

下嶋敦研究室

層状ケイ酸塩とメソポーラスシリカナノ粒子の共集合による階層的多孔質材料の作製

シリカ系多孔質材料は高い比表面積、熱的・化学的安定性を有し、触媒、吸着、医薬品、電子デバイスなど様々な用途に利用されている。多孔体の合成手法として、分子をはじめナノスケールの構造体をビルディングブロックとして集積する手法は合理的な設計手法として近年注目されている。メソポーラスシリカナノ粒子 (MSNs) はナノスケールのシリカ粒子内部にメソ細孔を有し、粒子内・粒子間の細孔を利用した階層的な多孔体の設計に有用である。また、結晶性のシリカナノシートが積層した構造を有する層状ケイ酸塩は、層間空間に分子やナノ粒子を導入可能であり、ピラー化や層間縮合による多孔体の作製が報告されている。しかし、これまでに合成された材料は主にマイクロ孔のみを有し、層状ケイ酸塩表面を利用した例は限られている。

本研究では、層状ケイ酸塩マガディアイトの剥離と、剥離されたナノシートとメソポーラスシリカナノ粒子の共集合による多孔体の作製を行った (Fig. 1)。得られた多孔体は階層的なメソポーラス構造を有しており、マガディアイトに由来する高い比表面積、結晶性と優れた吸着特性を示した。

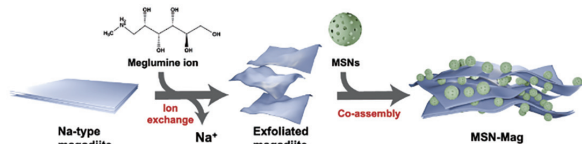


Fig. 1 マガディアイトとMSNsの共集合による階層的メソ多孔体の作製 Adapted from *Langmuir* 2025, 41, 25954. Copyright 2025, American Chemical Society.

まずマガディアイトの剥離によるナノシート分散液の調製を行った。既報に従い、水熱法により合成したNa型マガディアイトの層間に、Naとメグルミンカチオンのイオン交換を行った後、水へ分散させ剥離を行った。得られた分散液は透明でチンダル効果を示した。ゼータ電位は -15.4 mVを示し、ナノシートが負電荷を帯びていることが確認された。形態を評価するため、希釈した分散液をシリコン基板上に滴下し、乾燥させてAFM観察を行った結果、ラテラルサイズ $1\ \mu\text{m}$ 、厚さ $2\ \text{nm}$ 程度の板状粒子を観測した。マガディアイトの単一のシリケート層の厚さは約 $1.15\ \text{nm}$ であることが知られているため、表面に吸着したメグルミンと単層のシートが複合した状態であると考えられる。

MSNsは既報に従い、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド ($\text{C}_{16}\text{TMABr}$) とトリエタノールアミン (TEA) およびオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) と水を用いてゾルゲル法により合成した。MSNsは $+30.8\ \text{mV}$ のゼータ電位を示したため、負電荷を帯びたマガディアイトナノシート分散液と正電荷を帯びたMSNs分散液を混合することで、静電相互作用による共集合を行った。混合した際、白色の沈殿が速やかに形成され (MSN-Mag)、分散液中でナノシートとMSNsが集合していることが示唆された。SEM、TEMおよび断面TEM像からナノ粒子とナノシートが複合化している様子が観察された。MSN-MagのFT-IRスペクトルより、 C_{16}TMA カチオンおよびメグルミンの残存を確認した。塩酸による酸処理後 (MSN-Mag-Acid)、有機物由来のバンドはほとんど消失した。また、窒素吸脱着等温線はH2型のヒステリシス曲線を示し、BET比表面積は $909\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ であった (Fig. 2)。BJH法により算出した細孔径分布は $3.03\ \text{nm}$ と $11.5\ \text{nm}$ に極大値を示した。 $3.03\ \text{nm}$ はMSNsに由来する細孔であり、 $11.5\ \text{nm}$ は粒子間隙に帰属される。

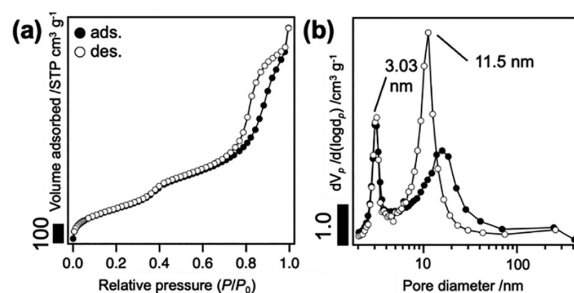


Fig. 2 MSN-Mag-Acidの (a) 窒素吸脱着等温線および (b) BJH法により算出された細孔径分布 Adapted from *Langmuir* 2025, 41, 25954. Copyright 2025, American Chemical Society.

