



Ni-K 吸収端 XAFS による Ni 及び Ni-Pd ナノ粒子の 水素雰囲気下 昇温時の挙動観察

中澤和也¹, 日置辰視², 一木輝久², 元廣友美^{1,2}

1 名古屋大学 工学部 物理工学科 材料工学コース,

2 名古屋大学 未来社会創造機構 モビリティ領域 材料・エネルギー分野

キーワード：水素吸蔵合金, ナノ粒子, 熱安定性, Ni-Pd 合金, メソポーラスシリカ

1. 背景と研究目的

水素社会の実現に向け、水素輸送・貯蔵技術の確立は重要な課題である。それに対するキーマテリアルとして水素吸蔵合金がある。バルクの水素吸蔵合金の構造や水素吸蔵特性はよく研究されているが、金属・合金ナノ粒子については未知の点が多い。ナノ粒子として利用するにあたり、熱による粒子の粗大化を避ける必要がある。本実験では、Ni 及び Ni-Pd 合金ナノ粒子をメソポーラスシリカ細孔内に担持したものについて、水素雰囲気下昇温時のナノ粒子の構造変化を、その場 XAFS 測定により調べた。

2. 実験内容

太陽化学社製メソポーラスシリカ (TMPS-4R、平均細孔径 3.9 nm) に Ni 及び Ni-Pd ナノ粒子 (原子比 Ni: Pd=7:1) を担持させた試料を含浸法により作製した。ナノ粒子の TMPS-4R 細孔内担持のため、前駆体水溶液にクエン酸を加えたものに TMPS-4R 粉末を投入して混合した後、疎水性溶媒で洗浄し、乾燥処理後、固形物を大気中 400°C で 2 時間熱処理した^[1]。合成後は、ナノ粒子は酸化状態となっていた。合成後の粉末試料に窒化ホウ素粉末を均一に混ぜ込んで 0.5×7 mm のペレットを作製し、ホルダーに取り付け、水素を 100 cc/min で流しながら 7°C/min で 25°C~600°C まで昇温し (600°C では 50 分保持)、Ni-K 吸収端 XAFS のその場測定を行った。

3. 結果および考察

得られた NiO/TMPS-4R の XANES スペクトルを図 1 に示す。室温では標準試料の NiO に近いスペクトルが得られ、400°C から大きく変化し、温度とともに標準試料の Ni のスペクトルに近くなることわかる。

各温度におけるスペクトルは、Ni 及び NiO の標準試料のスペクトルの線形結合としてほぼ再現できた。すなわち、

$$\text{実験スペクトル} = (1-x)\{\text{NiOref}\} + x\{\text{Niref}\} \quad (1)$$

図 2 は、(Ni_{0.875}Pd_{0.125})O/TMPS-4R の XANES スペクトルの水素気流下温度変化である。この場合は 200°C で変化が始まり、600°C で標準試料の Ni のスペクトルにかなり近づいていることがわかる。

図 3 は、2 つの試料について、(1)式に基づいて得られた x を温度に対してプロットしたものである。図 3 より、NiO/TMPS-4R は 400°C で還元が始まり、600°C 到達時点では 50% 程度しか還元が進んでいないのに対し、(Ni_{0.875}Pd_{0.125})O/TMPS-4R は 100°C で還元が始まり、600°C 到達時点で 90% 以上還元が進んでいることがわかる。

これらの結果から、(Ni_{0.875}Pd_{0.125})O ナノ粒子は、NiO ナノ粒子と比べて NiO の還元温度が下がることがわかった。これは、(Ni_{0.875}Pd_{0.125})O ナノ粒子では Pd が触媒として働き NiO の還元を促進しているものと考えられる。

水素気流下で 600°C まで昇温した後、室温まで冷却した試料について、EXAFS 振動のフーリエ変換によって求められる動径分布関数の解析を行った。NiO/TMPS-4R では NiO 由来のピークが現れ、還元

