

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26248060

研究課題名(和文)無機ナノ構造体の精密合成とその熱電変換特性

研究課題名(英文)Precise Synthesis of Inorganic Nanostructured Materials and Their Thermoelectric Properties

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、無機熱電材料におけるナノ構造化の寄与を検討すべく、無機ナノ構造体の精密合成とその特性評価を行った。Biナノワイヤは直径を10 nm以下までの微細化による、熱電性能の劇的向上が理論的に予測されている。本研究では、Biナノワイヤの直径を6-9 nmの範囲での制御に成功した。また、フォノンの選択的散乱を実現すべく、細孔が規則的に配列したメソポーラスNbドープTiO<sub>2</sub>を作製し、メソ細孔の付与による熱伝導率の大幅な低減を確認した。以上、ナノ構造と熱電特性の相関を解明する上での無機材料の精密合成が果たす役割を明確に示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Inorganic nanostructured materials were precisely synthesized and their properties were characterized to study the contribution of inorganic nanostructures to the development of new inorganic thermoelectric materials. A dramatic increase in the thermoelectric property, by downsizing of Bi nanowires down to smaller than 10 nm, is theoretically expected. In this study we have succeeded in synthesizing Bi nanowires with 6-9 nm in diameter. In addition, a large decrease in the thermal conductivity, owing to the presence of ordered mesopores, was observed for mesoporous Nb-doped TiO<sub>2</sub>. On the basis of these results we have clarified the critical role of precise synthesis of inorganic nanostructured materials on the study of the relationship between nanostructures and thermoelectric properties.

研究分野：無機合成化学

キーワード：メソポーラス物質 熱電変換材料 ナノ構造体 鋳型合成法

### 1. 研究開始当初の背景

物性の機能は、その物質の組成や構造、サイズ、形態、界面など多くのファクターによって決まるため、それらの制御が材料開発には重要である。近年では、物質をナノサイズ化することにより、バルク体では得られない新規機能の発現や性能向上が見込まれるため、革新的材料の開発に向けて、特にサイズ制御に関する研究が盛んに行われている。しかし、ナノサイズ化による新規機能発現や性能向上の要因として、バンド構造の変化や比表面積向上など様々な説明がなされているものの、ナノサイズ化と機能の相関は未だ不明瞭な点が多い。そのため、所望の機能を発現しうる理想物質の設計ができておらず、ナノ構造体を利用した材料開発は trial & error の域を脱していない。この原因として、これまでの研究では「ナノサイズ化」にのみ注目されて物質合成されている点が挙げられる。サイズ以外にも構造や形態、界面などといった機能に影響を与えうるファクターを精密に制御できていないため、機能発現や性能向上の要因を特定できていない。

本研究課題では、ナノサイズ化により大幅な性能向上が理論的に予測されている熱電変換材料に注目した。ナノサイズ化と機能の相関が厳密に理解できれば、理想物質の設計から物質合成といった無機逆合成的アプローチが可能となり、材料開発を飛躍的に推進させるのは間違いない。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、上記の理由から、熱電変換材料を例に、規則集積したナノ構造体を精密に作製し、その性能を評価することでナノ構造体と熱電特性との相関を解明することを目指した。本研究により、無機精密合成が如何に材料開発に有用かを示す。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 鋳型法を用いたナノ構造体の作製

当研究室では、様々なサイズ・次元の規則集積したシリカナノ構造体の作製を行ってきた。それらシリカナノ構造体を鋳型として用いることで、次元・サイズが制御されたナノ構造体を作製した。まず、ナノサイズ化による熱電性能の向上を実証するために、(i) 筒状細孔を有するメソポーラスシリカを鋳型に用いた Bi ナノワイヤの作製に着手した。さらに、フォノンの選択的散乱の実証およびフォノン散乱に有効なサイズの調査に向けて、(ii) シリカコロイド結晶を鋳型に用いた単結晶骨格と規則性細孔を有するメソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> の作製を行い、(iii) メソ細孔によるフォノン散乱効果を検討した。

