

Ni ナノ粒子の水素による構造変換 Structural Change of Ni Nanoparticles under Hydrogen Atmosphere

共副島奈津美^a, 小林浩和^a, 山内美穂^{a,b}, 北川宏^{a,c}

Natsumi Soejima^a, Hirokazu Kobayashi^a, Miho Yamauchi^{a,b}, Hiroshi Kitagawa^{a,c}

九州大学大学院理学研究院^a, JST-PRESTO^b, JST-CREST^c

Faculty of Science, Kyushu University^a, JST-PRESTO^b, JST-CREST^c

hcp 構造を有する Ni のナノ粒子を液相還元法により作製し、水素との相互作用を水素圧力下 in-situ XRD 測定により調べた。室温で安定に存在する fcc 構造のバルク Ni は 25°C において水素圧力 6000 気圧もの高圧で水素化物相を形成するが hcp 構造のナノ粒子は 200 度において 1 気圧の水素と反応し、fcc 構造へと変化することがわかった。

Nickel nanoparticles in hcp symmetry was prepared by the chemical reduction method in liquid phase and an interaction between the nickel nanoparticle and hydrogen was investigated by powder X-ray diffraction method. Bulk fcc-Ni, which exists at ambient temperature stably, form hydride under 6000 atm of hydrogen gas at 25 °C, while hcp-Ni nanoparticles interact with 1 atom of hydrogen and change its structure to fcc symmetry.

キーワード : hcp-Ni、水素吸蔵、in-situ XRD 測定

背景と研究目的： 水素との反応に高い活性を示す材料として、Pd や Pt などの高価な白金族金属が知られている。水素エネルギーを一般社会に普及させるには、安価な卑金属による水素に対する高機能性の発現が欠くことのできない課題の一つである。本申請研究では、新たな水素機能性材料として 3d 遷移金属である Ni のナノ粒子に着目する。Ni は水素との親和性の大きな Pd および Pt と同族にあり、これら白金族金属には劣るが同様の水素との親和性をもつ。金属は直径数ナノメートルにサイズを減じるとバルクと異なる物性を示すことが知られている。特に、大きな構造揺らぎを持つナノ粒子に水素を吸蔵する場合、ガス相の水素が水素吸蔵により固化する際のエントロピー減少によるエネルギー損失が少ないため、バルクよりも低圧力でも水素吸蔵を示すことが申請者らの研究により明らかとなった。^{1, 2, 3)}バルク Ni は 25 °C で 6000 気圧の水素圧力下で代表的な常温常圧吸蔵体である Pd よりも高濃度に水素吸蔵することが知られている。本申請研究では、Ni の水素吸蔵特性が直径 100nm 以下の粒子

になった場合にどのような変化をするかを説明することを目的とする。

実験： ナノ粒子の粒径制御のために、ポリ[N-ビニル-2-ピロリドン] (以後 PVP と略す) を保護剤として用い、Ni ナノ粒子作製を行った。多価アルコールを溶媒、ヒドラジン (N₂H₄・H₂O) を還元剤とした。TEM 観察により得られた粒子の大きさは 6 nm 程度であることがわかった。

作製した Ni ナノ粒子の水素圧力下 in-situ 粉末 X 線回折測定を BL02B2 にて行った。SUS 管を取り付けたゴニオメーターヘッドにガラス管に入れた Ni ナノ粒子試料を取り付けた。水素ガスは SUS 管を通して試料に供給される。λ = 0.057271(6) nm の波長を用い、真空から水素圧力を一気圧まで加圧、減圧して粉末回折を測定した。

結果、および考察： 得られた試料の粉末 X 線回折を研究室が所有する装置により測定したところ、合成条件によっては、hcp 型構造が主成分である Ni ナノ粒子が生成していることが

明らかとなった。Ni における hcp 相は薄膜などの系で 626 K の高温で存在することが知られているが、液相還元法では比較的低温で hcp 構造の Ni ナノ粒子を取り出すことが可能であることがわかった。

SPring-8 の BL02B2 において、hcp 構造が主成分の Ni ナノ粒子の水素圧力下 in-situ 粉末 X 線回折測定を行った。結果を図 1 に示す。473 °C で水素圧力を変化させて回折を測定したところ、水素圧力が 75 Torr の回折パターンは水素圧をかけていない場合とほとんど変化しなかったが、300 Torr 以上では回折パターンが変化し、hcp 格子からの回折強度が減少し、逆に fcc 格子からの強度が増大した。これは、473 K では水素が Ni ナノ粒子と反応し、hcp 構造を fcc 構造に変化させることを意味している。760 Torr まで加圧して、さらに減圧しても fcc 格子に由来するピーク強度は増加したが、75、0 Torr と減圧すると若干の減少がみられた。

この試料の水素圧力-組成等温 (PCT) 線を鈴木商館社製自動 PCT 測定装置を用いて測定した。373 K では顕著な水素吸蔵量の増大は観られなかったが、473 K における測定では、水素吸蔵量の増大が確認された。また、この PCT 線では、約 300 Torr から水素が吸蔵されており、また、一度吸蔵された水素は減圧してもほとんど放出されないことが明らかとなった。

In situ 粉末 XRD と PCT 線測定の結果を比較すると、粉末パターンと PCT 線は 473 K、約 300 Torr の同様な条件で変化している。したが

って、PCT 線でみられた水素吸蔵量の増大は、Ni ナノ粒子がその格子内部に水素を吸蔵することによると考えられる。hcp 構造の Ni ナノ粒子は、473 K において水素と反応し、fcc 構造への構造変換を伴って水素吸蔵特性を示すことと推測される。

今後の課題： 本申請研究では hcp 構造の Ni ナノ粒子が水素と相互作用を持つことが明らかとなった。しかし、実験で使用した Ni ナノ粒子は hcp 相単一ではなく、fcc 相との混合物であった。今後、hcp 構造のみの Ni ナノ粒子を作製し、その水素圧力下における挙動を詳細に調べることが必要である。

参考文献

- 1) M. Yamauchi and H. Kitagawa, *J. Phys. Chem. C*, 112, 3294 (2008).
- 2) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1828 (2008).
- 3) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1818 (2008).

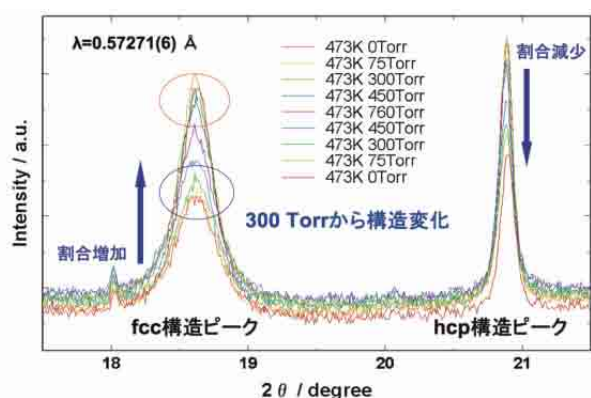


Fig. 1. In-situ XRD patterns of Ni nanoparticles under varying hydrogen pressures at 200 °C.