

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/079781

発行日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(43) 国際公開日 平成22年7月15日(2010.7.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 9/24 (2006.01)	B 2 2 F 9/24	C 4 K O 1 7
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00	M 4 K O 1 8
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	B 8 2 Y 30/00	
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

出願番号 特願2010-545765 (P2010-545765)	(71) 出願人 504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2010/050030	
(22) 国際出願日 平成22年1月5日(2010.1.5)	
(31) 優先権主張番号 特願2009-702 (P2009-702)	(74) 代理人 100107641 弁理士 鎌田 耕一
(32) 優先日 平成21年1月6日(2009.1.6)	(74) 代理人 100115152 弁理士 黒田 茂
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 北川 宏 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内
	(72) 発明者 小林 浩和 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ファイバー状ニッケルおよびその製造方法

(57) 【要約】

本発明の方法は、六方最密充填構造を有するファイバー状ニッケルを製造するための方法である。この方法は、溶媒中において、ニッケルイオンと還元剤と保護剤とを混合することによって第1の溶液を調製する第1の工程と、第1の溶液を200以上の温度で加熱する第2の工程とを含む。第1の溶液におけるニッケルイオンの濃度は、5 mmol/l ~ 20 mmol/l の範囲にある。本発明の製造方法によれば、六方最密充填構造を有するファイバー状ニッケルが得られる。

[図2]



AA
サンプル2
NiCl₂=0.45mmol
a/b=1
加熱時間=20分
BB

Fig. 2

AA... SAMPLE 2
BB... HEATING TIME = 20 MINUTES

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

六方最密充填構造を有するファイバー状ニッケルの製造方法であって、
溶媒中において、ニッケルイオンと還元剤と保護剤とを混合することによって第 1 の溶液を調製する第 1 の工程と、

前記第 1 の溶液を 200 以上の温度で加熱する第 2 の工程とを含み、

前記第 1 の溶液における前記ニッケルイオンの濃度が、 $5\text{ mmol/l} \sim 20\text{ mmol/l}$ の範囲にある、製造方法。

【請求項 2】

前記還元剤が水素化ホウ素ナトリウムである、請求項 1 に記載の製造方法。

10

【請求項 3】

前記保護剤がポリビニルピロリドンである、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 の溶液における前記ニッケルイオンの濃度が、 $5\text{ mmol/l} \sim 10\text{ mmol/l}$ の範囲にあり、

前記第 1 の溶液における前記ポリビニルピロリドンの構成単位の濃度が、前記ニッケルイオンの濃度の 3 ~ 5 倍の範囲にあり、

前記第 2 の工程は、前記第 1 の溶液を 200 ~ 300 の範囲にある温度で 20 分間加熱する工程である、請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

20

前記第 1 の工程は、塩化ニッケルとポリビニルピロリドンとが溶解された 160 のトリエチレングリコール溶液に水素化ホウ素ナトリウムを加えることによって前記第 1 の溶液を調製する工程であり、

前記第 2 の工程は、前記第 1 の溶液を 250 で 20 分間加熱する工程であり、

前記第 1 の溶液における前記塩化ニッケルの濃度が、 6.43 mmol/l であり、

前記第 1 の溶液における前記ポリビニルピロリドンの構成単位の濃度が、前記塩化ニッケルの濃度の 3 ~ 5 倍の範囲にある、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】

六方最密充填構造を有するファイバー状ニッケル。

【請求項 7】

30

最大径が 100 nm 以下である、請求項 6 に記載のファイバー状ニッケル。

【請求項 8】

径が 0.5 nm 以上 25 nm 以下であり、

長さが 100 nm 以上である、請求項 6 に記載のファイバー状ニッケル。

【請求項 9】

水素を吸蔵することによって結晶構造が面心立方構造に変化する、請求項 6 に記載のファイバー状ニッケル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、ファイバー状ニッケルおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、ワイヤー状やロッド状の金属粒子を製造する方法が開示されている（たとえば特開 2007 - 284714 号公報および特開 2008 - 179836 号公報）。特開 2007 - 284714 号公報には、ニッケルナノロッドの製造方法が開示されている。特開 2007 - 284714 号公報には、界面活性剤、環状炭化水素および還元剤を含有し、pH が 7 ~ 10 の範囲にある水溶液に、ニッケルイオンを含む水溶液を添加することによって、面心立方構造（fcc 構造）を有するニッケルナノロッドが得られることが記載されている。特開 2008 - 179836 号公報には、多価アルコール系化合物を還元

