

令和元年6月21日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19044

研究課題名（和文）金属結晶中におけるConcave型ナノ細孔の新規固体界面の探求

研究課題名（英文）Exploring new solid interfaces of concave-type nanopores in metallic crystals

研究代表者

山内 悠輔（Yamauchi, Yusuke）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA主任研究者

研究者番号：10455272

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題においては、新たな白金メソ多孔体（メソポーラス白金）類を創製し、それらの電極触媒としての機能を詳細に調査する。特に、細孔表面に存在する配位不飽和金属原子は、触媒反応を大幅に促進させることができる活性なサイトとして働くことが期待できる。得られたサンプルの詳細な電子顕微鏡観察の結果から、高い結晶性を有する細孔壁を構築することにより、通常の金属ナノ粒子では形成が難しいとされている（熱的安定性の低い）高次結晶面やステップ、キンクなどが、細孔空間の露出表面には多く存在することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

いまだメソ（ナノ）ポーラス構造に直接起因する機能発現の例は少なく、本物質系を実用レベルに向けて展開する際には、基礎的な合成研究をふまえた上で、詳細な物性面での研究が不可欠である（細孔の空間構造など）。本研究では、単なるナノ空間を作ることにとどまらず、個々のメソ構造と物性の相互作用の解明を行っており、それらの知見は今後異なる組成を用いて多孔化を行い、他の応用展開をする際に重要になってくると思われる。

研究成果の概要（英文）：Here we prepared new mesoporous platinum materials and investigated their performance as electrocatalysts. Mesoporous metals can be utilized in a wide range of electrochemical applications. In particular, the metal atoms exposed on pore surface can be expected to serve as active sites capable of greatly promoting catalytic reactions. In this experiment, various amphiphilic molecules were micellized in an aqueous solution, and then metal salts were dissolved. Finally, mesoporous metal thin films were electrodeposited on conductive substrates by electrochemical deposition. The chemical reduction method using a reducing agent was also available to prepare mesoporous powders. From the results by electron microscopes, it was found that unique crystal facets such as steps, kinks, etc. were often present on the exposed pore surface.

研究分野：無機合成化学

キーワード：多孔体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

従来から界面活性剤をはじめとする両親媒性分子を用いて、高い表面積を有するメソポーラス物質、主に無機酸化物を骨格とするものを中心に扱い、吸着剤や触媒・触媒担体などをはじめ様々な応用研究が行われてきた。特に、山内らの研究グループは、これまで適切な電気化学プロセスと融合させることにより、組成を金属まで拡張可能し、高品質な金属メソ多孔体を作製可能であることを明らかにしてきた。メソポーラス金属は、骨格が金属のみから形成している電気伝導性の高い多孔体であり、従来の無機酸化物系ナノポーラス物質(例えば、ゼオライト、メソポーラスシリカ)とは異なる電気化学分野への応用が期待される。

しかし、メソポーラス金属の合成手法の確立は、未開拓の分野であり、既存のポーラス金属の構造秩序性は極めて低く、良好な規則性を有するナノポーラス金属は得られていなかった。そこで申請者は、新たに分子鑄型を設計し、分子ミセル表面と溶存する金属種との相互作用を制御することで、従来の合成手法ではなし得なかった高規則性ポーラス金属の迅速合成に世界で初めて達成した(例えば、Nature Communications, 6, Article number 6608 (2015))。特に、ナノポーラス Pt や Pt 系合金は、電極材料として最適であり、電極の多孔質化は、反応面積の増大ばかりでなく、電極中における物質の拡散性が向上し、より高い反応効率を達成することができる。しかしながら、いまだメソ(ナノ)ポーラス構造に直接起因する機能発現の例は少なく、基礎的な合成研究をふまえた上で、実用レベルに向けての応用に展開していきたいと考えている。本研究では、単なるナノ空間を作ることにとどまらず、個々のメソ構造と物性の相互作用の解明、更にはナノ構造単位を高次構造化することによる機能発現を目指す。

