

《 解 説 》

メソポーラス金属の展開

山内悠輔*, 黒田一幸**,***,****

* 早稲田大学大学院理工学研究科ナノ理工学専攻

** 早稲田大学理工学術院応用化学専攻

*** 早稲田大学各務記念材料技術研究所

****CREST 科学技術振興機構

高比表面積を有し、かつ細孔が数nmで規則性を有するメソポーラス材料は、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の研究・開発が活発に行われている。一方、メソポーラス金属は、その材料自体の持つ金属としての触媒特性や高い電気伝導性を利用して、新たな電極材料・触媒材料として期待できる。メソポーラス金属の合成は、(1)メソポーラスシリカを鋳型として用いそのレプリカを合成する手法と、(2)リオトロピック液晶(LLC)を直接鋳型にする手法に大別される。我々は、後者の手法に着目し、現在までに種々の金属・合金組成のメソポーラス金属を合成しており、その合成手法としても電解析出・無電解析出の両者を検討し、高規則性メソポーラス金属を合成するための系統的な研究を展開してきた。本稿では、メソポーラス金属に関する我々の一連の取り組みを中心に、従来報告されてきたメソポーラス金属の合成法と比較し、各々の特徴等を紹介する。

1. はじめに

メソポーラス物質合成の基本コンセプトは、有機分子集合構造を鋳型として、無機種との無機有機メソ構造体を合成し、その後の鋳型除去によりメソ孔を生成するというものである。筆者らは様々な層状ポリケイ酸塩と有機化合物との反応性を検討する過程で、単一ケイ酸塩シート構造を有するカネマイト($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)とアルキルトリメチルアンモニウム($\text{C}_n\text{-TMA}$)イオンとの反応物が三次元化することを見だし、その焼成物がメソ領域の狭い細孔径分布と高い表面積を有する多孔体(のちにKSW-1と命名)であること発見した¹⁾。その後、1992年Mobil社の研究者らはメソポーラスシリカ(MCMシリーズ)を発表し、ハニカム状に配列した規則的

なメソ孔をTEM像により明瞭に示し²⁾、同時期に豊田中研と早稲田大のグループがメソポーラスシリカ(のちにFSM-16と命名)を発表した³⁾。これらの論文が契機になり本物質系の研究が一気に広がった。

現在、メソポーラス材料に関する研究は、合成・構造評価・形態制御から触媒・吸着剤・光学材料・生医学応用をはじめ様々な応用研究まで多岐にわたり展開されている。メソポーラス材料の合成面から着目すると、マイクロ・メソ・マクロレベルの異なったスケールを視野に入れ発展してきたといえる。メソポーラス構造の精密制御や新たなメソ構造の創製はもとより、マクロレベルでの形態制御が研究され、粒子のみならず薄膜・モノリス・ナノ粒子・ファイバー等と多岐にわたり研究されてきた。また、マイクロレベルでの細孔壁内の組成・構造の制御と多様化が進み、無機物質に留まらず、無機有機ハイブリッドや有機高分子単独系を含む系へと展開し⁴⁾、電気化学的手法を用いた金属骨格を有するメソポーラス物質の合成も可能となってきた。

金属骨格を有するメソポーラス金属は、その構成する金属自体の持つ触媒特性や高い電気伝導性を利

受理日: 2006年3月20日

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

早稲田大学理工学術院応用化学専攻

e-mail: kuroda@waseda.jp

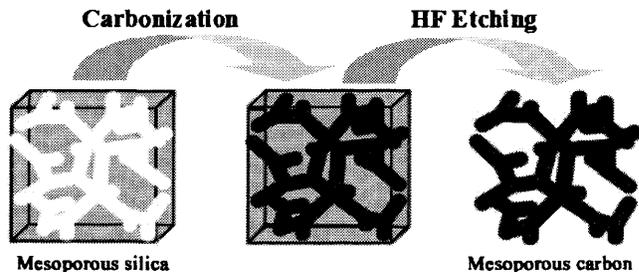


図1 ハードテンプレート法によるメソポーラスカーボンの合成スキーム

用して、従来のメソポーラス物質とは異なる分野への応用が大いに期待できる。表面積が大きい多孔質金属は、現在まで様々な手法によって報告されているが、ここで取り上げるメソポーラス金属は、一般的なメソポーラス物質の特徴（均一な細孔・規則的な細孔配列・高い表面積等）も併せ持っており、高反応性電極・高活性触媒としての応用を考えた場合には、他の多孔質金属にはない均一な反応場を提供できると考えられる。本稿では、我々のメソポーラス金属に関する一連の取り組みを中心に、メソポーラス金属の主な合成法を取り上げ、各々の特徴等を紹介する。その他、最近提案されたメソポーラス金属の新たな合成法やユニークなアプローチも加えて紹介する。

2. メソポーラス金属

2.1 ハードテンプレート (hard-templating) 法

この手法のオリジナリティは、RyooやHyeonらによるメソポーラスシリカMCM-48を鋳型に用いたメソポーラスカーボンレプリカの合成の報告にあるといえる^{5,6)}。メソポーラスシリカを鋳型としたメソポーラスカーボンの合成スキームを示す(図1)。ショ糖を炭素源として、メソ細孔内で炭化を行い、最後にフッ酸等でシリカを除去する。すなわち、鋳型であるメソポーラスシリカのシリカ壁の部分が新たにメソ孔を形成し、出発物質のメソ孔がカーボン壁で埋められる。そのため、合成されるメソポーラスカーボンは、鋳型として用いたメソポーラスシリカと同じ周期性を持つことになる。現在まで、メソポーラスシリカには多様な細孔構造を有するものが報告されており、それらの細孔配列に応じたメソポーラスカーボンの合成が報告されてきた⁷⁻¹⁰⁾。

