

論文要旨

学位論文題目「**相対論的電子論に基づく Pd/Pt ナノ粒子の水素吸蔵特性に関する考察**」

氏名 **松田 彩**

化石燃料の枯渇が懸念されている昨今において、クリーンなエネルギーである水素の利用に注目が集まっている。水素エネルギーを利用する上で必要な技術は「水素製造、エネルギー変換、水素貯蔵」の3つに大別され、中でも水素貯蔵方法の確立が重要であるとされている。このような背景を元にさまざまな水素吸蔵材料が開発されてきた。それらの内、遷移金属を利用した水素吸蔵材料は、常温常圧において水素の吸蔵・放出が可能であり、その点において他材料に比べて優れる。だが、その水素吸蔵量は実働条件を鑑みると十分ではなく、さらなる改良が求められている。これまで開発されてきた水素吸蔵材料はバルク金属/合金材料が主であった。バルク材料では、①水素の吸蔵サイトが結晶構造で制限されることや、②分子性結晶のように自由な物質設計が難しいこと、また③合金化できない組み合わせがあるといった課題点があり、これらは新奇水素吸蔵材料開発のボトルネックとなっていた。

上記背景の下、本論文では、表面積増加による水素吸蔵特性の向上を狙って合成された Pd および Pt から成るナノ粒子に着目した。バルクの Pd は水素をよく吸蔵するが、バルクの Pt は水素を吸蔵しない。山内は Pt をナノ粒子化することで、水素吸蔵能の発現に成功した。彼らは、その一方で、Pd はナノ粒子化によって水素吸蔵量を減らすことも報告している [1]。Pd, Pt は周期表で互いに上下に位置し、バルク状態で共に面心立方 (fcc) 構造をもち、さらにその格子定数もよく似ている (Pd: 3.89, Pt: 3.92 Å)。これらは、Pd, Pt ナノ粒子の水素吸蔵特性が、原子配置の幾何特性よりもむしろ電子状態に支配されていることを示唆する。だが、Pd, Pt は重元素であり、その電子状態は相対論効果の影響を強く受ける [2]。その為、Pd, Pt ナノ粒子の電子状態の系統的な調査はなされておらず、更なる水素吸蔵特性向上の為の明確な材料設計指針は無かった。

本論文は、Pd および Pt ナノ粒子の電子状態と水素吸蔵特性の関係を探ることを目的として書かれ、5章から構成されている。以下、各章の概要を示す。

第1章では、水素エネルギーと水素吸蔵材料の開発現状をまとめ、研究の目的を記した。

第2章では、純 Pd および Pt ナノ粒子それぞれの電子状態と水素吸蔵特性の関係について相対論的量子化学計算 (RI-PBE/def-SV(P)) を用いて調査した。Pd, Pt ナノ粒子 (Pd: 2.6 ± 0.4 nm, Pt: 3.2 nm) の水素吸蔵量はそれぞれ 0.38 H/Pd, 0.15 H/Pt である。M₅₅ (M=Pd, Pt) クラスタモデルを用いた相対論的量子化学計算の結果、Pd および Pt ナノクラスタの水素吸蔵ポテンシャルは、Pd の方がより水素吸蔵に有利であることが示された (図1)。そこで、Pd, Pt ナノクラスタモデルと水素原子の相互作用の違いに関して、その起源をエネルギー分割解析 (LMO-EDA; localized molecular orbital energy decomposition analysis [3]) により探った。その結果、Pt 内での水素原子の不安定性は交換反発的な相互作用によってもたらされていることが分かった。これは Pt の 5d 価電子軌道が Pd の 4d 価電子軌道よりも相対論効果により膨張しているためであると考えられる。分子内の閉殻電子対の広がりを表す ELF (electron localization function) [4] もこの考察を支持した (図1)。各ナノクラスタ内の水素原子は Pd₅₅ 内では負 (-0.10) に、Pt₅₅ 内では正 (+0.06) に帯電していた。これらは Pd 内の水素原子の電子分布が Pt 内の水素原子の電子分布よりも広がっていることを示す。その結果として、水素吸蔵時に Pd ナノ粒子の格子膨張が観測されたと考えられる。一方、Pt 内の水素原子は、有効体積が中性の水素に比べ小さい為、実験でも Pt ナノ粒子の格子膨張は観測されていない。Pd, Pt ナノ粒子の水素吸蔵特性は、ナノ粒子自体の電子状態と吸蔵水素の荷電状態が競合した結果によって決定づけられることが分かった。

