



TITLE:

Synthesis and Characterization of Pd-based Alloy Nanoparticles Containing Boron(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kobayashi, Keigo

CITATION:

Kobayashi, Keigo. Synthesis and Characterization of Pd-based Alloy Nanoparticles Containing Boron. 京都大学, 2021, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2021-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k23026>

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2022-03-01に公開

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	小林 佳吾
論文題目	Synthesis and Characterization of Pd-based Alloy Nanoparticles Containing Boron (ホウ素を含むPd基合金ナノ粒子の合成と同定)		
(論文内容の要旨)			
<p>金属は粒径数nm程度になると、バルクとは異なる構造や電子状態などの性質を示す。例えば、バルクでは熱力学的に安定でない合金をナノスケールで作製できることが知られる。またナノ合金は構成元素の単金属のいずれとも異なる電子状態や性質を示すことから注目されている。しかしナノ合金の研究対象はこれまで主に遷移金属どうしの組み合わせが中心であった。軽元素や希土類金属は遷移金属とは異なる電子状態を有することから、本研究では報告例が比較的少ない軽元素と遷移金属から構成される合金ナノ粒子の作製を目的とした。</p> <p>申請者は最初にパラジウム(Pd)とホウ素(B)からなる2元系合金ナノ粒子の合成を目指した。Pdナノ粒子を予め作製し、Bを含む試薬溶液中で加熱還流する方法(外的ホウ素ドーブ法)を新たに開発した。作製した試料の粒子内ではPdとBが65:35の組成比の新規な合金であり、Pd原子配列が六方最密構造と類似していることがわかった。この新規Pd-B合金ナノ結晶は反磁性的な挙動を示し、大きな常磁性磁化を有する純Pdの電子状態と異なることがわかった。バンド計算の結果、Pdの4d軌道とBの2p軌道の混成により、Fermi準位における電子状態密度の大幅な減少が見られ、磁化率の結果と一致した。</p> <p>次に申請者は、新規に開発した外的ホウ素ドーブ法を合金系にも適用した。遷移金属(TM)をさらに1成分添加し、Pd-TM-Bの3元系合金ナノ粒子の作製を目指した。対象となるTMとしてルテニウム(Ru)と銅(Cu)を選択した。RuはBとは熱力学的に安定な合金を形成するが、Pdとは形成しない。対照的に、CuはBとは熱力学的に安定な合金を形成しないが、Pdとは形成する。いずれも、構成元素間の混合エンタルピーにフラストレーションが存在することが予想された。申請者はPd-Ruナノ粒子、Cu-Pdナノ粒子を予め作製し、外的ホウ素ドーブ法によりBとの合金化を試みた。</p> <p>Pd-Ru-B試料の分光学的測定から、Pd、Ru、Bの3元素が合金を形成していることが確認された。混合エンタルピーにフラストレーションが存在していても、相分離していないことが明らかになった。種々の構造解析の結果、Pd-Ru-B合金ナノ粒子は非晶質構造を有することが予想され、高エネルギーX線回折測定をもとにした分析から長距離秩序を喪失した非晶質合金と結論された。Pd/Ru組成比を変えて合成すると、PdとRuの原子数比がほぼ等しい場合のみ、Bの導入後に非晶質となることが明らかになった。また、室温・室圧下では数週間から数か月程度の時間経過でBが脱離し、もとの2元系ナノ合金Pd-Ruへの分解現象が確認された。申請者はBの脱離挙動やその条件からPd-Ru-B非晶質合金が熱力学的安定相である可能性を指摘し、また非晶質でありながら熱力学的に安定となる所以として前述した混合エンタルピーのフラストレーションの影響と考察している。</p> <p>さらにCu-Pd-B試料に関しても、合成直後の状態では非晶質に近い構造と考えられた。しかし、数時間程度の時間経過で直ちに結晶化転移していく挙動が観察され、B原子の脱離にともなう結晶化であることが明らかになった。1日経過後にはほぼ結晶</p>			

化状態となったが、この試料を分析するとCuとPdの合金状態が保持されているほか、Bは粒子内に残存しており、3元系合金の保持が確認された。相分離は認められず、混合エンタルピーのフラストレーションがあっても3元素が合金化することが明らかになった。

本研究において申請者は、ホウ素含有合金ナノ粒子の新合成法を開発し、それによってPd基の新規な2元系、3元系合金をホウ素外部導入法によって合成できることを実証した。作製された合金ナノ粒子は電子軌道混成による新しい電子状態が発現し、混合エンタルピーのフラストレーションによる非晶質合金の安定化を示唆する興味深い結果が得られた。本合成法により、Ru、Cu以外の成分を含む場合や、4成分以上の多元系合金の作製も可能と期待され、合金ナノ粒子開発の選択肢を押し広げる可能性がある。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

当該申請論文は、これまで合成が難しかった含ホウ素ナノ合金に対して、外的ホウ素ドーピング法という新しい合成法を開拓し、熱力学的に不利な合金相であっても適用できる汎用性を見出し、固溶状態をナノメートルオーダーの空間分解能で実証した点に大きな意義がある。また、外的ホウ素ドーピング法によって、報告例のない結晶構造を有する合金を発見したこと、ホウ素との合金化と系全体の非晶化が同時に起こるといふ新しい現象を固溶合金ナノ粒子として初めて観測したことなど、本学位論文の研究結果は学術的に非常に高いものである。本合成法は他の合金系への応用も可能であると考えられ、本学位論文の波及効果は極めて大きい。

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、令和3年1月20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。

要旨公表可能日： 年 月 日以降