同様のレプリカの手法を用いることにより、金属

を含む様々な組成(Pt, Au, Au-Pt合金)のメソポーラス金属が合成されてきた。MCM-48のような3Dキュービック構造(1a-3d)を有するメソポーラスシリカを鋳型として用いた貴金属の3次元ネットワークの合成が報告されている。寺崎ら(ストックホルム大学)による微細構造解析の結果、メソ細孔を越えてPtの結晶性は保持されており、細孔壁はPt fccの単結晶状態であることがわかっている(図2(a))¹¹⁾。また、トリブロックコポリマーを鋳型に用いて合成される2D-ヘキサゴナル構造($P6mm$)のSBA-15を用いた場合は、ヘキサゴナル状に配列した金属のナノワイヤレイの合成が可能となる^{12,13)}。もともとSBA-15のシリカ壁中には、メソチャンネル同士を繋ぐマイクロ孔が存在しているため、レプリカを合成した際にはナノワイヤ同士は互いに連結することができる。Ryooや寺崎らは、SBA-15のメソ細孔内にPtを充填させ、その電子顕微鏡観察により、このマイクロ孔の存在を明らかにしている(図2(b))¹²⁾。

これ以外にも、メソポーラスシリカ(MCM-41, FSM-16)や架橋有機基(-CH₂-CH₂-)を含む有機-無機ハイブリッドHMM-1を用いることで、細孔内に担持した金属塩の還元によりPtをはじめとする貴金属ナノワイヤやナノ粒子を合成できる。更に、光還元や水素還元など、還元手法を選択することでナノワイヤとナノ粒子を選択的に作り分けることが可能である。合成されるナノワイヤやナノ粒子の直径は鋳型として用いたメソ細孔の細孔径とほぼ同じである。ナノワイヤに関しては、長さはミクロンオーダーに達するものも報告されており、高アスペクト比のナノワイヤ合成も可能である。

福岡(北海道大学)らのグループは、FSM-16やHMM-1を鋳型として用いて、貴金属ナノワイヤやナノ粒子の合成を行っている¹⁴⁻¹⁹⁾。光還元によりナ

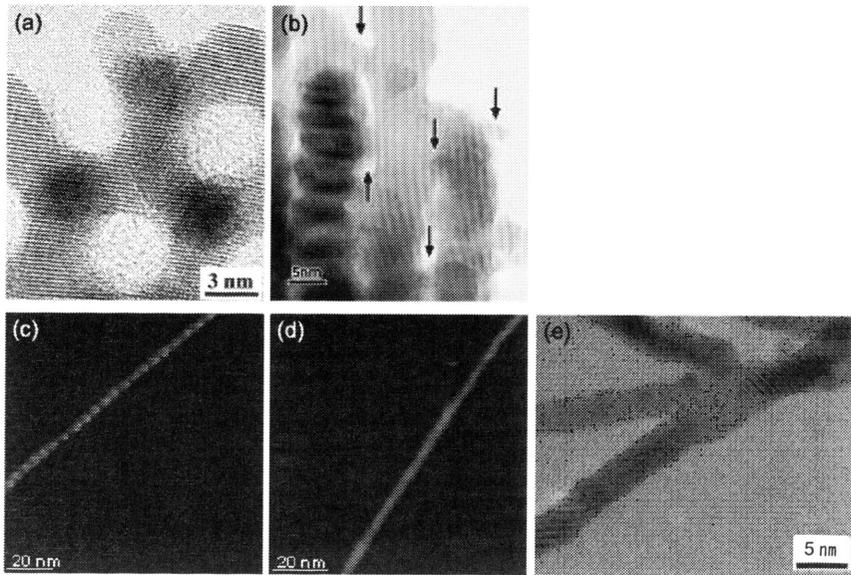


図2 (a) MCM-48 を用いて合成したレプリカ Pt の高分解 TEM 像¹¹⁾。(b) SBA-15 を用いて合成したレプリカ Pt の高分解 TEM 像¹²⁾。(c) HMM-1 を用いて合成した Pt ナノワイヤの STM 像¹⁹⁾。(d) FSM-16 を用いて合成した Pt ナノワイヤの STM 像¹⁹⁾。(e) MCM-41 を用いて合成した Pt ナノワイヤの高分解 TEM 像²⁰⁾

ノワイヤの形成後、シリカ成分をフッ酸処理により溶解除去してナノワイヤを単離することに成功している。FSM-16やHMM-1は、SBA-15のように細孔壁中にマイクロ孔が存在しないために、シリカ成分の除去を行った後はナノワイヤ単独で取り出すことが可能である。更に、福岡らはこれらのナノワイヤをグラファイト上に担持させ、STMによりナノワイヤの表面形態を直接観察している^{18,19)}。架橋有機基を持つHMM-1を用いて合成した金属ナノワイヤ (e.g. Pt, Au) は、表面に凹凸をもつネックレス状のナノワイヤをとることがわかった (図2(c))。一方、FSM-16を鋳型として合成したものは、表面が平坦なロッド状のナノワイヤであった (図2(d))。このような形態の違いは、細孔内壁の有機基と白金表面との反発に起因するものと考えられているが、細孔壁の環境を変えるだけで、ナノスケールの形態が変わってくるのは非常に興味深い。また、FSM-16と同様、細孔壁にマイクロ孔が存在しないMCM-41を鋳型に用いて熱還元によりPtナノワイヤを合成した場合にも、シリカ成分の除去後にはナノワイヤは単離することができる。寺崎らにより、ほぼ単結晶状にPtがメソチャンネル内で成長していることが確認されている (図2(e))²⁰⁾。

