



## Pd 担持メソポーラスシリカの合成・構造評価

市川芳樹<sup>1</sup>, 日置辰視<sup>2</sup>,

杉本憲昭<sup>3</sup>, 梶野勉<sup>3</sup>

一木輝久<sup>1,2</sup>, 元廣友美<sup>1,2,3</sup>

1 名古屋大学大学院工学研究科

2 名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター

3(株)豊田中央研究所

### 1. 測定実施日

2014年10月15日 10時 18時30分(2シフト), BL5S2

2014年11月27日 10時 18時30分(2シフト), BL5S2

### 2. 概要

水素社会実現に向けて、水素と材料の反応性を調べることは肝要である。パラジウム(Pd)は水素吸蔵特性を有する古典的な金属であるが<sup>[1]</sup>、Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性については不明である。そこで、本研究ではシリカメソ多孔体(MPS, Meso-porous silica)の細孔内にPd ナノ粒子を担持させた試料を合成した。MPSに担持されたPd ナノ粒子の凝集挙動について、大気雰囲気下および水素雰囲気下で、放射光を用いたその場X線回折測定によって調べることを目的とした。合成の際の乾燥方法によってMPS表面上のPdの生成、凝集温度が変化することが分かった。

### 3. 背景と研究目的

水素は多様なエネルギー源から生成でき、燃焼時の排出物が水だけとクリーンな2次エネルギー源として期待されている。しかし、常温・常圧において、気体状態であるために、大量の水素を貯蔵・輸送することが困難である。そのため、水素吸蔵材料の研究が進んでおり、更なる特性向上のために材料のナノ粒子化が注目されている<sup>[2]</sup>。ナノ粒子の水素吸蔵特性を正確に評価するためには、昇温や水素雰囲気下での凝集機構を理解する必要がある。本研究では、メソサイズの細孔を有するメソシリカ多孔体(MPS)にPdを担持した試料について、Pd粒子の凝集挙動に関する知見を得ることを目的として、大気中および水素雰囲気下において、放射光を用いてXRD測定を行った。

## 4. 実験内容

### 4-1 試料

母材のMPSには、太陽化学社製 TMPS-1.5(平均細孔径:1.8 nm)を用いた。この粉末にPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を含浸させた後に乾燥、焼成してTMPS-1.5にPdナノ粒子を分散させた試料(Pd/TMPS-1.5)を合成した。

### 4-2 放射光X線回折

あいちシンクロトロン光センターの粉末X線回折用ビームラインBL5S2において、大気中での昇温及び水素曝露時のPd/TMPSの結晶構造変化を調べた。X線波長1.2 Åにて、室温～500 °Cの温度範囲で、Pdに着目した高角領域(2θ:24～35度)と母材構造に着目した低角領域(2θ:1～5度)の回折プロファイルを取得した。X線の検出には、二次元検出器PILATUS100Kを用いた。

## 5. 結果および考察

### 5.1 大気雰囲気下昇温過程

TMPS-1.5に4.0mol%分のPdを含浸させ、室温で乾燥させた試料と凍結乾燥させた試料を用意した。それぞれについて、昇温させたときのPd及び母材のTMPSの構造変化を調べた。

図1(a),(b)にそれぞれの昇温過程Pd0 101回折ピークの温度変化を示した。両試料とも室温ではPd0 101のピークは見られない。その後、ステップ昇温させると、室温乾燥試料では75 °Cに達したときにわずかなピークが見られた。一方で凍結乾燥試料においては、200 °Cを超えて初めてわずかなピークが観測された。さらに温度を上昇させると、ピーク幅が狭くなりピーク強度も大きくなった。このことから、生成されたPd0粒子が温度上昇とともに粒成長し粗大化したことが分かる。

なお、細孔内で担持されているPd0粒子はTMPS-1.5のメソ細孔サイズ1.8nm以下と推定され、非常に小さい。そのためX線回折において得られるピーク強度はかなり弱いと予想される。したがって、図1の結果は母材TMPS-1.5結晶粒子表面に存在するPd0粒子を反映していると考えられ、表面に存在するPd0粒子の生成温度が乾燥方法によって変化することが分かった。加えて、Pdの割合が同じ試料において、500 °Cで粒成長したPd0の回折ピークの強度に差が見られた。これらの結果は、表面に存在するPd0の割合や状態が乾燥方法によって異なることを示唆している。

