

## Pd ナノ粒子に吸蔵された水素の中性子散乱

<sup>1</sup> 九大院理, <sup>2</sup> 東大物性研, <sup>3</sup> JST-CREST○山内 美穂<sup>1</sup>, 北川 宏<sup>1,3</sup>, 山室 修<sup>2,3</sup>

【序論】 直径数十ナノメートル以下の金属の粒子（金属ナノ粒子）は、大きな比表面積、構造自由度と特異な電子状態を有するため、様々な興味深い性質を示す。我々は、特に、ナノ粒子中の水素の動的特性に着目して研究を行っている。

これまで、直径 5~18 nm の粒径分散の小さな Pd に重水素を吸蔵させ、吸蔵された重水素の <sup>2</sup>H NMR のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )の測定を行ったところ、50 K 以下にナノ粒子のみに特有の極小が観測された（図 1）。この  $T_1$  極小の位置と深さは粒子サイズに依存して変化した。また、周波数依存があることも確認された。バルクの Pd 中の水素は 50 K 以下で凍結することが知られているので、この  $T_1$  極小は重水素の熱活性型の拡散運動によるものではない。また、本測定の温度領域においては、金属ナノ粒子の電子遷移の頻度は測定周波数よりも多く、<sup>2</sup>H の緩和には寄与しないと考えられる。したがって、ナノ粒子中の重水素にみられる特異な  $T_1$  極小は、重水素の量子力学的な拡散（トンネリング）に起因するものであると予想される。しかし、それを裏付ける実験的な証拠は何も得られていない。そこで、本研究では、水素の動的状態に非常に敏感な中性子散乱実験を行い、Pd ナノ粒子中の水素の <sup>2</sup>H NMR の 50 K 以下の緩和機構の解明につながる手がかりを得ることを目的とした。

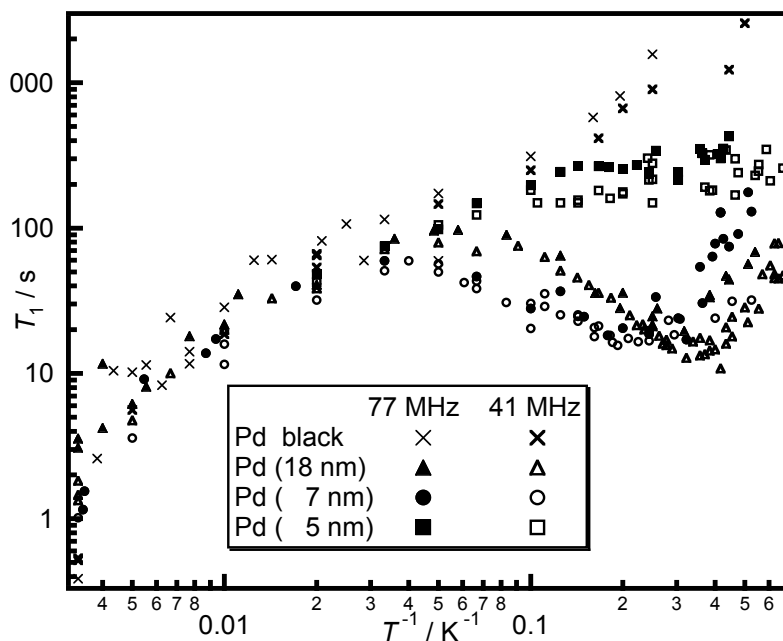


図 1 Pd ナノ粒子に吸蔵された重水素の <sup>2</sup>H NMR スピン-格子緩和時間

【実験】ポリ[N-ビニル-2-ピロリドン]共存下、 $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ を水溶液中でアルコール還元することによりPdナノ粒子をえた。透過型電子顕微鏡観察(図2)により試料のサイズは $7.1 \pm 1.4 \text{ nm}$ であることがわかった。中性子散乱実験は東大物性研の高分解能パルス冷中性子分光器 AGNES (JAEA の JRR-3 に設置)を用い、7、14、28、56 K において行った。この装置のエネルギー分解能は0.1 meV 程度である。はじめにPdナノ粒子試料の測定を行い、その後、同一試料に一気圧の水素を導入して同様な測定を行った。バルクの参照試料としてPd黒についても同一条件での実験を行った。