また、デバイス応用に向けて、メソポーラス金属薄膜も合成されている。実験方法としては、まず導電性基板にdip-coating法によりメソポーラスシリカ薄膜を合成し、電解めっきによりメソ細孔内に金属を析出させ、最後にシリカ成分を除去する。この手法はBrinkerらのグループを中心に研究されており、様々な構造のメソポーラスシリカ薄膜を用いて、多くの金属レプリカ構造体の合成が報告されている^{21,22)}。電解めっき法を用いていることから、メソ細孔内で幅広い金属を析出させることが可能となる。最近、Wu及び筆者らは、SBA-15型メソポーラスシリカ (P6mm) 薄膜を用いて、Ptナノワイヤ薄膜の合成を報告した。もともとSBA-15型メソポーラスシリカ薄膜中において、メソチャンネルはS型・Y型・Swirling型に曲がって基板に平行に配向していることから、S型・Y型・Swirling型にそれぞれ曲がったPtナノワイヤが形成した²³⁾。なお、シリカ壁中に存在するマイクロ孔により、シリカ除去後もナノワイヤ同士は連結していた。また、Stuckyらによって、陽極酸化ポーラスアルミナのマイクロ孔内にユニークなメソポーラス構造を形成させ²⁴⁾、それらの金属レプリカの合成も報告されている。このように、ホストのメソポーラス構造や形態を生成物に直接転

写することができる²⁵⁾。

上記に示したメソポーラスシリカをハードテンプレートに用いたレプリカ法は、金属塩の光還元・水素還元や電気化学的手法を用いていることから、メソ細孔内で幅広い金属を析出させることができる。しかし、シリカを除去しナノワイヤやナノ粒子のみを取り出す場合、フッ酸やアルカリエッチングなどの条件下での処理が必要となるために、金属種としても貴金属系のみに限られると思われる。

2.2 ソフトテンプレート (soft-template) 法

2.2.1 リオトロピック液晶

液晶状態とは固体と液体の中間的な状態を意味し、固体の特徴である分子配列の規則性を残しながら、液体の特性でもある流動性を保っている状態のことを示す。界面活性剤は濃度によって相転移が起こることが知られており、一般に水溶液中において界面活性剤濃度を高濃度 (>ca. 30 wt%) にするとリオトロピック液晶相が現れる。例として Brij56

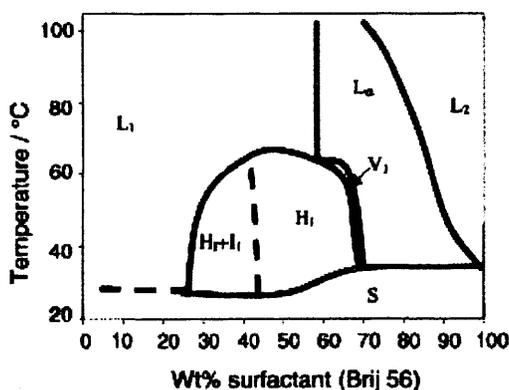


図3 Brij 56/water系のリオトロピック液晶状態図²⁶⁾

($C_{16}EO_{10}$)/Water系の相図を以下に示す(図3)が、界面活性剤が高濃度領域においては2D-ヘキサゴナル構造 (H_1 ; $P6mm$)・3D-キュービック構造 (V_1 ; $Ia-3d$)・ラメラ構造 ($L\alpha$)などの液晶構造をとる²⁶⁾。溶液全体がメソ構造を有しており、このバルク体を直接鋳型に用いることが可能である。すなわち、最終生成物の構造がはじめての液晶構造とほぼ一致する。Attardらは、非イオン性界面活性剤の濃厚水溶液におけるリオトロピック液晶相を直接鋳型に用いる方法を提案し、メソポーラスシリカの合成を報告した²⁷⁾。更に、この方法と電気化学的手法を融合させることでメソポーラス金属の合成が発展してきた^{28,29)}。

2.2.2 様々なメソポーラス金属の合成

リオトロピック液晶相を直接鋳型に用いる方法は、1段階合成が可能であり、ハードテンプレート法と比較して、フッ酸やアルカリエッチングなどの条件下でのシリカ除去のプロセスが不要であり、エタノール等で簡単に鋳型除去が行えるために、金属種としても貴金属に限らず幅広い金属に適用できる有用な合成法である。あらかじめ、界面活性剤・水・金属イオン種からなるLLCを用意し、金属塩の還元を行い、最後に鋳型除去を行うことによりメソポーラス金属の合成を行う(図4)。

木島(宮崎大学)らのグループは、分子長などの基本パラメータを基に数種類の界面活性剤から成る混合液晶の構造モデルを導入し、金属塩の還元反応により貴金属ナノチューブの合成を報告している(図5(a))³⁰⁾。また、従来から2D-ヘキサゴナル構造($P6mm$)のLLCが用いられているが、ラメラ構造($L\alpha$)³¹⁻³³⁾や3D-キュービック構造($Ia-3d$)³⁴⁾のLLCを鋳型として用いても、金属ナノ構造体の合成が可能であると考えられ(図5(b)(c))、本物質系の拡大が期待できる。

