

構造制御による Ni ナノ粒子の水素吸蔵特性発現 Hydrogen Absorption in Ni Nanoparticles Induced by Structural Transformation

細井 浩平^a, 山内 美穂^b, 北川 宏^a
Kouhei Hosoi^a, Miho Yamauchi^b, Hiroshi Kitagawa^a

^a九州大学大学院理学研究院, ^b北海道大学触媒化学研究センター

^aFaculty of Science, Kyushu University, ^bCatalysis Research Center, Hokkaido University

液相還元法により hcp 構造の Ni ナノ粒子を作製し、得られた粒子の水素圧力下における in situ 粉末 XRD 測定を行った。200°Cで真空下においた試料は hcp 構造をとるが、水素圧力を 100 Torr 印加すると hcc 構造に由来する回折ピークが観測された。水素圧力を増加すると fcc 構造のピーク強度が増加して、760 Torr では、ほぼ fcc 構造の Ni ナノ粒子に変換することが明らかとなった。

The hcp type Ni nanoparticles were prepared by chemical reduction in solution phases. The XRD patterns of the samples under hydrogen pressure were measured. The Ni nanoparticles heated to 200°C without hydrogen gas showed the patterns of only hcp phase. Under 100 Torr of hydrogen, diffraction peaks of the fcc phase appeared. The intensity of the diffraction from fcc lattice increased with hydrogen pressure, and the pattern was changed to the pattern of almost pure fcc phase under 760 Torr.

キーワード：hcp-Ni、fcc-Ni、水素吸蔵、粉末 X 線回折

背景と研究目的： バルクのニッケル(Ni)の構造は室温では fcc 構造が最も安定であり、強磁性を示すことが知られている。また、後周期遷移金属としては、Pd 以外で水素吸蔵特性を示す金属でもあり、Pd は室温で非常に低圧（数十 Torr）の水素ガスと反応して水素化物を生成して水素吸蔵特性を示すのに対して、Ni は室温では 6000 気圧の高圧の水素と反応して水素化物を生じることが知られている。水素化物生成は水素の高圧力を必要とするが、水素分子を解離する高い触媒能力を有することから、水素吸蔵合金の吸蔵条件を改善するために、表面を被覆したり、水素吸蔵合金の構成金属として用いられる。我々は、液相における化学的還元法により、hcp 構造の Ni ナノ粒子を得ることに成功した。hcp 構造の Ni(hcp-Ni)については、薄膜を約 350°C以上にした場合に得られることが知られており、その物性についてはほとんど知られていない。本研究では、hcp-Ni ナノ粒子の水素圧力下における in situ 粉末 XRD 回折を測定することにより水素圧力下の hcp-Ni ナノ粒子の構造を詳細に調べ、hcp-Ni ナノ粒子と水素との反応性を解明することを目的とする。

予備実験として、液相還元法により作製した hcp 構造が主成分である Ni ナノ粒子 (fcc-および hcp-Ni ナノ粒子の混合物) について水素ガスとともにキャピラリーに充填した試料の粉末 X 線回折を測定したところ、水素とともに 473 K においた試料では、hcp から fcc 構造への構造転移が観測された。この水素ガス印加による構造変化は hcp-Ni ナノ粒子の特異な性質であると考えることが出来るが、fcc-と hcp-Ni が一粒子内に混在する場合、水素により粒子内の構造が均一した結果である可能性もある。そこで、今回の実験では、hcp 構造のみの Ni ナノ粒子を作製し、水素圧力を印加しながらの hcp-Ni ナノ粒子の構造変化を調べることを主眼とする。

実験： Ni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た。多価アルコールを溶媒として、ナノ粒子を作製した。

SPRING-8のBL02B2において、この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。波長は0.55312 Å、測定温度は200度とした。