50

剤としてワイヤー状の銀粒子を製造した実施例が開示されている。

【0003】

一方で、粒子状のニッケルを製造した例が開示されている（Journal of Colloid and Interface Science, 311, p461-468, 2007年）。この文献には、塩化ニッケル（II）6水和物を還元することによって、面心立方構造（fcc構造）を有するニッケルが生成したことが記載されている。また、六方最密充填構造（hcp構造）を有する粒子状のニッケルについても開示されている（特開2004-353089号公報および特開2006-45648号公報）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-284714号公報

【特許文献2】特開2008-179836号公報

【特許文献3】特開2004-353089号公報

【特許文献4】特開2006-45648号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Journal of Colloid and Interface Science, 311, p461-468, 2007年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、従来から、六方最密充填構造を有するファイバー状ニッケル、およびその製造方法については知られていなかった。

【0007】

このような状況において、本発明は、六方最密充填構造を有するファイバー状ニッケルおよびその製造方法を提供することを目的の1つとする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するため、検討した結果、本発明者らは、六方最密充填構造を有するファイバー状ニッケルを製造する方法を初めて見出した。本発明は、この新規な知見に基づく。

【0009】

すなわち、本発明の製造方法は、六方最密充填構造を有するファイバー状ニッケルの製造方法であって、溶媒中において、ニッケルイオンと還元剤と保護剤とを混合することによって第1の溶液を調製する第1の工程と、前記第1の溶液を200以上の温度で加熱する第2の工程とを含み、前記第1の溶液における前記ニッケルイオンの濃度が、5mmol/l～20mmol/lの範囲にある。この製造方法によって、六方最密充填構造を有するファイバー状ニッケルが得られる。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、従来においては得ることができなかった六方最密充填構造を有するファイバー状ニッケルが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、実施例で作製したサンプル1の沈殿の電子顕微鏡像を示す。

【図2】図2は、実施例で作製したサンプル2の沈殿の電子顕微鏡像を示す。

【図3】図3は、実施例で作製したサンプル3の沈殿の電子顕微鏡像を示す。

【図4】図4は、実施例で作製したサンプル4の沈殿の電子顕微鏡像を示す。

【図5】図5は、実施例で作製したサンプル5の沈殿の電子顕微鏡像を示す。

【図6】図6は、実施例で作製したサンプル6の沈殿の電子顕微鏡像を示す。

10

20

30

40

50

- 【図 7】図 7 は、実施例で作製したサンプル 7 の沈殿の電子顕微鏡像を示す。
- 【図 8】図 8 は、実施例で作製したサンプル 8 の沈殿の電子顕微鏡像を示す。
- 【図 9】図 9 は、実施例で作製したサンプル 9 の沈殿の電子顕微鏡像を示す。
- 【図 10】図 10 は、実施例で作製したサンプル 10 の沈殿の電子顕微鏡像を示す。
- 【図 11】図 11 は、実施例で作製したサンプル 11 の沈殿の電子顕微鏡像を示す。
- 【図 12】図 12 A は、サンプル 8 の EDS 測定の測定位置を示し、図 12 B はその測定結果を示す。
- 【図 13】図 13 は、サンプル 1、8 および 10 について、X 線回折測定の結果を示す。
- 【図 14】図 14 は、水素ガスによる処理の前後におけるサンプル 8 の X 線回折測定の結果を示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の実施形態について、例を挙げて以下に説明する。しかし、本発明は、以下の実施形態および実施例に限定されない。以下の説明では、特定の数値や特定の材料を例示する場合があるが、本発明の効果が得られる限り、他の数値や他の材料を適用してもよい。

【0013】

[ファイバー状ニッケルの製造方法]

本発明の製造方法は、六方最密充填構造 (hcp 構造) を有するファイバー状ニッケルの製造方法である。この製造方法は、以下の第 1 および第 2 の工程を含む。

【0014】

第 1 の工程では、溶媒中において、ニッケルイオンと還元剤と保護剤とを混合することによって第 1 の溶液を調製する。第 1 の溶液におけるニッケルイオンの濃度は、 $5 \text{ mmol/l} \sim 20 \text{ mmol/l}$ の範囲 (たとえば $5 \text{ mmol/l} \sim 10 \text{ mmol/l}$ の範囲) にある。溶媒の一例は、トリエチレングリコールである。第 1 の工程において、溶媒 (第 1 の溶液) の温度に特に限定はなく、 100 以上 200 未満であってもよい。

