

粒径制御された Pd ナノ粒子に吸蔵された重水素の固体 NMR

(筑波大化^a・NIMS^b・JAIST^c・PRESTO^d・九大院理^e)

○山内美穂^a, 池田龍一^a, 端健二郎^b, 後藤敦^b, 清水禎^b, 板東義雄^b, 寺西利治^{c,d}, 北川宏^{d,e}

【序論】バルク金属中の水素の拡散には量子的なトンネル運動が関与すると考えられているが、これまであらわに観測された例はない。金属ナノ粒子中の水素拡散は、ナノ粒子特有の量子効果が効くことにより、バルクに比べ量子波動性を帯びることが期待される。本研究では、ポリマーで粒径制御した Pd ナノ粒子に重水素を吸蔵させた試料について、室温から極低温までの広い温度領域にわたって ^2H NMR スピン-格子緩和時間の測定を行い、ナノ粒子中における重水素の拡散状態を調べた。

【実験】ポリ[N-ビニル-2-ピロリドン] (PVP) 共存下、 H_2PdCl_4 を水溶液中でアルコール還元することにより Pd コロイド分散溶液を得た。この分散溶液を原料にしてさらに Pd コロイドを得る多段階合成を 2 回繰り返すことで高分子保護 Pd ナノ粒子 (以下 Pd-PVP と略す) を作製した。得られたナノ粒子の透過型電顕微鏡 (TEM) 観察は、Hitachi H-7100 を用い、加速電圧 125 kV で行った。1 気圧以下の水素圧-組成等温線を Belsorp18plus ガス吸着装置により測定した。Pd ナノ粒子および Pd 黒 (バルク Pd 参照試料)、またこれらと 10^5 Pa の重水素をガラスキャピラリーに封じた試料について、波長 0.84918 Å の放射光を用いた粉末 X 線回折測定を KEK-PF にて行った。また、重水素とともにガラス管に封じた試料について ^2H NMR スピン-格子緩和時間 (T_1) を測定した。オックスフォード社製マグネット、サムウェイ PROT10000 パルス発生器を用いて周波数 41.4 および 76.8 MHz で測定を行った。

【結果と考察】Pd-PVP の TEM 像を図 1 に示す。TEM 写真から粒径を見積もると 7.0 ± 0.9 nm であり、粒径分散の小さいナノ粒子試料が得られたことが分かった。

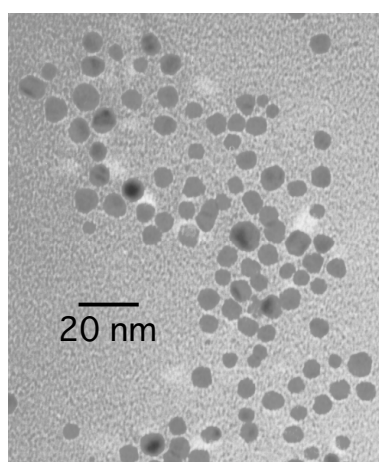


図 1 Pd ナノ粒子の TEM 写真

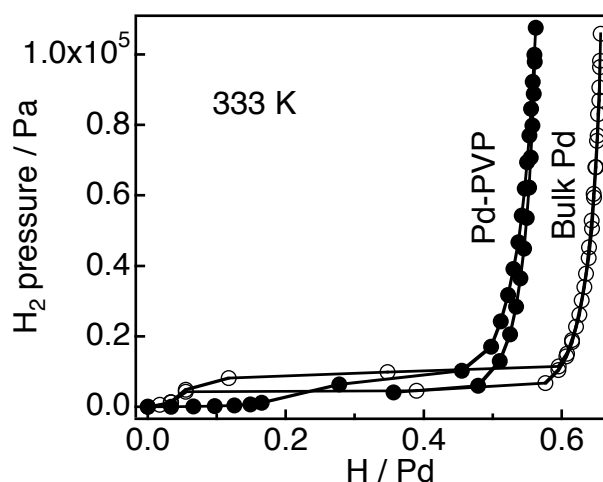


図 2 Pd ナノ粒子及び Pd 黒の水素圧-組成等温線

図 2 に Pd-PVP とバルク Pd の 333 K における水素圧-組成等温線の結果を示す。バルク試料では 1 個の Pd あたり約 0.6 個の水素を吸蔵するのにに対し、ナノ粒子試料では約 0.5 個の水素を吸蔵することが分かった。このナノ粒子における吸蔵量の減少は、水素の吸蔵サイトや Pd-H の結合状態がナノ粒子とバルクとで異なることによると推測される。

