JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	1粒子の振る舞いを直接観察する In-situ EELS測定を用いたPdHx相の形成過程
Author(s)	西村，俊
Citation	月刊　化学(Topics)，70(10)：64-65
Issue Date	2015-10-01
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/13005
Rights	本著作物は化学同人の許可のもとに掲載するものです。Copyright (C) 2015 化学同人．西村俊，月刊　化学(Topics)，70(10)，2015，64-65.
Description	

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

平成27年10月1日発行（毎月1回1日発行） 通巻773号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

CHEMISTRY

化学

OCTOBER
2015
Vol.70
10

研究物語 ● Research story

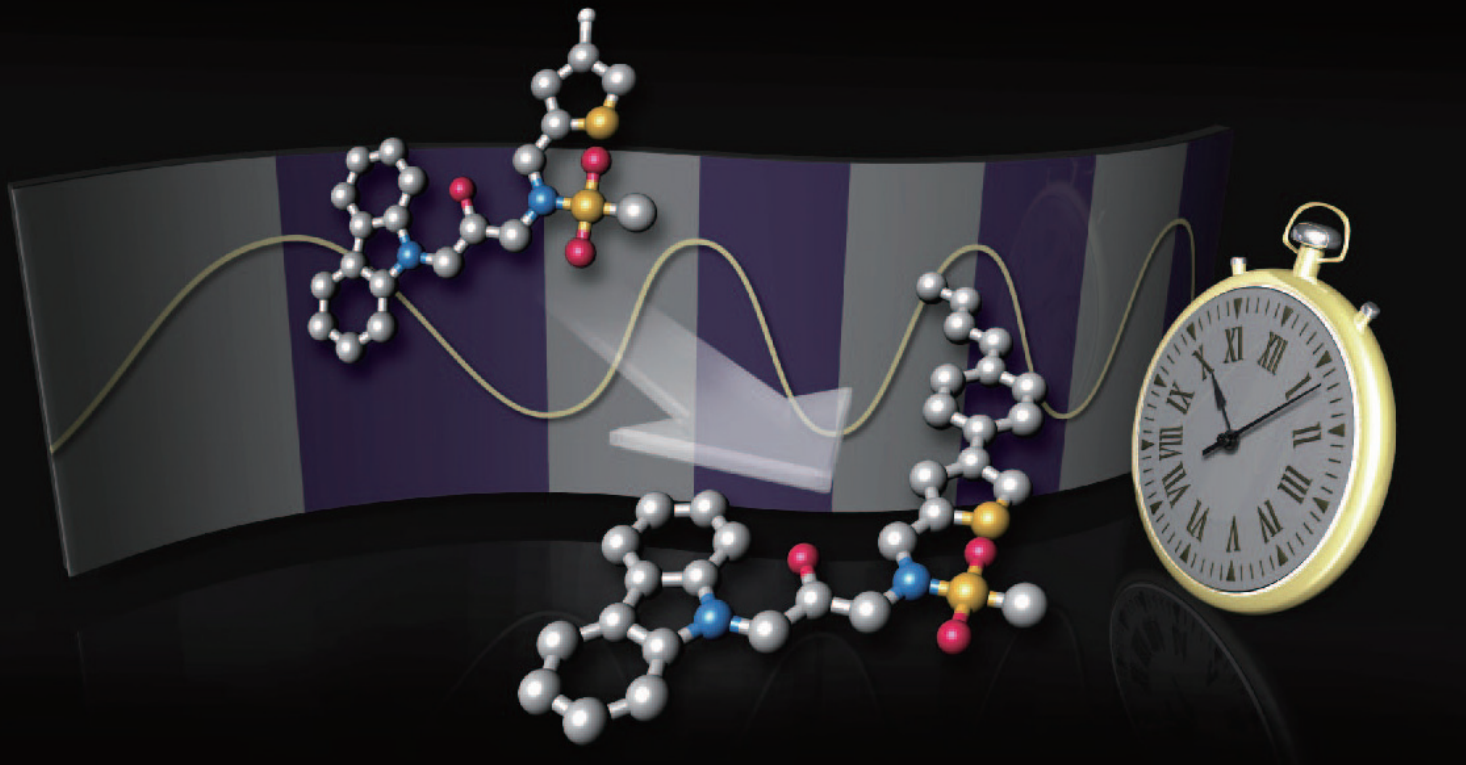
触媒で体内時計のリズムを変える

解説 ● Research article

融けたホウ素は金属なのか?

連載講座 ● Serial lecture

有機化学の新たな指導原理 **有機軌道論⑭**



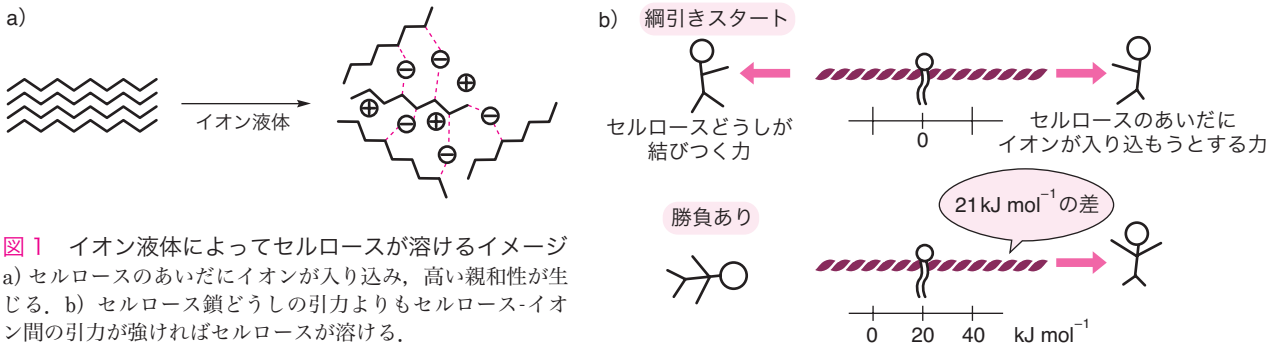


図1　イオン液体によってセルロースが溶けるイメージ
a) セルロースのあいだにイオンが入り込み，高い親和性が生じる．b) セルロース鎖どうしの引力よりもセルロース-イオン間の引力が強ければセルロースが溶ける．

もっとも，分子間に働く力の強さを直接測定することはできない．第一原理計算や古典分子動力学シミュレーションは理論的な側面からのアプローチであるが，実験家にとっては「熱測定」が最大の武器といえるかもしれない．論文の著者らは，セルロースがイオン液体に溶解するときの溶解熱をはじめて測定することに成功した．溶解熱は，セルロースの鎖どうしの引力，セルロースとイオンの引力などの綱引きの結果がどうなったかを数値として示してくれる．

実験方法は比較的シンプルで，よく断熱された容器に 25 mL のイオン液体（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム酢酸塩）と，微結晶セルロース粉末を 100 mg 収めたガラスアンプルを入れておき，4 時間ほど待って熱浴（80 ℃）と熱平衡状態にさせる．ガラスアンプルをサファイア製の棒で突き破ることで，セルロースがイオン液体に接触し，溶解が始まる．この時点からの温度変化を計測することで，セルロースがイオン液体に溶解する際の発熱量を計算することができる（セルロースの溶解速度，断熱容器からの熱漏れ速度，そして溶解熱をパラメータとして理論式を立て，実験で得られた発熱曲線をフィッティングする）．

溶解が始まってからセル内の温度は上昇し，およそ 100 秒後に最高温度に達した．温度上昇はわずか 0.15 ℃だが，このあとセル内の温度はもとの温度に向かっておよそ 3 時間かけて冷めていくのが観測された．わずか 0.1 ℃冷めるのに数時間もかかるところが，セルの断熱性とセルを取り囲む熱浴の安定性の高さを物語っており，これにより高精度の測定が担保されている．

実験で得られた溶解熱はセルロース 1 g あたり 132 J であった．グルコースユニット 1 mol あたりに換算すると 21 kJ mol^{-1} となる．これは溶解熱の大きさとして特別大きな値ではない．たとえば，濃硫酸を水に溶かすと激しく発熱するが，硫酸の溶解熱は 95 kJ mol^{-1} である．セルロースどうしを結びつける強い水素結合とセルロースにイオン液体のイオンが入り込んでくっつこうとする力が拮抗して，かろうじて後者が勝ったために，マイルドな反応熱になったと想像できる．今回の結果は，イオン液体のセルロース溶解メカニズムの解明や，セルロース溶解力がより高く，物性面でも優れた特性（低粘性など）をもつイオン液体の分子設計につながるものと期待される．

【同志社大学理工学部機能分子・生命化学科】

1) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974 (2002).

注目の論文

Materials Chemistry

1 粒子の振る舞いを直接観察する
In-situ EELS 測定を用いた PdH_x 相の形成過程

Nishimura Shun
西村　俊

“*In situ* Detection of Hydrogen-Induced Phase Transitions in Individual Palladium Nanocrystals,” A. Baldi, T. C. Narayan, A. L. Koh, J. A. Dionne, *Nature Mater.*, **13**, 1143 (2014).

ナノ結晶を精密にサイズ制御できる合成技術と測定サンプルの環境制御が可能な電子顕微鏡技術を駆使し，水素ガスの導入前後の Pd ナノ結晶の構造変化を直接捉えることに世界ではじめて成功した．

動的観察は，測定機器を配置した環境下で観察対象試料の動作環境を再現し，その振る舞いをその場観察する実験方法である．一般には，X 線などの光を作用中の試料に照射して，得られたスペクトルからその振る舞いを予想する．近年，電子顕微鏡筒内部での反応雰囲気を制御することで，試料の構造変化を可視化した動的観察技術の開発が目覚ましい発展を遂げており，触媒化学反応の理解や材料の精密合成に向けた利用が進められている[1]．

パラジウム（Pd）はさまざまな機能性

材料に使われ，学術的・産業的に多くの研究者を魅了する元素の一つである．たとえば，2010 年ノーベル化学賞を受賞した鈴木-宮浦クロスカップリング反応は，Pd が反応を活性化させる中心（触媒）として働くことで，医薬品や電子材料などの多岐にわたる工業物質を効率的に合成できる革新的な反応プロセスを確立した．また，Pd は水素と相性がよい元素でもあり，水素透過薄膜や水素吸蔵・放出材料としてのニーズも高い．

Christensen らは，Pd_{27} 結晶中に H 原子を配置した際の結合エネルギー変化に着目し，水素吸蔵過程では，まず Pd 結晶構造中の八面体間隙（Oh）に H が吸蔵され，水素導入圧の増加とともに四面体間隙（Td）へと移行することを密度汎関数理論（DFT）計算から算出した[2]．このため水素吸蔵過程において，水素濃度（H/Pd 比）に着眼した議論が重要な要素の一つと考えられている．山下らは，ポリビニルピロリドン（PVP）で保護することで，2.6 ± 0.4 nm と 7.0 ± 0.9 nm にサイズ制御を施した Pd-PVP 粒子を調製し，水素分圧に対する生成熱変化と標準生成エンタルピー変化を測定した[3]．X 線回折との組合せにより，水素吸蔵過程で面心立方晶（α 相）から格子定数がわずかに増大した体心立方晶（β 相）への結晶構造変化が生じていること，この現象は Pd-PVP 粒子サイズにより大きな差異が認められることを提唱した．したがって，水素濃度に対する吸蔵／放出現象について，結晶サイズと結晶相変化の関連性のさらなる解明が切望されていた．

今回 Baldi らは，水素吸蔵／放出過程のメカニズム解明に向け，環境制御が可能な走査透過型電子顕微鏡（E-STEM）と電子エネルギー損失分光法（EELS）を用い，13 ～ 29 nm サイズごとに精密合成された立方体 Pd ナノ結晶の動的観察を行った．EELS 測定では，α 相（Pd）は 7.7 eV に，β 相（PdH_x）は 5.6 eV にそれぞれ特異的にピークを示すため（図 1 a），彼らはそれぞれのピーク変化を動的観察することで，Pd ナノ結晶ごとの水素吸蔵／放出過程を追跡できると考えた．図 1（b）に，EELS ピーク変化をプロットした結果を示す．吸蔵過程（赤色）では，水素導入圧の低い所では 7.7 eV にプロットが認められ，導入圧の増加に従いおよそ 10^2 Pa 以上で 5.6 eV の PdH_x 由来ピークへ変化する過程が観察された．一方，放出過程（黒）では，吸蔵過程とは逆に，水素圧減少に伴い 5.6 eV のプロットから 7.7 eV のプロットへのシフトが認められた．このとき，吸蔵過程と放出過程では相転移が生じる圧力に違い（ヒステリシスループ）が認められた．興味深いことに，Pd ナノ結晶サイズが大きいほどヒステリシスループが大きく，さらに吸蔵にはより高い水素圧条件が，放出にはより低い水素圧条件が必要であることが明らかとなった．

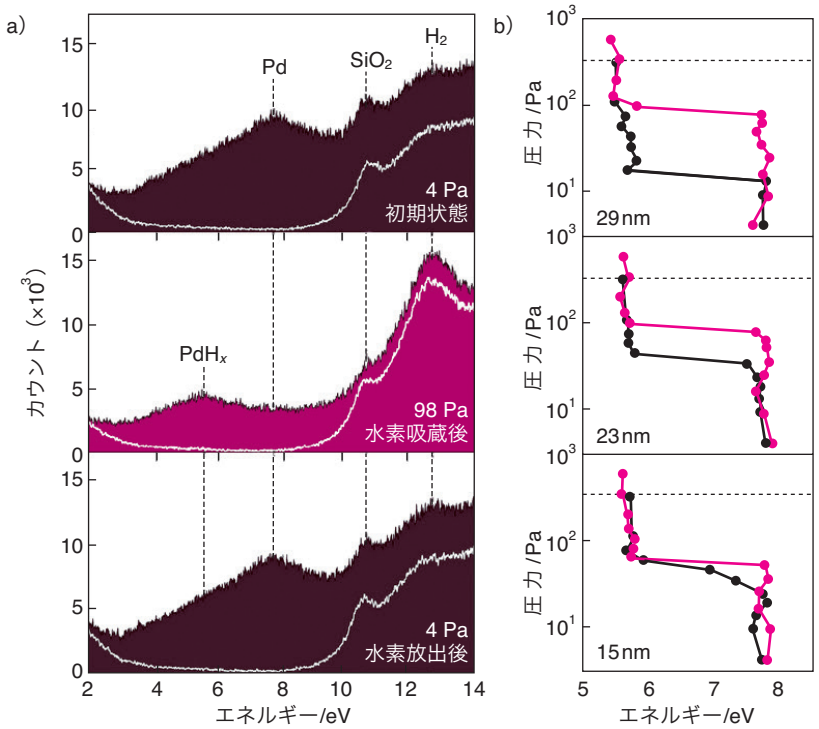


図 1　Pd ナノ結晶の EELS スペクトル変化

a）23 nm サイズの Pd ナノ結晶の初期状態（上），水素吸蔵後（中），水素放出後（下）の EELS スペクトル．白線は EELS 測定時のバックグラウンド．b）上から 29 nm，23 nm，15 nm サイズの Pd ナノ結晶の水素吸蔵（赤）および放出（黒）過程の EELS スペクトル変化プロット．

これまでの水素分圧に対する β 相の形成を観察した動的観察法では，Bardhan によるルミネッセンス発光強度の減少／増加現象の測定がある[4]．しかし，この方法ではナノ結晶サイズに分布をもつ集合体の情報のみしか追跡できず，精密なサイズ効果の解明が課題であった．今回の Baldi らの系統的な研究成果により，より緻密な構造制御を実現するための材料合成プロセスの改善施策に生かすことができる．近年では，Pd ナノ結晶への水素吸蔵量および吸蔵／放出速度を倍増した Pd@MOF 材料の開発も報告され[5]，Pd ナノ結晶がもつ水素吸蔵／放出効果を用いた新材料開発の動向が今後も注目される．【北陸先端科学技術大学院大学　マテリアルサイエンス研究科】

1) H. Yoshida et al., *Science*, **335**, 317 (2012). 2) O. B. Christensen et al., *Phys. Rev. B*, **40**, 1993 (1989). 3) M. Yamauchi et al., *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3294 (2008). 4) R. Bardhan et al., *Nature Mater.*, **12**, 905 (2013). 5) G. Li et al., *ibid.*, **13**, 802 (2014).