が完全には終了していないことが示唆された。一方、 $(\text{Ni}_{0.875}\text{Pd}_{0.125})\text{O} / \text{TMPS-4R}$ では NiO 由来のピークは確認できなかった。これは NiO が完全に還元されたことを示唆するものである。また、Ni-Pd 由来と思われるピークも確認できなかった。これは Ni と Pd がランダム合金化していないことを示唆するものと考えられた。

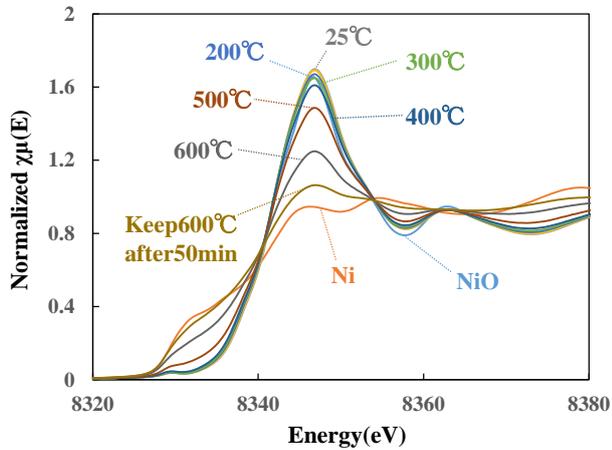


図 1 $(\text{Ni}_{0.875}\text{Pd}_{0.125})\text{O} / \text{TMPS-4R}$ の Ni-K 吸収端 XANES スペクトルの水素気流下温度変化 (Ni と NiO の標準試料の室温でのスペクトルも示した)

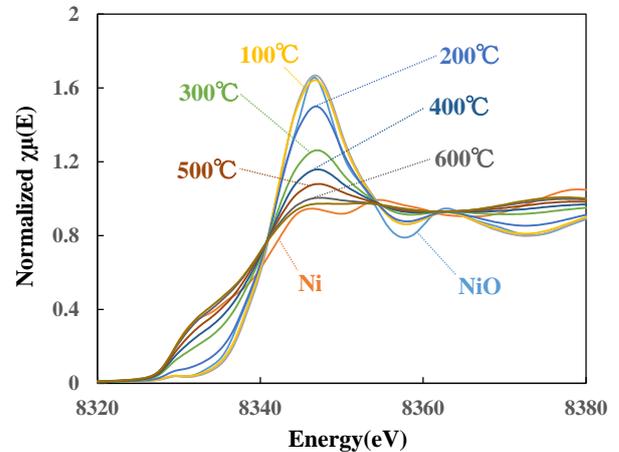


図 2 NiO/TMPS-4R の Ni-K 吸収端 XANES スペクトルの水素気流下温度変化 (Ni と NiO の標準試料の室温でのスペクトルも示した)

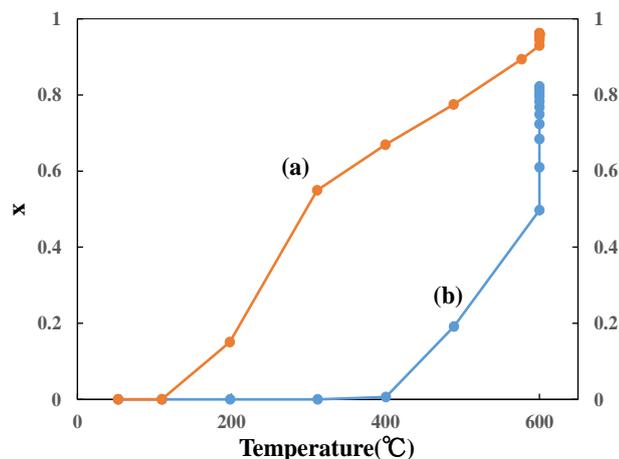


図 3 上 2 図を Ni 及び NiO 標準試料の Ni-K 吸収端 XANES スペクトルで線形結合フィッティングしたときの Ni スペクトルの割合を示したもの。(a) が $(\text{Ni}_{0.875}\text{Pd}_{0.125})\text{O} / \text{TMPS-4R}$ 、(b) が NiO/TMPS-4R を表す

4. 参考文献

1. Y. Ichikawa et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16** (2016) pp.12947-12951.