20

【0015】

第 2 の工程では、第 1 の溶液を 200 以上の温度 (たとえば $200 \sim 300$ の範囲や $250 \sim 300$ の範囲や $240 \sim 260$ の範囲にある温度) で加熱する。加熱時間は好ましくは 10 分間以上であり、たとえば $10 \sim 30$ 分間である。第 2 の工程によって、ファイバー状ニッケルを得ることが可能である。

30

【0016】

第 1 の工程で用いられる還元剤は、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) であってもよい。第 1 の溶液における水素化ホウ素ナトリウムの濃度は、ニッケルイオンの濃度の $5 \sim 60$ 倍の範囲 (たとえば $5 \sim 30$ 倍の範囲) にあってもよい。

【0017】

第 1 の工程で用いられる保護剤は、ポリビニルピロリドンであってもよい。以下、ポリビニルピロリドン (すなわち、ポリ (N - ビニル - 2 - ピロリドン)) を「PVP」という場合がある。

【0018】

上記製造方法では、第 1 の溶液における前記ニッケルイオンの濃度が、 $5 \text{ mmol/l} \sim 10 \text{ mmol/l}$ の範囲にあり、第 1 の溶液におけるポリビニルピロリドンの構成単位 (N - ビニル - 2 - ピロリドン由来の単位) の濃度が、ニッケルイオンの濃度の $3 \sim 5$ 倍の範囲にあってもよい。そして、第 2 の工程は、第 1 の溶液を $200 \sim 300$ の範囲 (たとえば $250 \sim 300$ の範囲や $240 \sim 260$ の範囲) にある温度で 20 分間加熱する工程であってもよい。

40

【0019】

本発明の好ましい一例について説明する。この好ましい一例の第 1 の工程では、溶媒中において、ニッケルイオンと水素化ホウ素ナトリウムとポリビニルピロリドンとを混合することによって第 1 の溶液を調製する。溶媒の一例は、トリエチレングリコールである。第 1 の溶液におけるニッケルイオンの濃度は、 $5 \text{ mmol/l} \sim 10 \text{ mmol/l}$ の範囲

50

にある。第1の溶液におけるポリビニルピロリドンの構成単位の濃度は、ニッケルイオンの濃度の3～5倍の範囲にある。第1の溶液における水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)の濃度は、たとえば、ニッケルイオンの濃度の5～30倍の範囲にある。ニッケルイオンは、塩化ニッケルなどのニッケルの塩を溶媒に溶解させることによって、供給できる。第1の工程において、溶媒(第1の溶液)の温度は、100以上200未満であってもよい。第1の工程の典型的な一例では、ニッケルイオンとポリビニルピロリドンとを含むトリエチレングリコール溶液に水素化ホウ素ナトリウムを加えることによって第1の溶液が調製される。

【0020】

好ましい一例の第2の工程では、第1の工程で得られた溶液を、200～300の範囲(たとえば250～300の範囲や240～260の範囲)にある温度で10分～30分加熱する。第2の工程によって、ファイバー状ニッケルを得ることができる。

10

【0021】

上記製造方法において、第1の工程が以下の工程(i)であり、第2の工程が以下の工程(ii)であってもよい。すなわち、本発明の製造方法は、以下の工程(i)および(ii)を含む方法であってもよい。工程(i)では、塩化ニッケルとポリビニルピロリドンとが溶解された160のトリエチレングリコール溶液に水素化ホウ素ナトリウムを加えることによって第1の溶液を調製する。

【0022】

工程(i)の第1の溶液における塩化ニッケルの濃度は、6.43mmol/lである。工程(i)の第1の溶液におけるPVPの構成単位(N-ビニル-2-ピロリドン由来の単位)の濃度は、塩化ニッケルの濃度の3～5倍の範囲(19.29mmol/l～32.14mmol/l)にある。工程(i)の第1の溶液における水素化ホウ素ナトリウムの濃度は、64.3mmol/lである。

20

【0023】

工程(ii)では、第1の溶液を250で20分間加熱する。工程(ii)によって、第1の溶液中に、ファイバー状のニッケルが生成する。

【0024】

工程(i)は、以下の工程(i-a)および(i-b)を含んでもよい。まず、工程(i-a)では、塩化ニッケルとポリビニルピロリドンとが溶解されたトリエチレングリコール溶液(A)を調製する。トリエチレングリコール溶液(A)における塩化ニッケルの濃度は、11.25mmol/lである。トリエチレングリコール溶液(A)におけるPVPの構成単位の濃度は、塩化ニッケルの濃度の3～5倍の範囲(33.75mmol/l～56.25mmol/l)にある。

