

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420756

研究課題名(和文) 遷移金属水素物の電子状態に着目した水素吸蔵特性の解明

研究課題名(英文) A study of the hydrogenation property investigated by the electronic states of transition metals

研究代表者

石松 直樹 (Ishimatsu, Naoki)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70343291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：Pd-TM合金(TM=Ru, Rh, Ag, and Au)の水素化特性を電子状態から議論した。この目的のために、水素化前後の電子状態を、X線吸収分光法(XAS)によって検出し、熱力学的な水素化特性と電子状態との関連を議論した。スペクトルの形状変化は、合金中でPdだけでなく、RhとRuも水素と結合を形成していることを示していた。一方、AgとAuはPd合金中でも水素と結合していないことが分かった。従って、d電子が閉殻か否かで水素との結合形態が異なることが分かった。水素との結合の有無と、合金化した時の格子定数の変化から、水素化特性を説明した。

研究成果の概要(英文)：Hydrogenation of Pd-TM alloys (TM=Ru, Rh, Ag, and Au) is investigated in terms of the electronic states of the alloys. For this purpose, the electronic states before and after hydrogenation have been probed by X-ray absorption spectroscopy (XAS) at the L<sub>2,3</sub>-edges. The relationship between the element-selective electronic structure and thermodynamic hydrogenation property has been discussed. Spectral changes near the absorption edge demonstrate that both Pd and TM atoms bond with H atoms in the Pd-TM (TM=Ru, Rh) alloys, whereas only Pd atoms bond with H atoms and the TM-H bond is absent in the case of Pd-TM (TM=Ag, Au) alloys. Therefore, the hydrogenation effect on the d electronic state differs between TMs with fully occupied and partially occupied d shells. The thermodynamic hydrogenation property of Pd-TM alloys is interpreted by the appearance of TM-H bond and lattice expansion or compression with respect to the lattice constant of the Pd metal.

研究分野：X線吸収分光法を用いた物性研究

キーワード：金属水素化物 パラジウム X線吸収分光法 電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

化石燃料に代わる再生可能エネルギーの実現のために、優れた水素貯蔵材料は欠かせない。その候補である金属水素化物は高密度の水素貯蔵に優れるが、水素の重量比(3%以下)が低いことが実用化を妨げている。水素化条件(水素化する温度・圧力)と水素化物の安定性は元素によって異なる。遷移金属元素において水素化され易い元素は周期表左側の3A~6A族に偏在し、周期表の中心の7A~8族の元素は概して水素化が困難である。しかし、常圧( $P_H=AP$ )で水素化するPdやMnの例外も存在する。特にPdは1866年にT. Grahamによって水素化が確認された最も古い水素貯蔵材料である。Pdとd電子数が等しい3d遷移金属のNiの $P_H$ は0.6 GPaに増加し、5d遷移元素のPtは $P_H>27$  GPaに上昇するなど、 $P_H$ はd電子数だけでなく主量子数によっても異なる。このような元素による $P_H$ の相違に強い興味を持たれてきたが、Pdの水素化の発見から150年近く経た今でも「なぜPdが優れた水素貯蔵材料なのか?」の疑問には、電子状態から答えられていない。

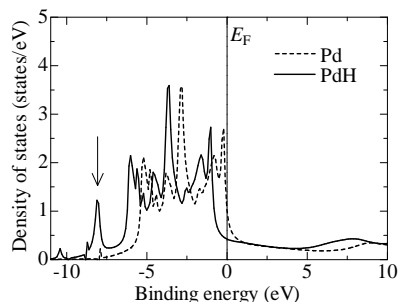


図1: PdとPdHの全状態密度曲線 $D(E)$ . 申請者による分子軌道計算の結果. 矢印はH 1s-Pd 4d結合準位を表す.

図1はPdとPdHの全状態密度曲線 $D(E)$ である。フェルミエネルギー( $E_F$ )から-6 eVまでの構造は主に4d電子の $D(E)$ である。Pdの4d電子はほぼ占有されており、 $E_F$ 近傍に僅かな非占有状態(ホール)が見られる。水素化後は4d電子の $D(E)$ が低エネルギー側にシフトするため、4d電子は完全に占有されたように見える。さらに、H 1sとPd 4d電子との結合軌道が形成され、図2の矢印で示した位置に新たな状態が出現する。この電子状態の変化を見ると、深い結合軌道の形成と $D(E)$ のシフトによるエネルギー的な利得が大きいために、Pdは水素化物が安定となる可能性がある。し

