

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750193

研究課題名（和文） 分子テンプレートを用いたメソポーラス金属の合成

研究課題名（英文） Synthesis of mesoporous metals by molecular templates

研究代表者

山内 悠輔 (YAMAUCHI YUSUKE)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：10455272

研究成果の概要（和文）：

界面活性剤の自己組織化プロセスと電気化学的な手法を融合させ、様々な組成・形態・構造のメソポーラス金属を作製する。特に、電池の電極やセンシング材料などへの応用を第一段階のターゲットにし、メソポーラス金属のテーラーメイドなデザインを行い、応用例を提案する。

研究成果の概要（英文）：

The research on mesoporous materials, conducted mainly by using surfactant assemblies as templates, has been increasing rapidly. Mesoporous metals with high electroconductivity and high surface area have attracted particular interest for very wide range of applications such as batteries, fuel cells, solar cells, and chemical sensors. Although several mesoporous metals have been prepared in the past, the rational design of highly ordered mesoporous metals with controlled compositions and morphologies is a challenging topic. In this project, we would like to propose new ways to solve the above issue.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：メソ多孔体、金属、ナノ構造、電池、電極

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーが注目される今、分子同士の相互作用により高次構造制御された超分子集合体が形成する『自己組織化プロセス』が、ナノ材料を合成するボトムアップ的な手段として注目されてきている。その中でも界面活性剤などの自己組織化プロセスを利用し、ナノレベルで構造が制御された多孔質材料の合成が可能である。特に、メソスケール細孔（2～50nm）を有するメソポーラス物質は、規則配列した均一なメソ細孔・高い表面積等の特徴を有している。これまで、メソポ

ーラス物質としては、主に無機酸化物を骨格とするものが研究され、吸着剤や触媒・触媒担体などをはじめ様々な応用が研究されてきた。最近では、細孔壁内の組成の多様化が進み、これまでの無機酸化物に留まらず、無機有機ハイブリッドや有機高分子単独系を含む系へ組成が展開している。

近年、界面活性剤を高濃度にしたときに発現するリオトロピック液晶相（LLC）を直接鋳型にしてメソポーラス物質を合成する手法が提案され（Attard *et al.*, *Nature* 378, 366 (1995).), 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となってきた (Attard *et al.*, *Science* 278, 838 (1997)). 自己組織化によりナノ規則配列した超分子鑄型によるメソポーラス金属の合成は、従来にない反応場を利用した高反応性電極・高活性触媒を具現化するための画期的手法であり、非常に期待される新規ナノ材料である。メソポーラス金属は、骨格が金属のみから形成し電気伝導性の高い多孔体であり、従来の無機酸化系メソポーラス物質とは異なる応用が期待される。高い表面積を持つ反応触媒担体電極・二次電池用電極や化学センサー等の電気化学系デバイスや金属触媒等への幅広い応用が期待される。しかしながら、メソポーラス金属の合成手法の確立、及びその応用は、未開拓の分野であり、既存のメソ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メソポーラス金属は得られていない。

2. 研究の目的

本研究における目的は、『メソポーラス金属の合理的設計法』の体系化を打ち出すことを目指す。メソポーラス金属を構造制御する上で、以下の4つの因子があるといえる。

- (1) メソポーラス構造 (細孔径, ポアジオメトリーなど)
- (2) 組成 (金属種の選択, 合金化, 不純物ドーピングなど)
- (3) 形態 (粉末, 薄膜, ファイバー, チューブなど)
- (4) 細孔の配向制御 (垂直配向など)

特に、種々の金属・合金を用いたメソポーラス金属材料の合成を目指し、その合成手法としても電解析出・無電解析出の両者を比較検討し、高規則性メソポーラス金属の合成のためのシステマティックな研究を展開する。

今後は、メソポーラス構造をナノメートルオーダーで制御することにより、露出している金属表面積や細孔容積をテーラーメイドにデザインする。また、大きなゲスト種との電気反応場としても適用できるように、広範囲で細孔の大きさをコントロールできるようにする。また、実際の応用も見据え、第一段階の応用ターゲットとして、環境負荷低減・省エネルギーのための次世代エネルギーデバイス用電極の開発とその特性評価を平行して行っていく。

マイクロデバイス等への応用を目指し、メソポーラス金属の微細部位への直接組み込みや巨視的なレベルでの形態制御が重要になってくる。また、そのマトリクス中でのメソ細孔の配向も機能性の向上させるためには、必要な因子である。例えば、細孔が垂直方向に配向したメソポーラス金属薄膜は、ゲスト種の細孔内へのアクセシビリティを増加させるなど、機能が大幅に向上するこ

