



メソポーラスシリカ細孔内 Pd-Ni 合金ナノ粒子の 水素雰囲気下昇温時 in-situ XAFS 測定

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, Pd-Ni 合金ナノ粒子, 熱安定性, メソポーラスシリカ

1. 背景と研究目的

水素社会に向けて、ナノ粒子の水素雰囲気下におけるユニークな機能の研究開発が活発になると予想されるが、ナノ粒子は水素雰囲気下および高温条件下で凝集・粒成長しやすい。ナノ粒子を水素雰囲気下で運用するには、そのような条件下でも凝集・粒成長しない材料の開発が求められる。本研究では、Pd-Ni 系合金ナノ粒子をメソポーラスシリカ (MPS) 内に担持することで、水素雰囲気下での熱安定性を確保し、粒成長しない Pd-Ni 系合金ナノ粒子の開発を目指した。

2. 実験内容

本実験では、Pd:Ni = 1:1 の Pd_{0.5}Ni_{0.5} 合金ナノ粒子担持 MPS (太陽化学 (株) 製 TMPS-4R) 試料を用意し、その水素雰囲気下昇温時における構造変化を、Ni-K 吸収端及び Pd-K 吸収端における in-situ XAFS 測定によって観察した。まず、用意した試料と窒化ホウ素を混合して φ7 mm、厚さ 0.5 mm のペレットを作製した。次に、作製したペレットをホルダーに装着してフローセル内に挿入し、気密性を確保した。その後水素を 100 cc/min で流しながら昇温し、100°C 刻みで Ni-K 吸収端 XAFS 測定を行った。各温度到達後 10 分間保持したのちに、データ取得した。600°C まで昇温して測定した後、52°C まで降温し、再度測定を行った。その後 Pd-K 吸収端 XAFS を同じ試料で同様に測定した。

3. 結果および考察

Ni-K 吸収端における、水素雰囲気下昇温時 in-situ XAFS スペクトルを図 1 に示す。室温では NiO に近いスペクトルが得られ、昇温するにつれ Ni のスペクトルに近くなっていく様子が確認できる。この還元割合の温度変化を、Athena による XANES の線形結合フィッティング

({XANES スペクトル} = (1-x){NiO reference} + x {Ni reference}) によって求めた。それを図 2 に示す。100°C で 35 % 程度還元が進行し、400°C で 90 % 以上還元が進んでいることがわかる。

次に、Ni-K 吸収端及び Pd-K 吸収端において EXAFS の解析を行った。Ni-K 吸収端及び Pd-K 吸収端の EXAFS による動径分布関数を、それぞれ図 3、図 4 に示す。図 3 からは Ni-Pd 結合由来のピークが、図 4 からは Pd-Ni 結合由来のピークがそれぞれ確認できる。このことから、Pd ナノ粒子と Ni ナノ粒子はそれぞれ分離独立していないことがわかる。さ

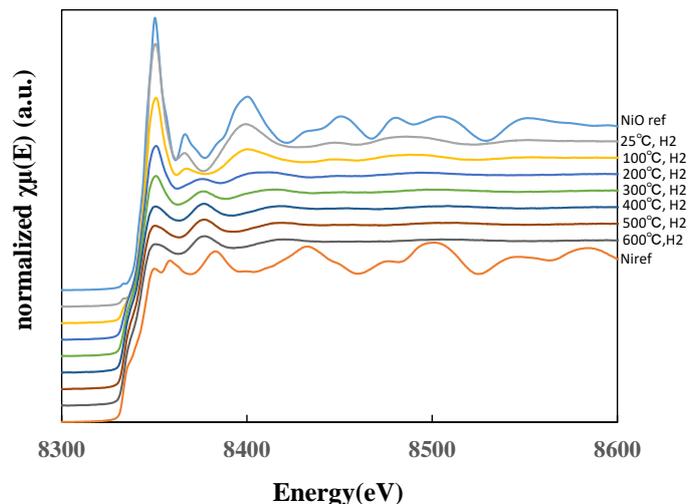


図 1. Ni-K 吸収端における水素雰囲気下昇温時 in-situ XAFS 測定結果

らに、それぞれの動径分布関数において Artemis を用いてカーブフィッティングを行った。その結果をそれぞれ表 1 及び表 2 に示す。ナノ粒子の構造における配位数の特徴として、金属元素 A と金属元素 B がモル比 1:1 の不規則合金である場合、 $N_{A-B}=N_{A-A}$ かつ $N_{A-B}=N_{B-A}$ が成り立つ。Pd-Ni 二元系状態図は全率固溶型であるので、還元処理後の合金ナノ粒子は不規則合金となっていると予測される。しかしながら、表 1 から $N_{Ni-Ni} \neq N_{Ni-Pd}$ 、表 2 から $N_{Pd-Pd} \neq N_{Pd-Ni}$ 、表 1 と表 2 から $N_{Ni-Pd} \neq N_{Pd-Ni}$ であるので、TMPS-4R 細孔内に担持した Pd_{0.5}Ni_{0.5} 合金ナノ粒子は不規則合金ではないことが示唆された。

