

水素圧力下 *in situ* 固体 NMR 測定による パラジウムナノ粒子の水素吸蔵状態の研究

(京大院理¹、JST-CREST²、阪府大院理³)

○出倉駿¹、小林浩和^{1,2}、池田龍一^{1,2}、前里光彦¹、久保田佳基³、北川宏^{1,2}

Study on the state of absorbed hydrogen inside palladium nanoparticles by *in situ* solid-state NMR under controlled hydrogen gas pressure

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.¹, JST-CREST²,

Graduate School of Science, Osaka Pref. Univ.³)

○Shun Dekura¹, Hirokazu Kobayashi^{1,2}, Ryuichi Ikeda^{1,2}, Mitsuhiro Maesato¹,
Yoshiki Kubota³, Hiroshi Kitagawa^{1,2}

【緒言】パラジウム(Pd)は水素化触媒や水素の貯蔵・精製・同位体分離など幅広い分野で研究が行われている重要な元素である。Pdに水素圧力を加えていくと金属表面で解離した水素原子が金属格子中に侵入してPdと水素の固溶相(α 相; Pd+H)を形成し、さらに圧力を加えていくと水素化物相(β 相; Pd-H)に一次相転移することが知られている。(図1)⁽¹⁾しかしながら、現在までPdと水素の相互作用に関する研究は水素化物相に関するものが殆どであり、固溶相及び二相共存相について系統的に調べた研究例は無い。近年、Pdをナノ粒子化した際、 α 相から β 相への相転移挙動が不明瞭になることが報告されている。⁽²⁾ 固体核磁気共鳴分光(NMR)測定は吸蔵された水素の微視的な状態に加え、水素のダイナミクスを通して母体の電子状態を観察できるため、水素吸蔵メカニズムを明らかにするための最適なプローブであると考えられる。そこで本研究では、水素圧力下 *in situ* 固体 NMR 測定により、バルクのPdの格子内部に吸蔵された水素の固溶状態をはじめ、ナノ粒子内の水素吸蔵状態を詳細に調べることを目的とした。

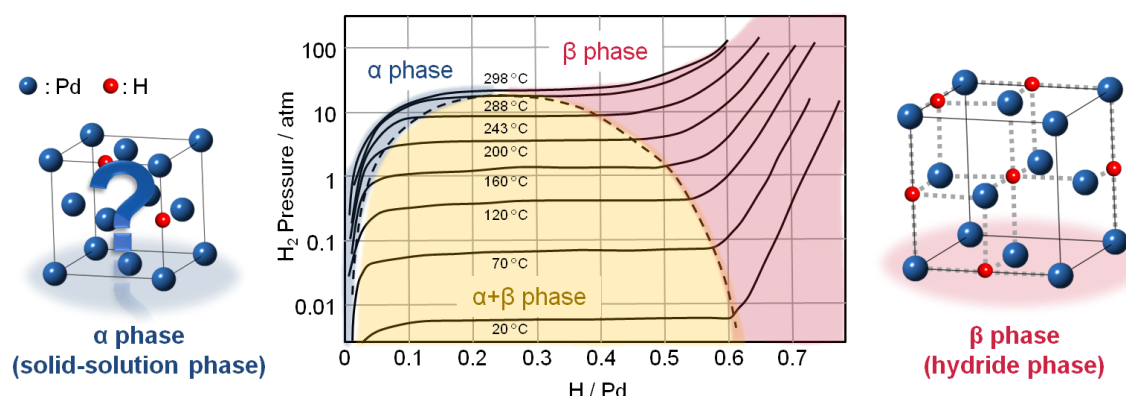


図1. 水素圧力の変化に伴うPdの水素吸蔵量の変化と相挙動⁽¹⁾

【実験】測定には、バルク試料として粉末のPdを、ナノサイズの試料として液相法で合成した平均粒径が2 nm程度のPdナノ粒子を用いた。水素圧力に対する吸蔵量の変化を調べるために水素

圧力-組成等温 (PCT) 曲線を測定した。(BELSORP-max, BEL JAPAN Co., Ltd.) また、水素圧力下 *in situ* 粉末 X 線回折測定 (SPring-8 BL02B2) により、水素の固溶に伴う Pd 格子の微視的な構造変化を調べた。さらに水素圧力下 *in situ* 固体 NMR 測定 (AVANCE II⁺400NMR spectrometer, Bruker Biospin K.K.) により、Pd に固溶された水素の状態を検討した。

