

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20245044

研究課題名(和文) サイズや次元の異なる構造単位を用いたシリカ系物質の高次構造制御

研究課題名(英文) Highly ordered structural control of silica-based materials consisting of building blocks with varied sizes and dimensions

研究代表者

黒田 一幸 (KURODA KAZUYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90130872

研究成果の概要(和文)：高次構造制御されたシリカ系ナノ構造体の合成と機能付与に向け、出発分子となる有機シロキサンオリゴマーを設計した。出発分子の精密な設計や有機分子の添加により、多様なメソ構造を形成した。本手法を発展させ、有機分子を包含可能なポリマーにアルコキシシリル基を導入した分子を設計し、メソ構造体へと転換した。これらの分子の自己組織化により、機能を付与したメソ構造体の作製が可能となった。また、メソポーラスシリカはメソ構造の高い設計性、骨格由来の機械的強度、制限された反応場として利用できるメソ孔を有するなど、メソ構造の鋳型として有用である。そこで本研究ではメソポーラス金属の合成場として利用し、新規メソ構造や組成を有するメソポーラス金属を合成した。

研究成果の概要(英文)：Alkoxysilane oligomers are precisely synthesized as building blocks for the control of mesostructures and functions of silica-based nanomaterials. Various mesostructures are formed by molecular design and the addition of organic substances. In addition, alkoxysilyl groups are introduced into polymers in order to create novel functionalities of silica-based nanomaterials. It is also revealed that mesoporous silica is useful as hard templates because of its high stability and mesospaces for the synthesis of mesoporous metals with new compositions and mesostructures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	22,700,000	6,810,000	29,510,000
2009年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2010年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
年度			
年度			
総計	38,700,000	11,610,000	50,310,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料(4803)

キーワード：ナノ材料・ナノ粒子・メソスコピック系・自己組織化・無機有機ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

メソ多孔体は、金属酸化物、金属、カーボン、ポリマーなど多様な物質群へ展開され、電子デバイス、精密反応場、薬物送達システムなどへの応用が検討されている。また、多孔物質に限らず、ナノレベルの規則性を有する物質(ナノ構造体)は、電子・光学材料、センサー、生体分子アレイなどへの応用可能性が高い。この様な背景の下、申請者はシリカ系物質に着目し、無機有機ハイブリッド分

子の自己集合、シリル化反応による精密分子設計、ケイ酸構造の次元の転換といった独自の概念により、独創的な研究を展開してきた。この研究により得られた設計・合成概念は新多孔体作製のみならず、シリカ系無機材料の高次構造設計の活用へと着想を広げた。ナノレベルの構造に加えて、分子レベルの規則性や、物質の形態・高次集積構造の設計が期待できるためである。このため、通常の有機分子の自己集合から形成されるナノ/メソ構

造体設計に加え、出発分子の精密設計というボトムアップ的手法と、リソグラフィーで作製された制限反応場の利用というトップダウン的手法にも着目した。これらを融合させた中間領域において、従来にはないナノ構造が形成することを申請者は報告し始めており、当該分野における新規材料創製への期待と可能性は極めて高いといえる。

2. 研究の目的

本研究課題では、出発分子の設計、ナノ構造のデザイン、高次構造・形態の制御という概念を階層的に組み上げ、新たな無機構造設計戦略を提案する。出発分子を精密に設計することにより、分子レベルの規則性や機能の導入を試みる。それと共に、制限された反応場を積極的に利用し、ナノ構造体の高次構造や形態の制御を目指す。出発分子の設計、ナノ構造のデザイン、高次構造・形態の制御という各コンセプトを階層的に捉える。さらに関連分野の材料・技術を取り込むことにより、ナノ・メソ構造体の高次構造を統一的に制御する手法を展開する。

