



AichiSR

## 「水素吸蔵に着目したPd担持メソポーラスシリカの作成・評価」

Synthesis and characterization of Pd-dispersed-mesoporous silica for hydrogen storage property

<sup>1</sup>市川芳樹 Yoshiki Ichikawa, <sup>2,3</sup>日置辰視 Tatsumi Hioki,  
<sup>3</sup>杉本憲昭 Noriaki Sugimoto, <sup>3</sup>梶野勉 Tsutomu Kajino  
<sup>1,2</sup>一木輝久 Akihisa Ichiki, <sup>1,2,3</sup>元廣友美 Tomoyoshi Motohiro

<sup>1</sup>名古屋大学大学院工学研究科  
Graduate School of Engineering, Nagoya University,  
<sup>2</sup>名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター  
Green Mobility Collaborative Research Center, Nagoya University,  
<sup>3</sup>(株)豊田中央研究所  
ToyotaCentral Research & Development Labs., Inc.

### 1. 測定実施日

2014年5月23日 10時 - 14時00分 (1シフト), BL5S2  
2014年5月27日 10時 - 14時00分 (1シフト), BL5S1  
2014年9月9日 10時 - 14時00分 (1シフト), BL5S2  
2014年9月18日 10時 - 14時00分 (1シフト), BL5S2

### 2. 概要

将来の水素社会に向けて、水素が材料に及ぼす影響を調べる必要がある。パラジウム(Pd)は、白金(Pt)とともに高い触媒作用を持つが、貴金属の中では、唯一、高い水素吸蔵性も有する。ここでは、シリカメソ多孔体(MPS)に担持した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。大気雰囲気下では、メソ多孔体表面上のPdは、400℃程度で著しい粗大化が起ることがわかった。

### 3. 背景と研究目的

水素は二次エネルギー源であるが、再生可能エネルギーを含めた多様なエネルギー源から生成できること、排出物が水であることなどから、地球環境に優しいエネルギー媒体として注目されている。水素社会の構築には、水素が物質

に及ぼす影響についての深い知見が必要となる。水素社会では、燃料電池が重要なエネルギー変換技術となると考えられるが、燃料電池車においては、電極触媒や水素吸蔵材料の開発において、水素分子を水素原子に分割する触媒作用を有する、Pt などの貴金属ナノ粒子の挙動に関する知見が必要である。本研究では、メソサイズの細孔を有するメソポーラスシリカ (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、空気雰囲気下および水素雰囲気下において、放射光を用いた XRD 測定を行った。

#### 4. 実験内容

##### 4-1 試料

母材 MPS には、太陽化学製 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 ナノ粒子を分散させた粉末試料 (Pd/TMPS-1.5) を合成した。図 1 に合成プロセスを示す。乾燥温度や焼成温度は、一例である。

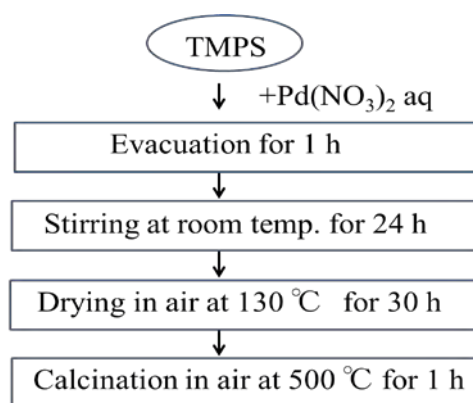


図1 Pd担持メソポーラスシリカの合成プロセス

##### 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、空气中昇温時および水素曝露時の Pd/TMPS の構造変化を調べた。X 線波長 : 1.2 Å にて、RT~500°C までの温度範囲で、Pd に着目した高角領域 ( $2\theta$  : 24~35 度)、および母材構造に着目した低角領域 ( $2\theta$  : 1~5 度) の回折プロファイルを取得した。

#### 5. 結果および考察

##### 5.1 大気雰囲気下昇温過程

TMPS-1.5 に、4mol% 分の Pd を含浸させ、室温で乾燥した試料について、試料温度を上昇させた時の Pd および母材 TMPS の構造変化を調べた。図 2 に昇温過程 PdO 101 回折ピークの温度変化

