

Graduate School of Advanced Science and Engineering
Waseda University

博士論文概要 Doctoral Thesis Synopsis

論文題目 Thesis Theme

Preparation of Inorganic Nanostructured
Materials by Stepwise Deposition
Using Silica Templates

シリカ鋳型を用いた段階的析出による
無機ナノ構造体の合成

申請者
(Applicant name)

Masaki	KITAHARA
北原	真樹

Department of Applied Chemistry
Research on Inorganic Synthetic Chemistry

December, 2015

無機ナノ構造体は、表面原子の占める割合が高いことや、電子のバンド構造が変化することから、バルク体にはない機能を獲得することができる魅力的な材料である。その応用は、触媒やエネルギー材料、電子デバイス、吸着剤、分離材料等、多岐にわたる。ナノ構造体の機能は、組成やサイズ、構造、形態といった多くの要素に影響を受けるため、目的の応用に向け、所望の機能を獲得するには、それらを精密かつ試料全体で均一に制御することが重要となる。従って、ナノ構造体の合成手法の発展が強く求められている。

無機ナノ構造体を精密に合成する手法として、別の手法であらかじめ合成した無機化合物を鋳型として用いるテンプレート法がある。この手法では、鋳型の細孔や空隙に目的物質を析出させた後に、鋳型を除去することで、鋳型の構造を反映した無機ナノ構造体を得ることができる。無機化合物の堅い骨格により、結晶成長が強く阻害されるため、理想的にはどのような組成においても、鋳型のサイズや構造、形態を反映した無機ナノ構造体を得ることが可能である。様々な無機化合物の中でも、ゼオライトやメソポーラスシリカ、コロイド結晶といった良く定義されたシリカ系化合物は、サイズ・構造・形態を均一かつ多様に制御できるため、鋳型として極めて有用である。しかし、シリカを鋳型に用いたテンプレート法においても、析出手法やその条件に大きく関係する組成や結晶子サイズ、結晶構造等の制御性は未だ低いのが現状である。

本論文では、シリカ鋳型内部への段階的な析出による無機ナノ構造体合成の成果についてまとめた。シリカ鋳型内部に物質を固定化できるため、段階的に物質を析出させられることに着目し、研究を展開した。まず、鋳型内部に粒子や表面層を形成させ、その後、最終的に得られる無機ナノ構造体の主骨格を形成する物質を析出させた。段階的に物質を析出させることで、従来よりも精密に無機ナノ構造体を合成可能であることを示した。

本論文は全6章から構成されている。

第1章では、背景となる無機ナノ構造体について従来研究を総括し、本論文の趣旨を明らかにした。まず、無機ナノ構造体について、合成手法や特徴、応用について述べた。続いて、シリカを鋳型に用いたテンプレート法において、鋳型とそれら鋳型を用いて得られる無機ナノ構造体の特徴について総括した。最後に、シリカ鋳型を用いたテンプレート法に適用可能な析出手法についてまとめた。以上より、従来研究における課題を明らかにすると共に、本論文の意義を明確化させた。

第2章では、シリカコロイド結晶内部へのチタニアの段階的な析出による、3次元規則性細孔を有する単結晶性メソポーラスチタニアの合成について述べた。まず、鋳型内部に少量のチタニアを熱処理により析出させ、その後水熱処理により鋳型内部に大きな結晶子サイズのチタニア骨格を形成させた。最初に析出させた少量のチタニアが核となって作用したために、鋳型内部への析出に不向きな水熱

処理においても、鋳型内部への選択的なチタニアの析出が可能になったと考えられる。最後に鋳型を除去することで、規則性細孔と単結晶性骨格を有するメソポーラスチタニアを得た。さらに、物性の連続的な制御を目的にチタニア骨格へのニオブ原子のドーピングを行ったところ、鋳型の構造を忠実に反映したメソポーラスチタニアのみならず、表面に周期的な窪み構造を有するプレート状のチタニアナノ構造体が形成することを発見した。結晶構造は、メソポーラスチタニアはルチル型、プレート状チタニアナノ構造体はアナターゼ型であった。ニオブ原子のドーピング量により、それらの生成比は制御可能であった。鋳型除去前の試料のSEM観察から、窪み構造は鋳型の外表面に沿って、チタニアが析出することによって生成したことを明らかにした。これは、水熱処理中に、チタニア種が鋳型内部に拡散する前に析出したためであると考えられる。

