



メソポーラスシリカ細孔内担持 Pd および Pd-Ni 合金ナノ粒子の水素雰囲気下熱安定性の研究

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: Pd ナノ粒子、Pd-Ni 合金ナノ粒子、メソポーラスシリカ、水素、熱安定性

1. 背景と研究目的

水素社会に向け、水素雰囲気下でのナノ材料のユニークな機能の応用が進むと考えられるが、ナノスケールの金属・合金粒子は、還元雰囲気下で凝集・粒成長しやすい。このため、水素雰囲気下、高温まで当初のナノサイズを維持できるようなナノ粒子材料の開発が望まれる。本研究は、メソポーラスシリカ (MPS) 細孔内に金属/合金ナノ粒子を担持することにより、水素雰囲気下での熱的安定性を確保することを目的とした試料について、放射光その場 XRD 測定により、ナノ粒子の構造変化を調べることを目的とする。

2. 実験内容

MPS として太陽化学 (株) の細孔径約 4nm の TMPS-4R を用い、これに浸漬法[1]により Pd あるいは Pd-Ni 合金 (Pd:Ni モル比 = 1 : 1) を担持した 2 種類の試料、Pd/TMPS-4R および PdNi/TMPS-4R を準備した。これらを、 $\phi 0.3 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ の石英ガラスキャピラリーに充填し、真空排気と水素加圧が可能な試料ホルダーに取り付けた。ホットガス吹付により温度制御した。入射 X 線のエネルギーは、15keV を用いた。

3. 結果および考察

図 1 に、Pd/TMPS-4R について、2 気圧水素雰囲気中で昇温した時の各温度における XRD プロファイルを示す。(a)は、室温 (RT、25°C) において、真空排気した状態のものである。この後、室温にて 2 気圧水素加圧した状態が(b)であるが、Pd (111)のピークが低角側にシフトし、細孔内 Pd ナノ粒子が水素吸蔵したことがわかる。なお、図 1 中矢印で示したように、幅の狭い極めて小さなピークが幅広のピークに重畳してみられる。これは細孔外に担持された極く少量の粗大 Pd 粒子によるものである。

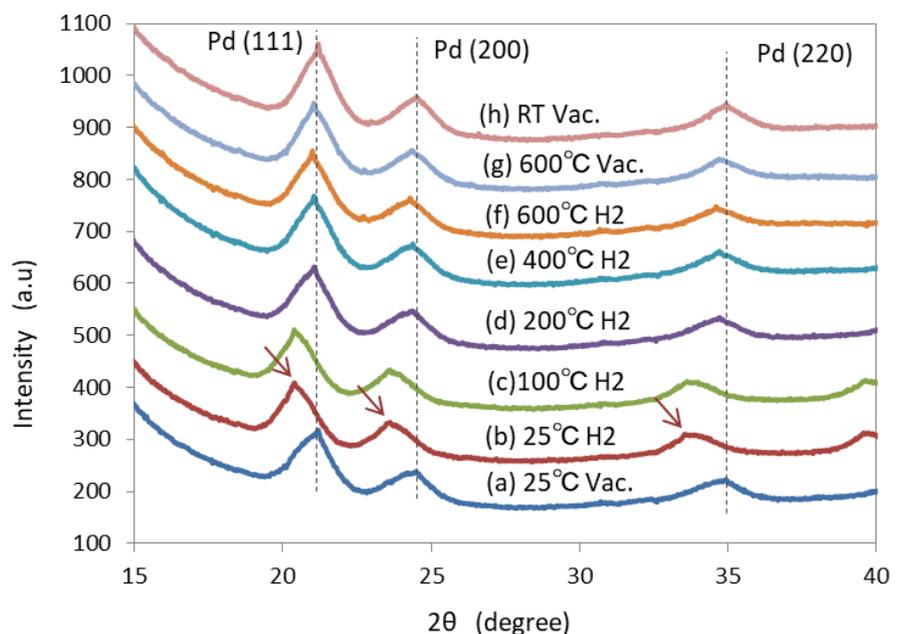


図 1 Pd/TMPS-4Rの水素雰囲気下昇温時のXRDプロファイル変化 (a) 25°C, 真空排気状態 (Vac), (b) 25°C, 2気圧 H_2 加圧状態 (c) 100°C, 2気圧 H_2 加圧状態 (d) 200°C, 2気圧 H_2 加圧状態 (e) 400°C, 2気圧 H_2 加圧状態 (f) 600°C, 2気圧 H_2 加圧状態 (g) 600°C, 真空排気状態 (h) 25°C, 真空排気状態 矢印は、(b)についてPd粗大粒子による極小ピークを示す。各プロファイルにおいて幅広ピークに重畳してみられる。

(h)の Pd(111)ピークの幅から Sheller の式により粒子径を見積もると、3.2 nm

である。この値は、細孔径よりも小さく、Pd ナノ粒子が細孔内に担持されていることを示す。また、これらのナノ粒子は、2 気圧水素雰囲気下で少なくとも 600°Cまで、粒成長せず、熱的に安定であることがわかる。

