

Ag-Rh 合金ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性

九大院理^A、JST-CREST^B

○草田康平^A、山内美穂^A、小林浩和^A、北川宏^{A,B}

【緒言】バルクの Ag-Rh 合金は全温度領域において Ag と Rh がそれぞれドメインを形成する相分離型構造を有し、Ag と Rh が原子レベルで混じりあった固溶体としては存在しない。一方、金属ナノ粒子は、表面積の増大、電子準位の離散化などにより、バルク金属とは異なる物理的・化学的性質を示すことが知られている。Ag-Rh 合金ナノ粒子が得られた場合、表面歪みや原子配列の乱れの影響等によるエントロピーの増大からバルク金属とは異なる構造、相挙動を示すことが期待される。本研究では、化学的還元法により、相分離型ではない Ag-Rh 合金ナノ粒子を作製し、その構造を調べることを目的とした。さらに、水素吸蔵特性から合金ナノ粒子の電子状態の検討を行った。

【実験】Ag-Rh ナノ粒子は、 AgCH_3COO と $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ の混合水溶液(仕込み比 ; Ag : Rh = 1 : 1)に、保護剤として poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)を溶解させた NaBH_4 水溶液から両金属イオンを同時還元して合成した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察、ナノプローブ電子分光型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線(EDX)測定により、作製したナノ粒子の平均粒径及び粒子内の金属組成を調べた。また、水素吸蔵による構造変化を調べるため、真空下および 760 Torr の水素圧力下において粉末 X 線回折(XRD)を測定した (SPring-8 BL02-B2、波長 0.573025(3) Å)。さらに、水素吸蔵特性を調べるために水素圧力組成等温(PCT)曲線を 303 K~373 K の温度範囲で、0~760 Torr の水素圧力下で測定した(自動 PCT 特性測定装置 PCT-3TUWIN 鈴木商館)。固体 ^2H NMR スペクトルは、650 Torr の重水素圧力とともに封じた試料を用いて測定した。

【結果】Ag-Rh ナノ粒子の TEM 像を図 1 に示す。TEM 像から得られた合金ナノ粒子の平均粒径を算出すると 4.5 ± 1.2 nm であった。このことから、粒径分散の小さな Ag-Rh ナノ粒子が得られたことがわかった。図 2 に

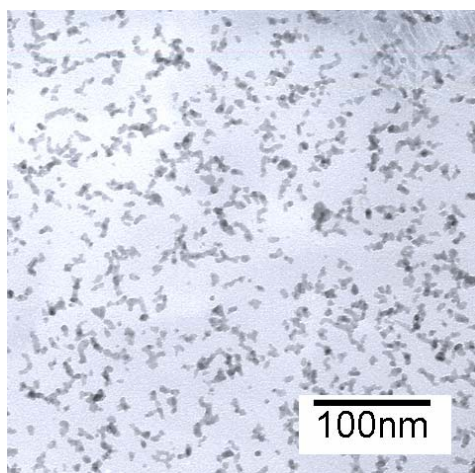


図 1 Ag-Rh ナノ粒子の TEM 像

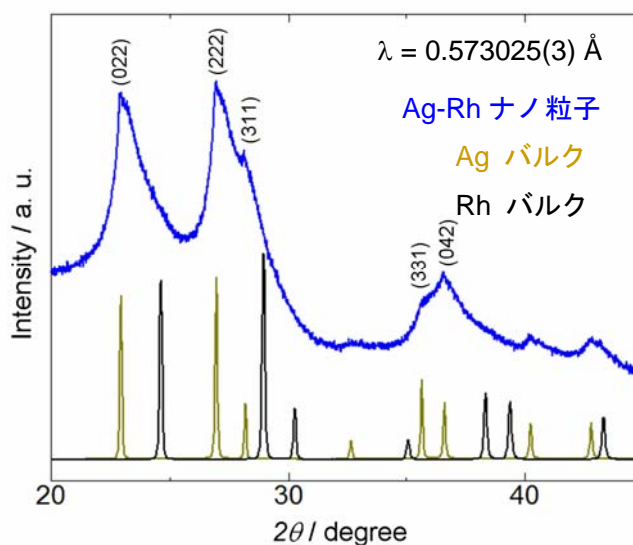


図 2 Ag-Rh ナノ粒子の XRD パターン

Ag-Rh ナノ粒子の XRD 測定の結果を示す。XRD パターンから得られた Ag-Rh ナノ粒子は単一成分の Ag、Rh バルクと同様の fcc 構造を有していることがわかった。また、その回折ピークは Ag バルクのピーク位置に近いことがわかった。

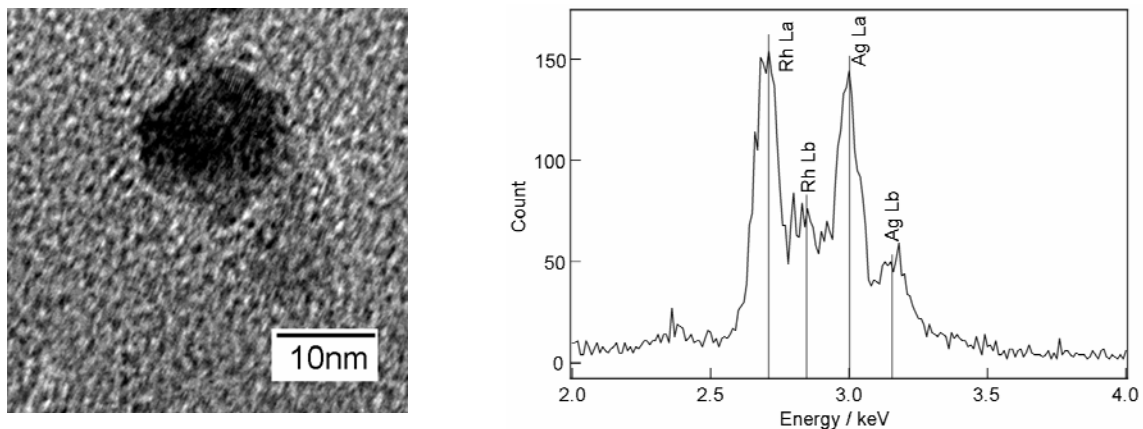


図 3 高分解能 TEM 像(左)と EDX スペクトル(右)

得られた合金粒子の高分解能 TEM 像(図 3(左))および高分解能 TEM 像から単一のナノ粒子に焦点を絞って、EDX スペクトル測定を行った結果を図 3(右)に示す。図 3(右)から Ag と Rh 両元素の特性 X 線に由来するピークがそれぞれ観測された。このことから作製した Ag-Rh 合金ナノ粒子はナノレベルで固溶した粒子であることが明らかとなった。また、ピーク面積から Ag と Rh の金属組成比を見積もるとほぼ Ag : Rh = 1 : 1 であり、合成時の仕込み比と良い一致を示した。図 4 に Ag-Rh ナノ粒子の水素導入・放出による XRD パターンを示す。水素

圧力 760 Torr の導入における回折パターンは合成直後のものと同様、fcc 構造を示しているが、高角度側に新たな回折ピークが出現した。この回折ピークは水素の放出においても保持していることがわかった。この高角度側の回折ピークは Rh バルクのピーク位置にほぼ一致していることから、Ag-Rh ナノ粒子は水素吸蔵・放出により Ag と Rh が相分離した状態へと変化していることが示唆された。水素圧力組成等温(PCT)曲線、固体 ^2H NMR スペクトルによる Ag-Rh ナノ粒子の水素吸蔵特性の詳細については当日報告する。

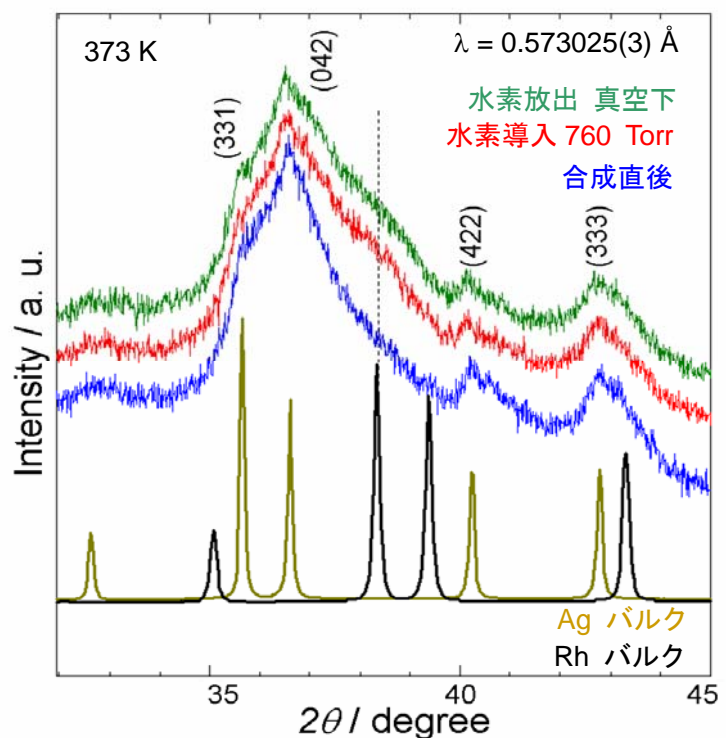


図 4 Ag-Rh ナノ粒子の水素導入・放出による XRD パターン