(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-167300
(P2012-167300A)
(43)公開日　平成24年9月6日(2012.9.6)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
C25D	3/52	(2006.01)	C25D	3/52		4K023
C25D	3/50	(2006.01)	C25D	3/50	101	4K024
C25D	3/56	(2006.01)	C25D	3/50	102	
C25D	7/00	(2006.01)	C25D	3/56	F	
			C25D	3/50		

審査請求 未請求　請求項の数 17　ＯＬ　（全 21 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2011-27021 (P2011-27021)
(22)出願日　平成23年2月10日 (2011.2.10)

（出願人による申告）平成２２年度、科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業委託事業、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　山内　悠輔
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　ホンチン　ワン
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考)　4K023 AA04 AA27 AA28 AA29 AB45 AB46 BA08 CB21 CB32 EA01
4K024 AA12 AA24 AB01 AB19 BA01 BA06 BA09 BA11 BA13 BB27 BB28 BC07 CA02 GA16

(54)【発明の名称】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

(57)【要約】
【課題】従来よりも大きな径を有するとともに、大きな比表面積を有することにより、大きな分子に対しても適用可能な高活性の触媒として使用できる白金系のメソポーラス金属膜を与える。
【解決手段】ブロックコポリマー界面活性剤及び白金を含む金属塩の希薄な水溶液を電気分解することにより、電極上に上記メソポーラス金属膜が形成される。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ブロックコポリマー界面活性剤及び金属塩の水溶液の電気分解により、電極上にメソポーラス金属膜を形成するメソポーラス金属膜の製造方法。
【請求項２】
前記水溶液中の前記ブロックコポリマー濃度は臨界ミセル濃度よりも大きい、請求項１に記載のメソポーラス金属膜の製造方法。
【請求項３】
前記水溶液中の前記ブロックコポリマー濃度は１．０～１０ｗ％の範囲である、請求項２に記載のメソポーラス金属膜の製造方法。
【請求項４】
前記ブロックコポリマーは$EO_{4500}-PO_{3200}-EO_{4500}$、$EO_{100}-PO_{65}-EO_{100}$、$EO_{100}-PO_{65}-EO_{100}$、$C_{16}-EO_{20}$、オクタエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル、$C_{16}EO_{8}$、$C_{16}EO_{4}$、$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$（ｎは１０を主とする）、$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_nOH$（ｎは２０を主とする）、$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_nOH$（ｎは１０を主とする）、並びに$(PEO)_5-(PPO)_{68}-(PEO)_5$、$(PEO)_{20}-(PPO)_{69}-(PEO)_{20}$などのＰＥＯ－ＰＰＯ－ＰＥＯ型トリブロックポリマーから成る群から選ばれた物質である、
請求項１から３の何れかに記載のメソポーラス金属膜の製造方法。
【請求項５】
前記金属は白金である、請求項１から４の何れかに記載のメソポーラス金属膜の製造方法。
【請求項６】
前記金属は更にルテニウム及びパラジウムから成る群から選択される少なくとも１種類の金属を含む請求項５に記載のメソポーラス金属膜の製造方法。
【請求項７】
前記メソポーラス金属膜が形成される前記電極の表面は金、銅、アルミニウムなどの金属、ＩＴＯ、導電性のシリコンから選択される、請求項１から６の何れかに記載のメソポーラス金属膜の製造方法。
【請求項８】
前記水溶液は更に拡張剤を含む、請求項１から７の何れかに記載のメソポーラス金属膜の製造方法。
【請求項９】
前記拡張剤は１，３，５－トリイソプロピルベンゼン、n-ヘプタン、１，３，５－トリメチルベンゼン及び１，３，５－トリエチルベンゼンから成る群から選択される、請求項８に記載のメソポーラス金属膜の製造方法。
【請求項１０】
金属ナノ粒子が結合した形態である骨格を有し、前記骨格中に１０ｎｍよりも大きな平均メソ細孔サイズを有するメソ細孔が形成されている、メソポーラス金属膜。
【請求項１１】
前記メソ細孔は球形である、請求項１０に記載のメソポーラス金属膜。
【請求項１２】
前記金属は白金、並びに白金－ルテニウム合金、白金－パラジウム合金等の白金系合金から成る群から選択される、請求項１０または１１に記載のメソポーラス金属膜。
【請求項１３】
前記ナノ粒子の表面に原子段差を有する、請求項１０から１２の何れかに記載のメソポーラス金属膜。
【請求項１４】
前記骨格の前記ナノ粒子間の結合部分に凹状表面を有する、請求項１０から１３の何れ

かに記載のメソポーラス金属膜。
【請求項１５】
金、銅、アルミニウムなどの金属、ＩＴＯ及び導電性シリコンから成る群から選ばれた材料の上に形成されている、請求項１０から１４の何れかに記載のメソポーラス金属膜。
【請求項１６】
前記金属ナノ粒子の平均直径は２．０～３．５ｎｍの範囲である、請求項１０から１５の何れかに記載のメソポーラス金属膜。
【請求項１７】
電気化学的活性表面積が４０～１００$m^2 \cdot g^{-1}$の範囲である、請求項１０から１６の何れかに記載のメソポーラス金属膜。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は白金などをはじめとする各種金属・合金を骨格に有するメソポーラス金属膜及びその製造方法を提供する。特に、細孔サイズを幅広く精密に制御し、薄膜を多孔質化することにより、表面積を大幅に増加させる技術である。
【背景技術】
【０００２】
金属の中でも、白金（Ｐｔ）は耐久性があり、また展性に富む金属としての有用性とともに、多数の反応における触媒としての化学的な機能により、工業的触媒及び電池電極として広く使用されている。Ｐｔは自動車、化学、石油精製、製薬、及び電子分野での重要な製造プロセスにおける不可欠な金属となっていて、現在では産業上広く使用されている。しかしながら、Ｐｔは世界中で最も貴重且つ希少な金属の一つに相当する（地殻中の平均存在量はほぼ０．００５$mg\ kg^{-1}$であり、これは金（Ａｕ）に比べて約３０倍希少である）。レアメタルの使用量を節減したいとする強い社会的要請に鑑みて、より大きな表面積を持つナノ構造材料を作製することによって、少ないＰｔ使用量で高い機能性を確保するための技術開発が強く求められてきた。
【０００３】
これまで、ナノ粒子・ナノチューブ・ナノシート・ナノ樹枝状物を含む新規なナノ材料合成の活発な研究が長年進められてきた。大きな表面積を有するナノ粒子は逆ミセル法及び他のプロセスによって合成されてきた（非特許文献１、２参照）。しかしながら、その問題点として、熱的安定性が乏しいことがあげられる。それは、ナノ粒子はサイズが小さいために加熱された際に凝集する傾向があるからである。表面積はナノチューブ（非特許文献３）、ナノシート（非特許文献４）、ナノ樹枝状物（非特許文献５、６）について最大約２０m^2／ｇに止まっているが、これは工業用触媒として使用されている白金黒と同じレベルである。二元系合金を用い、貴金属の方が選択的に溶け出す量が少ないことを利用した脱合金化プロセスは、界面活性剤を使用せずにナノポーラス金属を合成する伝統的な合成法であった。しかし、このやり方では、メソ細孔(mesopore)サイズを精密に制御するのは困難である（非特許文献７、８）。
【０００４】
上述の問題を克服するため、非常に均一なメソ細孔と極めて大きな表面積を有する金属ベースの新たなタイプのメソポーラス材料が急速に開発された。１９９０年代初期にメソポーラス材料が発見されて（非特許文献９～１１）以来、今日まで各種の組成を有する多数のメソポーラス材料（非特許文献９～１５）及び形態(morphology)（非特許文献１６～１９）が報告されているが、金属ベースのメソポーラス材料、つまり「メソポーラス金属」は、金属触媒、バッテリー及び燃料電池電極、キャパシタ並びにセンサデバイスのいくつかの応用について相当に関心を持たれている。以前のメソポーラス金属合成では、直接複製(direct replication)の概念に基づき、テンプレート（つまり型）からの合成が行われた。大部分のメソポーラス金属は、「硬い」テンプレートとしてメソポーラスシリカを使用して作製された（非特許文献２０、２１）。最近、その代わりとなる「軟らかい」テ

ンプレートとして、極めて高濃度の界面活性剤（５０重量％超）から形成されるリオトロピック液晶が使用された（非特許文献２２～２５）。このプロセスでは、界面活性剤／金属塩／水系の相平衡状態図を考慮して界面活性剤サイズと濃度を変化させることによって最終的なメソ構造を制御することができる（非特許文献２５）。現在では、ブロックコポリマーを使用したり（非特許文献２６、２７）、あるいは液晶系に拡張剤(expander)を添加することによって（非特許文献２８）、様々なメソ構造の多様性が報告されている。極く最近、ブロックコポリマーが配位子安定化された白金ナノ粒子とともに自己組織化する現象を利用した新しいメソ構造の作製プロセスが報告された（非特許文献２９）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

メソポーラス金属についてのかなりの進歩にもかかわらず、その合成プロセスは依然として非常に複雑であり、またメソポーラス構造中の微細孔サイズの制御性はメソポーラスシリカ系のそれよりも大幅に低い（非特許文献１２、３０）。メソポーラス金属中のメソ細孔サイズは最大でも直径１０ｎｍに止まってきた。これは多くの応用にとって深刻な欠点である（非特許文献２０～２３、２６～２９）。現在、生体分子のような大きな分子に関する反応を目的とした大きなサイズの細孔を有するメソポーラス金属が強く求められている。また、メソ細孔サイズが大きくなったら、外部からのゲスト分子のアクセス性及び拡散性が更に改善されるものと期待される。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明の一側面によれば、ブロックコポリマー界面活性剤及び金属塩の水溶液の電気分解により、電極上にメソポーラス金属膜を形成するメソポーラス金属膜の製造方法が与えられる。

