

新規ロジウム炭化物の戦略的合成

(京大院理¹, 九大院工², 阪府大院理³)

○脇坂拓生¹, 草田康平¹, 山本知一², 吉岡聰², 東原登史希²,
松村晶², 久保田佳基³, 北川宏¹

Strategic Synthesis of Novel Rhodium Carbide

(Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.¹; Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.²;
Grad. Sch. Sci., Osaka. Pref. Univ.³)

○Takuo Wakisaka¹, Kohei Kusada¹, Tomokazu Yamamoto², Satoru Yoshioka²,
Toshiki Higashihara², Syo Matsumura², Yoshiki Kubota³, Hiroshi Kitagawa¹

【緒言】

元素周期表において 118 種の元素が存在するが、安定で我々が利用可能な元素は 80 種程度である。これまでに、これらの元素を混ぜ合わせることで様々な機能・物性を有する合金材料が創出されている。しかしながら、原子レベルで混合できる元素の組み合わせは限られているため、元素の潜在能力を存分に引き出し、今後更なる材料開発を行うためには任意の元素を自在に混合する技術の確立が必須である。近年、ナノサイズ化することで、バルクでは相分離する元素対からなる固溶合金が作製され、ナノ物質における材料開発の可能性が広がっている^[1]。しかし、その多くは *d*-ブロック元素の遷移金属元素の組み合わせであり、更なる材料開発のためには *s* または *p*-ブロック元素の典型元素も視野に入れた合成手法の開発が必要である。特に触媒として有用な白金族元素(*d*-ブロック元素)と地球上で最も豊富な元素である窒素や炭素等の軽元素(*p*-ブロック元素)の組み合わせはこれまで十分に研究されていない。この組み合わせはバルクでは安定な合金を形成しにくく、実験的に報告されている例は極めて稀であり、且つそれらは高温合成、高压合成でのみ達成されている^{[2][3]}。本研究では液相合成法を用いてナノサイズ化することで、バルクでは存在しない組み合わせである白金族元素のロジウムと軽元素の炭素から成る新規化合物を作製し、その構造および電子状態を調べることを目的とした。

【実験】

ロジウム前駆体、炭素源、保護剤を溶媒中で

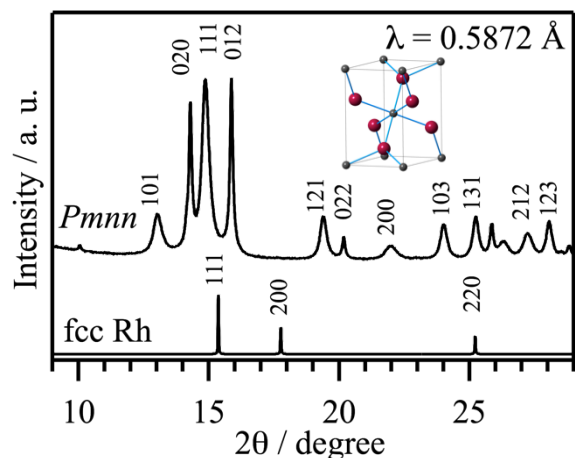


図1 新規 Rh 炭化物の粉末 X 線回折パターンと結晶構造

加熱し、還元速度と炭素の供給を制御することで目的物を得た。通常のロジウムナノ粒子の液相合成法と大きく異なる点は特殊な炭素源を用いたことである。また、高温、高圧で合成した他の貴金属炭化物、窒化物の報告例とは異なり、常圧、200 °Cの温和な条件下で合成を行った。得られた化合物は、粉末 X 線回折 (PXRD) 測定、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて構造を同定し、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により電子状態を観察した。

【結果】

PXRD パターンはロジウムナノ粒子が示す面心立方格子のパターンとは異なっており、既存のロジウム化合物とも異なる構造を持つ新規物質が得られたことが確認できた。Rietveld 法により構造最適化した結果、合成した化合物は空間群 $Pmnn$ の新規のロジウム炭化物であることが示唆された (図 1)。得られたロジウム炭化物の構造は、ロジウム原子の面が ABAB と積層した hcp 構造のように配置しており、fcc 構造の金属ロジウムとは大きく異なることが分かった。また、TEM 観察より、10 nm 程度の粒子が凝集した粒子が観測され、STEM-EDX 分析の結果から粒子全体に炭素原子とロジウム原子が均一に分布していることが分かり、得られた物質がロジウム炭化物であることが確認できた (図 2)。高分解能 STEM 観察で構造を確認したところ、ロジウム原子の配列は PXRD 解析から得られたモデル構造と良く一致した (図 3)。さらに、XAFS 測定から、ロジウム炭化物は通常の金属ロジウムと異なる電子状態を有することが明らかとなった。

[1] K. Kusada and H. Kitagawa, *Adv. Mater.* **28**, 1129 (2016)

[2] E. Gregoryanz *et al.*, *Nat. Mater.* **3**, 294 (2004)

[3] NRS. Kumar *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 362202 (2012)

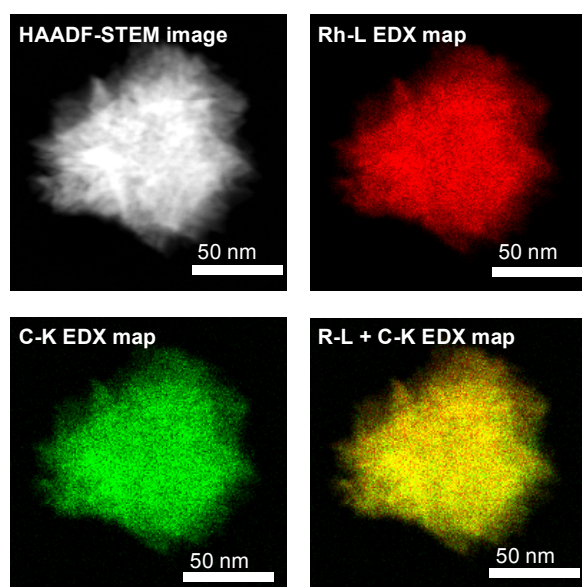


図 2 Rh 炭化物の HAADF-STEM 像および EDX 元素マップ

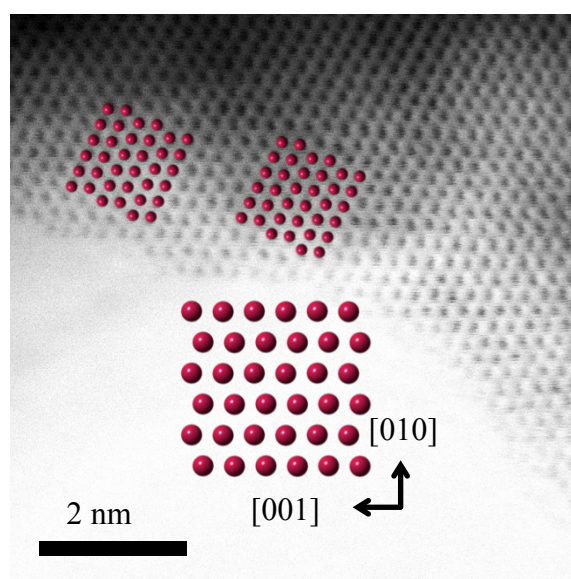


図 3 Rh 炭化物の高分解能 STEM 像と Rietveld 解析より得られた構造モデル