

実験番号：201406056



小角 X 線散乱法によるメソポーラスシリカに担持された Pd ナノ粒子の水素曝露時における凝集抑制評価

市川芳樹¹、日置辰視²、

杉本憲昭³、梶野勉³

一木輝久^{1,2}、元廣友美^{1,2,3}

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

2015年2月24日 10時 18時30分(2シフト) , BL8S3

2. 概要

Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性を評価するために、本研究ではシリカメソ多孔体(MPS, Meso-Porous Silica)のメソ細孔内に Pd ナノ粒子を担持させた試料を合成した。合成した試料を用いて水素吸蔵量を測定し、小角 X 線散乱法(SAXS)によって水素吸蔵測定前後の試料の構造変化を調べることを目的とした。Pd 担持量の多い試料では、細孔外に付着した Pd 粒子が存在し、それらが水素吸蔵の際の発生熱で凝集していることが分かった。

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。大量の水素を貯蔵・輸送するために水素吸蔵材料の研究が進んでおり、さら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^[1]。ナノ粒子の水素吸蔵特性を正確に評価するためには、ナノ粒子の凝集を抑制することが必要である^[2]。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)を用いて、細孔内に Pd ナノ粒子を担持することでナノ粒子の均一分散とナノサイズ制御を目

指した。MPS の細孔に担持された Pd ナノ粒子の平均粒径や形状を評価する方法として SAXS 測定を行った。水素吸蔵測定後においても Pd 粒子の凝集を抑制できているか調べることを目的とした。

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 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を含浸させた。これを乾燥、焼成して TMPS-1.5 に Pd ナノ粒子を担持させた試料(Pd/TMPS-1.5)を合成した。Pd の担持量は、1.0~12mol%Pd であった。

4-2 水素吸蔵測定

合成した試料をジーベルツ法(容量法)において、水素吸蔵量評価を行った。異なる Pd 担持量の試料を用いて水素平衡圧 8.0MPa まで測定を行い、加えた Pd の 1 原子あたりに吸蔵した H 原子数の比を調べた。

4-3 放射光小角 X 線散乱

あいちシンクロトロン光センターの広角・小角 X 線散乱用ビームライン BL8S3 において、合成した試料の水素吸蔵測定前後の構造変化を調べた。X 線波長 1.5 Å、カメラ長 2m にて、散乱角が 0~3.0° までの範囲で水素吸蔵測定前後それぞれの状態における試料の散乱プロファイルを取得した。

5. 結果および考察

5.1 水素吸蔵特性評価

Pd 担持量の異なる試料(1.0、2.0、4.0、7.5、12mol%Pd)を合成し、それぞれの水素吸蔵量を調べた。図 1 に結果を示す。母材に用いられた TMPS-1.5 は、メソ細孔内に水素を吸着するため圧力の増加とともに水素吸蔵量が増加するが、0 に近い低圧力ではほとんど水素吸蔵は見られない。一方で、Pd を担持させた試料では、低圧力(0.01MPa)で母材 TMPS-1.5 のみでは見られない顕著な水素吸蔵が観測された。この Pd 担持試料における水素吸蔵は、加えた Pd によるものだと考えられる。したがって、水素平衡圧が 0.01MPa までは Pd 粒子のみが水素を吸蔵すると仮定して、Pd1 原子あたりに吸蔵した水素原子数の比(H/Pd)を評価した。それを図 2 に表す。赤線が Pd の粗大な粒子(粒径 1.0 μm)における 0.01MPa での H/Pd であり、これを Pd のバルク状態の値とした。Pd 担持量が少ない試料では、H/Pd はバルク状態よりも低い値であったが、担持量が多くなるとバルク状態の値に近づいた。この結果を詳しく調べるために SAXS 測定を行った。