かし「NiやPtはPdに近い電子状態を持つのに、なぜ $P_H$ が高いのか?」といった疑問は依然として残る。さらに、PdにRhやAgといった別の金属元素を加えて合金化するとそれぞれ $P_H$ および水素化物生成エンタルピーが上昇したり、下降したりする。これまでの水素化特性の議論は水素化物生成エンタルピー等の熱力学特性に基づいた議論が多く、水素化特性の本質である個々の原子の電子状態には議論が進んでいなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、PdをRh等の隣接する金属元素を混ぜて、平均d電子数を変化させた合金試料を作製し、それらを水素化させた場合の水素濃度の組成依存性を常圧室温で調べた。PdにAgを加えて平均d電子数が増加すると水素量は段階的に減少するものの、水素化物生成エンタルピーと $P_H$ も同時に低下する。一方、Rhを加えて平均d電子数が減少すると15at.%までは水素量の増加が確認された。しかし、Rhが15at.%を超えると全く水素化しない。このことはRhの増加により水素化物生成エンタルピーが上昇し、 $P_H$ が常圧を超えたと解釈できる。このように、d電子状態の変調と水素量には非連続的な変化がある。さらに、Pd-Co合金の場合は、同族のPd-Rh合金よりも水素量の減少が大きいなど、主量子数による明瞭な違いやはり存在する。このように水素の吸蔵特性は平均d電子数だけで説明できるほど単純ではなく、個々の構成元素の電子状態の議論が必要と示唆される。以上より、水素化特性の本質的な理解には、

- ①水素が主にどの構成元素と結合するのか?
- ②水素が各構成元素の電子状態に与える影響は?
- ③①と②の結果と水素化物の安定性に相関があるか?

の疑問に答える必要があると考えた。

そこで本研究では、以下の3点を明らかにすることを目的とした。

- Pdを中心として、主量子数が異なるAu,Pt, d電子数が異なるRh, Agおよびその合金の水素化物を作製。X線回折から水素の占有位置・水素量を導出。
- 元素を選別した電子状態の導出が可能なX線吸収分光(XAS)測定からd電子状態を導出。水素が各構成元素の電子状態に与える影響を調べる。
- XAS測定から得た電子状態から水素化物の安定性を理解する。

### 3. 研究の方法

試料は  $TM = Ru, Rh, Ag, Pt, Au$  とした  $Pd-TM$  合金をアーク溶解にて作製した. 厚さ約  $300 \mu m$  の円盤状に切り出した試料を, 小型の水素化用セルに入れて, 常圧の水素ガスフロー下で水素化した. 水素含有量は XRD 測定から求められた格子定数の増加量から見積もられた.  $4d$  金属元素の XAS の測定は HiSOR BL-11 にて,  $5d$  金属元素は SPring-8 BL39XU にて行われた. 本研究で測定した  $L_2$  および  $L_3$  吸収端の XAS は, 双極子遷移を仮定すると  $Pd-TM$  合金中の非占有の  $4d$  電子状態を  $Pd$  と  $TM$  を区別して観測できる.

### 4. 研究成果

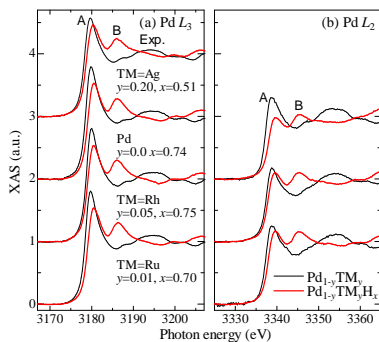


図 2: Pd 合金の  $Pd L_{2,3}$  端 XAS の測定結果.

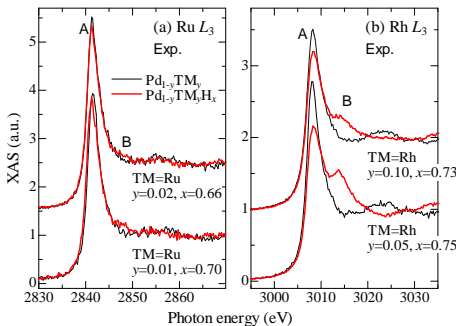


図 3: Pd 合金の (a)  $Ru L_3$  端 XAS と (b)  $Rh L_3$  端 XAS の測定結果.

