

金属酸化物固定化ポリマーブラシを鋳型に用いた金属還元析出に関する研究

宮野, 陽

<https://hdl.handle.net/2324/6796072>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 宮野 陽

Name

論文名 : 金属酸化物固定化ポリマーブラシを鋳型に用いた金属還元析出に関する研究

Title

区 分 : 甲

Category

論 文 内 容 の 要 旨

Thesis Summary

金属担持触媒において、担体上に金属を高分散に担持することは、貴金属粒子の使用量削減や活性向上に不可欠の技術である。担持粒子の高分散性を維持しつつ担持量を制御するためには、金属析出過程において均一核生成を抑制し不均一核生成のみを起こすことで、担体上での粒子凝集を防ぐ必要がある。このような核成長や粒子凝集の抑制には、細孔などのナノ空間の利用が有効となる。

共有結合やイオン結合を介して基材表面に高分子鎖を密に固定化したポリマーブラシは、高反発特性や低摩擦特性などの長所を基材に付与することができるため、基板の耐摩耗性や濡れ性制御など、材料の表面改質法として広く用いられている。さらにポリマーブラシは、ブラシ間距離に応じた大きさのイオンを選択的に取り込む「サイズ排除特性」を有する。そのため、ポリマーブラシが創るナノ空間を反応場として利用できれば、それが鋳型として機能し、担体の形状に関わらず高分散な金属担持の実現が期待される。

これらのポリマーブラシの性質は、ブラシ密度や膜厚など、基材表面に修飾したブラシの形態に依存する。そのため、様々な組成の基材に対し、ポリマーブラシを任意の形態に制御する技術の確立は重要な課題となる。しかしながら、基材表面へのポリマーブラシ修飾については、高分子鎖長や側鎖の制御など修飾する高分子に関するものが先行しており、対象となる基材は高分子あるいは SiO_2 や Al_2O_3 など不活性なものが多く、特に、セラミックスなど機能性金属酸化物に対する検討が進んでいない。そこで本研究では、機能性金属酸化物表面へのポリマーブラシ修飾とその形態制御法を検討するとともに、そのポリマーブラシ鎖間における金属析出反応を試み、ポリマーブラシの鋳型利用とポリマーブラシが創る微小空間で生じる特異な反応について議論した。

第1章では、一般的な有機・無機複合材料の作製法と課題、ポリマーブラシとその利用、および本研究の目的について論じた。

第2章では、 SiO_2 、 TiO_2 、 BaTiO_3 および ZnO を対象として、重合開始基含有シランカップリング剤である (2-bromo-2-methyl) propionyloxyhexyltriethoxysilane (BHE) を基材表面に固定化した後、表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) によりポリメタクリル酸メチル (PMMA) の修飾を試みた。その結果、 SiO_2 、 TiO_2 および BaTiO_3 において、仕込み分子量に応じたポリマーを得ることができたが、基材上でのブラシ密度 (グラフト密度) は基材組成により大きく変化することがわかった。一方、 ZnO では、重合触媒として用いる Cu 錯体が ZnO と相互作用するために重合反応が進行しないことが明らかとなった。なお、 ZnO では重合反応系中に超音波を照射することで Cu 触媒が活性化し、 ZnO 表面での PMMA 重合が進行したが、得られたポリマーブラシは短鎖および長鎖ブラシで構成された Bimodal 構造となることが示唆された。

第3章では、PMMA ブラシを修飾した TiO_2 および BaTiO_3 表面での Pd の光還元析出を検討した。基材表面に析出した Pd の平均粒径は、 TiO_2 が $5.1 \pm 1.3 \text{ nm}$ 、 BaTiO_3 が $3.8 \pm 0.75 \text{ nm}$ であり、ブラシ形態から理論的に求めたブラシ鎖が形成する空間に存在し得る粒径と同程度となった。このことは、Pd はブラシ鎖間（ブラシ内部）で析出していることを示唆しており、基材上に形成した PMMA ブラシが Pd 粒子析出の鋳型として機能することが明らかとなった。

TiO_2 および BaTiO_3 基材表面に修飾した PMMA ブラシ鎖間で生じる Pd の還元挙動を明らかにするために、反応時間ともなう Pd K 吸収端 X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトル変化を検討した。その結果、 TiO_2 および BaTiO_3 とともに、Pd の還元反応は、PMMA から生じるラジカルにより促進されることが明らかとなった。一方で、XAFS から求めた Pd の還元速度は TiO_2 と比べて BaTiO_3 のほうが速く、還元反応には表面電荷による金属種の吸着のしやすさなど基材の特性が影響することが示唆された。

第4章では、PMMA ブラシを修飾した SiO_2 を用いて、Pd の還元析出挙動におけるブラシ形態の影響を検討した。 SiO_2 粒子上に形成した PMMA ブラシ鎖間に Pd が析出したが、基材表面でのブラシ密度が高くなるとブラシ外へ Pd が排出されることがわかった。反応時間ともなう Pd K 吸収端 XAFS スペクトル変化を追跡したところ、基材表面に形成した PMMA ブラシの形態に応じて還元速度が変化しており、ブラシ密度が希薄なほど反応が促進されることがわかった。スペクトルシミュレーションの結果、反応開始時の Pd 錯体の形態は 出発原料である $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ とは異なり、*trans*- $\text{PdCl}_2(\text{OH})_2$ の z 軸上に水分子が配位した *trans*- $\text{PdCl}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に近い構造へ変化していることが示唆された。このことは、PMMA ブラシに内包された Pd 錯体の一部の置換基が OH に置換したことを示しており、ブラシ近傍あるいはブラシ鎖間において pH に変化が生じる特異的な反応場として機能することが示唆された。

本研究では、ポリマーブラシ鎖間をナノ粒子合成の鋳型として用いることを提案するとともに、ポリマーブラシが創る微小な空間が金属イオンの配位環境に影響を与える特殊な反応場として機能することを明らかにした。本研究で得た結果は、ポリマーブラシ修飾を様々な組成や機能性を有する金属酸化物表面へ展開するとともに、ポリマーブラシを用いた金属担持法を用いることで担持する金属粒子のサイズと量の自由な制御の実現に繋がるものであり、新たな視点での多次元ハイブリッド材料の開発につながるものと考えられる。