



# メソポーラスシリカ細孔内 NiO ナノ粒子の 水素雰囲気下昇温時の挙動

中澤和也<sup>1</sup>，日置辰視<sup>2</sup>，一木輝久<sup>2</sup>，元廣友美<sup>1,2</sup>

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 ナノ粒子，メソポーラスシリカ，水素，熱安定性

## 1. 背景と研究目的

水素社会の実現にむけて、水素貯蔵技術の開発は重要な課題である。バルクの Pd は非常に高い水素吸蔵特性を示すが、ナノ粒子化によって水素吸蔵量が減少することが報告されている。一方で Pt はナノ粒子化すると水素吸蔵性が現れることが知られており、ナノ粒子化による水素吸蔵特性の変化には未解明な部分が多い。ナノ粒子として利用するに当たり、水素吸蔵に伴う発熱や高温雰囲気による粒子の粗大化は避けなければならない。我々は、メソポーラスシリカ（MPS）細孔内に金属や合金ナノ粒子を担持することにより熱安定性を確保することを検討している。本実験では、Ni ナノ粒子の MPS 細孔内担持を試みたものについて、水素雰囲気下で昇温した時の挙動を放射光を用いたその場 XRD 測定により調べることを目的とした。

## 2. 実験内容

サンプルとして太陽化学社製メソポーラスシリカ（TMPS-4R：平均細孔径 3.9 nm）に NiO を担持させたものを用意した。それを外径 0.7 mm の石英ガラス製キャピラリーに充填した。真空引きをした後、水素を 2 atm まで加圧・維持し、温度を上げながら XRD 測定を行った。

## 3. 結果および考察

図 1 に、 $2\theta=18^\circ\sim 36^\circ$ のプロファイルを示す。それぞれの温度で 10 分保持した後、測定に 20 分を要した。温度が  $400^\circ\text{C}$  となったあたりから Ni 由来のピークが現れ始め、 $550^\circ\text{C}$  では NiO 由来のピークが消失したことが確認できる。これにより、細孔内の NiO ナノ粒子は  $400^\circ\text{C}$  辺りで還元が始まることがわかった。一方、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  程度のバルク試料では NiO は  $300^\circ\text{C}$  では 3 分ほどで還元が終了することが知られている<sup>1</sup>。このことから、細孔内では NiO は安定化し、還元しにくくなっていると考えられる。

表 1 に Sherrer の式を用いて算出した NiO の還元前と還元後の粒子径を示す。表から、NiO の粒子径と還元後の Ni の粒子径はほぼ変わらないことがわかる。また、これらの粒子径は母材 MPS の細孔径よりも小さい。よって、試料中のナノ粒子は MPS 細孔内のみ担持されている

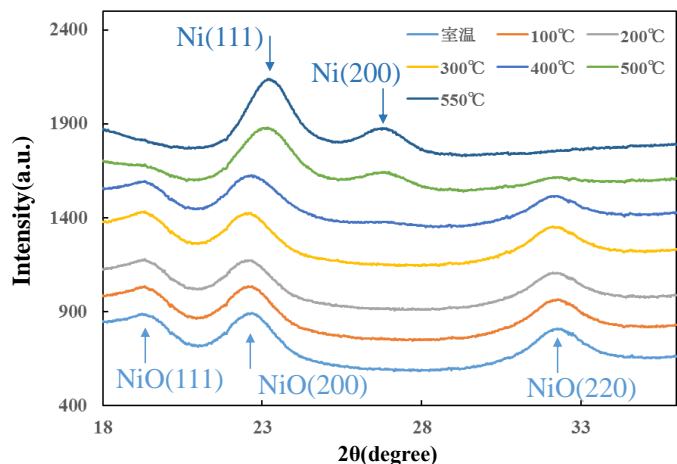


図 1 XRD プロファイルの温度変化

表 1 NiO 還元前後の粒子径の比較

	2θ (°)	半値全幅(°)	粒子径 (nm)
NiO	32.34	1.9	2.3
Ni	26.87	1.4	2.1

と考えられ、このことはMPS細孔内のNiナノ粒子は水素雰囲気下における高温条件下でも凝集せず、安定的に存在できることを示している。

図2は、NiO/TMPS-4Rを水素雰囲気下で昇温したときのNiOの還元挙動をXRDピーク面積から求めたものである。図2において、NiO ratioは、NiO(220)ピーク面積の温度変化であり、25°Cにおける強度に対する割合を示す。Ni ratioはNi(200)ピーク面積の温度変化であり、550°Cにおける強度に対する割合を示す。

図から、細孔内NiOナノ粒子の還元温度は、400°C~500°Cであることがわかる。

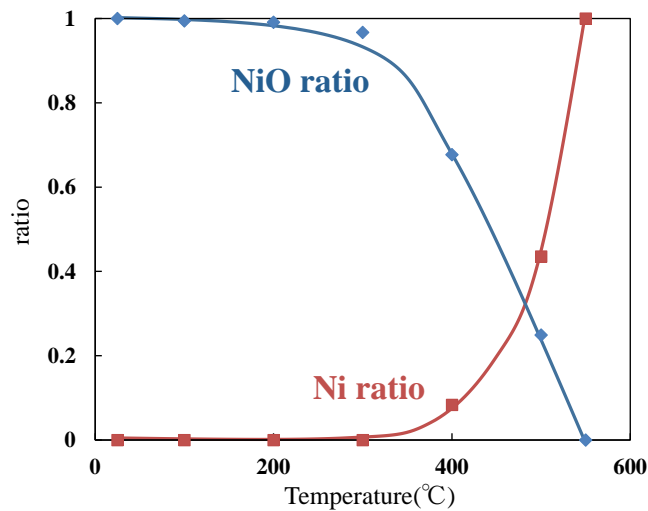


図 2. NiO の還元程度の温度変化

#### 4. 参考文献

1. 中島隼人ら、日本化学会誌, 1989, (4), pp.681~686.