### 2. 研究の目的

本研究課題においては、新たな白金メソ多孔体(メソポーラス白金)類を創製し、それらの電極触媒としての機能を詳細に調査する。これまでのシリカ系多孔体とは異なり、幅広い電気化学的な応用が期待できる物質である。特に、細孔表面に存在する配位不飽和金属原子は、触媒反応を大幅に促進させることができる活性なサイトとして働くことが期待できる。具体的には、様々な両親媒性分子を水溶液中でミセル化し、目的とする金属の金属塩類を溶解させ、その後、電解析出法により、メソポーラス金属薄膜を導電基板上に電着させた。また、還元剤を用いる化学還元法により、粉末(ナノ粒子も含む)の合成も可能とした。得られたサンプルの詳細な電子顕微鏡観察の結果から、高い結晶性を有する細孔壁を構築することにより、通常の金属ナノ粒子では形成が難しいとされている(熱的安定性の低い)高次結晶面やステップ、キンクなどが、細孔空間の露出表面には多く存在することが明らかになった。3Dトモグラフィなども駆使し、粒子内部まで細孔空間が連続的に繋がっていることも証明できた。このような理想的な空間構造を設計することで、ゲスト種(反応物)が内部空間まで効率的に到達し、全金属表面を有効に使用し反応が行われていることも分かった。また、メソ細孔における広がった空間でのゲスト-ホスト相互作用に着目し、合金化による金属表面の改質、メソ細孔サイズの違いによる物性面での特徴も考察した。

### 3. 研究の方法

両親媒性分子を水溶液中でミセル化し、目的とする金属の金属塩類を溶解させる。金属イオンとミセル表面との効果的な相互作用が起こるように、両親媒性分子の親水部を予め設計しておく。その後、電解析出法により、金属を導電基板上に電着させる。化学還元の場合は、還元剤を溶液に入れて、メソポーラス粒子を得る。この時、金属イオンとミセルが一緒になっているため(複合ミセル)、金属イオンが電着する際、ミセルも一緒に基板上に接近する。ミセルサイズに応じたナノ細孔を薄膜中に作り出すことができる。また、電極近傍のミセル濃度を変化させたり、また使用する両親媒性分子の構造を調整したりすることにより、更に負のガウス曲率を有する他の構造へと転換する。電極近傍では、一般的に分子濃度は高くなり、バルク溶液濃度とは異なる点も注意したい。電気化学的なプロセス(電析法など)を適用し、印加電圧、及び電析時間で膜成長速度を精密に制御する。以下、4. 研究成果においては、主な研究成果に関して、説明をする。

### 4. 研究成果

### (1) 非イオン性界面活性剤からイオン性界面活性剤へ

我々の手法は、主にブロックコポリマからなるミセルを使用してきた。この方法の変法は、鏑型を除去することが容易であり、そしてブロックポリマー、またはその溶媒に対する濃度を変えることによって、孔径を簡単に制御することができる。カチオン性界面活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) や塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAC) は、これまでメソポーラスシリカの合成に広く使用されてきた。非常に安価であり、比較的小さな細孔径の多孔体が作製可能である。ここでは、CTAC を使用してソフトテンプレート法による樹枝状メソポーラス Pt ナノ粒子を化学還元法により合成した。CTAC 溶液の存在下で、Pt 前駆体 ( $K_2PtCl_4$ ) をアスコルビン酸で還元することによって調製され、その後 CTAC は溶媒抽出により取り除く。

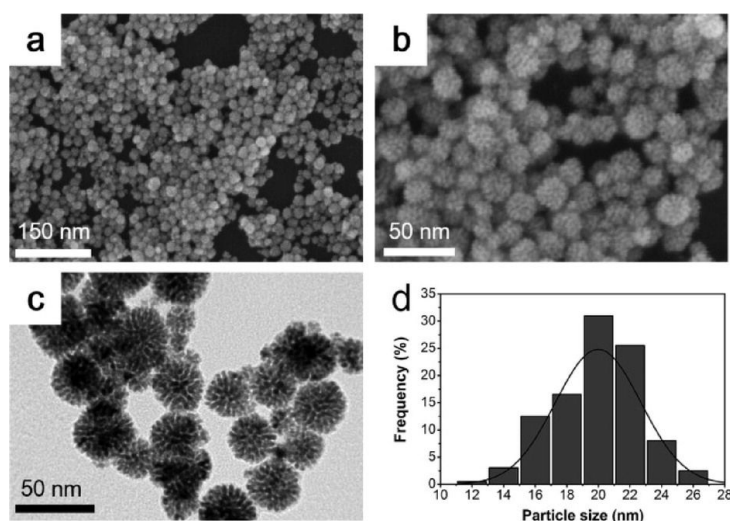


図. CTAC を使用して合成されたメソポーラス Pt ナノ粒子。

形態を SEM と TEM で観察した。SEM 像によれば、ナノ粒子は非常に均一な形状であり、そして多数のよく分散された細孔を有していた。ナノ粒子の内部構造は、TEM 画像から見る事ができ、そしてコントラストの違いから、ナノ粒子中には無数の細孔を有することが分かった。TEM および SEM 像の 200 個の粒子からの計算によれば、平均粒径は  $20 \pm 2$  nm であった。小角 X 線散乱 (SAXS) パターンは、4.8 nm に広いピークを示し、これはナノ多孔質構造の周期性の存在を示していた。これらの酸素還元反応やメタノール酸化反応を評価した結果、市販の Pt 触媒を上回る特性が確認された。

