

菅原義之研究室

多孔質材料の作製及びその特性評価

メソポーラス材料は、制御可能な細孔径および高い比表面積といった構造的特徴を有し、さまざまな分野で注目されている。これらの特性に加え、多様な組成および構造により、吸着、分離、触媒、エネルギー関連技術、さらにはバイオメディカル分野に至るまで、幅広い応用が期待されている[1]。例えば、高い比表面積および大きな細孔容積は、吸着や反応物との接触、ならびに標的分子やイオンのアクセス性を向上させる。また、薄い細孔壁は電荷移動や分子・イオン拡散に対して効率的な経路を提供し、機能性骨格は触媒活性や光学的・電気的特性などの発現に寄与する。現在までに、シリカ、カーボン系材料、ポリマー、金属酸化物など、多様なメソポーラス材料が開発され、さまざまな分野で応用されている。

(1) 高分散CoFe系ナノ粒子を担持した窒素ドーブメソポーラス炭素の開発及び酸素還元反応における触媒活性の評価[2]。

多様なメソポーラス材料の中でも、カーボン系メソポーラス材料は、優れた電気伝導性および高い機械的・化学的安定性を有することから注目されている。特に、メソポーラス金属-窒素-炭素 (M-N-C) 材料は、燃料電池や金属-空気電池における重要反応である酸素還元反応 (ORR) に対する有望な電極触媒材料の一つである。これらの材料は、高い電極触媒活性とカーボンの優れた導電性、安定性を兼ね備えている。さらに、メソポーラス構造は物質輸送および活性サイトの露出に有利である。しかしながら、アクセス可能な活性サイト密度の不足が実用化における制約要因となっている。

これらの課題を克服するために、二元系金属の導入および金属ナノ粒子のサイズや分散状態の制御が近年注目されている。二元金属触媒は、隣接する金属中心間の協働的な相互作用により、単一金属触媒と比較して高い触媒活性を示す。また、金属ナノ粒子のサイズや分散状態を制御することで、活性サイトへのアクセス性が向上する。

本研究では、窒素を含むドーパミン、ソフトテンプレートとしてのジブロック共重合体 (PS-*b*-PEO)、および鉄イオンとコバルトイオンを用い、それらの自己組織化および焼成プロセスにより、CoFe系ナノ粒子を担持した窒素ドーブメソポーラス炭素 (CoFe-NPs/NMCSs) の合成に成功した。特に、Feイオンの導入および添加量の最適化により、Co、CoFe合金、およびCoNからなる微小なナノ粒子が窒素ドーブメソポーラスカーボン構造内に均一に分散した構造が得られた (図1)。このような二元系金属ナノ粒子と窒素ドーブメソポーラスカーボンの多孔構造との相乗効果により、活性サイト数の増加、活性サイトへのアクセス性