【結果と考察】 303 K において PCT 曲線の測定を行った結果、バルクの Pd においては水素の吸蔵・放出過程において、それぞれ約 3 kPa、約 1 kPa で α 相と β 相の二相共存領域に対応する圧力プラトーが観測された。これらの圧力以下では、 α 相として水素が Pd 格子内部に固溶していることを示している。一方、Pd ナノ粒子においてはバルクに比べ、明瞭な圧力プラトーは観測されなかった。また、脱着側では真空下においても完全に水素を放出しておらず、不可逆的な水素吸蔵・放出挙動を示した。水素圧力下 *in situ* 粉末 X 線回折測定結果から、バルク Pd の α 相では水素の固溶に伴って Pd 格子が僅かに膨張している

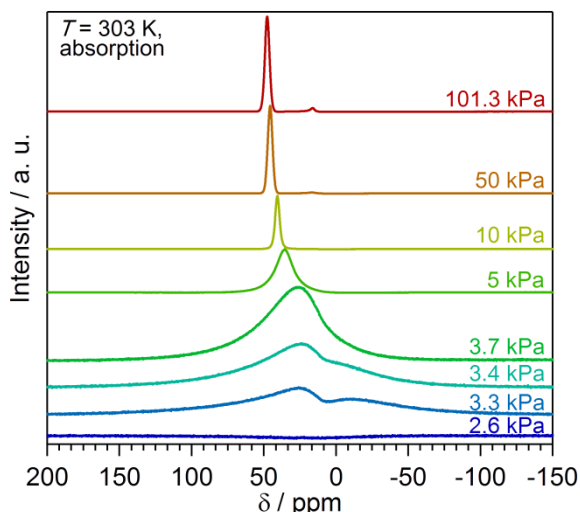


図 2. バルク Pd の水素圧力下 *in situ* 固体 ¹H NMR スペクトル

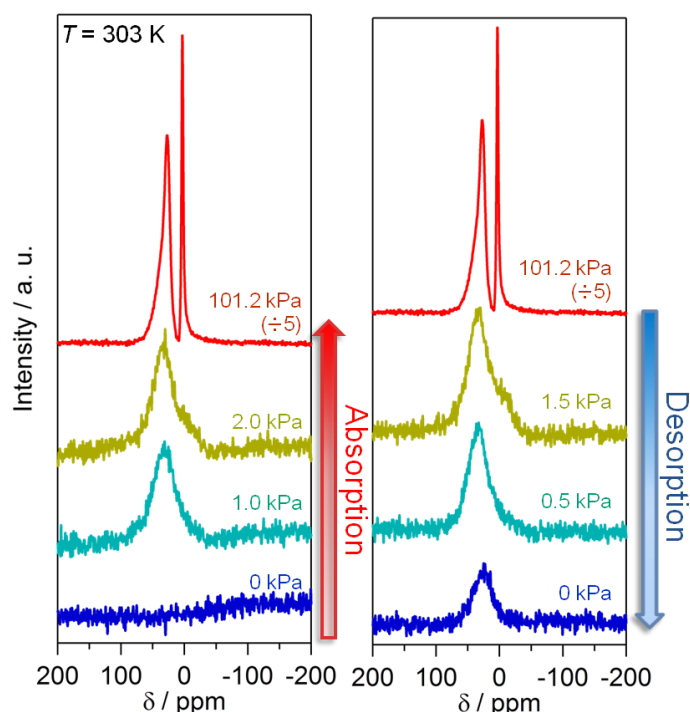


図 3. Pd ナノ粒子の水素圧力下 *in situ* 固体 ²H NMR スペクトル

ことがわかった。さらに、バルク Pd の水素圧力下 *in situ* 固体 NMR 測定結果 (図 2) から、3~5 kPa において 2 つのブロードなシグナルが相転移に伴い β 相のものと思われる単一のシグナルになっていき、 α 相の水素の NMR スペクトルを初めて報告された。一方、Pd ナノ粒子の固体 NMR 測定を行った結果 (図 3)、ナノ粒子においてはバルクよりも低圧で β 相となっており、また脱着側では同様の β 相由来と考えられるシグナルが真空下でも観測された。これらの結果から、Pd のサイズを減少させると水素化物相がより安定化されていることが示唆された。

(1) H. Frieske and E. Wicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 48 (1973)

(2) M. Yamauchi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3294 (2008)