

平成21年 6月26日現在

研究種目：若手研究(スタートアップ)

研究期間：2007～2008

課題番号：19850031

研究課題名(和文) 新規メソポーラス金属の精密設計とその実践的応用

研究課題名(英文) Synthesis and Practical Applications of Novel Mesoporous Metals

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・MANA 独立研究者

研究者番号：10455272

研究成果の概要：研究成果の概要：現在，電子機器の小型化・普及に伴い，そのエネルギー源である電池等の小型化が求められている。そこで，高い表面積を有し，規則的な細孔が配列したメソポーラス金属を微細な凹凸部へ均一に埋め込み，メソポーラス金属を反応場に利用する小型センサー・小型リアクタ等，MEMS を基本とする新たな電子デバイスの作製を行う。具体的には，各種デバイスへの直接組み込みを実現すべく，様々なデバイス内への合成する手法を開拓すると共に，デバイスの作動に適した組成のメソポーラス金属材料の開発を試みる。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 1,370,000 | 0 | 1,370,000 |
| 2008年度 | 1,350,000 | 405,000 | 1,755,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,720,000 | 405,000 | 3,125,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：ナノ材料，電子デバイス・機器

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鋳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、従来の無機酸化物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

メソポーラス金属の合成法は、金属析出反応をコントロールすることにより、液晶の構造を完全に反映したナノメートルオーダーの転写が可能である。これらの研究成果である合成手法に対する幅広い知見をもとに、『学問の活用』を目指す。特に、各種デバイスへの応用を目的として、金属種のターゲットを絞った実践的な研究へと展開していく。

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エネルギーデバイス用電極の開発とその特性評価を行っていく。メソ構造に起因した今までにない新たな物性の発現が十分に期待できる。更に、複数の金属イオンを溶存させることで、様々なメソポーラス合金を形成する。応用用途にあった組成でメソポーラス合金をデザインする。

3. 研究の方法

電子線・光リソグラフィなどにより、基板上に形状の異なる凹凸を加工する。その後、溶媒揮発法を用いて、微細部位へメソポーラス金属を析出させる。基板に形成するチャンネルの幅としては、 $1\mu\text{m}$ 以下まで作成し本手法の有能性を調査することを第一段階の目標とする。構造解析の非常に微細な部位に形成したメソポーラス構造を評価する手段としては、通常の XRD 等のマクロスコピックな評価は困難であると考えられるため、HR-SEM (高分解 SEM) による直接観察を行う予定である。

本手法は、溶媒の量を変えることにより、前駆溶液の粘性を容易に制御することができることから、多量の有機溶媒で薄めた超低粘性溶液を用いることで、 50nm 以下の微細な凹凸部への組み込みが可能である。更に、

陽極酸化ポーラスアルミナの細孔径 ($10\text{nm}\sim 50\text{nm}$) の空間で、メソポーラス構造を形成されることも試みる。

4. 研究成果

形態制御の例として、陽極酸化ポーラスアルミナのストレートチャンネルを利用することで、メソポーラス Pt ファイバーの合成した。まず、塩化白金酸水溶液に非イオン性界面活性剤、揮発性有機溶媒であるエタノールを混合し、前駆溶液を調製する。この前駆溶液を陽極酸化ポーラスアルミナ中に浸透させ、溶媒の揮発を経てリオトロピック液晶を形成させる。アルミナの制限されたチャンネル中では、界面活性剤はロッド状の集合体を形成し、各々のロッドはチャンネルの長軸に対し垂直に配向しており、ドーナツ状に積み重なって配列している。これは、溶媒が揮発し液晶が形成する段階で、制限空間場の影響により液晶中のメソチャンネルがマイクロチャンネルの壁面に沿ってドーナツ状に巻いて形成していくものと考えられる。最後に、ジメチルアミンボランの昇華による気相輸送により白金の析出をし、アルミナと界面活性剤の除去を行う。合成されるファイバー同士は、陽極酸化ポーラスアルミナのチャンネルの配列を反映し、アレイ状に配列しており、すべてのファイバーの最表面には規則的なメソ構造が形成している。この手法の場合、最終生成物のファイバーの直径や長さは、使用する陽極酸化ポーラスアルミナのチャンネルの直径や金属析出時間によって調整可能である。興味深いことに、最終生成物であるファイバー内のメソ細孔は、はじめの液晶構造を完全に反映しており、メソチャンネルはファイバーの長軸に対して、ほぼ垂直方向に配向している。

また、液晶相がゲル状でやわらかいという特徴に注目し、外場として圧力変化を適用することで、メソポーラス Pt チューブの合成も可能になる。陽極酸化ポーラスアルミナのチャンネル中に液晶相を埋め込んだ後、減圧条件を経て常圧に戻すことで、チャンネル中の液晶の2度の体積変化を誘起させ、チューブ状態へと変化させる。その後、金属イオンの還元を経て、メソポーラス Pt チューブの合成が可能となる。このチューブ構造は、チューブ内部のマクロ空間とチューブ中のメソ空間からなる階層空間を有しており、外部から様々な物資を取り込みやすい構造になっており、電極として用いた場合にはロッドよりも非常に高い物質拡散が期待できる。以上のように、陽極酸化ポーラスアルミナと界面活性剤の集合体の大きさの異なる2種類の鋳型を用いることにより、メソポーラス金属の形態とメソ細孔の配向を同時に制御できるようになり、また外場などで液晶自体

