

電解析出法による新規ナノポーラス白金電極の開発

研究代表者

山内悠輔

University of Wollongong 教授

(国)物質・材料研究機構 Group Leader



1. 研究の背景と達成目標

近年、分子同士の相互作用による「自己組織化」現象は、高次構造制御されたナノ材料をボトムアップ的に合成する方法として注目されている。その中でも両親媒性分子などを利用し、ナノレベルで細孔構造制御された多孔性物質の合成が可能である。ナノレベルで空間空隙を制御することにより、バルクでは実現しえない機能を創発し、環境・エネルギー分野でのブレークスルーが大いに期待できる。米国 Mobil 社が提案した鋳型法による酸化物等のメソ領域における空間形成は、世界的に 1990 年代から活発に研究がなされ、合成条件を変えることで、様々な形態(ナノ粒子, 薄膜, ナノロッドなど), 組成(遷移金属酸化物, 炭素, 高分子など)のメソ多孔体が報告されてきた。毎年、数千報のメソ多孔体関連の論文が発表されており、分野として成熟しつつあると言えるが、未だに実用化された例は極わずかである。

本研究で取り扱う金属結晶性メソ多孔体は、骨格が金属のみからなる電気伝導性の高いメソ多孔体であり、従来の無機酸化物系メソ多孔体とは全く異なる応用が期待される。例えば、燃料電池、電気二重層キャパシタや電気化学センサーなど、多くの電気化学デバイスにとって電極面積の増大はデバイス性能にほぼ直結するため、今後、ますます基礎と応用の両面での研究が行われると考えられる。さらに、細孔径などの構造制御により、分子選択性を付与した不均一触媒の開発もマイクロ細孔を有するゼオライトより大きな分子系に対して検討が進むものと考えられる。本研究成果は、メソ多孔体研究に一石を投じ、再度の breakthrough を引き起こすと確信している。

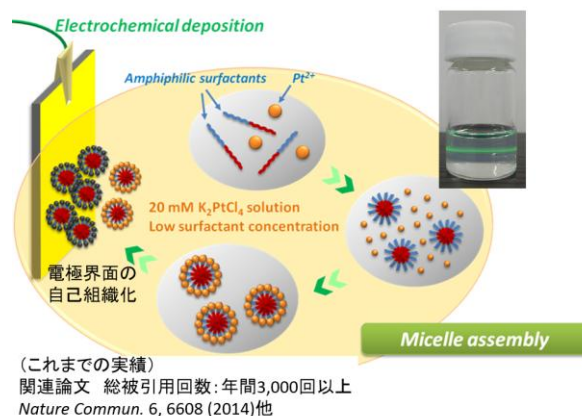
本研究では、触媒として幅広い分野で用いられる「白金(Pt)」に着目し、両親媒性分子(ミセル)の存在下で白金を析出させることで、新しいナノポーラス Pt 薄膜を作製する。水中に溶存する Pt 種とミセル表面との相互作用を調べ、Pt 種の様々な還元条件を検討することで、精密に細孔や壁厚のサイズを制御する。細孔中に露出する Pt の電子状態を調査し、基礎的な電気化学反応を利用し、それらの固体表面での特異な化学反応モデルを解明していく。また、電子顕微鏡観察、分光測定などを組み合わせることで、ナノ Pt 構造に起因する特異な機能や物性を理解していく。実用レベルに向けての応用研究も見据え、基礎的な合成研究を推進させる。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・両親媒性分子の存在下で電気化学的に白金を析出させることで、nm スケールの細孔が無数にあいた多孔性白金を合成する方法論の提案。
- ・市販の Pt 触媒と比較しても、高い電極触媒活性を示す。希少元素の使用量を減らす最近の社会の動きからも、少量の白金で大きい表面積を実現し、高い触媒活性を示す新しい白金ナノ材料の開発が今求められている。
- ・メタノール酸化反応や酸素還元反応なので、本材料の優位性を示している。

3. 研究成果

ブロックコポリマー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、ブロックコポリマーの親水部を予め設計しておく。例えば、PS-*b*-PVP-*b*-PEO からなる高分子ミセルを用いた場合を考える。溶存した四塩化白金酸イオンは、正に帯電した PVP ブロックに選択的に吸着し、高分子ミセルの電荷は概ねゼロになる。一方、PEO ブロックは高分子ミセルの外側を覆っており、ミセル同士の凝集などを防いでいる。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。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細孔を薄膜中に作り出すことができる。本研究では、3 nm~60 nm まで細孔径を制御可能になった。一般的な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してきた。高い結晶性を有する細孔壁を構築することにより、通常の高次結晶面やステップ、キンクなども、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ている。これらの場所には、配位不飽和の金属原子が多く存在しており、活性の高い面(特に、high index 面)も確認できており、その完全な制御により触媒反応を大幅に促進させることができる。



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細孔を薄膜中に作り出すことができる。本研究では、3 nm~60 nm まで細孔径を制御可能になった。一般的な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してきた。高い結晶性を有する細孔壁を構築することにより、通常の高次結晶面やステップ、キンクなども、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ている。これらの場所には、配位不飽和の金属原子が多く存在しており、活性の高い面(特に、high index 面)も確認できており、その完全な制御により触媒反応を大幅に促進させることができる。

4. 今後の展開

界面活性剤をはじめとする両親媒性分子を用い、金属析出プロセスに着目した先駆的な電気化学手法を取り入れることにより、従来の合成手法ではなし得なかった金属ナノ構造における組成・構造・形態の多様化を世界に先駆けて達成してきた。白金の有効利用こそ、日本の元素戦略の大きな柱のひとつであると考えている。希少元素の使用量を減らす最近の社会の動きからも、少量の白金で大きい表面積を実現し、高い触媒活性を示す新たな白金ナノ材料の開発が極めて重要な課題である。白金黒や白金担持カーボンなどの多孔質材料は工業的に利用されているが、これらと比較しても本研究で作出したポーラス金属は、細孔の大きさや細孔配列が完全に制御されているという従来の金属材料にはない特徴を有しており、その規則的なメソ空間に起因する機能発現も今後期待される。

5. 発表実績

- [1] Cuiling Li, Ömer Dag, Thang Duy Dao, Tadaaki Nagao, Yasuhiro Sakamoto, Tatsuo Kimura, Osamu Terasaki, and Yusuke Yamauchi, *Nature Communications*, 6, Article number: 6608.
- [2] Yunqi Li, Bishnu Prasad Bastakoti, Victor Malgras, Cuiling Li, Jing Tang, Jung Ho Kim, Yusuke Yamauchi, *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 11073-11077 (2015).
- [3] Jing Tang, Rahul R. Salunkhe, Jian Liu, Nagy L. Torad, Masataka Imura, Shuhei Furukawa, and Yusuke Yamauchi, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 1572-1580 (2015).
- [4] Cuiling Li, Bo Jiang, Nobuyoshi Miyamoto, Jung Ho Kim, Victor Malgras, and Yusuke Yamauchi, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 11558-11561 (2015).

研究成果:論文総数 30 報以上. 特許 2 件.