

# 水素吸蔵特性を示す Pd-Rh 合金ナノ粒子の研究

(九大院理) 森田 均、山内 美穂、北川 宏

【緒言】バルクの固溶体型の Pd-Rh 合金は、Pd よりも多量に水素を吸蔵する[1]。しかし、Pd-Rh 合金において固溶体型構造は、室温では準安定状態であるため、水素吸蔵・放出の繰り返しにより相分離した状態へと変化し、その水素吸蔵特性を保持できないという問題がある[2]。他方、表面での原子拡散により原子配列に乱れが生じやすい合金ナノ粒子では、固溶体構造を安定に保持できることが期待される[3]。そこで本研究では、直径 5 nm 程度の Pd-Rh 合金ナノ粒子を作製し、その構造と水素吸蔵特性を明らかにすることを目的とした。

【実験】Pd-Rh ナノ粒子は、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{RhCl}_3$  の水溶液と、poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) に還元剤としてエチレングリコールを混合した溶液から両金属イオンを同時還元して合成した。得られた Pd-Rh ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM: JEM-200CX) 観察を行い、その平均粒径を見積もった。粉末 X 線回折 (XRD) 測定は、合成直後と水素処理 (2 MPa 下の水素圧力下、573 K で 2 時間放置) 後の試料について行った (KEK-PF BL1B、波長 0.68812(1) Å)。固体  $^2\text{H}$  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室温において測定した。303 ~ 393 K の水素圧力-組成等温 (PCT) 曲線を、自動 PCT 特性測定装置 (PCT-3TUWIN 鈴木商館) により測定した。

【結果と考察】Fig.1 に合成した Pd-Rh ナノ粒子 (Rh = 50 at. %) の TEM 像を示す。合成した Pd-Rh ナノ粒子の平均粒径は  $4.0 \pm 0.7$  nm であった。

Fig.2 に Pd、Rh および Pd-Rh ナノ粒子の XRD パターンを示す。Pd および Rh ナノ粒子の XRD パターンは fcc 格子に帰属できることから、両ナノ粒子はバルクと同様に

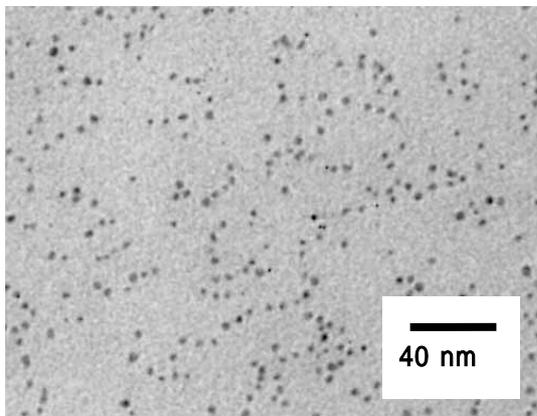


Fig.1 Pd-Rh ナノ粒子の TEM 像。  
(Rh = 50 at. %)

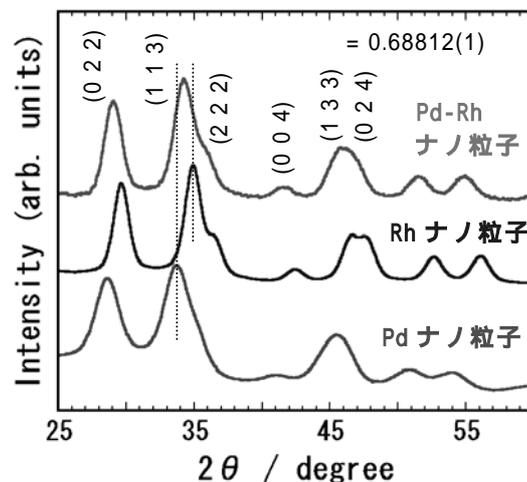


Fig.2 Pd、Rh および Pd-Rh (Rh = 50 at. %) ナノ粒子の XRD パターン。

fcc 構造を有することがわかった。また、Pd-Rh ナノ粒子について、単一の fcc 格子からの回折パターンが得られ、さらにその回折ピークは Pd および Rh ナノ粒子の間の位置に観測された。これらのことから、得られた Pd-Rh ナノ粒子は、Pd と Rh が原子レベルでランダムに混ざり合った固溶体型 fcc 構造を有していることが明らかとなった。

