

# Ni担持ゼオライト鑄型炭素における 水素吸蔵挙動の *in situ* XAFS解析

西原 洋知<sup>1</sup>、丸山 純<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東北大学、<sup>2</sup>大阪市立工業研究所

## 1. はじめに

2014年より燃料電池自動車（FCV）の販売が開始されたが、現状では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<sup>[1]</sup>。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。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<sup>[2]</sup>。この「物理吸着+スピルオーバー」による水素吸蔵に関しては、世界中から多くの論文が発表されているが、①メカニズムが解明されておらず、異なる研究グルー

プ間のデータの整合性が乏しいこと、②PtやPdなど高価な金属を用いていること、の2点が大きな問題となっている。我々のグループではこれらの問題を解決すべく、スピルオーバーによる水素貯蔵メカニズムの解明と、安価なNiを利用した新しい水素吸蔵材料の開発を行っている。その検討の中で最近、1 nm以下の微小なNiクラスターを高分散担持したゼオライト鑄型炭素（ZTC）を開発し、Pt担持ZTCに匹敵するほどの水素スピルオーバー貯蔵量を示すことを見出した。このような挙動は従来から報告されているNi担持炭素とは明らかに異なっており、極めて興味深い。そこで本研究では、熱分解によるNiクラスターの発生過程およびNiクラスター担持ZTCの水素吸着挙動を、*in situ*のXAFS測定により解析した。

## 2. 実験

試料の調製方法を図1に示す。Niの単体として用いたのは、BET比表面積が3800 m<sup>2</sup>/gのZTC<sup>[3]</sup>である。Niは図1に示す2通りの方法で調製した。まず

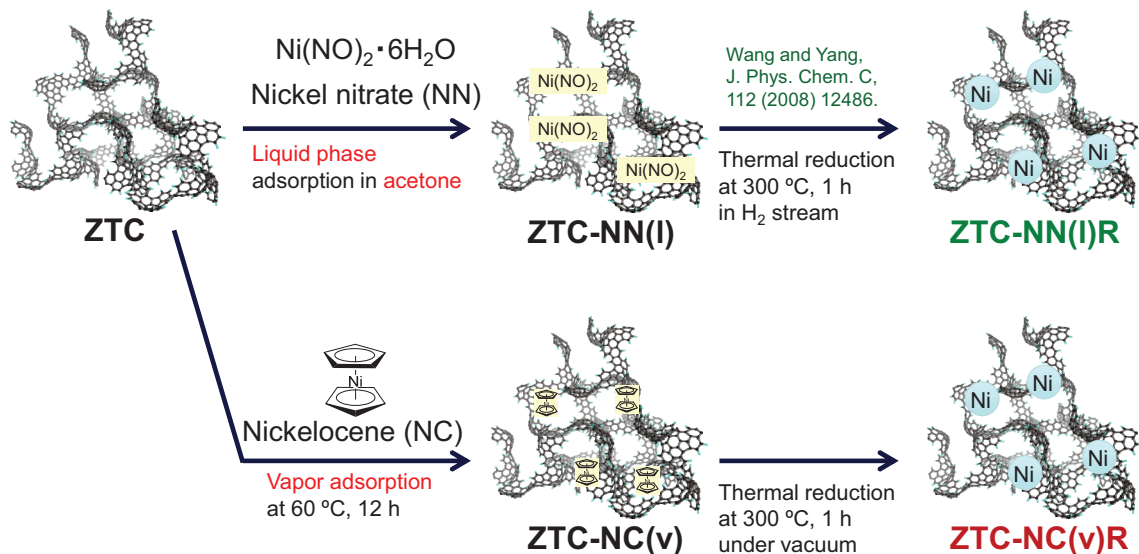


図1. 試料の調製方法：(上段)硝酸ニッケルを原料とする従来のNi担持炭素調製法によるNiナノ粒子担持ZTCの調製スキーム<sup>[4]</sup>、(下段)ニッケロセンを原料とする新規Niクラスター担持ZTCの調製スキーム。

