

水素-パラジウム相互作用の XANES スペクトルによる研究[†]

大谷国広・藤川高志・久保田岳志*・朝倉清高**・岩澤康裕*

千葉大学理学部化学科 ☎ 263-0022 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

*東京大学大学院理学研究科 ☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

**東京大学理学部分光化学分析センター ☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(1998 年 2 月 21 日受付 ; 1998 年 4 月 28 日掲載決定)

The Interaction between Hydrogen and Palladium Studied by XANES Spectra

Kunihiro OHTANI, Takashi FUJIKAWA, Takeshi KUBOTA*, Kiyotaka ASAKURA** and Yasuhiro IWASAWA*

Faculty of Science, Chiba University, 1-33 Yayoicho, Inage-ku, Chiba 263-0022

*Department of Chemistry, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

**Research Center for Spectrochemistry, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received February 21, 1998 ; Accepted April 28, 1998)

Recent studies on Pd L₃-edge X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectra for pure Pd small clusters show that the spectra are greatly influenced by hydrogen adsorption and absorption. In this paper the full multiple scattering method is applied to study the difference in measured spectra. The calculated XANES spectra are not so sensitive to the detailed positions and the electronic structures of the interacting hydrogen atoms, whereas they are sensitive to the induced structural and electronic state change in the host Pd small clusters. The size effect on the peak at ~ 7 eV is well explained in terms of the induced lattice expansion after hydrogen absorption.

1. は じ め に

金属は水素との相互作用によりその性質を様々に変える¹⁻³⁾。例えば、水素吸蔵による格子の膨張や高温超伝導体の T_c シフトなどが知られる。金属-水素相互作用の中でも特にパラジウム-水素系 (PdH_x 系) はパラジウムの高い水素吸蔵能力のため注目されている。PdH_x では $x > 0.6$ で秩序ある β -相がみられ、 $x=1$ では超伝導体となる^{1,2,4)}。また、パラジウムは水素を吸蔵するが同族である白金は水素を表面に吸着するのみであるという興味深い事実があり、パラジウムおよび白金と水素の相互作用の差が何に起因するのか興味をもたれる⁵⁾。Pd 微粒子はバルク Pd にはみられない特徴を持つ。例えば、Bonivardi らは Pd 微粒子の大きさにより水素吸蔵量が増加す

ることを報告している⁵⁾。

従来、XPS の化学シフトと同様に主ピークのシフトから物質中の原子の化学状態を推定する研究が数多くなされてきた。しかし、シフト量が十分大きい場合を除いて、そのような解析は信頼性に乏しい。本研究では、水素吸着・吸蔵した Pd 微粒子 (それぞれ以下 H/Pd 微粒子・PdH_x 微粒子と簡略化して表わす) に対する Pd L₃-edge XANES 実測スペクトル⁷⁾と理論計算を比較することで、水素の吸着サイトや吸蔵された水素の電荷状態などの情報を得ることを目的とした。

2. 理 論

XANES スペクトルの計算は我々が開発した多重散乱理論⁸⁾を用いて行った。 z -軸方向に偏向した X-線入射を考えるとき、X-線吸収原子 A の内殻軌道 $\phi_c(\mathbf{r}) = R_{Lc}(r) Y_{Lc}(\hat{r})$, $L_c = (l_c, m_c)$ からの X-線吸収断面積 σ は次式で表わされる。

[†] 第 17 回表面科学講演大会 (1997 年 12 月 2 日~12 月 4 日) にて発表
E-mail: fujikawa@c.chiba-u.ac.jp

$$\sigma = -8/3 \operatorname{Im} \left\{ \sum_{m \in L, L'} i^{-l'} \exp[i(\delta_l^A + \delta_{l'}^A)] \rho_c(l) \rho_c(l') \right. \\ \left. G(L_c 10|L) \times G(L_c 10|L') (i^{-l})_{LL'}^{\alpha\beta} [(1-X)^{-1}]_{LL'}^{\alpha\beta} \right\} \quad (2.1)$$