Fig.3 に合成直後と水素処理後の Pd-Rh ナノ粒子の XRD パターンを示す。水素処理後の試料においても、合成直後と同様、単一の fcc パターンが観測された。このことから、Pd-Rh ナノ粒子は、水素処理に対して相分離挙動を示さず固溶体型 fcc 構造を安定に保持することが明らかとなった。また、Pd-Rh ナノ粒子の固体  $^2\text{H}$  NMR スペクトル測定では気体の重水素ガス以外に、その高磁場側に幅広のスペクトルが観測された。この幅広のスペクトルはナノ粒子の格子内部に吸蔵された重水素の信号であると考えられ、Pd-Rh ナノ粒子には水素吸蔵能があることがわかった。さらにこのスペクトルは、Pd および Rh ナノ粒子に吸着した重水素の信号とは異なる位置に観測されることから、Pd-Rh ナノ粒子は相分離構造を持たないことが証明された。

Fig.4 に、この試料の PCT 曲線を示す。Pd-Rh ナノ粒子の曲線では、金属と水素原子の固溶相 (  $\alpha$  相 ) から水素化物相 (  $\beta$  相 ) への相転移に特有なプラトー領域が、1 ~ 10 気圧の圧力範囲に観測された。電気化学的な測定から求めた同程度の Rh 含有率のバルク合金におけるプラトー領域での水素の実効圧力は一万気圧程度であることが知られている [4]。したがって、作製したナノ粒子においてはバルク合金に比べ四桁ほど低い圧力で水素化物が生成することが明らかとなった。

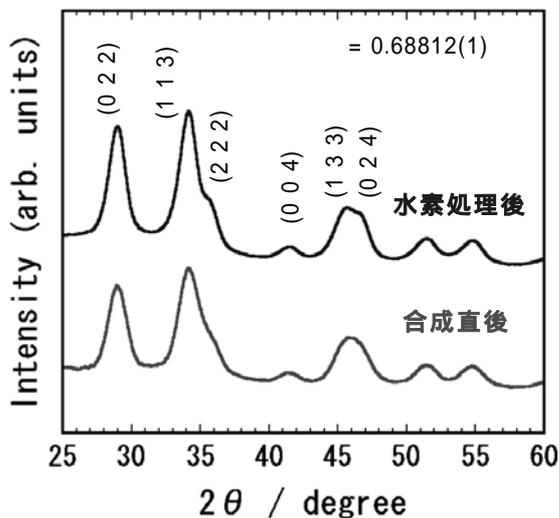


Fig.3 水素処理前後の Pd-Rh ナノ粒子の XRD パターン。

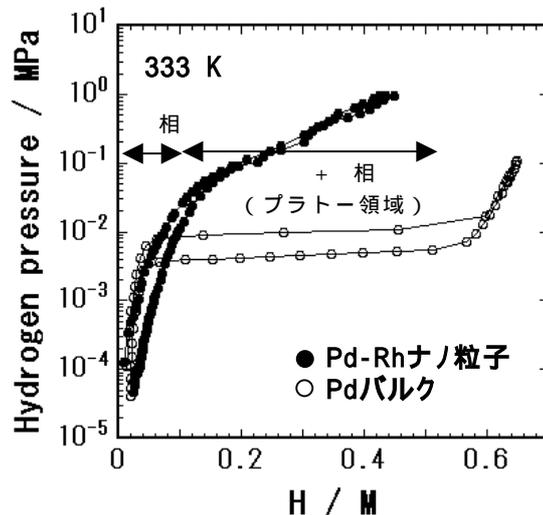


Fig.4 Pd-Rh ナノ粒子と Pd バルクの PCT 曲線。

- [1] H. Noh, Weifang Luo, and Ted B. Flanagan, *J. Alloys Comp.*, **196** (1993) 7-16.
- [2] H. Noh, J. D. Clewley, Ted B. Flanagan, and A. P. Craft, *J. Alloys Comp.*, **240** (1996) 235-248.
- [3] Y. Shimizu, K. S. Ikeda, and S. Sawada, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 075412.
- [4] B. Baranowski, S. Majchrzak, and Ted B. Flanagan, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 35-39.