

【15】

氏 名	槌 田 劭 つち だ たかし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 65 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 9 月 17 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Role of Hydrogen Atoms in Palladium (Pd 金属中の水素原子の役割)
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 木 秀 夫 教 授 山 本 常 信 教 授 可 知 祐 次

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属の炭化物、窒化物、水素化物など侵入型化合物の特徴は、非金属原子が小さく、金属格子のすき間に入っていると考えられ、その組成が整数比からずれ、幅をもっていることである。その電子構造については、非金属原子の価電子が、もともとの金属のもっているエネルギー帯を本質的に変えることなく、うめていくという考え方があり、その例として、パラジウム水素化物の帯磁率の測定結果がよく引用されている。ところが、パラジウム（面心立方格子、 α 相）に水素を吸収させると、ただちにパラジウムより数%格子定数の大きい同じ面心立方格子をもつ新しい相（ β 相、 $H/Pd \approx 0.6$ ；なお β 相一相のときは0.7まで水素を吸収できる）を作り、二相状態になってしまうことが知られており、前記の帯磁率の測定には二相の点が見落とされている。この誤ったデータ以外パラジウム水素化物の物性論的研究は皆無といってよい状態である。著者槌田はこのパラジウム水素化物の電子構造を明らかにしようとした。このためには、パラジウム・水素系の一相状態の試料について水素量を変えて実験することが望ましく、温度を上げるより仕方がないが、実験的困難を伴うので、著者はパラジウムの代わりに、これと類似のエネルギー帯構造をもつと信じられているパラジウム銀合金を用いて、パラジウム・銀・水素系につき、格子定数、帯磁率およびホール効果を測定し、パラジウム水素化物の考察を試みた。この三元系では α 、 β 両相とも一相としての水素組成範囲は、銀含有量が増すとともに広くなり、しかも水素吸蔵の安定度も大きい利点がある。

水素の吸収は2%の硫酸カリ溶液、電流密度約 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ で厚さ 0.1mm のパラジウム銀合金（10, 20, 30at% 銀）の試料片を陰極として電気分解によりおこなっている。水素量の定量には、一つは Ce^{4+} 溶液による試料中の水素の酸化還元反応を利用する方法、他の一つは水素吸収の際の吸収ガスの容積をはかる方法を用いている。二つの方法による水素量の差は2%以内であることを確かめている。

パラジウム銀の格子定数は水素吸収とともにほぼ直線的にわずかに増し、 α 相におけるその増加の割合は β 相のうちの水素量の少ない組成範囲における増加の割合とほぼ同じであるが β 相の水素量の多い範

囲における割合はそれより小さい。このことより、著者は α 相および水素量の少ない β 相とは共通する性質、また β 相の水素量の多い領域はそれと異なる性質をもつと述べている。

帯磁率は、高感度の磁力計を用いて測定しているが、水素量とともに減少し、 β 相の水素量の多い領域に入ると、ほとんど零である。この境ははっきりしないが、この常磁性から反磁性に移る水素量 $[CH]$ とパラジウム銀合金の銀組成 $[Ag]$ との間には、 $[CH]+[Ag]\approx 0.6$ の関係がおよそ成り立っている。すなわち、水素原子の価電子がパラジウム中の銀の価電子と類似の役割をしていることがわかる。このことから著者は、パラジウム水素系が β 相においてもパラジウムと類似のエネルギー帯をうめると考えてよいと結論している。なお、帯磁率の温度依存性を求め、キュリー・ワイスの法則に従わない点を指摘している。

パラジウム・銀・水素系のホール効果を測定した結果、 α 相および水素量の少ない β 相ではホール係数は水素量とともにわずかしき減少しないのに対して、水素量の多い β 相では減少の割合が大きくなっている。伝導電子濃度とホール係数の間の定量的関係はこの系について期待できないが、反比例に近いと期待できることから、 α 相および水素の少ない β 相では水素の価電子は磁気的なエネルギー帯(4d)をうめて電気伝導にはそれほど大きく影響しないのに対し、反磁性の β 相では、水素の価電子が電気伝導に主要な役割をもつエネルギー帯(5s)に入る結果、ホール係数に比較的大きく影響していると述べている。また水素量の増加に伴う格子定数の増加の割合が反磁性の領域で小さくなっている事実は、伝導に関与する電子が結合にも関与していることと関係があると推論している。

論文審査の結果の要旨

遷移金属の炭化物、窒化物、水素化物などは侵入型化合物として包括される化合物群を作っており、その物性や電子状態の研究は非常に興味ある問題であるが、あまりなされていない。

著者槌田は共同研究者とともにIV族V族の遷移金属の炭化物および窒化物の電子状態の研究をおこなったが、その一環として著者は電子構造的に最も単純と考えられる侵入型化合物としてパラジウム水素化合物をとりあげた。このものについては帯磁率の測定の例があるが、これは二相の状態を扱っており検討し直す必要がある。パラジウムには水素が常温にて原子比で0.7まで吸収されうるが、水素をわずかに吸収しはじめると、ただちに原子比で約0.6の水素を含む水素化物 β 相が生じる。一相の状態の研究を進めるには高温高圧の下で実験をするのが最も望ましいが、非常に困難を伴うので、著者は、パラジウムと銀とは電子構造がよく類似している点に着目し、パラジウム・銀・水素系に置きかえて、その結果よりパラジウム水素化合物を推論している。この三元系では銀の組成が増すとともに水素量の少ない α 相、水素量の多い β 相とも一相としての水素組成範囲が広がる。

著者はパラジウム銀合金に注意深く水素を吸収させ、水素量は吸収した水素ガスの容積からと、 Ce^{4+} 溶液を用いる分析法とを併用して確かめている。

X線による格子定数のほか帯磁率とホール係数を測定している。これらの測定結果から水素の吸蔵領域を水素量の少ない α 相と、水素量の多い β 相のうちでも水素量の少ない領域と多い領域に分けている。そして α 相と水素量の少ない β 相は同じ傾向の性質を示し、水素量の多い β 相はそれと異なる性質を示すこ

と、すなわち水素量の少ない β 相と多い β 相の境界ではいずれの性質もクニックを示しており、その境界では水素量 $[\text{Ch}]$ と銀組成 $[\text{Ag}]$ との間に、 $[\text{Ch}]+[\text{Ag}]\approx 0.6$ の関係がおおよそ成立していると述べている。このことは水素の価電子がパラジウム中の銀の価電子と類似の役割をつとめており、 α 相および水素量の少ない β 相ではパラジウム金属の4d帯をうめ、水素量の多い β 相では5s帯をうめると考えられるとしている。銀組成の量をへらして推論すると、パラジウム・水素系はパラジウム金属と類似のエネルギー帯をもち、水素の価電子がその4d帯をうめると考えてよいことが初めてはっきりしたのである。

なお三元系の帯磁率の温度変化が簡単にキュリー・ワイスの法則に従わないこと、ホール係数と伝導電子濃度の間に定量的関係が期待できない点を指摘しているが、これらのエネルギー帯にいくらか複雑な構造が存在するものと思われる。

参考論文ではNaCl型の侵入型化合物を扱い、その高融点、超硬度と電気的熱的良導性の共存する点に興味をもち、その電子状態を明らかにしたものである。

要するに、著者槌田弘は、パラジウム水素化物の物性および電子状態を、パラジウム・銀・水素系を考察することにより推論し、侵入型化合物の物性研究分野に重要な貢献をしたものであって、参考論文をも考えあわせ、物性全般についての豊富な知識とすぐれた研究能力をもっていることが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。