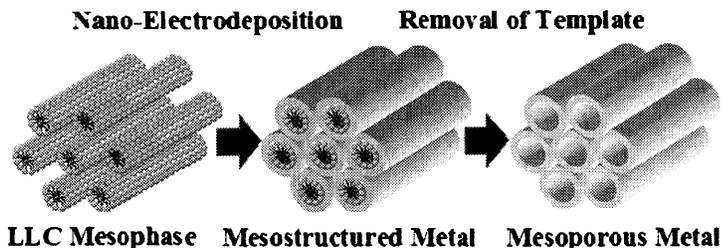


図4 リオトロピック液晶を用いたメソポーラス金属の合成スキーム

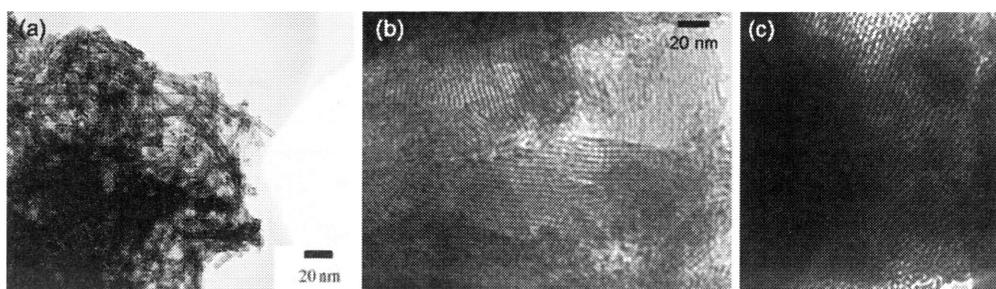


図5 TEM像 [(a) Pt ナノチューブ³⁰⁾, (b) Cu ラメラ構造³¹⁾, (c) Co キュービック構造³⁴⁾

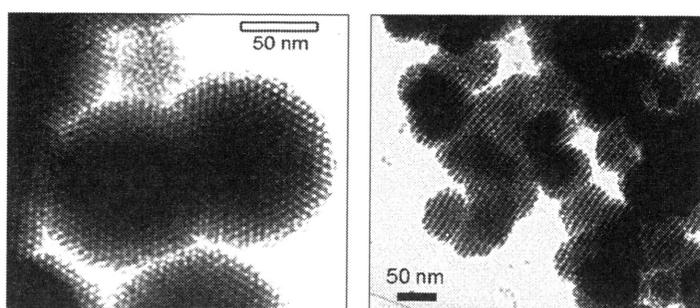


図6 TEM像 [(a) メソポーラスNi粒子³⁵⁾, (b) メソチャネルのマクロ配向³⁸⁾

直接鋳型として用いられる LLC は流動性があるため、当初は液晶構造を反映した良好な規則性を有するメソポーラス金属の合成は実現されていなかった。筆者および逢坂・門間（早稲田大学）らのグループは、高規則性メソポーラス金属の合成を目指し、LLC を本来の鋳型として機能させ、液晶構造が生成物の構造に完全に反映できるようにするため、メソ構造の規則性に最も影響を与えると考えられる金属析出の段階に注目し、還元剤を用いた無電解析出反応を用いて検討を行ってきた^{35,36)}。初期の検討においては、無電解めっきでは一般的な金属の一つである Ni を選択した。無電解 Ni めっきの一般的な還元剤であるジメチルアミンボラン (DMAB)、水素化ホウ素ナトリウム (SBH) を用いたところ、どちらの還元剤を用いても微細な金属粒子の析出が認められた。しかし、DMAB を用いた場合においては部分的にメソ構造生成を確認できたが、SBH においてはまったく確認できなかった。これは、DMAB の場合、Ni の金属析出は非常に緩やかに進み、微量生成した金属核を中心にめっき反応が進み、鋳型を保持しながらの金属析出が可能になる（金属核成長が主反

応）。それに対し、SBH の場合は LLC 中において、一度に金属核が多量に生成してしまうために、鋳型の構造を維持したままの金属析出を行うことができなかったと結論した（金属核生成が主反応）。そこで、あらかじめ SBH により金属核をある程度生成させ、引き続き DMAB によりその金属核からの金属成長を緩やかに進行させ、金属核生成と金属核成長を段階的に行うことを試みた結果、従来の報告にはない高規則性のメソポーラス Ni の合成が可能となった（図 6(a)）。このように、メソポーラス金属合成において還元剤による金属核の発生および金属析出速度のコントロールが非常に重要な因子であることがわかった。また、無電解析出法以外にも、置換めっき法や電析法においても、金属の析出速度をコントロールすることにより、高規則性メソポーラス金属の合成が可能となってきた³⁷⁾。偏光顕微鏡から、LLC はマイクロメータースケールのドメインを有していることがわかっている。金属析出を制御して合成された高規則性メソポーラス金属には、液晶構造のマクロスコピックな配向が確実に生成物に転写されることが確認できている（図 6(b)）³⁸⁾。これは、