#### 3.2 様々な細孔径及び細孔配列を有する新規鋳型の合成

メソポーラス構造体の導入より、細孔とナノサイズ化した骨格の界面でフォノンの散

乱が期待される。また、細孔配列由来の伝熱経路が熱伝導率の低減に寄与することも理論的に予測されていることから、メソポーラス物質の細孔配列を多様に精密制御することができれば、メソ細孔と熱電特性の相関をより厳密に解明することが期待できる。(iii) の実験では、球状細孔が fcc 型構造に配列したメソポーラス TiO<sub>2</sub> にて熱伝導率の大幅な低減を見出した。そこで、細孔サイズ及び細孔の配列が熱伝導率の挙動にどのような影響を及ぼすかを検討するために、(iv) 様々な細孔径及び細孔配列を有するメソポーラスシリカ超格子の作製を検討した。

### 4. 研究成果

#### (i) 筒状細孔を有するメソポーラスシリカを鋳型に用いた Bi ナノワイヤの作製

Bi ナノワイヤは、その直径を 10 nm 以下まで微細化することで、熱電変換性能が劇的に向上することが理論的に予測されている。そのため、ナノ構造体の性能向上効果を実証するために適した物質だと考え、合成を試みた。従来、直径 10 nm 以下の Bi ナノワイヤの合成は達成されていなかったが、メソポーラスシリカを鋳型に、さらに我々が開発した疎水性溶媒および還元剤を用いた還元析出法を利用することで直径 10 nm 以下の Bi ナノワイヤの合成を達成した。



Fig. 1. Bi ナノワイヤの作製手法

直径 10 nm 以下の Bi ナノワイヤの作製は以下のように行った。まず、鋳型として用いる筒状細孔を有するメソポーラスシリカを Bi 前駆溶液(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 酢酸溶液)に浸漬し、減圧下で静置することで、毛管力により Bi 前駆溶液をメソポーラスシリカ細孔内に導入する。続いて、ヘキサン中で 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDS) により Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O を還元することで、メソポーラスシリカ細孔内に Bi を析出させた。その後、水酸化ナトリウム水溶液でメソポーラスシリカを溶解することで、メソポーラスシリカの細孔形状を反映した Bi ナノワイヤを得た (Fig. 1)。また、鋳型として用いるメソポーラスシリカの細孔径を精密に制御することで、Bi ナノワイヤの直径制御を行ったところ、得られた Bi ナノワイヤの結晶性は低いものの、6 - 9 nm の範囲での直径の精密制御に成功した。そのため、結晶性を向上させることで、ナノワイヤの直径と熱電特性の相関を厳密に実証する道筋を見出した。

さらに、ナノ構造体の熱電変換への応用の

際に、問題となる試料量についても、容易にスケールアップが可能な液相でのプロセスを確立したことで克服した。また、既に放電プラズマ焼結による、試料の成型にも成功している。これらのことから、本手法は熱電物性の測定およびナノ構造化による性能向上効果の実証に向けた材料合成において極めて有効である。

(ii) シリカコロイド結晶を鋳型に用いた単結晶骨格と規則性細孔を有するメソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> の作製

物質のメソスケールでのナノサイズ化による性能向上は、キャリアとフォノンの平均自由行程の差を利用したフォノンの選択的散乱による熱伝導度の減少により理論的に予測されている。しかし、通常の試料作製方法では限界があるため、どのくらいのサイズがフォノンの選択的散乱に最適であるかは実験的には明らかになっていない。そこで本研究では、フォノンの選択的散乱の実証およびフォノン散乱に有効なサイズの調査に向けて、高規則性細孔配列を有するメソポーラス構造体を作製した。組成には、Nb をドープすることで電気伝導率が增大することが知られている TiO<sub>2</sub> を選択した。

メソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> の作製は以下のように行った。まず、シリカナノ粒子が fcc 型に規則集積したシリカコロイド結晶を鋳型として用い、細孔内部に TiO<sub>2</sub> が優先的に析出するよう、シリカコロイド結晶内に Ti 種を導入した。続いて、tetrabutyltitanium (TBOT) と塩化ニオブを溶解させた塩酸溶液に Ti 含有シリカコロイド結晶を添加し、水熱処理を行うことで、Nb ドープ TiO<sub>2</sub> をシリカコロイド結晶の細孔内で析出させた。その後、水酸化ナトリウム水溶液でシリカコロイド結晶を溶解することで、単結晶骨格と規則性細孔配列を有するメソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> を得た (Fig. 2)。

