

hcp 構造を有する Ni ナノ粒子の 水素吸蔵特性と構造変化

九大院理¹⁾・九大院工²⁾・阪府大院理³⁾・京大院理⁴⁾・JST-CREST⁵⁾

○細井浩平¹⁾・稲垣祐次²⁾・久保田佳基³⁾・北川宏^{1) 4) 5)}

Hydrogen-Storage Properties and Structural Changes of hcp Ni Nanoparticles
(Fac.Sci.,Kyushu Univ.¹⁾, Fac.Eng.,Kyushu Univ.²⁾, Fac.Sci.,Osaka Prefecture Univ.³⁾,
Fac.Sci.,Kyoto Univ.⁴⁾, JST-CREST⁵⁾) Kohei Hosoi¹⁾, Yuji Inagaki²⁾, Yoshiki Kubota³⁾,
Hiroshi Kitagawa^{1) 4) 5)}

【序論】

ニッケルは、高圧・高温下では水素吸蔵能を有するが、通常の条件下では水素を吸蔵しない。また、バルクでは fcc 構造をとるが、ナノサイズ化することにより fcc 構造だけではなく hcp 構造として稀に存在し、室温において hcp-Ni は常磁性であることが知られている。我々はこの hcp-Ni ナノ粒子に着目し、温和な条件で水素吸蔵能を有することを発見し、さらに水素を吸蔵すると構造が hcp から fcc へ変化することを見出した。

【実験】

金属原料として $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、保護剤としてポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)、還元剤としてヒドラジンをを用い、これらをトリエチレングリコールに溶解し、短時間加熱することにより、ほぼ純粋な hcp-Ni ナノ粒子を得た。透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、得られた試料の粒径を調べ、SPring-8 (BL02B2 $\lambda = 0.55312 \text{ \AA}$) において 250°C に加熱した試料に水素を導入する in situ XRD 測定を行ない、水素導入前後における構造の変化を調べた。また、水素導入前後における磁性の変化を調べるために、SQUID 磁束計を用いて磁気測定を行なった。

【結果】

得られた Ni ナノ粒子の TEM 写真を図 1 に示す。球状を形成しており平均粒径は $46.8 \pm 6.4 \text{ nm}$ であるが、表面の一部は繊維状になっていることがわかった。

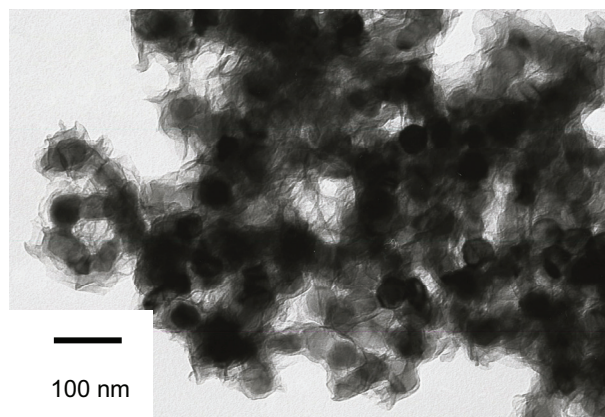


図 1. TEM 写真

図2に水素圧下 in situ XRD 測定の結果を示す。キャピラリー内に試料を入れ 250°C まで加熱し、水素導入前は hcp のピークのみ観測されたが (0Pa)、水素を導入していくと、水素圧が 40kPa 付近から fcc のピークが出現し、101.3kPa において構造が hcp から fcc へと完全に変わることが明らかとなった。これにより、水素が金属内に侵入していることが強く示唆された。

図3は水素導入前後における試料のネオジム磁石との応答性の写真である(室温)。水素導入前は常磁性の hcp 構造であるため磁石とは応答しないが、水素導入後は磁石と強く応答するようになり、この結果からも強磁性の fcc 構造に変化したことが確かめられた。構造変化のメカニズムと水素圧力組成等温 (PCT) 曲線の結果は当日報告する。

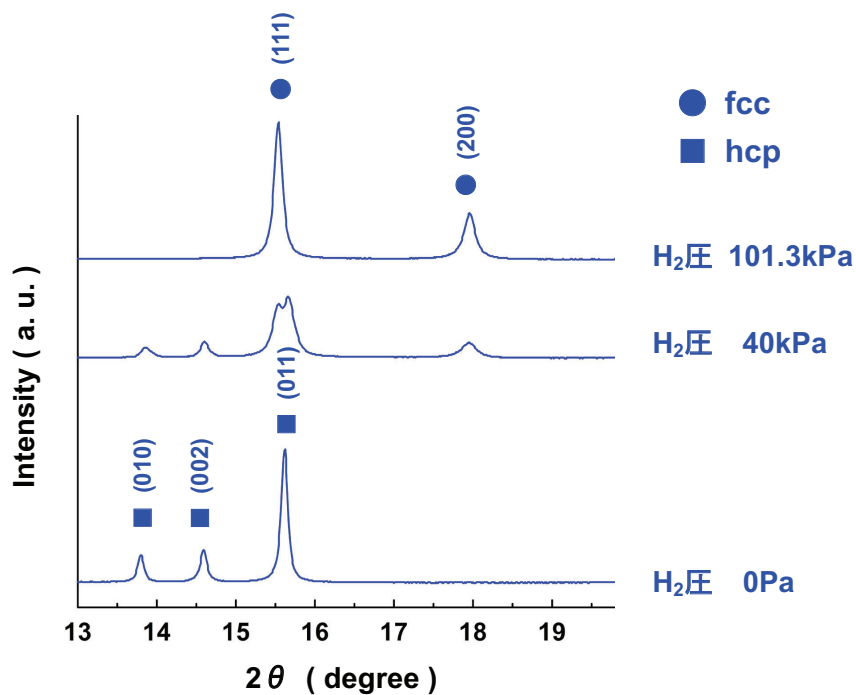


図2. 250°Cにおける水素圧下 in situ XRD 測定

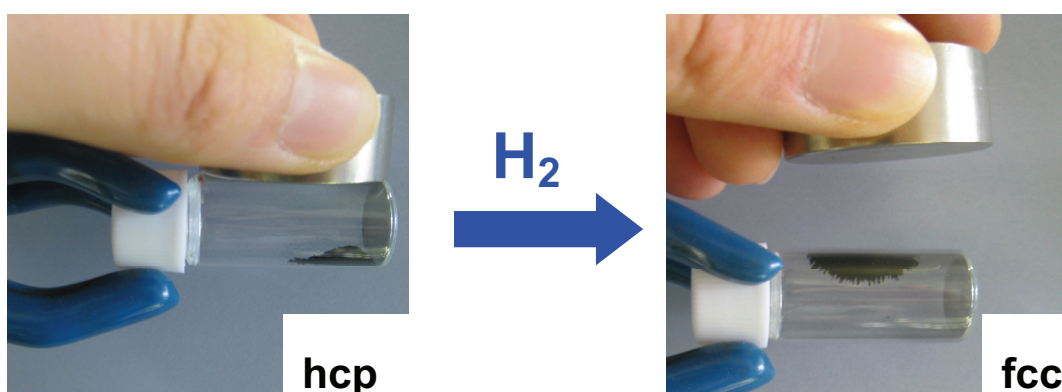


図3. 水素導入前後における磁石との応答性