

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究 (B)
研究期間：2007～2008
課題番号：19750051
研究課題名 (和文) 水素吸蔵合金ナノ粒子中における水素のダイナミクス
研究課題名 (英文) Hydrogen Dynamics in Hydrogen Storage Alloys
研究代表者
山内 美穂 (YAMAUCHI MIHO)
北海道大学・触媒化学研究センター・准教授
研究者番号：10372749

研究成果の概要：Pd ナノ粒子に吸蔵された水素の固体 NMR および中性子散乱実験を行い、低温における水素の動的挙動を解明することを目的とする。合金ナノ粒子中の水素の状態を粉末 X 線回折法および固体 NMR 法によって解明する。研究の結果、Pd ナノ粒子中の水素の拡散は伝導電子とカップルしたトンネリングであることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,200,000	0	2,200,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,100,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	0	3,300,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ナノ材料, 水素, トンネル現象

1. 研究開始当初の背景

金属の原子間に存在する小さな“隙間”空間は金属-水素の化学的な相互作用によって水素原子のポテンシャルを大きく減少させるため、大きなエネルギーを有する水素を常温常圧で貯蔵することが可能である。金属中の水素は気体状態よりも安定化されたとはいえ、なお、高いエネルギーを有しており、固体中でも高い運動性を保持している。水素はバルク水素吸蔵合金の格子内で金属からの自由電子と内核電子および原子核からのポテンシャルを受け、自らの電荷分布を自由に変化させる。金属と金属的相互作用によって結合した水素は、自由電子の海の非常にな

だらかなポテンシャルに浸った状態にあり、格子内を高速に拡散することが知られている。金属ナノ粒子の電子状態は原子の原子軌道とバルク金属のバンドの中間の状態を取り、特異な物性を示すことが知られている。金属ナノ粒子に吸蔵された水素は、バルクとも分子とも言えない複雑なポテンシャル場に支配されるため、離散的になった電子準位の間隔と熱エネルギーが同程度になったとき、何らかの相互作用が拮抗して新たな水素の動的状態が観測される可能性がある。

2. 研究の目的

金属中の水素の挙動は伝導電子とカップ

ルし、ある特性温度以下で拡散速度の増大することが固体 NMR や中性子散乱の実験で観測された。例えば、Sc 中の水素は 10 K で 10^{-12} s^{-1} の室温と同程度の頻度で運動する。この異常な現象は金属の伝導電子に誘起された水素トンネリングとして近藤らによって予測されている。水素のトンネリングは hcp や bcc 骨格を有する前周期遷移金属内部で近接して存在する水素（水素-水素間距離：100~130 pm）について確認されているが、通常、水素間距離が 270 pm 程度である fcc 格子を組む Pd では観測されていない。本研究では Pd ナノ粒子に吸蔵された水素の動的挙動を中性子散乱および固体 NMR により観察することを目的とする。

3. 研究の方法

Pd ナノ粒子は、液相還元・多段階合成法により合成する。中性子散乱の実験は JRR-3 に設置された AGNES 分光器で行う。測定用試料は、粉末状のサンプルをアルミホイルで保護した状態で試料管につめ、真空乾燥後、一気圧の水素とともに封入して用意する。測定は 1.5 ~ 300 K の範囲で、標準分解能モードで、一回につき約 10 時間の積算を行う。

4. 研究成果

作製した Pd ナノ粒子の TEM 像を図 1 に示す。作製した Pd ナノ粒子は直径 $7.0 \pm 1.4 \text{ nm}$ の単分散の粒子であることがわかった。