従来の規則性細孔を有するメソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> は、その骨格が多結晶性であったため、不規則に配列した結晶粒界がキャリアやフォノンを散乱してしまい、フォノンの選択的散乱に向けたサイズ制御が困難であった。一方、今回作製に成功した単結晶性骨格と規則性細孔を併せ持つメソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> は、結晶粒界由来の散乱による影響を低く見積もることができるため、メソ構造によるフォノンの選択的散乱を調査することが期待される。

さらに、当初の計画では想定していなかったが、メソポーラス物質の合成の際に、塩化ニオブの添加量を増加すると、鋳型表面の構造のみを反映した、くぼみ構造を有するメソ構造体が形成することも発見した。1 つの鋳型から、多様な構造体を作り出せたことは、合成化学・材料化学の両観点から、極めて興味深い成果である。



Fig. 2. メソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> の作製手法

(iii) メソ細孔によるフォノン散乱効果の調査

一般的に粉末の熱電性能の測定には、放電プラズマ焼結で作製した焼結体を用いる。本研究においても、(ii)で得られた粉末のメソ多孔体を用いて焼結体を作製した。焼結体を作製する際、最適な温度や圧力で焼結しなかった場合、多孔質構造の崩壊が考えられる。そのため、メソ細孔構造を保持した焼結体の作製条件を検討した。作製した直径 35nm の球状細孔が fcc 型構造に配列したメソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> 焼結体の熱電特性調査に向けて、規則性メソ細孔配列が熱伝導率に与える影響を検討した。

規則性細孔配列を有するメソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> の焼結体を作製する際の温度や圧力条件を最適化することで、焼結後におけるメソ細孔及びその規則性配列の保持を達成した。さらに、作製したメソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> の焼結体の熱伝導率の評価も行った。メソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub> と無孔質 TiO<sub>2</sub> の熱伝導率を比較したところ、メソ細孔の付与による熱伝導率の大幅な低減が確認された。また、熱伝導率の温度依存性は、フォノン伝熱由来のものとは異なる挙動を示した。これらのことは、メソポーラス構造が、熱電変換材料の高性能化に向け、有用な構造であることを示す重要な結果である。

しかし、Nb のドープ量が少なかったため、メソポーラス TiO<sub>2</sub> の電気伝導率が低く、電気伝導率およびゼーベック係数の測定が困難であった。そこで、メソポーラス TiO<sub>2</sub> の骨格に異種元素をドープすることで電気伝導率の増大を試みた。2 端子法による簡便な測定ではあるが、窒素をドープした TiO<sub>2</sub> にて電気伝導率の増大を見出した。

(iv) 様々な細孔径及び細孔配列を有するメソポーラスシリカ超格子の作製

(iii)の研究では、直径35nmの球状細孔がfcc型構造に配列したメソポーラス TiO<sub>2</sub>にて熱伝導率の大幅な低減を見出した。細孔サイズ以外にも、細孔配列由来の伝熱経路が熱伝導率の低減に寄与することも理論的に予測されている。そこで本研究では、細孔サイズ及び細孔の配列と熱伝導率との相関を調査することを目的に、様々な細孔径及び細孔配列を有するメソポーラスシリカ超格子を作製した。

粒径が異なる2種類のシリカナノ粒子を含有した分散液を緩やかに蒸発させることで、シリカナノ粒子がCrB型構造に配列した超格子を作製に成功した。この超格子にはシリカナノ粒子の間隔が4種類存在し、それぞれをサイズ・形状の異なるメソ孔として見做すことが可能であり、これらのメソ孔がb軸方向へ交互に積層していた(Fig. 3)。さらに、シリカナノ粒子分散液をシリコン基板にディップコートし、シリカナノ粒子が集積した膜を作製することで、b軸がシリコン基板に対して垂直に選択的に配向した超格子の作製が可能であった。本研究での知見は、複雑なメソポーラス構造の制御や機能の制御、新規鑄型の合成につながることを期待される。このことから、メソ細孔と熱電特性の相関をより厳密に解明する道を開拓できたと言える。

また、様々な組成(金属、金属酸化物、半導体)や形態(結晶、薄膜、ナノ粒子)から構成される超格子は作製されてきたが、ナノ空間を構成要素とした超格子は着目されていなかった。ナノ空間を構成要素とした超格子の作製に成功したことは、新規特性や複数の機能を組み合わせる手法として期待でき、ナノ空間化学の観点において、非常に興味深い成果である。

