

湿式法によるポリマー保護 Ni ナノ粒子の作製

(¹ 九大院理, ² JAEA) ○山内 美穂¹, 北川 宏^{1,2}

【序論】 Ni ナノ粒子は磁性体、触媒などとして利用できる有用な物質であるが、直径 10 nm 以下の分散性の良い粒子を作製するのは比較的困難である。我々は、より簡便に Ni ナノ粒子を作製する方法として、エタノール、エチレングリコールを溶媒とする液相還元法の検討を行った。以前に実施した粒子生成に関わる溶液濃度、温度等の粒子微細化の支配因子の影響の調査・検討結果と予備試験の結果を踏まえて、生成粒子微細化と生成速度の増大を目的としたナノ粒子生成試験を行った。

【実験】 (1) PVP/エタノール法: 図 1 に示す合成スキームのように、ポリ[N-ビニル-2-ピロリドン]を保護剤、エタノールを溶媒、ヒドラジン (N₂H₂) を還元剤とする PVP/エタノール法による、ナノ粒子生成条件の検討を行った。[1]これまでの研究により、合成において PVP の適当なモル比は原料中のニッケルイオンに対して 200 倍程度であることがわかっているため、500 ml のエタノール中で 40 mg の塩化ニッケル六水和物(0.33 mmol)、40mg の水酸化ナトリウム(1mmol)、および 6.66 g の PVP(モノマー換算で 60 mmol)という原料の量を固定し、ヒドラジンの量と還元温度を変化させて合成を行った。

(1) エチレングリコール法: ニッケル原料には 120 mg の塩化ニッケル・6 水和物(0.5 mmol)を溶媒兼還元剤として 100 ml のエチレングリコールを用い、還元剤であるヒドラジンおよび還元補助剤である水酸化ナトリウムの量と還元温度を変化させた。また、PVP を用いた合成も行った。[2]

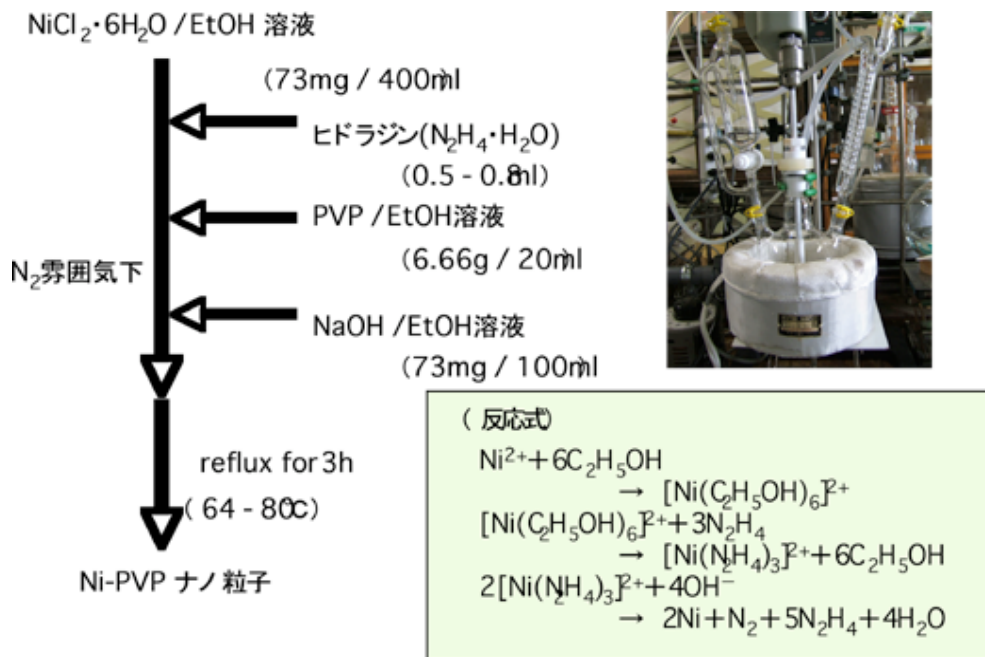


図 1 PVP/エタノール法による反応スキーム

【結果と考察】 (1) PVP/エタノール法：還元温度を室温から 353, 337 K と変化させた場合、あるいは原料を混合した後にすぐに 353 K とした場合には溶液の色は黒色あるいは黒灰色となった。黒色はニッケルイオンが還元して凝集し、微粒子となったことを、黒灰色は、さらに凝集が進行し、金属光沢を持つ状態にあることを意味している。また、353 K における還元時間を 15、30 分と変化させても、生成物の様子には変化がみられなかった。一方、還元温度、還元時間を一定にしてヒドラジンの量を 0.8、0.5 ml と変えると、0.5 ml 加えた場合は、反応後の溶液の色が淡黄色であり、金属のニッケルが生成していないことがわかった。

これにより、ニッケルイオンは 337 K(64 °C)程度で還元されること、また、ヒドラジンはニッケルイオンに対し、モル比にして 16 倍程度の量が必要であることが明らかとなった。

(2) エチレングリコール法：合成条件と得られた結果を表 1 に示す。No. 1、No. 2 では、ニッケルイオンが還元されず、白濁した反応溶液のみが得られたが、No. 3-9 では、反応溶液は黒色を呈しており、金属のニッケルが生成したと考えられる。粉末 X 線回折の結果、No. 3-9 には、バルクニッケルとほぼ同じ位置に回折ピークが観測され、ニッケルが生成していることが確認された。回折ピークからニッケルのサイズを求めると、No. 3-9 では、直径が 10 nm 程度のニッケルナノ粒子生成していることがわかった。No. 9 の PVP を用いた場合の粒径が一番小さいと見積もられ、溶媒にエチレングリコールを使った場合でも、PVP を混入した方がより微細な粒子が得られることがわかった。

表 1 エチレングリコール法における作製条件と結果

番号	温度 / K	ヒドラジン量 / ml	NaOH 量 / mg	その他	結果
No. 1	333	0.5	4(0.1mmol)		白濁溶液
No. 2	333	0.5	20(0.5mmol)		白濁溶液
No. 3	333	0.5	40(1mmol)		黒色沈殿
No. 4	333	0.5	60(1.5mmol)		黒色沈殿
No. 5	333	0.5	70(1.75mmol)		黒色沈殿
No. 6	333	0.5	40	無水 NaCl ₂	黒色沈殿
No. 7	373	0.5	40		黒色沈殿
No. 8	333	0.8	40		黒色沈殿
No. 9	333	0.8	40	PVP 560 mg(5 mmol)	黒色沈殿

[1] H. Zheng, J. Liang, J. Zeng, Y. Qian, *Mater. Resear. Bull.*, **36**, 947-952 (2001).

[2] S. Wu, D. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **259**, 282-286 (2003).

本発表は、旧電源開発促進対策特別会計法に基づく文部科学省からの受託事業として、日本原子力研究開発機構が実施した平成 18 年度「ナノテクノロジーによるナトリウムの化学的活性度抑制技術の開発」の成果です。