### (2) 細孔壁を合金化へ

連続メソポーラス Pt 系合金膜の合成は、酸素還元反応などを取り扱う電気化学的エネルギー変換にとって非常に重要である。我々は、マクロポーラス Ni フォーム上に連続メソポーラス PtRu 膜をその場合成するための簡単な方法を提案した。酸素還元反応と酸素発生反応の両方に対して高い活性と耐久性を示した。この触媒を充電式 Zn 空気電池のバインダーフリー空気極として使用した場合、優れた電気化学的性能を示した。本手法は、設計された組成のメソポーラス金属膜を金属基板上に直接成膜することができ、スケールアップに容易に適用可能である。

### (3) 形態制御の手法の開発

二次元 (2D) 金属は、それらのユニークな化学物理的特性のために、近年活発に研究されているナノ物質である。極薄の 2D 金属の平面にメソ孔を追加することは、これら 2D 構造を操作する際の次の大きなステップであると言える。なぜなら、それらの表面積を増加させることは、最大限にアクセス可能な活性部位を露出させることができるからである。ここでは、Pt の代わりに、これまでにないタイプの 2D メソポーラス金属イリジウム (Ir) ナノシートを調製するための新規合成法を示す。メソポーラス金属ナノシートは、ナノシートの 2D 平面に整列したジブロックコポリマーミセルの最密充填集合体を用いて合成することができる。この新規な合成経路は、他の 2D 金属の合成において、次元の制御の可能性を開き、豊富な触媒活性部位を有

する新しい種類のメソポーラス構造の創出を可能にします。これらの金属ナノシートは、市販の触媒と比較して酸性溶液中で酸素発生反応（OER）に対して高い電極触媒活性を示しました。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計15件)

[1] A Facile Surfactant-Assisted Synthesis of Carbon-Supported Dendritic Pt Nanoparticles with High Electrocatalytic Performance for the Oxygen Reduction Reaction (査読有)

Haibo Tan, Jeonghun Kim, Jianjian Lin, Cuiling Li, Saad M. Alsheri, Tansir Ahamad, Norah Alhokbany, Yoshio Bando, Mukter Zaman, Md. Shahriar A. Hossain, Shengping Wang\* and Yusuke Yamauchi\*  
*Microporous and Mesoporous Materials*, **280**, 1-6 (2019).

[2] Synthesis and Characterization of Dendritic Pt Nanoparticles by Using Cationic Surfactant (査読有)

Kenya Kani, Mohamed B. Zakaria\*, Jianjian Lin, Abdulmohsen Ali Alshehri, Jeonghun Kim, Yoshio Bando, Jungmok You, Md. Shahriar A. Hossain, Jiang Bo\* and Yusuke Yamauchi\*  
*Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **91**, 1333-1336 (2018).

[3] Confined Self-Assembly in Two-Dimensional Interlayer Space: Monolayered Mesoporous Carbon Nanosheets with In-Plane Orderly Arranged Mesopores and a Highly Graphitized Framework (査読有)

Jie Wang, Yunling Xu, Bing Ding, Zhi Chang, Xiaogang Zhang\*, Yusuke Yamauchi\* and Kevin C. W. Wu\*  
*Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 2894-2898 (2018).

[4] Spatially Confined Assembly of Monodisperse Ruthenium Nanoclusters in a Hierarchically Ordered Carbon Electrode for Efficient Hydrogen Evolution (査読有)

Zhong-Li Wang, Keju Sun, Joel Henzie\*, Xianfeng Hao, Cuiling Li, Toshiaki Takei, Yong-Mook Kang and Yusuke Yamauchi\*  
*Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 5848-5852 (2018).

[5] Synthesis of Nanoporous Calcium Carbonate Spheres Using Double Hydrophilic Block Copolymer Poly(acrylic acid-*b*-N-isopropylacrylamide) (査読有)

Sudhina Guragain, Nagy L. Torad, Yousef Gamaan Alghamdi, Abdulmohsen Ali Alshehri, Jeonghun Kim, Bishnu Prasad Bastakoti\* and Yusuke Yamauchi\*  
*Materials Letters*, **230**, 143-147 (2018).

