

# 学位論文の要約

題目 Systematic Study on the Pd-H Interaction in the  $\alpha$ -Phase PdH<sub>x</sub>  
( $\alpha$  相 PdH<sub>x</sub> における Pd-H 相互作用に関する系統的研究)

氏名 出倉 駿

## 序論

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る。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、金属中の水素のダイナミクスや、水素化に伴う物性変化等の基礎科学的観点からも注目されてきた。水素と母体金属の相互作用や電子状態は金属の水素吸蔵特性や電子物性に大きく関わるため、金属-水素相互作用の本質的理解は不可欠である。パラジウム (Pd) - 水素 (H) 系は最も有名な金属水素化物のひとつであり、水素吸蔵金属のモデル物質系として盛んに研究されてきた。Pd-H 系は室温付近において、平衡水素圧力に応じて微量の水素が固溶した  $\alpha$  相と、多量の水素が吸蔵され水素化物となった  $\beta$  相の2つの相をとる。これまで Pd-H 系に関する多数の先行研究が報告されているが、そのほとんどは  $\beta$  相に関するものであり、 $\alpha$  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おり、Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性についても精力的に研究されている。特に  $\alpha$  相の領域に着目すると、 $\alpha$  相における水素固溶度の増大、 $\alpha$ - $\beta$  相転移の不明瞭化、Pd 内部でのトラップサイトの発現等が報告されている。このような水素吸蔵特性の変化は Pd ナノ粒子のバルクとは異なる特異な電子状態に起因すると考えられるが、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  $\alpha$  相における Pd-H 相互作用の本質を解き明かし、Pd の水素吸蔵メカニズムの全貌を明らかにすることを目的とした。

第2章: 水素吸蔵物質 PdH(D)<sub>x</sub> の  $\alpha$  相における水素の電子状態: パラジウムと水素の間に化学結合は存在するか?

本研究では、様々な実験的手法と第一原理計算を組み合わせることで、バルクの  $\alpha$  相 PdH(D)<sub>x</sub> における Pd-H 化学結合の存在と、その化学結合性を明らかにした。測定は全て水素圧力下で *in situ* で行った。PXRD 測定において、 $\alpha$  相の格子定数の水素濃度依存性が  $\beta$  相

とは異なることから、 $\alpha$ 相における Pd-H(D)相互作用は $\beta$ 相のものとは異なることが示唆された。磁化率及び電気抵抗測定においては、水素固溶に伴う磁化率減少及び電気抵抗上昇が観測された。これは Pd の d バンドが水素の固溶とともに埋まり、フェルミ準位における状態密度が減少したためであると考えられ、このことから $\alpha$ 相においても水素の固溶とともに電子状態が変化することが示唆された。固体 NMR 測定からは、 $\beta$ 相由来の NMR シグナルが先行研究と同様に低磁場側に観測された一方、 $\alpha$ 相由来の広幅な NMR シグナルが高磁場側に初めて観測され、 $\alpha$ 相においても Pd-H 化学結合が存在するものの、その結合様式は $\beta$ 相とは大きく異なることが示唆された。密度汎関数法 (DFT) に基づく第一原理計算結果より、 $\beta$ 相においてフェルミ準位は s バンドに位置し、水素の 1s 電子は Pd-H 結合のみならずフェルミ準位近傍の電子状態にも寄与してする一方、 $\alpha$ 相ではフェルミ準位は d バンドに位置しており、水素の 1s 電子はフェルミ準位近傍の電子状態には全く寄与しておらず、結合に寄与している水素の 1s 電子は深い準位に局在しており、 $\beta$ 相における Pd-H 結合は遍歴的な金属結合である一方、 $\alpha$ 相における Pd-H 結合は局在的な共有結合であることが明らかになった。

### 第3章：H(D)固溶エンタルピーの直接測定を通じた $\alpha$ 相 PdH(D)<sub>x</sub> の形成プロセスと熱力学の新たな知見

本研究では、水素圧力を制御しながらエンタルピー変化が測定でき、同時に水素吸蔵量も測定可能な断熱熱量計を用いて、バルクの $\alpha$ 相における水素固溶エンタルピーの直接測定を常温常圧で初めて行った。本研究では、バルクの Pd 試料に逐次的に H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>) ガスを導入することで、 $\alpha$ 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詳細に調べた。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に由来するものであり、後者は $\alpha$ - $\beta$ 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、この領域で主に $\alpha$ 相の格子への水素固溶が起きていると考えられる。得られた $\alpha$ 相における水素固溶エンタルピーは $-14.08 \pm 0.13 \text{ kJ (mol H)}^{-1}$ 及び $-11.87 \pm 0.13 \text{ kJ (mol D)}^{-1}$ であり、先行研究で水素圧力-組成等温線の温度依存性から間接的に見積もられた値である $-9.9 \text{ kJ (mol H)}^{-1}$ 及び $-8.2 \text{ kJ (mol D)}^{-1}$ よりも有意に大きい発熱量であることを初めて明らかにした。得られた $\alpha$ 相の水素固溶エンタルピーは幾分大きい、 $\beta$ 相の生成エンタルピー ( $-19.1 \text{ kJ (mol H)}^{-1}$ 及び $-17.3 \text{ kJ (mol D)}^{-1}$ ) よりも小さく、これは $\alpha$ 相における Pd-H 化学結合の存在及び $\beta$ 相との Pd-H 化学結合性の違いを反映していると考えられる。このように、本研究ではバルクの $\alpha$ 相における水素固溶エンタルピーを直接測定し、電子状態と関連した知見を

得た。

#### 第4章： $\alpha$ 相 PdD<sub>x</sub>の電子状態におけるナノサイズ効果

本研究では、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ところ、 $\beta$ 相の NMR シフトは全くサイズ依存性を示さない一方、 $\alpha$ 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が初めて明らかになった。*in situ* 磁化率測定の結果、 $\alpha$ 相における Pd ナノ結晶の磁化率はバルクよりやや小さいものの、NMR シフトの変化を説明できるほど変化していないことが明らかになり、Pd ナノ結晶のある部分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 2nm の Pd ナノ粒子の DOS を調べたところ、粒子中心での LDOS はバルクとほぼ同じ形状である一方、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  $\beta$ 相的であり、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した。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、平均の電子状態がより  $\beta$ 相的になっていき、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  $\alpha$ 相より大きく、かつ  $\beta$ 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。