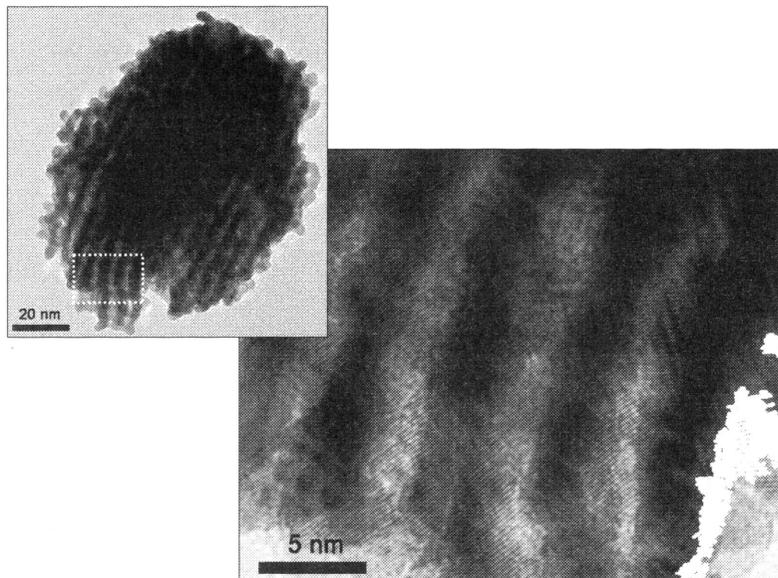


図7 メソポーラスPtのTEM像

LLCが本来の鋳型として機能していることを証明する重要なデータである。NiのみならずPtの系でも、同様の現象をすでに確認している。

骨格を合金化することも、メソポーラス金属の発展のためには重要な課題である。様々な組成のメソポーラス合金の合成が可能となれば、より多様な機能発現が期待される。筆者らは、合金系の無電解めっきでよく知られているNiとCoを選択し、様々な組成のメソポーラスNi-Co合金の合成に成功した³⁹⁾。LLC中の金属イオン比を変えることにより、生成物中の金属の組成比を制御することが可能である。その結果、細孔壁内にCoを含有することにより磁化を持つようになり、1T以下の磁石にも簡単に引き寄せられるメソポーラス磁性体が形成した。このような骨格の金属組成の制御は、メソポーラス合金系への展開を考慮したとき非常に重要な知見と考えられ、すでに合成可能となった合金は、Ni-Co・Ni-Co-Fe・Pt-Ni⁴⁰⁾・Pt-Ruなど多岐にわたっている⁴¹⁾。

2.2.3 微細構造解析

高濃度の界面活性剤によって形成されるLLCは、流動性のあるソフトテンプレートである。筆者らは、このような特異な反応場での金属析出によって合成されるメソポーラス金属の微細構造を検討した⁴²⁾。高規則性メソポーラスPt粒子をSEMとTEMにより調べた。高分解SEM像より、メソ孔を形成する金

属骨格は数nm程度のナノ粒子が連なって形成していることがわかった。TEM観察より、各々のナノ粒子はPt *fcc*の単結晶であり、更に連結したナノ粒子には、同じ方向の格子縞が確認された。これらの結果から、LLC液晶中においては、ある程度同一の結晶方位性を保ちつつ、Ptが析出していることが初めて明らかになった(図7)。

また、トモグラフィーを用いた3D-イメージングにより、メソ構造の周期は粒子の外表面でも内部でもほぼ同じであることがわかり、粒子内部には1次元のメソチャンネルが確実に存在することが明らかになった(図8)⁴³⁾。これらの知見は、今後メソポーラス金属を応用していく際に、非常に重要になると考えられる。現在、LLC存在下における金属の特異な析出に関して、他の金属系との比較を行っている。

2.3 その他の合成法

Stuckyらは、電位コントロールによる電極近傍でのイオン性界面活性剤の自己組織化を利用し、メソポーラスPtの合成に成功している⁴⁴⁾。この手法は、LLCを直接鋳型として用いる方法とは、まったく異なる形成メカニズムであり興味深いものであるが、生成物のメソ構造の秩序性が低い。今後、メソ構造の秩序性向上の合成条件の確立が課題である。一方、

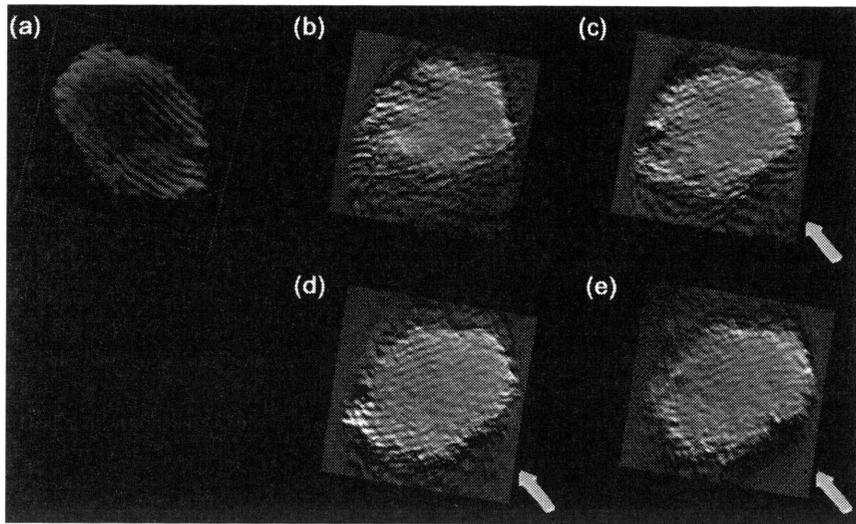


図8 メソポーラスPtのトモグラフィーを用いた3D-イメージング⁴³⁾ [(b)~(e): スライス像]

ラテックスやコロイダルシリカのような球状粒子の最密充填配列を鋳型に用いた金属多孔体の合成も従来から活発に行われてきた⁴⁵⁾。自己組織化を利用し球状粒子を導電性基板上に最密充填配列させ、電解めっきにより金属を析出し、最後に球状粒子を除去するものである。使用されている球状粒子のサイズは、50 nm ~ 1 μm のマクロ孔領域のものが多く、50 nm 以下のメソ領域の粒子を用いると基板上への最密充填がうまく行えず、disorder になってしまうケースがほとんどである。また、陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型としてポーラス金属薄膜を合成することも可能である⁴⁶⁾。この場合も約50 nm 以上のマクロ孔領域の細孔が主である。陽極酸化ポーラスアルミナの構造を複製する鋳型を、アクリル樹脂で作成し、それを更に鋳型にして元の陽極酸化膜と同じ細孔構造を持つポーラス金属膜を複製するというものである。金属の一次元チャンネルが垂直に配向しており、高い物質拡散能を有する電極としての応用が期待できる。