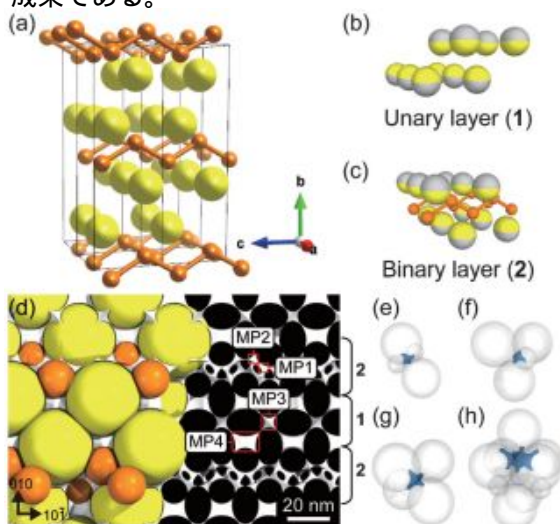


Fig. 3. CrB型シリカコロイド結晶の構造モデル

(v) 結論

本研究課題では、(i) 筒状細孔を有するメソポーラスシリカを鑄型に用いた Bi ナノワイ

ヤの作製、(ii) シリカコロイド結晶を鑄型に用いた単結晶骨格と規則性細孔を有するメソポーラス Nb ドープ TiO<sub>2</sub>の作製、(iii) メソ細孔によるフォノン散乱効果の調査、(iv) 様々な細孔径及び細孔配列を有するメソポーラスシリカ超格子の作製といった、ナノ構造体と熱電特性との相関調査およびそれに向けた合成手法の確立に貢献した。今後は、確立した合成手法を用いて、ナノ構造体と熱電特性との相関をさらに深く調べることで、熱電材料におけるナノ構造体のより精密な設計指針の確立に向けて研究を進めたい。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 17件)

M. Kobayashi, K. Susuki, H. Otsuji, Y. Sakuda, S. Asahina, N. Kikuchi, T. Kanazawa, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, "Direct Observation of the Outermost Surfaces of Mesoporous Silica Thin Films by High Resolution Ultralow Voltage Scanning Electron Microscopy", *Langmuir*, 査読有, **33**, 2017, 2148-2156, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b04511.

Y. Kuroda, T. Koichi, K. Muramatsu, K. Yamaguchi, N. Mizuno, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, "Direct Synthesis of Highly Designable Hybrid Metal Hydroxide Nanosheets Using Tripodal Ligands as One-Size-Fits-All Modifiers", *Chem. Eur. J.*, 査読有, **23**, 2017, 1-11, doi: 10.1002/chem.201605698.

M. Kitahara, K. Suzuki, S. Kubara, Y. Shimasaki, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, "Use of Mesoporous Silica Modified with Titanium Oxide as a Template for Preparation of Mesoporous Carbon Incorporating TiO<sub>2</sub> Nanocrystals", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **89**, 2016, 1207-1211, doi:10.1246/bcsj.20160173.

Y. Kuroda, Y. Shimbo, Y. Sakamoto, H. Wada, K. Kuroda, "A Mesoporous Superlattice Consisting of Alternately Stacking Interstitial Nanospace within Binary Silica Colloidal Crystals", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **55**, 2016, 10702-10706, doi: 10.1002/anie.201605027.

T. Matsuno, Y. Kuroda, M. Kitahara, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, "A Single-Crystalline Mesoporous Quartz Superlattice", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **55**, 2016, 6008-6012, doi: 10.1002/anie.201600675.

M. Kitahara, H. Kamila, A. Shimojima, H. Wada, T. Mori, I. Terasaki, K. Kuroda, "Usefulness of Mesoporous Silica as a

Template for Preparation of Bundles of Bi Nanowires with Precisely Controlled Diameter below 10 nm”, *Chem. Asian J.*, 査読有, **88**, 2016, 900–905, doi: 10.1002/asia.201501433.

Y. Asakura, N. Hosaka, S. Osada, T. Terasawa, A. Shimojima, K. Kuroda, “Interlayer Condensation of Protonated Layered Silicate Magadiite through Refluxing in N-Methylformamide”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **88**, 2015, 1241–1249, doi: 10.1246/bcsj.20150155.