3. 研究の方法

本研究課題では、以下の3点のアプローチから研究目的の達成に向けた研究を行った。

1. 有機シロキサンオリゴマーの分子設計によるナノ構造体の組成・構造制御

我々がこれまでに提案してきた「アルキル基を有するアルコキシシラン化合物からのメソ構造体の形成」は、出発分子の特性をメソ構造や組成、物性に直接反映できる手法の一つとして有用である。これまでに我々は、出発分子の親水部/疎水部のサイズを変えることで、ラメラ、2次元ヘキサゴナルなどのメソ構造の制御に成功している。本研究では、出発分子のより精密な設計や有機分子の添加により、さらに多様なメソ構造へと展開させる。

2. 機能性有機分子へのアルコキシシリル基の導入とメソ構造体への転換

有機シロキサンオリゴマーの分子設計で得た知見を活かし、有機分子を包含可能なポリマーにアルコキシシリル基を導入した分子を設計し、メソ構造体へと転換した。これらの分子の自己組織化により、機能性を付与したメソ構造体の作製が可能となった。

3. 反応場としてメソポーラスシリカを利用したメソポーラス金属の合成

メソポーラスシリカはメソ構造の高い設計性、骨格由来の機械的強度、制限された反応場として利用できるメソ孔を有するなど、メソ構造の鋳型として有用である。そこで本研究ではメソポーラス金属の合成場として利用し、新規メソ構造や組成を有するメソポーラス金属を合成した。

4. 研究成果

1. 有機シロキサンオリゴマーの分子設計によるナノ構造体の組成・構造制御

1) 親水部を拡大したアルコキシシランオリゴマーの設計と曲率の高い新規メソ構造の

形成

1 分子中の親水部/疎水部の比率を変化させるために、以前報告したアルキルテトラアルコキシシロキサン (C_nSi_4) よりも親水部となるシラン部位が大きくなるようアルキルシラントリオール ($C_nSi(OH)_3$) にクロロジシロキサンを用いてシリル化し、3つのジシロキサン鎖を有するアルキルヘプタアルコキシシロキサン (C_nSi_7) を新たに設計し、異なる反応条件下で得られるメソ構造体について検討した。 C_nSi_7 の ^{29}Si NMR スペクトルには、アルキル鎖が共有結合した Si に対応する T^3 環境のシグナルと、枝分かれした3本のジシロキサン鎖の2つの異なる SiO_4 ユニットに対応する Q^1 , Q^2 環境のシグナルが観測された。MS スペクトルの結果も合わせ出発物質の合成を確認した。 C_nSi_7 の加水分解・縮重合反応により得られた粉末試料の XRD パターンにおいて、メソ領域の周期性を表す回折ピークが観測された。さらに、TEM 観察、固体 NMR 分析等から、自己集合時に水の濃度を高くすることで、親水部であるシロキサン部の体積分率を大きくでき、より曲率の高い3次元テトラゴナル構造が得られた。このように1つのオリゴマーから水の濃度を変えることでメソ構造を変化させられるという知見が明らかになったことは、シロキサン系オリゴマーを用いた、より精緻な構造体の作製において重要である。

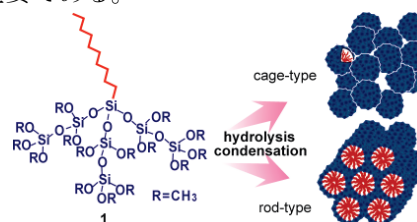


図1 シロキサンオリゴマー前駆体の自己組織化による2種類のメソ構造体の選択的合成

2) シロキサンオリゴマーの有機添加によるシリカ系メソ構造体のメソ構造制御

これまでに我々は直鎖アルキル基を有するアルコキシシロキサンオリゴマーを用いて、その自己組織化によりシリカ系メソ構造体合成できることを明らかにしている。本研究ではメソ構造体作製時にオリゴマー溶液中に有機分子を添加し、メソ構造の種類を変化させられることを明らかにした。アルキル基の炭素数が10のオリゴマーに有機分子として1,3,5-トリアルキルベンゼンまたはn-アルカンを添加すると、細孔径が約2倍に膨潤した2次元ヘキサゴナル構造を形成した。一方アルキルアルコールを添加すると、ラメラ構造へとメソ構造が変化した。添加する有機分子によりメソ構造へ与える影響の違いは、有機分子と加水分解されたオリゴマー間の相互作用に起因すると考察できた。

