

金属ナノ構造担持プロトン伝導体の光応答

Photo responsive proton conductivity of metal nanostructure / proton conductive hybrid

北大院理¹ ○福島 知宏¹, 村越 敬²

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University,

○Tomohiro Fukushima¹, Kei Murakoshi²

E-mail: kei@sci.hokudai.ac.jp

【序】分子やイオンの構造的自由度を制御することにより動的機能の創出を行うことが可能となる。特にプロトン伝導体は近年の燃料電池や水分解などにおいて非常に重要な役割を担う材料である。プロトン伝導体の機能設計においては構造や組成に基づく材料開発がなされてきた。一方で、熱以外の外場に対して動的にその物性を応答させることは難しい。我々はプラズモン活性な金属ナノ構造に着目し、金属ナノ構造に由来した光応答性をプロトン伝導体に付与することを試みた。特に興味深いことに、数 mW/cm^2 程度の低強度の光照射下において、プロトン伝導度の劇的な低下が観測され、光応答性を実現した。

【実験】Nafion は希硫酸水溶液で酸洗浄を行った。金属ナノ粒子の Nafion への担持は対応する前駆体を含む水溶液に含浸させ、ヒドラジンで還元反応を行うことで、金属ナノ粒子の合成を行った。以下、Ag ナノ構造担持 Nafion を Ag-Nafion、Ni ナノ粒子担持 Nafion を Ni-Nafion とする。作成した金属ナノ構造担持 Nafion のプロトン伝導度に関しては、2 端子法によりインピーダンス測定を行った。周波数範囲は 0.1 MHz から 1 Hz 程度の範囲にて行い、Bode 図の周波数依存性および Cole-Cole プロットから等価回路を構築し解析を行った。光照射源は Xe ランプを用い、UV フィルターおよび IR フィルターを用いて可視光照射を行い、Nafion 膜を ITO 電極で挟み、照射光強度を変化させながら電気化学計測を行った。また NMR スペクトル測定に関しては、Bruker 600 MHz NMR を用いて NMR スペクトルを取得した。

【結果と考察】 Nafion は無色透明な薄膜であるが、金属イオンの担持および、金属ナノ粒子の担持により可視光領域で消光を呈したため、プラズモン活性な金属ナノ構造が Nafion 膜中に担持されたと考えられる。インピーダンス測定から金属ナノ粒子担持後においては、粒界に由来する抵抗成分が確認され、プロトン伝導度の低下が確認された。

分子レベルでの微視的起源を探るため、 ^1H NMR 測定を行ったところ、Ag-Nafion においては線幅の広いスペクトルと線幅の狭いスペクトルが確認された。Ag ナノ粒子の導入により、内部の水集団の相分離挙動が誘導されたと解釈される。一方で Ni-Nafion においては、Knight shift に典型的な、電子スピンとプロトンの核スピンが強く結合したスペクトルが確認された。

光照射実験を行ったところ、Ni-Nafion においては、プロトン伝導度の 300 倍程度の低下が確認された。本現象は Nafion においては観測されず、他の金属種ではプロトン伝導度の変化が観測されたことから、金属ナノ構造を担持することでプロトン伝導能の光応答性を付与できることを示した重要な成果であると考えている。