

## $\alpha$ 相PdHxにおける固溶水素の状態

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>JSTさきがけ, <sup>3</sup>物材機構

○出倉駿<sup>1</sup>, 小林浩和<sup>1,2</sup>, 池田龍一<sup>1</sup>, 前里光彦<sup>1</sup>,

Loku Singgappulige Rosantha Kumara<sup>3</sup>, 坂田修身<sup>3</sup>, 北川宏<sup>1</sup>

### The state of hydrogen in $\alpha$ -phase PdHx

○Shun Dekura<sup>1</sup>, Hirokazu Kobayashi<sup>1,2</sup>, Ryuichi Ikeda<sup>1</sup>, Mitsuhiro Maesato<sup>1</sup>,  
Loku Singgappulige Rosantha Kumara<sup>3</sup>, Osami Sakata<sup>3</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1</sup>

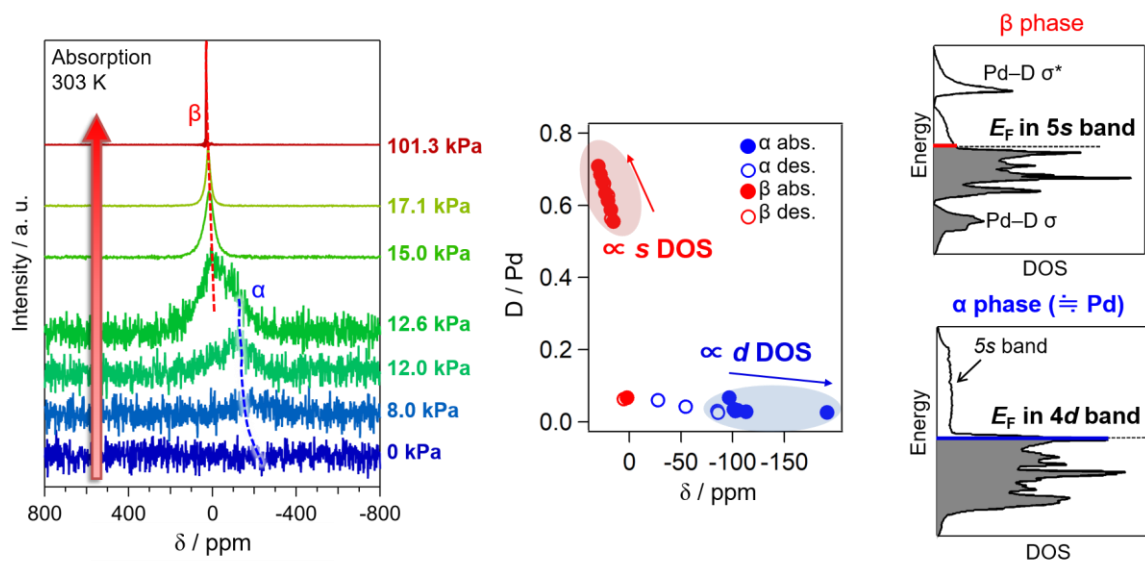
<sup>1</sup> Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup> JST-PRESTO, Japan

<sup>3</sup> National Institute for Materials Science, Japan

**【Abstract】** Palladium (Pd) is well known to exhibit a first-order phase transition from solid-solution (Pd + H;  $\alpha$ ) to hydride (Pd-H;  $\beta$ ) phases with increasing hydrogen gas pressure.<sup>1</sup> However, there had not been any report about the state of the  $\alpha$ -phase hydrogen before our study. On the other hand, the phase transition behavior becomes ambiguous and hydrogen solubility in  $\alpha$  phase increases with decreasing the size of Pd down to nanoscale.<sup>2</sup> The mechanism of this unique hydrogen storage property is still unclear. In this study, we have investigated the state of hydrogen inside bulk and nanosized Pd samples in detail by pressure-adjustable in situ solid-state NMR measurements. In addition, we investigated nano-size effect on the electronic states near Fermi level directly by hard X-ray photo-electron spectroscopy (HAXPES).

**【序論】**パラジウム(Pd)は古くから知られる有名な水素吸蔵金属であり、水素圧の上昇とともに $\alpha$ 相と呼ばれる水素固溶相(Pd + H)から $\beta$ 相と呼ばれる水素化物相(Pd-H)へと一次相転移することが知られている<sup>1</sup>。 $\beta$ 相においてはPdとHは化学結合を形成し水素化物となっているが、 $\alpha$ 相の水素に関してはこれまで殆ど研究されておらず、水素がどのような化学的状態で存在している



**Fig.1** (Left) Deuterium pressure adjustable in situ solid-state <sup>2</sup>H NMR spectra on absorption process of bulk Pd. (Center) Deuterium concentration dependence of <sup>2</sup>H NMR shift. (Right) Density of states of  $\alpha$  and  $\beta$  phases.