2. 機能性有機分子へのアルコキシシリル基の導入とメソ構造体への転換

メソポーラスシリカは細孔内部への分子内包能を有するため、触媒反応場や薬剤担体としての利用が報告されている。このため多

様なゲスト種の内包に向け、メソポーラスシリカの細孔表面環境の制御が重要である。しかしメソポーラスシリカを薬物担体として利用する上で、鋳型ポリマーである P123 が溶出することが問題であった。そこで、P123 の末端にアルコキシシリル基を導入した TES-P123 をシリカ源として用いる手法を考案し、P123 をメソポーラスシリカ中に固定化することに成功した。これによって THF/HCl または H₂O 中で P123 の溶出を防ぐことができた。TES-P123 と TEOS の混合比を調節すると、P123 の固定化量を調節することができた。また、P123 中にイブプロフェンを導入し溶出実験を行ったところ、イブプロフェンだけを選択的に抽出することにも成功した。

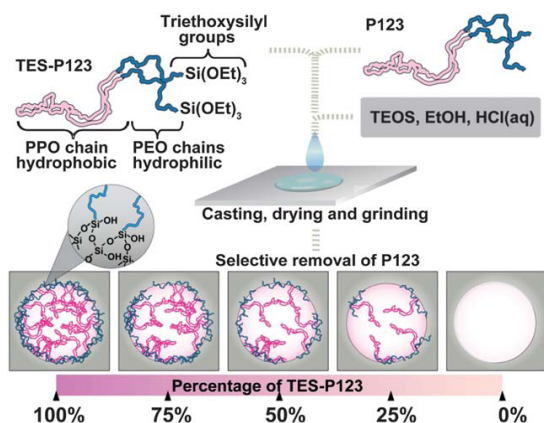


図2 鋳型が固定されたシリカメソ構造体の合成スキーム

3. 反応場としてメソポーラスシリカを利用したメソポーラス金属の合成

メソポーラス金属はメソポーラス物質の特徴に加え、金属骨格由来の電気特性や触媒活性などを有するため、触媒や電極デバイスなどへの応用が期待されている。しかし、報告されているメソポーラス金属のメソ構造や組成の多様性は乏しく、さらに高いアクセシビリティを有するメソ構造が求められている。そこで構造多様性や機械的強度に優れたシリカメソ構造体を鋳型として、新規メソ構造や組成からなるメソポーラス金属を合成した。

まず新規メソ構造を有するメソポーラス白金を合成した。Gyroid 構造を有し、1 対のメソ孔を連結する細孔 (complementary pore) のサイズを調節可能なメソポーラスシリカ KIT-6 を鋳型として選択した。Complementary pore が約 5 nm の KIT-6-130 を鋳型に用いた場合、Pt 種が KIT-6-130 の対となるメソ孔中で Complementary pore を介して結晶成長し、メソ構造 Ia-3d を保持したメソポーラス白金を得た。一方、Complementary pore が約 1 nm の KIT-6-35 を鋳型に用いた場合、HRSEM 観察により、約 10 nm のメソ孔を有する Pt-35 が観察された。Complementary pore が小さいため、片方のメソ孔で Pt 種の結晶成長が優先的に発生したことが要因と考えられる。これらの結果より、KIT-6 の Complementary pore のサイズによってメソ孔中での Pt 種の析出挙動が変化し、Pt レプリカのメソ構造と細孔