ここにおいて、前記水溶液中の前記ブロックコポリマー濃度は臨界ミセル濃度よりも大きくしてよい。

前記水溶液中の前記ブロックコポリマー濃度は１．０～１０ｗ％の範囲であってよい。

前記ブロックコポリマーは$EO_{4500}-PO_{3200}-EO_{4500}$、$EO_{100}-PO_{65}-EO_{100}$、$EO_{100}-PO_{65}-EO_{100}$、$C_{16}-EO_{20}$、オクタエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル、$C_{16}EO_8$、$C_{16}EO_4$、$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$（ｎは１０を主とする）、$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_nOH$（ｎは２０を主とする）、$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_nOH$（ｎは１０を主とする）、並びに$(PEO)_5-(PPO)_{68}-(PEO)_5$、$(PEO)_{20}-(PPO)_{69}-(PEO)_{20}$などのＰＥＯ－ＰＰＯ－ＰＥＯ型トリブロックポリマーから成る群から選ばれた物質であってよい。

前記金属は白金であってよい。

前記金属は更にルテニウム及びパラジウムから成る群から選択される少なくとも１種類の金属を含んでよい。

前記メソポーラス金属膜が形成される前記電極の表面は金、銅、アルミニウムなどの金属、ＩＴＯ、導電性のシリコンから選択されてよい。

前記水溶液は更に拡張剤を含んでよい。

前記拡張剤は１，３，５－トリイソプロピルベンゼン、n-ヘプタン、１，３，５－トリメチルベンゼン及び１，３，５－トリエチルベンゼンから成る群から選択されてよい。

本発明の他の側面によれば、金属ナノ粒子が結合した形態である骨格を有し、前記骨格中に１０ｎｍよりも大きな平均メソ細孔サイズを有するメソ細孔が形成されている、メソポーラス金属膜が与えられる。

ここにおいて、前記メソ細孔は球形であってよい。

前記金属は白金、並びに白金－ルテニウム合金、白金－パラジウム合金等の白金系合金から成る群から選択されてよい。

前記ナノ粒子の表面に原子段差を有してよい。

前記骨格の前記ナノ粒子間の結合部分に凹状表面を有してよい。
メソポーラス金属膜は金、銅、アルミニウムなどの金属、ＩＴＯ及び導電性シリコンから成る群から選ばれた材料の上に形成されてよい。
前記金属ナノ粒子の平均直径は２．０～３．５ｎｍの範囲であってよい。
電気化学的活性表面積が４０～１００$m^2 \cdot g^{-1}$の範囲であってよい。
【発明の効果】
【０００７】
本発明によれば、従来のＰｔ触媒などに比べて飛躍的に大きな比表面積を有するメソポーラスＰｔ薄膜、その他の金属・合金からなるメソポーラス金属膜を提供できる。また、そのメソ細孔径も従来より広い範囲で精密に制御可能である。
【図面の簡単な説明】
【０００８】
【図１】メソポーラスＰｔ膜合成の概念図。ここで使用される界面活性剤濃度はＣＭＣを上回っている。
【図２】ＩＴＯ基板上に付着したメソポーラスＰｔ膜のＳＥＭ像。（ａ）及び（ｂ）はPEO_{4500}－PPO_{3200}－PEO_{4500}を、（ｃ）及び（ｄ）はＦ１２７を、また（ｅ）及び（ｆ）はＢｉｊ５８を夫々界面活性剤として使用した場合を示す。
【図３】各種の界面活性剤を使用して作製されたメソポーラスＰｔ膜について観測された低角度XRDプロファイル。
【図４】Ｂｒｉｊ５８を使って付着させたメソポーラスＰｔ膜の高分解ＴＥＭ像。点線の丸印は、メソ細孔を示す。
【図５】１Ｍのメタノールを含む０．５ＭのH_2SO_4中で、Ｂｒｉｊ５８を使って付着させたメソポーラスＰｔ膜を触媒とした場合（淡色）及び界面活性剤なしで付着させたバルクＰｔ膜を触媒とした場合（黒色）の、メタノール酸化についての掃引速度２０mVs^{-1}における（ａ）サイクリックボルタモグラム及び（ｂ）クロノアンペロメトリック曲線を示す図。出力値は、０．５ＭのH_2SO_4溶液中でのＣＶ曲線によって計算された電気化学的に活性な表面積で正規化した。クロノアンペロメトリック曲線は０．６Ｖ（Ａｇ／ＡｇＣｌに対して）で記録した。
【図６】Ｐｔ膜の典型的なＳＥＭ像。（ａ）界面活性剤なしで作製したもの。（ｂ）界面活性剤Ｆ１２７を使用して作製したもの。（ｃ）界面活性剤Ｂｒｉｊ５８を使用して作製したもの。界面活性剤濃度の効果はＦ１２７系とＢｒｉｊ５８系の両者について調べた。
【図７】Ｂｒｉｊ５８を使用してＡｕ基板上に作製したメソポーラスＰｔ膜のＳＥＭ像。
【図８】１Ｍのメタノールを含む０．５ＭのH_2SO_4中での、Ｒｒｉｊ５８を使って付着させたメソポーラスＰｔ膜を触媒とした場合（淡色）及び界面活性剤なしで付着させたバルクＰｔ膜を触媒とした場合（黒色）の、メタノールの質量で正規化した酸化性能についての掃引速度２０mVs^{-1}におけるサイクリックボルタモグラム。両方の膜は厳密に同一の電気化学的条件（電位－０．２Ｖで１０分間）の下に作製した。差込み図は、界面活性剤なしで付着させたバルクＰｔ膜の場合についての拡大した曲線である。
【図９】Ｐｔ膜の典型的なＳＥＭ像。（ａ）PEO_{4500}－PPO_{3200}－PEO_{4500}＋ＴＩＰＢｚを使って作製したもの。（ｂ）Ｆ１２７＋ＴＩＰＢｚを使って作製したもの。（ｃ）Ｂｒｉｊ５８＋ＴＩＰＢｚを使って作製したもの。観測されたメソ細孔サイズは、夫々２２ｎｍ～ｍ５１ｎｍ（（ａ）PEO_{4500}－PPO_{3200}－PEO_{4500}＋ＴＩＰＢｚ）、１２ｎｍ～２５ｎｍ（（ｂ）Ｆ１２７＋ＴＩＰＢｚ）及び１１ｎｍ～１４ｎｍ（（ｃ）Ｂｒｉｊ５８＋ＴＩＰＢｚ）の範囲に渡っている。平均メソ細孔サイズは夫々３１ｎｍ（（ａ）PEO_{4500}－PPO_{3200}－PEO_{4500}＋ＴＩＰＢｚ）、１８ｎｍ（（ｂ）Ｆ１２７＋ＴＩＰＢｚ）、１２ｎｍ（（ｃ）Ｂｒｉｊ５８＋ＴＩＰＢｚ）である。
【図１０】暗視野ＴＥＭ、ＳＥＭ像及び元素マッピング像。（ａ）～（ｃ）はメソポーラスＰｔ－Ｒｕ合金、（ｄ）～（ｆ）はメソポーラスＰｔ－Ｐｄ合金の場合であり、何れの合金も５０ｍｏｌ％のＰｔ種を含むメッキ液から作製した。これらのメソ細孔サイズは、

Ｂｒｉｊ５８を使って作製したメソポーラスＰｔのものとほとんど同じ値（約７ｎｍ）である。いずれの合金の場合も、Ｐｔ種の還元電位の方が高いために、Ｐｔが優先的に付着する。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

本願では、直接複製に基づく従来の方法（非特許文献２０～２３、２６～２９）とは対照的に、界面活性剤の水溶液中での単純な電気めっき法により、多様な微細孔サイズを有する規則的なメソポーラス金属膜を得る方法を提案する。付着した(deposited)薄膜中のメソ細孔サイズは、使用される界面活性剤のサイズを変更し、また疎水性化合物を拡張剤として添加することにより、５ｎｍから３０ｎｍの範囲で広く調節することができる。非イオン性界面活性剤やブロックコポリマーを使用する本方法は、メソポーラス金属膜中のメソ細孔サイズを幅広く制御する汎用の方法の道を開くものである。得られたメソポーラスＰｔ膜の骨格はＰｔナノ粒子（直径が約３ｎｍ）が連結されたものから構成されている。興味深いことに、Ｐｔ原子結晶性はいくつかのＰｔナノ粒子に渡ってコヒーレントに広がっていて、多数の原子段差(atomic step)を与えていると考えられる。このような原子段差及び折れ曲がり(kink)は、メタノール分解に当たってＣ－Ｈ結合及びＯ－Ｈ結合の切断を促進することができるダングリングボンドを多数有する（非特許文献３１、３２）。表面積が大きいこと及び非常に独特なＰｔ表面形状の結果、メタノール電解酸化(electro oxidation)の質量正規化性能は、非多孔質Ｐｔ膜に比較して劇的に増大する（７０００％まで）。本発明の方法は、非常に簡単な手順を低コストで適用して表面積を劇的に増大させ、表面ナノ構造を改質することにより、触媒系中でのＰｔ使用量を９８．５％も削減するための、汎用かつ革命的な方法である。本合成方法は世界が「レアメタル」についての社会問題に関する困難に直面しないように救済する技術を与えると強く確信するものである。

