

(様式第5号)

## Ni 担持ゼオライト鋳型炭素の水素吸蔵挙動の *in situ* XAFS 解析 *In situ* XAFS analysis of hydrogen storage behavior in Ni-doped zeolite-templated carbon

丸山 純<sup>1</sup>, 西原洋知<sup>2</sup>, 松尾吉晃<sup>3</sup>  
Jun Maruyama<sup>1</sup>, Hiroto Nishihara<sup>2</sup>, Yoshiaki Matsuo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 大阪市立工業研究所, <sup>2</sup> 東北大学多元物質科学研究所, <sup>3</sup> 兵庫県立大学大学院工学研究科応用化学専攻

<sup>1</sup>Osaka Municipal Technical Research Institute, <sup>2</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, <sup>3</sup>Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

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解析するため、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。

#### (English)

To elucidate an unique hydrogen adsorption property on Ni-loaded zeolite-templated carbon (ZTC) which is prepared by loading nickelocene into ZTC, an ordered microporous carbons, followed by heat-treatment at 300 °C, *in situ* XAFS analysis (Ni K-edge) was carried out. It is found that Ni turns into a specific oxidized state simply upon the nickelocene loading. By the heat-treatment at 300 °C, Ni turns into slightly reduced form, which has a high ability of hydrogen chemisorption. Such behavior is completely different from that in conventional Ni-loaded porous carbons. Thus, a new Ni form which is active for hydrogen chemisorption is revealed.

### 2. 背景と目的

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圧（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、超高圧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。

我々のグループではごく最近、1 nm 以下の微小な Ni クラスタ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 クラスタの発生過程および Ni クラスタ担持 ZTC の水素吸着挙動を、*in situ* の XAFS 測定により解析する。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

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(I)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(I)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(I)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(I)R、ZTC-NC(v)Rとなった試料を再びXAFSで分析した。

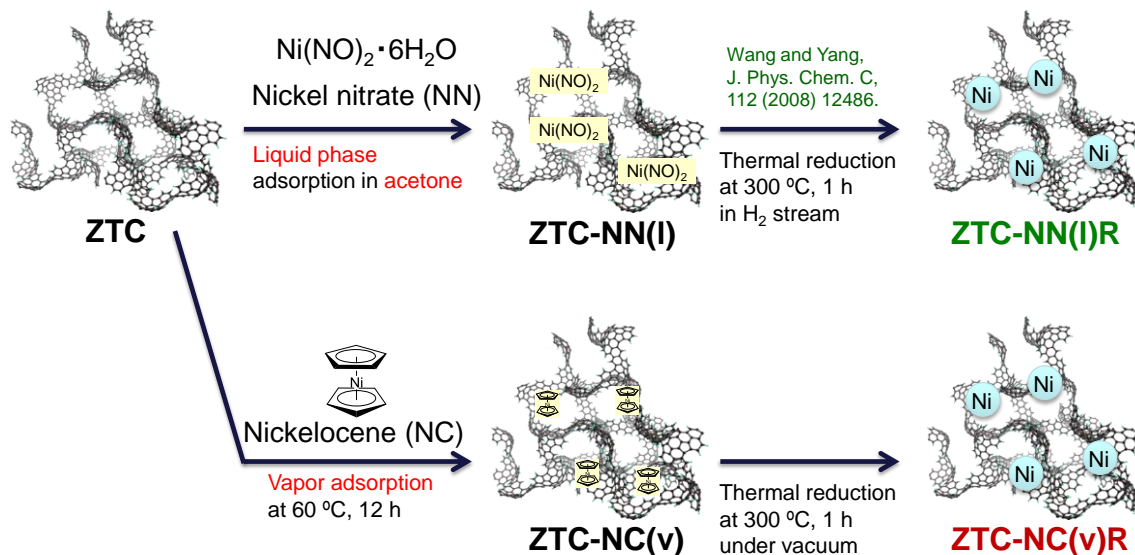


図1. 試料の調製方法: (上段)硝酸ニッケルを原料とする従来のNi担持炭素調製法によるNiナノ粒子担持ZTCの調製スキーム, (下段)ニッケロセンを原料とする新規Niクラスタ担持ZTCの調製スキーム。

### 4. 実験結果と考察

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(I)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(I)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は金属の状態で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ので、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(I)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、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。

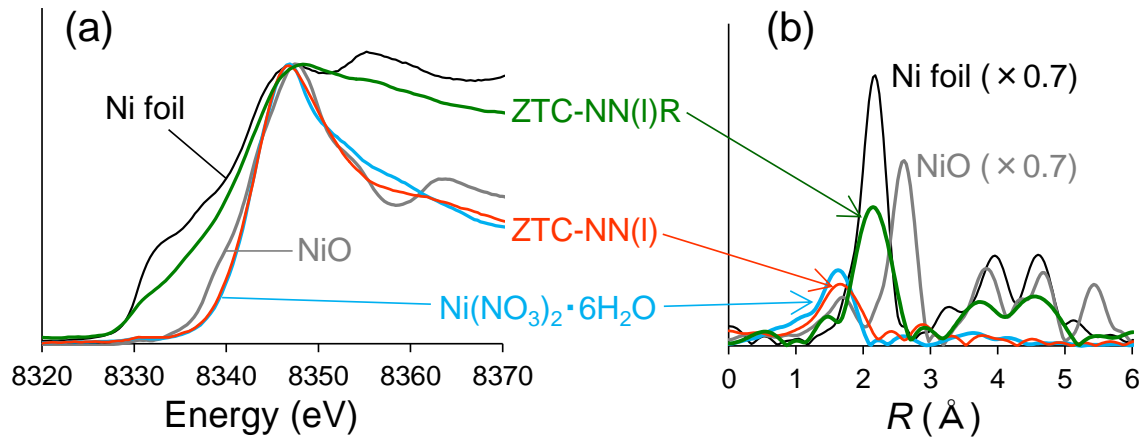


図2. 硝酸ニッケルを担持したZTCの*in situ* XAFS (Ni K-edge) 分析の結果. (a) XANESスペクトル, (b) 動径構造関数.