数ナノメートル程度の黒鉛結晶で構成された活性炭も、ナノポーラス材料を合成するのに適した鋳型である。福岡(豊田中研)らにより、超臨界CO₂を溶媒として、活性炭の細孔に原料を染み込ませて、これらの黒鉛結晶を反映したナノポーラスPt⁴⁷⁾やPt-Ru合金⁴⁸⁾の合成が報告されている。本手法により合成されたナノポーラス材料は、白金黒(2~30

m²/g)の約2倍の47 m²/gの表面積を有しており、興味深いことに鋳型の活性炭と同様の形態を保っている。また、合金相の組成制御と腐食・溶解挙動など、一般的な金属材料合成で用いられてきた手法を適用することによっても、ナノポーラス金属の合成が可能である。Erlebacherらは、Au-Ag合金の相分離構造をスピノーダル分解によりナノレベルで組織化し、溶解しやすいAg相のみを選択溶解することで、ナノポーラスAuの合成に成功している⁴⁹⁾。また、原子空孔のクラスタリングによる全く新しい製法も提案され、反応性の高い孔を金属表面に形成することが可能となった。一般に、金属や合金を急冷凝固すると融点直下で存在する熱空孔が凍結され、大量の過飽和な空孔が生まれる。その過飽和空孔は、ある特殊な条件で熱を加えることによってクラスタリングし、さまざまな欠陥に変化する性質がある。このことを利用して、花田らはFe-Al規則合金の急冷凝固体中に凍結された過飽和空孔をクラスタリングさせ、表面に数十ナノメートルの微細な細孔が均一に分散したメソポーラス金属を作製することに成功している⁵⁰⁾。生成する細孔は、結晶学的にある特定の原子面が表面となるよう成長する特徴を持つため、このようなプロセスでメソポーラス化した金属は、触媒や触媒担体、あるいはコンデンサー材料等々いろいろな用途が期待される。

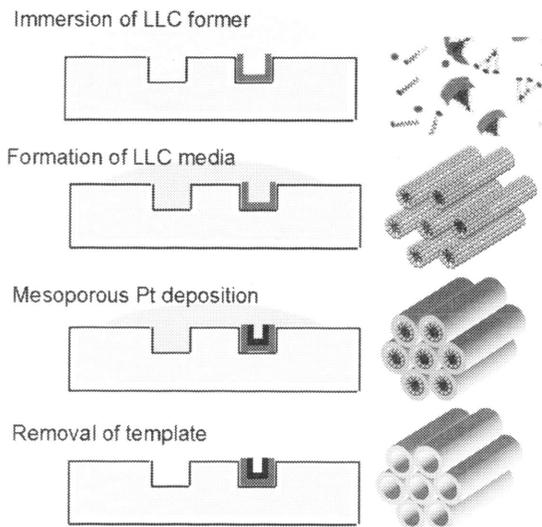


図9 溶媒揮発法を用いたメソポーラスPtの微細部位への選択析出⁵¹⁾

3. リオトロピック液晶を用いたメソポーラス金属のマイクロファブリケーション

機能性材料としての高機能化・高集積化を目的とした際には、選択的な微細部位へのメソポーラス金属の形成が重要な課題になってくる。高い表面積を持ち、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むことができれば、メソポーラス金属を反応場に利用する小型センサー・小型リアクターなど、MEMSを基本とする新たな電子デバイスの作製が可能になる。筆者および逢坂・門間（早稲田大学）らは、微細部位へのメソポーラス金属の合成法を提案した^{51,52)}。通常、メソポーラス金属を作成するために用いられるLLCは、粘性が非常に高く微細な凹凸部への充填は困難である。この鋳型であるLLCを作成するプロセスに着目し、(1)有機溶媒を用い粘性を下げることにより、微細な凹凸部へ毛細管現象を利用して、溶液充填させ、(2)その後、溶媒の揮発と共に、微細な凹凸部内でLLC液晶を均一に形成させる。

ここではその一例として、リソグラフィーによって作成したマイクロチャンネル流路へのメソポーラスPtの選択析出を紹介する(図9)。まず、白金塩・純水・界面活性剤・溶媒からなるLLC形成のための前駆溶液を作成する。次に、その前駆溶液をマイクロチャンネル内部にcapillary forceによって浸透させ、

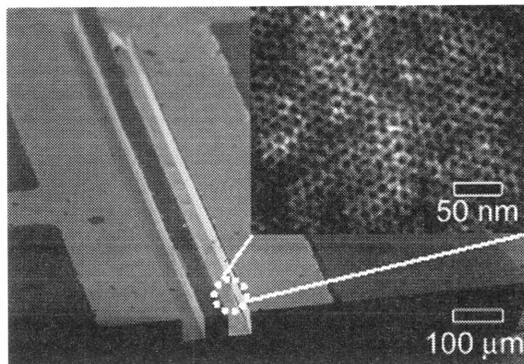


図10 マイクロチャンネル内へ形成したメソポーラスPtのHR-SEM像⁵¹⁾

エタノール溶媒の揮発後LLC液晶を充填することができる。その後、電析法によるPtの析出を行い、鋳型を除去しメソポーラスPtを合成した。SEM観察より、マイクロチャンネルの底部と側部において全体にわたりPtが析出していることが観察された。更に、析出したPtをHR-SEMで観察することで、LLC液晶の構造に由来する規則的な2D-ヘキサゴナル構造が生成していることが確認できた(図10)。溶媒を用いる本手法は、ハードテンプレートを鋳型に用いたレプリカ法とは異なり、一段階合成が可能であり、様々なタイプのデバイスへの直接組み込み手法として有利であると考えられる。また、硫酸水溶液中でのCV測定を行ったところ、典型的なPtのCV波形を示した。更に、酸素飽和硫酸水溶液中でのLSV (Linear Sweep Voltammetry) 測定を行ったところ、Pt黒と比較して、酸素の還元反応の立ち上がり電位はほぼ等しく、投影面積あたりの電流密度もPt黒とほぼ同じ高い値を示した。これらの結果は、微細構造中への埋め込みが可能となったメソポーラスPtの触媒電極としての高いポテンシャルを示すものであり、今後の合金組成・デバイス形の改良により、更に高い活性を持つメソポーラス電極の実現が期待できる。