粉末 X 線回折測定において、重水素を吸蔵した Pd-PVP の回折ピークは吸蔵していないものに比べ低角度に観測された。この結果から、Pd ナノ粒子の格子は重水素吸蔵によって膨張することが確認された。重水素を吸蔵した Pd-PVP 及びバルク Pd の粉末 X 線回折パターンを図 3 に示す。この回折パターンから重水を吸蔵した Pd-PVP の格子定数を求めると 0.39956(1) nm であり、この値はバルク Pd の値 0.40329(1) nm よりも小さく、Pd ナノ粒子の重水素吸蔵による格子膨張はバルクよりも小さいことが分かった。

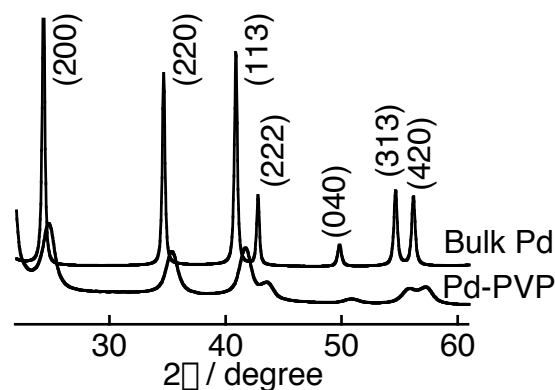


図 3 重水素を吸蔵した Pd ナノ粒子および Pd 黒の粉末 X 線回折パターン

重水素を吸蔵した Pd-PVP における ^2H NMR T_1 の温度変化をバルク試料の結果とあわせて図 4 に示す。バルク試料では、200 K 以上で熱活性型の拡散運動による T_1 の減少、200 K 以下で伝導電子の磁性による単調増加がみられた。一方、ナノ粒子試料の T_1 は、50 K 以上ではバルク試料と同様な振る舞いを示したが、50 K 以下では大きく減少し、バルクとは異なることが分かった。この結果は、重水素の緩和に金属ナノ粒子に特有な機構が存在することを示す初めての例である。重水素の熱活性型の拡散は、50 K 以下では凍結しているので、ナノ粒子試料の極低温部での減少は古典的な運動によるものではない。バルクに比べて、ナノ粒子中では重水素間距離は短く水素核波動関数の重なりが大きいことや量子的な水素運動に量子効果（離散的な電子準位）がより効くことから、50 K 以下の T_1 減少は、重水素の量子トンネリング運動によるものと期待される。金属中の水素の量子波動性を直接観測した希少な実験結果である。

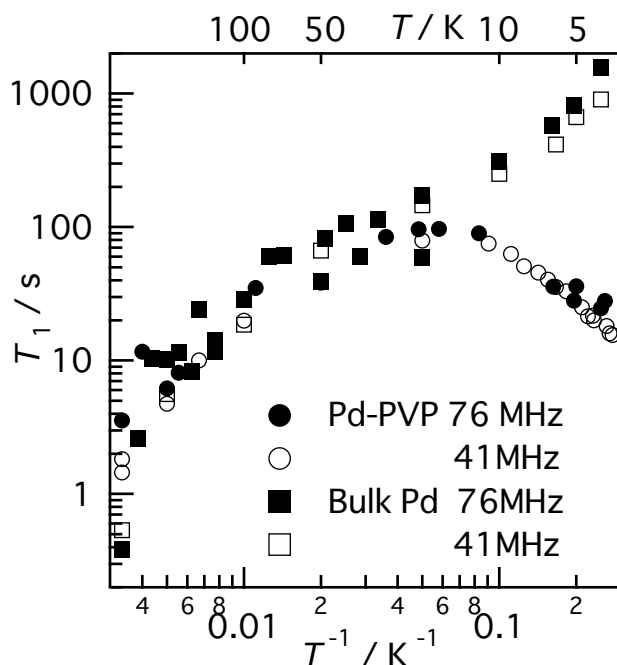


図 4 重水素を吸蔵した Pd ナノ粒子及びバルク Pd の ^2H NMR スピン-格子緩和時間の温度変化