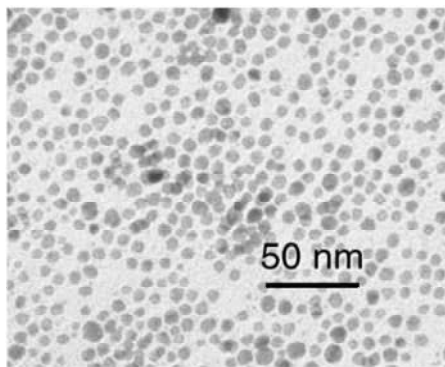


図 1 作製した Pd ナノ粒子の TEM 像

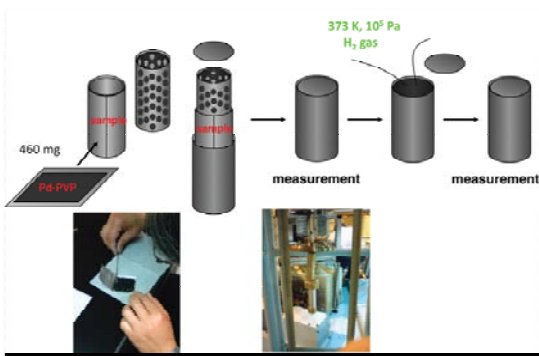


図 2 中性子散乱のための試料の設置

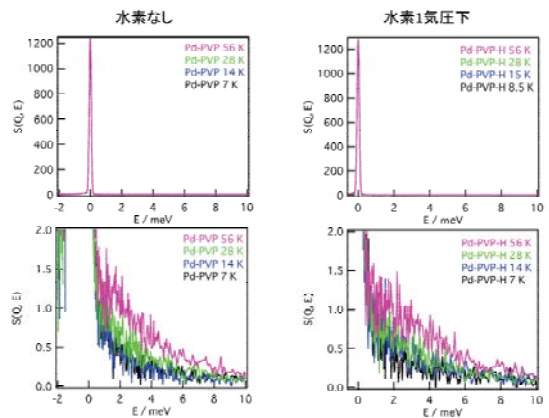


図 3 Pd ナノ粒子の中性子散乱

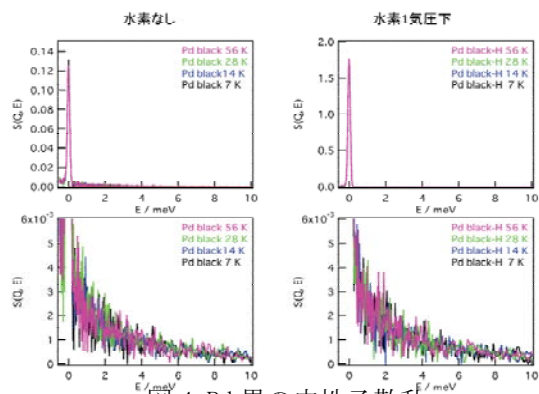


図 4 Pd 黒の中性子散乱

作製した試料を図 2 のようにアルミのフォルダーに設置した。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、真空下で 7、14、28、56 K において 10 時間積算した。同一サンプルについて、一気圧の水素を充填し、同一温度、同一条件で再度測定を行った。バルクの参照試料としては Pd 黒を用いた。

試料と吸蔵された水素からの散乱強度を図 3、4 に示す。Pd 黒に水素を印加した場合の散乱強度は真空の場合に比べ、二桁ほど増加している。一方、ナノ粒子ではほとんど変化していない。これは、Pd 粒子に吸蔵された水素は微量であり、約 40 重量%程度の試料にポリマー中の水素に比べて非常に微量である為、絶対量として確認は難しいことを示している。そこで、水素圧力を印加した試料からの散乱強度からバックグラウンドとして真空下における試料の強度を差し引いた差散乱強度から吸蔵された水素の状態をみる。図 5 にバルクとナノ粒子試料の差散乱強度を示す。バルクの Pd に吸蔵された水素からの中性子散乱は温度が上昇するにしたがい増加したが、ナノ粒子に吸蔵された水素の散乱強度は 14、7 K と低温で増加することがわかった。通常、熱振動により散乱強度は大きくなるため、バルク試料に関する散乱強度の変化は通常のデバイモデルで説明可能と考えられる。しかし、ナノ粒子試料では全く逆

の傾向が観測されているため、散乱強度の増大は熱冷気によるものではないと考えられる。

これまでの研究でも、同様な例が hcp 構造の金属の水素固溶体で観測されている。例えば、Sc の水素固溶体では、100 K 以下で観測される準弾性成分の線幅は温度の低下とともに一度ブロードニングするが、100 K 以下で更に先鋭化する。これは、伝導電子と水素の運動が結合してトンネル拡散するための現象であり、近藤淳によって期待された水素の拡散と伝導電子の挙動がカップルによる近藤効果であることが知られている。線幅の温度依存性から電子-プロトン結合定数、ト

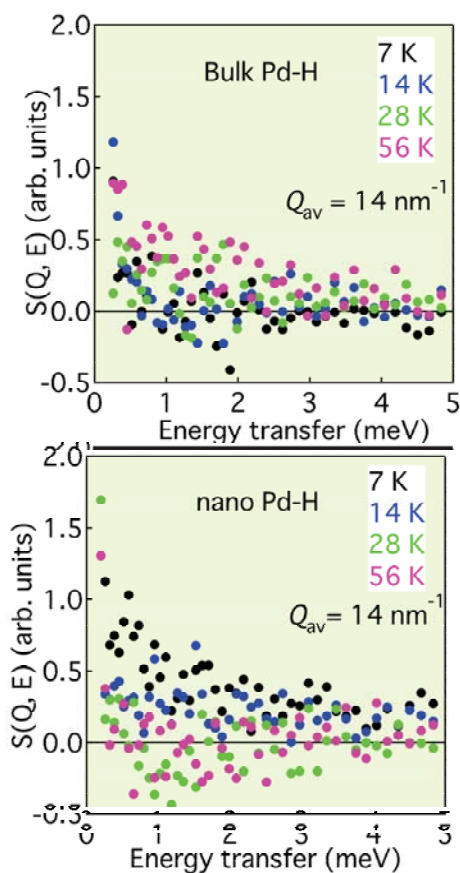


図5 バルク Pd (上) および Pd ナノ粒子に吸蔵された水素の差中性子散乱強度

ンネル分裂を見積もった例 (Phys. Rev. Lett., 63, 2084 (1989)) も知られている。したがって、本研究で観測された低温領域における散乱強度の増大は、Pd ナノ粒子の離散的になった伝導電子と水素がカップルした特異な近藤効果によるものと考えられる。固体 NMR のスピン-格子緩和時間の温度変化より求めた Sc 水素固溶体中の水素のトンネリングについての活性化障壁は、 4.8 kJmol^{-1} 、一方、Pd ナノ粒子の場合は、粒径に依存して

