



九州大学
KYUSHU UNIVERSITY



水素吸蔵特性をもつ Ag-Rh 合金ナノ粒子の電子構造の初観測

—Ag-Rh 合金ナノ粒子が Pd と同様の特性を有する謎の解明を目指して—

独立行政法人物質・材料研究機構
国立大学法人京都大学
国立大学法人九州大学
独立行政法人科学技術振興機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田資勝）中核機能部門（部門長：小出康夫）の高輝度放射光ステーション坂田修身ステーション長と、京都大学大学院理学研究科北川宏教授、九州大学稲盛フロンティア研究センター古山通久教授からなる研究チームは、バルク¹では合金にならず、また各々単独では水素吸蔵金属²でもない銀-ロジウム（Ag-Rh）合金ナノ粒子が、なぜパラジウム（Pd）のように水素吸蔵特性を示すかを調べるため、その電子構造を初めて観測しました。現代の錬金術と称される元素間融合を用いた新機能性物質の創製をますます促進することが期待される研究成果です。

2. 元素の周期表中で Pd の両隣りにある Rh と Ag は、それぞれ水素を吸蔵する能力を持っていません。バルクでは合金になり得ない Ag-Rh は 10 数ナノメートルの大きさにして初めて合金化することができ、Ag と Rh が 1 : 1 の Ag_{0.5}Rh_{0.5} 合金ナノ粒子は Pd と同様に水素を吸蔵します。しかし、なぜ、このような驚きの特性を Ag_{0.5}Rh_{0.5} 合金ナノ粒子がもつかは謎でした。その謎を解明するため、水素吸蔵特性と密接に関係するとされる電子構造を実験的、理論的に解明することは、材料開発の基礎として重要です。

3. Ag-Rh 合金ナノ粒子の価電子帯の電子構造を高輝度放射光の高分解能光電子分光測定³、および、理論計算⁴により調べました。直径 10 数ナノメートル粒子の内部の電子構造を実験室のエネルギーの低い（軟）X線を使った光電子分光測定で調べるのは大変難しいため、大型放射光施設（SPring-8）⁵にある NIMS ビームラインでエネルギーの高い（硬）X線を用いました。また、電子系のエネルギーの計算スペクトルから、実験結果を精密に解釈しました。その結果、Ag-Rh 合金ナノ粒子は、Ag と Rh が微視的に分離した混合物ではなく原子レベルで混成しており、その電子構造は Pd の電子構造と極めて類似していることがわかりました。Ag-Rh 合金ナノ粒子に水素が吸蔵されるという事実は、この電子構造の類似性と関係していると考えられます。

4. 本研究成果から、Ag-Rh 合金ナノ粒子は、その電子構造の観点から Pd と同様に水素吸蔵のみならず有用な触媒となる可能性も示唆されます。今後、その性質と物性などに関して共同研究を進めて行く一方、本合金ナノ粒子の他、様々な新機能性物質が産業に展開できるよう、電子構造や原子配列に関するデータを提供し、データを活用した設計型物質・材料研究（マテリアルズ・インフォマティクス）の基盤を形成していきます。

5. 本研究は、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業、および、独立行政法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業チーム型研究（CREST）における研究課題「元素間融合を基軸とする新機能性物質・材料の開発」（研究代表者：北川宏教授）による支援を受けて実施しました。

6. 本研究成果は、Applied Physics Letters 誌の 2014 年 10 月 16 日発行号に掲載される予定です。

研究の背景

原子レベルでの合金の作製法は、その成分と構成元素の組み合わせを変えることによって、材料の化学的・物理的特性をコントロールできる重要な方法です。近年、バルクでは混ざらない2種類の元素を原子レベルで合金化させる作製方法を、北川グループが実現しました。元素の周期表中で Pd の両隣りにある Rh と Ag は、双方とも水素を吸蔵する能力を持っていません。バルクでは合金になり得ない Ag-Rh は 10 数ナノメートルの大きさにして初めて合金化することができ、Ag と Rh が 1 : 1 の $\text{Ag}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ 合金ナノ粒子は水素を吸蔵する性質を示します。その水素吸蔵容量は、代表的な水素吸蔵金属である Pd ナノ粒子のおよそ半分にも達します。しかし、なぜ、このような驚きの特性を $\text{Ag}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ 合金ナノ粒子がもつのかは謎でした。Pd の水素吸蔵の性質は、水素吸蔵前後のフェルミエネルギー⁶近傍の電子構造の変化により説明されており、 $\text{Ag}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ 合金ナノ粒子での謎もフェルミエネルギー近傍の電子構造から解明されると予想して、今回の研究を行いました。