の形態を変化させることで、更なる新しい構造の創出が期待できる。

5. 主な発表論文等（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 14 件）

- ① Magnetically Induced Orientation of Mesochannels inside Porous Anodic Alumina Membranes under Ultra High Magnetic Field of 30 Tesla: Confirmation by TEM
Yusuke Yamauchi*, Atsushi Sugiyama, Makoto Sawada, Masaki Komatsu, Azusa Takai, Chihiro Urata, Noriyuki Hirota, Yoshio Sakka, and Kazuyuki Kuroda
Journal of the Ceramic Society of Japan, **116**, 1244-1248 (2008). 査読有り
- ② Self-Assembly of Amphiphilic Alkyloligosiloxanes within Cylindrically and Spherically Confined Spaces
Mikako Sakurai, Atsushi Shimojima, Yusuke Yamauchi, and Kazuyuki Kuroda
Langmuir, **24**, 13121-13126 (2008). 査読有り
- ③ Aerosol-assisted Rapid Synthesis of Well-dispersed and Highly Doped Ti-containing Mesoporous Silica Microspheres
Yusuke Yamauchi* and Tatsuo Kimura
Chemistry Letters, **37**, 892-893 (2008). 査読有り
- ④ Evolution of Standing Mesochannels on Porous Anodic Alumina Substrates with Designed Conical Holes
Yusuke Yamauchi*, Tomota Nagaura, Ayako Ishikawa, Toyohiro Chikyow, and Satoru Inoue
Journal of the American Chemical Society, **130**, 10165-10170 (2008). (Highlighted in NPG Asia Materials.). 査読有り
- ⑤ Exploration of a Standing Mesochannel System with Antimater/Matter Atomic Probes
Hiroyuki K. M. Tanaka, Yusuke Yamauchi, Toshikazu Kurihara, Yoshio Sakka, Kazuyuki Kuroda, and Allen P. Mills, Jr.
Advanced Materials, **20**, 4728-4733 (2008).
- (Highlighted in NPG Asia Materials.). 査読有り
- ⑥ Mesoporous Pt with Giant Mesocages Templated from Lyotropic Liquid Crystals Consisting of Diblock Copolymers by Electrochemical Deposition
Yusuke Yamauchi*, Atsushi Sugiyama, Ryoichi Morimoto, Azusa Takai, and Kazuyuki Kuroda
Angewandte Chemie-International Edition, **47**, 5371-5373 (2008). 査読有り
- ⑦ Pt Fibers with Stacked Donut-Like Mesospace by Assembling Pt Nanoparticles: Guided Deposition in Physically Confined Self-Assembly of Surfactants
Yusuke Yamauchi*, Azusa Takai, Tomota Nagaura, Satoru Inoue, and Kazuyuki Kuroda
Journal of the American Chemical Society, **130**, 5426-5427 (2008). (Highlighted in NPG Asia Materials.). 査読有り
- ⑧ Rational Design of Mesoporous Metals and Related Nanomaterials by a Soft-Templating Approach
Yusuke Yamauchi* and Kazuyuki Kuroda
Chemistry - An Asian Journal, **3**, 664-676 (2008). (Highlighted in a Front Picture.). 査読有り
- ⑨ Spherical Mesoporous Silica Particles with Titanium Dioxide Nanoparticles by an Aerosol-assisted Co-assembly
Yusuke Yamauchi*, Futoshi Takeuchi, Shin-ichi Todoroki, Yoshio Sakka, and Satoru Inoue
Chemistry Letters, **37**, 72-73 (2008). 査読有り
- ⑩ Vapor Infiltration of a Reducing Agent for Facile Synthesis of Mesoporous Pt and Pt-Based Alloys and Its Application for the Preparation of Mesoporous Pt Microrods in Anodic Porous Membranes
Yusuke Yamauchi*, Azusa Takai, Masaki Komatsu, Makoto Sawada, Tetsu Ohsuna, and Kazuyuki Kuroda
Chemistry of Materials, **20**, 1004-1011 (2008). 査読有り

- ⑪ Fabrication of mesoporous Pt nanotubes utilizing dual templates under a reduced pressure condition
Azusa Takai, Yusuke Yamauchi*, and Kazuyuki Kuroda
Chemical Communications, 4171-4173 (2008).
(Highlighted in a Cover Picture.). 査読有り
- ⑫ Cycle and Rate Properties of Mesoporous Tin Anode for Lithium Ion Secondary Batteries
Hiroki Nara, Yoshiki Fukuhara, Azusa Takai, Masaki Komatsu, Hitomi Mukaibo, Yusuke Yamauchi, Toshiyuki Momma, Kazuyuki Kuroda, and Tetsuya Osaka
Chemistry Letters, **37**, 142-143 (2008). 査読有り
- ⑬ Fabrication of Hierarchically Porous Spherical Particles by Assembling Mesoporous Silica Nanoparticles via Spray Drying
Chihiro Urata, Yusuke Yamauchi, Yuko Aoyama, Junko Imasu, Shin-ichi Todoroki, Yoshio Sakka, Satoru Inoue, and Kazuyuki Kuroda
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **8**, 3101-3105 (2008). 査読有り
- ⑭ Fabrication of Ordered Ni Nanocones Using a Porous Anodic Alumina Template
Nagaura Tomota, Futoshi Takeuchi, Kenji Wada, Yusuke Yamauchi, Satoru Inoue
Electrochemistry Communications, **10**, 681-685 (2008). 査読有り

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・MANA 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