図2は同じ昇温過程におけるそれぞれの母材TMPS-1.5 100回折ピークの変化を示している。どちらのピークも75 °Cからピーク強度が大きく上昇した。考えられる理由として、残留水分が試料から除去されたことが挙げられる。また、室温乾燥試料では、75 °Cを超えて昇温してもピーク強度はほとんど変化しなかったが、凍結乾燥試料では、その後の昇温においても強度が徐々に大きくなった。具体的な挙動は明らかではないが、Pd0

の生成過程に伴い TMPS-1.5 の構造由来の回折ピークも変化していることは興味深い。

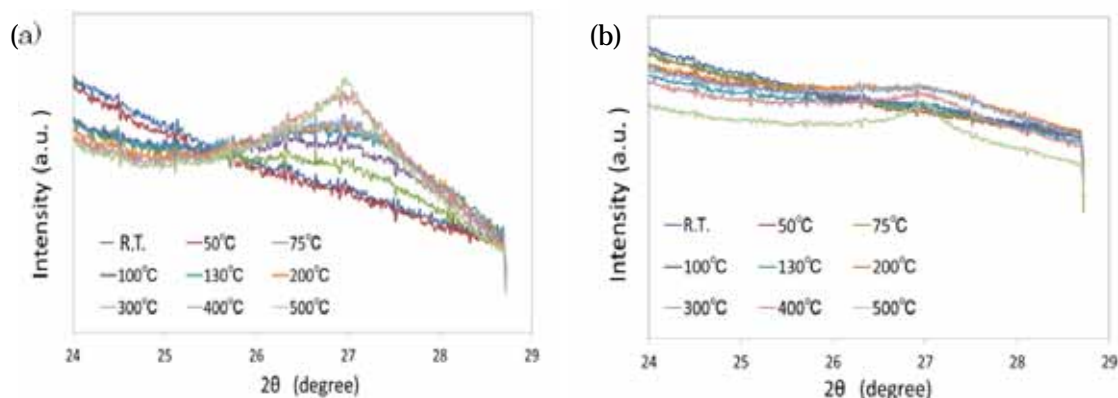


図 1 4.0mol%Pd/TMPS-1.5 における Pd0 101 回折ピークの温度変化  
(a)室温乾燥試料 (b)凍結乾燥試料

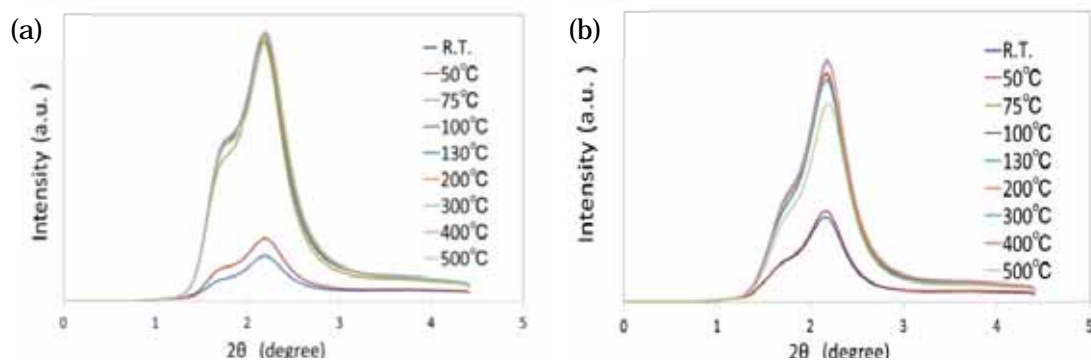


図 2 4.0mol%Pd/TMPS-1.5 における母材 TMPS100 回折ピークの温度変化  
(a)室温乾燥試料 (b)凍結乾燥試料

## 5.2 水素曝露

次に、試料を室温で真空引きにした状態と水素を曝露した状態のスペクトルを図 3 に示す。(A)は 130 で乾燥処理を施した 2.0mol%Pd/TMPS-1.5 の結果である。真空引きの状態では、Pd0 101 のピークが観測された。その後 0.02MPa の水素に導入すると、Pd0 101 の回折ピークは消滅し、Pd 111 の回折ピークが現れた。これは母材 TMPS-1.5 の表面に付着した Pd0 が Pd へと水素還元されたことを示している。また、その過程において母材 TMPS-1.5 のピークには変化は見られなかった。

一方、(B)は凍結乾燥した 4.0mol%Pd/TMPS-1.5 の試料の結果を示す。5-1 の結果と同様、真空引きにした状態では Pd0 101 の回折ピークは観測されなかった。0.07MPa の水素に曝露させると、Pd 111 の回折ピークが現れた。(A)の場合と異なり Pd0 結晶による回折ピークが検出しない状態から、水素曝露によって Pd 結晶が析出した。そして、その反応前後において母材ピークの強度に減少が見られた。乾燥条件の変化によって Pd 粒子の生成過程が異なり、母材 TMPS-1.5 の周りの環境が変化したために、ピーク強度の減少につながったと考えられる。

