



金属ナノ粒子の水素吸放出過程及び酸化抑制に関する研究

八木 伸也
名古屋大学エコトピア科学研究所

1. 測定実施日

2014年3月19日 14時30分 – 18時30分 (1シフト) , BL8S3

2014年3月26日 14時30分 – 18時30分 (1シフト) , BL8S3

2. 概要

これまでに実施している水素吸蔵材料に関しては、金属ナノ粒子で構成されている Pd-MgNi 系材料を中心に研究を推進している。この材料は、室温・大気圧条件下で水素ガスを繰り返し吸蔵・放出可能であるが、特に Mg ナノ粒子や Ni ナノ粒子に関しては極めてわずかの水分や酸素の存在によって徐々に酸化してしまう欠点があることが既往の研究で明らかとなっている。本研究課題は、「材料の水素吸放出反応について」と「酸化反応を抑制する機能を水素吸蔵材料に持たせるための技術開発について」の2点に対して XAFS 法と小角散乱法を用いて知見を得ることを目的とする。そのためには、XAFS 測定を He-パスを用いて、その水素雰囲気(または He 雰囲気) XAFS 分析を行うことを考えている。また酸化抑制については、有機物で被覆した金属ナノ粒子表面における有機分子の吸着構造について、その周期構造を小角散乱分析で実施する。得られた XAFS と小角散乱データを相補的に解析することで、材料の水素吸放出反応メカニズムの解明と酸化抑制機能について提案できると考える。

(ただし、本研究計画を申請した時点では BL6N1 における XAFS 測定も想定していたが、ここで報告する内容としては、採択された BL8S3 における小角散乱測定について報告する)

3. 背景と研究目的

酸化抑制については、これまでに有機物(ゼラチンなど)で被覆した金属ナノ粒子を作製することで、酸化反応を抑制している研究例は行われているが、その確認は透過型電子顕微鏡(TEM)によるものであった。本研究では、今後ナノ材料を大量に生産することを考慮し、溶液中でナノ粒子を作製できる手法によってナノ粒子を作製する事に注目している。よって、当該研究室でナノ粒子の

作製が可能である金ナノ粒子に対して実験を行うことを考えた。また金ナノ粒子表面を被覆する有機分子としては、リン脂質分子であるホスファチジルコリン (PC) を選択し、その吸着反応についてリン酸基部分の反応を P K-edge XAFS 測定と PC 分子の周期的な吸着構造を小角散乱分析で明らかにすることを目的とする。

4. 実験内容

本報告書では、採択された BL8S3 での小角 X 線散乱測定についてのみ報告する。分析した試料については以下である。

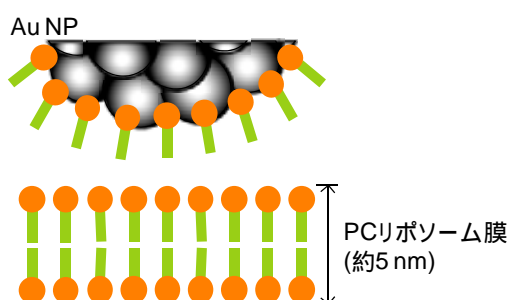


図 1: PC 分子による金ナノ粒子表面修飾

Au ナノ粒子 (NP) は、液中プラズマ法によって作製した。10 mM の NaCl 水溶液を用いて、電極間距離を 0.1 mm、放電時間を 10 分間にして作製した。その粒子径は約 15 nm である。図 1 に示すように、PC 分子は Au ナノ粒子表面に親水基側 (丸い部分) で吸着していることがこれまでの研究で明らかになっている。よって、

PC 分子によって形成されているリポソームと Au ナノ粒子表面に吸着した PC 分子膜試料に対して小角散乱測定を行った。PC リポソーム溶液は Egg 由来の PC 粉末 (Avanti Polar Lipids 社製) を用いて作製した。10 mg の PC 粉末を 2 mL の milli-Q 水に加えて vortex で攪拌した後、その溶液を 60 に加温し、100 nm の細孔をもつポリカーボネート膜に通すことで PC リポソームを得た。図 2 は、実際に Au ナノ粒子 (黒い粒状のもの) が PC リポソーム表面に吸着した試料