【００１０】

なお、本発明のメソポーラス金属膜を構成する材料としては、白金に限定されるものではなく、電気化学的な手法（電析法など）で金属析出可能な金属であればよい。また、白金－ルテニウム合金（Ｐｔ－Ｒｕ）、白金－パラジウム合金（Ｐｔ－Ｐｄ）をはじめとする白金系合金などの多様な合金が使用可能である。また、このメソポーラス金属膜の製造に当たって使用するブロックコポリマーとしては、以下の実施例で例示した$EO_{4500}-PO_{3200}-EO_{4500}$、Ｆ１２７（$EO_{100}-PO_{65}-EO_{100}$）、Ｂｒｉｊ５８（$C_{16}-EO_{20}$）以外にも多くの物質を使用することができる。そのようなブロックコポリマーとしては例えば以下のものを挙げることができる。非イオン性界面活性剤としては、例えば、オクタエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル、$C_{16}EO_8$、$C_{16}EO_4$、アルドリッチ社製のＢｒｉｊ５６（$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎは８～１２を主とする）、Ｂｒｉｊ７８（$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎは１６～２４を主とする）、Ｂｒｉｊ７６（$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎは８～１２を主とする）（Ｂｒｉｊは登録商標）などを用いることができる。さらに、Ｌ１２１（$(PEO)_5-(PPO)_{68}-(PEO)_5$）、Ｐ１２３（$(PEO)_{20}-(PPO)_{69}-(PEO)_{20}$）などのトリブロックポリマー（ＰＥＯ－ＰＰＯ－ＰＥＯ型）系も適用可能である。このように両親媒性ブロックポリマーが有利であるが、これに限定されるものではない。また、メソ細孔の径を制御するために必要に応じて使用できる拡張剤としては、実施例中に例示した１，３，５－トリイソプロピルベンゼン以外の多くの物質があり、例えばn-ヘプタン、１，３，５－トリメチルベンゼン、１，３，５－トリエチルベンゼンなどを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【００１１】

また、Ｐｔナノ粒子の平均直径は、メソポーラスＰｔ膜の作製条件を変化させた場合でもほぼ２．０～３．５ｎｍの範囲に入る。

Ｐｔではなく、他の合金で本発明のメソポーラス金属膜が形成されている場合でも、その

ナノ粒子の平均直径はほぼ２．０～３．５ｎｍの範囲となる。更に、本発明におけるメソ細孔の直径は一般にほぼ３．０～８０ｎｍの範囲で制御することが可能である。

【実施例】

【００１２】

以下では、実施例に基づき、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下の実施例における膜の作製条件、原材料、使用機器、測定方法などの詳細については［作成条件等］のセクションでまとめて説明する。

【００１３】

［実験結果］

メソポーラスＰｔ膜はK_2PtCl_6及び両親媒性ブロックコポリマー（非イオン界面活性剤）を含む水溶液から電気分解により付着させた。異なる分子量を持つ３種類の非イオン界面活性剤、すなわち$EO_{4500}-PO_{3200}-EO_{4500}$、Ｆ１２７（$EO_{100}-PO_{65}-EO_{100}$）及びＢｒｉｊ５８（$C_{16}-EO_{20}$）を使用した。メッキ液中の界面活性剤濃度は１．０ｗｔ％に設定した。この濃度は界面活性剤の臨界ミセル濃度（ＣＭＣ）よりも高い。また、K_2PtCl_4の濃度は２０ｍＭとした。この電解液を使用し、図１に示すようにして作用電極に取り付けられたＡｕ基板上に電気分解によるＰｔ膜の付着を行った。この電気分解の際の詳細な条件については［作成条件等］を参照されたい。このようにして作製されたＰｔ膜表面の形態を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）によって観察した。その結果を図２に示す。Ｐｔ種(Pt species)は基板上にクラックや孔隙なしで一様に付着した。電気化学メッキではガスの発生などの副反応が起こることがあるが、これが膜中のクラック発生及びメソポーラス秩序の低下に関係する。ここでの反応においては低電位付着によりガスの発生が効果的に抑止され、クラックのない連続Ｐｔ膜が形成された。

【００１４】

鎖長の異なる各種の界面活性剤を使用することによって、図２に示すように、メソ細孔サイズを５ｎｍ～２０ｎｍの範囲に調節することができた。トリブロックコポリマー$PEO_{4500}-PPO_{3200}-PEO_{4500}$は使用した界面活性剤中で最も大きな分子量を持つが、これにより最大のメソ細孔サイズが実現された（観察されたメソ細孔は直径が約２０ｎｍであった）。Ｆ１２７を使用して作製された膜では、直径が約１２ｎｍのメソ細孔が観測された。ジブロックコポリマー（Ｂｒｉｊ５８）を使って作製された膜のメソ細孔サイズは直径が約７ｎｍであると概算された。比較実験においては、界面活性剤なしでＰｔ膜を作製した。この場合は、図６（ａ）からわかるようにはっきりしたナノ構造は確認できず、溶解している界面活性剤がメソポーラス構造の生成に当たって重要な役割を演じていることが示された。また、非常に興味深いことに、高分解ＳＥＭ観察から、メソポーラス構造の骨格は、平均サイズが約３ｎｍであるナノ粒子が連結していて形成していることがわかった。また、$PEO_{4500}-PPO_{3200}-PEO_{4500}$やＦ１２７を用いた場合は、いくつかのナノ粒子が集合して厚い骨格を形成していた。他方、Ｂｒｉｊ５８の場合には、骨格の厚さは一つのＰｔナノ粒子のサイズに等しい約３ｎｍにまで小さくなった。図２（ｆ）に示すように、この場合には各Ｐｔナノ粒子は壁の両側で露出している。従って、Ｐｔナノ粒子のほとんど全ての表面がメソ細孔上に露出して、電気化学的に活性の表面領域として利用することができる。

【００１５】

更に、得られたメソポーラスＰｔ膜のメソ細孔の配列の秩序性をＳＡＸＳ（小角Ｘ線散乱）測定によって評価した。その結果を図３に示す。それぞれのプロファイルは、ブロードな回折ピークを確認した。ピークトップの位置は、$PEO_{4500}-PPO_{3200}-PEO_{4500}$の場合には約３１ｎｍ、Ｆ１２７の場合に約２２ｎｍ、またＢｒｉｊ５８の場合約１２ｎｍであった。この値は、メソ細孔の大きさと細孔壁の厚さを合わせた値になっており、図２のＳＥＭ観察の結果と一致した。また、使用される界面活性剤の分子量の増加につれて、ピーク幅は徐々にブロードになっていく。このことは、ここで採用した界面活性剤の中では、Ｂｒｉｊ５８が、最も秩序性の高いメソ細孔構造を形成しているこ

とを示唆している。

【００１６】

上述したＢｒｉｊ５８を用いて作製したメソポーラスＰｔ薄膜の骨格の微細構造を、高分解ＴＥＭを用いて解析した（図４）。ＳＥＭ観察結果と同様に、いくつかのナノ粒子が集合して骨格を形成していた。各Ｐｔナノ粒子は互いに結合され、また｛１１１｝面の格子縞はいくつかのナノ粒子に渡って伸びている。一般的な金属ナノ粒子はしばしば｛１１１｝面や｛１００｝面の低次表面(low index surface)に見られるファセット結晶形態を示す（非特許文献３１）が、本件で得られた各ナノ粒子は不定形であってより高次の表面(higher index surface)、すなわち多数の段差を有する表面を有する特徴的形態を呈する。このような特徴的形態、すなわち多数の段差及び凹状表面は、触媒反応の活性サイトとしてだけではなく、触媒物質のための有効空間形状(effective space geometries)としても働く。

【００１７】

図５（ａ）に示す０．５Ｍ硫酸のＣＶ曲線(cyclic voltammogram curve)は、Ｐｔ電極表面（図示せず）上の水素の吸着と脱着に対応する２つのピークを示す。メソポーラスＰｔ膜の活性面積は水素原子の吸着／脱着に必要とした電荷を積分することによって求められた。PEO_{4500}－PPO_{3200}－PEO_{4500}、Ｆ１２７及びＢｒｉｊ５８によって付着させたメソポーラスＰｔ膜についての電気化学的活性表面積（electrochemically active surface area、ＥＣＳＡ）は、それぞれ３１$m^2 \cdot g^{-1}$、３２$m^2 \cdot g^{-1}$及び４３$m^2 \cdot g^{-1}$であった。これらのメソポーラスＰｔ膜は商業的に入手可能な白金黒の場合（２０$m^2 \cdot g^{-1}$）よりも高いＥＣＳＡを示す。Ｂｒｉｊ５８によって付着させた膜のＥＣＳＡはＰｌｕｒｏｎｉｃ Ｆ１２７やPEO_{4500}－PPO_{3200}－PEO_{4500}によって付着させた膜の場合よりも高くなった。このことにより、微細孔サイズと壁厚の両者が減少することでメソポーラスＰｔ膜のＥＣＳＡが向上することが明らかになった。従って、膜中に高密度の多孔性構造を持つナノ構造を生成することによって、Ｐｔ膜のＥＣＳＡが向上し、より大きな体積当たりの表面積が実現される。具体的には、本発明によれば、４０～１００$m^2 \cdot g^{-1}$という、従来報告されている範囲を凌駕するＥＣＳＡを有するメソポーラス金属Ｐｔ膜を実現することができる。