30

【0025】

工程(i-b)では、所定の温度(たとえば160)に加熱されたトリエチレングリコール溶液(A)に、水素化ホウ素ナトリウムを含むトリエチレングリコール溶液(B)を添加することによって、第1の溶液を調製する。トリエチレングリコール溶液(B)中の水素化ホウ素ナトリウムの濃度は、112.5mmol/lである。トリエチレングリコール溶液(A)とトリエチレングリコール溶液(B)とは、体積比で、[トリエチレングリコール溶液(A)中のトリエチレングリコールの量]:[トリエチレングリコール溶液(B)中のトリエチレングリコールの量]=4:3となるように混合する。

40

【0026】

なお、上記工程(i)および(ii)の条件に近い条件でも、ファイバー状ニッケルを製造することが可能である。たとえば、以下の工程(I)および(II)を含む製造方法によっても、ファイバー状ニッケルを製造することが可能である。

【0027】

工程(I)では、溶媒中において、ニッケルイオンと還元剤と、必要に応じて保護剤とを混合する。保護剤にPVPを用いる場合には、溶媒中のPVPの構成単位のモル数Aは、溶媒中のニッケルイオンのモル数Bの1倍～5倍の範囲とする。溶媒の例には、トリエ

50

チレングリコールが含まれる。還元剤の例には、 NaBH_4 が含まれる。第1の溶液におけるニッケルイオンの濃度は、たとえば $1\text{ mmol/l} \sim 20\text{ mmol/l}$ の範囲（たとえば $1\text{ mmol/l} \sim 10\text{ mmol/l}$ の範囲や $5\text{ mmol/l} \sim 20\text{ mmol/l}$ の範囲や $5\text{ mmol/l} \sim 10\text{ mmol/l}$ の範囲）にある。第1の溶液におけるPVPの構成単位の濃度は、ニッケルイオンの濃度の $1 \sim 5$ 倍の範囲にある。第1の溶液における水素化ホウ素ナトリウムの濃度は、ニッケルイオンの濃度の $5 \sim 60$ 倍の範囲（たとえば $5 \sim 30$ 倍の範囲）にある。ニッケルイオンは、塩化ニッケルなどのニッケルの塩を溶媒に溶解させることによって、供給できる。

【0028】

工程(II)では、工程(I)で得られた溶液を、 $200 \sim 300$ の範囲にある温度で10分～30分加熱する。工程(II)によって、ファイバー状ニッケルを得ることが可能である。

10

【0029】

なお、工程(ii)の条件は同じで工程(i)における第1の溶液の調製条件を変更することによって、六方最密充填構造を有する粒子状のニッケルを作製することも可能である。たとえば、第1の溶液における塩化ニッケルの濃度を 2.14 mmol/l とし、PVPの構成単位の濃度を塩化ニッケルの濃度の3倍とし、水素化ホウ素ナトリウムの濃度を塩化ニッケルの濃度の10倍とすることによって、六方最密充填構造を有する粒子状のニッケルが得られる。作製される粒子状ニッケルの粒径は、 100 nm 以下であってもよく、 $1\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ の範囲にあってもよい。

20

【0030】

[ファイバー状ニッケル]

本発明の製造方法によって得られるファイバー状ニッケルは、六方最密充填構造(hcp)構造を有する。ファイバー状ニッケルの最大径は、 100 nm 以下であってもよく、 25 nm 以下や 20 nm 以下や 10 nm 以下（たとえば 0.5 nm 以上 10 nm 以下）であってもよい。一例では、ファイバー状ニッケルの径は、 $0.5\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の範囲（たとえば $2\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の範囲）にある。ファイバー状ニッケルの長さには限定はなく、たとえば $30\text{ nm} \sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあってもよく、その範囲以上の長さであってもよく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下や $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下や 1 mm 以下であってもよい。一例では、ファイバー状ニッケルは、径が 25 nm 以下（たとえば 0.5 nm 以上 25 nm 以下）で長さが 50 nm 以上（たとえば 100 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下）であってもよい。ファイバー状ニッケルの径および長さは、ファイバー状ニッケルの電子顕微鏡像から見積もることができる。

