

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 10617 号
------	---------------

氏 名 小川 智史

### 論文題目

Mg と Pd から成る複合ナノ粒子の水素吸蔵材料への応用に関する研究

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	八木 伸也
委員	名古屋大学	教授	曾田 一雄
委員	名古屋大学	教授	齋藤 弥八
委員	産業技術総合研究所	グループ長	吉村 和記

## 論文審査の結果の要旨

小川智史君提出の論文「Mg と Pd から成る複合ナノ粒子の水素吸蔵材料への応用に関する研究」は、軽量で水素吸蔵量の高い材料の創出をねらったものであり、水素吸蔵量の高い元素である Mg と水素分子の解離触媒として有用な Pd から成る Mg-Pd ナノ粒子をガス中蒸発法で作製し、その水素吸蔵量と吸放出における水素平衡圧や吸放出速度を調べ、Mg-Pd ナノ粒子の実用可能性に関して評価した結果をまとめたもので、論文は次の 7 章で構成されている。

第 1 章は序論で、水素吸蔵材料の開発動向、及び開発指針を述べた上で、本研究で対象としているナノ粒子材料が他の材料に対して有する潜在的な優位性と、水素吸蔵材料への応用における課題を述べ、Mg-Pd ナノ粒子から成るナノ粒子の作製とキャラクタリゼーションそして水素吸放出能について明らかとすることを目的としている。

第 2 章では本研究で用いた実験手法の概要を説明しており、ガス中蒸発法概念とナノ粒子の酸化を抑制した試料運搬機構について述べている。また、ナノ粒子の化学状態については in-situ XAFS 分析や、XPS 測定、ナノ粒子の粒径評価では AFM 及び透 TEM 観察、水素吸放出特性評価では QCM 法に関して詳細に説明している。

第 3 章では金属ナノ粒子の酸化過程に関して述べている。Mg ナノ粒子は大気中の酸素や水蒸気によって酸化されやすく、Mg ナノ粒子の酸化過程を XAFS 及び XPS を用いた化学状態分析から明らかにし、その酸化防止に関する検討を行っている。

第 4 章ではガス中蒸発法によって作製した Mg-Pd ナノ粒子の化学状態分析を行った結果について述べている。Mg と Pd を He ガス雰囲気下で同時に蒸発させることで、6 nm 程度の平均粒径を有する Mg-Pd ナノ粒子の作製に成功した。Mg と Pd は互いの金属相の界面において容易に合金相を形成し、Pd K-edge EXAFS 解析を行うことによって Mg-Pd ナノ粒子では Mg<sub>6</sub>Pd と MgPd 相が形成されていることを明らかとした。

第 5 章では QCM を用いた金属ナノ粒子の水素吸放出特性評価に関して述べている。QCM センサーチップ上に直接金属ナノ粒子を固着し、真空環境を破断することなく水素ガスを導入し、金属ナノ粒子の水素ガス暴露時における質量増減を詳細に見積もっている。これにより、Pd ナノ粒子試料や Mg-Pd ナノ粒子試料の水素吸蔵量を評価することで、Mg-Pd ナノ粒子が 4.6 wt % の水素吸蔵量を有していることを明らかとした。

第 6 章では Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出サイクル特性について述べている。Mg-Pd ナノ粒子は 1 回目の水素吸蔵においては高い水素吸蔵量を示したが、水素ガスの排気時に質量の減少が確認されず、当然ながら 2 回目以降の水素吸蔵は確認されなかった。この原因を明らかにするために、in-situ Pd K- and L<sub>3</sub>-edges XAFS 分析を行った。その結果、Mg-Pd 合金相が水素吸放出に際して相分離し、金属 Pd 相が成長することが示唆された。また、Pd K-edge EXAFS 解析の結果から、水素吸蔵前において Mg-Pd ナノ粒子中には多数の金属 Pd クラスターが存在しているが、水素吸放出によって Pd クラスターが肥大化することが分かった。さらに、Mg 相と Pd 相との界面に合金相が存在しなければ、Mg 相と Pd 相の間で水素拡散が生じず、水素排気時においても MgH<sub>2</sub> が安定化したため、2 回目以降の水素吸放出が確認されなかったと考察している。

第 7 章では本論文を総括し今後の展望について述べている。

本研究では Mg と Pd から構成される二元ナノ粒子の水素吸蔵材料への応用に関して検討し、数ナノメートル程度の小さな粒径の Mg-Pd ナノ粒子に対して、4.6 wt % の水素吸蔵量を初めて明らかとした。しかし、Mg-Pd ナノ粒子における Mg<sub>6</sub>Pd などの合金相が水素吸放出に関して不安定なために相分離を起こし、水素放出という点では有効ではないということも見出した。これらの研究は、近い将来に必要とされている水素吸蔵材料の開発に有益な知見を与えるとともに、学術的な研究アプローチにも大きく貢献すると考えられる。よって小川智史君は、博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があるものと判断した。