合成された多孔体は高いBET比表面積と2つの異なる細孔径を有することから、階層構造を利用した高機能吸着材や不均一触媒としての応用が期待される。マガディアイトに由来する結晶性の細孔壁は吸着サイト、触媒活性点の設計の観点からも有用である。

以上から、マガディアイトの水相剥離および、マガディアイトとMSNsの共集合による階層的なメソ多孔体の合成に成功した。階層的細孔構造による拡散性の向上および、マガディアイト由来の結晶性と表面SiOH基を有する細孔壁を利用した高機能材料への応用が期待される。

ナノ空間内における FeCl_3 前駆体の拡散および酸化による単結晶性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ多孔体の作製

金属酸化物ナノ多孔体は、触媒、エネルギー材料、センサー、生体材料など幅広い分野で応用されている。その特性は化学組成や細孔構造、細孔壁を構成する結晶子の大きさなどが関係するため、これらのファクターを制御することは重要な課題である。特に、単結晶に多数のナノ細孔が空いた「単結晶性ナノ多孔体」は単結晶に由来する高い電荷輸送性や熱的安定性と、高比表面積で内部までアクセス可能なナノ多孔体の特徴を兼ね備えており、高い触媒活性や電極性能を示すことが知られている。しかし、細孔構造と結晶性を同時に精密制御することは困難で、一般的な金属酸化物ナノ多孔体は細孔壁が多数の微結晶から構成される。本研究では、高い蒸気圧をもつ金属塩化物に着目して、気相拡散と酸素との反応を経由して鋳型内部で結晶成長を進める新しい合成手法 C^3 (Chemical-vapor-based Confined Crystal growth) 法を開発した。規則配列したシリカナノ粒子集積体(シリカコロイド結晶)を鋳型として用い、その粒子間隙に FeCl_3 水溶液を含浸させ、空气中で加熱することで、球状細孔がfcc配列した3-Dimensionally Ordered Macroporous (3DOM) 構造を有する単結晶性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を合成した (Fig. 1)。



Fig. 1 塩化鉄の気相拡散と酸素との反応を経由した単結晶性 3DOM $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の合成. Adapted from *Chemistry of Materials* 2025, 37, 5005. Copyright 2025, American Chemical Society.

粒径55 nmのシリカナノ粒子からなるシリカコロイド結晶を作製し、その細孔に FeCl_3 水溶液を含浸した後、乾燥・焼成した後、 NaOH 水溶液でシリカを除去した。比較のため、一般的な前駆体である $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いて同様の検討を行った。XRD, SAXS, SEM, TEMなどの分析から、 FeCl_3 を用いた場合には、鋳型の細孔構造を転写した3DOM構造をもつ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が得られた。SAEDパターンではスポットが観測され、高分解能TEMでも格子縞が連続していたことから、細孔壁は数百nmにわたって連続

した大きな結晶から成ることが確認された (Fig. 2a-c)。一方、硝酸鉄を用いた場合には、細孔壁はランダム配向したナノ結晶の集合体であり、1回の前駆体含浸では3DOM構造を形成できず、多数回の含浸・焼成を要した (Fig. 2d, e)。

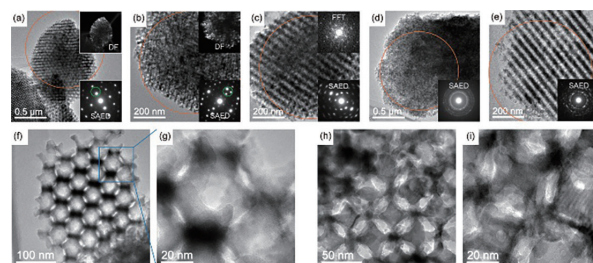


Fig. 2 (a-c) 単結晶性 3DOM $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (d, e) 多結晶性 3DOM $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のTEM像とSAEDパターン. Adapted from *Chemistry of Materials* 2025, 37, 5005. Copyright 2025, American Chemical Society.

上述の結晶性の違いは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の形成過程の差によると考えられる。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ では熱分解により前駆体中で核生成が起こり、体積が収縮しつつ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ結晶が同時多発的に生じるため、鋳型内部で連続的な結晶成長が起こりにくいと考えられる。これに対し FeCl_3 は熱分解せず、加熱により鋳型内を拡散しつつ、酸素と反応することで FeOCl を経て $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を形成する。この際、気相で Fe 種が連続供給されるため、ナノ空間という制限場内でも核結晶成長が進みやすく、大きな結晶子から成る細孔壁が形成されたと考えられる。さらに焼成時の酸素供給量は粒子径や鋳型外析出に影響し、酸素が少ない条件では粒子成長が進みやすく、酸素が多い条件では外部析出が抑制されつつ小粒子化することが分かった。