第3章では、細孔内にチタニアナノ粒子が担持されたメソポーラスカーボン/チタニアナノ複合体の合成について述べた。従来、メソポーラスカーボン細孔内にチタニアナノ粒子を担持させるには、あらかじめ合成したメソポーラスカーボンの細孔内にチタニア前駆体を導入した後に、熱処理することで行われていた。しかし、この手法では、チタニア担持量を多くすると、メソポーラスカーボン細孔外部へのチタニア析出や、局所的にチタニアが析出することによる細孔閉塞が問題となっていた。そこで、2次元ヘキサゴナル構造を有するメソポーラスシリカ SBA-15 を鋳型に用い、その細孔表面にチタニア層を形成させた後にカーボンを析出させる、メソポーラスカーボン/チタニアナノ複合体の新規合成手法を提案した。まず、メソポーラスシリカ表面のシラノール基と、チタンイソプロポキシドを反応させることで、チタニア層を形成させた。カーボン源の導入後、高温での熱処理によりカーボン源を炭化させた。最後に、鋳型を除去し、目的のナノ複合体を得た。TEM観察により、結晶性のチタニアナノ粒子がメソポーラスカーボン細孔内に形成していることを確認した。鋳型のメソポーラスシリカ表面に均一にチタニアが固定化されているため、熱処理により、チタニアの結晶化が進行する際においても、鋳型外部にチタニアが析出することや局所的にチタニアが析出することが抑制されたと考えられる。

第4章では、SBA-15を鋳型に用いた、金と白金のヘテロ接合を有するメソポーラス金属の合成について述べた。

第4章第1節では、SBA-15細孔内での、金の新規析出手法と、細孔内での金の粒子形状の制御について述べた。従来、金のメソポーラスシリカ細孔内への析出には、多くの場合で有機基による表面修飾が必要であった。溶媒と還元剤に無極性のヘキサント 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(TMDS)をそれぞれ用いることで、有機修飾することなく SBA-15 細孔内へ金を選択的に析出させられることを明らかにした。無極性化合物中では、極性の金前駆体とメソポーラスシリカ表面のシラノール基間の相互作用が強められ、析出過程での金種の移動性が低下した

ために、細孔内に選択的に析出したと考えられる。さらに、還元時のヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(C₁₆TMAB)の有無により、金の粒子形状を制御できることを示した。C₁₆TMABの非存在下では、細孔形状を反映した金ナノロッドが、C₁₆TMABの存在下では、金ナノ粒子が形成した。C₁₆TMAB存在下では、C₁₆TMAは、金前駆体と錯体を形成することが知られている。その錯形成により、金種の細孔内での移動、および成長が抑制され、ナノ粒子が形成したと考えられる。

第4章第2節では、第1節で述べた手法により、SBA-15細孔内に金ナノ粒子を合成した後、白金を析出させることで金と白金のヘテロ接合を有するメソポーラス金属が得られることについて述べた。金の析出を複数回繰り返すことで、従来よりも高い担持量での金ナノ粒子の合成が可能であった。ジメチルアミンボランの蒸気を用い、穏やかな条件で白金の還元析出を行ったため、金を核として白金が析出した。鋳型除去後、元素マッピングにより、得られたメソポーラス金属の骨格が金ナノ粒子と白金ナノワイヤから成ることを示した。サイクリックボルタンメトリーから、金と白金の表面が電気化学的に活性であることを、さらにCOストリップングボルタンメトリーから、金と白金のヘテロ接合が形成していることを示した。以上から、メソポーラスシリカがナノ構造体形成の鋳型としてのみならず、金属のヘテロ接合界面の形成の反応場としても有用であることを示した。

第5章では、第4章第1節で示した無極性の溶媒・還元剤を用いる手法を、ビスマスに展開することで、Biナノワイヤの合成が可能であることについて述べた。ビスマス前駆体を鋳型のSBA-15細孔内に導入した後、溶媒にヘキササン、還元剤にTMDSを用い、還元析出を行ったところ、鋳型の細孔形状を反映したナノワイヤが鋳型内部に形成した。鋳型の細孔径を約2.7 nm–8.1 nmまで変えても、同一の還元条件でビスマスを鋳型内部へ析出可能であった。鋳型除去後、より小さな細孔径の鋳型を用いた試料では、構造の崩壊が確認されたものの、平均直径約8.4 nm, 7.5 nm, 6.5 nmのビスマスナノワイヤが得られた。直径の標準偏差は、それぞれ3.6%、5.9%、3.5%であった。この高い均一性は、メソポーラスシリカの均一な細孔径に由来する。また、得られたビスマスナノワイヤは非晶質であった。同一の還元条件においても、鋳型外部に析出した場合には、結晶性のビスマスが形成することから、非晶質の形成は鋳型内部の制限場への析出によると考えられる。以上より、世界最小級のビスマスナノワイヤを得たと共に、第4章第1節で示した還元析出手法の他の金属種への汎用性を示した。