径を制御可能であることが示された。

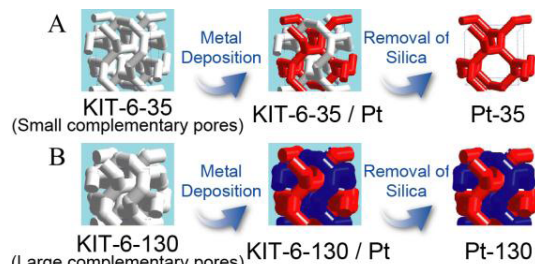


図3 メソポーラスシリカ KIT-6 を鋳型としたメソポーラス白金の合成

組成の多様化という観点から、ハードテンプレート法を 2 段階適用する多段階ハードテンプレート法で Ru 系メソ多孔体を合成した。既報に従って合成したメソポーラスカーボンからシリカレプリカを作製し、これをメソポーラス金属の鋳型として用いた。その結果、従来の界面活性剤分子の自己組織化からなるリオトロピック液晶相を鋳型とした場合に合成不可能だった、ルテニウムやパラジウムなどからなるメソポーラス金属を合成できた。



図4 無機骨格を鋳型としたメソポーラス金属の合成

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

1. A. Takai, Y. Doi, Y. Yamauchi, K. Kuroda, Chem. Asian J., 2011, 6, 881, 査読有.
2. C. Urata, Y. Tamura, Y. Yamauchi, K. Kuroda, Dialysis process for the removal of surfactants to form colloidal mesoporous silica nanoparticles, J. Mater. Chem., 2011, 21, 3711, 査読有.
3. A. Shimojima, M. Sakurai, K. Kuroda, T. Okubo, J. Colloid and Interface Sci., 2010, 350, 155, 査読有.
4. Y. Doi, A. Takai, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Yamauchi, K. Kuroda, Chem. Commun., 2010, 6365, 査読有.
5. Y. Doi, A. Takai, S. Makino, L. Radhakrishnan, N. Suzuki, W. Sugimoto, Y. Yamauchi, K. Kuroda, Chem. Lett., 2010, 39, 777, 査読有.
6. A. Takai, Y. Doi, Y. Yamauchi, K. Kuroda, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 7586, 査読有.
7. S. Tominaka, C. Wu, K. Kuroda, T. Osaka, Electrochemical analysis of perpendicular mesoporous Pt electrode filled with pure water for clarifying the active region in fuel cell catalyst layers, J. Power Sources, 2010, 195, 2236, 査読有.
8. Y. Yamauchi, J. Imasu, Y. Kuroda, K. Kuroda, Y. Sakka, Facile patterning of assembled silica nanoparticles with a closely packed arrangement through guided

growth, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 1964, 査読有.

9. J. Du, M. Fukushima, S. Sakamoto, M. Sakurai, T. Suzuki, A. Shimojima, H. Miyata, C. M. Crudden, K. Kuroda, Alignment Control of Self-Assembled Organosiloxane Films Derived from Alkyloligosiloxane Amphiphiles, *Langmuir*, 2009, 25, 13614, 査読有.

10. C. Urata, Y. Aoyama, A. Tonegawa, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, 2009, 5094, 査読有.

11. S. Sakamoto, A. Shimojima, K. Miyasaka, J. Ruan, O. Terasaki, K. Kuroda, Formation of Two- and Three-Dimensional Hybrid Mesoporous Structures from Branched Siloxane Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 9634, 査読有.

12. R. Goto, A. Shimojima, H. Kuge, and K. Kuroda, A hybrid Mesoporous Material with Uniform Distribution of Carboxy Groups Assembled from a Cubic Siloxane-Based Precursor, *Chem. Commun.*, 2008, 6152, 査読有.

13. M. Sakurai, A. Shimojima, Y. Yamauchi, K. Kuroda, Self-Assembly of Amphiphilic Alkyloligosiloxanes within Cylindrically and Spherically Confined Spaces, *Langmuir*, 2008, 24, 13121, 査読有.

14. Y. Yamauchi, A. Sugiyama, M. Sawada, M. Komatsu, A. Takai, C. Urata, N. Hirota, Y. Sakka, K. Kuroda, Magnetically Induced Orientation of Mesochannels Inside Porous Anodic Alumina Membranes under Ultra High Magnetic Field of 30 T: Confirmation by TEM, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2008, 116, 1244, 査読有.

15. A. Shimojima, R. Goto, N. Atsumi, K. Kuroda, Self-Assembly of Alkyl-Substituted Cubic Siloxane Cages into Ordered Hybrid Materials, *Chem. Euro J.*, 2008, 14, 8500, 査読有.