本系では毛細管現象を利用しており、溶媒の量を変えることによりLLC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、低粘性前駆溶液を用いることで最小で1 μm未満の微細な凹凸部への作成が可能である。また、電気化学的手法を用いるという点で、精緻な特性制御や、選択的な部位への直接

的な合成といった各種デバイスへの組み込み手法としても有利であり、より実践的な研究・実用化に容易に適応可能な材料開発にとって重要な手法であると考えている。

4. おわりに

メソポーラス金属の伝統的な合成法から、最近の一連のトピックスまで紹介した。メソポーラス金属は、今まで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な材料であり、その反応性・応用性の評価を併せて非常に期待される。しかし、メソポーラス金属の合成手法の確立、及びその応用については、まだまだ発展途上であり実用化例や応用分野が未開拓である。我々はLLCを用いた合成手法に着目してきており、今後は様々な分野での利用を視野に入れ、更なる材料開発や実デバイスへの適用と特性評価を進めていきたい。特に、最後の項で紹介した溶媒揮発法による微細部位へのメソポーラス金属の合成法は非常に興味深く、この手法を用いて各種デバイスへの直接組み込みを実現し、デバイスの作動に適した組成のメソポーラス金属の開発を続けていきたい。今後は、メソポーラス金属の研究分野は、合成面ばかりでなくより実践的な応用にシフトしていき、今まで以上に広範に研究開発が進むものと思われる。

謝 辞

我々のメソポーラス金属に関する一連の研究は、逢坂哲彌教授（早稲田大学・応用物理化学研究室）・門間聰之助教授（早稲田大学・応用物理化学研究室）との共同研究であり、電気化学的手法に関しての数々の御指導・御指摘を頂いた。また、メソポーラス金属の微細構造解析に関しては、寺崎 治教授（ストックホルム大学）・大砂 哲客員教授（JST・早稲田大学）に御指導頂いた。また、各種メソポーラス金属の合成に関して、Sivakumar Sadasivan Nair 博士（JST・早稲田大学）・横島時彦博士（産業技術総合研究所）・向坊仁美博士（早稲田大学）・木藤広樹氏（早稲田大学大学院）に御協力頂いた。その他、多くの方々の御協力を賜った。深く謝意を表す。本研究は、独立行政法人科学技術振興機構（JST）CREST「高度に制御されたナノ空間材料の創製」と文部科学省21世紀COEプログラ

ム「実践的ナノ化学教育研究拠点」において行われ、一部は文部科学省中核的研究拠点（COE）プログラム「ナノ構造配列を基盤とする分子ナノ工学の構築とマイクロシステムへの展開」と文部科学省科学技術振興調整費戦略的研究拠点（スーパーCOE）育成プログラム「先端科学と健康医療の融合研究拠点の形成」の研究助成を受けて行われた。また、本研究は日本学術振興会日中韓フォーサイト事業「新規メソポーラス材料の合成と構造解明」の研究助成も受けて行われた。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992); J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 4) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002); Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, H. F. Yang, Z. Li, C. Z. Yu, B. Tu, and D. Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7053 (2005).
- 5) R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7743 (1999); J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, and K. B. Kim, *Chem. Commun.*, 2177 (1999).
- 6) A. Carlsson, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, and S. H. Joo, *J. Electron Microscopy*, **48**, 795 (1999).
- 7) R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13**, 677 (2001).
- 8) Y. Sakamoto, T. W. Kim, R. Ryoo, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5231 (2004).
- 9) L. A. Solovyov, T. W. Kim, F. Kleitz, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **16**, 2274 (2004).
- 10) T. W. Kim, R. Ryoo, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, L. A. Solovyov, Y. Sakamoto, and O. Terasaki, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1560 (2005).
- 11) H. J. Shin, R. Ryoo, Z. Liu, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1246 (2001).
- 12) Z. Liu, O. Terasaki, T. Ohsuna, K. Hiraga, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Chem. Phys. Chem.*, **2**, 229 (2001).
- 13) H. J. Shin, C. H. Ko, and R. Ryoo, *J. Mater. Chem.*, **11**, 260 (2001).

