

同時発表：  
筑波研究学園都市記者会（資料配布）  
文部科学記者会（資料配布）  
科学記者会（資料配布）



## 分子技術を活用して「金」ナノ空間の制御に成功！

孔の大きさを自由に制御できる金ナノ多孔体を実現

配布日時：平成 27 年 3 月 20 日 14 時

解禁日時：平成 27 年 3 月 23 日 19 時

独立行政法人物質・材料研究機構

### 概要：

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA) 山内悠輔独立研究者らは、国内外の研究機関との国際共同研究において、高分子を鋳型として活用することで、均一で規則的なナノ空間を持つ金ナノ多孔体の開発に成功しました。

2. 内部に直径数ナノメートルの細孔状の空間が配列し、体積に比べて大きな表面積を有するナノ多孔体は、これまでにない新たな化学反応の場をもつ材料として期待され、触媒材料及び吸着材料等へ向けた研究・開発が活発に行われてきました。特に金ナノ多孔体は、エレクトロニクスから触媒、医学にいたるまで、様々な分野での応用が提案され、金ナノ粒子、金ナノロッド、金ナノワイヤなどさまざまな形状が報告されています。しかし、これら従来の金ナノ多孔体は、構造の規則性が乏しく、孔の大きさを自由に制御できる金ナノ多孔体の創出が望まれていました。

3. 近年、両親媒性分子（界面活性剤など）を鋳型として用いることで金属骨格を有するメソポーラス金属の合成も可能となってきました。そこで本研究では、疎水性と親水性の性質をあわせ持つ高分子（両親媒性ブロックコポリマー<sup>1)</sup>）の希薄溶液中で濃度を調整することで、均一なサイズの球状ミセル（分子集合体）を形成しました。これらを鋳型として用いて、精密な電解析出の制御のもとに金イオンを還元させた結果、ミセルのサイズに応じたナノ細孔を膜一面に形成することに成功しました。

4. 得られた金ナノ多孔体の細孔中には、特徴的な高強度電場が確認され、表面増強ラマン散乱<sup>2)</sup> (SERS) が観測されるなどの特徴を有しています。今後、分子センシングのための SERS 活性基板や電極触媒など、様々な応用が期待されます。さらに本技術は、金に留まらず、様々な金属・合金系に適用でき、またブロックコポリマーの分子サイズを変えることで、より広範囲で細孔径を制御することが可能なため、組成・構造の両面から用途にあった金属ナノ空間材料をテーラーメイドでデザインすることができます。

5. 本研究は、（独）科学技術振興機構 国際科学技術協力基盤整備事業「バイオエレクトロニクスおよびバイオフィotonics」分野のプロジェクトの一部として行われ、英国科学雑誌「Nature Communications」オンライン版 (DOI:10.1038/ncomms7608) で日本時間平成 27 年 3 月 23 日 19:00 (現地時間 23 日 10:00) に公開されます。

## 研究の背景：

ナノレベルで微細加工された金属の構造体は、表面積が大幅に向上するだけでなく、金属のバルク状態では発現しないプラズモン現象などの特異な現象を発現するため、高活性な電極材料としての応用が期待されています。また、適切な金属組成やナノ空間を精密に制御して作製することにより、その機能性を操作することが可能です。ナノ空間を持った金属を作製する主な方法としては、鋳型となる物質を用意して、その精密な構造を最終生成物に転写させるレプリカの手法が挙げられます。この手法を用いると、元の鋳型と最終生成物の構造は、ネガポジの関係になります。これまで、メソポーラスシリカ<sup>3)</sup>などの鋳型を用いて、種々のナノ構造を持つ金属（例えば、ナノワイヤアレー、連続的ナノワイヤネットワーク、ナノ粒子アレー等）が報告されてきました。

近年、両親媒性分子である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<sup>4)</sup>を直接鋳型として用いる方法が提案され、蜂の巣状に充填されたシリンダー状ナノ空間を有するポーラス金属・半導体が調製されてきました(図1)。この材料は、金属ナノ多孔体と呼ばれ、構成金属自体の持つ触媒特性や高い電気伝導性を利用して、シリカ系メソポーラス物質、ゼオライト<sup>5)</sup>など従来の多孔体が得意としてきた分野とは異なる分野（特に、電気化学分野）への応用が大いに期待されています。

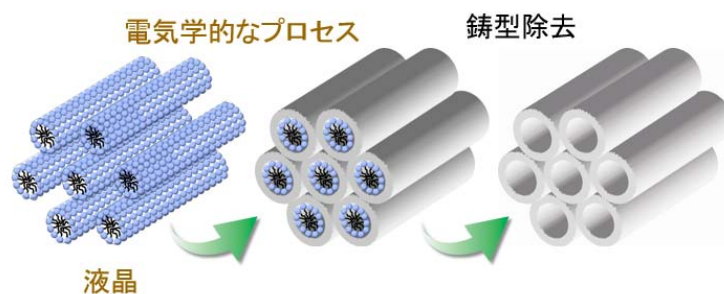


図1. 液晶鋳型を用いた従来の金属多孔体の合成。

特に金、白金などの貴金属は、触媒として高い活性を持つことが知られており、これまでも白金黒<sup>6)</sup>（はっきんこく）、ナノ粒子、ナノファイバー、ナノチューブなどの様々な貴金属ナノ材料の合成法が盛んに研究されてきました。しかしながら、金などでは温度が上昇すると凝集しやすいため、液晶のような導電性の低い物質を鋳型として用いる場合、膜厚の制御が難しいという欠点がありました。また、従来の金属ナノ多孔体の作製方法では、構造の規則性が乏しく、さらに細孔径は 3 nm 以下に限定され、多孔空間ネットワークにおけるゲスト物質の効果的移動が妨げられやすく、その結果、多孔体の利点を著しく損なう難点がありました。もっと大きなサイズ（メソスケール）の細孔を均一なサイズで形成し、それらを規則的に配列させた金属ナノ

多孔体は、多孔空間への比較的大きなゲスト物質などの取込が可能となるため、その作製法の開発が望まれていました。

#### 今回の研究成果：

本研究グループは、以下に示す簡単な電気化学的なプロセスで金の結晶性を保った多孔体化を可能にしました（図2）。はじめに、ポリスチレン（PS）とポリエチレンオキシド（PEO）のブロックコポリマー（PS-*b*-PEO）を水溶液中でミセル化します。この後に、金を含む化合物である塩化金酸（ $\text{HAuCl}_4$ ）を溶液に溶解させます。このとき金イオンは、ミセル表面との効果的な相互作用により、ミセル表面に存在していると考えられます。その後、電解析出法により、金を導電基板上に電着させます。すると、金イオンとミセルが一緒になっているため（複合ミセル）、金イオンが電着する際、ミセルも一緒に基板上に近づいてきます。そのため、これらミセルを鋳型として機能させることができ、溶媒抽出などにより鋳型の除去を行うことで、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ます（図3、4）。本手法では、濃度の低く導電性の高い界面活性剤水溶液を用いているため、温度の上昇により凝集しやすい金にも、一般的な電気化学的なプロセス（電析法など）を適用可能で、印加電圧、及び電析時間で膜成長速度を精密に制御することが可能です。最適条件で金を析出させることにより、良好なナノ多孔体を作製することが可能となりました。

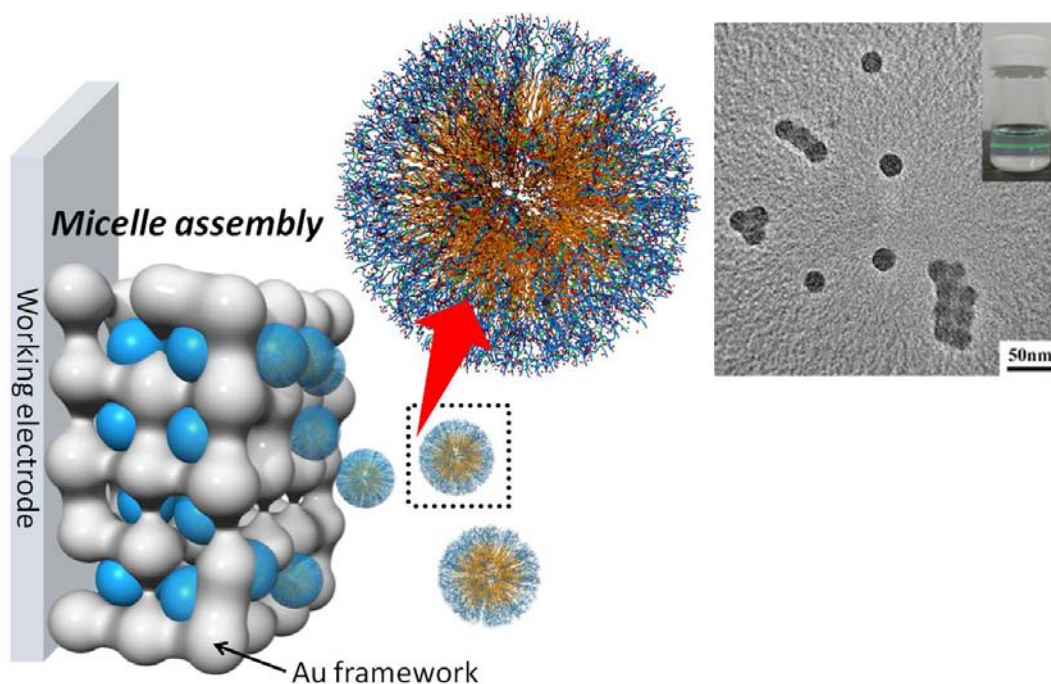


図2 (a) 金ナノ多孔体の合成プロセス。左のイラストは、金イオンの間に青い球状のミセルが入り、孔を構成している様子を表している。写真はミセルの電子顕微鏡像。

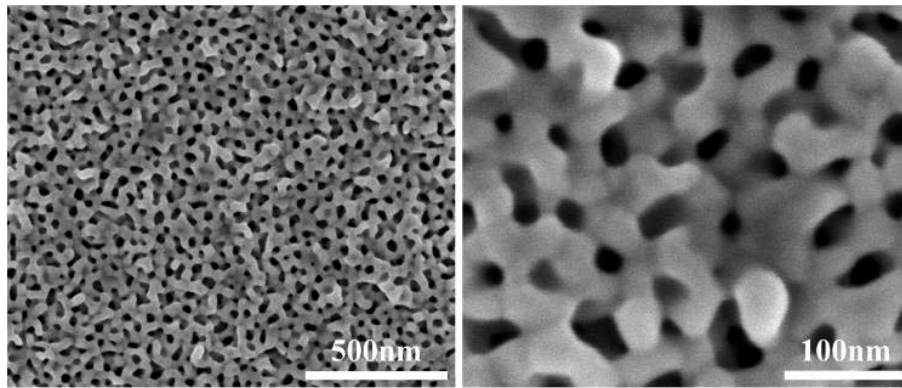


図3. 金ナノ多孔体の電子顕微鏡像。右は、左の一部を拡大した写真。均一な大きさの孔が構築されているのが分かる。

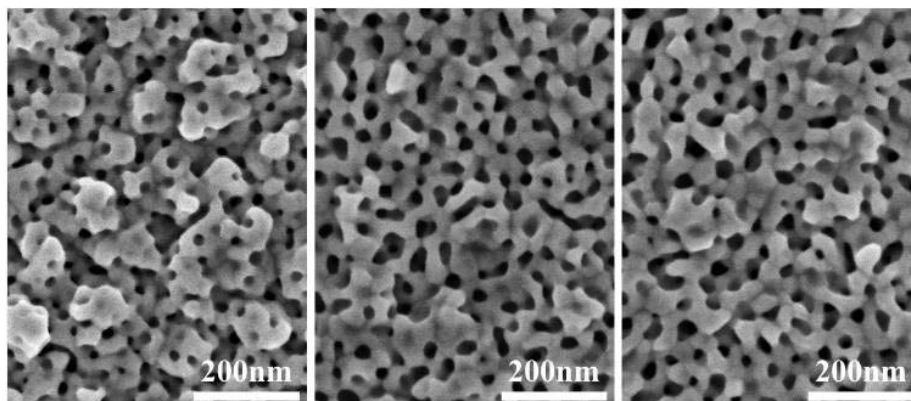


図4. ミセルのサイズを変化させて作製した金ナノ多孔体の電子顕微鏡写真。右に行くほど孔のサイズが大きくなっている。

#### 社会への波及効果と今後の展開：

規則的な細孔と大きな表面積を有している金属ナノ多孔体は、金属のみの骨格であり、従来のシリカ系多孔体では不可能であった電気化学的な幅広い応用が期待できると考えられています。今回、大きなメソ細孔を持った金の作製に成功したことで、従来の小さな細孔では対応できなかった大きな分子を取り込むことができ、様々な大きなゲスト分子を細孔の金属表面と効率的に電気化学反応させることが可能となります。さらに、本技術は金に留まらず、様々な金属・合金系に適用でき、またブロックコポリマーの分子サイズを変えることで、より広範囲で細孔径を制御することができ、組成・構造の両面から用途にあった電極材料をテーラーメイドでデザインできます。

今回の研究成果をもとにして、安定的に大きな表面積を提供できる理想的な構造をもつ金属ナノ多孔体の作製が可能になると期待されます。希少元素の使用量を減らす最近の社会の動きからも、少量の貴金属で、更に大きい表面積を実現し、高い触媒活性を示す新たなナノ材料の開発への展開が期待されます。

## 用語解説

### 1) 両親媒性ブロックコポリマー

水に対する相互作用の相反する 2 つの部分（親水部と疎水部）をあわせもつ高分子。

### 2) 表面増強ラマン散乱

局在表面プラズモンの共鳴効果によって、金などのナノ構造体の極表面に存在する分子のラマン強度が著しく増大する現象のこと。

### 3) メソポーラスシリカ

均一で規則的な細孔（メソ孔）を持つ物質のこと。メソポーラスシリカの粉末は触媒や吸着材料として、薄膜は光学デバイスやガスセンサー、分離膜などとして、新しい応用が期待された研究が行われている。IUPAC では、直径 2 nm 以下の細孔をマイクロ孔、直径 2~50 nm の細孔をメソ孔、直径 50 nm 以上の細孔をマクロ孔と定義している。

### 4) リオトロピック液晶

液晶状態とは、結晶のようにその分子配列に一定の規則性を保ちながら、液体のように流動性を兼ね揃えた状態をいう。界面活性剤のような両親媒性分子と水などの溶媒との共存系において、濃度を変えるのみで液晶状態が現れたり、様々な相の変化もおこったりする。これをリオトロピック液晶と呼ぶ。

### 5) ゼオライト

ゼオライトは結晶性アルミノ珪酸塩の総称であり、構成元素は、Al、Si、O、カチオンで、 $\text{SiO}_4$ と $\text{AlO}_4$ 四面体構造を基本としている。

### 6) 白金黒（はっきんこく）

大きな表面積を有している黒色の微粉末の白金であり、市販され電極などに適用されている材料。

## 掲載論文

Electrochemical Synthesis of Mesoporous Au Films toward Mesospace-Stimulated Optical Properties By Cuiling Li, Ömer Dag, Thang Duy Dao, Tadaaki Nagao, Yasuhiro Sakamoto, Tatsuo Kimura, Osamu Terasaki, and Yusuke Yamauchi\*  
Nature Communications,

(問い合わせ先)

(研究内容に関すること)

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 山内悠輔

TEL 029-860-4635

E-mail : [YAMAUCHI.Yusuke@nims.go.jp](mailto:YAMAUCHI.Yusuke@nims.go.jp)

(報道・広報に関すること)

独立行政法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail : [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)