研究内容と成果

バルクでは合金になり得ない Ag-Rh 合金ナノ粒子の価電子帯の電子構造を高輝度放射光の高分解能分光実験、および、理論計算により調べました。直径 10 数ナノメートル粒子の内部の電子構造を実験室の分光測定で調べるのは大変難しいので、大型放射光施設 (SPring-8) にある NIMS ビームラインで測定しました。Ag-Rh 合金ナノ粒子に高輝度 X 線を照射し、たたき出された電子の運動エネルギーのスペクトルを高分解能で記録しました。入射エネルギーと測定された電子の運動エネルギーとの差から、ナノ粒子のフェルミエネルギー近傍の価電子帯の電子構造を図に示すように、実験的に決定しました。また、電子系のエネルギーの計算スペクトルから、実験結果を精密に解釈しました。

共同研究グループは、Ag、Rh、Pd と $\text{Ag}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ ナノ粒子のそれぞれについて、価電子帯の電子構造を実験的に決定するとともに、計算スペクトルと比較しました。その結果、以下の3つの重要な知見が得られ、上記の謎に迫ることができました。

- 1) Ag-Rh 合金ナノ粒子は、Ag と Rh が微視的に分離した混合物ではなく、原子レベルで混成した電子構造を有する合金を形成していること。
- 2) フェルミエネルギー近傍では、 $\text{Ag}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ 合金ナノ粒子の価電子帯の電子構造は、水素吸蔵材料としてよく知られている Pd の電子構造と極めて類似していること。Pd では水素吸蔵のメカニズムを理解する際にフェルミエネルギー近傍の電子の非占有準位の形状の重要性が指摘されているが、今回の測定から $\text{Ag}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ 合金ナノ粒子と Pd の占有準位である価電子帯の形状の類似性が初めて明らかにされ、占有準位の形状も水素吸蔵に寄与していると推定されることが実験的に初めて明らかになった。
- 3) $\text{Ag}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ 合金ナノ粒子の価電子帯スペクトルの強度は、Pd ナノ粒子の強度の半分であり、水素吸蔵容量における両者の違いをよく反映していること。

