# 高熱安定性ニッケルナノ粒子の合成と アンモニア分解特性

# 井野川 人 姿\*

shinshinkiei

# 1. はじめに

触媒粒子の微細化は、活性向上や低コスト化等の利点があ る一方で、凝集や焼結により粒子が容易に粗大化し、活性が 低下する問題がある.本稿では、773 K 程度の高温条件にお いて 5 nm 以下の極めて小さな粒子径を維持するニッケルナ ノ粒子触媒の合成プロセスと、773 K でアンモニアの分解反 応に用いた結果について紹介する.

5nm 以下の粒子径になると、飛躍的に活性が上がること が報告されているため<sup>(1)(2)</sup>,本研究では特に5nm以下の粒 子径に着目してナノ粒子を合成する.ナノ粒子の粗大化を防 ぐ工夫として、ミクロ孔を持つゼオライトの中にナノ粒子を 合成することを考えた. ゼオライトの細孔壁面がナノ粒子の 拡散や凝集を抑止し、高温でもナノ粒子の粗大化を防ぐこと ができると期待される.また,ゼオライトは三次元的につな がった細孔を有するため、ナノ粒子によって一部の細孔が塞 がれた後も、他の穴を通じて反応物や生成物が出入りおよび 拡散することができる. ゼオライトの細孔内に金属ナノ粒子 を作る技術として、貴金属の場合はゼオライトのイオン交換 能を利用する方法が挙げられる(3). カチオンサイトに導入さ れたイオンを還元することにより、細孔内に金属ナノ粒子を 合成することができるが、鉄やコバルト、ニッケル等の卑金 属の場合は、還元に大きなエネルギーを要するため難しい. その為、金属ナノ粒子の前駆体をゼオライトのカチオンサイ トに導入するのではなく、電気的に中性な分子の状態でゼオ ライトの細孔内に吸着させることを考えた. 有機金属錯体の 中には、例えば、メタロセンM(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(M:鉄、コバル ト,ニッケル等)のように,昇華性を有し,容易に金属錯体 分子の蒸気を作ることができるものがある.メタロセンは配 位子に二重結合を含み、局所的に電荷の偏りを持つため、静 電引力によりゼオライトに吸着される<sup>(4)(5)</sup>.ナノ粒子の前駆 体となる有機錯体分子の大きさと、担体となるゼオライトの 細孔径を考慮して、材料を適宜選択することにより、目的と する高熱安定性金属ナノ粒子が得られると考えられる.

#### 2. ニッケルナノ粒子の合成プロセス

図1に、高熱安定性ニッケルナノ粒子の合成手順を示 す<sup>(6)</sup>.ニッケルの前駆体として、ニッケロセンNi( $C_5H_5$ )<sub>2</sub> を用いた.ロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いて、 Na型のゼオライトYを873Kで20時間真空処理し、水等 の吸着物を除去した後に担体として用いた.吸着物を除去し



\* キングアブドゥラジズ大学博士研究員(P.O.Box 80204, Jeddah 21589, Saudi Arabia)

Synthesis and Catalysis of Thermally Stable Nickel Nanoparticles; Hitoshi Inokawa (SABIC Chair of Catalysis, King Abdulaziz University, Kingdom of Saudi Arabia)

Keywords: nickel nanoparticle, catalyst, hydrogen, zeolite, ammonia decomposition 2015年7月7日受理[doi:10.2320/materia.54.564]

たゼオライトを Ar 雰囲気(純度99.999%で,循環再生機を 用いて露点183K以下,酸素濃度5ppm以下にコントロー ルされたもの)のグローブボックス内でニッケロセンと混合 した後,石英製の試験管内に入れ,バルブで封止した.ニッ ケロセンを昇華させ、気体分子をゼオライトに吸着させるた め、石英管内を5Paに減圧した後、再び封止し、403Kで 8時間加熱した.ここで、ニッケロセンを分解するために加 熱還元処理を施すと、 ニッケロセンは昇華性を有するため、 熱により再びゼオライトから脱離してしまう. ゼオライトの 細孔内でナノ粒子を合成するためには、前駆体であるニッケ ル種を細孔内に固定した状態で金属に還元しなければならな い.したがって、ゼオライトの細孔内にニッケル種を固定す るため、紫外光照射によりニッケロセンの有機配位子を室温 で分解することを考えた. ニッケロセンを吸着したゼオライ トに 500 W で Xe ランプを照射し, 試料全体が変色する(や や黒ずむ)まで紫外光を照射した.紫外光照射後に,水素雰 囲気にて 673 K で1時間加熱することにより, 試料(NANO と表記する)を得た.