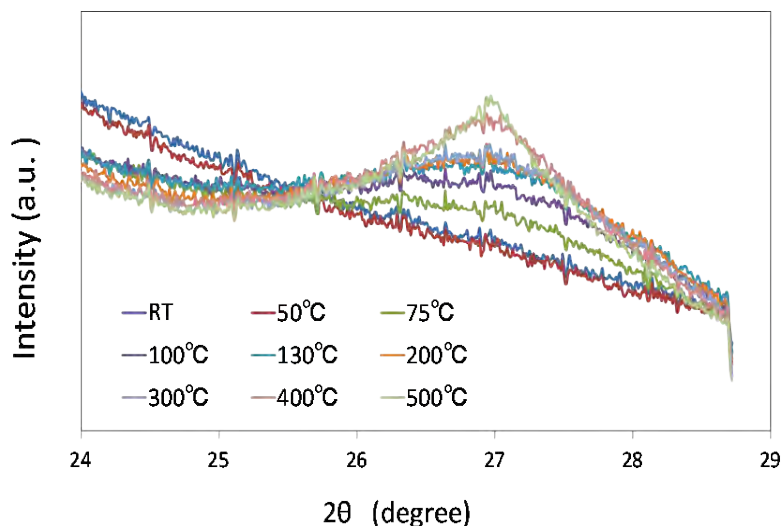


図2 4.0mol%Pd/TMPS-1.5について、室温乾燥後、空气中昇温した時のPdO 101 回折ピークの温度変化

変化を示した。図 2 からわかるように、室温で乾燥した状態では、PdO 101 の位置にピークはみられない。50℃まで温度を上げて状態は変わらなかった。しかし、75℃では、PdO のピークがわずかながら見られるようになり、温度上昇とともにピーク強度が徐々に強くなった。400℃から 500℃では、ピーク強度は、ほぼ飽和した。図 3 に PdO 101 ピークの線幅の温度変化を示した。

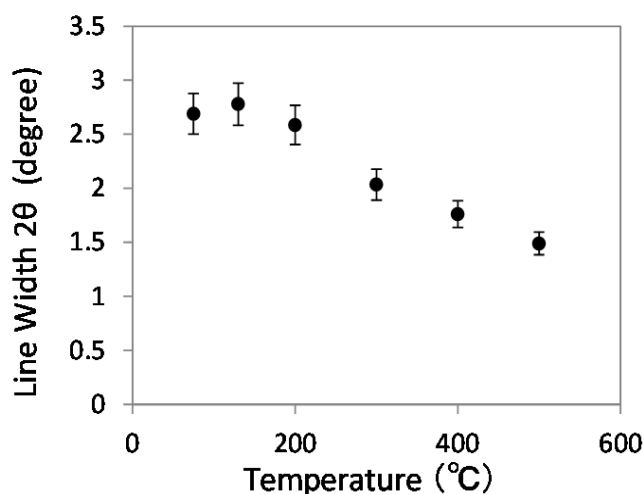


図3 PdO 101 回折ピークの線幅の温度変化

線幅は、PdO 結晶粒子のサイズを反映していると考え、PdO の形成と粒成長が、75~100℃程度の低温でも徐々にではあるが生じること、400~500℃では、十分に粒成長が進むことがわかる。

なお、XRD によって回折ピークがみられる最少の結晶粒子サイズは、~3nm 程度と推定されることから、図 2 の結果は、母材 TMPS-1.5 結晶粒子の表面に存在する PdO 粒子を観測していると考えられる。母材の細孔中に存在する PdO は、細孔径 1.8nm よりも小さく XRD では観測できないと考えられる。

図 4 は、図 2 と同じ試料において、同じ昇温過程における母材 100 回折ピークの温度変化である。50℃から 75℃に温度を上げたときに、急激にピーク強度の上昇がみられた。このピーク強度の急激な上昇が何に起因するのかは明確ではないが、PdO の形成が始まる温度と対応していることは、興味深い。残留水分が試料粉末からほぼ完全に除去されることと関係していることも考えられる。

図 4 には、2.2 度付近のピークの他に、1.7 度付近にもピークがみられるが、後者のピークは、微小角入射時の反射 X 線の遮蔽漏れの影響が考えられ、今後、確認が必要である。

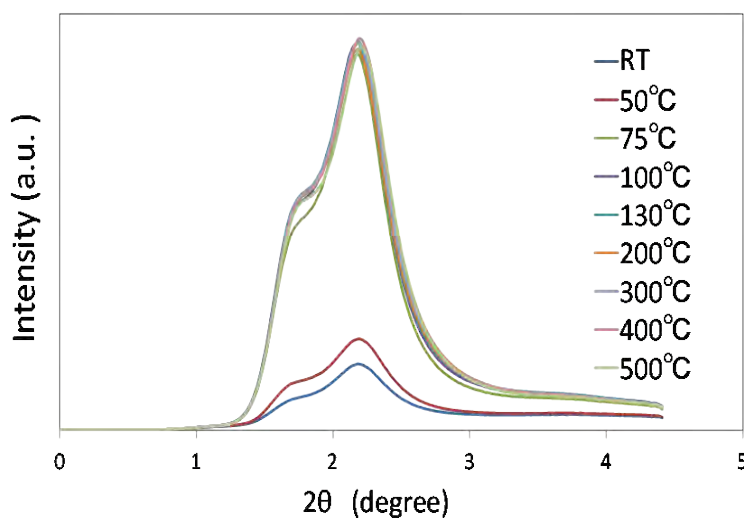


図4 4.0mol%Pd/TMPS-1.5における母材100回折ピークの温度変化

## 5.2 水素曝露

図 5 は、2mol%の Pd を担持した TMPS-1.5

を 130°C で大気中乾燥させた試料について、室温で真空引きした状態と真空引き後に 0.2 気圧の水素ガスを暴露した時の XRD スペクトルを比較したものである。母材の TMPS の構造を反映した 2.2 度付近の回折線、27 度付近の PdO 101 回折ピーク、および 31 度付近の金属 Pd 111 回折ピークのスペクトルを示した。この図よりわかるように、130°C で乾燥処理した状態では、Pd は PdO の状態にあるが、室温で 0.2 気圧の水素に曝されると、PdO は完全に金属 Pd に還元されることがわかる。このとき、図 5 (a) からわかるように、母材構造を反映した回折線は、真空引き状態と水素曝露状態ではほぼ重なっており、母材構造は、水素曝露によりほとんど影響を受けないことがわかる。

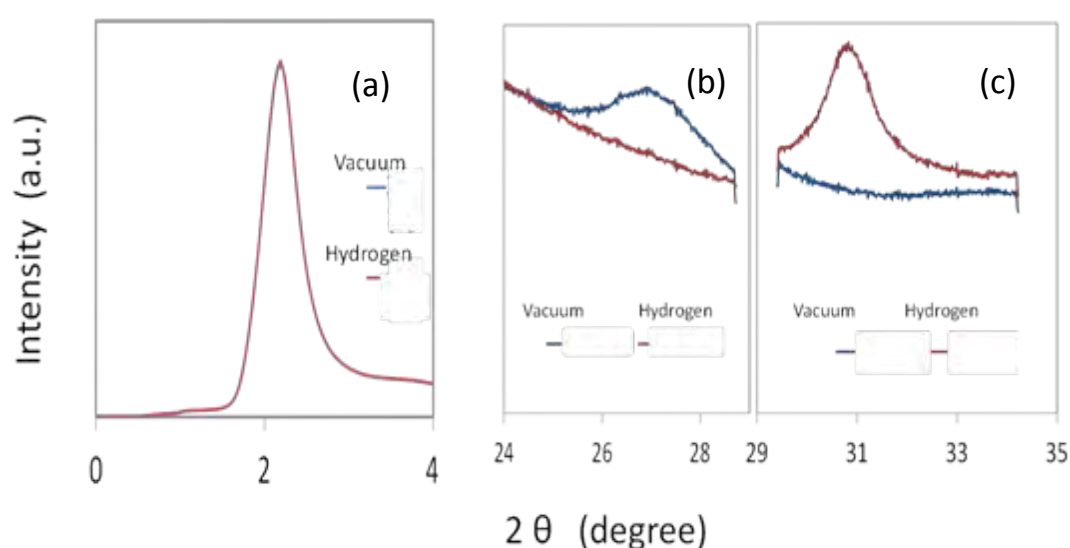


図5 2.0mol%Pd/TMPS-1.5について、130°C乾燥後、真空引きしたのち室温で0.2気圧の水素曝露処理前後のXRD回折プロファイルの比較。  
(a)母材 100回折ピーク、(b)PdO101回折ピーク、(c)金属Pd111回折ピーク

## 6. 今後の課題

メソポーラスシリカに担持された Pd は、熱処理や水素曝露により著しく粒成長することがわかった。空气中昇温では、75°C 付近で PdO の生成または凝集が生じ、400°C 付近では顕著な粗大化がみられた。また、室温での水素曝露によって、PdO から金属 Pd への還元反応が急激に生じることもわかった。しかし、ここで観測している PdO 粒子や金属 Pd 粒子は、母材のメソポーラスシリカ粒子の表面に存在しているものであり、細孔内部に存在すると考えられる Pd ナノ粒子については、その挙動は分からない。担持された Pd の大部分は細孔内に存在し、今回の空气中昇温や室温での水素曝露の実験条件下ではかなり安定であり、凝集・粒成長挙動は抑制されているものと推測される。このことを確認することが今後の課題である。電子顕微鏡による直接観測が必要と考えている。