

ポリマー保護ニッケル超微粒子の水素吸蔵特性

(筑波大化¹、物材機構²、九大院理³、科技団さがけ⁴)

○増山敬¹、山内美穂¹、池田龍一¹、板東義雄²、北川宏^{1,3,4}

【序論】

今までにバルク金属の水素吸蔵挙動についての研究は多数報告されているが、金属超粒子の水素吸蔵特性に関する系統的な研究例は少ない。最近、バルク状態では水素化物を形成しない白金が、超微粒子化により水素を吸蔵することが報告され、金属の超微粒子はバルクと異なる水素吸蔵特性を示すことが明らかとなった^[1]。他方、白金と同族のニッケルはバルク状態では 600 MPa 以上の高圧でのみ水素化物が存在することが報告されている^[2]、超微粒子の水素吸蔵挙動についての知見は得られていない。ニッケル超微粒子は、空气中で容易に酸化されるため^{[3][4]}、水素吸蔵特性を調べることは困難である。

そこで、本研究では空气中で安定なニッケル超微粒子の合成を行い、ニッケル超微粒子の水素吸蔵特性を調べることを目的とした。

【実験】

(1)ポリマー保護ニッケル超微粒子の調整

塩化ニッケル(NiCl₂)をエタノールに溶かし、ヒドラジン-水和物(N₂H₄·H₂O)を過剰に加え、紫色透明のニッケル-ヒドラジン錯体を得た。この錯体の溶液に、poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (K29-32、MW = 58000、以下 PVP と略)を加え、数分攪拌した後、水酸化ナトリウムエタノール溶液を加えて還元することで黒色のニッケルコロイド分散液が得られた。この黒色分散液を濃縮し、エタノールで数回洗浄することでポリマー保護ニッケル超微粒子が得られた。

(2)測定

得られたニッケル超微粒子の粒径を見るために、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を、JOEL JEM-1010 透過型電子顕微鏡を使用し、加速電圧は 100 kV で行った。

構造を解析し、粒径を見るために、粉末 X 線回折測定を、高エネルギー加速器研究機構(KEK)にて、波長 0.84876 Å の放射光を用いて行った。測定試料は、ガラスキャピラリーにニッケル超微粒子を入れ、水素圧 0.600 torr 下と大気圧下で封じたものを使用した。また、同様な条件で作成したバルクニッケルの試料についても測定を行った。

また、水素吸蔵特性を見るために、ニッケル超微粒子の水素系圧力組成等温線を PCT 特性測定装置(鈴木商館)を用いて測定した。

【結果と考察】

(1)TEM 観察

Fig. 1 に合成したニッケル超微粒子の TEM 写真を示す。観察すると、10 nm 前後の粒子の集合体であることが分かった。

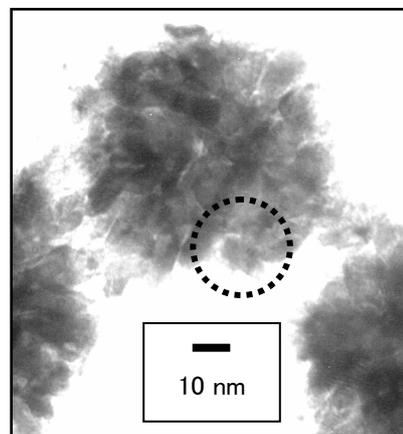


Fig. 1. A TEM image of PVP-protected nickel nanoparticles

(2) 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折の結果を Fig. 2 に示す。

合成したニッケル超微粒子(a)、(b)はバルクニッケルとほぼ同じ回折パターンを示した。したがって、合成したナノ粒子は、バルクと同じ fcc 構造を取ることが分かった。また、空气中で封じたニッケル超微粒子もバルクニッケルと同じ回折パターンを示すことから、合成した超微粒子は空气中でも酸化されず安定であることが分かった。

回折ピークの半値幅と回折角は以下に示す Scherrer の式で関係付けられる。

$$\beta^2 / \tan^2 \theta = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\lambda \beta}{\tan \theta \sin \theta} + 4\eta^2$$