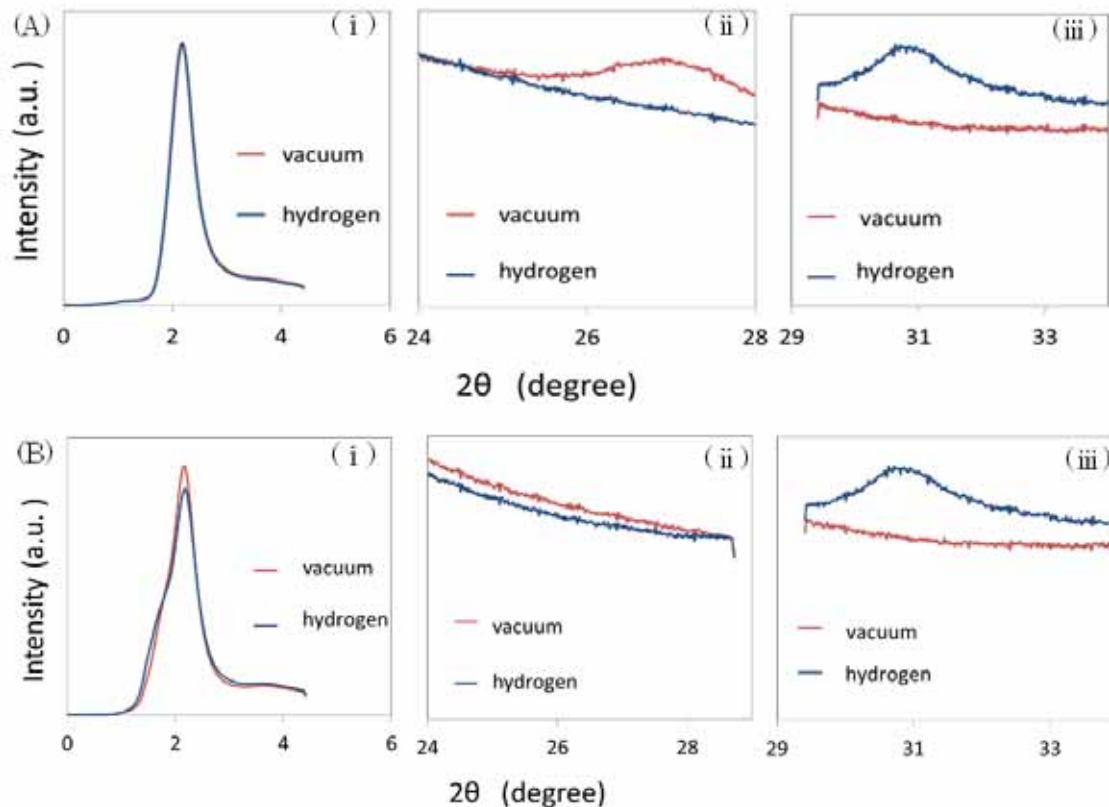


図3 Pd/TMPS-1.5について、(A) 2.0mol%Pd 130 乾燥試料、(B) 4.0mol%Pd 凍結乾燥試料、それぞれの試料を真空引きしたのち室温で水素暴露処理後のXRD プロファイルの比較。( )母材 TMPS 100 回折ピーク、( )PdO 101 回折ピーク、( )金属 Pd 111 回折ピーク

## 6. 今後の課題

本研究によって、昇温による PdO の生成や粒成長、水素還元による Pd の生成が母材 TMPS-1.5 のピーク変化と関係していることが分かった。TMPS-1.5 の細孔内に担持されたナノ粒子の大きさは約 1.8nm 以下と小さいため、得られる X 線回折ピーク強度は弱く、担持された Pd の結晶構造を明らかにすることは難しい。しかし、母材 MPS の回折ピークとの関連性を明らかにすることで、ナノ粒子の凝集挙動や平均粒子サイズを理解するのに役立つと考えられる。今後は、透過型電子顕微鏡を用いた局所的な直接観察法や X 線小角散乱法を組み合わせ、合成した Pd/TMPS の構造の理解を深めていく。

## 7. 参考文献

- [1] 深井 有、田中 一英、内田 裕久 ; 「水素と金属」内田老鶴園社 (1998)
- [2] M.Yamaguchi, R.Ikeda, H.Kitagawa, M.Tanaka, "Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3294-3299 (2008)