また,ニッケル粒子の熱安定性および触媒特性を比較する ため,塩化ニッケル水溶液を用いた含浸法によりゼオライト Yやアルミナにニッケルを担持した比較試料を合成した. 塩化ニッケル水溶液にゼオライトYまたはアルミナを添加 し,撹拌しながら加熱乾燥させた後,大気中にて673Kで3 時間熱処理した.その後,水素雰囲気にて673Kで1時間 還元することにより比較試料(担体としてゼオライトおよび アルミナを使用した試料をそれぞれ含浸Z,含浸Aと表記 する)を得た.

#### 3. ニッケル粒子の形成機構

有機金属錯体(ニッケロセン)を前駆体とするニッケル粒子 の形成機構を明らかにするために,各合成段階において種々 の分析手法を用いて評価した.

まず、紫外光照射によるニッケロセンの構造変化を赤外分 光法(FT-IR)および X 線回折法(XRD)により評価した. NANO の合成プロセスと同様に、石英製の試験管内で減圧 した後に Xe ランプを用いて紫外光を照射した結果, 暗緑色 のニッケロセンが黄色に変化した.紫外光照射前後のニッケ ロセンの FT-IR スペクトルから,紫外光の照射により CC 結合のピークが減少し、CH2 または CH3 および OH の伸縮 振動が現れることが分かった(図2)(7). なお、ニッケロセン は構造内に酸素原子を含まないため、OH 基の生成は減圧後 に系内に残存した水蒸気や酸素によるものと考えられる. ま た, XRD の結果から,紫外光照射後の生成相の同定はでき なかったが、紫外光の照射によりニッケロセンが全く異なる 結晶構造になることが分かった.以上の結果から,紫外光照 射により、ニッケロセンの有機配位子が部分的に変化するこ とが分かった.また,有機配位子の分解により,ニッケロセ ンの昇華性が失われ、ニッケル種がゼオライトの細孔内に固 定されたことが示唆された.

つぎに、水素雰囲気での加熱によるニッケルの還元挙動を 調べるために、還元中に出入りする熱量と生成ガスを、示唆 走査熱量計(DSC)と質量分析(MS)にてそれぞれ評価した. 図3に示す通り、DSCでは、453K付近で発熱ピークが現



図2 紫外光照射を照射する(a)前および(b)後のニッ ケロセンの FT-IR スペクトル.



図3 水素気流中における NANO の(a) MS および(b) DSC スペクトル. MS スペクトルの右側に表示 された数字は, 質量数/電荷(M/Z)の値を示す. M/Z=15, 16, 27, 42はそれぞれ CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>に帰属される.

れ、同時にM/Z=42, 27, 15(M:質量数,Z:電荷)等の MS スペクトルでピークが現れた. 有機物が水素付加されて、  $C_3H_6$ に分解されたと考えられる. また、約 623 K にてM/Z= 15, 16のピークが現れた. ゼオライト中に残存した有機物 が  $CH_4$ に分解されたと考えられる. 以上より、紫外光照射 後に残った有機物は、約 453 K と約 623 K の二段階で、そ れぞれ $C_3H_6$ や $CH_4$ 等の炭化水素に分解されることが分か った.

また、水素還元過程におけるニッケル粒子の形成挙動を明 らかにするために、還元前と473 K,673 K で還元した試料 を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した.還元前(紫外光照射 後)の試料ではニッケル粒子は観察されなかった(図4(a))が、 473 K で還元した後の試料では、黒いコントラストを有する 直径 5 nm 以下のナノ粒子がゼオライト上に出現した(図4 (b)).DSC-MSの結果を踏まえると、453 K 付近で有機物 の一部が除去された結果、ゼオライト細孔内に隙間が生じ、 ニッケル原子が細孔内でナノ粒子を形成したと考えられる. 673 K まで温度を上昇させても、粒子は粗大化せず、5 nm 以下の状態を維持していた(図4(c)).

