

微小な Ni クラスターを担持した多孔質炭素の水素吸脱着挙動

西原洋知¹、大嶽文秀¹、カストロ-ムニス アルベルト¹、糸井弘行²、○丸山純³、京谷隆¹

(¹東北大多元研・²愛知工大工・³大阪市工研)

1. 緒言

燃料電池自動車には超高压（70 MPa）の水素ボンベが搭載されているが、コスト低減の観点から物理吸着系の水素貯蔵材料を利用したボンベ圧力の低減が期待されている。しかし、物理吸着系材料の貯蔵量は室温で 1~2 wt% と低いため¹⁾、これを 4~6 wt% に引き上げる必要がある。そこで、高比表面積の材料に Pt、Pd などの貴金属を担持し、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検討が活発である^{1,2)}。本研究では、Ni の微小なナノクラスターを高分散した高比表面積炭素材料の特異な水素吸脱着挙動を *in situ* XAFS により分析した結果を報告する。

2. 実験

Ni の単体として用いた高比表面積炭素は、ゼオライト鋳型炭素 (ZTC)^{1,3)}である。ZTC にニッケロセンを真空蒸着にて担持した試料を ZTC-NC(v)とする。次にこれを 300 °C で熱分解することで Ni クラスター担持 ZTC (ZTC-NC(v)R) を調製した。今回は、試料を大気に暴露することなく、ニッケロセンの熱分解から H₂ 吸着、さらに大気開放する過程を SAGA Light Source, BL11 ビームラインにおける *in situ* XAFS 測定によって分析した。

3. 結果と考察

図 1 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、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 1a）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 1b）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、第二配位圏のピークが弱いことから、Ni 種は凝集することなく原子レベルで分散し、担体上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。

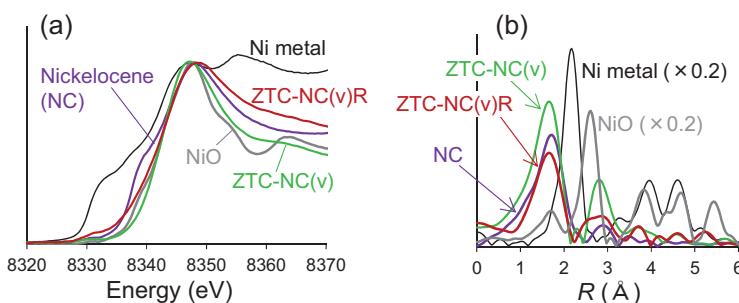


Fig. 1 ニッケロセンを担持した ZTC の *in situ* XAFS (Ni K-edge) 分析の結果。(a) XANES スペクトル、(b) 動径構造関数。

文献

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