

## 新規固溶体型合金ナノ粒子の合成と物性

(京大院理<sup>A</sup>、京大 iCeMS<sup>B</sup>、JST-CREST<sup>C</sup>)

○草田康平<sup>A</sup>、小林浩和<sup>B</sup>、北川宏<sup>A,C</sup>

### 【緒言】

固溶体型合金は構成元素や金属組成を変えることでその電子状態、つまり化学的・物理的性質を連続的に制御することが可能である。しかし実際には、固溶型合金が得られる元素の組み合わせは限られており、さらにその組成や温度にも存在領域は制限を受けるため自在に固溶型合金の物性を制御することは困難である。高温で固溶する系では高温の固溶相から急冷することで室温でも準安定状態の固溶体を得ることが出来るが、高温や液相でさえ相分離する系では固溶型合金を得ることは出来ない。液相でも相分離する系の一つとしてAg-Rh系合金がある。RhとAgは2000 °C以上の液体となっても分離する水と油のような組み合わせである(図1)<sup>1</sup>。また、周期表上に於いてRhとAgはPdの両端に

位置し、Rh、Pd、Agは全てfcc構造である。そのため、RhとAgの1:1固溶型合金はPdに類似した電子状態をとることが期待される。Pdは後周期の遷移金属元素で唯一容易に多量の水素を吸蔵する金属であり、その水素吸蔵特性はPdの電子状態と密接に関係していることがわかっている。では、水素を吸蔵しないRhとAgから構成される $Ag_{0.5}Rh_{0.5}$ 固溶体型合金の電子状態はPdに類似すると期待されるが、この合金は水素を吸蔵するのであろうか？我々はAgRh固溶体型合金を得る為にナノサイズ効果に着目した。金属ナノ粒子はナノサイズ効果により、融点降下などのバルクとは異なる特異な相挙動を示すことが知られている。そのため、ナノサイズ化することにより、これまで固溶型合金が得られていないAg-Rh系のような高温や液相でも相分離する系においても固溶体を得ることが出来るのではないかと考えた。

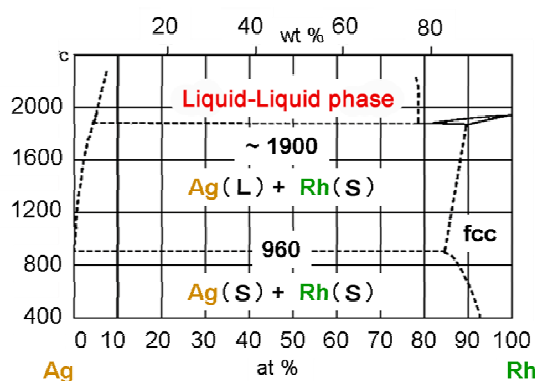


図1 Pd周辺の周期表(上)、Ag-Rh系の状態図(下)

### 【実験】

AgRh 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Ag、Rh塩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)観察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。また、水素吸蔵特性の評価を行うため、水素圧力組成等温(PCT)曲線測定、固体重水素NMR測定を用いて行った。さらに得られた合金の電子状態を調べる為、X線光電子分光スペクトル(XPS)を測定した。

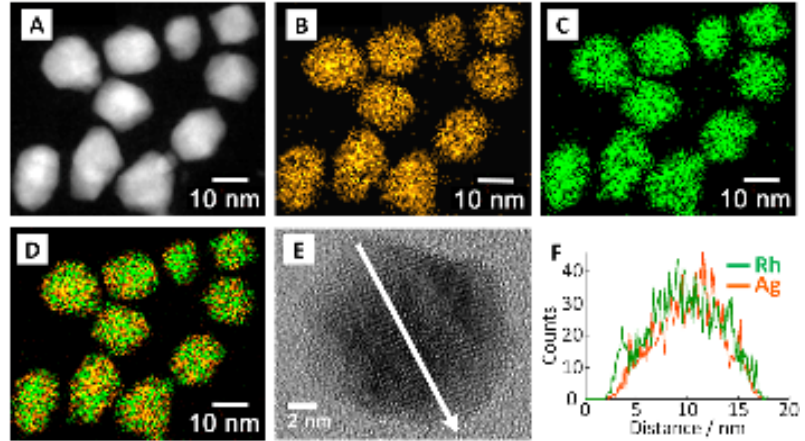


図 2  $\text{Ag}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$  ナノ粒子の ADF-STEM 像(A)、STEM-EDX(Ag 成分; (B)、Rh 成分; (C)、B と C の重ね合わせ; (D))、BF-STEM 像 (E)および(E)の矢印範囲での EDX ラインプロファイル(F)

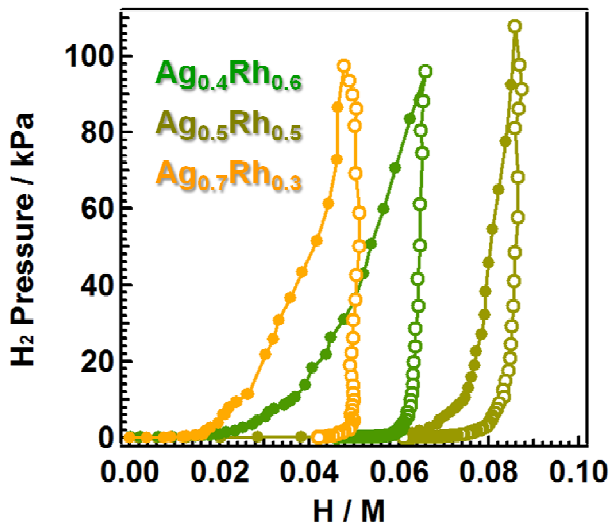


図 4  $\text{Ag}_x\text{Rh}_{1-x}$  ナノ粒子の PCT 曲線 (●303 K での吸蔵; ○303 K での放出)

るが、これらの結果より $\text{Ag}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ 合金ナノ粒子はPdナノ粒子に類似した電子状態を持つことが示唆された<sup>2</sup>。

### 【結果と考察】

TEM像より作製した $\text{Ag}_x\text{Rh}_{1-x}$ 合金ナノ粒子は何れも約10 nmの粒径が揃った単分散な粒子であることが分かった。XRD、EDX測定の結果から $\text{Ag}_x\text{Rh}_{1-x}$ 合金ナノ粒子は固溶体型構造を形成していることが明らかとなった。また、PCT測定からAg:Rh = 50:50の時に最も水素を吸蔵することがわかった。また、XPSの結果から固溶化によるAgおよびRh原子の電子状態の変化も観察された。この水素吸蔵量はPdに比べ少量ではあ

1) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*; ASM International (1996)

2) K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15896-15898 (2010)