第6章では、本研究で得られた成果を総括した。本論文では、シリカを鋳型に用いた無機ナノ構造体の合成における、細孔内への段階的析出の有用性を示した。本論文で述べた概念を展開することで、無機ナノ構造体のより精密な設計が可能になると期待できる。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 北原 真樹 印

(2016 年 2 月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	<u>M. Kitahara</u> , H. Kamila, A. Shimojima, H. Wada, T. Mori, I. Terasaki, K. Kuroda “Usefulness of Mesoporous Silica as a Template for the Preparation of Bundles of Bi Nanowires with Precisely Controlled Diameter below 10 nm” <i>Chem. Asian J.</i> , Published online (2016). DOI: 10.1002/asia.201501433.
○論文	<u>M. Kitahara</u> , S. Kubara, A. Takai, D. Takimoto, S. Enomoto, Y. Yamauchi, W. Sugimoto, K. Kuroda “Preparation of Mesoporous Bimetallic Au-Pt with a Phase Segregated Heterostructure Using Mesoporous Silica” <i>Chem. Eur. J.</i> , 21 , 19142–19148 (2015)
○論文	<u>M. Kitahara</u> , Y. Shimasaki, T. Matsuno, Y. Kuroda, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda “Critical Effect of Nb-Doping on the Formation of Mesostructured TiO ₂ : Single Crystalline Ordered Mesoporous Nb-TiO ₂ and Plate-like Nb-TiO ₂ with Ordered Mesoscale Dimples” <i>Chem. Eur. J.</i> , 21 , 13073–13079 (2015)
○論文	<u>M. Kitahara</u> , K. Kuroda “Preparation of Highly Controlled Nanostructured Au within Mesopores Using Reductive Deposition in Non-polar Environments” <i>RSC Adv.</i> , 4 , 27201–27206 (2014)
論文	E. Yamamoto, <u>M. Kitahara</u> , T. Tsumura, K. Kuroda “Preparation of Size-Controlled Monodisperse Colloidal Mesoporous Silica Nanoparticles and Fabrication of Colloidal Crystals” <i>Chem. Mater.</i> , 26 , 2927–2933 (2014)
総説	K. Kuroda, A. Shimojima, K. Kawahara, R. Wakabayashi, Y. Tamura, Y. Asakura, <u>M. Kitahara</u> “Utilization of Alkoxysilyl Groups for the Creation of Structurally Controlled Siloxane-Based Nanomaterials” <i>Chem. Mater.</i> , 26 , 211–220 (2014)
講演	鈴木康平, 久原早織, <u>北原真樹</u> , 下嶋敦, 和田宏明, 黒田一幸 “メソポーラスシリカ表面へのチタニア析出によるシリカ/チタニア複合体の作製と、それを鋳型としたメソポーラスカーボン/チタニア複合体の作製” 第5回 CSJ 化学フェスタ, P9-112, タワーホール船堀, 東京 (2015/10)
講演	M. Shoji, <u>M. Kitahara</u> , A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda “Formation of Au Nanoparticles Embedded in Mesoporous CeO ₂ ” 5th CSJ Chemistry Festa, P6-113, Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan (2015/10)
講演	Y. Shimasaki, <u>M. Kitahara</u> , T. Matsuno, Y. Kuroda, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda “Fabrication of Nb-doped Single Crystalline Mesoporous TiO ₂ by Hard Templating Method” XVIII International Sol-Gel Conference, P-Tu-5-13, Kyoto University, Kyoto, Japan (2015/9)

