

| | |
|-------------|---|
| Title | Systematic Study on the Pd-H Interaction in the β -Phase PdHx(Abstract_要旨) |
| Author(s) | Dekura, Shun |
| Citation | Kyoto University (京都大学) |
| Issue Date | 2019-01-23 |
| URL | https://doi.org/10.14989/doctor.k21442 |
| Right | 学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2019-10-01に公開 |
| Type | Thesis or Dissertation |
| Textversion | none |

(続紙 1)

| | | | |
|------|---|----|------|
| 京都大学 | 博士 (理学) | 氏名 | 出倉 駿 |
| 論文題目 | Systematic Study on the Pd-H Interaction in the α -Phase PdH _x (α 相PdH _x におけるPd-H相互作用に関する系統的研究) | | |

(論文内容の要旨)

水素は多くの元素と様々な化学結合を形成して水素化物となり、中でも水素と同程度の電気陰性度を有する遷移金属とは常温常圧で可逆的に金属結合を形成するため、水素吸蔵材料等への応用のみならず、水素のダイナミクスや物性変化等の基礎科学的観点からも注目されている。パラジウム(Pd)－水素(H)系は最も有名な金属－水素二元合金系のひとつであり、温度と平衡水素圧力に応じて、微量の水素が固溶した α 相と、固溶限界を超えると大きな発熱反応をともなって水素化物となる β 相の2つの相をとる。これまでに、 β 相に関する多数の先行研究が報告されているが、 α 相におけるPd-H相互作用や電子状態については明らかになっていなかった。

一方、金属ナノ粒子はそのサイズ減少に伴う比表面積の増大や電子状態の離散化等に由来する特異な性質を示すことから近年注目されている。Pdナノ粒子の水素吸蔵特性についても、 α 相における水素固溶度の増大、 α - β 相転移の不明瞭化、Pd内部での水素のトラップサイトの発現等が報告されているが、その特異な水素吸蔵特性の起源は明らかになっていなかった。本論文では、バルク及びナノ粒子の α 相におけるPd-H相互作用の本質を解明し、Pdの水素吸蔵メカニズムの全体像を明らかにすることを目的とした。

まず、バルクの α 相PdH(D)_xにおけるPd-H化学結合の存在とその化学結合性について、水素圧力下でのin situの様々な実験的手法と第一原理計算によって包括的に調べた。 α 相における水素固溶に伴う格子定数変化、磁化率の減少及び電気抵抗の増加から、Pd-H(D)相互作用の存在及び水素固溶に伴う電子状態変化が示唆された。固体NMR測定から、高磁場側に α 相由来の広幅なNMRシグナルを初めて観測した。この結果は、 α 相においてもPd-H化学結合が存在し、その結合様式は β 相とは大きく異なることを示している。DFT計算結果より、 β 相におけるPd-H結合は遍歴的な電子による金属結合である一方、 α 相におけるPd-H結合は局在的な電子による共有結合であることが明らかになった。

次に、バルクの α 相における水素固溶エンタルピーについて、高精度な断熱熱量計を用いて初めて直接測定した。バルクのPd試料に逐次的にH₂(D₂)ガスを導入することで、 α 相の水素濃度領域における固溶エンタルピーの水素濃度依存性を調べたところ、H(D)/Pd (= x) < 0.007の領域及びH(D)/Pd > 0.03の相境界付近では比較的遅い水素固溶ダイナミクスとともに大きな発熱が観測された。前者は表面領域や格子欠陥等のトラップサイトへの吸蔵、後者は α - β 相転移の前駆現象に由来する。一方、中間の領域では水素固溶エンタルピーは水素濃度によらず一定の値を取っており、この領域から真の α 相における水素固溶エンタルピーが -14.08 ± 0.13 kJ (mol H)

⁻¹及び

$-11.87 \pm 0.13 \text{ kJ (mol D)}^{-1}$ であることが明らかになった。この値は β 相の生成エンタルピーよりも小さく、これは α 相と β 相のPd-H化学結合性の違いを反映している。このように、本研究ではバルクの α 相における水素固溶エンタルピーを初めて直接測定し、電子状態との関連性を見いだした。

