



メソポーラスシリカ細孔内 Ni-Pd 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¹、杉山翔太¹、日置辰視²、一木輝久³、元廣友美^{1,3}

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。前報¹⁾において、NiO バルク粒子よりも MPS 細孔内に担持された NiO ナノ粒子のほうが還元されにくい（還元温度が高い）ことを報告し、還元に伴う MPS 細孔内生成水が影響している可能性があることを示唆した。本報告では、室温でも還元反応が進む Pd 金属を Ni に 50 原子% 添加した Ni_{0.5}Pd_{0.5} 合金酸化物を MPS 内に担持した試料を合成し、その水素雰囲気下昇温時の還元挙動を調べ、前報の結果と比較検討した。

2. 実験内容

本実験では、Pd_{0.5}Ni_{0.5} 合金酸化物の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（(Pd_{0.5}Ni_{0.5})O/TMPS-4R と表記）を用意し、水素雰囲気（100 mL/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石英製試料ホルダーに装着し、室温で疑似空気（N₂:O₂=4:1）気流（100 mL/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、100 mL/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、(Pd_{0.5}Ni_{0.5})O/TMPS-4R 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（[Ni 金属成分]/([NiO 成分]+[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 1 から細孔内 Pd_{0.5}Ni_{0.5} 合金酸化物ナノ粒子では、各温度である程度の還元率まで還元が急速に進んだのち、還元が進まなくなることがわかる。この現象は、MPS 細孔内ナノ粒子が還元される反応を前期（t=0~1min）と後期（t=1~20 min）に分けて説明できる。反応の前期では、Pd 原子の水素解離吸着能が高いため還元が急速に進む。すなわち、(1) 式に示すように、水素が Pd_{0.5}Ni_{0.5} 酸化物表面に解離吸着し、その水素原子と Pd_{0.5}Ni_{0.5}O の間で還元反応が速やかに進行する。



反応の進行とともに水が生じるが、この水は、ほとんど蒸発しないで細孔内に蓄積される。反応の後期では、生じた水がナノ粒子全表面を覆うと考えられ、この水膜が水素拡散の律速となり、急激に還元反応が進まなくなると考えられる。

実際、細孔凝縮の式 (Kelvin 凝縮)、

$$\ln(\text{飽和蒸気圧} / \text{その時の水蒸気圧}) = 2 \times \text{水のモル体積} \times \text{水の表面張力} \times \cos \theta \times (\text{細孔半径} \times \text{気体定数} \times \text{温度})^{-1} \quad (2)$$

において、細孔内での相対湿度 = その時の水蒸気圧 / 飽和水蒸気圧 = 0.80、0.85、 θ (水の TMPS に対する接触角) $\sim 0^\circ$ とし、水のモル体積 = $18 \times 10^{-6} \text{ [m}^3/\text{mol}]$ 、水の表面張力 = 0.072 [N/m] 、気体定数 = $8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いると、細孔内の湿度が 80% であれば 444°C 、85% であれば 713°C までは細孔内に水が凝縮するという結果が得られる。このことから、数百 $^\circ\text{C}$ の高温まで細孔内に水が残存する可能性は高い。

前報で報告したように、MPS 細孔内担持 NiO ナノ粒子 (平均粒子径 $\sim 3\text{nm}$) は、平均粒子径約 $1 \mu\text{m}$ のバルク粒子よりも $\sim 100^\circ\text{C}$ 程度還元温度が高いことが示された。これは、本報告の結果により、還元に伴って生じる水が細孔内では高温まで残留することによることが明確になった。

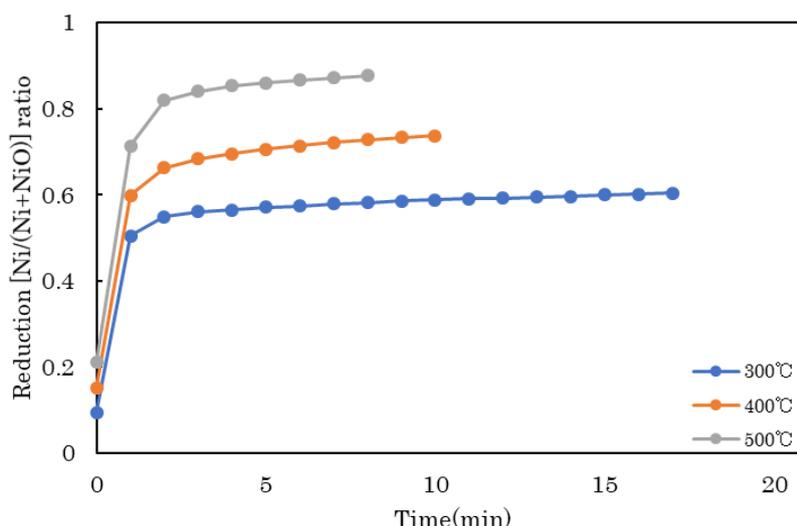


図 1 種々の温度において $(\text{Pd}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}/\text{TMPS-4R}$ を水素雰囲気にした時の還元割合の時間変化

4. 結論

MPS 細孔内の NiO ナノ粒子や $\text{Ni}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{O}$ ナノ粒子は、NiO バルク粒子と比べ水素雰囲気下での還元反応が進みにくいことがわかった。これは、ナノスケールの細孔内では還元反応によって生じた水がナノ粒子表面を覆って高温まで残存し、水素の拡散を律速するためと考えられる。

5. 参考文献

- [1] 山口耕平、杉山翔太、日置辰視、一木輝久、元廣友美、あいち SR 成果報告書 (実験番号: 201805035)、「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」