

ルベアン酸ポリマーで保護された貴金属ナノ粒子の合成とその水素機能性

(近大応化¹、筑大化²、阪大理³、九大理⁴、NIMS⁵)

藤島武蔵¹、池田龍一²、久保孝史³、中筋一弘³、長尾祐樹⁴、山内美穂⁴、板東義雄⁵、北川宏⁴

【序】ポリマーマトリックスを媒体とした金属ナノ粒子の湿式合成法では、ポリマーが保護剤としてはたらくために、分散性がよく粒径が均一なナノ粒子を合成することが可能である。本研究では、このような方法で合成されるポリマー保護金属ナノ粒子の保護剤として、ルベアン酸ポリマー(図1)に着目した。ルベアン酸ポリマーは二塩基酸性を示し、その共役系を組み替えることにより、可逆的にプロトンを解離・付加させることができる。このポリマーを保護剤に用いることにより、金属ナノ粒子の周りに水素(プロトン、水素原子、水素分子)に関連した特異な機能・物性をもつ領域を構築できると考えられ、さらにポリマー保護金属ナノ粒子を用いた光誘起による水素発生および水素吸蔵への応用が期待される。ここでは、ルベアン酸ポリマー(RAP)を保護剤とした貴金属ナノ粒子(Ptナノ粒子、Pdナノ粒子)の合成を試み、そのプロトン伝導性および水素吸蔵特性について調べた結果を報告する。

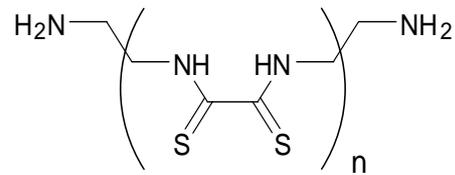


図1 .ルベアン酸ポリマー(RAP)

【実験方法】塩化パラジウムの塩酸水溶液および塩化白金酸の水溶液に、還元剤のエタノールとRAPを加えることで、RAP-PdおよびRAP-Ptをそれぞれ合成することができる。得られた試料の同定のために、粉末XRD測定、TEM観察を行った。またRAPと金属ナノ粒子との結合状態を解明するためにIR吸収測定を行い、そのスペクトルの帰属はGaussian98を用いた振動数計算により行った。プロトン伝導率測定は、粉末試料を加圧成型したペレットを用いて複素インピーダンス法により行った。この測定では、端子付けしたペレットを密閉容器に入れた状態で、0%~100%の範囲で湿度変化させたときの伝導率変化について調べた。また、RAP-Pdの水素吸蔵特性については、PCT(圧力-組成-温度)測定、XRD測定、固体²H-NMR測定により検討した。

【結果と考察】TEM観察を行ったところ、RAP-Pdについては平均粒径が145のナノ粒子が生成していることが確認された(図2)。また、RAP-Ptについては平均粒径が40程度のナノ粒子が生成していることが確認され、この結果は粉末XRDの回折パターンの半値幅から、scherrer式を用いて求められた粒径とほぼ一致する。

