



メソポーラスシリカ細孔内 Ni-Cu 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： Ni-Cu 合金ナノ粒子, 水素, 熱安定性, メソポーラスシリカ, 細孔

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利用するには、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、Ni-Cu 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 Ni-Cu 合金ナノ粒子の開発を目指した。

2. 実験内容

本実験では、2種類の Ni-Cu 合金ナノ粒子担持 MPS 試料 (Ni:Cu=4:1, 1:1) 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 Cu-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 $\phi 7$ mm、厚さ 0.5 mm のペレットを作製した。次に、作製した Ni:Cu=1:1 の試料のペレットをホルダーに装着してフローセル内に挿入した。その後水素を 100 cc/min で流しながら 600°C / 1.5 h で昇温し、2分30秒刻みで Ni-K 吸収端及び Cu-K 吸収端の XAFS 測定を同時に行った (1 スペクトル測定所要時間: 2分)。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、ペレットを Ni:Cu=4:1 の試料のものに交換し、Ni-K 吸収端と Cu-K 吸収端の XAFS をそれぞれ上記と同じ昇温条件で測定した。

3. 結果および考察

Ni:Cu=4:1, 1:1 の試料について、Ni-K 吸収端における水素雰囲気下昇温時 in-situ XAFS スペクトルをそれぞれ図 1 及び図 2 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

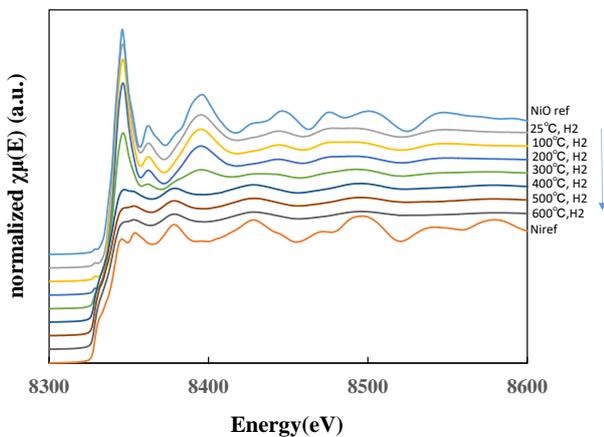


図 1 Ni:Cu=4:1 試料の Ni-K 吸収端における水素雰囲気下昇温時 in-situ XAFS 測定結果

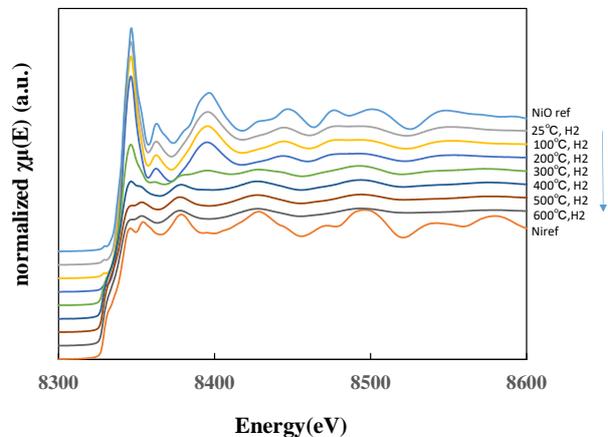


図 2 Ni:Cu=1:1 試料の Ni-K 吸収端における水素雰囲気下昇温時 in-situ XAFS 測定結果

ペクトルに近くなっていく様子が確認できる。この還元割合の推移を、Athena による線形結合フィッティングによって求めた。それを図 3 に示す。2 つの試料ともに 200°C~400°C で急激に NiO が還元されている様子がわかる。

次に、同試料について、Cu-K 吸収端において室温で取得した XAFS スペクトルを図 4 に示す。CuO 標準試料及び Cu₂O 標準試料の Cu-K 吸収端 XAFS スペクトルも図中に示した。3 つのスペクトルを比較すると、測定試料のスペクトルは CuO に近いものとなっていることがわかる。これにより、細孔内 Ni-Cu ナノ粒子中の Cu は、CuO の化学状態に近いと考えられる。

Ni-K 吸収端の EXAFS による動径分布関数を図 5 に示す。2.2 Å の位置に一つのピークが現れていることがわかる。これは Ni-Cu 結合及び Ni-Ni 結合によるピークが重なって現れているものと考えられる。

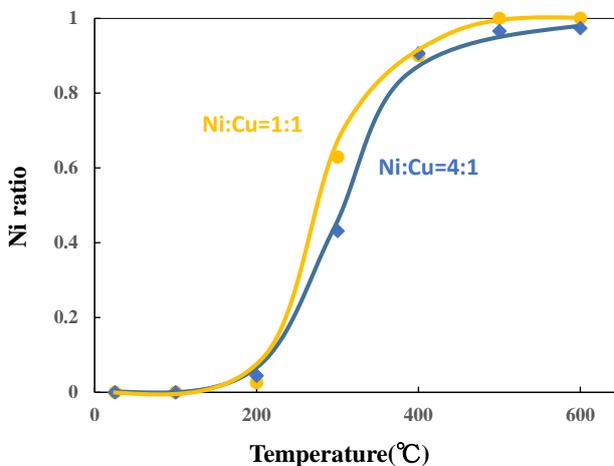


図 3 線形結合フィッティングによる NiO の還元割合

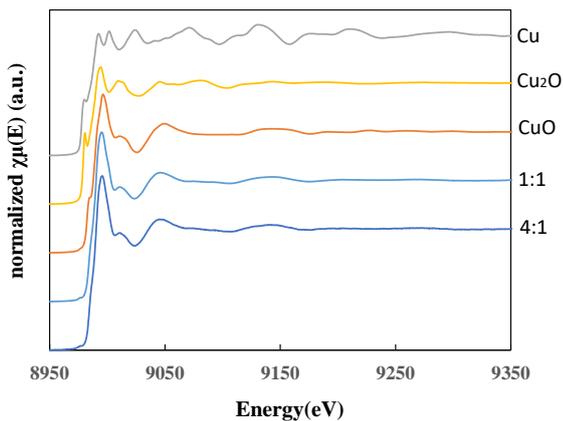


図 4 各試料の Cu-K 吸収端 XAFS 測定結果

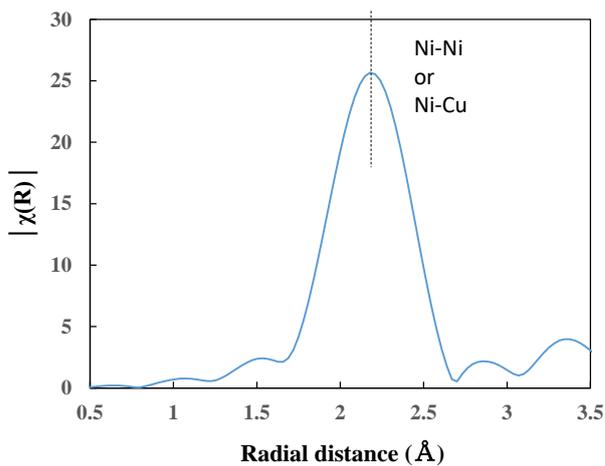


図 5 水素雰囲気下 600°C まで昇温した後室温まで降温した試料(Ni : Cu = 1 : 1) の Ni-K 吸収端 EXAFS 動径分布関数