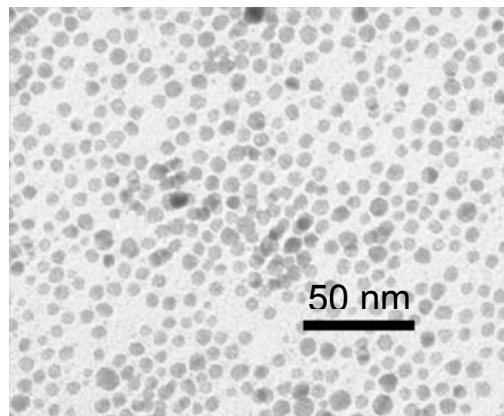


図2 Pdナノ粒子のTEM像

【結果と考察】試料に存在する水素からの散乱への寄与を評価する為に、水素吸着前後の散乱強度の差をエネルギーに対してプロットした(図3)。図3(a)、(b)ともに高エネルギー側で差散乱強度が平均してゼロに収束している。したがって、測定サンプルの状態は水素吸蔵前後で大きな変化はなく、散乱強度の差による比較は有意であると考えられる。

Pd黒では7、14 Kでは大きな変化はみられなかったが、28、56 Kと温度上昇とともに散乱強度差が増加した(図3(a))。これは格子中の水素の熱振動の励起によるものであると推測される。一方、ナノ粒子においては、28、56 Kでは変化がほとんど認められなかったが、14 K以下の低温領域では、5 meV以下に散乱強度差の増大が見られた。この種の散乱強度が低温ほど増大することは極めて異常であり、散乱の起源は $^2\text{H}$  NMR測定でみられた特異な $T_1$ の振る舞いに関連すると考えられる。

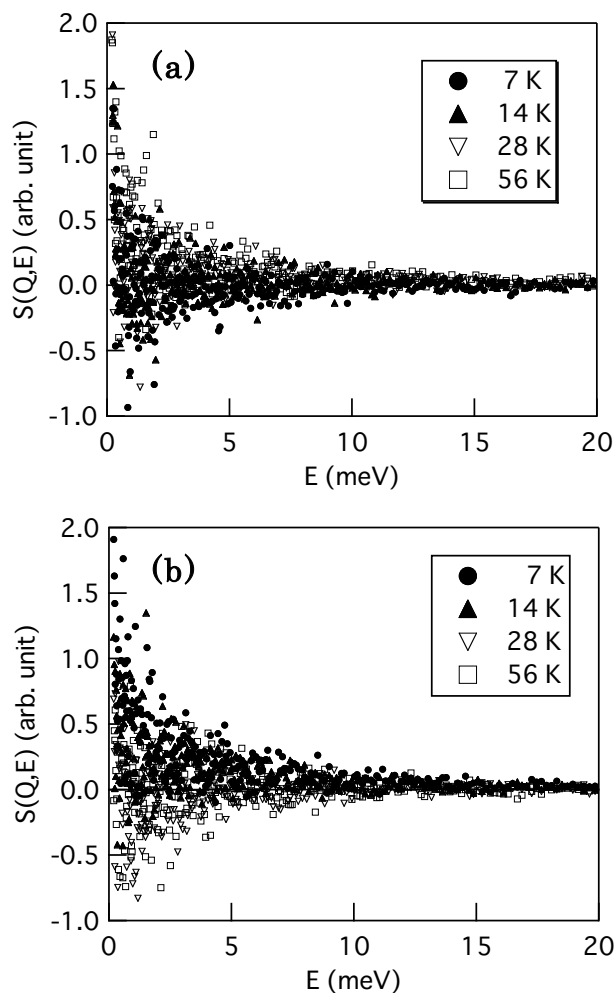


図3 (a)Pd黒および(b)Pdナノ粒子の水素吸蔵前後の中性子散乱強度差の温度依存性