従来の調製法である硝酸ニッケルを原料とする方法<sup>4</sup>にて、Ni ナノ粒子担持 ZTC (ZTC-NN(O)R) を調製した (図 1, 上段)。前駆体である硝酸ニッケル担持 ZTC は ZTC-NN(O) と表記する。さらに、我々が独自に開発した新規プロセスにより、Ni クラスター担持 ZTC を調製した (図 1, 下段)。前駆体であるニッケロセン担持 ZTC は ZTC-NC(v) と表記する。それぞれの前駆体試料粉末を BN と混合し、圧縮成型してペレットとし、*in situ* 加熱セルの中に置き、X 線吸収微細構造解析 (XAFS, BL11) にて Ni *K* edge スペクトルの測定を行った。次に、ZTC-NN(O) の場合は H<sub>2</sub> 雰囲気にて、ZTC-NC(v) の場合は He 雰囲気にてそれぞれ 300°C まで加熱し 1 h 保持することで Ni 前駆体を還元して活性な Ni 種に変化させた。室温まで冷却することで、それぞれ ZTC-NN(O)R、ZTC-NC(v)R となった試料を再び XAFS で分析した。

### 3. 結果と考察

図2に、硝酸ニッケルを担持したZTCの*in situ* XAFS (Ni *K* edge) 分析の結果を示す。硝酸ニッケルを単に担持した段階であるZTC-NN(O)は、XANES スペクトル (図2a)、動径構造関数 (図2b) 共にNiのパターンが硝酸ニッケル (6水和物) とほぼ同じであり、Niは硝酸ニッケルの状態でZTCに担持されていることがわかる。これを 300°C で熱分解した ZTC-NN(O)R では、Ni *K*-edge の位置が Ni 箔 とほぼ同じになり (図2a)、また動径構造関数も Ni foil と近いパターンに変化していることから、Ni は金属の状態

担持されていることがわかる。XRDやTEM観察より、この試料はおよそ2~6 nmの粒子状Ni種が担持されていることは以前の結果から分かっているため、今回の結果から担持されているのはNiナノ粒子であると確認することができた。また、以前の実験結果より、ZTC-NN(O)Rはあまり水素を化学吸着せずスピルオーバー貯蔵量も殆ど無いことが明らかになっている。一方で、粒径が約50 nmのNiナノ粒子は、表面に存在するNi原子1個に対しほぼ1個の水素原子を化学吸着することができる。以上の結果より、粒径が小さいNiナノ粒子は炭素の担体効果によってその水素化学吸着特性が大幅に低下している可能性が示唆された。

一方、図3にニッケロセンを担持したZTCの*in situ* XAFS 分析の結果を示す。興味深いことに、ニッケロセンを単に担持しただけの ZTC-NC(v) の段階で、Ni は元のニッケロセンよりも酸化されていることがわかる。XANES スペクトル (図 3a) の Ni エッジは酸化ニッケル (NiO) とほぼ同レベルであるが、動径構造関数 (図 3b) は NiO とは全く異なっているため、ZTC-NC(v) 中の Ni は特殊な酸化状態にあることが判明した。またこれを 300°C で熱処理して調製した ZTC-NC(v)R は Ni エッジのエネルギーが低エネルギー側にシフトしており、Ni が還元されていることがわかる。しかし、その状態は Ni 箔ともニッケロセンとも異なる。動径構造関数では、第二近接原子が殆ど存在しないことから、Ni 種は凝集することなく単独で担体上のどこかのサイトに吸着するような形で存在していると推測される。以前の結果から、

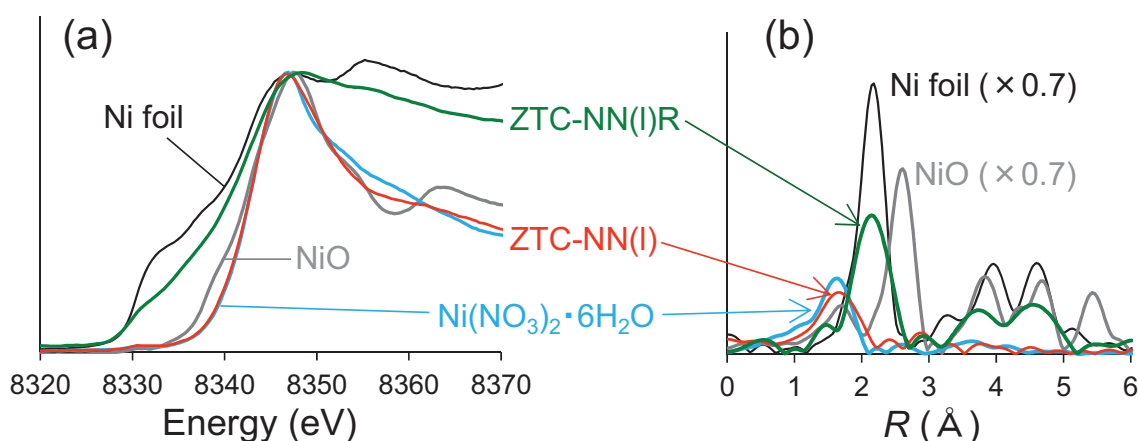


図2. 硝酸ニッケルを担持したZTCの*in situ* XAFS (Ni *K* edge) 分析の結果。(a) XANES スペクトル, (b) 動径構造関数。