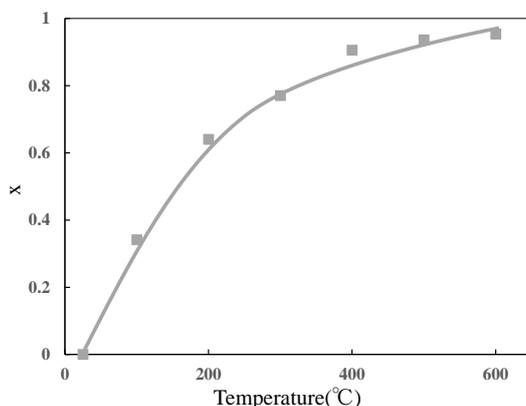


図 2 NiO の還元割合の推移

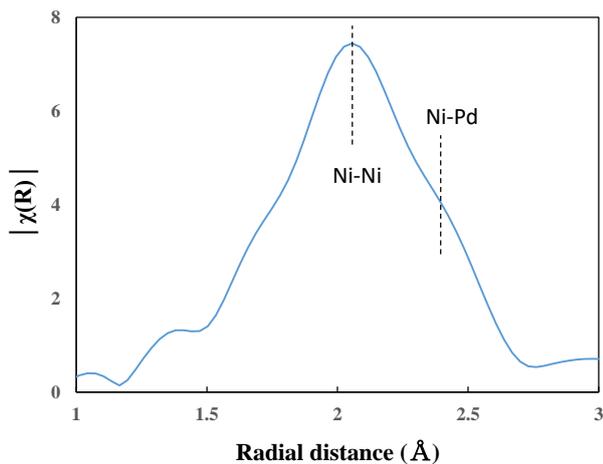


図 3 Ni-K 吸収端 EXAFS の動径分布関数

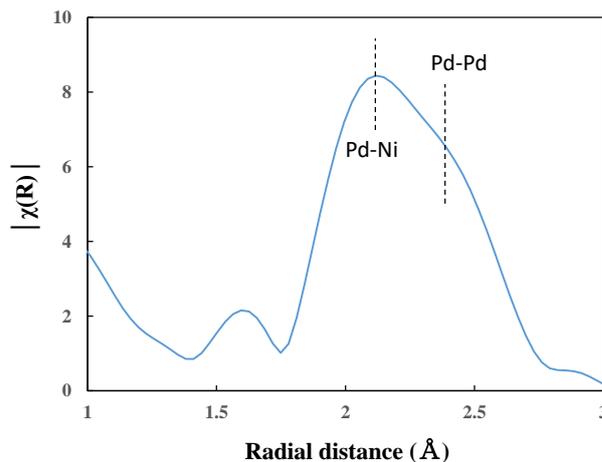


図 4 Pd-K 吸収端 EXAFS の動径分布関数

表 1. Ni_{0.5}Pd_{0.5}/TMPS-4R における Ni-K 吸収端の XAFS 解析結果

$R_{Ni-Ni}(\text{Å})^*$	$R_{Ni-Pd}(\text{Å})$	N_{Ni-Ni}	N_{Ni-Pd}	R-factor
2.469+/-0.032	2.573+/-0.010	5.8+/-1.3	3.3+/-0.95	0.0033

* $N_{i,bulk}=2.496 \text{ Å}$

表 2. Ni_{0.5}Pd_{0.5}/TMPS-4R における Pd-K 吸収端の XAFS 解析結果

$R_{Pd-Pd}(\text{Å})^*$	$R_{Pd-Ni}(\text{Å})$	N_{Pd-Pd}	N_{Pd-Ni}	R-factor
2.711+/-0.051	2.543+/-0.028	4.7+/-3.4	2.1+/-0.9	0.016

* $Pd_{bulk}=2.751 \text{ Å}$