M. Kitahara, 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”, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **21**, 2015, 19142–19148, doi: 10.1002/chem.201503174.

H. Yamada, H. Ujiie, C. Urata, E. Yamamoto, Y. Yamauchi, K. Kuroda, “A multifunctional role of trialkylbenzenes for the preparation of aqueous colloidal mesostructured/mesoporous silica nanoparticles with controlled pore size, particle diameter, and morphology”, *Nanoscale*, 査読有, **7**, 2015, 19557–19567, doi: 10.1039/c5nr04465k.

M. Kitahara, Y. Shimasaki, T. Matsuno, Y. Kuroda, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “The Critical Effect of Niobium Doping on the Formation of Mesostructured TiO<sub>2</sub>: Single-Crystalline Ordered Mesoporous Nb–TiO<sub>2</sub> and Plate-like Nb–TiO<sub>2</sub> with Ordered Mesoscale Dimples”, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **21**, 2015, 13073–13079, doi: 10.1002/chem.201501509.

H. Yamada, C. Urata, E. Yamamoto, S. Higashitamori, Y. Yamauchi, K. Kuroda, “Effective Use of Alkoxysilanes with Different Hydrolysis Rates for Particle Size Control of Aqueous Colloidal Mesostructured and Mesoporous Silica Nanoparticles by the Seed-Growth Method”, *ChemNanoMat*, 査読有, **1**, 2015, 194–202, doi: 10.1002/cnma.201500010.

S. Sakamoto, Y. Tamura, H. Hata, Y. Sakamoto, A. Shimojima, K. Kuroda, “Molecularly Designed Nanoparticles by Dispersion of Self-Assembled Organosiloxane-Based Mesophases”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **53**, 2014, 9173–9177, doi: 10.1002/anie.201404515.

Y. Sakamoto, Y. Kuroda, S. Toko, T. Ikeda, T. Matsui and K. Kuroda, “Electron Microscopy Study of Binary Nanocolloidal Crystals with ico-AB13 Structure Made of Monodisperse Silica Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **118**, 2014, 15004–15010,

doi: 10.1021/jp501504c.

M. Kitahara and K. Kuroda, “Preparation of highly controlled nanostructured Au within mesopores using reductive deposition in non-polar environments”, *RSC Adv.*, 査読有, **4**, 2014, 27201–27206, doi: 10.1039/c4ra03641g.

M. Yoshikawa, R. Wakabayashi, M. Tamai and K. Kuroda, “Synthesis of a multifunctional alkoxy siloxane oligomer”, *New J. Chem.*, 査読有, **32**, 2014, 5362–5368, doi: 10.1039/c4nj00204k.

S. Hara, H. Miyata, M. Takahashi, A. Shimojima, K. Kuroda, “Si Substrate as a SiO<sub>2</sub> Source for the Preparation of Mesoporous SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Thin Films”, *Chem. Lett.*, 査読有, **44**, 2014, 372–374, doi:10.1246/cl.141093.

Y. Asakura, Y. Sakamoto, K. Kuroda, “Silylation of Layered Silicate RUB-51 with SiCl<sub>4</sub> and Conversion of the Silylated Derivative to a Crystalline Microporous Material”, *Chem. Mater.*, 査読有, **26**, 2014, 3796–3803, doi: 10.1021/cm5014224.

〔学会発表〕(計 83 件)

(1) 口頭発表(計 47 件)

E. Yamamoto, S. Mori, Y. Kuroda, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Multinary Nanoparticle Crystals Prepared by Site-selective Deposition of Gold Nanoparticles and Control of Their Crystal Structures”, The 97th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 2017年03月16日～2017年03月19日, Keio University, Hiyoshi Campus.

K. Ozawa, E. Yamamoto, T. Tsumura, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Preparation of Ribbon-like Mesoporous Silica Nanofibers by Using Crystals of Various Quaternary Ammonium-type Surfactants”, The 97th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 2017年03月16日～2017年03月19日, Keio University, Hiyoshi Campus.

L. Cheng, S. Mori, E. Yamamoto, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Preparation of Mesoporous Silica Nanoparticles with Closed Pores through Hydrothermal Treatment”, The 97th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 2017年03月16日～2017年03月19日, Keio University, Hiyoshi Campus.