約2 mass%のニッケルを担持し,673 K で還元した後の NANO, 含浸 Z, 含浸 A のニッケル粒子径を TEM で比較 した結果,NANO(約2~5 nm) <含浸 A(約8~10 nm) <含 浸 Z(約10~15 nm)であったことから,NANO に担持された ニッケル粒子が最も高い分散性を有することが分かった(図 5).

合成方法のコンセプトから考えると,NANO に担持され たニッケルナノ粒子の分散性が高いのは,ニッケルがゼオラ イトの細孔内に存在するためであると考えられる.しかし, 合成されたニッケルナノ粒子は担体であるゼオライト Yの 細孔径(約1.3 nm)よりも大きいため,ナノ粒子が細孔内に 存在することを確かめる必要がある.そこで,窒素吸着測定 により,試料の比表面積および細孔容積を評価した.ゼオラ イトの細孔がニッケル粒子によって占有されるならば,比表 面積および細孔容積が減少するはずである.ニッケル含有量 の異なる NANO, 含浸 Z,およびニッケルを添加していな いゼオライト Y の比表面積と細孔容積を表1にまとめた. また,蛍光 X 線分析(XRF)を用いて算出したニッケル含有 量も表1に示す.含浸 Z では,ニッケル含有量が増加して も比表面積や細孔容積はあまり減少しないのに対して, NANOではニッケル含有量が増加するのに伴って顕著に比 表面積や細孔容積が減少した.

含浸法ではニッケル粒子がゼオライト粒子の外側表面に担 持されているため,窒素分子が自由にゼオライトの細孔内を 拡散でき,比表面積や細孔容積が減少しなかったと考えられ る.含浸法によりゼオライトの細孔内ではなく外側表面にニ ッケル粒子が担持された理由として,細孔内での塩化ニッケ ルの析出がゼオライト骨格により阻害されたことが考えられ る.ゼオライトの骨格が負に帯電しているため,細孔内には 電荷補正のカチオンや中性分子しか出入りすることができな い.ゼオライト粉を含浸した塩化ニッケル水溶液を乾燥固化 させる際,水溶液中の塩化物イオンはゼオライトの細孔内に 入ることができないため,ゼオライト粒子の外側表面で塩化 ニッケルが析出したと考えられる.

 表1 NANO, 含浸 Z, ゼオライト Y のニッケル含有 量, 比表面積, 細孔容積.

| 試料名                      | NA    | NO    | 含     | ₹Z    | Na 型ゼオライト Y |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| Ni 含有量(mass%)            | 1.9   | 5.9   | 2.2   | 5.7   | 0           |
| 比表面積(m²/g)               | 524   | 367   | 560   | 556   | 569         |
| 細孔容積(cm <sup>3</sup> /g) | 0.365 | 0.276 | 0.401 | 0.378 | 0.419       |



図 4 水素雰囲気での加熱還元におけるニッケル粒子の形成挙動. (a) 還元前(紫外光照射後), (b) 473 K, および (c) 673 K にて還元した NANO の TEM 像.



図5 水素雰囲気にて 673 K で1時間還元した後の(a)NANO, (b)含浸 Z, (c)含浸 A の TEM 像. 矢印(→)はニッ ケル粒子を示す.

一方, ニッケル含有量に伴う細孔容積の減少から, NANO ではニッケルナノ粒子がゼオライトの細孔を占有し ていることが示された. すなわち, NANO のニッケルナノ 粒子は、ゼオライトの細孔よりも大きいにも関わらず、ゼオ ライトの細孔を占有し、コンセプト通りに特徴的な高い分散 性を有していることから, 粗大化を防止するような効果をゼ オライト細孔から受けていると考えられる. 以上の結果を踏 まえると、NANOに担持されたニッケルナノ粒子の詳細な 位置について以下の2つの可能性が考えられる.一つは, ニッケルナノ粒子がゼオライト粒子の内部に存在し、一つの ナノ粒子が複数の細孔を占有している状態である. もう一つ は、ニッケルナノ粒子がゼオライト粒子の外側表面に存在 し、ナノ粒子の一部が細孔内に入り込んでいる状態である. 後者の場合、細孔内に入り込んだナノ粒子の一部が錨のよう な役割を担い,ナノ粒子の拡散と凝集を防ぐと考えられる. 現在の結果だけでは、ナノ粒子の位置について正しく議論す ることはできないため、ニッケルナノ粒子の正確な位置を明 らかにすることは今後の課題となっている.

