

研究種目：特定領域研究
研究期間：2007～2011
課題番号：19051013
研究課題名（和文） 新規メソ多孔体の物質探索

研究課題名（英文） Search for novel mesoporous materials

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

研究分野：無機合成化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料 (4803)

キーワード：メソ多孔体, ユビキタス元素, ナノ空間, 自己組織化, 層状ケイ酸塩, 無機有機ハイブリッド

1. 研究計画の概要

【研究目的】ナノレベルの規則性を有する物質系の構築は、基礎科学的に重要であるばかりでなく、新材料創出の期待から近年非常に注目されている。ケイ素と酸素は地殻を構成する最もありふれた元素(ユビキタス元素)であり、シリカ (SiO_2) を主体とする多くの化合物が触媒、吸着剤や無機有機ハイブリッドなどの材料合成に幅広く利用されている。本研究課題では、 Si-O-Si , Si-C , Si-O-C 結合を介して精密に分子設計されたシリカ系新奇ナノ構造を探索し、それらを規則的に配列させることで、分子レベルの規則性を有する「閉じた」新奇シリカ系ナノ空間をボトムアップ的に構築することを目的とする。これらの試みは先駆的かつ独創性の高いものであり、学術的な貢献はもちろんナノテクノロジーの中核技術の一つとして応用面での期待も高い。

【研究内容】

本研究ではアルコキシシロキサンオリゴマーと層状ケイ酸塩を中核物質として、その設計と集積、構造変換を行うことで、「閉じた」新奇シリカ系ナノ空間材料の合成を行う。また、ナノ空間材料を実践的に応用する上で(1)ナノ空間内での物質合成、(2)ナノ空間の配向・形態制御、(3)物性発現が必要不可欠である。そこで、この3点に関する基礎的な検討も行う。最終的には、基礎的検討で得られた知見を合成した新奇シリカ系ナノ材料に適応して精緻な材料設計を行う。

2. 研究の進捗状況

(1)新奇ナノ空間材料の合成

シロキサンオリゴマーを利用したナノ空間材料の創製

構造対称性の高い二重四員環(D4R)シロキサンオリゴマーの頂点のシリル化 ($-\text{OSiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$)により、各頂点に-H, -OR, -Me, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, -Ph 基などが露出したシロキサンオリゴマーの合成に成功した。現在までにこれらのオリゴマーを連結することで、得られるゲルの空孔率、細孔内部の環境(親水性・疎水性)、機能性官能基の露出、D4R 骨格の規則的な配列などが達成されており、ナノ空間の精密設計の1つの手法を提案できた。

層状ケイ酸塩を利用したナノ空間材料の創製

結晶性層状ケイ酸塩を出発物質に用いることで、ケイ酸塩の結晶構造を反映した菱形状メソポーラスシリカを細孔径 0.1 nm 単位で精密に制御しながら合成した。この菱形状メソポーラスシリカの表面をシリル化後細孔内で白金を析出させると白金ナノ粒子が選択的に得られた。また、層状ケイ酸塩の層間にイミダゾリウム基を含むイオン液体を固定化することで、高いアニオン交換容量を有し、耐酸性に優れた無機材料を合成した。

(2)ナノ空間を利用した物質合成

H 末端かご型シロキサンオリゴマーを内径 1.2—1.4 nm のカーボンナノチューブと混合攪拌させることで、チューブ内に $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ が連結したダブルラダー構造 ($\text{H}_8\text{Si}_{4n}\text{O}_{8n-4}$) という通常では得られない新奇なシロキサン物質が形成した。

(3) ナノ空間材料の配向およびその物性

リソグラフィーにより作製した 0.5 μm の溝に、界面活性剤の自己組織化によるボトムアップ技術によりシリカメソ多孔体薄膜を

作製し、ロッド状細孔の配向制御を達成した。ボトムアップとトップダウン技術の融合により、ナノ配列の精緻な制御が可能であることを、本手法は示した。また、一軸配向メソ多孔体薄膜の配列ナノ空間を利用し、一軸配向した白金ナノワイヤ薄膜を作成した。この薄膜は、局在表面プラズモン共鳴に起因する光学異方性を有することも確認した。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している