廣田佳弥、武藤至、原慎太郎、下嶋敦、和田宏明、黒田一幸、“Si 基板上への同心円状シリカナノ溝形構造形成”、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 03 月 17 日～2017 年 03 月 19 日、日本大学駿河台キャンパス。

仲谷孝道、新保洋介、黒田義之、下嶋敦、

和田宏明、黒田一幸、“シリカナノ粒子の集積と結晶化による単結晶性メソポーラスシリカの調製と粒径依存性”、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 03 月 17 日～2017 年 03 月 19 日、日本大学駿河台キャンパス。

K. Kuroda, “Building Block Approach for the Preparation of Hybrid and Porous Materials”, 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017 年 03 月 06 日～2016 年 03 月 10 日, Lisbon (Portugal).

庄司美穂、北原真樹、下嶋敦、和田宏明、黒田一幸、“メソポーラスシリカ(KIT-6)を鋳型とした Au 系規則性メソポーラス物質の作製”、第 55 回セラミックス基礎科学討論会、2017 年 01 月 12 日～2017 年 01 月 13 日、岡山コンベンションセンター。

矢澤佑介、朝倉裕介、望月大、黒田義之、下嶋敦、和田宏明、黒田一幸、“チタン種を修飾した層状オクトシリケートの合成”、第 55 回セラミックス基礎科学討論会、2017 年 01 月 12 日～2017 年 01 月 13 日、岡山コンベンションセンター。

杉原めぐみ、鳥本彩、松本拓隼、朝倉裕介、黒田義之、下嶋敦、和田宏明、黒田一幸、“ソルボサーマル処理による層状オクトシリケートのナノスクロール化”、第 60 回粘土科学討論会、2016 年 09 月 15 日～2016 年 09 月 17 日、九州大学病院キャンパス。

小池正和、朝倉裕介、甘樂英宏、黒田義之、和田宏明、下嶋敦、黒田一幸、“層状ケイ酸塩 RUB-15 の液相中での層間縮合による Sodalite への変換”、第 60 回粘土科学討論会、2016 年 09 月 15 日～2016 年 09 月 17 日、九州大学病院キャンパス。

K. Kuroda, “Some Recent Topics on Soft Chemical Preparation of Nanomaterials”, 2nd International Conference on Nanomaterials (ICNM) 2016, 2016 年 09 月 07 日～2016 年 09 月 11 日, Mauritius.

K. Kuroda, “Synthesis of Silica-Based Porous Materials Based on Inorganic-Organic Interactions”, Balard Chemistry Conferences 2016, 2016 年 04 月 05 日～2016 年 04 月 08 日, Montpellier (France).

島崎佑太、北原真樹、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<sub>2</sub> メソ構造体の作製”、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015 年 03 月 18 日～2015 年 03 月 20 日、岡山大学津島キャンパス。

他 34 件

(2) ポスター発表 (計 36 件)

北原真樹、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 11 回日本熱電学会学術講演会、2014 年 09 月 29 日～2014 年 09 月 30 日、物質・材料研究機構千現地区。

Y. Shimasaki, M. Kitahara, T. Matsuno, Y. Kuroda, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Preparation of Highly Ordered Mesoporous Nb-Doped TiO<sub>2</sub> with Single Crystalline Framework and Plate-like Nb-Doped TiO<sub>2</sub> with Ordered Mesoscale Dimples”, International Symposium on Zeolite and microporous Crystals 2015, 2015 年 06 月 28 日～2015 年 07 月 02 日, Sapporo Convention Center.

Y. Shimasaki, M. Kitahara, Y. Kuroda, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Fabrication of Nb-doped single crystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> by hard templating method”, XVIII International Sol-Gel Conference, 2015 年 09 月 06 日～2015 年 09 月 11 日, Mielparque Kyoto.

他 33 件

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称：メソポーラス構造体及びメソ構造体シリカ薄膜の製造方法

発明者：和田宏明、小林真帆、薄京佳、黒田一幸、下嶋敦

権利者：早稲田大学

種類：特許

番号：2016-160175

取得年月日：2016 年 9 月 5 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.waseda.jp/sem-kuroda\\_lab/](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) 研究分担者

森孝雄 (MORI, Takao)

国立研究開発法人物質・材料機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：90354430

(3) 連携研究者

下嶋敦 (SHIMOJIMA, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90424803