【００１８】

Ａｕ基板上にＢｒｉｊ５８を使って作製したメソポーラスＰｔ膜は最も高いＥＣＳＡを有するが、この膜を電解触媒(electrocatalyst)として調べた。その結果を図７に示す。この膜と界面活性剤を使用せずに作製したＰｔ膜とを、電解触媒メタノール酸化を解析することにより比較した。メタノール酸化反応は直接メタノール型燃料電池応用に重要である。酸性条件下でのメタノール酸化のＣＶ曲線を図５（ａ）及び図８に示す。メソポーラスＰｔ膜はメタノールの電解触媒酸化について際立って高い接触電流(catalytic current)を示した。正方向掃引と負方向掃引上で起こる２つの明らかなピークはメタノール酸化プロセスの典型的な特徴である。とりわけ、正方向掃引におけるメソポーラスＰｔ膜の触媒ピーク電流密度は、図８に示すところの界面活性剤なしで作製したＰｔ膜のそれよりも約７０倍大きい。従って、非常に簡単な手順を使って表面積を劇的に増大しまた表面ナノ構造を生成することにより、触媒系中のＰｔ使用量を９８．５％削減することができるようになった。更に驚くべきことには、Ｐｔ表面積で正規化した後でさえも、図５（ａ）に示すように、本発明のメソポーラスＰｔ膜は界面活性剤なしで作製したＰｔ膜の場合に比べて約１０倍も高い電流値を示した。その上、メソポーラスＰｔ膜の開始電位(onset potential)（約０．１５Ｖ）はバルクＰｔ膜の場合に比べて負の方向にシフトしていた。このことは、メタノールの電気化学的酸化はメソポーラスＰｔ膜を使用した方が起こりやすいことを意味している。その理由は後で説明する。図５（ｂ）に示すところの２０００秒に渡って０．６Ｖで記録されたクロノアンペロメトリック曲線(chronoamperometric curve)は、メソポーラスＰｔ膜の電流密度は時間範囲全体でバルクＰｔ膜の場合よりも大きいことを示している。これは、メソポーラスＰｔ膜の触媒性能が安定していることを示すものである。

【００１９】
［メソポーラス構造の形成機構の検討］
本形成機構を理解するため、溶解した界面活性剤（Ｆ１２７）の濃度を０．１ｗ％から２ｗ％まで変化させた。Ｆ１２７の濃度をＣＭＣ（Ｆ１２７のＣＭＣ濃度は０．７ｗ％）（非特許文献３３、３４）よりも低くすると、図６（ｂ）に示すように、多孔性構造は得られなかった。他方、Ｆ１２７の濃度がＣＭＣよりも高い場合には、膜中に多数の球形のメソ細孔が形成された。図６（ｃ）に示すように、Ｂｒｉｊ５８系においても同様な状況が観測された。上のデータから、メソポーラスＰｔ膜は界面活性剤ミセルの金属種とともに集合することによって電着すると考えることができる。メッキ液中では、溶解したＰｔイオンは、水分子が配位されることにより金属－水錯体を形成する。配位した水分子は、通常は界面活性剤ミセルのエチレンオキシド（ＥＯ）基と相互作用する（非特許文献２４）ので、溶解したＰｔイオンは界面活性剤ミセルの外側ＥＯ領域内で吸着を起こす。従って、電気化学的付着（つまり、電位電圧の印加）を行っている間、Ｐｔ種は界面活性剤ミセルとともに作用電極へ移動すると考えられる。従って、界面活性剤ミセルは構造規定剤(structural direct agent)として働くことができる。実際、メソポーラスＰｔ膜中の平均サイズは使用された界面活性剤ミセル中の疎水性コアの平均サイズ（非特許文献３５、３６）とほとんど同一である。もう一つの実験において、１，３，５－トリイソプロピルベンゼン（０．００６ｇ、ＴＰＢｚ）を元の溶液（つまり、このような有機拡張剤が入っていない、メソポーラスＰｔ膜作成用の溶液）に溶解することでこの物質を界面活性剤ミセルのコアに導入すると、これにより得られたメソ細孔サイズは、図９に示すように、PEO_{4500}－PPO_{3200}－PEO_{4500}の場合に３１ｎｍまで、Ｆ１２７の場合は１８ｎｍまで、またＢｒｉｊ５８の場合は１２ｎｍまで夫々拡張された。全体として、メソ細孔サイズは、有機拡張剤を使用しないで作製した元のメソ細孔サイズに比べて７０～８０％増大した。この証拠は、界面活性剤ミセルの集合に基づいた上述の形成機構を強く裏付けている。
【００２０】
静電ポテンシャルの影響下で界面活性剤水溶液を使用したメソポーラス及びナノポーラスＰｔ膜及びＺｎＯ膜について、文献が極くわずか存在する（Ｐｔについては非特許文献３７、ＺｎＯについては非特許文献３８）。これらの文献では、界面活性剤濃度がＣＭＣよりも低かったとしても電極表面上でのミセル形成は、界面活性剤と電極表面との相互作用により起こりえる（非特許文献３７－４０）。しかしながら、基板の疎水性、界面活性剤のイオン強度及び対イオンを精密に制御することが肝要である。また、使用する界面活性剤は、陽イオン性のＣＴＡＢ及び陰イオン性のＳＤＳ低分量界面活性剤に限定されていた。従って、その結果得られたメソ細孔はサイズが最大３ｎｍであった（非特許文献３７）。それとは対照的に、非イオン性ブロックコポリマーを使用する本発明の方法ではメソポーラス金属膜中の微細孔サイズを幅広く制御するための汎用の方法を与えるものである。中性の電荷を有する非イオン性ブロックコポリマーの自己集合プロセスは、イオン性界面活性剤とは異なり、基板へのバイアス電圧によって外部から制御されることはない。従って、Ｐｔ付着の前にメッキ溶液中で界面活性剤を球状のミセルに組み立てる必要がある。このような組み立ては従来のＣＴＡＢ系やＳＤＳ系では必要とされない（非特許文献３７）。
【００２１】
［独特なＰｔ骨格形成による電気化学的活性の増大］
既に説明したように、高度のＰｔ結晶性を有するユニークなナノ粒子から骨格が形成されたが、これは以下に示すところの推測による生成機構により合理的に説明することができる。電気化学的付着を開始すると、Ｐｔ種は界面活性剤ミセルとともに作用電極表面に近づく。Ｐｔ種はミセルのＥＯチェーンと絡み合っている。かくして、最初の還元によって金属原子の一次グラスター（Pt^0）が形成される。一次グラスターからの等方性粒成長は、Ｐｔナノ粒子が熱的に安定となる（約３ｎｍ）まで連続して進行する。一般に、一次Ｐｔグラスターは等方性成長により球体となって、Ｐｔ粒の表面エネルギーを最小化す

る。成長する粒はミセル中の水分子とＥＯ領域の両方を押しのける。すると、ＥＯ領域はわずかに歪んで塑性変形を受ける。この段階で、成長したナノ粒子がＥＯ領域内に納められて安定化される。Ｐｔ付着の進行につれて、第１のＰｔナノ粒子の外部表面上に生成された他の核から単結晶状の状態を維持しながら第２のＰｔナノ粒子が形成される。

【００２２】

得られたメソポーラスＰｔ膜の骨格厚はミセル中の疎水性ＥＯ領域のシェル厚によって決まることがわかる。図２（ｆ）に示すＢｒｉｊ５８の場合には非常に薄い壁（約４ｎｍ）が形成された。界面活性剤中のＥＯユニットの個数が増加すると厚いＥＯシェルはいくつかのナノ粒子を収容することが可能となり、図２（ｂ）及び図２（ｄ）に示すように、壁厚は１３ｎｍまで増加した。

【００２３】

高度の結晶性を持って連結したＰｔナノ粒子は、大きな表面積のみならず、図４に示す凹状の表面形状を持つ豊富な原子段差も提供する。これにより、メタノールの電解酸化に好ましい表面構造（非特許文献４１、４２）を有する膜がもたらされる。メソポーラスＰｔ膜の触媒活性の向上には、おそらくはその特定のメソポーラス構造が凹状の表面形状を有する豊富な原子段差とともに最も寄与している。ナノ粒子サイズ及び原子レベルの表面構造がＰｔ触媒活性を向上させる主要な要因であることは一般に知られている（非特許文献３１、３２、４１～４３）。図４で観測される原子段差（例えば、黒の楕円で示す領域内に見られる平行線状の構造の端が段差になっている）はメタノール分解におけるＣ－Ｈ及びＯ－Ｈ結合の切断を促進することができる多くのダングリングボンドを有し、従って図５に示すように、これらの段差は高度な触媒サイトとして働いてメタノールの電解酸化を加速することができる（非特許文献３２、４１）。

【００２４】

［将来展望］

本発明の方法では、極めて希薄な界面活性剤溶液を使用して比較的大きな分子でもアクセス可能な微細孔を有する膜を生成し、各種の界面活性剤を切り替えて使用しまた有機拡張剤を添加することによって、微細孔サイズを効果的に制御する。また、そのメッキ溶液は数回再利用でき、高い再現性を示す。これによって出来上がるメソポーラスＰｔ膜は、大きな表面積とメタノール酸化に対する電極触媒特性(electrocatalytic properties)を非メソポーラスＰｔ膜の場合に比べて劇的に向上させる。更には、本発明の電気化学プロセスにより、図１０に示すように、多様な組成のＰｔベースの他のメソポーラス合金膜を簡単に作製することができる。これは、バッテリーの電極として従来よりも極めて高い性能を実現するために重要となる。本発明の他の重要な事項として、非イオン性ブロックコポリマーを使用する方法はメソポーラス金属膜中での微細孔サイズを広く制御するための汎用の方法を与える。具体的には、ＰＥＯ－ＰＰＯ－ＰＥＯのようなトリブロックコポリマーは、それの低コスト性、商業的入手可能性、また生分解性により、大きなメソ細孔の多孔質化剤(porogen)としての有力な候補である。このユニークな合成機構により、技術的に重要な構造を持った他の金属及び半導体のナノ構造膜が生成されるものと期待される。

【００２５】

［作成条件等］

原材料：K_2PtCl_4はナカライテスク株式会社から購入した。Ｐｌｕｒｏｎｉｃ Ｆ１２７及びＢｒｉｊ５８はアメリカ合衆国のSigma-Aldrich Corporationから入手した。PEO_{4500}－PPO_{3200}－PEO_{4500}はカナダのPolymer Source Companyに発注した。

【００２６】

電気分解付着：Ｐｔメソポーラス膜の電気化学的作製は、電気化学装置（アメリカ合衆国のCHI Instrument, Inc.のＣＨＩ ８４２Ｂ電気化学アナライザー）を用いて行われ、Ａｇ／ＡｇＣｌ（飽和ＫＣｌ）電極の基準電極と、白金線の対電極と、作用電極とを用いる標準の三電極セルシステムを使用した。作用電極は酸化インジウム（ＩＴＯ）基板あるい