得られた材料の特性評価として、メチレンブルーの光フェントン反応による分解を行った。単結晶性 3DOM $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、多結晶性 3DOM $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に比べて比表面積が小さいにもかかわらず、より高い触媒活性を示した。これは、結晶子の粒界が低減したことで電子と正孔の再結合が抑制されたためと考えられる。また熱安定性の向上も確認された。単結晶性 3DOM $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では900 $^{\circ}\text{C}$ まで規則細孔が維持されたのに対し、多結晶性 3DOM $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では800 $^{\circ}\text{C}$ でも構造規則性が大きく低下した。

以上より、本研究は金属塩化物の揮発性と気相輸送を活用することで、従来法では困難だった高秩序・高結晶性の酸化鉄ナノ多孔体が比較的単純な焼成操作で得られることを見出した。この C^3 法は他の金属酸化物ナノ多孔体にも展開が期待でき、将来的には結晶性とナノ構造を両立した高機能ナノ多孔体設計の基盤技術となりうる。

著書・論文

T. Hikino, H. Mochizuki, T. Matsuno, K. Kuroda, A. Shimojima Tailoring nanoporous aluminosilicates with well-defined Al(OSi) ₄ sites using dimethylsilanol-modified cage siloxanes and ammonium cations <i>Chem. Commun.</i> , 61 , 7337-7340 (2025). https://doi.org/10.1039/D5CC00004A
D. Oka, K. Takaoka, A. Shimojima, T. Matsuno Quasi-Single-Crystalline Inverse Opal α -Fe ₂ O ₃ Prepared via Diffusion and Oxidation of the FeCl ₃ Precursor in Nanospaces <i>Chem. Mater.</i> , 37 , 5005-5014 (2025). https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5c00155
T. Matsuno, G. Koinuma, H. Wada, A. Shimojima, and K. Kuroda Fabrication of three-dimensionally ordered mesoporous zirconia using nanoporous carbon as a scaffold <i>New J. Chem.</i> , 49 , 16617-16624 (2025). https://doi.org/10.1039/D5NJ01465D
S. Hasebe, M. Yatomi, N. Hori, T. Iwakami, T. Matsuno, A. Shimojima Hierarchically Porous Materials via Co-Assembly of Exfoliated Layered Silicate with Mesoporous Silica Nanoparticles <i>Langmuir</i> , 41 , 25954-25961 (2025). https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.5c02517
T. Masuda, T. Hikino, R. Umeda, A. Shimojima, Y. Sekine Porous silica materials derived from cage-siloxane: structural confinement and stabilisation of dispersed Au(0) nanoparticles <i>Dalton Trans.</i> , 54 , 15991-15997 (2025). https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/dt/d5dt01824b
T. Okita, R. Uchida, A. Shimojima, and T. Matsuno Single-Crystalline Ordered Mesoporous Indium Tin Oxides with Controlled Sn/In Ratio via Vapor-Phase Oxidation of Metal Chlorides within Silica Colloidal Crystals <i>Dalton Trans.</i> , 55 , 6480-6486 (2026). https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2026/DT/D5DT03043A
松野敬成, 下嶋 敦 動的機能を有するシロキサン系メソ構造体の設計 (特集 シロキサン結合を活用した元素ブロック材料の高機能化戦略) Design of siloxane-based mesostructures with dynamic functions セラミックス, 60 , 608-611 (2025).
下嶋 敦 かご型シロキサンのシリル化誘導体を用いたナノ多孔体合成の最近の展開 ケイ素化学協会誌, No. 42, 26-33 (2025).

講演・発表

Synthesis and unique properties of layered silica/silsesquioxane and polydimethylsiloxane nanocomposites 11th European Silicon Days, 2025年7月15日, 招待
ジメチルシラノール基を有するシロキサン分子をビルディングブロックとしたアルミノシリケートの合成 日本ゾルーゲル学会, 2025年7月24日, 一般
細孔径の異なるナノ多孔質ニオブ酸リチウムの合成と圧電触媒性能の比較 日本ゾルーゲル学会, 2025年7月24日, 一般
金属塩化物を前駆体に用いた酸化インジウムスズナノ多孔体の細孔径および組成の制御 日本ゾルーゲル学会, 2025年7月24日, 一般
ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンの加水分解・縮合過程の制御によるフェニレン架橋かご型シロキサン分子の合成 日本ゾルーゲル学会, 2025年7月24日, 一般
ゲルマニウム置換かご型シリケートの形成過程の追跡とその有機シリル化 日本ゾルーゲル学会, 2025年7月24日, 一般
Synthesis of Quasi-Single Crystalline Nanoporous Iron Oxides using Metal Chloride as a Precursor International Conference on Nanospace Materials 2025 (ICNM6), 2025年8月1日, 招待
Sn Incorporation into Layered Octosilicates using Tin(IV) Chloride 14th Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium, 2025年8月22日, 一般
ナノ多孔質金属酸化物を鋳型としたメソポーラスゼオライトの合成 第32回ゼオライト夏の学校, 2024年9月1日, 一般
Nanostructured Organosiloxane Materials with Self-healing Properties 5th International Conference on Nanomaterials for health, energy and environment (5-ICNM), 2025年9月8日, 招待
金属塩化物の気相拡散を利用したナノ多孔体内部での酸化インジウムスズの結晶成長 日本セラミックス協会 第38回秋季シンポジウム, 2025年9月17日, 一般