ここで $G(LL'|L'')$ は Gaunt 積分, $\rho_c(l)$ は動径双極子積分である。サイト A での l 番目の部分波の位相シフトは δ_l^A で表わされる。サイト α, β 間の行列 $X^{\alpha\beta}$ 成分は次式で定義される。

$$X_{LL'}^{\alpha\beta} = t^{\alpha} G_{LL'}(R_{\alpha} - R_{\beta}) (1 - \delta_{\alpha\beta}) \quad (2.2)$$

ここで t^{α} はサイト α での角運動量表示の T -行列, $G_{LL'}$ は角運動量表示のグリーン関数である。式 (2.1) 中で $(1-X)^{-1}$ はクラスター中での無限次の散乱を考慮している。構造の変化はグリーン関数, 電子状態の変化は T 行列 (例えば, 同じ水素でも中性の H とイオンの H^+ , H^- とでは T 行列が異なる) に反映される。

3. 結果と考察

Fig. 1 は久保田らが測定した Pd 微粒子のみの Pd L₃-edge XANES スペクトルと, それに水素吸着, 吸蔵させたときのスペクトルである⁷⁾。水素吸着前後を比較すると吸着後では主ピークの位置は変わらないがその強度は減少し, 16 eV 付近のピークが 10 eV 付近にシフトしたように見える。水素吸蔵後ではピークが約 0.5 eV 高エネルギー側にシフトしその強度は著しく減少し, 更に 8 eV 付近に新たな幅の広いピークが出現する。この図は水素吸着, 吸蔵により Pd 微粒子が何らかの影響を受けていることを示唆している。しかし実験事実だけから, 水素と Pd との相互作用を推定するのは非常に困難である。

水素の吸着量と吸蔵量は全 Pd 原子数との比で表わす

とそれぞれ $[H]_{ad}/[Pd]=0.7$, $[H]_{ab}/[Pd]=0.3$ であった。また EXAFS 解析から水素吸着, 吸蔵後の最近接 Pd-Pd 距離はそれぞれ 2.78 Å, 2.82 Å であることが久保田らにより見積もられ (微粒子では 2.76 Å), 水素吸蔵により Pd 格子が膨張していることがわかる⁷⁾。これらの事実を参考にし, 可能なモデルについて検討した。まずこれらの XANES スペクトルがどれくらいの大きさのクラスターの情報を含んでいるかを検討するために, クラスターサイズを大きくしながら Pd 金属の実測スペクトルと比較してみたが, 第 3 配位殻 (中心より約 4.8 Å) まできると実測と良い対応を示していた。

3.1 Pd 微粒子

久保田らが XANES 測定に用いた Pd 微粒子の粒径は 1.5~2 nm であり⁷⁾, f.c.c. の充填率から微粒子に含まれる Pd 原子の数を単純に求めると 150~250 個程度である。我々は微粒子のモデルとしてできるだけ球形に近い Pd 格子の一部を切り出したようなクラスターを考えた (Fig. 2)。このモデルの平均粒径は 16 Å で久保田らの見積りの範囲にあり, (110) 面と (111) 面の表面占有率はそれぞれ 38.4% と 41.8% である。このモデルを用いてまず Pd 微粒子についての XANES 計算を行った。その際, 表面 (110) にある Pd 原子の割合を w_{110} , その原子の XANES スペクトルを σ_{110} , 内部の Pd (以下バルク状 Pd と呼ぶことにする) の割合を w_b , そのスペクトルを σ_b などとし, 実測のスペクトルと比較する際には $w_{110}\sigma_{110} + w_b\sigma_b + \dots$ を用いた。その結果は Fig. 3 (a) に示されるように実測を良く再現している。バルク Pd で見られる 16 eV 付近の幅の広いピーク⁹⁾の強度が, 微粒子では減少していることがうまく計算により再現されている。その理由を理解するために微粒子の表面 Pd による