図2は、PdNi/TMPS-4R の場合の結果である。この場合は、合成直後の粉末をガラスキャピラリーに充填している。合成は、最終工程で大気中400°Cで熱処理を施しているため、PdNi ナノ粒子は酸化状態にある。(a)のプロファイルでは、①の位置に PdO (101)からと思われるピークがみられるが、室温で2気圧まで水素加圧した状態(b)では、②の Pd(111)の位置にピークがみられる。これは、PdO

が室温で還元されたためと考えられる。合成直後の状態では、PdO と NiO は、分離して存在するものと推測される。(a)において、NiO からのピークは明瞭にはみられないが、Pd と比べ原子番号が小さく XRD の回折強度が弱いことによると思われる。2 気圧水素雰囲気下で、600°Cまで升温すると、③と④の位置にピークが現れるが、このピーク位置は、室温まで降温してもほとんど変わらない。③のピーク位置は、バルクの Pd (111)や Ni (111) と異なる。バルクの PdNi 合金の位置(PdNi(111))に近いが、それよりも低角側にある。④のピーク位置についても同様のことが言える。このように升温によって PdNi 合金ナノ粒子が形成されると考えられるが、その構造は、バルク合金よりも格子定数が大きいものと推定される。なお、PdNi 合金ナノ粒子のサイズは、(h) のプロファイルの半幅幅より 2.3 nm と見積もられた。この値も TMPS-4R の細孔径よりも小さく、PdNi 合金ナノ粒子は、細孔内に担持されていると考えられる。また、細孔内担持 PdNi 合金ナノ粒子は、水素雰囲気下 600°Cまで升温しても粒子成長しないことが示された。なお、(f)の状態の NiPd ナノ粒子は水素吸蔵している可能性があるが、それを確かめるために、300°Cで真空ベーキングした後、真空状態で取得したプロファイルが(h)である。しかし、ピーク位置は(f)と変わらない。このことは、PdNi ナノ粒子が水素吸蔵性を有しないことを示すと考えられる。

4. 参考文献

[1] Y. Ichikawa et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016, Vol. 16, No. 12, pp.12947–12951.

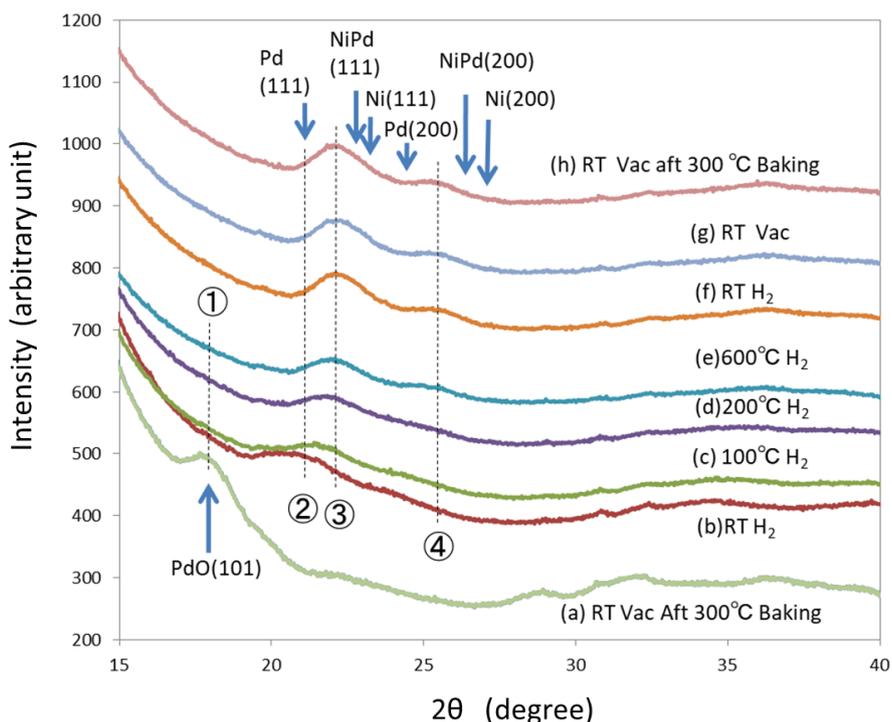


図2 PdNi/TMPS-4Rの水素雰囲気下升温時のXRDプロファイル変化 (a) 300°C真空ベーキング後、25°C (RT)排気状態 (Vac) (b) 25°C (RT), 2気圧H₂加圧状態 (c) 100°C, 2気圧H₂加圧状態 (d) 200°C, 2気圧H₂加圧状態 (e) 600°C, 2気圧H₂加圧状態, (f) 25°C (RT), 2気圧H₂加圧状態 (g) 25°C (RT), 真空排気状態 (h) 300°C真空ベーキング後、25°C (RT)排気状態 (Vac)