

1. 研究の目的

ナノポーラス金属は体積当たりの表面積（比表面積）が非常に大きいため、周囲の気体との相互作用も大きいことが予想される。本研究では水素に対する応答性に優れたパラジウム (Pd) をナノポーラス化することで表面積を増加させ、水素応答性を高めることにより、水素センサとしての機能を開拓する。また、ナノポーラス Pd よりも微細な (図 1 左) 孔径を有し、表面積の大きいナノポーラス白金 (Pt) (図 1 右) についても、その水素との結合性を評価する。

ナノポーラス Pd に関しては我々のこれまでの研究で創製プロセスならびに水素吸蔵特性についての知見を有している。このなかで、ナノポーラス Pd の水素吸蔵量そのものは従来の Pd 系材料と大差ないことがわかった。しかし、表面積が大きいことにより水素吸蔵あるいは吸着の速度は速いことが期待される。

DNA ハイブリッド法など複雑な方法に比べ、本研究で用いるナノポーラス化の手法（脱合金化）は簡便にナノ構造を作製でき、素材形状の自由度も高いことから、来るべき水素エネルギー社会の構築に貢献できる。

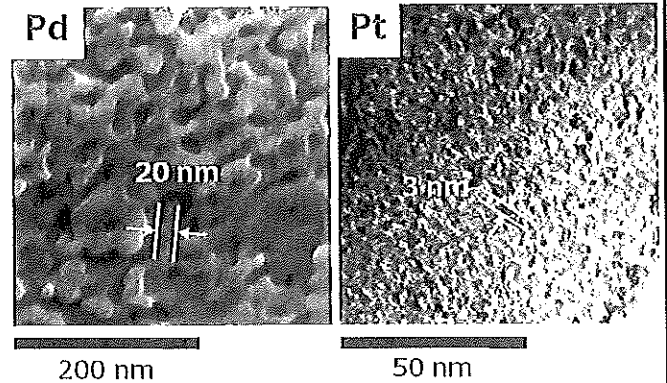


図 1 ナノポーラス Pd (左) および Pt (右) の電子顕微鏡写真

2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

2.1 ナノポーラス Pd の水素気流下における電圧応答測定

当初、Pd 薄膜の片側だけをナノポーラス化した薄膜試料を水素気流中に保持した場合の巨視的なひずみ変化を変位センサで記録することを考えた。しかし、センサとしてはひずみ変化を検知するよりも試料の電流（あるいは電圧）変化を検知できたほうが有用である。そこで図 2 に示すように、Pd_{0.2}Co_{0.8} 合金圧延板表面に 5 分の腐食処理でナノポーラス Pd 相を形成した試料を作製し、これに Ar あるいは Ar+5%H₂ 気流中で定電流を流した際の電圧をモニタリングした。比較のために、腐食処理をせず表面にナノポーラス構造を有していない Pd_{0.2}Co_{0.8} 圧延板についても同様の測定を行った。

図 3 に測定結果の例を示す（定電流 $I=1$ mA）。腐食をしていない Pd_{0.2}Co_{0.8} 圧延板に比べ、5 分の腐食処理により表面にナノポーラス Pd が形成されている試料では、H₂ ガス導入により電圧が大きく変化した。図に示した結果では 4 秒以内に 0.6 V の電圧変化がみられた。水素がナノポーラス Pd の表面に吸着することで試料の電気伝導性に変化を生じさせていることが推測される。

一度 Ar+H₂ 気流中で測定した試料を Ar 気流中に放置し再度 Ar+H₂ 気流中で測定した結果、同様の電圧変化が見られたが、電圧変化の幅は最初に比べ小さかった。この