16. C. Urata, Y. Yamauchi, Y. Aoyama, J. Imasu, S. Todoroki, Y. Sakka, S. Inoue, K. Kuroda, Fabrication of Hierarchically Porous Spherical Particles by Assembling Mesoporous Silica Nanoparticles via Spray Drying, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, 8, 3101, 査読有.

17. T. Suzuki, Y. Kanno, Y. Morioka, K. Kuroda, Facile Unidirectional Alignment of Mesochannels in a Mesoporous Silica Film on a Freshly Cleaved Mica Surface, *Chem. Commun.*, 2008, 3284, 査読有.

18. Y. Kuroda, K. Kuroda, Layer-by-Layer Assembly of Imogolite Nanotubes and Polyelectrolytes into Core-shell Particles and Their Conversion to Hierarchically Porous Spheres, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, 9, 02508 (1), 査読有.

[学会発表] (計 56 件)

1. 早瀬冴子, 小堀史門, 久保亘, 宮田浩克, 黒田一幸, “ジブロックコポリマーを鋳型として用いた シリカメソ構造体薄膜の作製”, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 2011 年 3 月、静岡.

2. 榊原孝記, 若林隆太郎, 河原一文, 末木俊輔, 清水功雄, 黒田一幸, “重合可能な多重結合を有するシリカ-有機ハイブリッドの作製”, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 2011 年 3 月、静岡.

3. 田村泰大, 浦田千尋, 山内悠輔, 黒田一幸, “鋳型を固定したメソ構造体シリカの膨潤挙動”, 第 49 回セラミックス基礎科学討論会, 2011 年 1 月、岡山.

4. 土井洋二, 高井あずさ, 山内悠輔, 黒田一幸, “メソポーラスシリカ KIT-6 の水熱処理温度制御による白金レプリカのメソ構造制御”, 第 26 回ゼオライト研究発表会, 2010 年 12 月、東京.

5. Y. Fukushima, Y. Kanno, H. Miyata, K. Kuroda, “Preparation of Mesoporous Titania Films with Uniaxially Aligned Cylindrical Micelles Using Titanium Alkoxides as a Titania Source”, 3rd International Congress on Ceramics, 2010.11, Osaka.

6. 金子周矢, 星 理江子, 那須慎太郎, 黒田一幸, “8 個のトリエトキシシリル基を有するポルフィリン誘導体を用いたメソ構造体の作製”, 日本化学会 第 4 回関東支部大会, 2010 年 8 月、茨城.

7. 福島悠太, 菅野陽介, 宮田浩克, 黒田一幸, “チタニアメソ構造体薄膜の面内構造制御”, 日本化学会 第 4 回関東支部大会, 2010 年 8 月、茨城.

8. 小堀史門, 福島麻登香, 宮田浩克, 黒田一幸, “アルカン添加による一軸配向性シリカメソ構造体薄膜の構造周期制御”, 日本化学会 第 4 回関東支部大会, 2010 年 8 月、茨城.

9. 福島悠太, 菅野陽介, 宮田浩克, 黒田一幸, “塩化チタン(IV)を用いた配向性チタニアメソ構造体薄膜の作製”, 日本ゾルーゲル学会 第 8 回討論会, 2010 年 7 月、愛知.

10. 金子周矢, 星 理江子, 那須慎太郎, 黒田一幸, “8 個のトリエトキシシリル基を有するポルフィリン誘導体を用いた無期-有機ハイブリッドの作製”, 日本ゾルーゲル学会 第 8 回討論会, 2010 年 7 月、愛知.

11. 小堀史門, 福島麻登香, 宮田浩克, 黒田一幸, “アルカン添加による一軸配向性シリカメソ構造体薄膜の構造周期制御”, 日本ゾルーゲル学会 第 8 回討論会, 2010 年 7 月、愛知.

