

超多孔性炭素に原子レベルで高分散したニッケル周囲の局所構造の解明 Analysis of Local Structure around Atomically Dispersed Nickel in Super-porous Carbons

丸山 純^a, 西原 洋知^b, 松浦 健太^b, 松尾 吉晃^c, 谷 文都^d
Jun Maruyama^a, Hirotomoto Nishihara^b, Kenta Matsuura^b, Yoshiaki Matsuo^c, Fumito Tani^d

^a大阪市立工業研究所, ^b東北大学, ^c兵庫県立大学, ^d九州大学
^aOsaka Municipal Technical Research Institute, ^bTohoku University,
^cUniversity of Hyogo, ^dKyushu University

超多孔性の炭素に原子レベルで高分散した Ni クラスタは室温で水素を化学吸着し、なおかつスピルオーバーして水素ラジカルを炭素に送り込むことができる。このため、新規の水素貯蔵材料開発への利用が期待できる。しかし、Ni クラスタは粒径が極めて小さいため XRD では検出ができず、TEM での分析にも限界がある。そこで本研究では XAFS によりこの活性な Ni クラスタの構造解析を行う。

キーワード： Ni クラスタ、水素吸蔵、XAFS

背景と研究目的：

燃料電池自動車(FCV)が搭載する水素貯蔵容器は超高压(70 MPa)のガスボンベであり、容量と重量の低減が求められている。また、超高压に耐える強度を確保するため大量の炭素繊維が使用されておりコストが高いことも問題である。これらの問題を解決するには、水素吸蔵材料を利用しボンベ圧力を 35 MPa レベルまで低減させることが望ましい。水素吸蔵材料は一般に、水素吸蔵合金、化学水素化物、物理吸着系材料の 3 種類に大きく分類できる。この中で、物理吸着系の材料は水素放出に加熱が不要、サイクル特性に優れるなど大きな利点があるが、貯蔵量が室温で 1~2 wt%と低いことが最大の欠点である[1]。そこで近年期待されているのが、物理吸着に加えてスピルオーバーした原子状水素を貯蔵する新しい水素貯蔵方式である[2]。高比表面積の材料に数%の金属ナノ粒子を担持すると、このような貯蔵が可能になる。しかし従来の材料は Pt、Pd、Ru など高価な金属が用いられていた。我々の研究グループでは、サイズが数 nm 以下の極めて微小な鉄やニッケルのナノ粒子・ナノクラスタを超高分散した新しい金属担持炭素を調製し、水素貯蔵に利用する検討を行っている。本測定の主目的は、炭素に担持された超微分散の Ni 種の状態を XAFS によって分析することである。

実験：

標準試料として、ニッケロセン(NC)、硝酸ニッケル 6 水和物(NN)、酸化ニッケル(NiO)、ニッケル箔を用いた。測定した試料は、ゼオライト鑄型炭素(ZTC)[3][4]にニッケロセンを気相担持した ZTC-NC(v)、液相担持した ZTC-NC(l)、硝酸ニッケルを液相担持した ZTC-NN(l)、およびこれらを 300°C で熱分解したもの(それぞれ、ZTC-NC(v)R、ZTC-NC(l)R、ZTC-NN(l)R)である。また、金属含有ポルフィリンを炭素化して調製した試料の分析も行った。利用した装置は透過 XAFS 測定装置(BL14B2 ビームライン)である。試料粉末は窒化ホウ素の粉末と混合して直径 5 mm のペレットにし、測定に用いた。透過法 XAFS 測定にて、Ni-K 吸収端の分析を行った。基本的に試料は室温、大気中で測定した。300°C で熱分解した試料については大気に暴露できないため、予め不活性雰囲気にてポリエチレンバックに封入し、バックから取り出さずに透過法にて直接測定した。また、バックに封入した試料に酸化の影響が無いことを確認するため、ガラス製の密閉容器に熱分解前の試料を入れ、窒素流通下で 300°C で熱分解し、50°C まで冷却した後に測定を行った。この比較実験により、今回の測定において空気による酸化の影響は無いことを確認した。

結果および考察：

今回測定に用いた ZTC-NC(v)R、ZTC-NC(l)R、ZTC-NN(l)R を高角散乱環状暗視野走査透過顕微

鏡(STEM-HAADF)にて観察すると、いずれの試料においても、Ni は数 nm 以下の微小な粒子として存在している。ZTC-NC(v)R においては、1 nm 以下の特に微小な Ni クラスターが大量に存在していることがわかっている。また、サイズが数 nm 以下と微小であるため、これらの試料の X 線回折パターンには Ni 種に由来するピークが何も検出されないことも確認している。

ZTC、ZTC-NC(v)R、ZTC-NC(l)R、ZTC-NN(l)R について 0~80°C における H₂ 吸脱着等温線測定も実施しており、ZTC、ZTC-NC(l)R、ZTC-NN(l)R においては、一般的な物理吸着に見られるように温度の上昇と共に吸蔵量が減少するが、ZTC-NC(v)R のみが温度の上昇と共に水素吸蔵量が増加する特異的な挙動を示すことがわかっている。そこで、Ni 周囲の微細構造を XAFS により詳しく分析した。