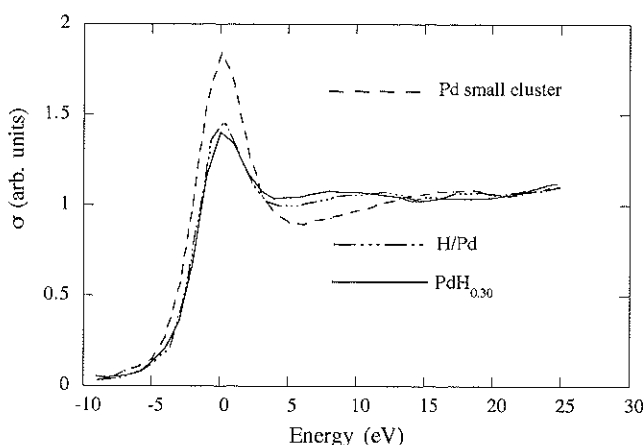


Fig. 1 Experimental Pd L₃-edge XANES spectra for pure Pd small clusters, H/Pd and PdH_{0.30} small clusters.⁷⁾

XANES スペクトル (表面 Pd を X 線吸収原子としている) とバルク状 Pd によるスペクトルに分けてみたのが Fig. 3 (b) である。表面スペクトルはバルク状スペクトルと比べ、主ピーク、16 eV 付近の幅の広いピークともに強度が減少している。表面 Pd 原子の割合が大きい微

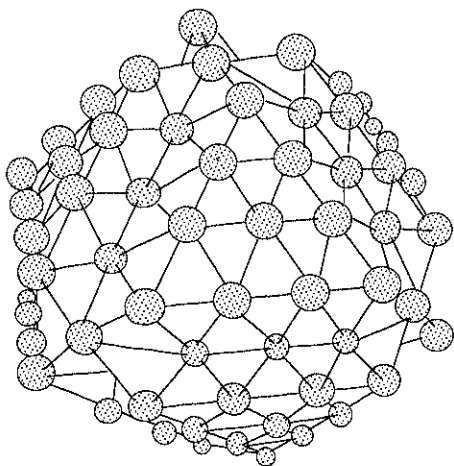


Fig. 2 The model cluster for the Pd small clusters with 15~20 Å average diameter; the Pd₁₆₅ cluster with 2.76 Å Pd-Pd distance.

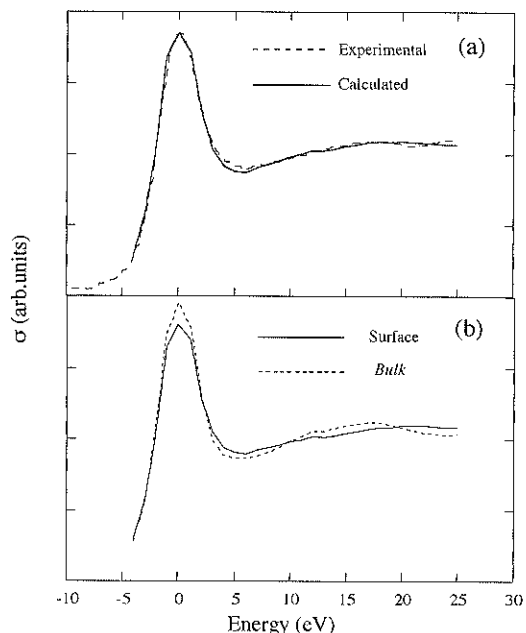


Fig. 3 (a) The experimental²⁾ and the calculated Pd L₃-edge XANES spectra for Pd small clusters. (b) The calculated Pd L₃-edge XANES spectra for the surface and bulk Pd atoms in the Pd₁₆₅ model cluster.

粒子では、16 eV 付近のピークの減少が期待される。また、微粒子では基盤との相互作用も強いと考えられる場合もあるが、本研究で用いられた程度の大きさの微粒子であればその影響は無視できると考えられる¹⁰⁾。

3.2 H/Pd 微粒子

実測の吸着量 $[H]_{ad}/[Pd] = 0.7$ から H の吸着位置は $[H]_{ad}/[Pd] = 0.73$ の hollow サイトであることが推測される。Daw らによる密度汎関数計算もその吸着サイトを支持している¹¹⁾。H を hollow サイトに吸着させた Pd 微粒子の XANES スペクトルの計算と実測の比較を Fig. 4 に示す。水素の電子状態としては H^{+1} (表面 Pd, $4d^{10.0}5s^{1.0}$), H^0 (Pd, $4d^{9.4}5s^{0.7}$), H^{-1} (Pd, $4d^{9.0}5s^{0.0}$) の異なる 3 つの場合を仮定して計算した。全般的なスペクトルの様子はどの場合でもほぼ再現されていた。表面スペクトルに特徴的な 5~15 eV の構造は H^{-1} /Pd 微粒子に対する計算スペクトルが他のスペクトルに比べわずかながらよりよく再現しているように見えるが、大きな差はない。図には示していないが、吸着サイトを若干変えてもスペクトルの変化は殆ど見られず、吸着サイトについての詳しい情報は得られなかった。しかしながら Pd 微粒子のときと同様に、この系についても表面付近 Pd によるスペクトルとバルク状 Pd のスペクトルに分けてみる

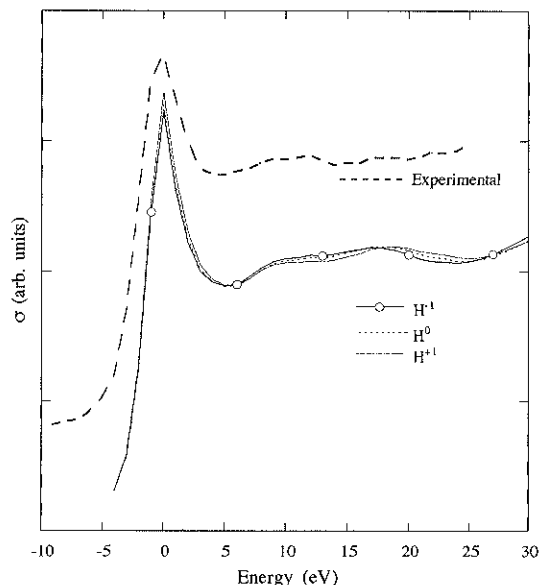


Fig. 4 The calculated Pd L₃-edge XANES spectra for the H/Pd model cluster are compared with the experimental. Here, adsorbed hydrogen atoms assumed to be at the hollow sites. Three different charge states of the adsorbed hydrogen atom are assumed for the calculation; H^{-1} (Pd, $4d^{8.4}5s^{0.6}$ for surface and subsurface Pd), H^0 (Pd, $4d^{9.4}5s^{0.6}$) and H^{+1} (Pd, $4d^{10.0}5s^{1.0}$).

と、5~15 eV の特徴的構造は水素吸着により影響を受けた表面 Pd 原子のスペクトルにはっきりと現われる⁶⁾。

3.3 PdH_i 微粒子

一般に吸蔵された水素原子は Pd の O_h(octahedral) サイトを占有すると考えられている¹⁾。また、Pd 微粒子の粒径が小さくなると水素吸蔵量が減少していくことが報告されている⁵⁾。その報告によると粒径 (d ; 平均粒径) が 10~20 Å であると水素吸蔵量は $[H]_{ab}/[Pd]=0.3\sim0.4$ である⁵⁾。Pd₁₆₅ ($d=16$ Å) とそれよりも小さい Pd₄₃ ($d=10$ Å) のモデルクラスターで $[O_h]/[Pd]$ を計算してみるとその値はそれぞれ 0.5, 0.3 となった。 $d<20$ Å の場合の $[H]_{ab}/[Pd]$ と $[O_h]/[Pd]$ とは良い相関を示していると考えられるので、計算では Pd₁₆₅ モデルクラスターの O_h サイトがすべて水素原子により占有されたと仮定した。水素吸蔵により一様に膨張したと仮定すると、格子定数は EXAFS 解析から決定した Pd-Pd の最近接距離 (2.82 Å) より求められ⁷⁾, 3.99 Å になる。Fig. 5 にこのモデルに対する計算結果を示す。ここで水素(表面 Pd) 原子の電子状態は、 H^{+1} (Pd, $4d^{10.0}5s^{1.0}$) と H^{-1} (Pd, $4d^{9.0}5s^{1.0}$) の 2 通りを仮定している。 H^{+1} 吸蔵の場合のスペクトルは 8 eV 付近に幅の広いピークを示し、 H^{-1} 吸蔵の場合よりも実測のスペクトルに近いが、差異はわずかである。

