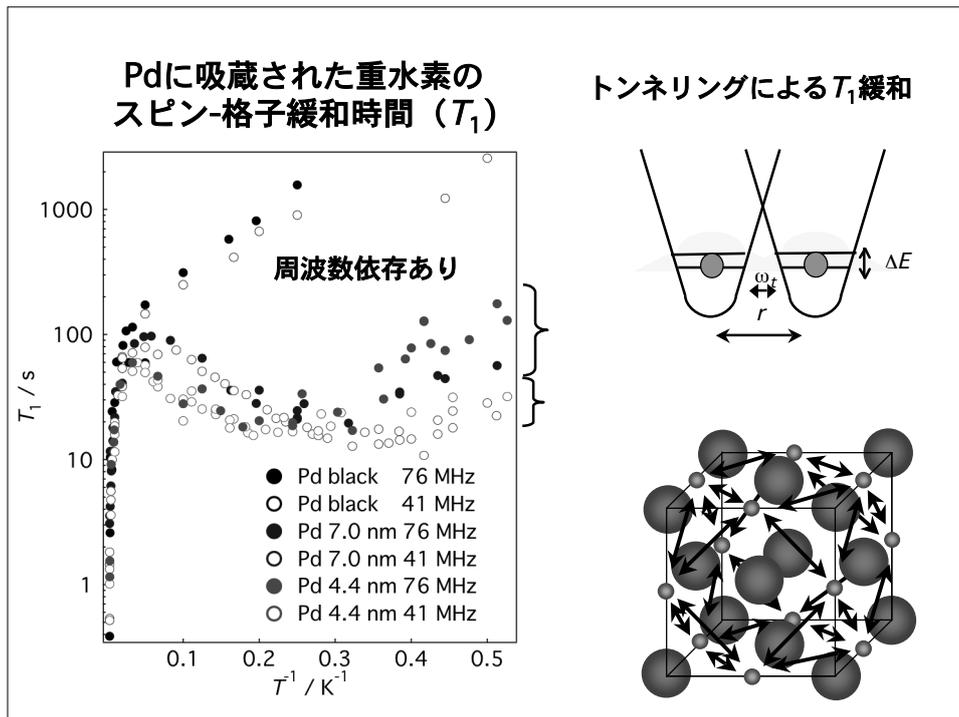
Pd-PVP(2.6 nm)の水素圧力-組成等温線



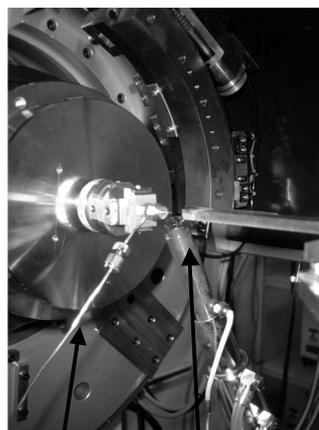
金属-金属水素化物の相挙動は金属のサイズに大きく依存

²H NMR スペクトルの温度依存性 (41 MHz)



