

Ni ナノ粒子の水素による構造相転移とその物性変化

(九大院理^A、JST CREST^B) ○副島奈津美^A、小林浩和^A、山内美穂^A、北川宏^{A,B}

【序論】バルクの Ni は常温において fcc 構造をとり、強磁性を示す。また 6000 気圧の水素下で水素化物を生成することが知られている。金属は直径数十ナノメートル以下のナノ粒子とすることでバルク状態とは異なる物性を示すことが知られており、したがって、Ni ナノ粒子においても磁性、水素吸蔵能および相状態においてバルクにはない特性の発現が期待できる。本研究では有機ポリマーを保護剤に用いた液相還元法により粒径 10 nm 程度の Ni ナノ粒子を合成し、その水素圧力下における物性変化について調べた。

【実験】Ni ナノ粒子は化学的還元法により合成を行なった。金属源として $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶媒であるエチレングリコール、あるいはトリエチレングリコール(加熱温度により異なる)に溶解し、保護剤として Poly-(*N*-Vinyl-2-Pyrrolidone) (PVP)、還元剤としてヒドラジンおよび還元促進剤として NaOH を加えて、攪拌しながら加熱還元を行なうことで目的物を得た。

得られた試料について、TEM による粒径及び粒径分散の評価、真空下及び水素圧力存在下における粉末 X 線回折(XRD)測定 (KEK-PF BL1B) による同定及び構造解析、水素圧力組成等温曲線 (PCT 曲線) 測定による水素吸蔵特性の評価を行った。

【結果と考察】得られた試料について TEM を用いて粒子像観察を行なった。(図 1)

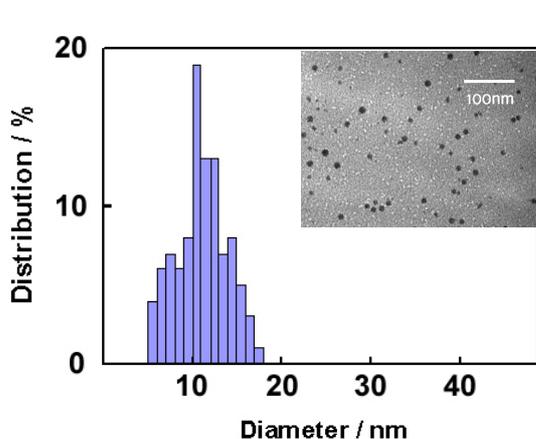


図 1. Ni ナノ粒子の TEM 像と粒径分散 (平均粒径 10.5 ± 2.6 nm)

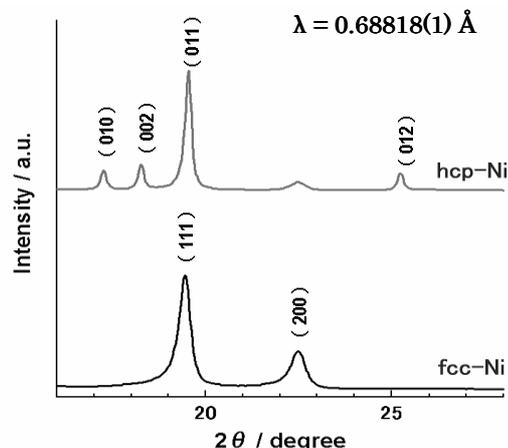


図 2. fcc 構造及び hcp 構造 Ni ナノ粒子の各 XRD パターン

その結果、保護剤 PVP 量、また還元時の加熱温度を変化させることにより、単分散 Ni ナノ粒子を平均粒径 5~30 nm の範囲でいくつかのサイズに作り分けることが可能であることがわかった。

還元時の加熱温度及び反応時間の条件を変化させたサンプルについて、真空下における粉末 XRD 測定を行なったところ、合成条件によっては fcc 構造の他、hcp 構造の Ni に由来する回折パターンが観測された。(図 2) バルク Ni では、626 K 以上の高温で hcp 構造が出現することが知られている。このことから加熱温度及び還元時間を変化させることにより、hcp 構造の Ni ナノ粒子(hcp-Ni ナノ粒子)が室温で存在することが明らかとなった。

hcp-Ni ナノ粒子(平均粒径 20 nm)について水素圧存在下における粉末 XRD 測定を行った。473 K において水素 1 気圧の雰囲気中で封じた試料では、hcp 構造に由来するパターンが消失し、fcc 構造に由来するパターンが観測された。(図 3) また、この hcp-Ni ナノ粒子について PCT 曲線を測定したところ、473 K において水素 1 気圧に対し約 0.3 H/Ni の水素の吸蔵が観測された。(図 4) 以上より、hcp-Ni ナノ粒子は常圧において hcp 構造から fcc 構造への構造相転移を伴いながら、バルク Ni にはない水素吸蔵能を有すると考えられる。

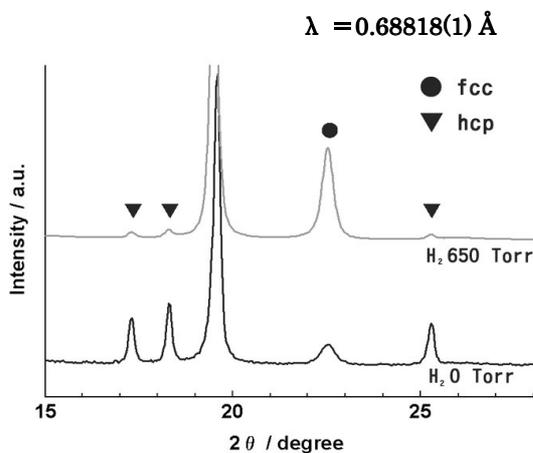


図 3. hcp-Ni ナノ粒子の 473 K、水素 1 気圧印加前(下)と後(上)の構造変化

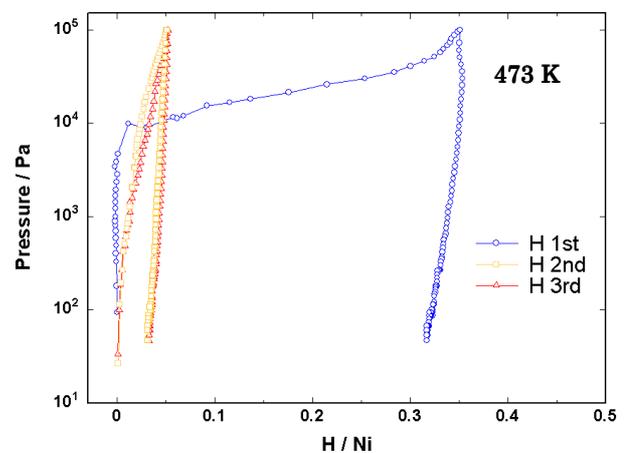


図 4. hcp-Ni ナノ粒子の 473 K における PCT 曲線