



## メソポーラスシリカ細孔内 Ni ナノ粒子の水素雰囲気中等温保持時その場 XAFS 測定

山口耕平<sup>1</sup>、杉山翔太<sup>1</sup>、日置辰視<sup>2</sup>、一木輝久<sup>3</sup>、元廣友美<sup>1,3</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 大学院 工学研究科、3 名古屋大学 未来社会創造機構

キーワード：水素吸蔵合金、Ni ナノ粒子、Ni-Pd ナノ粒子、還元速度、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行われているが、ナノ粒子は水素雰囲気中・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中で運用するには、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、メソポーラスシリカ (MPS) 細孔内に担持した Ni 金属の酸化物粒子が水素雰囲気下昇温によって還元される挙動を、その場 XAFS 測定により調べ、バルク NiO 粒子の場合と比較した。

### 2. 実験内容

本実験では、NiO バルク粉末 (高純度化学製、平均粒子径約 1  $\mu\text{m}$ )、および、NiO ナノ粒子を担持した MPS (太陽化学 (株) 製 TMPS-4R、平均細孔径 3.9 nm) 試料 (NiO/TMPS-4R と表記) を用意し、水素雰囲気 (100mL/min の水素気流) 下等温保持時における各温度における金属酸化物粒子の還元速度の変化を、Ni-K 吸収端 XAFS 測定によって調べた。まず、用意した試料と窒化ホウ素を混合して  $\phi 7 \text{ mm}$ 、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石英製試料ホルダーに装着し、室温で疑似空気 ( $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ) 気流 (100mL/min) 中で約 0.5 h 保持した。その後、疑似空気気流中で所定温度まで昇温・保持した後、疑似空気を水素に切り替えて、100mL/min の水素気流下で Ni-K 吸収端 XAFS スペクトルの時間変化を 1 分刻みで測定した。疑似空気から水素ガスに切り替えるのに約 1 分が必要であった。また、各温度での測定毎にペレットを未使用のものに取り換えた。

### 3. 結果および考察

図 1 は、NiO バルク粉末について疑似空気雰囲気中で所定温度まで昇温・保持した後、疑似空気を水素に切り替えたときの、NiO の還元割合の時間変化を示したものである。還元割合 ( $[\text{Ni 金属成分}] / ([\text{NiO 成分}] + [\text{Ni 金属成分}])$ ) は、NiO および金属 Ni の参照スペクトルを用いて、XAFS スペクトルに Linear Combination Fitting を適用して求めた。

図 2 は、同様にして得られた、NiO/TMPS-4R についての結果である。

図 1 からわかるように、バルク NiO 粒子に関しては、300°C で水素気流中に約 15 分保持することで還元がほぼ終了した。

それに対して、図 2 に示されるように、細

孔内 NiO ナノ粒子は 300°C では 10 分保持しても還元がほとんど進まず、450°C で水素気流中に 20 分保

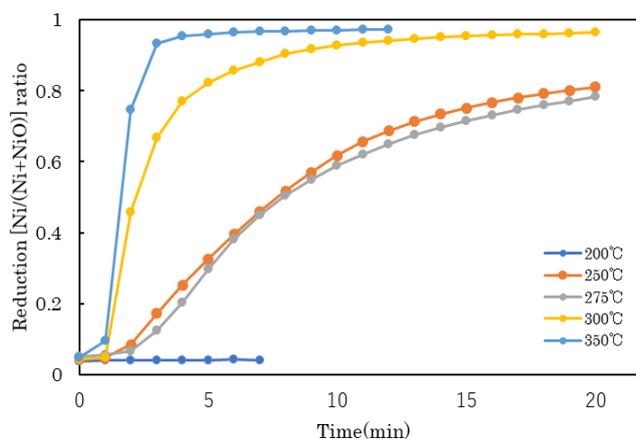


図 1 種々の温度において NiO 粉末を水素雰囲気にした時の還元割合の時間変化

持することで還元がほぼ終了した。このことは、MPS 細孔内 NiO ナノ粒子は水素雰囲気中でバルク粒子に比べて還元されにくく、細孔内では酸化物相が高温まで安定的に存在することを示唆するものである。還元されにくくなる原因として、次式の還元反応



の際に生じる水が MPS 細孔内では高温まで蒸発せずに残存し、この水が障壁となって水素が NiO ナノ粒子にまで到達しないという可能性が考えられる。

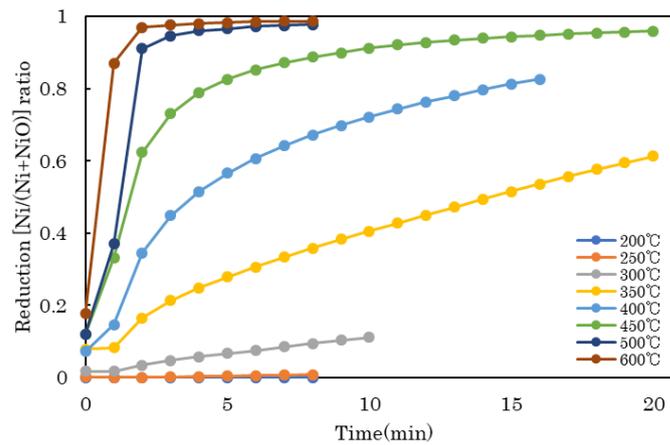


図2 種々の温度において NiO/TMPS-4R を水素雰囲気にした時の還元割合の時間変化

#### 4. 今後

細孔内ナノ粒子の水素雰囲気下の還元反応に対する生成水の影響について検討する。