$3.3\text{--}0.1 \text{ kJmol}^{-1}$ となった。これらの試料に関する活性化障壁の値は、ほぼ同程度であることから、Pd ナノ粒子中の水素は伝導電子とカップルしてトンネリングしていると考えられる。これまで、fcc 構造の金属中の水素について、トンネリングは確認されておらず、今回が初めての観測例である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

① M. Nakaya, M. Kanehara, M. Yamauchi, H. Kitagawa, T. Teranishi, Hydrogen-Induced Crystal Structural Transformation of FePt Nanoparticles at Low Temperature, J. Phys. Chem. C, 111, p7231-p7234, (2008). 査読あり

② M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, Nano-size Effects on Hydrogen Storage in Palladium, J. Phys. Chem. C, 112, p3294-p3299 (2008). 査読あり

③ On the Nature of Strong Hydrogen Atom Trapping Inside Pd Nanoparticles, H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, and M. Takata, J. Am. Chem. Soc., p1828-p1829 (2008). 査読あり

④ Hydrogen Absorption in the Core/Shell Interface of Pd/Pt Nanoparticles, H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, and M. Takata, J. Am. Chem. Soc., 130, p1818-p1819 (2008). (査読あり)

[学会発表] (計8件)

① 山内美穂, 北川宏, ナノ金属・合金の水素吸蔵特性, 2008年度格子欠陥フォーラム「欠陥研究、その明日への挑戦」東北大学金属材料研究所ワークショップ「格子欠陥研究の現状と今後の在り方」, 仙台, 2008年9月25日(依頼講演)

② 山内美穂, ナノ金属, 合金の水素吸蔵特性, ナノ金属, 合金の水素吸蔵特性, H2O 年度中化連秋季大会, 名古屋, 2008年11月10日(依頼講演)

③ 山内美穂, ナノ金属, 合金の水素吸蔵特性, 第7回水素量子アトムクス研究会,

新潟, 2008年11月22日(招待講演)

- ④ 山内美穂, ナノ金属, 合金の水素吸蔵特性, 第3回MH研究会, 東京, 2008年11月28日(依頼講演)
- ⑤ 山内美穂, 佃達哉, CuPd合金ナノ粒子の調製と触媒特性, H20年度材料における水素有効利用研究会, ホテルアトールエメラルド, 宮古島, 2008年11月21日
- ⑥ 山内美穂, 佃達哉, 寺西利治, 北川宏, 合金ナノ粒子の水素処理による構造と物性の制御, 日本金属学会2009年度春期大会, 東京, 2008年3月31日
- ⑦ M. Yamauchi, H. Kitagawa, *Hydrogen Dynamics in Pd Nanoparticles*, The 7th Japan-Chinese Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (JCMCC), Sapporo. (依頼講演), 2008年10月24日
- ⑧ M. Yamauchi, H. Kitagawa, *Hydrogen Dynamics in Pd Nanoparticles*, 2nd Japan-Russia Joint Symposium on Chiral porous coordination polymers for separation and catalysis, Kyoto. (依頼講演) 2009年2月15日

[図書](計4件)

- ① 亀川厚則, 藤田麻哉, 山口明, 中東潤, 山内美穂, 岡田益男, 材料中の水素誘起新機能, 希少資源および不足資源の代替並びに効率的利用, レアメタルの代替材料とリサイクル, シー・エム・シー, p192-208 (2008).
- ② 山内美穂, 触媒特性は“上っ面だけでは決まらない”コア・シェル型ナノ合金が新しい触媒になる, 化学, 63号, p61-p62 (2008).
- ③ 山内美穂, 北川宏, ナノ合金系水素吸蔵材料の特徴と開発動向, 工業材料, 56号, p26-31 (2008).
- ④ 岡田益男, 亀川厚則, 藤田麻哉, 山口明, 中東潤, 山内美穂, 材料における水素がも

たらず新機能—水素による結晶粒微細化と水素固溶誘起新機能—, 金属, 78号, p20-p25, (2008).

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: 水素吸蔵ニッケル粒子

発明者: 北川宏, 山内美穂, 副島奈津実

権利者: 九州大学

種類: 通常出願

番号: 特開 2007-108689

出願年月日:

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 美穂 (YAMAUCHI MIHO)

北海道大学・触媒化学研究センター・准教授

研究者番号: 10372749

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし