

## 固溶体型 $\text{Ag}_x\text{-Rh}_{1-x}$ 合金ナノ粒子の性質と合成

(九大院理<sup>A</sup>, 京大院理<sup>B</sup>, JST-CREST<sup>C</sup>, 阪府大理<sup>D</sup>)

○草田康平<sup>A</sup>, 北川宏<sup>A,B,C</sup>, 久保田佳基<sup>D</sup>

【緒言】AgとRhのバルク合金は2000°C以上の液相においても原子レベルで混じり合った固溶体型構造をとらず、それぞれがドメインを形成した相分離型構造となる。一方、金属ナノ粒子は、比表面積の増大、ナノサイズ効果による電子状態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。また、Rh、Pd、Agは周期表において順に並んでおり、全てfcc構造の第4周期の遷移金属である。バルクのPdはその体積の約1000倍もの水素を吸蔵するが、RhとAgは全く水素を吸蔵しない。Pdの水素吸蔵特性はその電子状態に深く関係しているが、仮にRhとAgが原子レベルで混じり合った1対1の固溶体型合金を形成するならば、その合金はPdに類似した電子状態になり水素を吸蔵することが期待される。本研究では液相還元法により固溶体型Ag-Rh合金ナノ粒子を作製し、その水素吸蔵特性を調べることを目的とした。

【実験】Ag-Rh 合金ナノ粒子は、保護剤として poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)(PVP)を用い、還元溶液と  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  の混合水溶液を混合することで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、走査透過電子顕微鏡(STEM) およびエネルギー分散型 X線分光(EDX)により、得られたナノ粒子の形状、平均粒径及び粒子内の金属組成を調べた。粉末 X線回折(XRD)測定により、AgとRhの原子レベルでの固溶状態を調べた。さらに、水素吸蔵/放出に伴う構造変化について調べるため、SPring-8 BL02-B2において、303 Kから473 Kの範囲で、真空下お

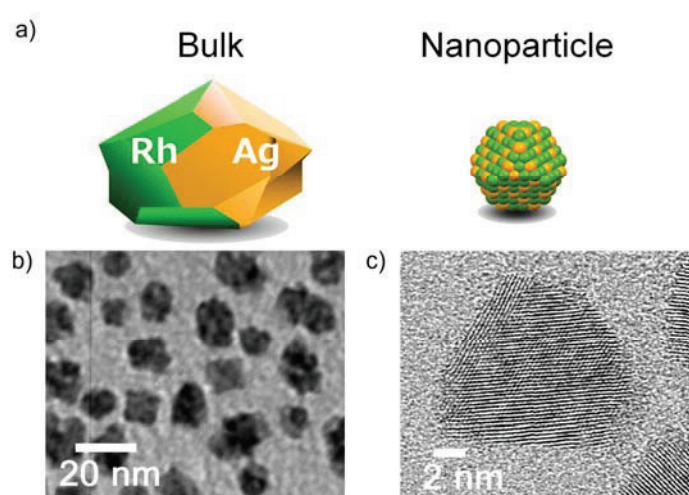


図1 a)イメージ図、b)  $\text{Ag}_{50}\text{Rh}_{50}$  ナノ粒子の TEM 像、c)  $\text{Ag}_{50}\text{Rh}_{50}$  ナノ粒子の高分解能 STEM 像

よび、760 Torr の水素圧力下での XRD を測定した( $d = 0.552770(2)$  Å)。

【結果】TEM 像から得られた  $\text{Ag}_{50}\text{Rh}_{50}$  合金ナノ粒子の平均粒径を算出すると  $11.7 \pm 1.8$  nm であった (図 1b)。高分解能 STEM 像から、粒子全体にわたり均一な格子縞が観測された (図 1c)。また、元素マッピングを行うと Ag と Rh が一つの粒子内に均等に観測された (図 2)。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ている粒子であることが明らかとなった。1 つの粒子に注目し、線分析を行ったところ、粒子全体にわたって Ag と Rh の割合はほぼ一定であることがわかり、Ag と Rh が原子レベルで固溶していることが明らかとなった (図 3)。XRD 測定の結果からも、Ag-Rh ナノ粒子は Ag 及び Rh バルク、単体のナノ粒子と同様の単一の fcc 構造を有していることがわかった (図 4)。また、Le-Bail 法により各 XRD パターンのフィッティングを行うと、合金ナノ粒子の格子定数は Ag

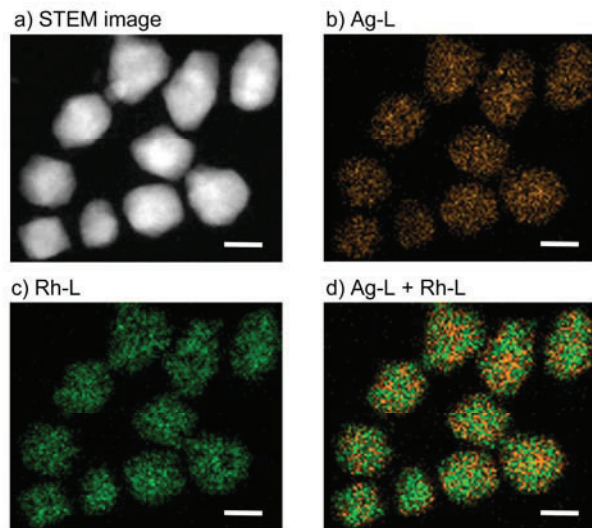


図 2  $\text{Ag}_{50}\text{Rh}_{50}$  ナノ粒子の元素マッピング像

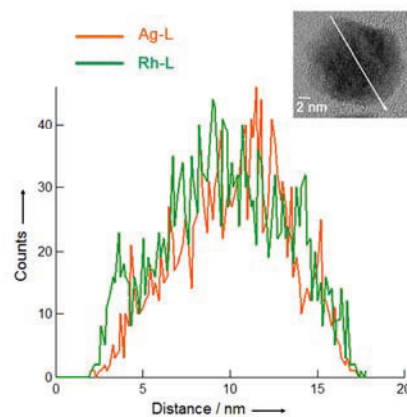


図 3  $\text{Ag}_{50}\text{Rh}_{50}$  ナノ粒子の線分析

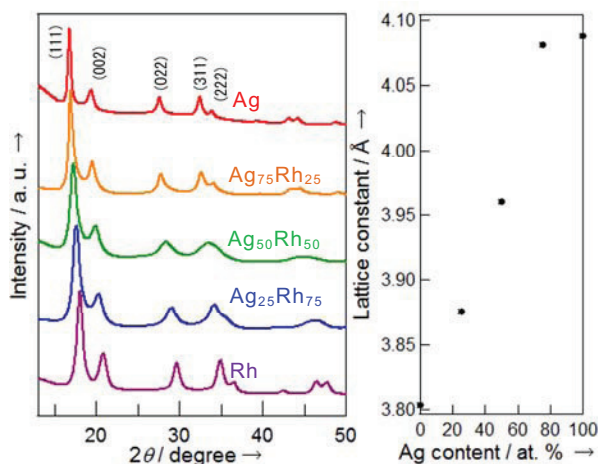


図 4 AgRh ナノ粒子の XRD パターンと格子定

割合の増加と共に連続的に増大し、この結果からも固溶体型合金であること確認した。水素圧力下(760 Torr)の回折パターンは合成直後のものと同様、fcc 構造を示すが、ピーク位置のシフトが観測された。このことから、Ag-Rh ナノ粒子は水素圧力をかけることで、水素を吸蔵していることが示唆された。Ag-Rh ナノ粒子の水素吸蔵特性の詳細については当日議論する。