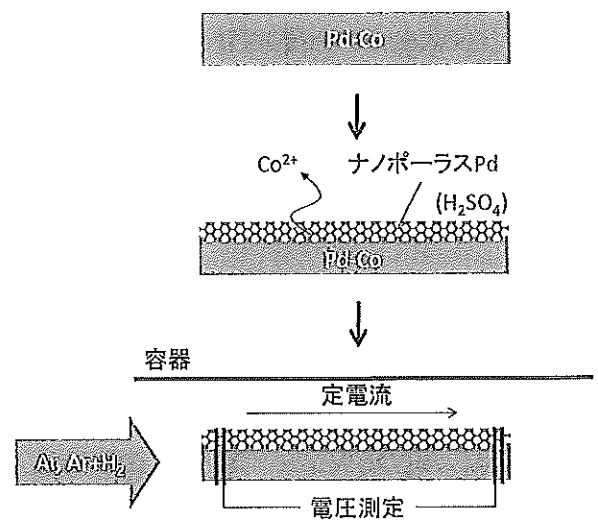


図 2 水素気流中でのナノポーラス Pd の電気抵抗測定

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

ことから、Ar 気流中で放置した際にもナノポーラス Pd の表面に吸着した水素は離脱しにくく、Pd と強固に吸着していることが推測される。

2.2 ナノポーラス Pt の水素吸蔵特性

Pt_{0.2}Cu_{0.8} 合金の腐食により作製したナノポーラス Pt の水素吸蔵特性を JIS 規格に従い測定した結果、ナノポーラス Pt は約 1 MPa の水素圧で水素を吸蔵したのち、より高い水素圧では水素が再び放出され、その後圧力を下げた場合には加圧時に比べ多量の水素吸蔵を示すという現象を見出した (図 4)。通常の Pt は水素吸蔵しないため、この現象はナノポーラス Pt 特有のものである。

この特異な水素化のメカニズム解明のため、Pt の水素化エネルギーにおよぼす金属白金相および水

素化物相の格子ひずみの影響を第一原理計算により調査した。図 6 に水素化物 PtH 相の生成エネルギーと Pt 相のひずみの関係を示す。ひずみが導入されていない場合 PtH の生成エネルギーは正であり、通常の Pt が水素化物を自発的に形成しないという実験事実と一致する。水素化物形成時にひずみが保存されると仮定すると、PtH の生成エネルギーは Pt 相のひずみにほとんど依存せず正の値をとる。一方、水素化物形成時にひずみが解放されると仮定すると、Pt 相が ±6% より大きくひずんだ場合には PtH の生成エネルギーが負になり、PtH が自発的に形成することを示唆する。このことから、1 MPa 付近で部分的に水素化を起こした原因がナノポーラス Pt の表面ごく近傍の ±10% 程度の巨大な格子ひずみであることが推測される。また、高圧 (> 1 MPa) での水素圧入により水素化物にもひずみが導入されひずみ保存の場合に近くなったために水素化物が不安定になり、水素が放出されたことが推測される。