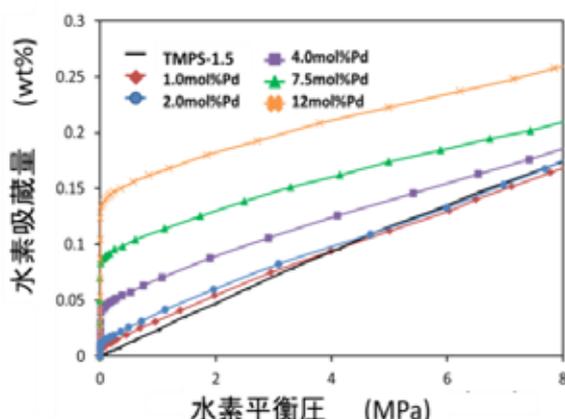


図1 . 各 Pd 担持量の Pd/TMPS-1.5 における水素吸蔵量測定結果

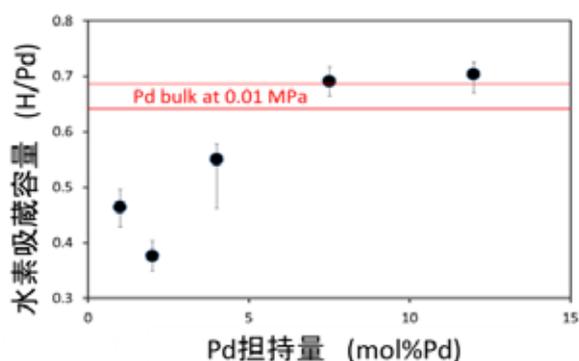


図2 . Pd 粒子の水素吸蔵容量算出結果

5.2 小角 X 線散乱結果

図3に各試料における SAXS 結果を示す。これらの結果は予備測定で各試料の X 線の透過率を求め、空気による散乱を差し引いてある。図3(a)が Pd を担持していない TMPS-1.5 の SAXS 測定結果である。 q が小さい領域での散乱強度の減衰は、TMPS-1.5 がもつナノサイズの細孔によって X 線が散乱されたことによると考えられる。また、 q が $1.3, 2.0 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピークが観測された。これらは二次元ヘキサゴナルに配列した細孔構造による回折ピークであり、それぞれ $(\frac{1}{2}10)$ (100) 面に対応している。

図3(b)から(d)に Pd の担持量がそれぞれ 2.0, 4.0, 7.5 mol%Pd の試料における水素吸蔵前後の散乱プロファイルを示す。水素吸蔵測定前後の結果を比べると、担持量が増えるにつれて低い q の値で散乱強度の減少が大きくなることが分かった。SAXS では、粒子サイズが大きくなるほど様々な位相差を持った波の重ね合わせとなるために、 q のより低い範囲で散乱強度が減少する^[3]。水素吸蔵測定前後においてこのような散乱強度の減少が見られた理由として、母材 TMPS-1.5 のメソ細孔の外表面に付着した Pd 粒子の粗大化が考えられる。本研究では母材 TMPS-1.5 のメソ細孔内で Pd ナノ粒子を制御して凝集抑制を目指したが、Pd 担持量が増えるにつれてメソ細孔の外に存在する粒子が増加したと推定される。そのような粒子が水素吸蔵時の発生熱で凝集して粗大な粒子となり、X 線散乱強度に反映されたと考えられる。この結果は X 線回折法による昇温、水素曝露における凝集評価^[2]とも対応づけられる。これらの結果と前節(5.1)で得られた結果を考察すると、Pd の担持量が多い試料では細孔によってサイズを制御することが出来ずに粗大化した Pd 粒子を多く含むために、水素吸蔵量の値がバルク状態に近づいたと考えられる。

Pd/TMPS-1.5 の試料において母材 TMPS-1.5 のメソ細孔内に担持された Pd ナノ粒子による散乱を評価するためには、得られた SAXS の結果から母材による X 線散乱の影響を分けて、高い q の値の範囲 ($1.0 \sim 1.5 \text{ nm}^{-1}$) の散乱プロファイルのフィッティングをする

必要がある^[3]。しかし、Pd の担持量が少ない試料では、母材 TMPS-1.5 の散乱強度との差が小さく評価することが困難である。一方で、担持量の多い試料においては、細孔の外で凝集している粒子を多く含んでしまっている。Pd 粒子の細孔外での凝集は母材 TMPS-1.5 の構造由来の X 線回折ピーク強度に影響を与えており^[2]、母材 TMPS-1.5 の細孔構造が変化している可能性がある。そのために、メソ細孔内の Pd ナノ粒子のみの X 線散乱による影響を評価することは難しい。