12. 黒田一幸, “ナノ材料創製におけるアルコキシシリル基の有用性”, 日本ゾルーゲル学会 第 8 回討論会, 2010 年 7 月、愛知.

46. K. Kuroda, “Preparation of Mesoporous and Mesoporous Films”, The 2nd International Solvothermal & Hydrothermal Association Conference (ISHA2010), 2010.7, China.

13. Y. Kanno, T. Suzuki, Y. Yamauchi, K. Kuroda, “Mesoporous Silica Films as a

- Template for Au Nanostructures”, 7th International Mesoporous Materials Symposium, 2010.7, Italy.
14. H. Miyata, Y. Fukushima, M. Fukushima, Y. Kanno, K. Kuroda, “TiO₂ and SnO₂ Films with a Controlled In-plane Mesoporous Structure”, 7th International Mesoporous Materials Symposium, 2010.7, Italy.
15. S. Kobori, M. Fukushima, H. Miyata, K. Kuroda, “Preparation of uniaxially aligned mesoporous silica films under the coexistence of n-alkanes”, 7th International Mesoporous Materials Symposium, 2010.7, Italy.
16. Y. Doi, A. Takai, Y. Yamauchi, K. Kuroda, “Preparation of 2D-Hexagonal Ru-Based Mesoporous Metals by Repeated Templating”, 7th International Mesoporous Materials Symposium, 2010.7, Italy.
17. 金子周矢, 星理江子, 那須慎太郎, 黒田一幸, “8個のトリエトキシシリル基を有するポルフィリン誘導体の合成”, 日本化学会第90春季年会、2010年3月、大阪.
18. 菅野陽将, 鈴木崇志, 山内悠輔, 黒田一幸, “メソポーラスシリカ薄膜を鋳型とした電析法による金ナノ構造体の作製”, 日本化学会第90春季年会、2010年3月、大阪.
19. 小堀史門, 福島麻登香, 宮田浩克, 黒田一幸, “エキスパンダーによる一軸配向性シリカメソ構造体薄膜のメソ構造周期拡大”, 日本化学会第90春季年会、2010年3月、大阪.
20. 福島悠太, 菅野陽将, 宮田浩克, 黒田一幸, “一軸配向性チタニアメソ構造体薄膜の作製”, 日本化学会第90春季年会、2010年3月、大阪.
21. 黒田義之, 黒田一幸, “規則性シリカナノ粒子集積中での結晶成長による板上 Au ナノ構造体の形成”, 日本化学会第90春季年会、2010年3月、大阪.
22. K.-M. Choi, K. Kuroda, “Synthesis of mesoporous titanasilica from alkoxytitanosiloxane by pyrolysis”, Korea-Waseda Universities’ Joint Symposium on “Advanced Materials Chemistry”, 2010.2, Korea.
23. C. Urata, K. Kuroda, “Colloidal Mesoporous Silica Nanoparticles with Controlled Size and Dispersity”, Tenth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2010.1, Nagoya.
24. 土井洋二, 高井あずさ, 山内悠輔, 黒田一幸, “多段階ハードテンプレート法による高規則性 Ru 系メソ多孔体の合成”, 第25回ゼオライト研究発表会, 2009年11月、小倉.
25. 黒田義之, 福本浩大, 小川貴史, 黒田一幸, “静電相互作用を利用したイモゴライト-Au ナノ粒子複合体の調製と階層構造体の形成”, 第53回粘土科学討論会第2回若手研究者研究発表、2009年9月、小倉.
26. 伊藤和之, 黒田義之, 黒田一幸, “メトキシ化カオリナイトへの長鎖アルキルアンモニウムのインターカレーションによるナノチューブの形成”, 第53回粘土科学討論会、2009年9月、岩手.
27. 長田師門, 黒田義之, 高橋信行, 黒田一幸, “層状ケイ酸塩 RUB-18 の結晶性表面により誘起された直交2方向のメソスケール縞状パターンの形成”, 日本化学会 第三回関東支部大会、2009年9月、東京.
28. K. Kuroda, “Mesoporous Materials with Various Compositions, Structures, and Morphologies”, Korean Zeolite Association, 2009.8, Korea.
29. S. Osada, Y. Kuroda, N. Takahashi, K. Kuroda, “Direct Observation of Mesoporous Structures on the Surface of a Hydrothermally Treated C16TMA/Layered Silicate RUB-18 Intercalation Compound”, Zeolites and Microporous Crystals, 2009.8, Japan.
30. Y. Doi, A. Takai, Y. Yamauchi, K. Kuroda, “Soft-Chemical Approach of Pt, Ag, and Au nanowires Templated from Mesoporous Silica through Vapor Infiltration of a Reducing Agent”, Zeolites and Microporous Crystals, 2009.8, Japan.
31. Y. Kanno, T. Suzuki, Y. Morioka, K. Kuroda, “Direct observation of the surface of mesoporous silica films with uniaxially aligned mesochannels on a mica surface”, Zeolites and Microporous Crystals, 2009.8, Japan.
32. S. Kiba, T. Itagaki, T. Nakato, K. Kuroda, “Highly ordered organosilicate prepared by interlayer methoxylation of layered H-octosilicate”, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, 2009.8, Japan.
33. Y. Doi, A. takai, Y. Yamauchi, K. Kuroda, “Preparation and characterization of nanowires of Pt, Ag, and Au by vapor infiltration of areducing agent using mesoporous silica”, Applications of Nanoporous Materials (pre-ZMPC), 2009.8, Korea.
34. S. Osada, Y. Kuroda, N. Takahashi, K. Kuroda, “Formation of a Mold-Like Mesoporous Structure on the Surface of Platelets of Hydrothermally Treated Surfactan”, Applications of Nanoporous Materials (pre-ZMPC), 2009.8, Korea.
35. Y. Kanno, T. Suzuki, Y. Morioka, K. Kuroda, “Surface observation of mesoporous silica films with unidirectional aligned mesochannels controlled by a cleaved mica surface”, Applications of Nanoporous Materials (pre-ZMPC), 2009.8, Korea.
36. 星理江子, 王丸卓司, 土屋綾子, 那須慎太郎, 黒田一幸, “自己集合したポルフィリンを含むシリカ-有機ハイブリッドの作製”, 日本ゾルゲル学会第7回討論、2009年8月、京都.
37. 浦田千尋, 青山裕子, 利根川明央, 山

