

# 博士論文審査報告書

## 論文題目

### 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

|        |          |
|--------|----------|
| Masaki | KITAHARA |
| 北原     | 真樹       |

応用化学専攻 無機合成化学研究

2016年2月

無機ナノ構造体は、バルク体とは異なる機能を有する材料としての期待から、極めて多くの研究がある。その機能は、ナノサイズ、組成、構造、形態などに影響を受ける。ゆえにナノ構造体の機能発現には、緻密な組成構造制御を可能にする合成化学の発展が非常に重要である。精密に無機ナノ構造体を合成する手法の一つとして、無機化合物を鋳型として所望のナノ構造体を得るテンプレート法があり、鋳型のサイズ、構造、形態を反映した無機ナノ構造体を得ることが可能となる。特に、シリカ系化合物（ゼオライト、メソポーラスシリカ、シリカコロイド結晶等）は、構造制御や耐久性の観点から鋳型として特に有用であるが、これらを用いたテンプレート法の制御性は未だ低いのが現状である。

本論文は、シリカ系化合物を鋳型とした無機ナノ構造体合成についてまとめている。特に生成物の段階的析出により、精密に制御された無機ナノ構造体合成が可能であることを明確に示している。

第1章では、無機ナノ構造体に関する従来研究を総括し、その合成手法や応用についてまとめている。次にシリカ系化合物を鋳型として生成する無機ナノ構造体の特徴と適用可能な析出法について示し、従来研究における課題と本論文の意義を明らかにしている。

第2章は、シリカコロイド結晶の鋳型内部に、段階的にチタニアを析出させることにより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を達成した成果を述べている。加えて、ニオブ原子のドーピングがチタニアの結晶構造を変化させることと、鋳型表面のみを反映したナノ構造体の形成をも誘起することを明らかにしている。これらの成果は、段階的析出の利用がチタニアおよびニオブドーピングチタニアの構造制御上有効であることを明らかにした点で無機合成化学上重要な成果である。

第3章は、メソポーラスシリカ SBA-15 を鋳型とし、表面シラノール基とチタニア前駆体との反応により、細孔表面にチタニア層を形成後、カーボンを析出させることで、メソポーラスカーボン/チタニアナノ複合体が合成可能であることを述べている。本研究で提案の手法により、微細なチタニアナノ粒子がカーボン表面に高分散したメソポーラスカーボン/チタニアナノ複合体を得ている。この章で明らかにされた段階的析出法は、バルク粒子形成の抑制に有用であり、他の金属酸化物への適用も期待される重要な知見である。

第4章は、同じく SBA-15 を鋳型とし、段階的析出を活用して金と白金が相分離したナノ構造を有するメソポーラス金属の合成について述べている。

第4章第1節では、SBA-15 細孔内への金の析出について詳しく検討した結果を述べている。無極性溶媒と還元剤を適切に選択することで、SBA-15 の細孔表面を有機修飾することなく細孔内に金を選択的に析出させ得ることを明らかにしている。さらに、金への還元時におけるキャッピング剤の有無により、金の粒子形状を制御できることが明確に示されている。この成果は、ナノ空間における精緻な金ナノ構造体形成を示した点で高く評価できる。

第4章第2節は、金と白金の段階的析出による、金と白金の相分離したナノ構造を有するメソポーラス金属合成について述べている。合成したメソポーラス金属の骨格は、元素マッピングなどの解析により、金ナノ粒子と白金ナノワイヤから構成されていることが明らかにされている。電気化学的評価により、金と白金のヘテロ接合形成と、接合界面付近の白金の電気化学的活性を明らかにしている。以上のように第4章は、メソポーラスシリカを鋳型として、2種類の金属を段階的に析出させ、異種金属間のヘテロ接合界面の形成にも有用であることを示しており、異種金属のナノ構造制御と機能創出に資する貴重な成果と評価できる。

第5章は、第4章第1節記載の無極性溶媒と還元剤を活用し、ビスマスナノワイヤ合成について述べている。鋳型の細孔径を変化させ、直径約8.4 nm、7.5 nm、6.5 nmのビスマスナノワイヤの合成に成功している。得られたビスマスナノワイヤは非晶質ではあるものの、直径10 nm以下のビスマスナノワイヤは熱電変換材料としても重要な材料候補であり、本研究はその合成手法を確立した点で高く評価できる。

第6章は、本研究で得られた成果を総括している。シリカ系化合物を鋳型とした無機ナノ構造体合成における、細孔内への段階的析出の有用性がまとめられている。

以上、申請者は鋳型を用いた無機ナノ構造体合成において、段階的析出という独自の概念を導入することで、従来にないレベルで無機化合物のナノ構造制御に成功している。無機ナノ構造体のより精密な設計に向けて有用な知見が提供されており、機能材料としても魅力的な物質の合成にも成功していることから、学術面のみならず工業的にも価値の高い内容となっている。従って、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2016年2月

|     |      |              |             |    |    |
|-----|------|--------------|-------------|----|----|
| 審査員 | （主査） | 早稲田大学教授      | 工学博士（早稲田大学） | 黒田 | 一幸 |
|     |      | 早稲田大学教授      | 工学博士（早稲田大学） | 逢坂 | 哲彌 |
|     |      | 早稲田大学教授      | 工学博士（早稲田大学） | 菅原 | 義之 |
|     |      | 早稲田大学教授（任期付） | 工学博士（早稲田大学） | 和田 | 宏明 |
|     |      | 早稲田大学准教授     | 博士（工学）早稲田大学 | 下嶋 | 敦  |