

Pdに吸蔵された水素のダイナミクスにおけるナノサイズ効果

(¹京大院理、²JST-CREST、³阪府大院理)○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}

Nano-size effect on the dynamics of hydrogen absorbed inside Pd

(¹Graduate School of Science, Kyoto Univ.; ²JST-CREST;³Graduate School of Science, Osaka Pref. Univ.)○Shun Dekura,¹ Hirokazu Kobayashi,^{1,2} Ryuichi Ikeda,^{1,2} Mitsuhiro Maesato,¹Yoshiki Kubota,³ Hiroshi Kitagawa^{1,2}

【緒言】パラジウム(Pd)は古くから知られている水素吸蔵金属であり、水素圧の上昇に伴い α 相と呼ばれる水素固溶相(Pd + H)から β 相と呼ばれる水素化物相(Pd-H)へと一次相転移し、吸蔵された水素は面心立方構造を有する Pd 格子の八面体間隙を占めることが知られている。一方、Pd の粒子径をナノサイズまで減少させると、 α 相と β 相の二状態間の相転移挙動が不明瞭になることが報告されているが¹、その特異な相挙動の起源は明らかとなっていない。我々は最近、水素圧を精確に制御しながら in situ で固体 NMR 測定が可能な測定装置を開発し、バルクおよびナノサイズの Pd における水素圧力下 in situ 固体 NMR 測定を行った。バルクの Pd では、 α 相の水素のシグナルは常磁性シフトにより高磁場側に、 β 相の水素はナイトシフトにより低磁場側に観測され、水素の吸蔵に伴い高磁場側から低磁場側へとシグナルがシフトすることがわかっている。他方 Pd ナノ粒子ではサイズの減少に伴い、水素吸蔵量が少ない状態であっても NMR シグナルがより低磁場側に見られ、2.0 nm の Pd ナノ粒子においては水素圧力—組成等温(PCT)曲線、NMR 測定ともに相転移が見られなくなることを明らかにした(図 1)^{2,3}。これは、Pd のサイズの減少に伴い α 相の電子状態が β 相に近付いていくことを示唆している。しかしながら、Pd ナノ粒子の特異な水素吸蔵特性をより詳細に理解するには、Pd 内部の水素の静的な状態に加えて、そのダイナミクスについても詳細に議論しなければならないが、Pd 内部の水素のダイナミクスにおけるナノサイズ効果について系統的に研究した例は無

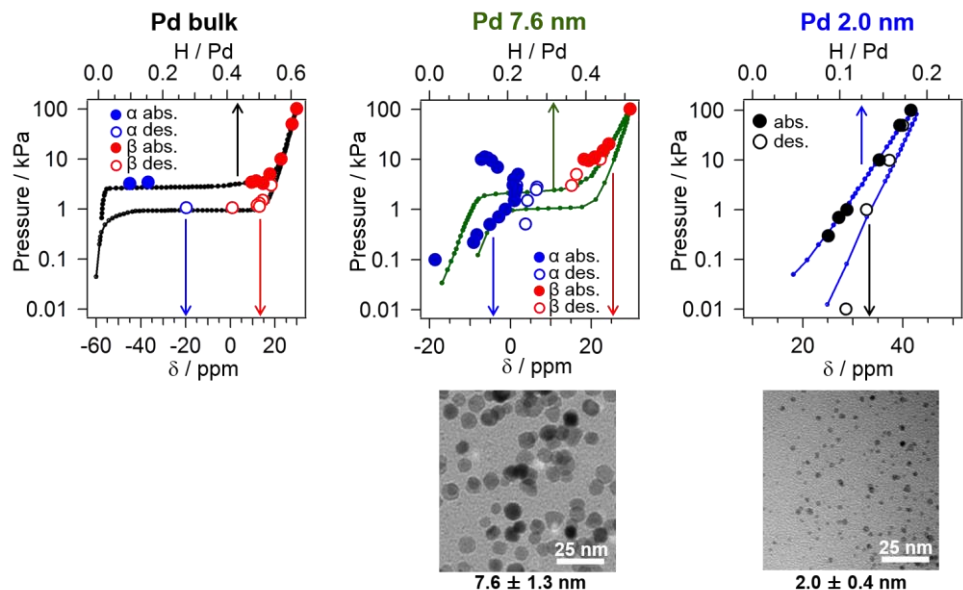


図 1.(上部)バルク、7.6 nm および 2.0 nm の Pd 各試料についての、水素圧力下 in situ 固体 NMR 測定により得られた NMR シフトの水素圧力依存性と PCT 曲線との比較。(下部) 7.6 nm および 2.0 nm の Pd ナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)写真。

い。本研究では水素吸蔵速度測定、水素圧力下 *in situ* 固体 NMR による縦緩和時間(T_1)測定、磁場勾配パルス NMR(PFG-NMR)法による拡散係数測定により、Pd に吸蔵された水素のダイナミクスにおけるナノサイズ効果を詳細に調べることを目的とした。