内悠輔, 黒田一幸, “アルコキシシランの加水分解速度を利用したメソポーラスシリカナノ粒子の粒径制御”, 日本ゾル-ゲル学会第7回討論会, 2009年8月、京都.

38. K. Kuroda, “Design of porous materials based on the Formation of Inorganic-Organic Hybrids”, Nano Hybrids, 2009.5, 姫路.

39. 黒田義之, 福本浩大, 小川貴史, 黒田一幸, “静電相互作用を利用したマクロアニオンとイモゴライトナノチューブからなる複合体の調製”, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月、千葉.

40. 若林隆太郎, 河原一文, 黒田一幸, “テトラアルコキシシランを加水分解せずに直接アルコキシシリル化する反応”, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月、千葉.

41. 石田侑己, 望月大, 黒田一幸, “鎖状ケイ酸塩 NaRbSi₂O₅ の反応性”, 第47回セラミックス基礎科学討論会, 2009年1月、大阪.

42. 後藤良太, 下嶋敦, 黒田一幸, “ウレタン結合を介して長鎖アルキル基を有するテトラシロキサンオリゴマーを用いたメソ構造体の合成”, 第47回セラミックス基礎科学討論会, 2009年1月、大阪.

43. 青山祐子, 浦田千尋, 黒田一幸, “温度応答性を有するカチオン性ジブロック共重合体を用いたシリカ複合体の合成”, 第47回セラミックス基礎科学討論会, 2009年1月、大阪.

44. R. Wakabayashi, J. Suzuki, Y. Hagiwara, K. Kuroda, “Bifunctional Linear Tetrasiloxane [(t-BuO)3SiOSi(OH)2]₂₀ as a Precursor for Silica Based Nanomaterials”, The IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008.12, Nagoya.