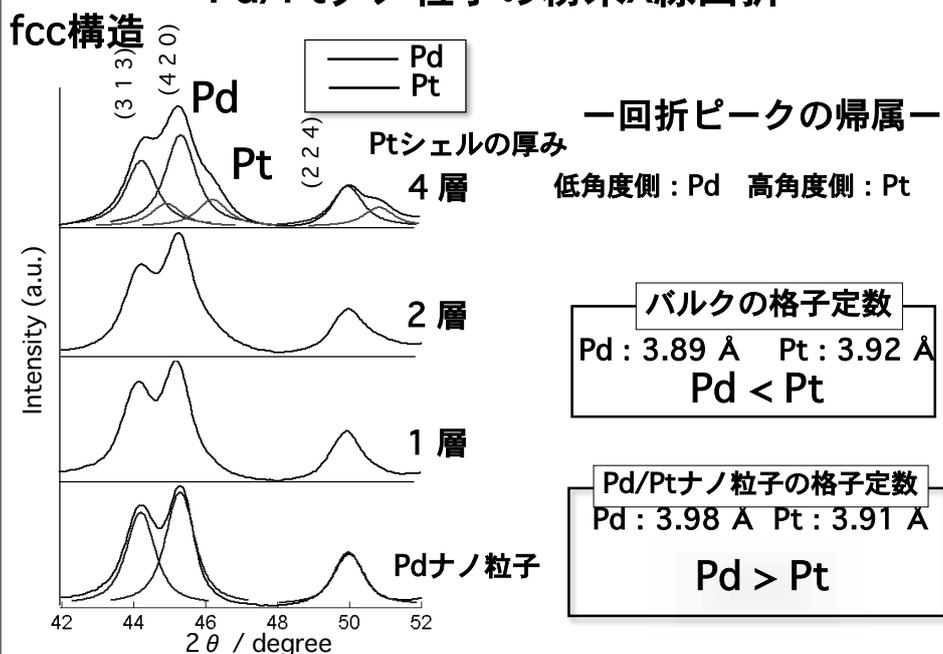


水素圧力下におけるPd/Ptナノ粒子のin-situ XRD測定 (SPring-8 BL02B2)

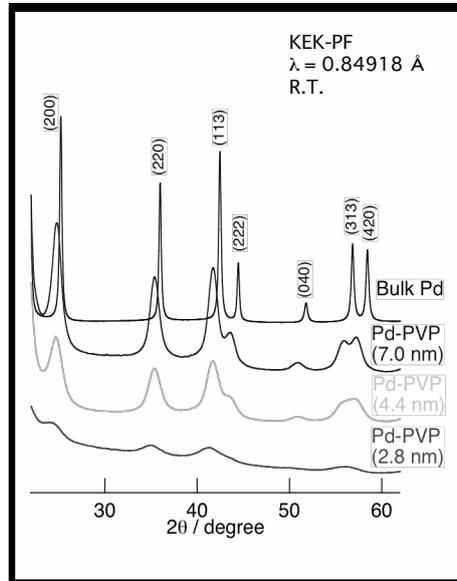


N₂ガスの吹き付け
水素導入・放出管

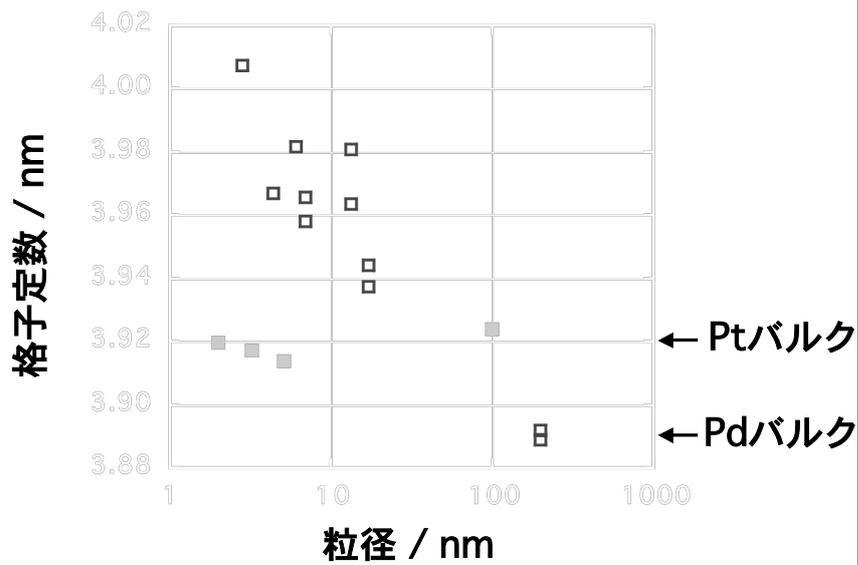
Pd/Ptナノ粒子の粉末X線回折



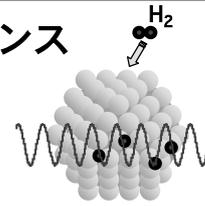
粉末X線回折におけるサイズ依存性



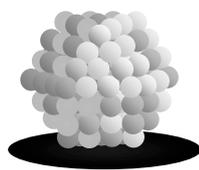
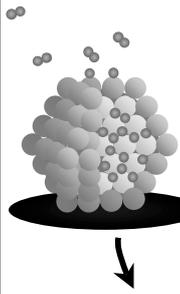
Pd/Ptナノ粒子のPdとPtの格子定数の逆転



水素と金属が織りなす新しいナノサイエンス
～基礎科学から応用まで～



- ・ ポリマーコート金属ナノ粒子への水素吸蔵
- ・ 金属ナノ粒子中の水素の量子波動性の発見
- ・ Pd と Pt の格子定数の逆転現象
- ・ PtとPdの固溶合金の発見：新貴金属触媒へ



ナノ粒子における固体プロトンクス