申請段階では空間材料の設計のみを行う予定であったが、より発展的な研究であるナノ空間中での物質合成、ナノ空間材料の配向・形態制御、および物性発現に関する研究も並行して行うことができた。これらの結果が得られたことは、当初の予想を上回る進展と言える。また、カーボンナノチューブ内での新奇ダブルラダーシロキサンオリゴマーの合成は我々の常識を超える結果であり、当初は予定のなかった共同研究によって初めて達成されたものである。

4. 今後の研究の推進方策

(1)多様なアルコキシシロキサンオリゴマー合成のための新手法の開発

有機化学におけるC-C結合などと比較して、Si-O-Si結合を形成する手法は非常に限定されているため、アルコキシシロキサンオリゴマーの合成は容易ではない。オリゴマーの多様性はより幅広い新奇ナノ空間物質創製に直接的につながるため、オリゴマーの合成手法の開発を行なう。

(2)細孔内に高密度に機能性官能基が露出したナノ空間材料の利用

細孔内に高密度に機能性官能基が露出したナノ空間材料は、細孔内に様々な物質を内包できる。これまでに我々はそのような空間材料をすでに報告している。この知見をもとに多様な機能性物質の導入、空間内での合成を行い、新材料の創製に努める。

(3)シリカ系層状物質が作るナノ空間での機能性物質の配列

これまで当研究室では主にナノ空間の設計法の開拓に主眼を置いてきたが、より高度な利用を目標として金属、半導体、無機クラスターなどの異種元素からなる機能性物質の導入を目指し、閉じた二次元空間での挙動を調査する。また、用いる層状化合物として従来の層状ケイ酸塩に限らず、アルコキシシランから作ったラメラ構造体も利用する。

(4)合成された新奇ナノ空間材料の応用

上述した手法で得られたナノ空間材料と、これまで当研究室が培ってきた空間内での物質合成技術や配向・形態制御技術を融合して分離、物質担体、触媒などの応用に利用可能な形態(ナノ粒子、薄膜、ファイバーなど)を有する材料を合成し、その性能評価を行う。

5. 代表的な研究成果

(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 19 件)

Y. Hagiwara, A. Shimojima and K. Kuroda "Alkoxysilylated-Derivatives of Double-Four-Ring Silicates as Novel Building Blocks of Silica-Based Materials", *Chem. Mater.*, **20**, 1147, (2008). 査読あり

2) T. Suzuki, H. Miyata, T. Noma, and K. Kuroda "Platinum Thin Film Consisting of Well-Aligned Nanowires and Its Optical Behavior" *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1831-1836 (2008). 査読あり

3) Z. Liu, S.-K. Joung, T. Okazaki, K. Suenaga, Y. Hagiwara, T. Ohsuna, K. Kuroda and S. Iijima "Self-Assembled Double Ladder Structure Formed Inside Carbon Nanotubes by Encapsulation of $H_8Si_8O_{12}$ " *ACS Nano*, **3** 1160-1166, (2009). 査読あり

4) Y. Kuroda, Y. Yamauchi and K. Kuroda, "Integrated structural control of cage-type mesoporous platinum possessing both tunable large mesopores and variable surface structures by block copolymer-assisted Pt deposition in a hard-template" *Chem. Commun.*, **46**, 1827-1829 (2010). 査読あり

〔学会発表〕(計 95 件)

Kazuyuki Kuroda, Mesoporous Materials Composed of Silicates and Siloxane Oligomers, STAC-3(The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, June (2009), Yokohama, Japan (oral, invited).

〔図書〕(計 2 件)

浦田 千尋、黒田 一幸 ナノスケールでのハニカム構造の設計-メソポーラスシリカ(シリカメソ多孔体)-、シーエムシー出版: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、pp.208-227 (2008).

〔その他〕

研究室ホームページ

黒田研究室

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

和田・山中研究室

<http://www.apc.titech.ac.jp/~kotsuka/index.htm>