したがって、今回用意した試料では母材 TMPS-1.5 に担持された Pd ナノ粒子を SAXS によって解析することはできなかった。

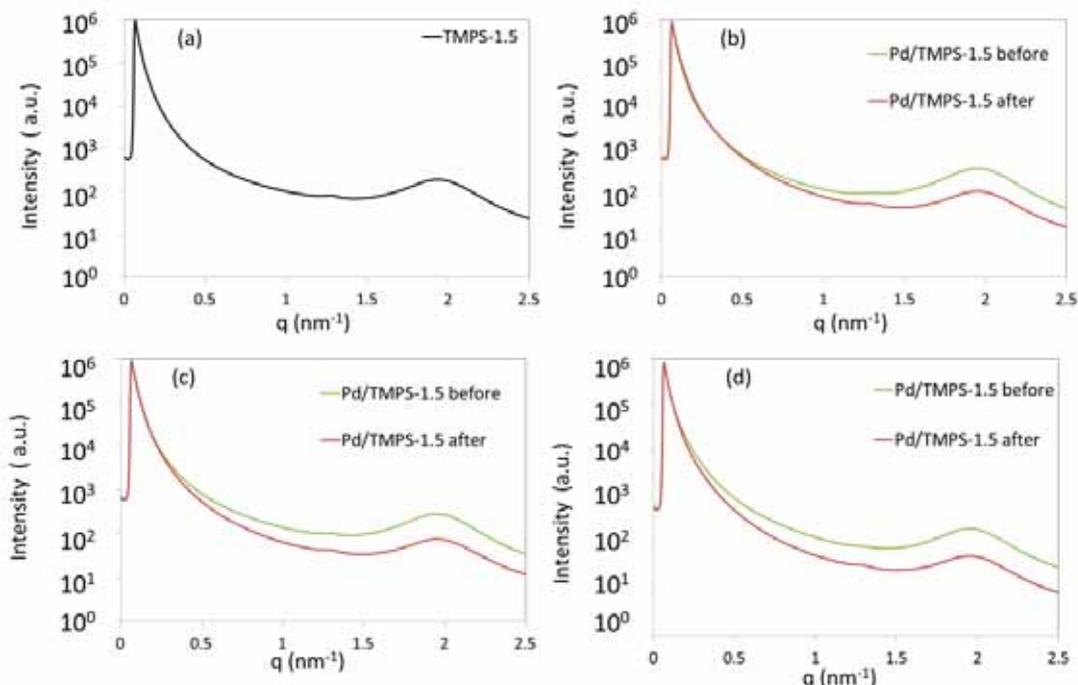


図 3. SAXS 測定結果 (a) は Pd を担持していない TMPS-1.5 を示している。
(b) ~ (d) ではそれぞれ担持量が 2.0、4.0、7.5mol%Pd の試料における水素吸蔵測定前 (before) と水素吸蔵後(after)の結果を比較している。

6. 今後の課題

X 線小角散乱法は、ナノ粒子の平均的な形状や粒子径を知ることができる有用な手段である。Pd/TMPS の SAXS 測定結果から細孔外で凝集が生じていることが分かり、X 線回折での結果とも対応づけられた。しかし、目的であった TMPS-1.5 の細孔内に担持された Pd ナノ粒子の平均粒子径や形状などの評価を行うことはできなかった。そのためには、Pd 担持に伴う母材 TMPS-1.5 の構造変化を深く理解する必要がある。加えて、母材 TMPS-1.5 のメソ細孔内に担持された Pd ナノ粒子の量を増やして、Pd ナノ粒子による X 線散乱の影響を大きくしなくてはならない。今後は、そのような合成方法を探求するとともに、電子顕微鏡による直接観察法と組み合わせて MPS による Pd ナノ粒子の凝集抑制の効果を評価していく。

参考文献

- [1] M.Yamaguchi, R.Ikeda, H.Kitagawa, M.Tanaka, "Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium", J. Phys. Chem. C, 112, 3294-3299 (2008)
- [2] 市川芳樹、日置辰視、杉本憲昭、梶野勉、一木輝久、元廣友美 : 「あいちシンクロトロン光センター 成果報告書 "201404050 水素曝露時の金属ナノ粒子の凝集抑制に関する研究"」
- [3] 宝野和博、弘津禎彦 : 「金属ナノ組織解析法」アグネ技術センター (2006)