30

【0031】

本発明のファイバー状ニッケルは、径が 0.5 nm 以上 25 nm 以下であり、長さが 100 nm 以上であってもよい。長さは 1 mm 以下（たとえば $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下や $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下）であってもよい。また、本発明のファイバー状ニッケルは、長さが径の20倍以上であってもよい。

【0032】

本発明のファイバー状ニッケルは、水素を吸蔵することによって結晶構造が面心立方構造に変化してもよい。結晶構造が六方最密充填構造から面心立方構造に変化するに伴って、ファイバー状ニッケルの磁性が常磁性から強磁性に変化する。本発明のファイバー状ニッケルは、水素吸蔵材料として利用することが可能である。

40

【実施例】

【0033】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。以下の方法で、11種類のサンプルを作製した。

【0034】

[サンプル1]

まず、トリエチレングリコール 40 ml に、PVPと 0.15 mmol の塩化ニッケル(II)6水和物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とを加えることによって、トリエチレングリコー

50

ル溶液 (A) を調製した。加えた PVP の構成単位のモル数は、 0.45 mmol とした。したがって、トリエチレングリコール溶液中において、PVP の構成単位のモル数 a と塩化ニッケルのモル数 b との比 a/b は、3 である。PVP は、和光純薬工業株式会社製の重量平均分子量 MW が 40000 のものを用いた。

【0035】

次に、上記トリエチレングリコール溶液を 160°C に加熱した。次に、加熱したトリエチレングリコール溶液に、 1.5 mmol の水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を含むトリエチレングリコール 30 ml を一気に加えて第 1 の溶液を調製した。

【0036】

次に、第 1 の溶液を攪拌しながら、 250°C まで加熱した。昇温速度は約 $25^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。第 1 の溶液の温度が 250°C まで昇温されたのちは、第 1 の溶液の温度を 250°C に維持したままで 20 分間攪拌を続けた。一連の工程によって、第 1 の溶液中には沈殿が生じた。この沈殿を、透過型電子顕微鏡で観察した。

10

【0037】

[サンプル 2 ~ 11]

まず、トリエチレングリコール 40 ml に、PVP と 0.45 mmol の塩化ニッケル 6 水和物 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) とを加えることによって、トリエチレングリコール溶液 (A) を調製した。このとき、加えた PVP の構成単位のモル数 a を $0.45 \text{ mmol/l} \sim 4.5 \text{ mmol/l}$ の範囲で変化させた。すなわち、PVP の構成単位のモル数 a と塩化ニッケル 6 水和物のモル数 b との比 a/b を、 $1 \sim 10$ の範囲で変化させた。

20

【0038】

次に、上記トリエチレングリコール溶液を 160°C に加熱した。次に、加熱したトリエチレングリコール溶液に、 4.5 mmol の水素化ホウ素ナトリウムを含むトリエチレングリコール 30 ml を一気に加えて第 1 の溶液を調製した。

【0039】

次に、第 1 の溶液を攪拌しながら、 250°C まで加熱した。昇温速度は約 $25^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。第 1 の溶液の温度が 250°C まで昇温されたのちは、第 1 の溶液の温度を 250°C に維持したままで攪拌を続けた。第 1 の溶液の温度を 250°C に維持する時間 (以下、「加熱時間」という場合がある) は、20 秒 ~ 3 時間の範囲で変化させた。所定の加熱時間の後に、加熱を終了した。一連の工程によって、第 1 の溶液中には沈殿が生じた。この沈殿を、透過型電子顕微鏡で観察した。11 種類のサンプルの作製条件に関して、第 1 の溶液 (トリエチレングリコール 70 ml) 中の各成分の量、上記モル比 a/b の値、および上記加熱時間を、表 1 に示す。

30

【0040】

【表 1】

	第1の溶液(トリエチレングリコール70ml)中の量 [mmol]			モル比 a/b	加熱時間
	塩化ニッケル	PVPの構成単位	NaBH ₄		
サンプル1	0.15	0.45	1.5	3	20分
サンプル2	0.45	0.45	4.5	1	20分
サンプル3	0.45	0.90	4.5	2	10分
サンプル4	0.45	0.90	4.5	2	20分
サンプル5	0.45	0.90	4.5	2	3時間
サンプル6	0.45	1.35	4.5	3	20秒
サンプル7	0.45	1.35	4.5	3	10分
サンプル8	0.45	1.35	4.5	3	20分
サンプル9	0.45	1.80	4.5	4	10分
サンプル10	0.45	2.25	4.5	5	20分
サンプル11	0.45	4.50	4.5	10	10分