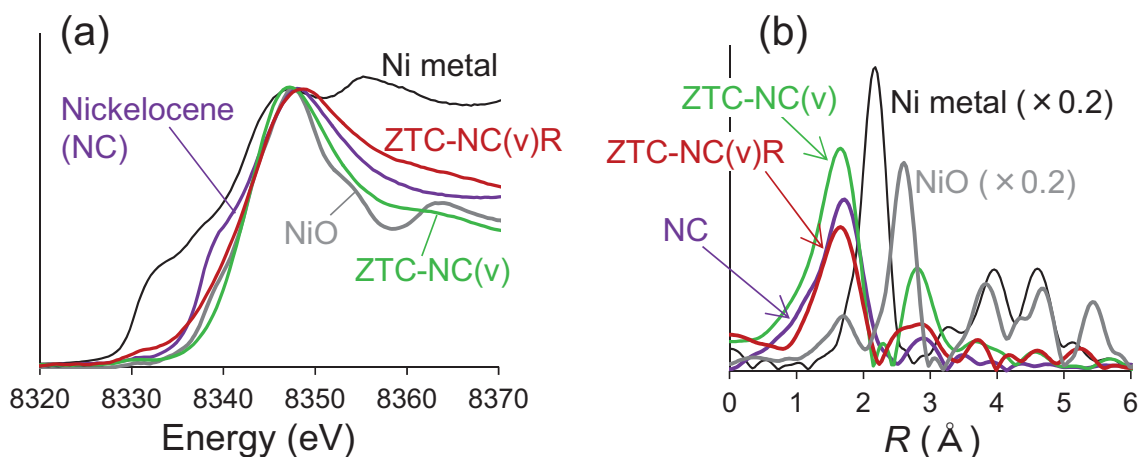


図3. ニッケロセンを担持したZTCの*in situ* XAFS (Ni *K*-edge) 分析の結果. (a) XANESスペクトル, (b) 動径構造関数.

ZTC-NC(v)R は室温でも水素を解離吸着し、なおかつスピルオーバー貯蔵できることがわかっている。今回の測定により、従来とは異なる形態の Ni 種の状態がこういった特異的な水素吸蔵特性を発現していることが示唆された。

## 5. まとめ

高比表面積な規則性ミクロ多孔性炭素であるゼオライト鋳型炭素 (ZTC) にニッケロセンを気相蒸着で担持し、これを 300°C で熱分解することで調製した Ni 担持 ZTC の特異的な水素吸着挙動を理解するため、その熱分解挙動および水素吸着挙動を *in situ* の XAFS (Ni *K*-edge) 測定にて詳細に分析した。その結果、ニッケロセンが ZTC に担持された段階で、Ni は特殊な酸化状態に変化すること、300°C の熱処理により生成する水素吸着能の高い状態において、Ni は若干の還元状態にあることが明らかとなった。従来の Ni 担持炭素とは明らかに異なる挙動を示しており、水素化学吸着に高活性な新たな Ni の形態を見出した。

## 参考文献

- [1] H. Nishihara, T. Kyotani, "Templated nanocarbons for energy storage", *Adv. Mater.*, **24**, 4473-4498, (2012).
- [2] H. Nishihara, S. Ittisanronnachai, H. Itoi, L.-X. Li, K. Suzuki, U. Nagashima, H. Ogawa, T. Kyotani, M. Ito, "Experimental and theoretical studies of

hydrogen/deuterium spillover on Pt-loaded zeolite-templated carbon", *J. Phys. Chem. C*, **118**, 9551-9559, (2014).

- [3] H. Nishihara, P.-X. Hou, L.-X. Li, M. Ito, M. Uchiyama, T. Kaburagi, A. Ikura, J. Katamura, T. Kawarada, K. Mizuuchi, T. Kyotani, "High-pressure hydrogen storage in zeolite-templated carbon", *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3189-3196, (2009).

- [4] L. F. Wang, R. T. Yang, "Hydrogen storage properties of carbons doped with ruthenium, platinum, and nickel nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12486-12494, (2008).