最後に、3種類の異なるサイズの立方体型Pdナノ結晶を合成し、重水素圧力可変in situ固体NMR測定によって、Pdナノ結晶に吸蔵された重水素の電子状態とそのサイズ依存性を詳細に調べた。その結果、 β 相のNMRシフトは全くサイズ依存性を示さない一方、 α 相のNMRシフトはサイズの減少とともに大きく低磁場側にシフトすることを初めて明らかにした。in situ磁化率測定の結果、 α 相におけるPdナノ結晶の磁化率はバルクに比べてやや小さいものの、NMRシフトの変化を説明できるほどの大きな違いが見られないことから、Pdナノ結晶の表面領域が特異的な電子状態になっていることが示唆された。DFT計算によって約2 nmのPdナノ粒子の状態密度(DOS)を調べたところ、粒子中心での局所状態密度(LDOS)はバルクとほぼ同じ形状であったのに対して、表面におけるLDOSは大きく異なっており、フェルミ準位におけるDOSが減少していることが明らかになった。このことから、Pdナノ結晶の表面近傍におけるフェルミ準位近傍の電子状態はより β 相的である、つまり、フェルミ準位近傍におけるd電子の寄与が減少し、よりs電子が支配的になっていると考えられる。したがって、低圧で重水素が表面近傍に優先的に吸蔵された結果、NMRシグナルがより低磁場側に観測されたと結論付けられる。Pdナノ結晶における表面領域の割合はサイズ減少とともに大きくなるため、 α 相における粒子全体の水素の平均の電子状態が β 相に近くなっていき、相境界が不明瞭になると考えられる。さらに、表面領域の水素吸蔵量がバルクの α 相より大きく、かつ β 相より小さいと仮定することで、先行研究で報告されたPdナノ粒子の特異な水素吸蔵特性を説明できることが示された。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本研究において、申請者はPd-H系という最も有名かつ古典的な金属水素化物において、これまで主に注目されてきた β 相ではなく、詳細に研究されていない α 相について、バルク及びナノサイズの両者において調べている。 α 相におけるPd-H相互作用の解明とともに、Pdの水素吸蔵メカニズムの全体像を明らかにすることを目的としている。

申請者は、まずバルクの α 相PdH(D)_xにおけるPd-H化学結合の存在及び化学結合性について、あらゆる手法で詳細に調べている。 α 相は固溶相(Pd+H)であり、化学結合性を有する水素化物の β 相(Pd-H)とは明らかに異なるが、 α 相に少なからず化学結合性が存在することを実験的に証明した意義は大きい。さらに、 α 相の化学結合性が β 相とは異なることを見出したことは新しい発見であり、Pd-H系のみならず数多の金属水素化物の研究の礎となる重要な成果であると言える。

また、申請者はバルクの α 相PdH(D)_xにおける水素固溶エンタルピーを、高精度かつ水素圧力可変のin situでの測定が可能な断熱熱量計を用いて直接測定することに成功している。水素の逐次導入による、微分固溶熱測定とも呼ぶべき独創的な測定法によって、モルエンタルピー変化の水素濃度依存性を初めて調べた。その結果、表面やdefectの寄与及び β 相への相転移の寄与を切り離し、真の α 相の水素固溶エンタルピーを算出している。得られたエンタルピー変化は β 相の生成エンタルピーよりも絶対値が小さく、Pd-H化学結合性との統一した理解が得られている。

最後に、申請者はサイズの異なる3種類の立方体型Pdナノ結晶を合成し、重水素圧力可変のin situ固体NMR測定によって α 相の重水素の電子状態におけるナノサイズ効果を詳細に調べた結果、 β 相の電子状態は全くサイズ依存性を示さない一方、 α 相の重水素の電子状態はサイズの減少に従って β 相に近くなっていくことを初めて見出している。この α 相の重水素の特異な電子状態は表面近傍に由来することをDFT計算から明らかにし、特異な水素吸蔵特性の電子論的起源を解明することに成功している。金属ナノ粒子の水素吸蔵は基礎から応用まで盛んに研究されているにも関わらず、このような電子状態に立脚したPdナノ粒子の水素吸蔵特性の解明は本研究が初めてであり、今後の当該分野の物質開発に重要な指針を与えるものである。

以上のように、申請者はバルク及びナノサイズにおける α 相のPd-H相互作用について系統的に研究を行った結果、 α 相の水素に関する明確な描像を与え、当該分野、特に金属中希薄溶質の基礎研究の礎を築くことに成功している。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年11月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降