10

【0041】

表1の各成分の量を濃度 (mmol/l) で表した表を、表2に示す。

20

【0042】

【表 2】

	第1の溶液中の濃度 [mmol/l]			モル比 a/b	加熱時間
	塩化ニッケル	PVPの構成単位	NaBH ₄		
サンプル1	2.14	6.43	21.4	3	20分
サンプル2	6.43	6.43	64.3	1	20分
サンプル3	6.43	12.9	64.3	2	10分
サンプル4	6.43	12.9	64.3	2	20分
サンプル5	6.43	12.9	64.3	2	3時間
サンプル6	6.43	19.3	64.3	3	20秒
サンプル7	6.43	19.3	64.3	3	10分
サンプル8	6.43	19.3	64.3	3	20分
サンプル9	6.43	25.7	64.3	4	10分
サンプル10	6.43	32.1	64.3	5	20分
サンプル11	6.43	64.3	64.3	10	10分

30

【0043】

サンプル1で生成した沈殿について、電子顕微鏡の像を図1に示す。図1に示すように、サンプル1では粒子状ニッケルが生成した。電子顕微鏡像からサンプル1の粒子の粒径を測定したところ、粒径は、 13.3 ± 3.8 nmであった。

40

【0044】

サンプル2～11で生成した沈殿について、電子顕微鏡の像を図2～図11に示す。図2、図4、図8および図10に示すように、塩化ニッケルの添加量が0.45 mmol (濃度: 6.43 mmol/l) で、a/bが1～5で、加熱時間が20分の場合には、ファイバー状のニッケルが選択的に形成された。また、図3および7に示すように、塩化ニッケルの添加量が0.45 mmol (濃度: 6.43 mmol/l) で、a/bが2～3で、加熱時間が10分の場合も、ファイバー状のニッケルらしきものが一部に見られた。その他のサンプルでは、主に粒子状のニッケルが確認された。ファイバー状のニッケルの

50

平均径は、 $4.3 \pm 0.8 \text{ nm}$ ($3.5 \text{ nm} \sim 5.1 \text{ nm}$ の範囲)であった。

【0045】

サンプル8について、エネルギー分散型X線分光分析(EDS)を行った。測定位置の像を図12Aに示す。また、図12Aに示した各位置における測定結果を図12Bに示す。図12Bのスペクトルから各測定位置におけるニッケル相対量を算出した結果を、表3に示す。

【0046】

【表3】

測定位置	Ni相対量
1	1
2	2.0
3	2.9
4	4.0
5	4.8
6	5.4
7	5.9

10

20

【0047】

表3に示すように、図12Aの像において色が濃いところほど、ニッケルの相対量が多かった。このことから、サンプル8では、繊維状のニッケルが生成したことが確かめられた。

【0048】

粒子状のニッケルが生成したサンプル1、および繊維状のニッケルが生成したサンプル8および10について、X線回折測定の結果を図13に示す。図13のスペクトルから、生成したいずれのニッケルも六方最密充填構造を有することが分かった。このように、従来製造されることがなかった、六方最密充填構造を有するファイバー状のニッケルが得られた。また、サンプル1では、六方最密充填構造を有する粒子状のニッケルが得られた。

30

【0049】

六方最密充填構造を有するニッケルは磁性を示さない。ところが、六方最密充填構造を有するニッケルを水素ガスで処理すると、水素を吸蔵することによって少なくとも一部のニッケルが面心立方構造に変わって磁性を示すようになる。水素ガスによる処理は、たとえば、水素ガス雰囲気下($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (760 Torr))、 180°C で行われる。このような性質を様々な素子やデバイスに応用することが可能である。

【0050】

サンプル8と同じ条件で作製したファイバー状ニッケルを、水素ガスで処理した。具体的には、サンプル8のファイバー状ニッケルを、温度が 200°C で水素圧が 101.3 kPa の雰囲気下に30分以上配置した。処理前後のファイバー状ニッケルについて、X線回折測定を行った。測定結果を図14に示す。

40

【0051】

図14のXRDスペクトルに示されるように、水素ガスによる処理によって、ファイバー状ニッケルの結晶構造が、六方最密充填構造から面心立方構造に変化した。また、水素ガスによる処理の前は常磁性であったファイバー状ニッケルが、水素ガスによる処理によって強磁性を示した。