【実験】測定には液相法で合成した 2.0 nm 及び 7.6 nm の Pd ナノ粒子を用い、比較のためバルクの Pd として市販の粉末 Pd を用いた。水素吸蔵速度のサイズ依存性を調べるために、試料を含む定積容器内における水素圧力の経時変化を測定し、水素吸蔵量の経時変化を調べた。水素の初期圧力および平衡圧力は図 2 (a)中の通りであった。また、Pd 内部での水素のダイナミクスについて調べるために、 ^2H 核の共鳴周波数 61.4 MHz にて重水素圧力下 *in situ* 固体 ^2H NMR 測定により各試料における T_1 の水素濃度依存性を、さらに PFG-NMR 測定により拡散係数を測定した。

【結果と考察】303 K における水素吸蔵速度の測定結果(図 2 (a))より、サイズの減少に伴い平衡圧に達するのに要する時間が長くなり、水素吸蔵速度が下がっていくことが明らかとなり、Pd のサイズ減少に伴い表面で乖離した水素原子の表面およびサブサーフェスから内部への拡散が遅くなっていくことが示唆された。また、バルクおよび 7.6 nm の Pd ナノ粒子については β 相の領域、2.0 nm の Pd ナノ粒子については 1 気圧付近の重水素圧力において、重水素圧力下 *in situ* 固体 ^2H NMR による T_1 の水素吸蔵量依存性を測定した結果(図 2 (b))、Pd のサイズの減少に伴い T_1 が短くなる傾向が確認された。BPP 理論⁴によれば、水素吸蔵量が多いほど磁気双極子相互作用により T_1 は短くなることが予想され、バルクおよび 7.6 nm の Pd の測定結果からも水素濃度の低下による T_1 の減少傾向は見られなかったが、水素吸蔵量が少ない 2.0 nm の Pd ナノ粒子の T_1 が最も短い結果となっており、この結果は本質的にナノサイズ効果によるものであると考えられる。このことから、サイズの小さい Pd においては Pd 内部におけるジャンプ頻度が高く、より速く拡散している、もしくは構造が乱れており、水素が理想的でない八面体間隙を占め四極子緩和がより支配的になっている、ということが考えられる。当日は T_1 の温度依存性および PFG-NMR 測定結果についても詳細に議論する。

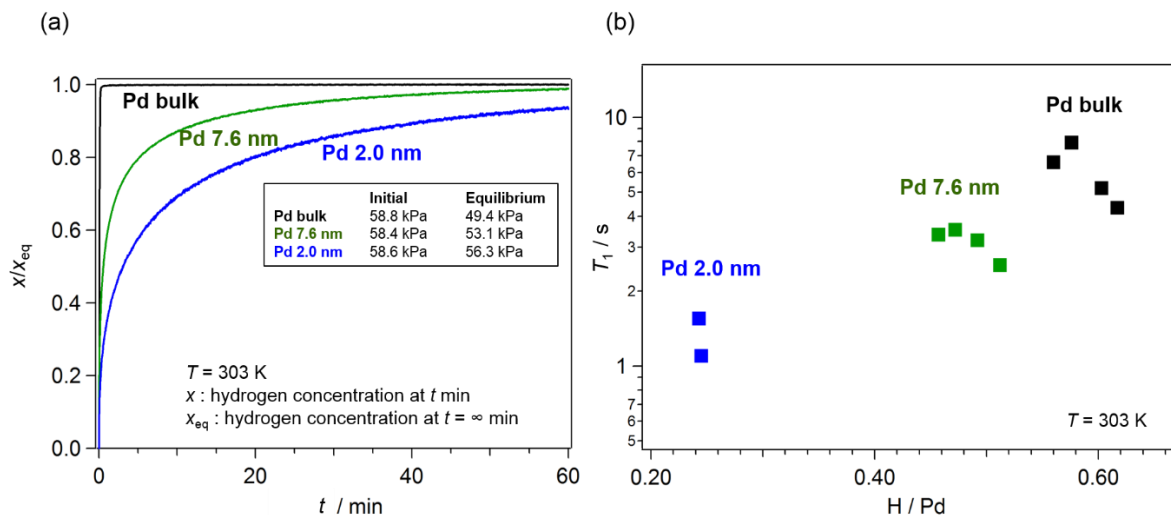


図 2. (a)各試料の水素吸蔵量の経時変化。(b) β 相もしくは 1 気圧付近の重水素圧力下における各試料の T_1 の水素濃度依存性。

- [1] M. Yamauchi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3294 (2008).
 [2] S. Dekura *et al.*, *The 8th Annual Meeting of Japan Society of Molecular Science*, 3C07 (2014).
 [3] S. Dekura *et al.*, *The 95th CSJ Annual Meeting*, 1F1-05 (2015).
 [4] N. Bloembergen *et al.*, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).