久保田らにより、粒径が大きくなるほど水素吸蔵した Pd に特徴的な 8 eV 付近のピーク強度が大きくなることが報告されている⁷⁾。Fig. 6 (a) には久保田らの測定による 1.5~2 nm, 4~5 nm の d を持つ Pd 微粒子のスペクトル⁷⁾ ($[H]_{ab}/[Pd]$ はそれぞれ 0.48, 0.30 であり、以下では PdH_{0.48}, PdH_{0.30} クラスタと呼ぶ) と Davoli らの測定による PdH_{0.6} film のスペクトル⁹⁾を示す。PdH_{0.6} film

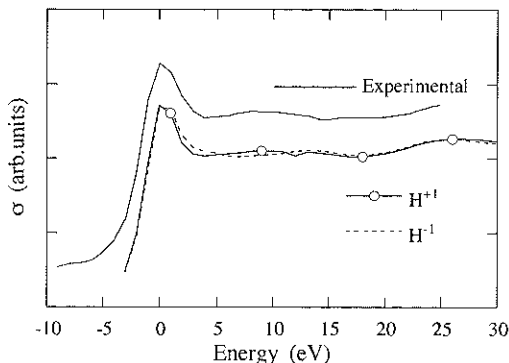


Fig. 5 The calculated spectra for the Pd₁₆₅ model cluster with absorbed hydrogen atoms are compared with the experimental one, where two charge state of the absorbed hydrogen atom are considered; H^{-1} (Pd $4d^{9.4}5s^{0.6}$ for bulk Pd) and H^{+1} (Pd $4d^{10.0}5s^{1.0}$).

のモデルとして f.c.c. 中のすべての O_h サイトを水素原子が占有したモデル (以下、PdH_i モデルクラスター) を仮定した (NaCl 構造で 6 番目の殻まで考慮し、Pd と H 合わせて 81 原子を含む)。バルク PdH_i の格子定数は 4.09 Å であるのでここではこの値を使う (バルク Pd では 3.89 Å)¹²⁾。PdH_{0.48} クラスタのモデルについても PdH_i モデルクラスターを代用した。何故なら d が 4~5 nm の Pd 微粒子は d が 1.5~2 nm のものとは対照的に、水素吸着によるスペクトル変化はほとんどみられないか