【0052】

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用する。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに

50

限定されない。本発明の範囲は、クレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明は、六方最密充填構造を有するファイバー状のニッケルに利用できる。六方最密充填構造を有するファイバー状のニッケルは、水素吸蔵材料、触媒、電極、センサなど、様々な分野に応用が可能である。

【図1】



サンプル1
NiCl=0.15mmol
a/b=3
加熱時間=20分

Fig. 1

【図2】



サンプル2
NiCl=0.45mmol
a/b=1
加熱時間=20分

Fig. 2

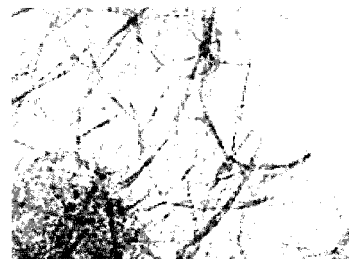
【図3】



サンプル3
NiCl=0.45mmol
a/b=2
加熱時間=10分

Fig. 3

【図4】



サンプル4
NiCl=0.45mmol
a/b=2
加熱時間=20分

Fig. 4

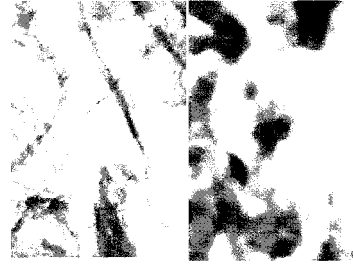
【 図 5 】



サンプル5
NiCl=0.45mmol
a/b=2
加熱時間=3時間

Fig. 5

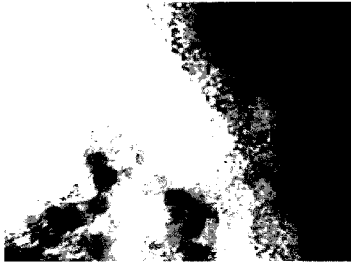
【 図 7 】



サンプル7
NiCl=0.45mmol
a/b=3
加熱時間=10分

Fig. 7

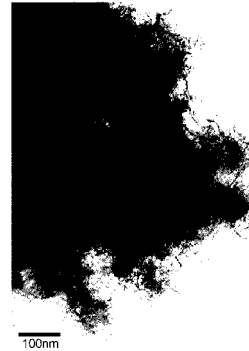
【 図 6 】



サンプル6
NiCl=0.45mmol
a/b=3
加熱時間=20秒

Fig. 6

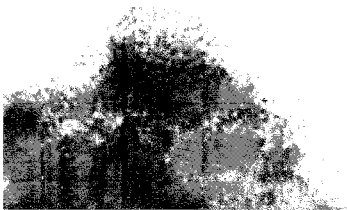
【 図 8 】



サンプル8
NiCl=0.45mmol
a/b=3
加熱時間=20分

Fig. 8

【 図 9 】



サンプル9
NiCl=0.45mmol
a/b=4
加熱時間=10分

Fig. 9

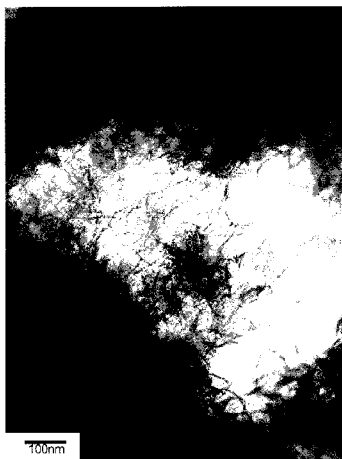
【 図 1 1 】



サンプル11
NiCl=0.45mmol
a/b=10
加熱時間=10分

Fig. 11

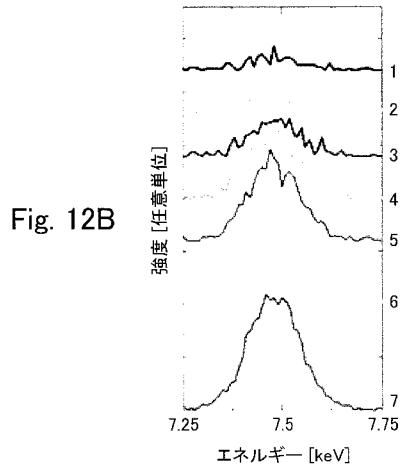
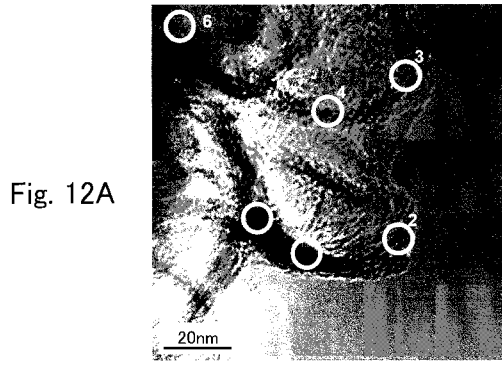
【 図 1 0 】



