



メソポーラスシリカ細孔内担持 Ni-Cu 合金ナノ粒子の水素雰囲気下熱安定性の研究

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

1. 背景と研究目的

水素社会に向け、水素雰囲気下でのナノ材料のユニークな機能の応用が進むと考えられるが、ナノスケールの金属・合金粒子は、還元雰囲気下で凝集・粒成長しやすい。このため、水素雰囲気下、高温まで当初のナノサイズを維持できるようなナノ粒子材料の開発が望まれる。本研究は、メソポーラスシリカ (MPS) 細孔内に合金ナノ粒子を担持したものについて、水素雰囲気下での熱的安定性を調べることを目的とする。

2. 実験内容

MPS として太陽化学(株)の細孔径約 4 nm の TMPS-4R を用い、これに浸漬法[1]により Ni-Cu 合金 (Ni:Cu モル比 = 1 : 1 および 4 : 1) を担持した試料 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{TMPS-4R}$ および $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}/\text{TMPS-4R}$ を準備した。

これらを、 $\phi 0.3 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ の石英ガラスキャピラリーに充填し、真空排気と水素加圧が可能な試料ホルダーに取り付けた。ホットガス吹付により温度制御した。入射 X 線のエネルギーは、15keV を用いた。

3. 結果および考察

$\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{TMPS-4R}$ についての結果を、Fig. 1 に示す。合成後の状態のものを、室温 (25°C) 大気雰囲気

で測定したものが (a) である。3つの幅の広いピークがみられるが、これらのピーク位置は、バルク NiO のデータに近い。バルク CuO もしくは Cu_2O の最強線の位置にはピー

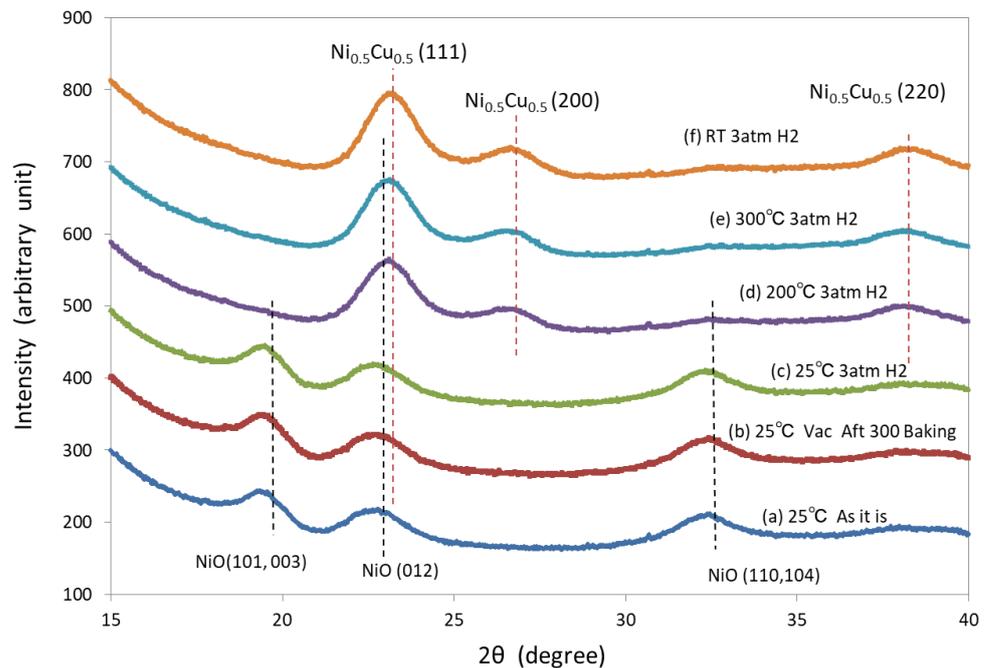


Fig. 1 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{TMPS-4R}$ の水素雰囲気下昇温時のXRDプロファイル

- (a) 25°C, 大気雰囲気, 合成直後
 (b) 300°Cで真空ベーキング後, 25°C, 真空排気状態 (Vac)
 (c) 25°C, 3気圧 H_2 加圧状態, (d) 200°C, 3気圧 H_2 加圧状態
 (e) 300°C, 3気圧 H_2 加圧状態, (f) 25°C, 3気圧 H_2 加圧状態
 (g) 25°C, 真空排気状態

黒点線：バルクNiOのピーク位置、
 橙点線：バルク $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金のピーク位置

クがみられないことから NiO 構造において、Ni 原子を Cu 原子がランダムに置換した合金酸化物 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}$ として存在するものと考えられる。

300°Cで真空ベーキング処理を施した後、室温迄降温して真空引き状態で測定したものが (b)、その後、室温 3 気圧迄水素加圧して測定したものが (c) である。これら室温で測定した 3 つのプロファイルはほとんど重なる。その後、3 気圧水素雰囲気下で 300°C まで昇温してデータを取得した。Fig. 1 からわかるように、200°C 以下で酸化物の還元が始まり、200°C では $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金ナノ粒子として存在するものと思われる。

Fig. 1(f) における XRD 回折ピークの幅より、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金ナノ粒子の平均粒子径は、2.3 nm と見積もられた。この値は、TMPS-4R の細孔径よりも小さく、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金ナノ粒子は、細孔内に担持されていることを示す。また、X線回折ピークの幅は、水素雰囲気下で温度を 300°C まで上げてほとんど変わらず、ナノ粒子が凝集・成長しないことを示している。

Fig. 2 は、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ /TMPS-4R についての結果である。この場合も、(a) の状態では、NiO 構造において Ni 原子の 20% を Cu 原子がランダムに置換した状態にあると考えられる。300°C で真空ベーキングした後、25°C まで降温して 3 気圧まで水素加圧してもプロファイルは変わらない。さらに 3 気圧水素雰囲気下で昇温すると、300°C 付近から還元が進み、400°C ではかなり還元された状態にあるとみられる。TMPS-4R の細孔内に担持された NiO は、還元温度が 400°C 付近と高かったが、20% を Cu 置換した $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ では、 $\sim 300^\circ\text{C}$ に低下し、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}$ では、 $\sim 200^\circ\text{C}$ 以下まで低下することがわかった。Fig. 2 (g) の XRD ピークの半価幅から見積もった $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ 合金粒子のサイズは、1.9 nm であった。この値も、TMPS-4R の細孔径よりも小さく、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ 合金ナノ粒子は、細孔内に担持されて、水素雰囲気下で少なくとも 400°C まで粗大化せず、熱的に安定であることが示された。

Fig. 2 は、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ /TMPS-4R についての結果である。この場合も、(a) の状態では、NiO 構造において Ni 原子の 20% を Cu 原子がランダムに置換した状態にあると考えられる。300°C で真空ベーキングした後、25°C まで降温して 3 気圧まで水素加圧してもプロファイルは変わらない。さらに 3 気圧水素雰囲気下で昇温すると、300°C 付近から還元が進み、400°C ではかなり還元された状態にあるとみられる。TMPS-4R の細孔内に担持された NiO は、還元温度が 400°C 付近と高かったが、20% を Cu 置換した $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ では、 $\sim 300^\circ\text{C}$ に低下し、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}$ では、 $\sim 200^\circ\text{C}$ 以下まで低下することがわかった。Fig. 2 (g) の XRD ピークの半価幅から見積もった $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ 合金粒子のサイズは、1.9 nm であった。この値も、TMPS-4R の細孔径よりも小さく、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ 合金ナノ粒子は、細孔内に担持されて、水素雰囲気下で少なくとも 400°C まで粗大化せず、熱的に安定であることが示された。

4. 参考文献

[1] Y. Ichikawa et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016, Vol. 16, No. 12, pp.12947–12951.

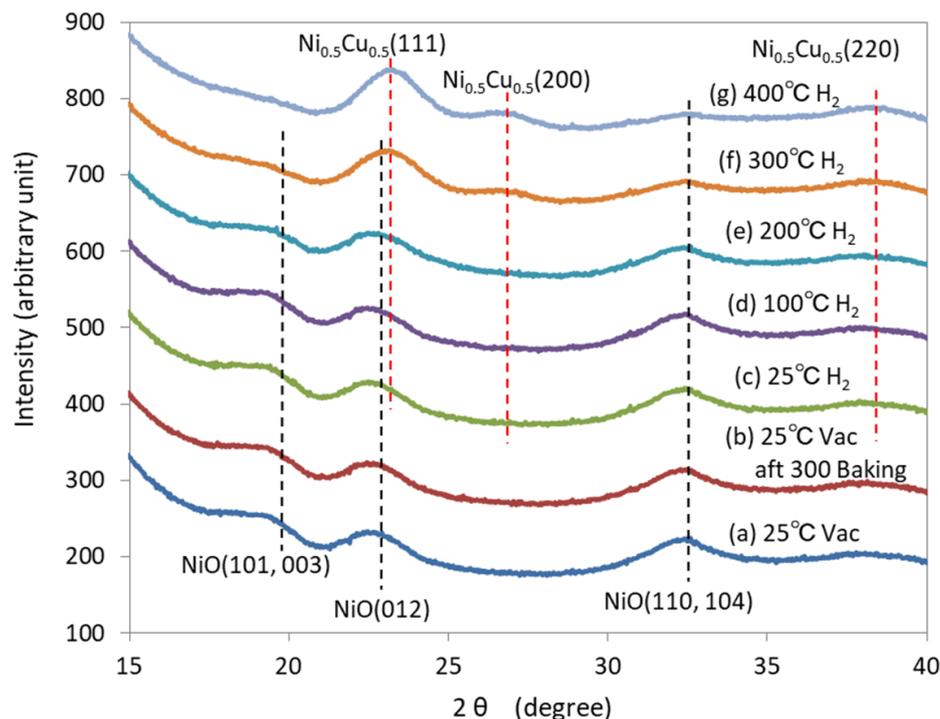


Fig. 2 $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ /TMPS-4Rの水素雰囲気下昇温時のXRDプロファイル
 (a) 25°C, 合成後真空排気状態 (Vac)
 (b) 300°Cで真空ベーキング後, 25°C, 真空排気状態 (Vac)
 (c) 25°C, 3気圧 H_2 加圧状態, (d) 100°C, 3気圧 H_2 加圧状態
 (e) 200°C, 3気圧 H_2 加圧状態, (f) 300°C, 3気圧 H_2 加圧状態
 (g) 400°C, 3気圧 H_2 加圧状態
 黒点線: バルクNiOのピーク位置、
 橙点線: バルク $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金のピーク位置