[6] In Situ Coating of a Continuous Mesoporous Bimetallic PtRu Film on Ni Foam: A Nanoarchitected Self-Standing All-Metal Mesoporous Electrode (査読有)

Hongjing Wang, Hongjie Yu, Shuli Yin, You Xu, Xiaonian Li, Yusuke Yamauchi, Hairong Xue\* and Liang Wang\*  
*Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 12744-12750 (2018).

[7] Emerging Pt-Based Electrocatalysts with Highly Open Nanoarchitectures for Boosting Oxygen Reduction Reaction (査読有)

Cuiling Li, Haibo Tan, Jianjian Lin, Xiliang Luo, Shengping Wang, Jungmok You, Yong-Mook Kang, Yoshio Bando, Yusuke Yamauchi\* and Jeonghun Kim\*  
*Nano Today*, **21**, 91-105 (2018).

[8] Trimetallic Mesoporous AuCuNi Electrocatalysts with Controlled Compositions Using Block Copolymer Micelles as Templates (査読有)

Asep Sugih Nugraha, Victor Malgras\*, Jeonghun Kim, Jiang Bo, Cuiling Li, Muhammad Iqbal, Yusuke Yamauchi\* and Toru Asahi\*  
*Small Methods*, **2**, 1800283 (2018).

[9] Mesoporous Metallic Iridium Nanosheets (査読有)

Bo Jiang, Yanna Guo, Jeonghun Kim, Andrew E. Whitten, Kathleen Wood, Kenya Kani, Alan E. Rowan, Joel Henzie\* and Yusuke Yamauchi\*  
*Journal of the American Chemical Society*, **140**, 12434-12441 (2018).

[10] Standing Mesochannels: Mesoporous PdCu Films with Vertically Aligned Mesochannels from Nonionic Micellar Solutions ( 査読有 )

Muhammad Iqbal, Jeonghun Kim, Brian Yulianto, Bo Jiang, Cuiling Li, Ömer Dag, Victor Malgras\* and Yusuke Yamauchi\*  
*ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 40623-40630 (2018).

[11] Electrochemical Synthesis of Mesoporous Au–Cu Alloy Films with Vertically Oriented Mesochannels Using Block Copolymer Micelles ( 査読有 )

Asep Sugih Nugraha, Victor Malgras\*, Muhammad Iqbal, Bo Jiang, Cuiling Li, Yoshio Bando, Abdulmohsen Alshehri, Jeonghun Kim, Yusuke Yamauchi\* and Toru Asahi\*  
*ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 23783-23791 (2018).

[12] Templated Synthesis of Atomically-Thin Ag Nanocrystal Catalysts in the Interstitial Space of a Layered Silicate ( 査読有 )

Esmail Doustkhah, Sadegh Rostammia, Nao Tsunoji, Joel Henzie, Toshiaki Takei, Yusuke Yamauchi and Yusuke Ide\*  
*Chemical Communications*, **54**, 4402-4405 (2018).

[13] Gold Nanoparticles Supported on Mesoporous Iron Oxide for Enhanced CO Oxidation Reaction( 査読有 )

Shunsuke Tanaka, Jianjian Lin, Yusuf Valentino Kaneti\*, Shin-ichi Yusa, Yohei Jikihara, Tsuruo Nakayama, Mohamed Barakat Zakaria\*, Abdulmohsen Ali Alshehri, Jungmok You, Md. Shahriar A. Hossain and Yusuke Yamauchi\*  
*Nanoscale*, **10**, 4779-4785 (2018).

[14] Elaborately Assembled Core-Shell Structured Metal Sulfides as a Bifunctional Catalyst for Highly Efficient Electrochemical Overall Water Splitting ( 査読有 )

Yanna Guo, Jing Tang\*, Zhongli Wang, Yong-Mook Kang, Yoshio Bando and Yusuke Yamauchi\*  
*Nano Energy*, **47**, 494-502 (2018).

[15] General Template-Free Strategy for Fabricating Mesoporous Two-Dimensional Mixed Oxide Nanosheets via Self-Deconstruction/Reconstruction of Monodispersed Metal Glycerate Nanospheres( 査読有 )

Yusuf Valentino Kaneti\*, Rahul R. Salunkhe, Ni Luh Wulan Septiani, Christine Young, Xuchuan Jiang, Yan-Bing He, Yong-Mook Kang, Yoshiyuki Sugahara and Yusuke Yamauchi\*  
*Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 5971-5983 (2018).

[ その他 ]

ホームページ等

<https://scholar.google.com.au/citations?user=568w7h8AAAAJ&hl=en>