#### 4. ニッケルナノ粒子を用いたアンモニア分解反応

ニッケル含有量が約2mass%の各触媒のアンモニア分解 特性を,密閉式の反応器を用いて評価した<sup>(8)</sup>.各試料100 mgを入れた反応器を真空引きしながら773Kに加熱し,温 度が安定した後に0.100 MPaになるようにアンモニアを充 填した.アンモニアを充填した後に反応器を密封し,反応に 伴う圧力の変動を記録した.2molのアンモニアが分解され, 1molの窒素と3molの水素が生成すると,反応後の気体は 4molになる.すなわち,1molのアンモニアが反応する と,気体の体積は2molに増加する.したがって,反応式 (1)により転化率を算出した.

転化率(%) = 
$$(P - P_0)/P_0 \times 100$$
 (1)

P: 圧力, P<sub>0</sub>: アンモニア充填圧力(=0.100 MPa)

773 K における各触媒のアンモニア転化率を図6 にプロッ トした. グラフから明らかなように,NANO は他の触媒と 比較して顕著に高い活性を示した. アンモニア分圧の減少曲 線を作成し、反応初期の傾きから速度定数 k を求め、表2 に まとめた. 含浸法で合成した2つの触媒ではkは同程度に なり, NANOの k の値は含浸法の触媒の約 4~5 倍になった. NANO の触媒が高い活性を示す原因を詳細に調べるため, NANO と含浸 Z のアレニウスプロットから活性化エネルギ  $-E_{a}$ と頻度因子Aをそれぞれ求め、比較した(表 2).アレ ニウスプロットを作成するために、各試料を823Kにて1 時間還元した後, 673, 723, 773, 823 K にて同様の手順でア ンモニア分解特性を評価し、それぞれの温度の k の値を求め た. その結果, NANO と含浸 Z では, 活性化エネルギーに 大きな違いは見られなかったが、頻度因子が10倍以上違う ことが分かった. すなわち, NANOの高い触媒活性は, ア ンモニア分子とニッケルとの衝突頻度が高いことに起因する ことが分かった.

触媒活性の安定性を調べるために,773 K で24時間のアン モニア分解反応を5回繰り返した.繰り返し試験では,各 反応の後に試料を室温まで冷却し,反応器内の真空引きとア ルゴンによる洗浄を行った後に,真空引きをしながら773 K まで昇温して,同様に0.100 MPa までアンモニアを充填し た.その結果,5回の繰り返し試験の間に顕著な触媒の劣化 は見られなかった(図7).

773 K におけるアンモニア分解反応後の各試料の TEM 像



図 6 773 K における (a) NANO, (b) 含浸 Z, (c) 含浸 A, (d) ブランク (触媒なし)のアンモニア分解特性.

表 2 NANO と含浸 Z のアンモニア分解反応における
速度定数 k, 活性化エネルギー E<sub>a</sub> および頻度因
子 A.

| 試料   | Ni 含有量<br>(mass%) | $\stackrel{k}{(\mathrm{s}^{-1})}$ | $\begin{array}{c} E_{\rm a} \\ (\rm kJ/mol) \end{array}$ | $\mathop{(\mathbf{s}^{-1})}\limits^{A}$ |
|------|-------------------|-----------------------------------|--|---|
| NANO | 1.6 - 1.7         | $10.8 \times 10^{-3}$             | $113\pm12$   | $17.2 	imes 10^4$                       |
| 含浸 Z | 2.2-2.7           | $2.5 \times 10^{-3}$              | $105\pm12$   | $12.8 \times 10^3$                      |
| 含浸 A | 1.7               | $2.0 \times 10^{-3}$              | _  | _                                       |



図7 (a) NANO および(b) 含浸 Z のアンモニア分解特 性(繰り返し回数5回,温度773K,1回の反応 時間24時間).



図 8 773 K におけるアンモニア分解反応を(a)5 回繰り返した後の NANO,および24時間のみ行った(b)含浸 Z, (c)含浸 A の TEM 像.

を図8に示す.含浸法で担持したニッケル粒子は24時間の 反応を1回行った後に50nm程度にまで粗大化した.反応 中に粗大化するならば,反応を繰り返すと顕著な性能低下が 起こると考えられるが,繰り返し試験の結果では顕著な劣化 は見られなかった.よって,含浸法により担持されたニッケ ル粒子の粗大化は,反応開始時の昇温過程で起こると考えら れる.一方,NANOのニッケルナノ粒子は24時間の反応を 5回繰り返した後も5nm以下の粒径を維持していたことか ら,優れた熱安定性を有することが明らかになった.反応時 の773Kという高温条件において,ニッケルナノ粒子が高 い分散性を維持したことが,頻度因子の向上に寄与したと考 えられる.