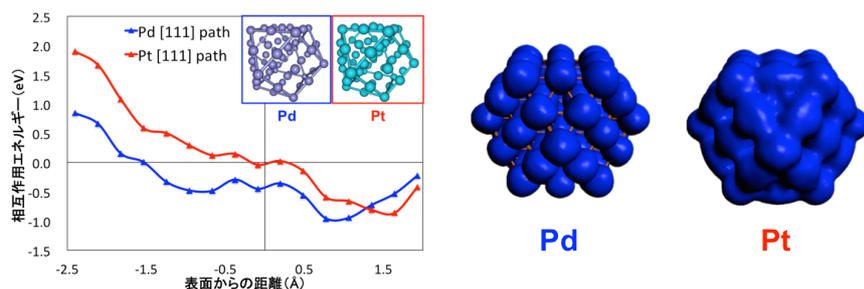


図1 M₅₅ (M=Pd, Pt)の(左)水素吸蔵ポテンシャル曲線(右)電子密度分布

第3章では、幾何構造の異なる2種類のPd/Pt合金ナノクラスター(コアシェル型および固溶体型(図2))の電子状態と水素吸蔵特性の関係について相対論的量子化学計算(RI-PBE/def-SV(P))を用いて調査した。コアシェル型と固溶体型の違い、および、クラスターを構成する合金の組成比によって、合金クラスターの水素吸蔵ポテンシャルは変化する。固溶体型でPt組成比10%のPd/Pt合金ナノ粒子が最大の水素吸蔵能を与えることが示された。この結果は、実験結果と定性的に一致している[5]。また、第2章と同様に、合金化による水素吸蔵能の制御もまた、ELFで説明できることが分かった。

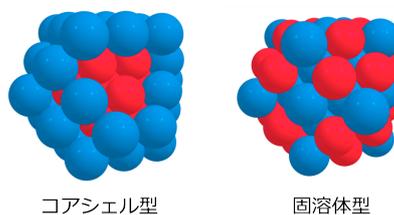


図2 Pd/Pt合金ナノクラスターの構造

第4章では、純Pdナノ粒子の水素吸蔵速度の結晶面依存性について検討した。{111}面を露出させた八面体Pdナノ粒子と{100}面を露出させた立方体Pdナノ粒子の水素吸蔵速度は、八面体Pdナノ粒子の方が速いことが実測されている[6]。だが、その違いの起源は不明である。そこで、第4章では相対論的量子化学計算とその結果から作成された反応性力場を用いた分子動力学計算(ReaxFF MD [7])により、その起源解明に取り組んだ。その結果、Pdナノ粒子の表面から内部へ水素が吸蔵される際のエネルギー障壁は{100}面よりも{111}面からの方が低いことが分かった。またナノ粒子内部の水素拡散係数は、立方体Pdナノ粒子よりも八面体ナノ粒子の方が大きいことを見いだした(図)。この結果は、水素吸蔵材料の結晶面制御が水素吸蔵特性の制御で重要であることを示している。

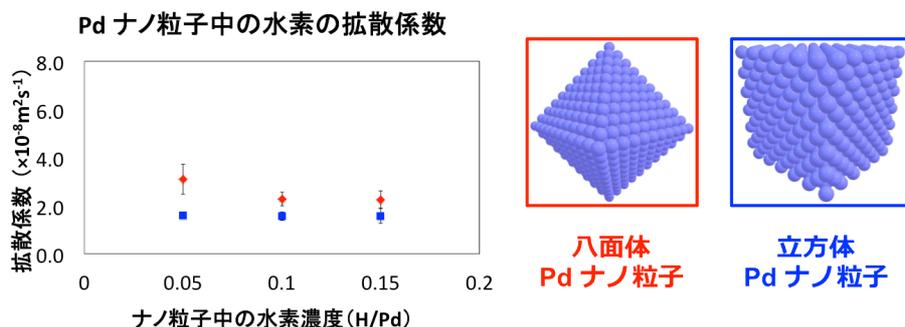


図3 八面体および立方体Pdナノ粒子内の水素拡散係数

第5章では本研究を総括した。

参考文献 [1] M. Yamauchi *et al.*, *ChemPhysChem*, **10**, 2566 (2009). [2] H. Mori *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **521**, 150 (2012) and references there in. [3] P. Su, H. *et al.*, *Chem. Phys.*, **131**, 014102 (2009). [4] A. D. Becke *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5397 (1990). [5] H. Kobayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5576 (2010). [6] G. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10222 (2014). [7] T. P. Senftle *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 4967 (2014).