- 14) A. Fukuoka, N. Higashimoto, M. Sasaki, M. Harada, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 3041 (2000).
- 15) A. Fukuoka, N. Higashimoto, Y. Sakamoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **48**, 171 (2001).
- 16) A. Fukuoka, H. Araki, Y. Sakamoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Inorg. Chim. Acta*, **350**, 371 (2003).
- 17) A. Fukuoka, H. Araki, J. Kimura, Y. Sakamoto, T. Higuchi, N. Sugimoto, S. Inagaki, and M. Ichikawa, *J. Mater. Chem.*, **14**, 752 (2004).
- 18) A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Guan, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, K. Hirahara, S. Iijima, and M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3373 (2001).
- 19) Y. Sakamoto, A. Fukuoka, T. Higuchi, N. Shimomura, S. Inagaki, and M. Ichikawa, *J. Phys. Chem., B*, **108**, 853 (2004).
- 20) Z. Liu, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, C. H. Ko, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3107 (2000).
- 21) D. H. Wang, W. L. Zhou, B. F. McCaughy, J. E. Hampsey, X. L. Ji, Y. B. Jiang, H. F. Xu, J. K. Tang, R. H. Schmehl, C. O'Connor, C. J. Brinker, and Y. F. Lu, *Adv. Mater.*, **15**, 130 (2003).
- 22) D. H. Wang, H. M. Luo, R. Kou, M. P. Gil, S. G. Xiao, V. O. Golub, Z. Z. Yang, C. J. Brinker, and Y. F. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6169 (2004).
- 23) C. W. Wu, Y. Yamauchi, T. Ohsuna, and K. Kuroda, submitted.
- 24) Y. Y. Wu, G. S. Cheng, K. Katsov, S. W. Sides, J. F. Wang, J. Tang, G. H. Fredrickson, M. Moskovits, and G. D. Stucky, *Nature Mater.*, **3**, 816 (2004).
- 25) Y. Y. Wu, T. Livneh, Y. X. Zhang, G. S. Cheng, J. F. Wang, J. Tang, M. Moskovits, and G. D. Stucky, *Nano Letters*, **4**, 2337 (2004).
- 26) N. R. B. Coleman and G. S. Attard, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44**, 73 (2001).
- 27) G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Goltner, *Nature*, **378**, 366 (1995).
- 28) G. S. Attard, C. G. Goltner, J. M. Corker, S. Henke, and R. H. Templer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1315 (1997).
- 29) G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, and J. H. Wang, *Science*, **278**, 838 (1997).
- 30) T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, D. Fujikawa, S. Mouri, and S. Uoyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 228 (2004).
- 31) Y. Yamauchi and K. Kuroda, unpublished data.
- 32) J. K. Zhao, X. Chen, L. Y. Jiao, Y. C. Chai, and L. Y. Wang, *Scripta Mater.*, **51**, 593 (2004).
- 33) J. K. Zhao, X. Chen, L. Y. Jiao, Y. C. Chai, G. D. Zhang, and J. Liu, *Chem. Lett.*, **33**, 842 (2004).
- 34) G. S. Attard group's homepage (Southampton Univ.): <http://www.soton.ac.uk/~gza/>
- 35) Y. Yamauchi, Y. Tokihiko, H. Mukaibo, M. Tezuka, T. Shigeno, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *Chem. Lett.*, **33**, 542 (2004).
- 36) Y. Yamauchi, T. Momma, T. Yokoshima, K. Kuroda, and T. Osaka, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1987 (2005).
- 37) Y. Yamauchi, Y. Tokihiko, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *Chem. Lett.*, **33**, 1576 (2004).
- 38) Y. Yamauchi, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *Electrochem. Solid-State. Lett.*, **8**, C141 (2005).
- 39) Y. Yamauchi, Y. Tokihiko, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2935 (2004).
- 40) Y. Yamauchi, S. Sadasivan Nair, T. Momma, T. Ohsuna, T. Osaka, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, in press (2006).
- 41) Y. Yamauchi, S. Sadasivan Nair, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **156**, 457 (2005).
- 42) Y. Yamauchi, T. Momma, M. Fuziwara, S. Sadasivan Nair, T. Ohsuna, O. Terasaki, T. Osaka, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **17**, 6342 (2005).
- 43) Y. Yamauchi and K. Kuroda, unpublished data.
- 44) K. S. Choi, E. W. McFarland, and G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **15**, 2018 (2003).
- 45) P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, and M. C. Netti, *Chem. Mater.*, **14**, 2199 (2002).
- 46) H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
- 47) H. Wakayama and Y. Fukushima, *Chem. Commun.*, 391 (1999).
- 48) H. Wakayama, T. Hatanaka, and Y. Fukushima, *Chem. Lett.*, **33**, 658 (2004).
- 49) J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, and K. Sieradzki, *Nature*, **410**, 450 (2001).
- 50) 特開2003-105460, 花田修治, 吉見享祐, 井上明久『金属間化合物およびその製造方法』.
- 51) Y. Yamauchi, T. Momma, H. Kitoh, T. Osaka, and K. Kuroda, *Electrochem. Commun.*, **7**, 1364 (2005).
- 52) Y. Yamauchi, H. Kitoh, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, *Science and Technology of Advanced Materials*, submitted (2006).

Developments in Mesoporous Metals

Yusuke Yamauchi* and Kazuyuki Kuroda**,***,****

*Major in Nanoscience & Nanoengineering, Faculty of Science & Engineering, Waseda University

**Department of Applied Chemistry, Faculty of Science & Engineering, Waseda University

***Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University

****CREST, Japan Science and Technology Agency

Various synthetic approaches for creation of mesoporous metals and the advantageous features are reviewed. Mesoporous metals have attracted increasing interests for many applications such as battery electrodes, fuel cells, electronic devices, catalysts, and so on. Mesoporous metals with highly ordered networks and narrow pore-size distributions have mainly been produced by using mesoporous silica as a hard-template. This method is composed of two-step processes; (1) formation of a template such as mesoporous silica and (2) formation of metals within the mesopores and the following removal of the templates. Attard *et al.* have proposed "*Direct Physical Casting*" from lyotropic liquid crystals (LLC) made of non-ionic surfactants at high concentrations. This direct templated-synthesis created a novel avenue to the production of mesoporous metals as well as mesoporous silica. Many mesoporous metals have been prepared by chemical or electrochemical reduction of metal salts dissolved in aqueous domains of LLC. LLC as a soft-template are more advantageous than hard-templates from the viewpoint of versatility. It is possible to produce various nanostructures such as lamellar, 2D-hexagonal ($P6mm$), 3D-cubic ($Ia-3d$), and nanotubes by controlling the compositions of reaction baths. We have expanded this original finding, and have synthesized mesoporous Ni, Pt, and Pt-Ni alloy as well as mesostructured Ni-Co with enhanced orderings by applying finely controlled metallization. Selective deposition of 2D-hexagonally ordered mesoporous Pt into microchannels has also been realized toward the practical applications.

Keywords: Mesoporous material, Mesoporous metal, electrochemical process, hard-template, lyotropic liquid crystals