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	M. Shoji, <u>M. Kitahara</u> , A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda “Preparation of Au Nanoparticles Embedded in the Frameworks of Mesoporous CeO ₂ ” International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, RRR2-013, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan (2015/7)
講演	Y. Shimasaki, <u>M. Kitahara</u> , T. Matsuno, Y. Kuroda, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda “Preparation of Highly Ordered Mesoporous Nb-Doped TiO ₂ with Single Crystalline Framework and Plate-like Nb-Doped TiO ₂ with Ordered Mesoscale Dimples” International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, RRR2-012, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, (2015/7)
講演	鈴木康平, 久原早織, <u>北原真樹</u> , 下嶋敦, 和田宏明, 黒田一幸 “メソポーラスシリカ表面への段階的なチタニア析出によるメソポーラスシリカ/チタニアナノ複合体の作製” セラミックス協会 2015 年年会, 2L04, 岡山大学, 岡山 (2015/3)
講演	島崎佑太, <u>北原真樹</u> , 黒田義之, 松野敬成, 下嶋敦, 和田宏明, 黒田一幸 “シリカコロイド結晶を鋳型に用いた Nb ドープ単結晶性 TiO ₂ メソ構造体の作製” セラミックス協会 2015 年年会, 2G30, 岡山大学, 岡山 (2015/3)
講演	<u>北原真樹</u> , 久原早織, 高井あずさ, 山内悠輔, 下嶋敦, 黒田一幸 “Au/Pt ヘテロ接合を有する金属ナノ構造体の合成” 第 4 回 CSJ 化学フェスタ, G2-05, タワーホール船堀, 東京 (2014/10)
講演	<u>北原真樹</u> , Hasbuna Kamila, 黒田一幸, 寺崎一郎 “メソポーラスシリカを鋳型とした Bi ナノワイヤの合成” 第十一回日本熱電学会学術講演会, PS-59, 物質・材料研究機構千現地区, 茨城 (2014/9)
講演	E. Yamamoto, <u>M. Kitahara</u> , T. Tsumura, K. Kuroda “Size Control of Monodisperse Colloidal Mesoporous Silica Nanoparticles and Fabrication of Colloidal Crystals” The 15th International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia, B12-025-008, Fukuoka University, Fukuoka, Japan (2014/8)
講演	<u>M. Kitahara</u> , K. Kuroda “Controlled Metal (Au, Pt) Deposition only Inside of Mesoporous Silica by Utilizing a Liquid Phase Deposition Process for Preparation of Nanostructured Metals” 7th International Symposium NANOPOROUS MATERIALS-7, 092, Scotiabank CONVENTION CENTRE, Naiagara Falls, Canada (2014/6)
講演	<u>M. Kitahara</u> , H. Kamila, K. Kuroda, I. Terasaki “Preparation of Bi Nanowires Using Mesoporous Silica” The 5th NIMS/MANA-Waseda University International Symposium, W-14, NIMS Sengen, Ibaraki, Japan (2014/3)

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<u>M. Kitahara</u> , K. Kuroda “Controlled Au Deposition inside Mesoporous Silica for Preparation of Nanostructured Au” International Symposium on Integration of Chemistry and Bioscience, P8, Waseda University, Tokyo, Japan (2014/1)
講演	E. Yamamoto, <u>M. Kitahara</u> , T. Tsumura, K. Kuroda “Preparation of Monodispersed Colloidal Mesoporous Silica Nanoparticles and Fabrication of Colloidal Crystals” 23rd Annual Meeting of MRS-J, K-P9-019, Yokohama Port Opening Plaza, Kanagawa, Japan (2013/12)
講演	山本瑛祐, <u>北原真樹</u> , 津村卓也, 下嶋敦, 黒田一幸 “単分散コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の合成およびコロイド結晶の作製” 新学術領域研究「融合マテリアル：分子制御による材料創成と機能開拓」第8回若手スクール, 蒲郡市ホテルたつき, 愛知 (2013/11)
講演	<u>M. Kitahara</u> , H. Kamila, K. Kuroda, I. Terasaki “Preparation of Bi Nanowires Using Mesoporous Silica as a Template” 3th CSJ Chemistry Festa, P7-96, Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan (2013/10)
講演	<u>北原真樹</u> , 下嶋敦, 黒田一幸 “メソポーラスシリカ細孔内での金属(Au, Pt)析出挙動” セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2C27, 信州大学, 長野 (2013/9)
講演	山本瑛祐, <u>北原真樹</u> , 津村卓也, 黒田一幸 “単分散コロイド状メソ構造体シリカナノ粒子の合成および粒径制御” 日本ゾル-ゲル学会第11回討論会, 69, 広島大学, 広島 (2013/8)
講演	<u>M. Kitahara</u> , K. Kuroda “Novel Synthesis Method of Nanostructured Gold by Using Mesoporous Silica as a Template” 8th International Mesostructured Material Symposium, P-1-025, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji, Japan (2013/5)
講演	E. Yamamoto, <u>M. Kitahara</u> , T. Tsumura, K. Kuroda “Preparation of Highly Monodispersed Colloidal Mesoporous Silica Nanoparticles” 8th International Mesostructured Materials Symposium, RRR-1-002, Awaji Yumebutai, Hyogo International Conference Center, Awaji, Japan (2013/5)
講演	<u>北原真樹</u> , 山本瑛祐, 津村卓也, 黒田一幸 “単分散コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の合成およびコロイド結晶の作製” 日本セラミックス協会2013年年会, 2F02, 東京工業大学, 東京 (2013/3/18)
講演	<u>北原真樹</u> , 黒田一幸 “メソポーラスシリカを鋳型とした Au ナノ構造体の新規合成法” 第28回ゼオライト研究発表会, A20, タワーホール船堀, 東京 (2012/12) 他講演4件