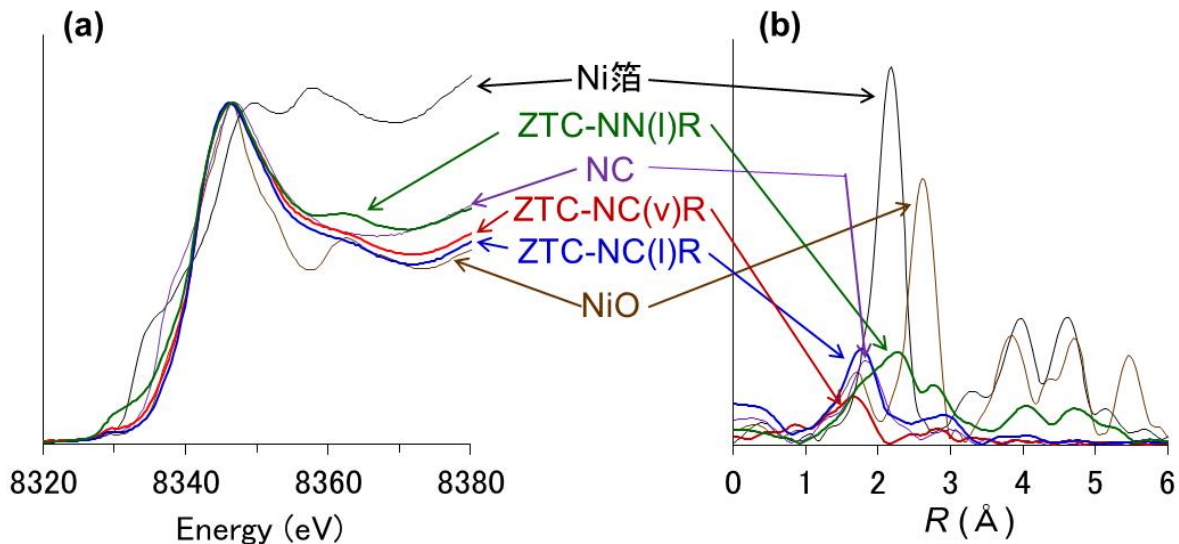


図 1. 各試料の(a)XANES パターンと(b)EXAFS から求めた動径構造関数

各試料の XANES の結果を図 1a に示す。ニッケロセン(NC)を担持して調製した ZTC-NC(v)R および ZTC-NC(l)R は NC とは明らかに異なるスペクトルを示しており、300°C の熱処理により NC は分解したことがわかる。また、これらの試料のエッジの立ち上がり位置は NiO とほぼ同じであり、Ni が NiO と同程度の酸化状態にあることがわかる。EXAFS の結果より求めた動径構造関数を図 1b に示す。ZTC-NC(v)R の周囲の構造は Ni や NiO とは完全に異なっている。すなわち、この試料の Ni は Ni 金属や NiO とは異なる形態で存在している。第一近接の距離は NC に近いことから、NC のように Ni 原子が炭素に配位した構造を持つことが示唆される。ZTC-NC(l)R も ZTC-NC(v)R に似たパターンであるが、2.9 Å に第二近接のピークを示すことから、NiO が含まれている可能性がある。一方、ZTC-NN(l)R の XANES および動径構造関数は硝酸ニッケルとは異なっており、300°C の熱処理により分解されていることがわかった。図 1b において、この試料は Ni 箔に近い構造を示していることから、ナノ粒子は Ni 金属の状態で存在していると考えられる。今回の 3 種類のニッケル担持炭素の中で、ZTC-NC(v)R のみが高いスピルオーバー活性をもつが、これは図 1 で明らかになったような Ni が原子レベルで分散して炭素に配位した構造に起因するものと考えられる。

また、金属含有ポルフィリンを炭素化した試料についても XAFS 測定を行った。その結果、700°C で炭素化した試料においても、Ni は N4 配位構造をかなり維持しており、Ni は原子レベルで炭素骨格中に高分散していることがわかった。金属含有ポルフィリンの炭素化も、新たな Ni 担持炭素調製法として今後期待ができる。

今後の課題：

今回の測定で、スピルオーバー活性を示す Ni はニッケロセンに似た特異的な状態で存在していることが明らかとなった。しかし、水素貯蔵のメカニズムは今のところ不明である。今後は、水素雰囲気での in situ での XAFS 測定を行い、Ni の水素吸蔵に伴う構造変化の分析が必要である。

参考文献：

- [1] H. Nishihara, T. Kyotani, *Adv. Mater.*, **24**, 4473 (2012).
- [2] H. Nishihara et al., *J. Phys. Chem. C* **118**, 9551 (2014).
- [3] H. Nishihara et al., *Carbon* **47**, 1220 (2009).
- [4] H. Nishihara et al., *J. Phys. Chem. C* **113**, 3189 (2009).