図 2 に水素化前後の  $Pd$  単体の  $Pd L_3$  吸収端と  $L_2$  吸収端の XAS を示す. 図 1 に示したように水素化によって  $E_F$  近傍の非占有の  $Pd 4d$  状態密度  $D(E)$  が減少するために  $Pd L_{2,3}$  吸収端の XAS では, White-line の強度が低下する (図 2 の A). さらに, 吸収端より約  $7 eV$  高エネルギー側に  $H-1s$  軌道と  $Pd-4d$  軌道の混成による反結合軌道由来のピークが現れる (図 2 の B). 一方, 図 3 に示すように,  $Pd$  と同様の変化は合金中の  $Rh$  と  $Ru$  の XAS にも見られている. 詳細にみるとスペクトルの変化

は  $Rh$  と  $Pd$  で同程度だが,  $Ru$  は変化が小さかった.  $Ru$  は最大  $2at\%$  しか  $Pd$  に固溶しないため, 水素原子が  $Ru$  よりも  $Pd$  周りを優先的に占有した結果,  $Ru$  と水素との結合の数は  $Pd$  の数よりも少なく, そのためにスペクトルの変化が小さくなったと考えられる. また,  $Pt$  の  $L_{2,3}$  吸収端についても, 水素との結合ともなうスペクトルの変化がみられた.

一方, 図 4 に示すように  $Ag$  の XAS には水素化による際立った変化が見られない. 高エネルギー側のスペクトル形状の変化は, 水素化による格子の膨張が原因と考えられる. 第一原理計算を用いたシミュレーションによると, 水素化して水素と結合がある場合には吸収端近傍に新たなピークが現れてはならない. しかし, 実験結果にはピークがないため,  $Pd$  合金中で  $Ag$  は水素と結合しないことを表す. 同様の変化は,  $5d$  遷移金属の  $Au$  でも見られた. 従って,  $d$  軌道が閉殻である  $Ag$  と  $Au$  は, 合金水素化物中であっても水素と結合しないことが分かった.

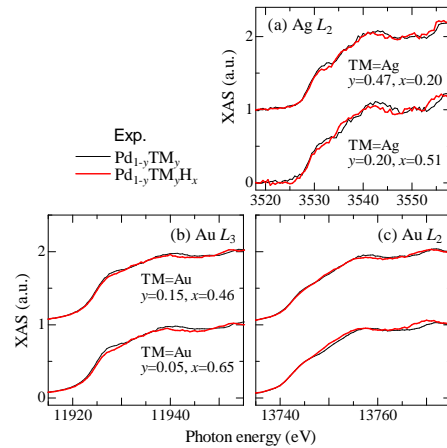


図 4: Pd 合金の (a)  $Ag L_2$  端 XAS と (b)(c)  $Au L_{2,3}$  端 XAS の測定結果.

以上のことから, 単体金属の状態では常圧で水素化しないのにも関わらず,  $Pd$  合金中ならば  $d$  軌道が閉殻でない  $Rh, Ru, Pt$  は水素と結合できることが分かった. 一方,  $d$  軌道が閉殻である  $Ag$  と  $Au$  は  $Pd$  合金中であっても水素と結合しないことが分かった. 単体金属としてシミュレーションされた XAS と実験結果を比較したところ,  $Rh$  と  $Ru$  ではよく一致していた為, 合金中の各金属元素の水素化による電子状態は, 単体で水素化した場合とほぼ同じであることが分かった.  $Rh$  と  $Ru$  は, 単体では水素化が困難な吸熱型金属である為, 合金水素化物中で  $TM$  が水素と結合すると, その結合には吸熱反応を伴うことが考えられる. これより, 合金化による水素化物

生成エンタルピーの上昇には、吸熱反応を伴う TM-H 結合の増加が起因していると示唆される。

一方、Ag と Au については、合金化によりなぜ水素化物生成エンタルピーが下降するかは現時点で明確でない。この解釈として、同族の Cu の場合は水素化物生成エンタルピーが上昇する点が注目される。Pd と合金化する場合、Ag と Au では格子定数が増加するのに対し、Cu の場合には減少する相違がある。この相違を考慮すると、Pd を基準とした格子定数の増減が水素化物生成エンタルピーに寄与すると考えられる。すなわち、Ag と Au の合金化によって結晶格子が押し広げられたことにより、fcc 格子の格子間における水素の占有が容易となるのかもしれない。これらの実験結果と議論を現在、本結果を論文にまとめている。

以上の XAS の結果から、Pd 基合金の水素化特性は、平均的な d 電子数ではなく、合金を構成する個々の元素の電子状態が寄与することが分かった。このため、研究当初に掲げた「なぜ Pd が優れた水素貯蔵材料なのか？」の疑問に対して、本研究の XAS の電子状態の議論から、Pd 固有の電子状態が優れた水素化特性の起源ということが明確になった。さらに具体的な起源は未だ明らかではないが、Ni よりもエネルギー幅が広く、Pt よりも狭い Pd の 4d 軌道の状態密度曲線や 4d 軌道の僅かなホールの存在が水素化に有効に作用していると考えられる。