規則的な球状細孔を有するナノ多孔質石英の合成 日本セラミックス協会 第38回秋季シンポジウム, 2025年9月18日, 一般
チタンオキシクラスターとかご型シロキサンとの連結による3次元ナノ多孔体の作製 第15回CSJ化学フェスタ2025, 2025年10月22日, 一般
ヘテロ元素 (Ge) を含むかご型シロキサン系ビルディングブロックの作製 第15回CSJ化学フェスタ2025, 2025年10月23日, 一般
ナノ多孔質酸化コバルトを鋳型としたメソポーラスベータゼオライトの合成と Si/Al 比の制御 第15回CSJ化学フェスタ2025, 2025年10月23日, 一般
金属塩化物の揮発・酸化による単結晶性酸化インジウムスズナノ多孔体の合成および細孔径・組成の制御 2025年度 第12回 ZAIKEN Festa, 2025年10月23日, 一般
チタンオキシクラスターとかご型シロキサンをビルディングブロックとして用いたナノ多孔質材料の合成 2025年度 第12回 ZAIKEN Festa, 2025年10月23日, 一般
環状テトラシロキサンのシリル化誘導体を用いた銅 (II) 含有シルセスキオキサンの合成 第29回ケイ素化学協会 シンポジウム, 2025年10月31日, 一般
ヘテロ原子サイトの環境が制御されたかご型シロキサン系化合物の合成 第29回ケイ素化学協会 シンポジウム, 2025年10月31日, 一般
骨格中にフェニレン基を有するかご型シルセスキオキサン分子の合成 第44回無機高分子研究討論会, 2025年11月13日, 一般
ジメチルシラノール基で修飾された環状シロキサンを用いた銅含有シルセスキオキサン分子の合成 第44回無機高分子研究討論会, 2025年11月13日, 一般
チタンオキシクラスターとかご型シロキサンからなるナノ多孔体の合成 第44回無機高分子研究討論会, 2025年11月13日, 一般
酸化チタンナノ多孔体表面へのかご型シロキサンの被覆 第41回ゼオライト研究発表会, 2025年11月27日, 一般
ナノ多孔質金属酸化物を鋳型に用いたメソポーラスベータゼオライトの合成と Si/Al 比およびメソ孔径の制御 第41回ゼオライト研究発表会, 2025年11月27日, 一般
Multilayered silsesquioxane-polydimethylsiloxane thin films with crack healing ability The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025 (Pacifichem 2025), 2025年12月15日, 一般
Precise Control of Ordered Nanoporous Inorganic Oxides using Silica Nanosphere Template The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025 (Pacifichem 2025), 2025年12月15日, 一般
Formation process of germanium-substituted cage silicate octamers and their functionalization by organosilylation The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025 (Pacifichem 2025), 2025年12月15日, 一般
Preparation of three-dimensionally ordered nanoporous iron oxides and their utilization as a scaffold for synthesizing Fe-containing MFI-type zeolites The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025 (Pacifichem 2025), 2025年12月16日, 一般
単結晶性酸化インジウム亜鉛ナノ多孔体の合成と後処理による細孔構造制御 日本セラミックス協会 2026年年会, 2026年3月5日, 一般
シリカナノ粒子集積体を鋳型およびSi源として用いた板状ナノ多孔質ピスマスシリケートの合成 日本セラミックス協会 2026年年会, 2026年3月5日, 一般
かご型シロキサンの頂点シリル基の分子内架橋によるアルコキシシリル基を有する多環式オリゴマーの合成 日本化学会 第106春季年会, 2026年3月19日, 一般
層状ケイ酸塩マガディアイトのSi-H末端オリゴジメチルシロキサンによる層間修飾と薄層化 日本化学会 第106春季年会, 2026年3月19日, 一般
Synthesis of Al-containing Siloxane-based Materials Using Silanol-modified Oligosiloxanes The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025 (Pacifichem 2025), 2025年12月15日, 一般
Silylation of cage gallophosphates encapsulating oxide anions The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025 (Pacifichem 2025), 2025年12月15日, 一般