のかは明らかになっていない。一方、Pdのサイズをナノスケールまで減少させると、 $\alpha$ 相における水素固溶度の増大や、相転移の不明瞭下、さらには一度吸蔵された水素がPd格子内部に強くトラップされるなど、バルクPdでは見られない特異な振る舞いが報告されている。<sup>2</sup>しかしながら、その特異な水素吸蔵特性の起源は明らかになっていない。本研究では、水素圧力可変 in situ 固体NMR測定および放射光を用いた分光測定を活用し、Pd結晶中に固溶した水素の電子状態を明らかにすることを目的とした。

【結果・考察】バルク試料として平均2.4  $\mu\text{m}$ のPd粒子を用い、ナノサイズの試料については、異なるサイズのPdナノ結晶を液相還元法により合成した。Fig. 1に示す通り、バルクPdについて重水素圧力可変 in situ 固体 $^2\text{H}$  NMR測定を行ったところ、 $\alpha$ 相の固溶重水素に由来する広幅な $^2\text{H}$  NMRシグナルが高磁場側へ初めて観測された。先行研究で既に報告されている通り、 $\beta$ 相ではフェルミ準位が5sバンドに位置するため、重水素のNMRのシグナルはフェルミ準位近傍の伝導s電子によるナイトシフトの影響で低磁場側に観測される。一方、 $\alpha$ 相の固溶重水素のNMRシグナルが高磁場に観測された原因として、 $\alpha$ 相の電子状態が金属Pdに近い状態であると仮定すると、Pdのd電子が重水素のs電子のスピンを空間偏極したためであり、フェルミ準位近傍のd電子の寄与を反映した結果であると考えられる。このことから、バルクの $\alpha$ 相PdH<sub>x</sub>において固溶水素は $\beta$ 相とは異なる電子状態であり、Pdのd電子と主に相互作用していると考えられる。

一方、サイズの異なるPdナノ結晶についても同様に重水素圧力可変 in situ 固体 $^2\text{H}$  NMR測定を行ったところ、Fig. 2に示す通り、 $\beta$ 相のNMRシグナルはサイズ依存性を示さなかったが、 $\alpha$ 相のNMRシグナルはPdのサイズ減少とともに低磁場側に現れることが明らかになった。これは、Pdのサイズ減少とともにフェルミ準位のd電子の寄与が小さくなることを示唆しており、サイズの減少とともにPdのdバンドが充満し、フェルミ準位がdバンドからsバンド側へとシフトしていると考えられる。放射光を用いた硬X線光電子分光測定によって価電子帯の電子状態を調べたところ、Pdのサイズ減少とともにdバンド重心が深くなり、フェルミ準位におけるd電子由来の状態密度が小さくなっていることが明らかになった。これはNMR測定結果の解釈を強く裏付ける結果である。

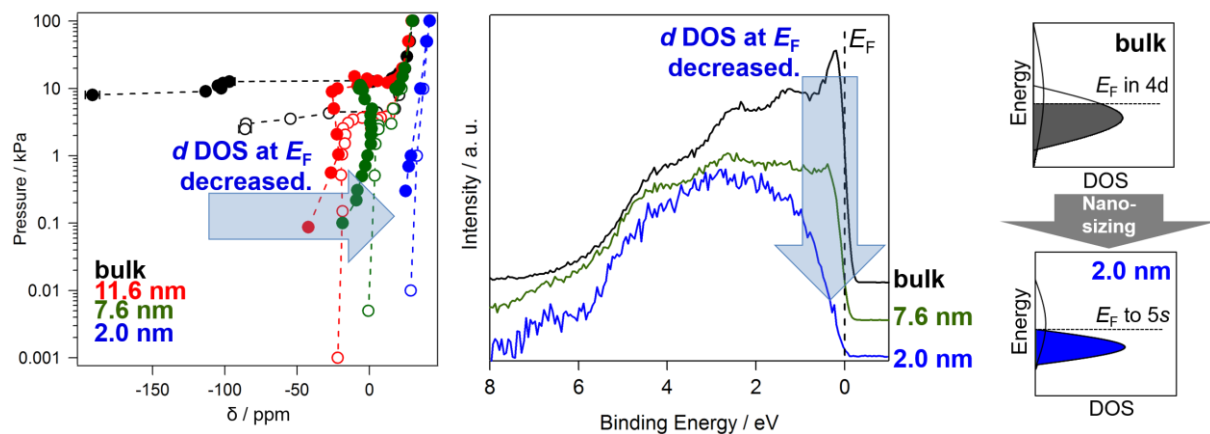


Fig.2 (Left) Deuterium gas pressure dependence of  $^2\text{H}$  NMR shift of deuterium inside different size of Pd. (Center) Hard X-ray photo-electron spectra at valence band region. (Right) Schematic picture of the nano-size effect on electronic state of Pd.

### 【参考文献】

- [1] H. Frieske, E. Wicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, 77, 48.
- [2] M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 3294