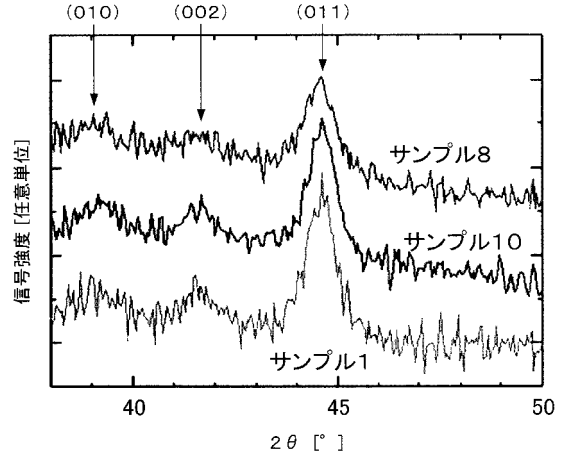
サンプル10
NiCl=0.45mmol
a/b=5
加熱時間=20分

Fig. 10

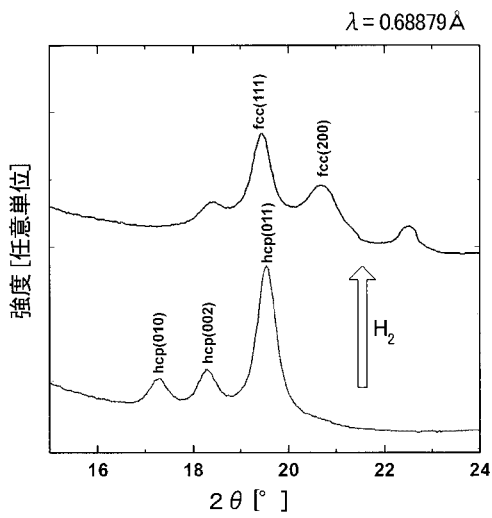
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B22F9/24(2006.01) i, B22F1/00(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22F9/24, B22F1/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-518661 A (Freescale Semiconductor Inc.), 23 June 2005 (23.06.2005), claims; paragraphs [0012], [0018] & US 2005/0200438 A1 & EP 1339075 A1 & WO 03/071561 A1 & CN 1639810 A & TW 284330 B	1-9
Y	JP 2006-249512 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims (Family: none)	1-9
Y	JP 2008-266690 A (Kyushu University), 06 November 2008 (06.11.2008), claims; paragraphs [0023], [0028], [0029] (Family: none)	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 April, 2010 (05.04.10)		Date of mailing of the international search report 20 April, 2010 (20.04.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2010/050030									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22F9/24(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22F9/24, B22F1/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2010年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2010年	日本国実用新案登録公報	1996-2010年	日本国登録実用新案公報	1994-2010年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2010年										
日本国実用新案登録公報	1996-2010年										
日本国登録実用新案公報	1994-2010年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
Y	JP 2005-518661 A (フリースケール セミコンダクター インコーポレイテッド) 2005.06.23, 特許請求の範囲、第0012段落、第0018段落 & US 2005/0200438 A1 & EP 1339075 A1 & WO 03/071561 A1 & CN 1639810 A & TW 284330 B	1-9									
Y	JP 2006-249512 A (同和鉱業株式会社) 2006.09.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 05.04.2010		国際調査報告の発送日 20.04.2010									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 米田 健志	4 X 8924								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3477								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2010/050030
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-266690 A (国立大学法人九州大学) 2008.11.06, 特許請求の範囲、第 0023 段落、第 0028 段落、第 0029 段落 (ファミリーなし)	1 - 9

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 細井 浩平

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

Fターム(参考) 4K017 AA03 BA03 CA02 CA07 CA08 DA02 DA09 EJ01 FB02 FB03

FB07

4K018 BA04 BB02 BB04 BD01 BD07 BD10 KA32 KA33 KA37 KA70

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。