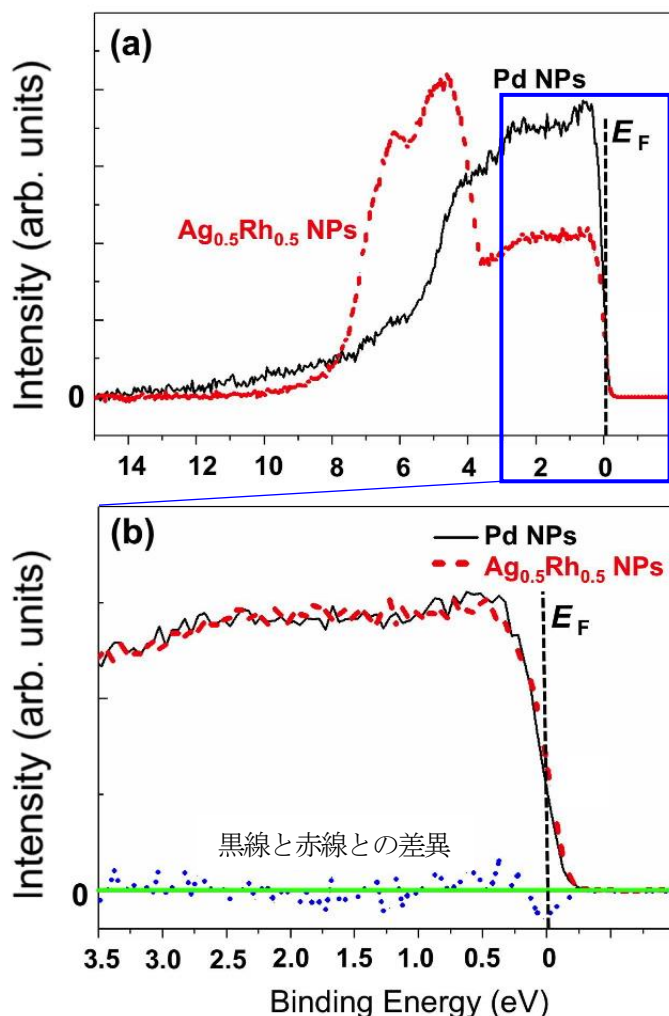


図 Pd ナノ粒子と Ag_{0.5}Rh_{0.5} 合金ナノ粒子の高輝度放射光電子分光スペクトルの比較。(a) 0-15eV の結合エネルギーの範囲における Ag_{0.5}Rh_{0.5} 合金ナノ粒子 (赤破線) と Pd ナノ粒子 (黒実線) の高輝度放射光分光による価電子帯スペクトル。Ag_{0.5}Rh_{0.5} 合金の強度は Pd の約半分。(b) 0-3.5eV の結合エネルギーの範囲を拡大した Ag_{0.5}Rh_{0.5} 合金ナノ粒子 (赤破線：強度を Pd に合わせて拡大) と Pd ナノ粒子 (黒実線) の価電子帯スペクトル。青い点線は、Ag_{0.5}Rh_{0.5} 合金ナノ粒子の拡大されたスペクトル、Pd ナノ粒子のスペクトルとの差異を示しています。E_F はフェルミエネルギー。

今後の展開

Pd は水素吸蔵金属や水素分離膜⁷ として研究が盛んに行われています。一方で、水素化反応触媒や自動車の排気ガス浄化用の触媒 (三元触媒) など、様々な触媒としても使われています。新規 Ag_{0.5}Rh_{0.5} 合金ナノ粒子は Pd に類似した電子構造を持つことから有用な触媒になり得ると考えられます。さらに、Pd は水素を吸蔵することにより超伝導性を示すことが知られており、得られた Ag_{0.5}Rh_{0.5} 合金ナノ粒子もまた同様な特性を発現する可能性もあります。今後、元素間融合を用いた新しい固溶体合金の創製をますます加速させることにより、材料科学の新分野が開拓されていくものと期待されます。また、今回の研究のアプローチは、合金ナノ粒子やほかの新機能性物質を産業に展開する際、マテリアルズ・インフォマティクスの基盤としての電子構造データを提供するモデルとなる点からも重要であると考えられます。

掲載論文

題目： The valence band structure of $\text{Ag}_x\text{Rh}_{1-x}$ alloy nanoparticles

著者： Anli Yang, Osami Sakata, Kohei Kusada, Tomoe Yayama, Hideki Yoshikawa, Takayoshi Ishimoto, Michihisa Koyama, Hirokazu Kobayashi, and Hiroshi Kitagawa

雑誌： Applied Physics Letters

掲載日時： 2014年10月16日

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4896857>

用語解説

(1) バルク

ナノメートルスケールに比べてはるかに大きいサイズをもつ立体的な結晶や固体を意味します。つまり、その表面の原子数が内部の原子数よりも無視できるほど十分に少ないものです。

(2) 水素吸蔵金属

水素を可逆的に吸放出できる金属です。水素分子は金属の表面で水素原子に解離し、金属の格子間位置に存在します。

(3) 高輝度放射光の高分解能分光実験

今回用いた分光実験法は、高輝度放射光を用いた高分解能硬 X 線光電子分光法です。高輝度 X 線を用いることで、通常の実験室にある X 線装置では分析が困難な物質表面の電子状態、電子構造を調べることができます。今回は、ナノ粒子のフェルミエネルギー近傍の電子状態の解明に威力を発揮しました。

(4) 理論計算

今回用いた理論計算手法は密度汎関数法と呼ばれ、対象とする系の電子系のエネルギーや電子構造（あるいは電子状態）を量子力学に基づいて非経験的に計算する方法です。

(5) 大型放射光施設 SPring-8

独立行政法人理化学研究所が所有する、兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す施設で、その運転管理と利用者支援は公益財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っています。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV に由来します。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のことです。SPring-8 では、この放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われています。SPring-8 は日本の先端科学・技術を支える高度先端科学施設として、日本国内外の大学・研究所・企業から年間延べ1万4千人以上の研究者に利用されています。

(6) フェルミエネルギー

金属の場合には電子をバンドの底から詰めていき、その数が系の全電子数になったところの電子のエネルギーですが、半導体、絶縁体の場合にはフェルミエネルギーのレベルは伝導電子の存在する伝導帯と束縛電子の存在する価電子帯の間の禁止帯の中にあります。

(7) 水素分離膜

金属膜によって水素を含む混合ガスから水素のみを透過させ精製することができる膜です。主に、Pd や Pd 合金が用いられています。

本件に関するお問い合わせ先

(試料に関すること)

国立大学法人京都大学 大学院理学研究科 化学専攻

教授 北川 宏 (きたがわ ひろし)

TEL: 075-753-4035、080-3965-9575