本研究ではさらに、C15 型ラーベス相化合物  $GdFe_2$  と  $YFe_2$  を GPa オーダーの水素雰囲気下で加圧し、水素化による電子状態と磁気状態の変化を  $Gd L_2$  吸収端および  $Fe K$  吸収端の X 線吸収分光法と X 線円二色性(XMCD)から調べた結果を論文化した。高圧下での水素化により強磁性秩序が消失したため、XMCD 強度は一旦減少する。さらに加圧すると強磁性相が再出現して XMCD 強度が増大した。常圧下と高圧下の強磁性相の XMCD 強度を比較すると高圧下の XMCD 強度は 1/10 程度と小さい。このことから高圧下の強磁性相は Fe と希土類原子間の電子軌道の混成が水素の占有によって弱まった電子状態であることが示された。

## 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 1 件)

(1) 石松 直樹, 圓山 裕, 河村 直己, 水牧 仁一朗, 中野 智志, 三井 隆也, 中村 優美子, 榎 浩司, 榎 浩利

X 線磁気円二色性によるラーベス相  $RFe_2$  ( $R=Y, Gd$ ) 水素化物の高圧下の磁気状態の研究 (XMCD Study of Magnetic States in Laves Phase  $RFe_2$  ( $R=Y, Gd$ ) Hydrides under High Pressure);

The SPring-8/SACLA Research Report 04-01\_2012A1385 (2016) 査読あり

[学会発表] (計 9 件)

(1) K. Fujii, N. Ishimatsu, S. Hayakawa, T. Shishidou, H. Maruyama 「XAS study of hydrogenation properties of Pd-TM alloys」

The 20th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (2016.3.10-11 Hiroshima University, Faculty Club)

(2) 藤井香奈子, 石松直樹, 早川慎二郎, 獅子堂達也, 河村直己, 圓山裕「Pd-M ( $M=Ru, Rh, Ag, Os, Ir, Pt, Au$ )合金の水素化前後の電子状態」

第 28 回日本放射光学会年会 (2016.1.9-11, 東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト, 柏市)

(3) 藤井 香奈子, 石松 直樹, 早川 慎二郎, 獅子堂 達也, 圓山裕「X 線吸収分光法により調べた Pd-M ( $M=Ru, Rh, Ag$ )合金の水素化前後の電子状態 II」

第 2 回 日本金属学会研究会 水素化物に関する次世代学術・応用展開研究会 (2015.10.22-23, 金沢大学 角間キャンパス, 金沢市)

(4) 藤井香奈子, 石松直樹, 早川慎二郎, 圓山裕「X 線吸収分光法により調べた Pd-M( $M=Ru, Rh, Ag$ )合金の水素化前後の電子状態」

日本物理学会 2015 年秋季大会 (2015.9.16-19, 関西大学, 千里山キャンパス, 吹田市)

(5) 藤井香奈子, 石松直樹, 早川慎二郎, 圓山裕「X 線吸収分光法により調べた Pd-M ( $M=Ru, Rh, Ag$ )合金の水素化前後の電子状態」

第 1 回 日本金属学会研究会 水素化物に関する次世代学術・応用展開研究会 (2014.10.21-22, 東北大学・金属材料研究所 2 号館講堂, 仙台市)

(6) 藤井香奈子, 石松直樹, 早川慎二郎, 圓山裕「Pd-M( $M=Ru, Rh, Ag$ )合金の水素吸蔵特性と電子状態」

日本物理学会 2014 年秋季大会 (2014.9.7-10, 中部大学 春日井キャンパス, 春日井市)

(7) Kanako Fujii, Naoki Ishimatsu, Hiroshi Maruyama 「Hydrogen Absorption Properties and Electronic States of Pd-M(M = Rh, Ag) Alloys」  
2014 Japan-Korea Student Workshop  
(2014.7.11-7.13 Hiroshima University, Japan)

(8) 石松直樹、藤井香奈子、松島康晴、住友学人、圓山裕、早川慎二郎 「XAS による Pd 基合金の水素化過程と電子状態の研究」  
第 27 回日本放射光学会年会 (2014.1.11-13,  
広島国際会議場, 広島市)

(9) 石松直樹, 松島康晴, 住友学人, 早川慎二郎, 圓山裕 「Pd 基合金の水素化過程と X 線吸収による電子状態の研究」  
日本物理学会 2013 年秋季大会  
(2013.9.25-28, 徳島大学, 徳島市)

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/epslab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石松 直樹 (ISHIMATSU NAOKI)

広島大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号 : 70343291