は金基板を含むものを用いた。電解液の作製については、１．０ｗ％非イオン性界面活性剤（例えばＰｌｕｒｏｎｉｃ Ｆ１２７、$PEO_{4500}-PPO_{3200}-PEO_{4500}$及びＢｒｉｊ５８ $C_{16}EO_{20}$）を２０ｍＭのK_2PtCl_4水溶液に溶解した。Ｐｔ付着は、－０．２Ｖの電位で１０分間、室温において攪拌せずに行った。付着後、作製されたままの膜をエタノール中に１２時間漬けて非イオン性の界面活性剤を抜き取り、次に更に特性解析するため脱イオン水で完全に洗浄して空気中で乾燥した。

【００２７】

電解液（メッキ液）中のブロックコポリマー界面活性剤の濃度は当該界面活性剤のＣＭＣよりも高くする必要があり、また流動性のあるメッキ液を作製するためにある上限値よりも低くする必要がある。ブロックコポリマー界面活性剤濃度が過大な場合には、基板上に均一に金属がメッキできないという問題が起こる。界面活性剤濃度は１．０ｗｔ％～１０ｗｔ％の範囲がより望ましい。なお、Ｐｔ付着処理時の電位は－０．０Ｖ（ｖｓ ＡｇＡｇＣｌ）～－０．５Ｖ（ｖｓ ＡｇＡｇＣｌ）の範囲とするのが好ましい。作用電極と対極の間の好ましい電位差の電圧範囲は－０．１Ｖ（ｖｓ ＡｇＡｇＣｌ）～－０．２Ｖ（ｖｓ ＡｇＡｇＣｌ）である。また、付着処理時間は１分～１０分の範囲が好ましい。これよりも短時間の処理では、これまでに説明したＰｔ膜の好ましい骨格構造の成長が不十分となる。逆にあまり長時間の処理を行うと、Ｐｔ粒子が過度に集積することにより、比表面積の減少、メソ細孔の狭小化などの問題が起こる。付着処理の際の温度を上げると、金属の電析速度が上がり、均一な薄膜が電着できなくなるなどの問題が起こる。また、低温で処理を行うとメソポーラス骨格構造形成の進行が緩慢になる。好ましい処理温は２０～３０℃の範囲である。

【００２８】

メソポーラス金属膜は上述の実施例ではＡｕまたはＩＴＯ基板上に付着させたが、導電性があるという性質を有するものであれば、各種の材料を基板として使用することができる。具体的には、たとえば銅、アルミニウムなどの金属基板、導電性のシリコン基板などが使用可能である。

【００２９】

メソポーラス金属膜を構成する金属／合金をＰｔから別のものに変更したり、あるいはメッキ液の他の成分（使用するブロックコポリマーなど）を変更しても上の処理条件は変化しない。

【００３０】

既に説明したように、メッキ液中には、必要に応じてＴＰＢｚなどの拡張剤を添加することができる。メッキ液中のＴＰＢｚの濃度は、０．００１ｗｔ％～１０ｗｔ％の範囲が好ましい。この範囲内でＴＰＢｚの濃度を変化させることにより、メソ細孔サイズの増大量を１００～３００％の範囲で変化させることが可能である。また、他の物質を拡張剤として使用する場合にも同様の傾向が見られる。

【００３１】

特性解析：日立ＨＲ－ＳＥＭ Ｓ－５５００顕微鏡によってＳＥＭ像を得た。コーティングしていないサンプルを直接観察した。加速電圧は１０ｋＶであった。透過型電子顕微鏡検査（ＴＥＭ）は、３００ｋＶで動作させたＪＥＯＬ ＪＥＭ－３０１０（Ｃｓ－０．６ｍｍ、点分解能１．７Å）を使用して行った。小角Ｘ線散乱（ＳＡＸＳ）パターンは、カメラ長(camera length)＝７００ｍｍで、４０ｋＶ及び３０ｍＡで動作させたＲｉｇａｋｕ ＮＡＮＯ－Ｖｉｅｗｅｒ（Ｃｕ Ｋα放射）によって記録した。Ｐｔナノ粒子、更にメソ細孔のサイズ分布を評価するため、観測されたＳＡＸＳプロファイルを球形モデル及びΓ分布関数を使用して解析した。フィッティングを行う２θ範囲は、メソ細孔構成からの散乱をＰｔナノ粒子からのものから識別できるように、慎重に選択した。これについては図３の説明を参照されたい。メタノールの電極触媒酸化(electrocatalytic oxidation)測定を１Ｍのメタノールを含む０．５Ｍ H_2SO_4溶液中で行った。掃引速度は２０ｍＶs^{-1}であった。電極触媒検査において、電気化学的活性表面積（ＥＣＳＡ）を使って電流を正規化した。ＥＣＳＡは水素吸着及び脱着プロセスに関連する電荷から求め、変換係

数２１０μＣｃｍ$^{-2}$を使用した。Ｐｔ重量は掻き取ったＰｔ膜の重量から求めた。

【産業上の利用可能性】

【００３２】

以上詳細に説明したように、本発明によって提供されるメソポーラス金属膜は、そのＥＣＳＡが非常に大きいことにより、高い触媒活性を発揮することができる。それに加えて、本発明ではメソ細孔サイズを従来のメソポーラス金属構造の場合よりも大きくすることができ、しかもそのサイズに対する制御性も良好である。これにより、本発明は従来のメソポーラス金属よりも大きな分子に対しても高い触媒活性を示すだけではなく、メソ細孔サイズを自由に制御することで、反応に対する高い選択性を実現することができる。従って、本発明によって提供されるメソポーラス金属膜は触媒として非常に広範な分野への応用が期待される。その他、触媒に限らず、大きな比表面積などが要求されるあらゆる分野への応用も可能である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【００３３】

【非特許文献１】Chen, A. C. & Holt-Hindle, P. Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. Chem. Rev. 110, 3767-3804 (2010).

【非特許文献２】Peng, Z. M. & Yang, H. Designer platinum nanoparticles: control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. Nano Today 4, 143-164 (2009).

【非特許文献３】Kijima, T. et al. Noble-metal nanotubes (Pt, Pd, Ag) from lyotropic mixed-surfactant liquid-crystal templates. Angew. Chem. Int. Ed. 43, 228-232 (2004).

【非特許文献４】Kijima, T. et al. Synthesis of nanohole-structured single-crystalline platinum nanosheets using surfactant-liquid-crystals and their electrochemical characterization, Adv. Funct. Mater. 19, 545-553 (2009).

【非特許文献５】Teng, X. W., Liang, X. Y., Maksimuk, S., & Yang, H. Synthesis of porous platinum nanoparticles. Small 2, 249-253 (2006).

【非特許文献６】Wang, L & Yamauchi, Y. Facile synthesis of three-dimensional dendritic platinum nanoelectrocatalyst. Chem. Mater. 21, 3562-3569 (2009).

【非特許文献７】Erlebacher, J. et al. Evolution of nanoporosity in dealloying. Nature 410, 450-453 (2001).

【非特許文献８】Tominaka, S. et al. On-chip fuel cell: micro direct methanol fuel cell of an air-breathing, membraneless, and monolithic design. J. Am. Chem. Soc. 130, 10456-10457 (2008).

【非特許文献９】Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. & Kato, C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. B. Chem. Soc. Japan 63, 988-992 (1990).

【非特許文献１０】Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. & Kato, C. Trimethylsilyl derivatives of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous SiO2 materials. B. Chem. Soc. Japan 63, 1535-1537 (1990).

【非特許文献１１】Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature 359, 710-712 (1992).

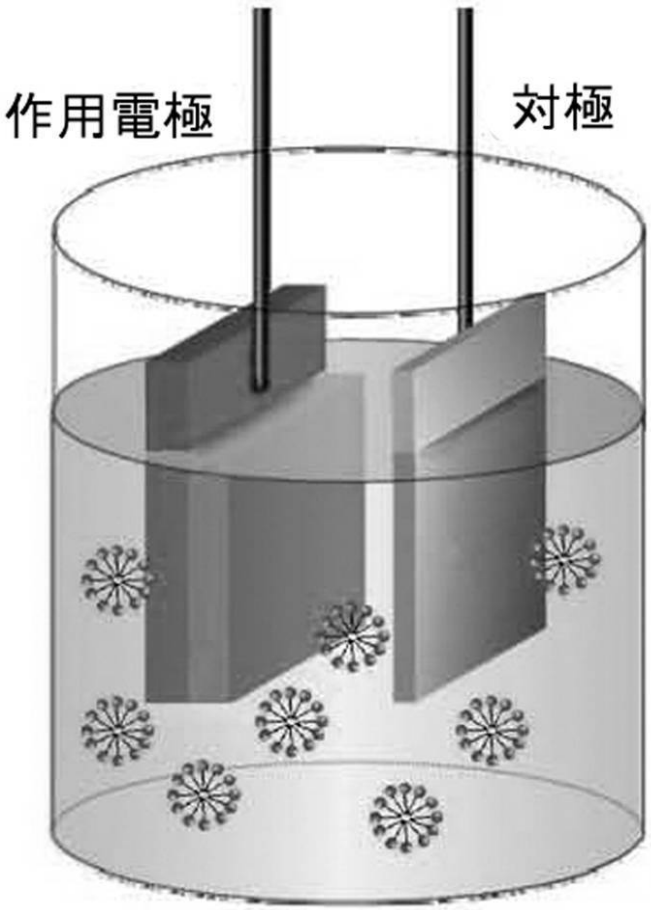
【非特許文献１２】Zhao, D. Y. Feng, J. L., Huo, Q. S., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science 279, 548-552 (1998).