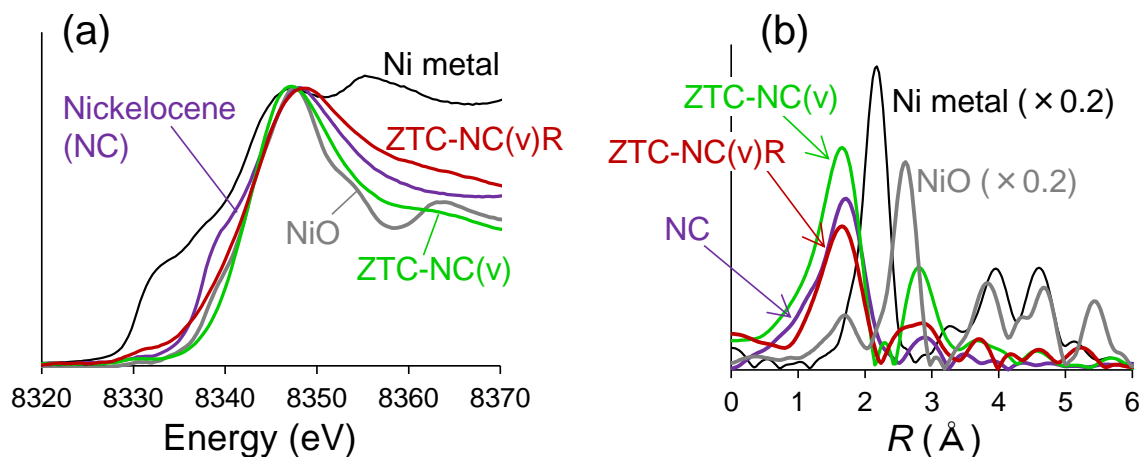


図3. ニッケロセンを担持したZTCの*in situ* XAFS (Ni K-edge) 分析の結果. (a) XANESスペクトル, (b) 動径構造関数.

## 5. 今後の課題

今回の検討により、水素吸着に活性な新たな Ni 種の存在が示唆された。今後は室温での水素吸蔵量をさらに増大させるため、ニッケロセンの担持量の最適化や熱分解温度の最適化を行う。また、10 MPa 程度の高圧における吸蔵能の検討も行う予定である。

## 6. 参考文献

- 1) H. Nishihara and T. Kyotani, *Adv. Mater.* **24**, 4473 (2012).
- 2) H. Nishihara, S. Itisanronnchai, H. Itoi, L.-X. Li, K. Suzuki, U. Nagashima, H. Ogawa, T. Kyotani, and M. Ito, *J. Phys. Chem. C* **118**, 9551 (2014).
- 3) H. Nishihara, et al., *J. Phys. Chem. C* **113**, 3189 (2009).
- 4) L. F. Wang and R. T. Yang, *J. Phys. Chem. C* **112**, 12486 (2008).

**7. 論文発表・特許** (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 1) H. Nishihara, S. Ittisanronnachai, H. Itoi, L.-X. Li, K. Suzuki, U. Nagashima, H. Ogawa, T. Kyotani, M. Ito, J. Phys. Chem. C, **118**, 9551-9559 (2014).
- 2) M. Ito, H. Nishihara, K. Yamamoto, H. Itoi, H. Tanaka, A. Maki, M. T. Miyahara, S. J. Yang, C. Rae Park, T. Kyotani, Chem. Eur. J., **19**, 13009-13016 (2013).
- 3) H. Nishihara, T. Kyotani, Adv. Mater., **24**, 4473-4498 (2012).
- 4) K. Suzuki, M. Tachikawa, H. Ogawa, S. Ittisanronnachai, H. Nishihara, T. Kyotani, U. Nagashima, Theor. Chem. Acc., **130**, 1039-1042 (2011).
- 5) K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, U. Nagashima, J. Alloy. Compd., **509S**, S868-S871 (2011).
- 6) K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, U. Nagashima, Computational and Theoretical Chemistry, **975**, 128-133 (2011).
- 7) H. Itoi, H. Nishihara, T. Kogure, T. Kyotani, J. Am. Chem. Soc., **133**, 1165-1167 (2011).
- 8) H. Nishihara, Q.-H. Yang, P.-X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, J. I. Paredes, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, Carbon, **47**, 1220-1230 (2009).
- 9) H. Nishihara, P.-X. Hou, L.-X. Li, M. Ito, M. Uchiyama, T. Kaburagi, A. Ikura, J. Katamura, T. Kawarada, K. Mizuuchi, T. Kyotani, J. Phys. Chem. C, **113**, 3189-3196 (2009).

**8. キーワード** (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

ニッケロセン、水素吸蔵、スピルオーバー

**9. 研究成果公開について** (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                |                  |
|----------------|------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期： 2016年12月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期： 年 月)      |