### 5. おわりに

本稿では、有機金属錯体であるニッケロセンを前駆体とし て用い、熱安定性に優れたニッケルナノ粒子をゼオライトの 細孔内で合成した研究成果を紹介した.合成されたニッケル ナノ粒子は、773 K 程度の高温でアンモニア分解反応に用い られた後も5 nm 以下の極めて小さな粒子径を維持し、含浸 法で担持されたニッケル粒子よりも高い活性を示した.この 高熱安定性ニッケルナノ粒子を合成する上で重要な鍵となる のが、昇華性のあるニッケロセンの配位子を低温で分解また は変化させ、ゼオライトの細孔内にニッケル種を固定するこ とである.目的とする反応系に合わせて、種々の金属種や担 体を組み合わせることで、応用分野への今後の展開が期待さ れる.

サウジアラビアでは、「石油資源をいかに効率よく使うか. いかに効率よく利益を出すか.」「石油に代わる次のエネルギ ーをどのように世界に供給するか」「排出される二酸化炭素 をいかに次のビジネスにつなげるか」といったことが研究の モチベーションになっている.日本とは全く異なる新たな環 境で,日本では経験しないような苦労や、「常識とは何か」 を考えさせられるような出来事にしばしば出逢うが、これま でに得た知識や技術の全てを活かすと共に、思考を柔軟にし て新たなことを吸収しながら、新しい課題に挑戦していきた い. 本稿で紹介した内容は,著者が学位取得後に岡山大学に研 究生として在籍していた時に発案,および着手し,広島大学 に研究員として移籍した後に発展させ,得られた成果であ る.研究を遂行するにあたり,広島大学サステナブル・ディ ベロップメント実践研究センターの宮岡裕樹講師から多大な る御指導,御助言を頂いた.また,岡山大学の三宅通博教 授,亀島欣一教授,西本俊介助教,広島大学の小島由継教 授,市川貴之准教授からも御指導,御助言を頂いた.本稿で 紹介した成果を得るにあたり,上記の先生方や研究室の仲間 達,研究会等で議論を交わした多くの方々に御協力頂いた. 本紙面を借りて,心より御礼申し上げる.

## 文 献

- (1) A. T. Bell: Science, 299(2003), 1688-1691.
- (2) M. Haruta: Catal. Today, **36**(1997), 153–166.
- (3) H. H. Nijs, P. A. Jacobs and J. B. Uytterhoeven: J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1979), 1095–1096.
- (4) E. Kemner, A. R. Overweg, L. van Eijck, A. N. Fitch, E. Suard, I. M. de Schepper and G. J. Kearley: J. Chem. Phys., 116 (2002), 10838–10845.
- (5) A. R. Overweg, H. Koller, J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven, A. M. van der Kraan and R. A. van Santen: J. Phys. Chem. B, 103(1999), 4298–4308.
- (6) H. Inokawa, M. Maeda, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, T. Ichikawa, Y. Kojima and H. Miyaoka: Int. J. Hydrogen Energy, 38(2013), 13579–13586.
- (7) E. R. Lippincott and R. D. Nelson: Spectrochim. Acta, 10 (1958), 307–329.
- (8) H. Inokawa, T. Ichikawa and H. Miyaoka: Appl. Cat. A: General, 491 (2015), 184–188.

2014年9月- 現職



2011年3月 岡山大学大学院環境学研究科博士課程 修了 2011年4月-11月 岡山県産業労働部産業振興課博士 研究員.「自らの手でものづくりしたい」との想いか ら同時期に岡山大学大学院環境学研究科研究生

2011年12月-2014年8月 広島大学サステナブル・ディベロップメント実践研究センター研究員

\*\*\*\*\*

井野川人姿

専門分野:無機材料,不均一触媒,ゼオライト ◎水素エネルギー(主に製造)に関する触媒開発に従 事、「一座建立」を座右の銘に、サウジアラビアで

も周囲を巻き込みながら日々奮闘しています.

\*\*\*\*\*