



メソポーラスシリカ細孔内 Pd-Ni 合金ナノ粒子の 水素雰囲気中その場 XRD 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、熱安定性、メソポーラスシリカ

1. 背景と研究目的

水素社会の実現に向け、水素輸送・貯蔵技術の確立は重要な課題である。それに対するキーマテリアルとして水素吸蔵合金がある。バルクの水素吸蔵合金の構造や水素吸蔵特性はよく研究されているが、金属・合金ナノ粒子については未知の点が多い。ナノ粒子として利用するにあたり、熱による粒子の粗大化を避ける必要がある。

本実験では、Ni-Pd 合金ナノ粒子をメソポーラスシリカ細孔内に担持したものについて、合成直後と水素雰囲気中 650°C で還元したものの粒径を放射光を用いたその場 XRD により測定し、その熱安定性を検討した。

2. 実験内容

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 Ni-Pd ナノ粒子 (原子比 Ni: Pd=4:1) を担持させた試料 ($\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}/\text{TMPS-4R}$ と表記) を含浸法により作製した。ナノ粒子の TMPS-4R 細孔内担持のため、前駆体水溶液にクエン酸を加えたものに TMPS-4R 粉末を投入して混合した後、疎水性溶媒で洗浄し、乾燥処理後、固形物を大気中 400°C で 2 時間熱処理した^[1]。合成後は、ナノ粒子は酸化状態となっていた。外径 0.3 mm の石英ガラス製キャピラリーに試料を充填し、真空排気と水素加圧が可能なアルミニウム製試料ホルダーに取り付けた。最初に、試料を充填したキャピラリー内を排気した。キャピラリー内の真空度は 10 Pa 程度と推定される。キャピラリー内を十分に排気した後、徐々に水素加圧した。水素を 2 atm の圧力まで充填し、その圧力下でキャピラリー温度を室温から 650°C まで昇温し、試料を還元させた。その後、650°C で真空排気した後、室温まで真空中降温し、室温で XRD 測定を行った。

3. 結果および考察

本実験では、650°C で還元後、MPS 細孔内のナノ粒子が凝集・粗大化していないかどうかを確認した。 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2})\text{O}/\text{TMPS-4R}$ 試料について、20° ~40° の角度域での XRD プロファイルを図 1 に示す。

図 1 からわかるように、 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2})\text{O}/\text{TMPS-4R}$ 試料に関して、還元前のプロファイルのピークはバルクの NiO (NaCl 型) のピークと一致する。650°C で還元後、室温で再び測定したプロファイルを見ると NiO のピークが消失し、Ni 由来のピークが現れていることから、完全に還元されていることが示唆される。この図において、 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2})\text{O}$ 酸化物および $\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ 合金由来のピークとして、それぞれ NiO および Ni 金属のピーク位置を代用して示している。NiO と $(\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2})\text{O}$ および $\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ 合金と Ni 金属とで XRD ピーク位置に大きな違いはないと仮定した。

図 1 の XRD ピークから、Scherrer の式を用いて粒子径を算出した結果を表 1 に示す。表 1 から $(\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2})\text{O}/\text{TMPS-4R}$ の粒子径は還元前が 2.3 nm、還元後が 2.6 nm である。これらの値は TMPS-4R の平均粒径である 3.9 nm よりも小さい。したがって、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}/\text{TMPS-4R}$ においては水素雰囲気中で 650°C まで細孔内担持ナノ粒子の凝集・粗大化を生じないと言える。

4. まとめ

メソポーラスシリカの細孔内部に担持された $\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ 合金ナノ粒子は、水素雰囲気下 650°C においても粗大化されず、水素雰囲気中で高温まで安定であることがわかった。

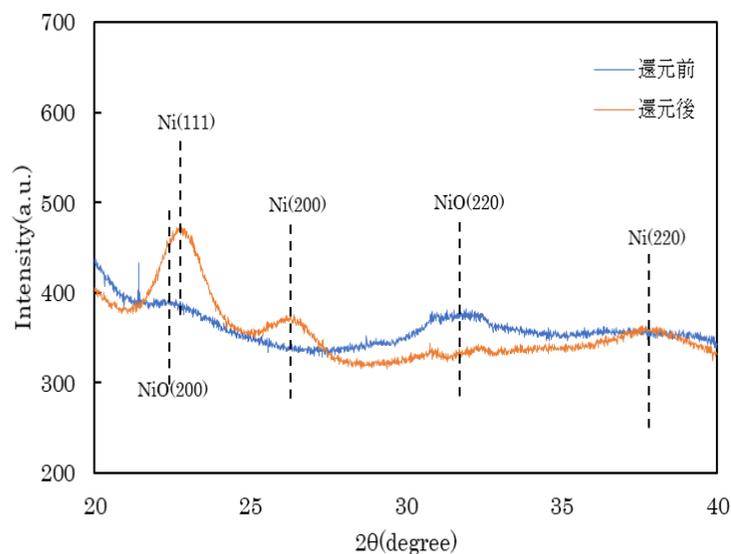


図1 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2})\text{O}/\text{TMPS-4R}$ の還元前と水素中 650°C 還元処理後の XRD スペクトルの比較

表1 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2})\text{O}/\text{TMPS-4R}$ 試料の還元前後の平均粒子径

XRD データ	ピーク位置 (2θ)	半値全幅 ($^\circ$)	粒子径 (nm)
還元前	22.4	1.89	2.3
還元後	22.7	1.64	2.6

5. 参考文献

1. Y. Ichikawa et al., J.Nanosci.Nanotechnol. **16** (2016) pp.12947-12951.