【非特許文献１３】Inagaki, S., Guan, S., Ohsuna, T. & Terasaki, O. An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure. Nature

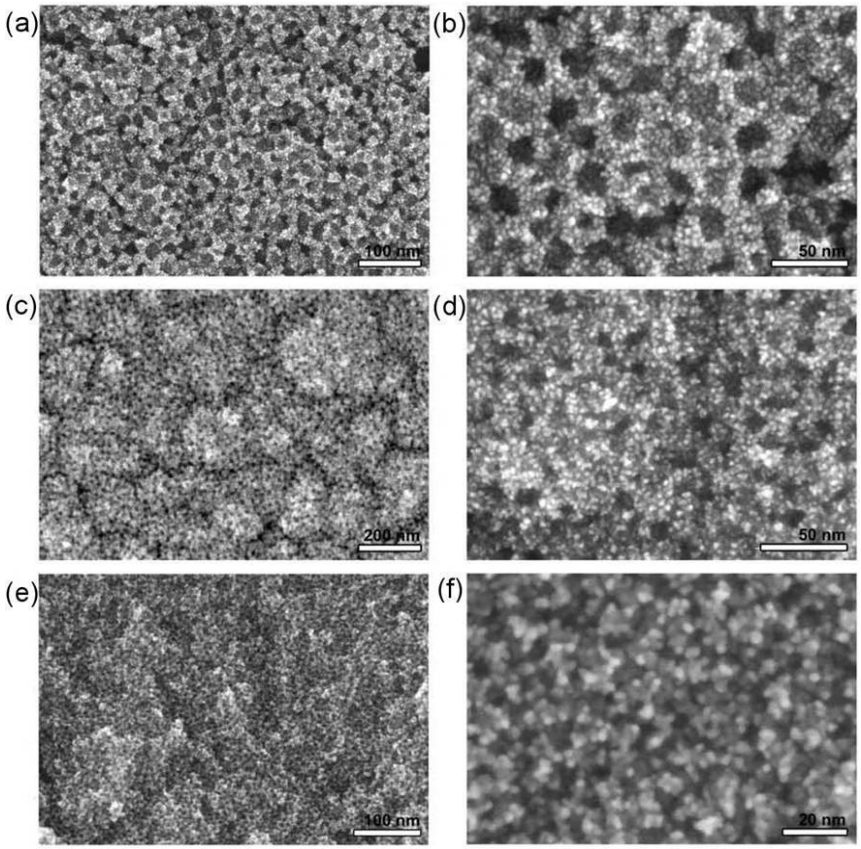
416, 304-307 (2002).
【非特許文献１４】Yang, P. D., Zhao, D. Y., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. Nature 396, 152-155 (1998).
【非特許文献１５】Joo, S. H. et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. Nature 412, 169-172 (2001).
【非特許文献１６】Che, S., Liu, Z., Ohsuna, T., Sakamoto, K., Terasaki, O. & Tatsumi, T. Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica. Nature 429, 281-284 (2004).
【非特許文献１７】Choi, M., Na, K., Kim, J., Sakamoto, Y., Terasaki, O. & Ryoo, R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long- lived catalysts. Nature 461, 246-249 (2009).
【非特許文献１８】Yang, H., Kuperman, A., Coombs, N., MamicheAfara, S. & Ozin, G. A. Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica. Nature 379, 703-705 (1996).
【非特許文献１９】Lu, Y. F. et al. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol gel dip-coating. Nature 389, 364-368 (1997).
【非特許文献２０】Shin, H. J., Ryoo, R., Liu, Z. & Terasaki, O. Template synthesis of asymmetrically mesostructured platinum networks. J. Am. Chem. Soc. 123, 1246-1247 (2001).
【非特許文献２１】Kuroda, Y., Yamauchi, Y. & Kuroda, K. Integrated structural control of cage-type mesoporous platinum possessing both tunable large mesopores and variable surface structures by block copolymer-assisted Pt deposition in a hard-template. Chem. Commun. 46, 1827-1829 (2010).
【非特許文献２２】Attard, G. S., Bartlett, P. N., Coleman, N. R. B., Elliott, J. M., Owen, J. R. & Wang, J. H. Mesoporous platinum films from lyotropic liquid crystalline phases. Science 278, 838-840 (1997).
【非特許文献２３】Attard, G. S., Goltner, C. G., Corker, J. M., Henke, S. & Templer, R. H. Liquid-crystal templates for nanostructured metals. Angew. Chem. 36, 1315-1317 (1997).
【非特許文献２４】Celik, O. & Dag, O. A new lyotropic liquid crystalline system: Oligo(ethylene oxide) surfactants with [M(H2On)X-m transition metal complexes. Angew. Chem. 40, 3799-3803 (2001).
【非特許文献２５】Attard, G. S., Glyde, J. C. & Goltner, C. G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. Nature 378, 366-368 (1995).
【非特許文献２６】Takai, A., Yamauchi, Y. & Kuroda, K. Tailored electrochemical synthesis of 2d-hexagonal, lamellar, and cage-type mesostructured pt thin films with extralarge periodicity. J. Am. Chem. Soc. 132, 208-214 (2010).
【非特許文献２７】Yamauchi, Y., Sugiyama, A., Morimoto, R., Takai, A. & Kuroda, K. Mesoporous platinum with giant mesocages templated from lyotropic liquid crystals consisting of diblock copolymers. Angew. Chem. 47, 5371-5373 (2008).
【非特許文献２８】Surendran, G., Ramos, L., Pansu, B., Prouzet, E., Beaunier, P., Audonnet, F. & Remita, H. Synthesis of porous platinum nanoballs in soft templates. Chem. Mater. 19, 5045-5048 (2007).
【非特許文献２９】Warren, S. C., Messina, L. C., Slaughter, L. S., Kamperman, M., Zhou, Q., Gruner, S. M., DiSalvo, F. J. & Wiesner, U. Ordered mesoporous materials from metal nanoparticle-block copolymer self-assembly. Science 320, 1748-1752 (2008).
【非特許文献３０】Wan, Y., & Zhao, D. Y. On the controllable soft-templating app

roach to mesoporous silicates. Chem. Rev. 107, 2821-2860 (2007).
【非特許文献３１】Tian, N.; Zhou, Z.; Sun, S. Platinum Metal Catalysts of High-Index Surfaces: From Single-Crystal Planes to Electrochemically Shape-Controlled Nanoparticles. J. Phys. Chem. C 112, 19801-19817 (2008).
【非特許文献３２】Zhou, Z.; Huang, Z.; Chen, D.; Wang, Q.; Tian, N.; Sun, S. High-Index Faceted Platinum Nanocrystals Supported on Carbon Black as Highly Efficient Catalysts for Ethanol Electrooxidation. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 411-414 (2010).
【非特許文献３３】Sakai, T. & Alexandridis, P. Mechanism of gold metal ion reduction, nanoparticle growth and size control in aqueous amphiphilic block copolymer solutions at ambient conditions. J. Phys. Chem. B 109, 7766-7777 (2005).
【非特許文献３４】Sakai, T. & Alexandridis, P. Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous Pluronic block copolymer solutions at ambient temperature. Langmuir 20, 8426-8430 (2004).
【非特許文献３５】Schefer, J., McDaniel, R., Schoenborn, B. P. Small-angle neutron scattering studies on Brij-58 micelles. J. Phys. Chem. 92, 729-132 (1988).
【非特許文献３６】O'Callaghan, J. M. et al. Swelling of ionic and nonionic surfactant micelles by high pressure gases. Langmuir 26, 7725-7731 (2010).
【非特許文献３７】Choi, K. S., McFarland, E. W., Stucky, G. D. Electrocatalytic properties of thin mesoporous platinum films synthesized utilizing potential-controlled surfactant assembly. Adv. Mater. 13, 2018-2021 (2003).
【非特許文献３８】Choi, K. S., Lichtenegger, H. C., Stucky, G. D., McFarland, E. W., Electrochemical synthesis of nanostructured ZnO films utilizing self-assembly of surfactant molecules at solid-liquid interfaces. J. Am. Chem. Soc. 124, 12402-12403 (2002).
【非特許文献３９】Manne, S., Cleveland, J. P., Gaub, H. E., Stucky, G. D., Hansma, P. K., Direct visualization of surfactant hemimicelles by force microscopy of the electrical double layer. Langmuir 10, 4409-4413 (1994).
【非特許文献４０】Wanless, E. J. & Ducker, W. A., Organization of sodium dodecyl sulfate at the graphite-solution interface. J. Phys. Chem. 100, 3207-3214 (1996).
【非特許文献４１】Lee, S. W. ; Chen, S. ; Sheng, W. ; Yabuuchi, N.; Kim, Y. T.; Mitani, T.; Vescovo, E.; Shao-Horn, Y. Roles of Surface Steps on Pt Nanoparticles in Electro-oxidation of Carbon Monoxide and Methanol. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 15669-15677.
【非特許文献４２】Lee, S. W.; Chen, S.; Suntivich, J.; Sasaki, K.; Adzic, R. R. Shao-Horn, Y. Role of Surface Steps of Pt Nanoparticles on the Electrochemical Activity for Oxygen Reduction. J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 1316-1320.
【非特許文献４３】Tian, N.; Zhou, Z.; Sun, S. ; Ding, Y.; Wang, Z. Synthesis of Tetrahexahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity. Science, 2007, 316, 732-735.