45. Y. Kuroda, K. Kuroda, “Fabrication of Hierarchically Ordered Porous Materials Composed of Imogolite via Colloidal Assembly”, The IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008.12, Nagoya.

46. 浦田千尋, 山内悠輔, 青山祐子, 黒田一幸, “メソポーラスシリカナノ粒子を利用した2種類のゲスト種の担持”, 第24回ゼオライト研究発表会, 2008年11月、東京.

47. 若林隆太郎, 鈴木淳平, 萩原快朗, 下嶋敦, 黒田一幸, “鎖状テトラシロキサン [(t-BuO)3SiOSi(OH)2]₂₀ の反応性とシリル化生成物”, 日本化学会 第2回関東支部大会, 2008年9月、群馬.

48. 阪本樹, 下嶋敦, 黒田一幸, “分岐した3つのジシロキサン鎖をもつアルキルシロキサン系分子からのメソ構造体の合成”, セラミックス協会第21回秋季シンポジウム, 2008年9月、福岡.

49. 浦田千尋, 山内悠輔, 青山祐子, 黒田一幸, “二種類の細孔を有するメソ多孔性シリカ球状粒子を用いた新規薬剤担体の設計”, 2008年9月、福岡.

50. R. Goto, A. Shimojima, K. Kuroda, “Synthesis of Hybrid Mesostructures from Organosilane-based Precursors with a Urethane Bond”, 6th International

Mesostructured Materials Symposium 2008, 2008.9, Belgium.

51. C. Urata, Y. Yamauchi, D. Mochizuki, A. Shimojima, K. Kuroda, “Control of the Environment of Mesopores in Mesoporous Silicas by Using PEO-PPO-PEO Triblock Copolymer Functionalized with Triethoxysilyl Groups”, 6th International Mesostructured Materials Symposium 2008, 2008.9, Belgium.

52. 黒田義之, 黒田一幸, “イモゴライト-ポリスチレンスルホン酸複合体の合成と熱処理”, 第52回粘土科学討論会, 2008年9月、沖縄.

53. 菅野陽将, 鈴木崇志, 森岡祐二, 黒田一幸, “溶媒揮発法による雲母劈開面上への配向性メソポーラスシリカ薄膜の作製”, 日本ゾル-ゲル学会第6回討論会, 2008年7月、愛知.

54. 阪本樹, 下嶋敦, 黒田一幸, “新規シロキサン系分子からの3次元メソ構造を有するハイブリッドの合成”, 日本ゾル-ゲル学会第6回討論会, 2008年7月、愛知.

55. 浦田千尋, 山内悠輔, 青山祐子, 黒田一幸, “2種類の細孔を有するメソポーラスシリカの複合投与担体としての評価”, 第24回日本 DDS 学会, 2008年6月、東京.

56. Y. Kuroda, K. Kuroda, “Fabrication of Hierarchical Porous Materials via Nanotube Assembly”, Sweden-China Meeting on Mesoporous Crystals, 2008.4, Sweden.

01. C. Urata, Y. Yamauchi, Y. Aoyama, K. Kuroda, “Incorporation of Two Biomolecules with Different Sizes into Bimodal Mesoporous Silica Sweden-China Meeting on Mesoporous Crystals”, Sweden-China Meeting on Mesoporous Crystals, 2008.4, Sweden.

〔図書〕(計1件)

1. 浦田千尋, 黒田一幸, “ハニカム構造の応用と機能—ハニカム構造材料からナノハニカム構造まで—”, シーエムシー出版, 2008年.

〔その他〕ホームページ等

http://www.waseda.jp/sem-kuroda_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒田 一幸 (KURODA KAZUYUKI)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 90130872

(2) 連携研究者

1. 若林 隆太郎 (WAKABAYASHI RYUTARO)

早稲田大学・理工学術院・助手
研究者番号: 30546172

2. 長田 師門 (OSADA SHIMON)

早稲田大学・理工学術院・助手
研究者番号: 70581487