



メソポーラスシリカ細孔内 Pd ナノ粒子の 水素雰囲気下構造変化観察

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，Pd，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て、ナノ粒子によるユニークな機能材料の開発が重要度を増していくと考えられる。そのような材料の研究に当たって、粒子径がよく制御され、熱的に安定なナノ粒子を合成することは非常に重要である。本研究では、メソポーラスシリカ細孔内のみ Pd ナノ粒子を析出させ熱的安定性を確保した試料を用意し¹、水素雰囲気下昇温時の構造変化を in-situ XAFS 測定によって観察することを目的とする。

2. 実験内容

Pd 担持メソポーラスシリカと窒化ホウ素の粉末を混合し、 $\phi 7$ mm、厚さ 0.5 mm のペレットを作製した。ホルダーに取り付けた後、セルに挿入し、水素を 100 cc/min で流しつつ昇温し、100°C刻みで 1000°Cまで測定を行った後、50°Cまで降温し再度測定を行った。

3. 結果および考察

測定された XAFS スペクトルを図 1 に示す。水素導入直後から(1)や(2)で示されるピークが左にシフトし、200°Cから再びピークが元の位置に戻っている様子が確認できる。これは Pd ナノ粒子の水素吸蔵・放出に伴う格子定数の変化によるものである。また、温度上昇に伴って波形が弱くなっているのがわかる。これは Pd の熱振動による、原子間に存在する電子の定在波の乱れが原因であると考えられる。

次に、EXAFS 動径分布関数を各温度で比較した。図 2 に、それぞれ水素導入前室温、水素導入後室温、水素気流中 100°C、水素気流中 200°Cの動径分布関数を示す。水素導入前の第 1 近接原子のピーク位置(2.5 Å付近)に対し、水素導入後の値は幾分増大し、温度上昇とともに水素吸蔵前の値に近くなっている。すなわち、水素吸蔵・放出に伴う Pd-Pd 原子間距離の変化の傾向が読み取れる。さらに温度が上昇すると、熱振動の寄与が大きくなり、動径分布関数のピークが小さくなった。

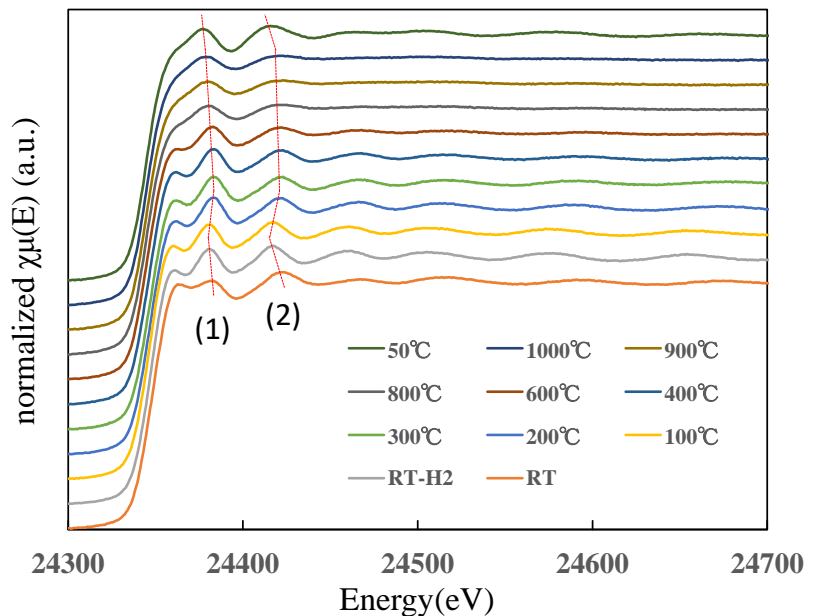


図 1. Pd ナノ粒子の水素雰囲気下昇温時 in-situ XAFS 結果

図 3 に、1000°Cまで温度上昇した後、50°Cまで降温した試料の動径分布関数を示す。図より、2.5 Å 付近の第 1 近接原子位置よりもかなり小さい 2.0 Å 付近にも比較的大きなピークがみられた。このピークも Pd-Pd 原子間距離に対応するとすると、バルクよりもかなり小さい値のものが一部存在することが示唆されるが、今後、詳細な検討が必要である。

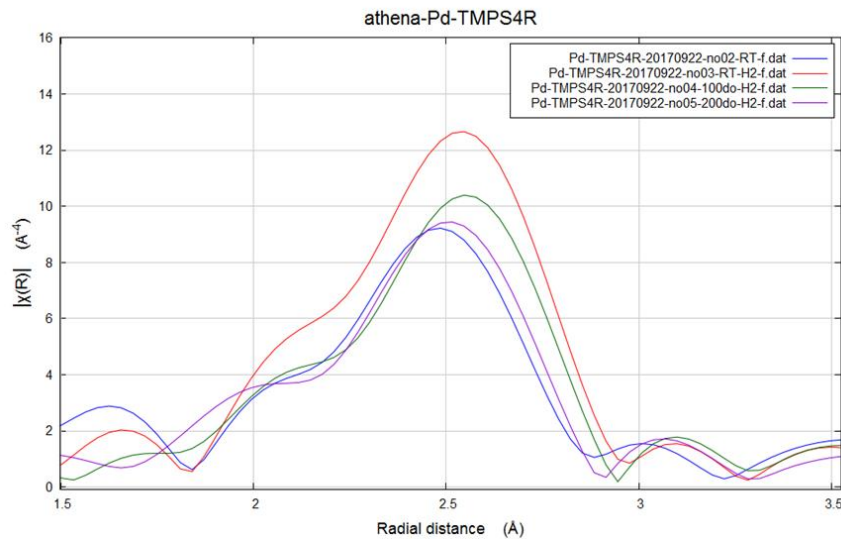


図 2 水素吸蔵・放出に伴う Pd-Pd 原子間距離の変化
 青：室温、水素気流導入前 赤：室温、水素気流導入後
 緑：100°C、水素気流中 紫：200°C、水素気流中

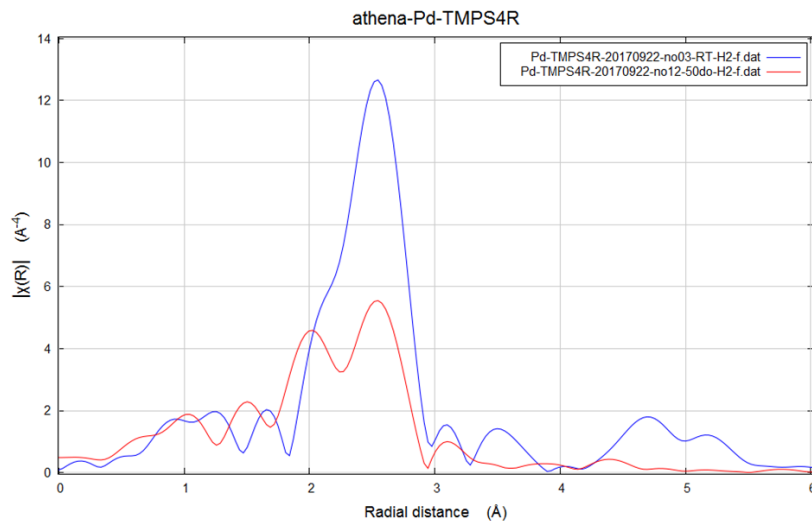


図 3 水素気流中で 1000°Cまで昇温後 50°Cまで降温した試料の動径分布関数（赤）と室温で水素気流導入後の試料の動径分布関数（青）の比較

4. 参考文献

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