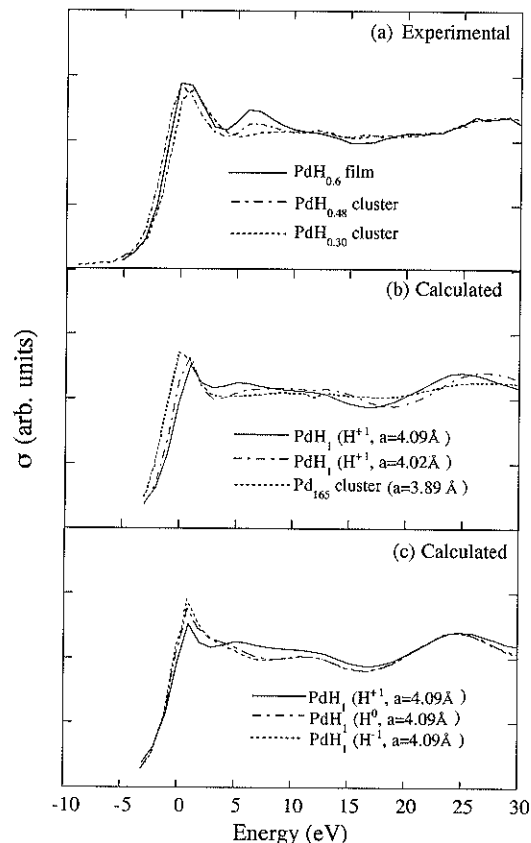


Fig. 6 (a) The experimental Pd L₃-edge XANES spectra for three different Pd clusters with the absorbed hydrogen are shown; PdH_{0.6} film obtained by Davoli et al., PdH_{0.48} clusters with 4~5 nm diameter and PdH_{0.30} clusters with 1.5~2 nm diameter. (b) The calculated spectra for the PdH_i with the lattice constant $a=4.09$ Å, the one with $a=4.02$ Å and the Pd₁₆₅ model cluster with absorbed hydrogen are shown. Here, absorbed hydrogen atoms is assumed to have the cationic charge; H^{+1} (Pd, $4d^{10.0}5s^{1.0}$). (c) For the calculated spectra for the PdH_i model cluster, three different charge state of absorbed hydrogen atoms are considered; H^{+1} (Pd, $4d^{10.0}5s^{1.0}$), H^0 (Pd, $4d^{9.4}5s^{0.6}$) and H^{-1} (Pd, $4d^{9.0}5s^{1.0}$).

らである(つまり、表面領域 Pd のスペクトルへの寄与が小さいと思われる)。この場合の格子定数は EXAFS 解析による Pd-Pd の最近接距離 2.84 Å から求めた 4.02 Å を使用した (PdH_{0.33} では格子定数 4.02 Å)。これらのモデルを用い、吸蔵された H 原子の電子状態を H⁺ (Pd, 4 d^{10.0} 5 s^{1.0}) と仮定した計算結果を Fig. 6 (b) に示す。実測と計算を比較すると良い相関がみられ、水素吸蔵した Pd 微粒子の大きさと 8 eV 付近のピーク強度の関係は水素吸蔵による格子定数の膨張によるものと思われる。つぎに PdH₁ モデルクラスターについて水素原子の電子状態について考察する。Fig. 6 (c) に吸蔵された水素原子の電子状態が H⁺ (Pd, 4 d^{10.0} 5 s^{1.0}), H⁰ (Pd, 4 d^{9.4} 5 s^{0.7}), H⁻ (Pd, 4 d^{9.0} 5 s^{0.0}) の場合の計算スペクトルの比較を示す。PdH_{0.30} クラスターの解析では、水素原子の電子状態の差にスペクトルは敏感に反応しなかったが、ここで示した水素吸蔵量の多い系では差が目立つようになり、H⁺ 吸蔵で実測との良い一致を示した。

4. ま と め

本研究によりいくつかの興味深い Pd 微粒子についての特徴が推察された。Pd 微粒子のみ、水素吸着、吸蔵した Pd 微粒子について、表面領域に存在する Pd 原子が全 Pd 原子数に比べ多くなるにつれてスペクトルに特徴的な変化を及ぼした(例えば、Pd 微粒子のみにについては 16 eV 付近の幅の広いピークの強度が減少していく)。Pd 微粒子が大きくなるにつれ、水素吸蔵した Pd 微粒子のスペクトルが示す特徴である 8 eV 付近のピー

ク強度が増加していくのは主に水素吸蔵による格子定数の膨張のためと思われる。吸蔵された水素原子は正に帯電し、これが Pd の高水素吸蔵能力の一因となっていると思われる。

文 献

- 1) "Hydrogen in Intermetallic Compounds I", ed. by L. Schlapbach (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 2) "Hydrogen in Intermetallic Compounds II", ed. by L. Schlapbach (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- 3) Z. Paal and P.G. Menon: "Hydrogen Effects in Catalysis" (Marcel Dekker, New York, 1988).
- 4) "Hydrogen in Metals", vol. 29, ed. by G. Alefeld and J. Volki (Springer, Berlin, 1978).
- 5) A.L. Bonivardi and M.A. Baltanas: J. Catal. **138**, 500 (1992).
- 6) K. Ohtani, T. Fujikawa, T. Kubota, K. Asakura and Y. Iwasawa: Jpn. J. Appl. Phys. in press **37** (1998).
- 7) T. Kubota, Y. Kitajima, K. Asakura and Y. Iwasawa: J. Phys. Chem. submitted.
- 8) T. Fujikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2155 (1993).
- 9) I. Davoli, A. Marcali, G. Fortunato, A. D'Amico, C. Coluzza and A. Bianconi: Solid State Commun. **71**, 383 (1989).
- 10) K. Ohtani: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 775 (1998).
- 11) M.S. Daw and M.I. Baskes: Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
- 12) "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L.R. Eyring (North Holland, Amsterdam, 1978).