とが期待できる。本研究計画では、構造転移などを外場によって誘起させることで、新しい材料設計の概念を提案できると考えている。

3. 研究の方法

本研究計画において提案した代表的な例として、メソポーラス白金粒子とメソポーラス Pt-Au 合金の合成方法を明記する。

<メソポーラス白金粒子の合成>

まず、非イオン性の界面活性剤を用いて、共連続構造有するメソポーラスシリカの粒子を作製する。まず、適量の K_2PtCl_4 溶液を加え、乾燥させる。Pt 源を導入した後、白色であったメソポーラス粒子は、オレンジ色になった。その後、還元剤として Ascorbic acid (AA) 溶液を加えることで Pt の析出を行い、最後にシリカを除去することで、メソポーラス白金粒子が合成できる。

<メソポーラス Pt-Au 合金の合成>

純水・界面活性剤・揮発性溶媒からなる前駆溶液を用意し、塩化白金(IV)酸と塩化金(III)を所定量溶解させ、LLC 形成のための前駆溶液を調製した。その前駆溶液を導電性基板上にキャストし、溶媒の揮発を経て LLC を形成させた。その後、電析法により金属析出を行い、メソ構造体薄膜を合成した。界面活性剤の除去は、エタノールと純水を用いて行った。

4. 研究成果

<メソポーラス白金粒子の合成>

SEM 観察により、得られたメソポーラス白金粒子は、お互いに分散していた。また、粒子のサイズも均一であった。興味深いことに、ひし形 12 面体の形態を有していた。これは、もとのメソポーラスシリカの共連続構造中での白金析出による特異的な現象であることが理解できている。

窒素吸脱着測定の結果、Type IV の等温線を確認に、BET 表面積はおよそ $40 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが分かった。BJH 法より、細孔径分布を算出した結果、 2.7 nm の細孔があることが分かり、これは Pt ナノワイヤ間のサイズに相当し、もともとのメソポーラスシリカの細孔壁の大きさである。これにより、完全なレプリカ金属構造体が形成されていることを示している。

<メソポーラス Pt-Au 合金の合成>

まず、偏光顕微鏡を用いて、前駆溶液からの LLC の形成過程を調査した。前駆溶液を基板上にキャストした直後、液晶性はまったく確認することができなかった。溶媒の揮発に伴い、徐々に液晶が成長していく様子が観察できた。最終的には液晶のドメインの大きさ

は、50 μm 以上になった。この溶媒揮発後に基板上に形成した LLC は、 θ -2 θ XRD により 2D-hexagonal (p6mm) 構造を有していることがわかった。

この溶媒の揮発によって形成した LLC を鋳型にして析出した生成物は、TEM と HR-SEM 観察により、全体にわたり高規則性のヘキサゴナル構造が確認された。高分解 TEM 観察から、細孔壁は数 nm 程度のナノ粒子が連結して形成しており、fcc 構造に帰属可能な格子縞を確認した。一つのナノ粒子は単結晶であり、それぞれのナノ粒子の結晶縞はランダムに配向していた。更に、EDS マッピングにより、Pt と Au のそれぞれの元素が細孔壁中に均一に分散していることが明らかになった。

グルコースセンサーとしての電極としての応用を例にあげた。メソポーラス白金と比較して、感度が劇的に向上した。今後、マイクロデバイスへの組み込みを行い、軽量で感度の高いデバイスを作製する予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① Shape- and Size-Controlled Synthesis in Hard Templates: Sophisticated Chemical Reduction for Mesoporous Monocrystalline Platinum Nanoparticles

Hongjing Wang, Hu Young Jeong, Masataka Imura, Liang Wang, Logudurai Radhakrishnan, Nobuhisa Fujita, Toen Castle, Osamu Terasaki and Yusuke Yamauchi*

J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(37), 14526-14529. 査読有。

② Electrochemical Synthesis of Mesoporous Pt-Au Binary Alloys with Tunable Compositions for Enhancement of Electrochemical Performance

Yusuke Yamauchi*, Akihisa Tonegawa, Masaki Komatsu, Hongjing Wang, Liang Wang, Yoshihiro Nemoto, Norihiro Suzuki, and Kazuyuki Kuroda

J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (11), pp 5100-5109 査読有。

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：メソポーラス金属膜及び低濃度界面活性剤水溶液からのメソポーラス金属膜の製造方法

発明者：山内悠輔，ホンチンワン

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2011-027021

出願年月日：2011 年 2 月 10 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.yamauchi-labo.com/index.php>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 悠輔(YAMAUCHI YUSUKE)

独立行政法人物質・材料研究機構・

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・

独立研究者

研究者番号：10455272

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし