

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）



無数の穴を有する新ロジウム触媒

～空間・空隙を精密に設計する技術，希少金属の有効活用に向けて～

配布日時：平成29年5月17日14時

解禁日時：平成29年5月19日18時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

概要

1. 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) メソスケール物質化学グループ主任研究員 Joel HENZIE, 早稲田大学大学院先進理工学研究科ナノ理工学専攻 Bo JIANG, MANA メソスケール物質化学グループ山内悠輔グループリーダー (早稲田大学・客員教授, オーストラリア Wollongong 大学・教授) 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ロジウムナノ多孔体 (メソポーラスロジウム) 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. 現在まで, 有機金属錯体 (又は, 多孔性配位高分子), メソポーラスシリカ, ゼオライトなど様々な多孔体が報告されています. 特に, 金属骨格を有するナノ多孔体は今までにない応用展開が期待できると考えられています.

3. 他の金属と比較してもロジウムは, 顕著な一酸化窒素 (NO) 還元活性を有するため自動車排ガス浄化用触媒として用いられており, 産業上重要な元素であることが知られています. しかし, ロジウムは希少で高価なため, いかに少量のロジウムで最大限の効果を引き出せるかが研究の焦点になってきています.

4. 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) 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) を形成させました. これらを鋳型として用いて, 精密な条件下でロジウムイオンを化学還元させた結果, ミセルのサイズに応じたナノ細孔を有するロジウム粒子の形成に成功しました.

5. 市販のロジウム触媒と比較しても, メソポーラスロジウムは抜群の NO 還元活性を有し, またメタノール酸化反応などにおいても高い電極触媒活性を示しました. このように, 金属にナノ空間を形成し, 活性を向上させるという指針は, これまでの触媒設計の概念にはなく, 今後あらゆる方面で注目されると期待しています.

6. 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ォトニクス」分野のプロジェクト, 科研費若手研究 A (研究課題 26708028) 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/ncomms15581) で日本時間平成29年5月19日18時 (現地時間 平成29年5月19日10時) に公開されます.

研究の背景：

近年、分子同士の相互作用による「自己組織化（1）」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ます。その中でも両親媒性分子（2）などを利用し、ナノレベルで細孔構造制御された多孔体の合成が可能です。ナノレベルで空間・空隙（3）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イクスルーが大いに期待できます。多孔性配位高分子／有機金属錯体（PCP/MOF）（4）合成技術によるマイクロ領域での配位空間の構築は、全世界的に飛躍的成長を遂げています。一方、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（メソ多孔体（5））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います。また、ゼオライト（6）なども、伝統的に研究がなされている多孔体の 1 つであります。毎年、数千報のメソ（ナノ）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ります。

山内らのグループは、従来からブロックコポリマーをはじめとする両親媒性分子を分子鋳型として用いて、高い比表面積を有する多孔質物質、主に無機酸化物（結晶）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、多方面の応用展開を行ってきました。[1-5] 最近では、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し、世界で初めて「高品質」な金属メソ多孔体（メソポーラス金属）を作製可能であることを明らかにしています。金属メソ多孔体は、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とは異なる電気化学系への応用が期待できます。金属の中でも、特にロジウムは他の金属と比較しても顕著な NO 還元活性を有するため自動車排ガス浄化用触媒として用いられており、ロジウムは産業上重要な元素であることが知られています。しかし、ロジウムは希少で高価なため、いかに少量のロジウムで最大限の効果を引き出せるかが研究の焦点になっています。ロジウムは、表面エネルギーが他の金属と比較しても高く、ナノ構造体化は難しく、ましてや湾曲した細孔をロジウム中に形成するのは至難の業でありました。

今回の研究成果：

本研究グループは、以下に示す簡単な化学還元プロセスでロジウムの結晶性を保った多孔体化を可能にしました（**図1**）。はじめに、ポリスチレン（PS）とポリメタクリル酸メチル（PMMA）のブロックコポリマー（PS-*b*-PMMA）を水溶液中でミセル化します。この後に、ロジウムを含む化合物である塩化ロジウムナトリウムを溶液に溶解させます。このときロジウムイオンは、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、化学還元法により、ロジウムを析出させます。ロジウムイオンとミセルが一緒になっているため（複合ミセル）、ミセルの周りでロジウムイオンが析出します。そのため、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細孔を粒子中に作り出すことができます（**図2**）。本手法では、敢えて界面活性剤の濃度を極めて低く設定しており、温度の上昇により凝集しやすいロジウムにも、一般的なソフト化学還元プロセスを適用することで、析出時間・析出速度を精密に制御することができるようになっています。

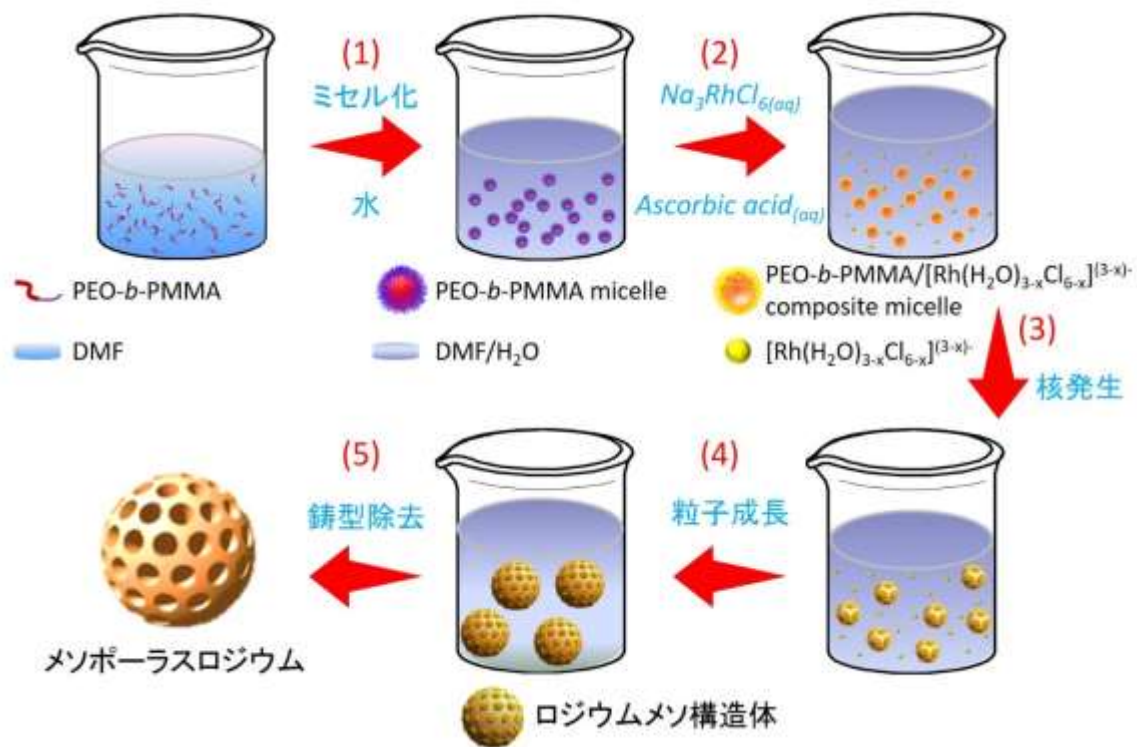


図1. メソポーラスロジウムの合成プロセス.

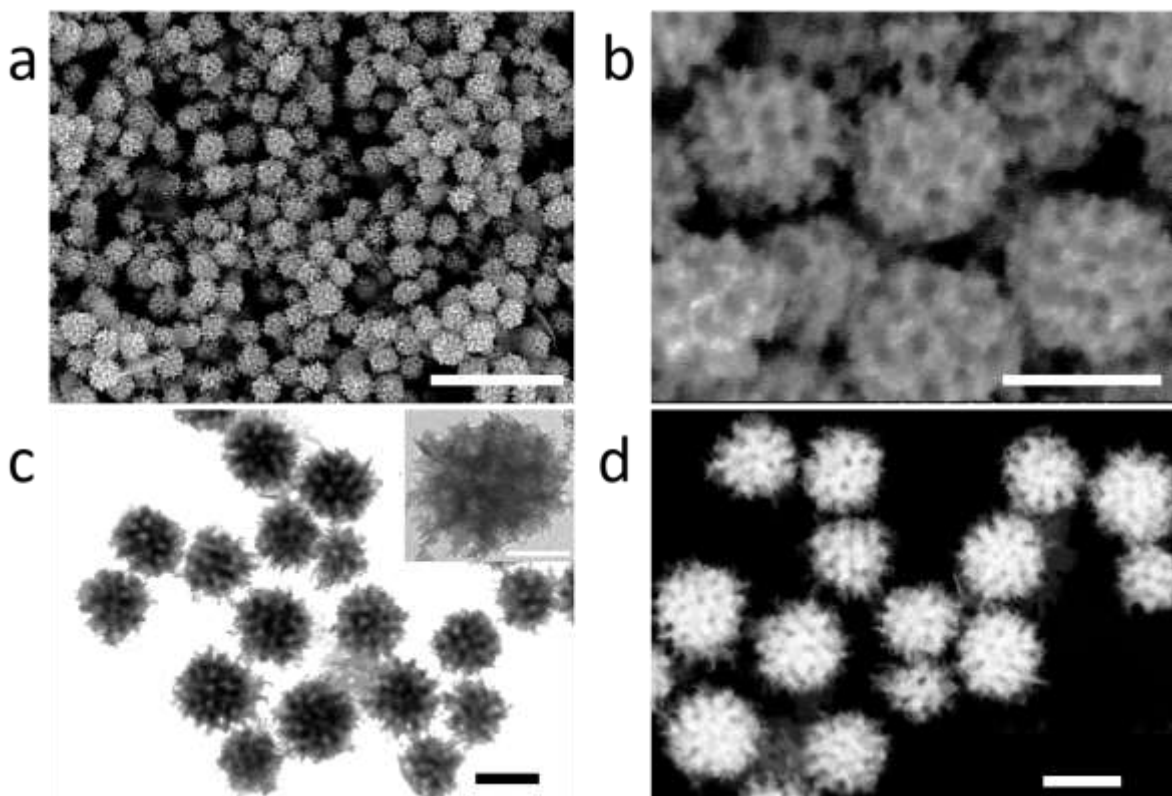


図2. メソポーラスロジウムの電子顕微鏡像. スケールバーのサイズは, (a) 500 nm, (b) 100 nm, (c) 100 nm (挿入図 50 nm), (d) 100 nm.

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幅広い応用が期待できると考えられています。今回のメソポーラスロジウムは、通常の触媒と比較しても抜群のNO還元活性を有し、またメタノール酸化反応などにおいても高い電極触媒活性を示しています(図3)。このように、金属にナノ空間を形成し、活性を向上させるという指針は、これまでの触媒設計の概念にはなく、今後あらゆる方面で注目されると期待しています。さらに、本技術はロジウムに留まらず、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金属触媒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。

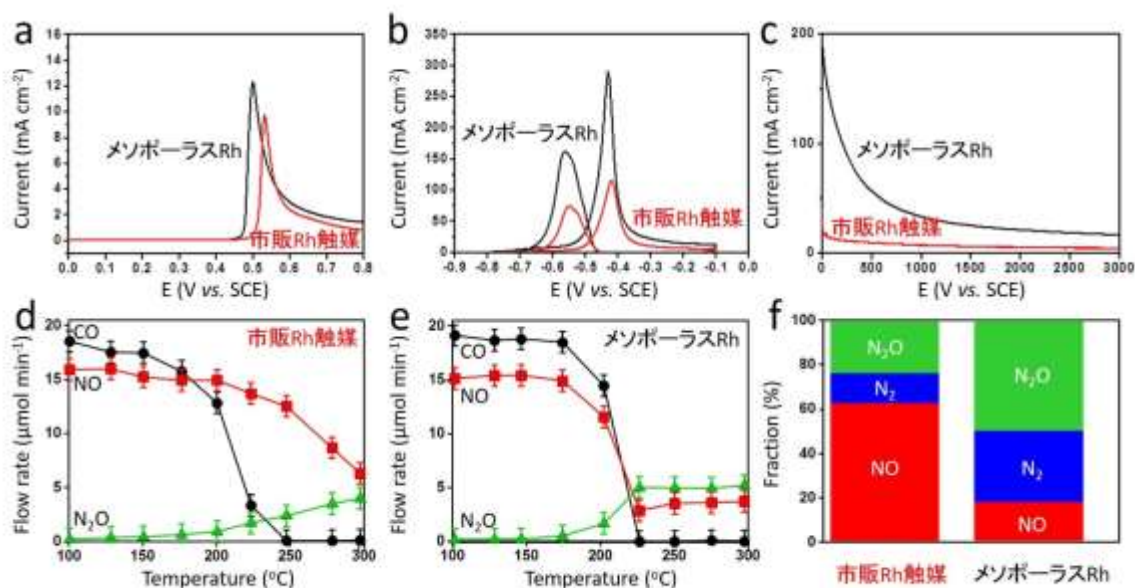


図3. (a) メソポーラスロジウムと市販ロジウム触媒を用いたCO酸化反応. (b-c) メソポーラスロジウムと市販ロジウム触媒を用いたメタノール酸化反応. (d-e) メソポーラスロジウムと市販ロジウム触媒を用いたNO酸化反応, 及び (f) 250°Cにおける排ガス中のNO, N₂, N₂Oの比.

参考文献

- [1] Electrochemical Synthesis of Mesoporous Gold Films toward Mesospace-Stimulated Optical Properties
Cuiling Li, Ömer Dag, Thang Duy Dao, Tadaaki Nagao, Yasuhiro Sakamoto, Tatsuo Kimura, Osamu Terasaki, and Yusuke Yamauchi*
Nature Communications, 6, Article number: 6608 (2015).
- [2] Carbon Materials: MOF Morphologies in Control
Jing Tang, and Yusuke Yamauchi*
Nature Chemistry, 8, 638-639 (2016).
- [3] First Synthesis of Continuous Mesoporous Copper Films with Uniformly Sized Pores by Electrochemical Soft Templating

Cuiling Li, Bo Jiang, Zhongli Wang, Yunqi Li, Md. Shahriar A. Hossain, Jung Ho Kim, Toshiaki Takei, Joel Henzie, Ömer Dag, Yoshio Bando, and Yusuke Yamauchi*

Angewandte Chemie International Edition, 55, 12746-12750 (2016).

- [4] Tunable-Sized Polymeric Micelles and Their Assembly for the Preparation of Large Mesoporous Platinum Nanoparticles

Bo Jiang, Cuiling Li, Jing Tang, Toshiaki Takei, Jung Ho Kim, Yusuke Ide, Joel Henzie, Satoshi Tominaka, and Yusuke Yamauchi*

Angewandte Chemie International Edition, 55, 10037-10041 (2016).

- [5] Surfactant-Directed Synthesis of Mesoporous Pd Films with Perpendicular Mesochannels as Efficient Electrocatalysts

Cuiling Li, Bo Jiang, Nobuyoshi Miyamoto, Jung Ho Kim, Victor Malgras, and Yusuke Yamauchi*

Journal of the American Chemical Society, 137, 11558-11561 (2015).

用語解説

- 1) 自己組織化：自律的に秩序を持つ構造を作り出す現象のことである。
- 2) 両親媒性分子：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）をあわせもつ分子のことを指す。
- 3) 空間・空隙：新物質・材料の創製に向けた物質中の空間空隙を高度に設計・制御する「超空間制御技術」の総称。JSTの戦略目標の1つとして「選択的物質貯蔵・輸送・分離・変換等を実現する物質中の微細な空間空隙構造制御技術による新機能材料の創製」がある。
- 4) 多孔性配位高分子／有機金属錯体（PCP/MOF）：金属イオンと有機配位子の自己集合によって形成される多孔性材料である。結節点となる金属イオンを有機配位子が架橋することによって、フレームワーク構造が構築される。
- 5) メソ多孔体：均一で規則的な細孔（メソ孔）を持つ物質のこと。例として、メソポーラスシリカが知られており、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研究が行われている。IUPACでは、直径2nm以下の細孔をマイクロ孔、直径2～50nmの細孔をメソ孔、直径50nm以上の細孔をマクロ孔と定義している。
- 6) 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、及びカチオンで、 SiO_4 と AlO_4 四面体構造を基本としている。

掲載論文

タイトル：Mesoporous metallic rhodium nanoparticles

著者：Bo Jiang, Cuiling Li, Omer Dag, Hideki Abe, Toshiaki Takei, Tsubasa Imai, Md. Shahriar A. Hossain, Md. Tofazzal Islam, Kathleen Wood, Joel Henzie & Yusuke Yamauchi

雑誌：Nature Communications

掲載日時：現地時間2017年5月19日10時（日本時間5月19日18時）

問い合わせ先

(研究内容に関すること)

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ゥクス研究拠点 (MANA)

メソスケール物質化学グループ 山内悠輔

E-mail : YAMAUCHI.Yusuke@nims.go.jp

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 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