結果、および、考察： 得られた試料の粉末 X 線回折を Bruker 社製 D8 ADVANCE を用いて測定したところ、合成条件によっては、す

べて hcp 構造の Ni ナノ粒子が生成することが明らかとなった。

透過型電子顕微鏡観察の結果を fig. 1 に示す。得られた hcp-Ni ナノ粒子は球状であり、その平均の直径 34 nm 程度であることがわかった。

In situ 粉末 XRD 回折パターンを Fig. 2 に示す。200℃にて真空下においた試料は、hcp 構造の格子からの回折に特徴的な 010, 002, 011 の指数をもつ回折ピークのみが観測されたことから、200℃の加温のみでは構造は作製した状態のままであることがわかった。次に、100 Torr の水素を印加すると、hcp 格子の 010, 002, 011 の指数をもつ回折強度が減少し、fcc 構造からの 111 および 002 の指数で特徴づけられるピークが出現した。さらに水素圧力を増加すると fcc 格子に由来する回折強度が増加し、水素が 760 Torr では、ほぼ純粋な fcc 格子からの回折パターンに変化した。このことから、hcp 構造の Ni ナノ粒子は 200℃において、水素ガスと反応して、その構造を fcc 構造へ変化させることが初めて明らかとなった。

hcp-Ni ナノ粒子を水素印加前後での磁性の違いを見るために、ガラスのサンプル管に封入した試料を室温にてネオジウム磁石に近づけてその様子を肉眼にて観測した。水素印加前の試料には磁石に近づけても何の変化も観られなかったが、水素圧力印加後の試料は磁石に引き寄せられることがわかった。このことから、室温において hcp-Ni ナノ粒子は強磁性を示さないが、200℃で水素に触れた試料は fcc 構造をとり、室温強磁性体となることが明らかとなった。

この結果から、hcp-Ni ナノ粒子は、200℃において、1 気圧程度の低圧で水素を格子内部に取りこみ、構造を変化させると推測され、通常、バルクでは数千気圧もの高圧下でのみ、水素吸蔵しない Ni がナノ粒子は低圧力で水素吸蔵することが期待される。

今後の課題： hcp 構造の Ni ナノ粒子は水素ガスと反応して fcc 構造へと変化し、磁氣的

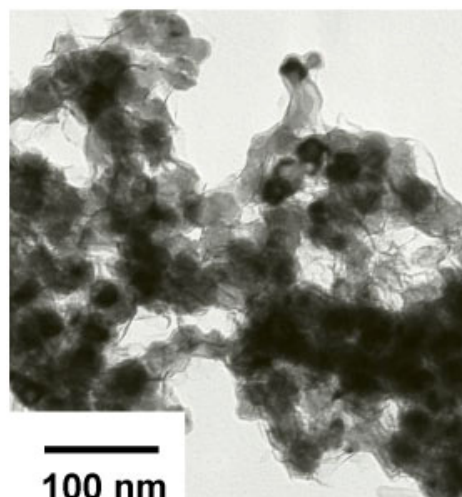


Fig. 1. TEM image of hcp-type Ni nanoparticles.

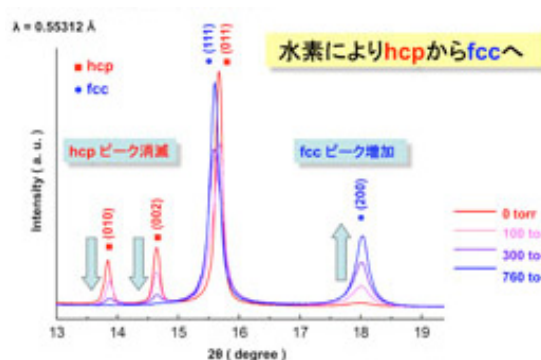


Fig. 2. In situ powder XRD pattern of hcp type Ni nanoparticles measured at 200℃.

性質を変化させることが明らかとなったが、その逆変換は達成していない。ナノ粒子はサイズが小さくなると構造揺らぎが大きくなることが知られている。もし、小粒径の Ni ナノ粒子を作製できれば、水素印加の条件や熱処理の条件で、構造と磁性を可逆変換が達成される可能性がある。今後、より小粒径の Ni ナノ粒子の作製に取り組み、構造変化の条件について詳細な研究を行うつもりである。

参考文献

- 1) G. P. Thomson, Nature, **123** (1929) 912.
- 2) C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, A. Narayanasamy, K. Sato, S. Hisano, J. Appl. Phys., **97** (2005) 10J309.