β : 半値幅 θ : 回折角 λ : 波長

ε : 粒径 η : 格子歪み

二種類のニッケル超微粒子の回折パターンについて、 $\beta^2/\tan^2\theta$ を縦軸に、 $\lambda\beta/\tan\theta\sin\theta$ を横軸にとってプロットした結果を Fig. 3 に示す。上式を用いて粒径を求めるとニッケル超微粒子(a)の平均粒径は 10.8 ± 1.5 nm、(b)では 9.8 ± 1.4 nm となり、本研究では 10 nm 程度のニッケル超微粒子が得られたことが明らかとなった。

(3) PCT 曲線

合成したニッケル超微粒子の水素圧-組成等温線を Fig. 4 に示す。水素圧を 3 気圧まで変化させても、水素の吸蔵量は増加せず、ニッケル超微粒子は 303 K において 3 気圧まででは水素を吸蔵しないことが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] Y. Isobe, M. Yamachi, R. Ikeda, H. Kitagawa, *Synth. Met.*, **135-136**, 757, (2003).
- [2] M. L. Wayman, G. C. Weatherly, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **10**, 569, (1989).
- [3] H. G. Zheng, J. H. Liang, J. H. Zeng, Y. T. Qian, *Mater. Res. Bull.*, **36**, 947, (2001).
- [4] Anne Duteil, Günter Schmid, Wolfgang Meyer-Zaika, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1**, 31, (1995).

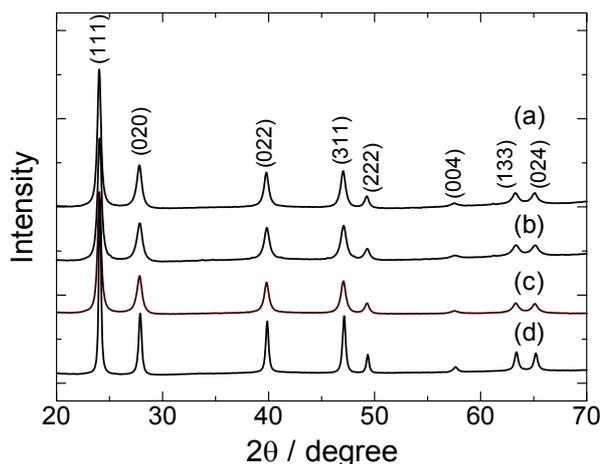


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of PVP-protected nickel nanoparticles sealed under vacuum (a), (b) and under air (c), and of bulk nickel sealed under vacuum (d). Particles (a), (b) and (c) were synthesized under the same condition.

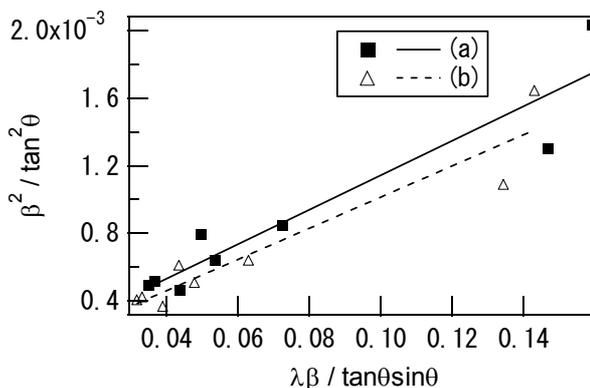


Fig. 3. A Scherrer's relation between the diffraction angle (θ) and peak-width (β). Particle sizes (ε) were estimated from the slope ($1/\varepsilon$) of plots. Particles (a) and (b) were synthesized under the same conditions.

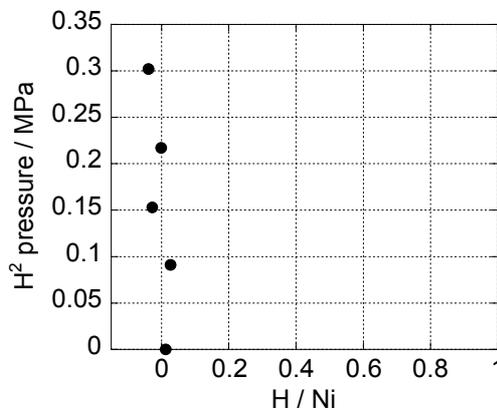


Fig. 4. A Hydrogen pressure-composition isotherm (PCT curve) of PVP-protected nickel nanoparticles measured at 303K.