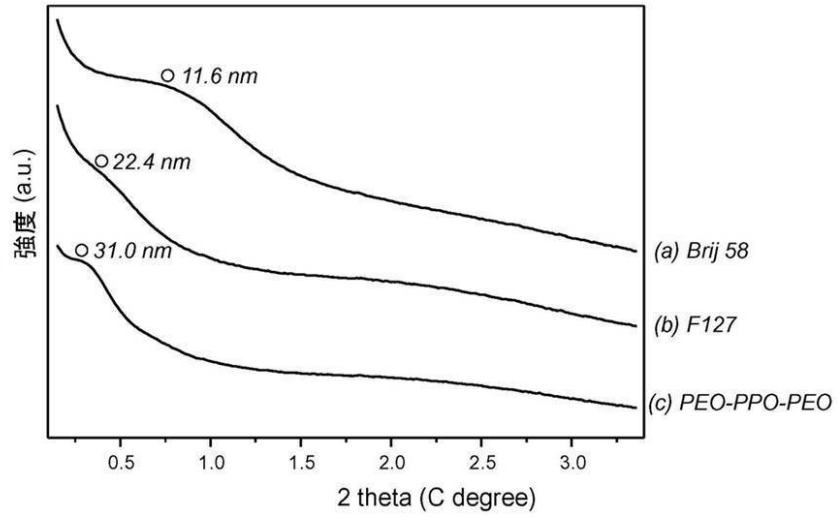
【図１】



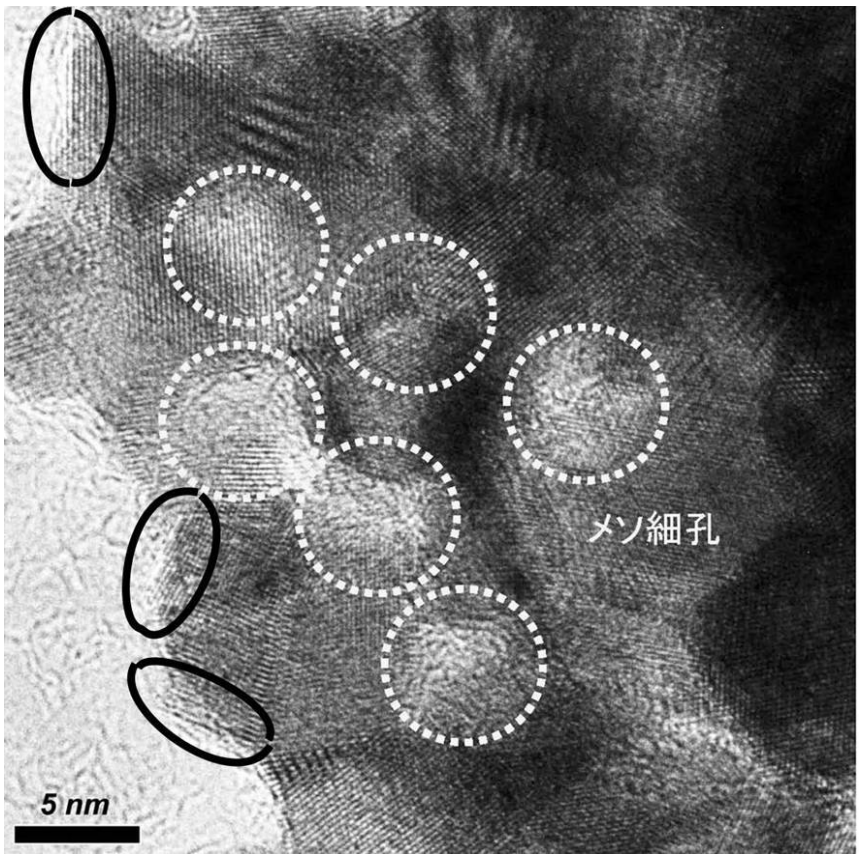
【図２】



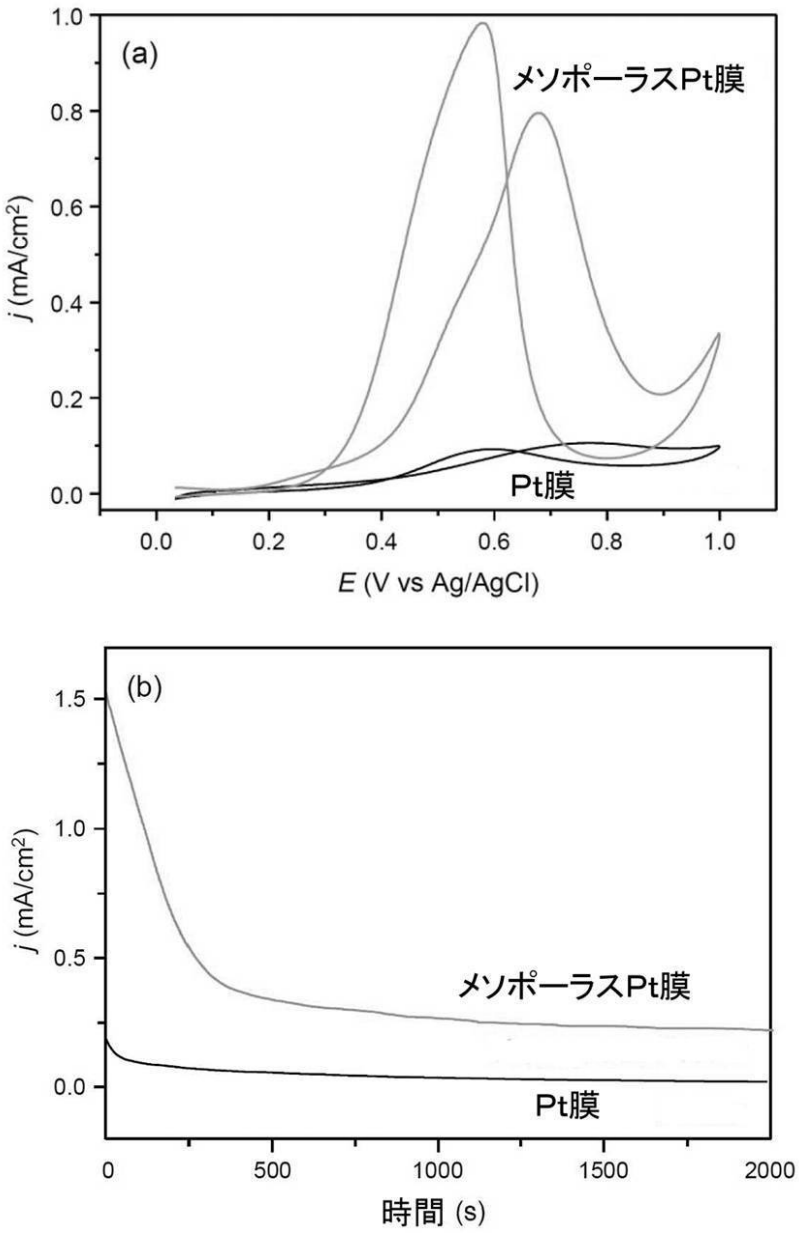
【図３】


11.6 nm
22.4 nm
31.0 nm
強度 (a.u.)
(a) Brij 58
(b) F127
(c) PEO-PPO-PEO
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
2 theta (C degree)