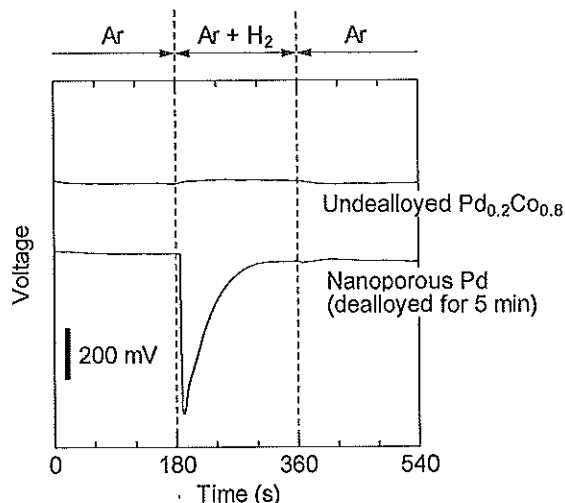


図 3 Ar および Ar + 5%H₂ 気流中での Pd_{0.2}Co_{0.8} 圧延板およびそれを腐食して得られたナノポーラス Pd の電気抵抗測定結果

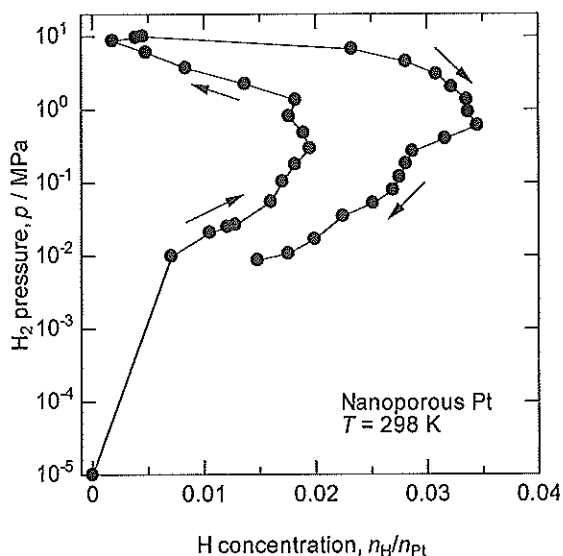


図 4 ナノポーラス Pt の水素吸蔵 - 放出特性

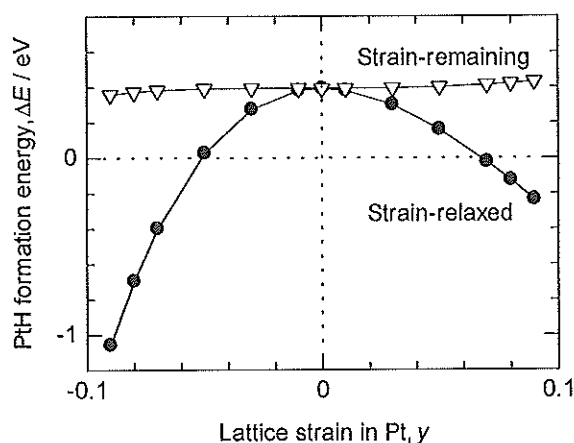


図 5 PtH の生成エネルギーと Pt 相の格子ひずみの関係

3. 研究の結論、今後の課題

2.1により、ナノポーラスPdの電気伝導性に雰囲気中の H_2 が大きく影響することがわかった。すなわち、表面に水素が吸着することにより電気伝導性が変わること、また一度吸着した水素はその後雰囲気から H_2 を取り除いても離脱しにくいことが推測された。これらのことから、ナノポーラスPdの水素センサとしての実用化の課題を以下のようにリストアップできる。

- 孔径の微細化（≒表面積の拡大）による吸着量および吸着速度の増大
- 繰り返し利用のための水素離脱手法の開発
- ガス濃度およびガス選択性の検討

また、2.2により、ナノポーラス構造の孔径が微細であれば、必ずしもPdのような通常水素化物を作る金属種でなくても、水素との相互作用が大きくなり、水素センサとして用いられる可能性があることが示唆された。申請者らの研究ではPtのほか、より価格の安いNiやCuなどのナノポーラス化が可能であり、孔径が10 nm程度に微細化できることが分かっているため、これらのナノポーラス金属の水素気流中での電気伝導性を測定することも今後の課題である。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

4. 1. 社会的価値

本研究により、ナノポーラス Pd が水素と高い反応性を示し、それが電圧変化として外部に出力されることを初めて明らかにした。さらに、ナノポーラス構造の孔径が 3 nm 程度まで微細になると、通常は水素化物を作らない白金のような金属でも水素化する可能性を示した。ナノポーラス金属の作製法である脱合金化は合金から片方の成分を水溶除去するという極めて簡単なプロセスである。この簡便性もあるので、ナノポーラス Pd やナノポーラス Pt が水素との高い反応性を示したことは、水素エネルギー社会が到来した際の安全性確保に不可欠な水素センサの高機能化・低コスト化に寄与できる結果である。

4. 2. 学術的価値

ナノポーラス金属はナノ粒子・ナノワイヤ・ナノチューブ・ナノシートなどに続いて登場した新しいナノ材料であり、その研究はまだ萌芽段階にある。多くの研究は作製条件のよく知られたナノポーラス金 (Au) について行われているが、他の金属種のナノポーラス化やその特性評価の研究例は少ない。本研究でナノポーラス Pd の電気特性の雰囲気水素に対する応答性、ならびにナノポーラス Pt の水素との反応性を実証したことにより、ナノポーラス金属に関するより広い知見が得られた。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

- [1] Masataka Hakamada, Toshiyuki Furukawa, Tao Yamamoto, Masaki Takahashi and Mamoru Mabuchi, "Abnormal hydrogen absorption/desorption properties of nanoporous Pt with large lattice strains", Materials Transactions 52(4), 806-809, 2011.