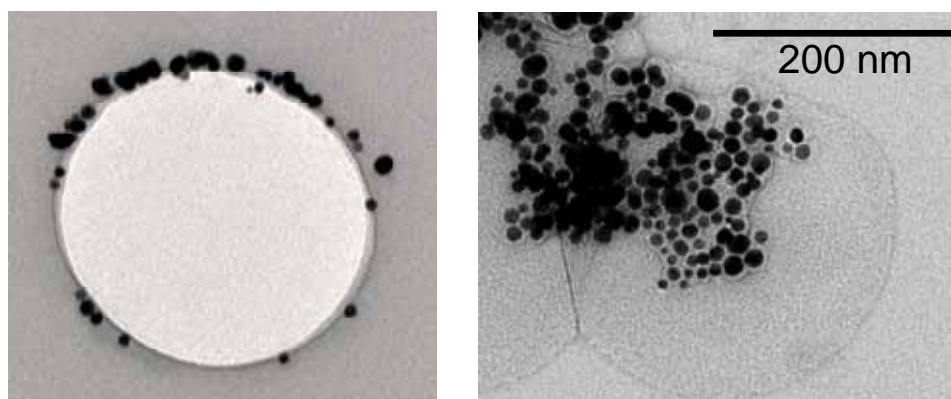


図 2: PC リポソーム表面に吸着した金ナノ粒子の TEM 像 [1,2]

に対してマイクロトームで超薄切片を作製し、TEM 観察した画像である [1,2]。これから見ても、Au ナノ粒子は PC リポソーム表面に吸着しており、さらに

はPC分子膜と考えられる薄膜がAuナノ粒子表面を覆っているように見える。PCリポソーム溶液 10 μL に milli-Q 水 90 μL を加えて希釈した後に、AuNPs コロイド溶液を 100 μL 加えて vortex で攪拌することで試料を作製し、BL8S3 にて小角散乱測定を実施した。カメラ長は、0.5 m、2 m、そして 4 m の 3 種類である。

5. 結果および考察

1) Au ナノ粒子と PC 分子を反応させた試料 (吸着反応に依存した構造変化)

図 1 は、Au ナノ粒子と PC リポソームを混合し、反応時間を混合直後 (黒色)、1.5 時間経過後 (赤色)、PC リポソームのみ (緑色)、Au ナノ粒子溶液のみ (青色) に対して小角散乱測定を実施した結果をまとめたものである。