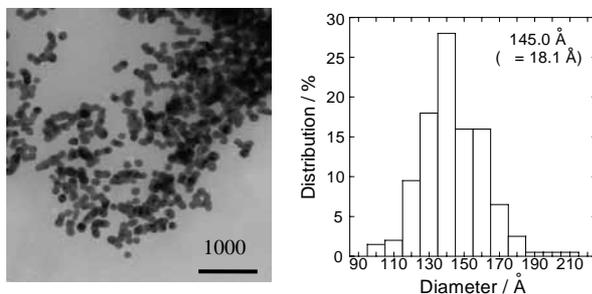


図2 . RAP-PdのTEM写真と粒径分布

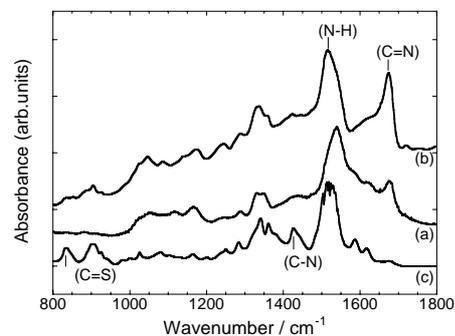


図3 . RAP-PtのIR吸収スペクトル
(a), (b) RAP-Pt (c) RAP

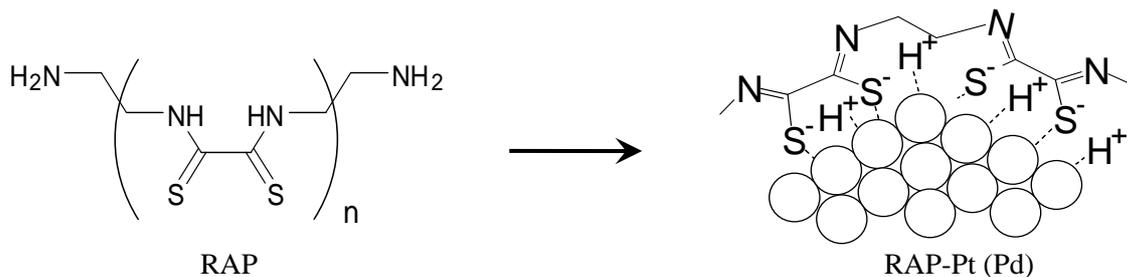


図4 . RAPにおける 共役系の組替え

また、RAP-Pt と保護ポリマーである RAP との間には、IR 吸収スペクトルに大きな差が見られた。RAP のスペクトルにおいて存在していた 1420cm^{-1} 付近の吸収は RAP-Pt のスペクトルではその強度が弱まり、代わりに 1680cm^{-1} 付近に新たな吸収が出現した(図3)。振動数計算を行った結果、これらの変化がみられた吸収はそれぞれ C-N 結合の及び C=N 結合の伸縮振動に帰属できる。同様の結果が RAP-Pd についても得られたことから、観測されたスペクトル変化は、RAP が Pt(Pd)ナノ粒子と結合を形成する際に、その 共役系の組替えが生じることを示唆している(図4)。

RAP-Pd の水素吸蔵特性については、PCT(圧力 組成 温度)測定からヒステリシスの大きな吸蔵・放出曲線が得られたが、Pd 固溶体相から Pd 水素化物相への転移が観測されたことから、RAP-Pd が水素を吸蔵していることがわかった。また、放射光を用いた粉末 XRD 測定から、600 Torr 水素雰囲気下では Pd ナノ粒子の格子定数が 0.11 広がるという結果が得られた。

また、600 Torr 重水素雰囲気下において、RAP-Pd の固体 $^2\text{H-NMR}$ 測定を行った(図5)。スペクトルにおいて線幅が広い成分 b は、核四極子結合定数のおよその値から、RAP の骨格内に存在する重水素に由来すると考えられる。また、成分 s は重水素を吸蔵した Pd black のスペクトルとの比較から、Pd ナノ粒子中に存在する重水素に由来すると考えられる。これらは RAP で周りを保護された状態でも、Pd ナノ粒子に水素吸蔵できることを示している。

RAP-Pt のプロトン伝導率は相対湿度に大きく依存し、RH ~ 100 %では $\sigma_p = 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ を超える値を示すことが明らかとなった(図6)。同様の結果が RAP-Pd に対しても観測されており、いずれの場合も燃料電池の固体電解質に用いられている Nafion 膜のプロトン伝導率を凌いでいる。RAP がほとんどプロトン伝導性を示さないことから、観測された高いプロトン伝導率は、RAP とナノ粒子の双方に起因するものと考えられる。

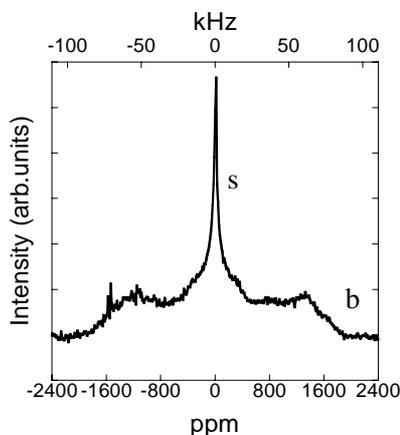


図5 . RAP-Pd の固体 $^2\text{H-NMR}$ スペクトル

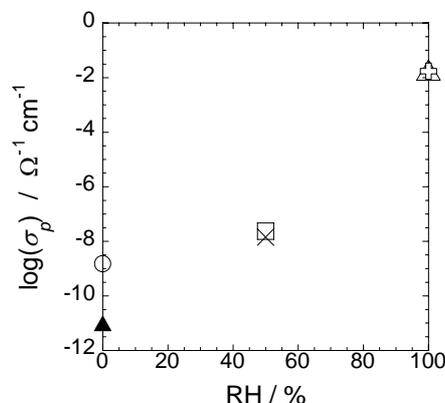


図6 . RAP-Pt のプロトン伝導率の相対湿度 (RH) 依存性