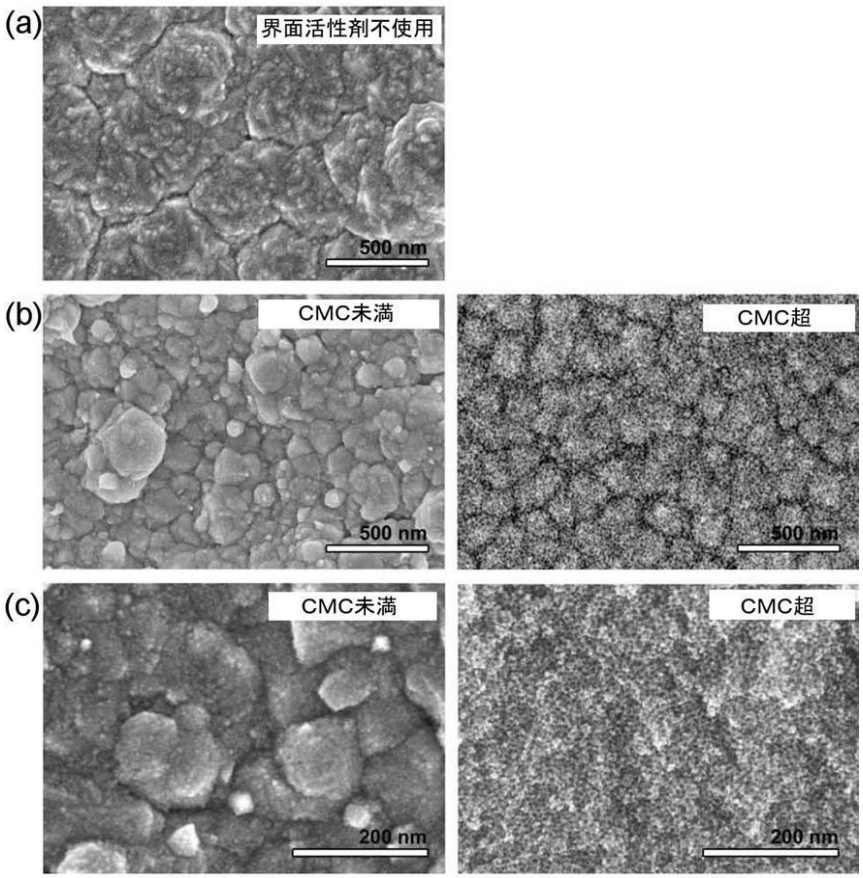
【図４】


メソ細孔
5 nm

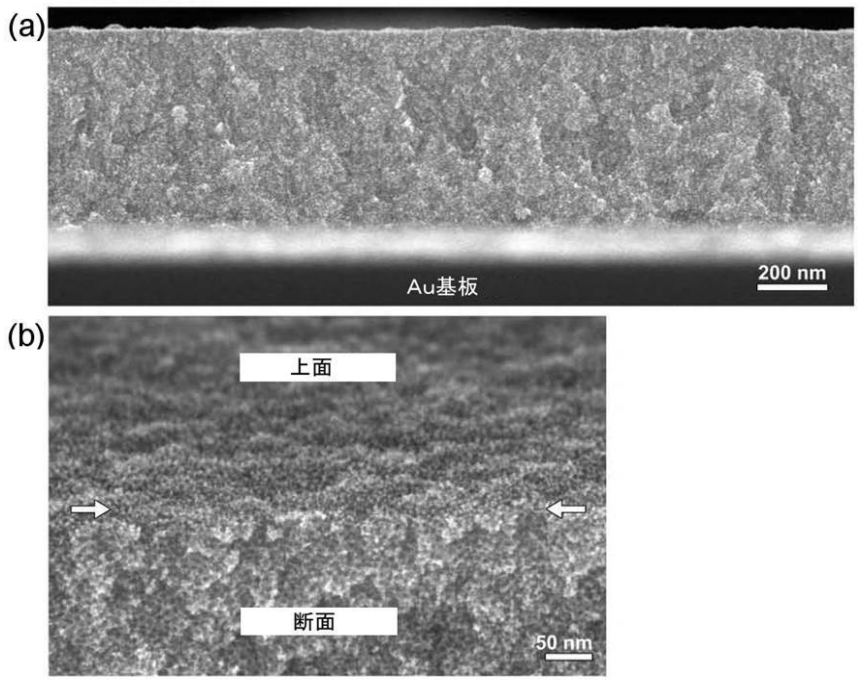
【図５】


(a)
メソポーラスPt膜
Pt膜
j (mA/cm²)
E (V vs Ag/AgCl)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
(b)
メソポーラスPt膜
Pt膜
j (mA/cm²)
時間 (s)
1.5
1.0
0.5
0.0
0
500
1000
1500
2000

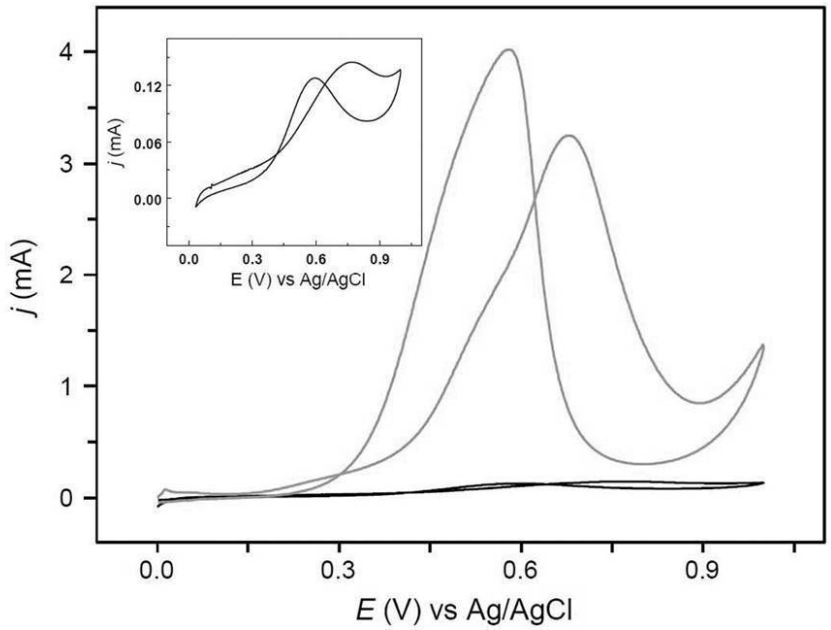
【図６】


(a)
界面活性剤不使用
500 nm
(b)
CMC未満
500 nm
CMC超
500 nm
(c)
CMC未満
200 nm
CMC超
200 nm

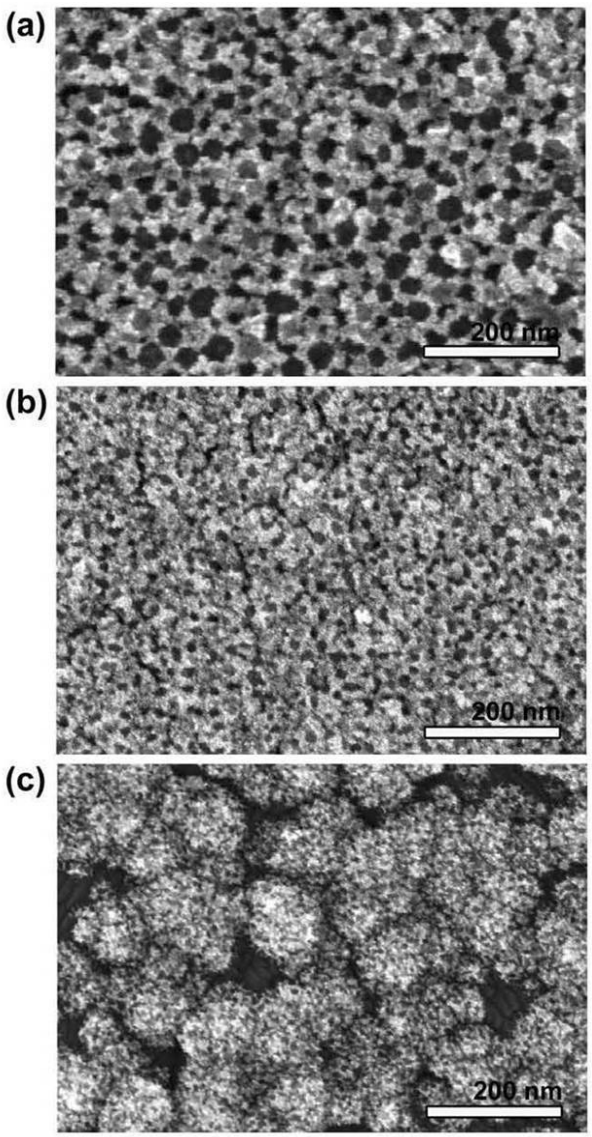
【図７】


(a)
Au基板
200 nm
(b)
上面
断面
50 nm

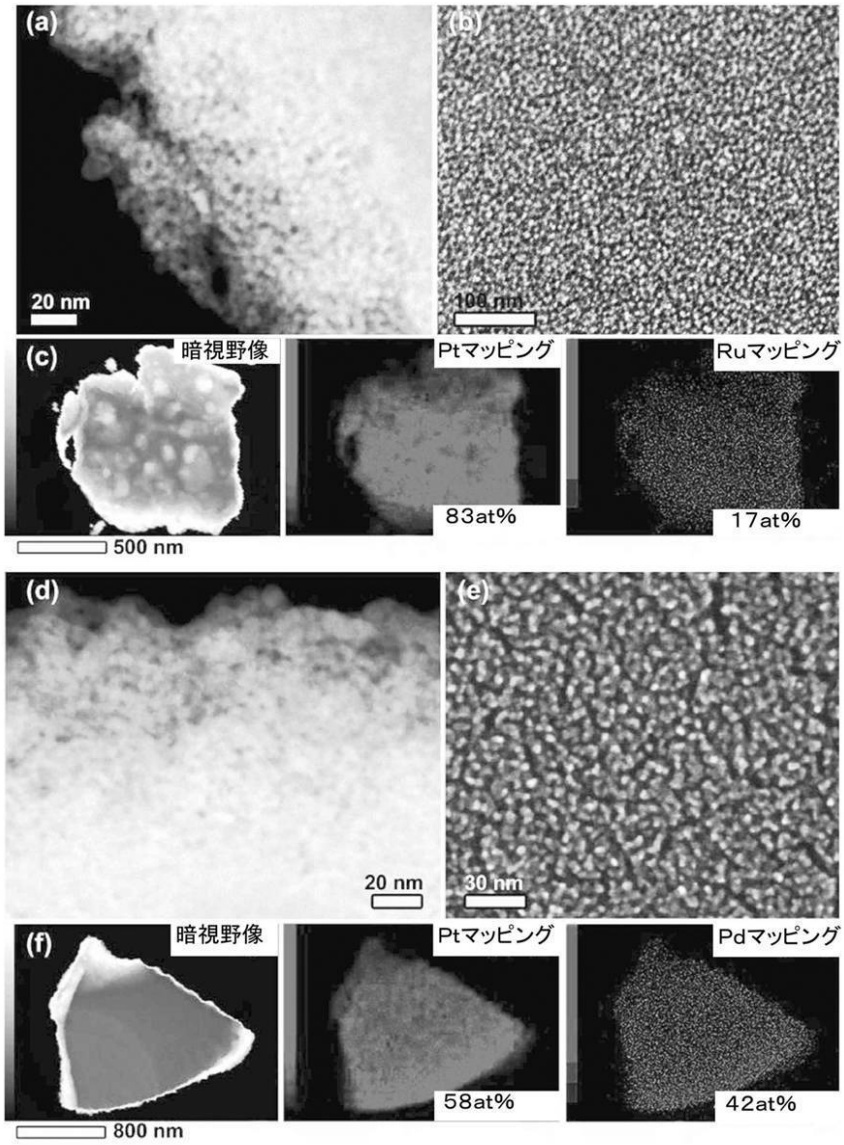
【図８】


4
3
2
1
0
j (mA)
0.0
0.3
0.6
0.9
E (V) vs Ag/AgCl
0.12
0.06
0.00
j (mA)
0.0
0.3
0.6
0.9
E (V) vs Ag/AgCl

【図９】


(a)
200 nm
(b)
200 nm
(c)
200 nm

【図１０】


(a)
20 nm
(b)
100 nm
(c)
暗視野像
Ptマッピング
Ruマッピング
83at%
17at%
500 nm
(d)
20 nm
(e)
30 nm
(f)
暗視野像
Ptマッピング
Pdマッピング
58at%
42at%
800 nm

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	FI		テーマコード（参考）
	Ｃ２５Ｄ 7/00	Ｙ	
	Ｃ２５Ｄ 7/00	Ｒ	