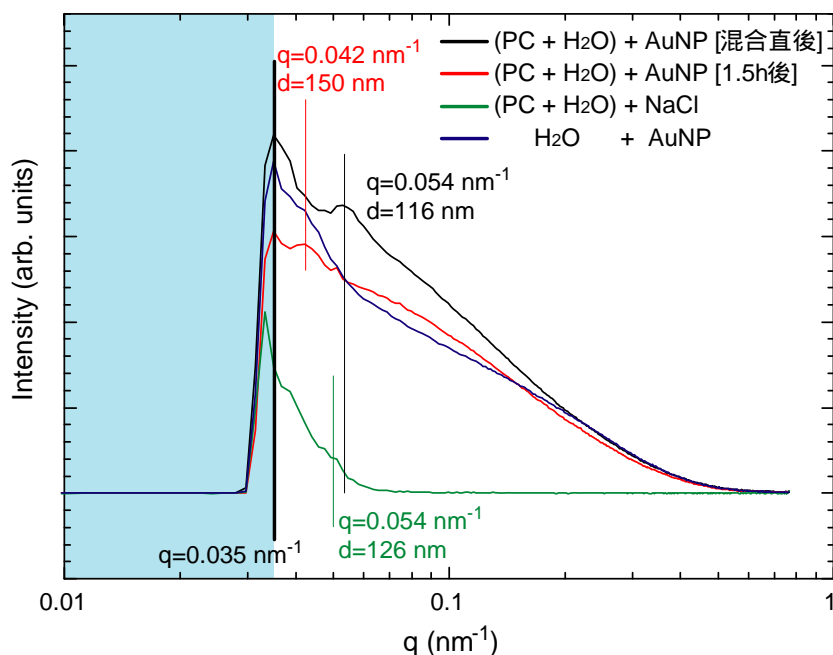


図 3 : Au ナノ粒子と PC 分子を反応させた試料の小角散乱プロファイル

$q=0.054$ に見られるピークは、黒色のプロファイルにしか観測されていない。これは、PC リポソームの作製した大きさ (直径約 100 nm) の大きさにほぼ対応しており、PC リポソーム表面に Au ナノ粒子が吸着し始めている時の PC リポソームの大きさに対応した物理状態を観測していると考えられる。また、吸着反応を 1.5 時間促した後の赤色のプロファイルには、 $q=0.042$ にピークが新たに見られる。これは、PC リポソーム表面に Au ナノ粒子が徐々に吸着し、見掛け上の PC リポソームの大きさが成長していることと対応していると考えている。ただし、緑色のプロファイルである PC リポソームのみの試料に対してのプロフ

アイル構造に関しては、PC リポソームを作製して直後の試料に対してではなく、作製後に数日近くの時間が経過した後の測定ということもあり、リポソームサイズにいくらかの分布が形成されたと考えられる。これは、図 2 に示す作製後 20 日近く経過した後の PC リポソームの TEM 像に大小の大きさの分布が見てとれることと対応が付く。

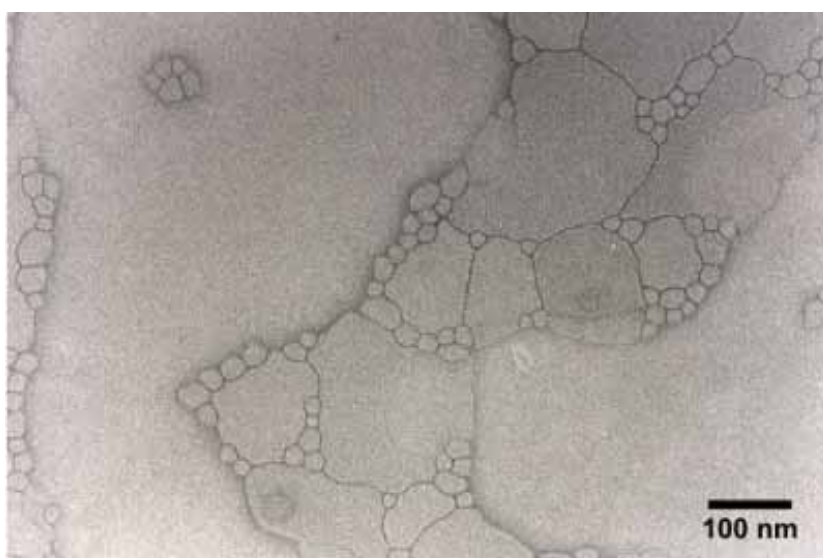


図 4 : 作製後 20 日後の PC リポソームの TEM 像(ネガティブ染色法による)

今回の結果からは、以下のことが明らかとなった。

- 1 : PC リポソーム表面に Au ナノ粒子は吸着する。言い換えると、Au ナノ粒子表面には PC 分子が吸着する。
- 2 : Au ナノ粒子表面には単分子層程度の PC 分子が被覆されている。
- 3 : 吸着反応は、非常に遅く数時間単位で進行している。
- 4 : ナノ粒子表面を被覆する分子の形成に関する知見を得ることができる。

6. 今後の課題

今後の課題は、以下のとおりである。

- ・ PC 分子が Au ナノ粒子表面を被覆することが明らかとなったが、溶液から取り出し、乾燥させた場合に酸素分子や水分子に対して十分な保護膜として機能するかどうか不明な点が残っている。

7. 参考文献

- [1] C. Tsukada, T. Tsuji, K. Matsuo, H. Nameki, T. Yoshida and S. Yagi, *J. Surf Anal.* **20**, 230 (2014).
- [2] C. Tsukada, T. Tsuji, K. Matsuo, T. Nomoto, G. Kutluk, M. Sawada, S. Ogawa, T. Yoshida and S. Yagi, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **76**, 012001 (2015).