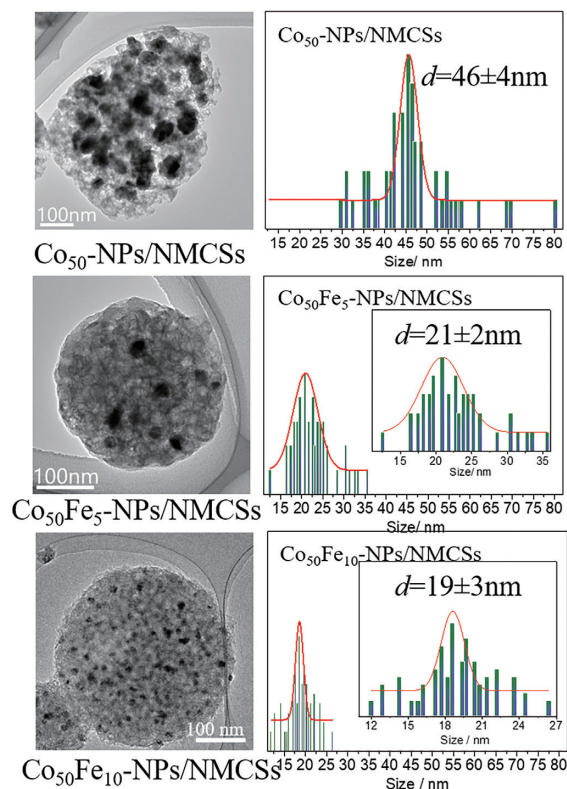


図1. Co₅₀-NPs/NMCSs, Co₅₀Fe₅-NPs/NMCSs, および Co₅₀Fe₁₀-NPs/NMCSs のTEM像とそのナノ粒子の粒径分布。

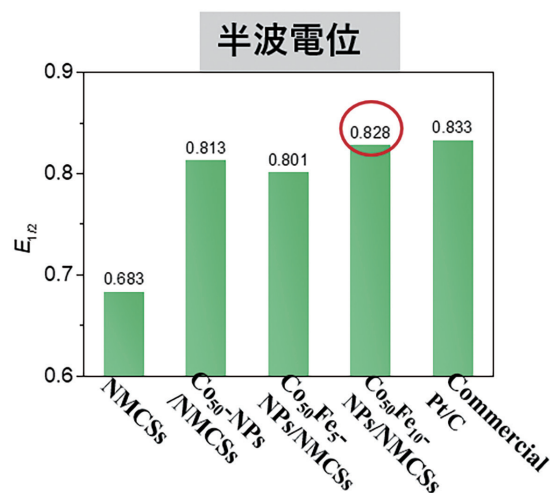


図2. NMCSs, Co₅₀-NPs/NMCSs, Co₅₀Fe₅-NPs/NMCSs, Co₅₀Fe₁₀-NPs/NMCSs および Pt/C の半波電位。

の向上、および電荷移動の促進が実現された。その結果、最適なCo/Fe比 (Co₅₀Fe₁₀) を有するCoFe-NPs/NMCSsは、アルカリ性媒体中において、0.828 V vs. RHEの半波電位を示し、市販のPt/C (0.833 V) に匹敵する性能と優れた安定性を示した (図2)。

(2) 電荷移動および磁気特性が向上したFeドーピングSnO₂メソポーラス薄膜の合成[3].

二酸化スズ (SnO₂) は、広いバンドギャップ ($E_g \approx 3.6$ eV, 300 K) を有するn型酸化物半導体であり、優れた光学特性および電気特性、機械的安定性、生体適合性、および高い化学応答性を有することから、センサー、太陽電池、光電子デバイス、電子材料、電池など幅広い分野で利用されている。特に、メソポーラス構造を有するSnO₂薄膜は、高比表面積、優れた物質輸送特性、活性サイトの高い露出度および顕著な界面効果を有しており、機能性材料として有望である。

さらに、ヘテロ元素ドーピングは、SnO₂の電子構造および物性の制御に有効な手法である。ドーパントの導入により、結晶粒径の微細化、表面の安定化、および電子状態の調整が可能となり、電気伝導性、光学特性、および磁気特性の向上が期待される。中でもFeドーピングは、磁気特性と電気特性の両立、ガス応答特性および熱安定性の向上に加え、低コストかつ環境適合性に優れることから注目されている。一方、従来のFeドーピングSnO₂は主に緻密なナノ粒子あるいは薄膜として報告されているのに対し、メソポーラス構造の導入は、開放的な細孔構造と大きな比表面積により、電荷輸送および磁気相互作用の向上に寄与すると考えられる。

本研究では、トリブロック共重合体 (Pluronic P123) を鋳型とした蒸発誘起自己組織化 (EISA) 法により、メソポーラス構造を有するFeドーピングSnO₂薄膜を作製した (図3)。Feの導入により、室温における電気伝導性および磁気特性の向上が確認された。さらに、これらの特性はFeドーピング量により制御可能であることが示された。磁気特性は、純SnO₂の反磁性から、低濃度ドーピングにおける常磁性を経て、高濃度における強磁性へと変化した (図4)。この磁気特性の変化は、主として γ -Fe₂O₃ナノ粒子の形成に起因すると考えられる。

参考文献

[1] Y. He, R. Li, H. Tong, W. Wang, J. Zhang, J. Li, D. Zhao,

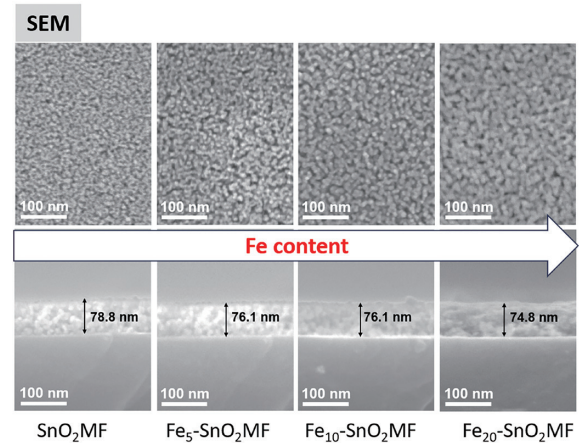


図3. SnO₂MF, Fe₅-SnO₂MF, Fe₁₀-SnO₂MF および Fe₂₀-SnO₂MFのTEM像。

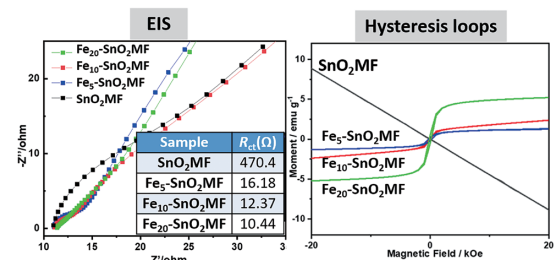


図4. SnO₂MF, Fe₅-SnO₂MF, Fe₁₀-SnO₂MF および Fe₂₀-SnO₂MFの電気伝導性および磁気特性。

- K. Lan, Emerging compositions in functional mesoporous materials. Chem. Soc. Rev., 2025, 54, 6927-6972.
- [2] Y. Li, Y. Guo, N. Ebato, Y. Cui, K. Osada, Y. Yamauchi, Y. Sugahara. Well-Dispersed CoFe-Based Nanoparticles Embedded in N-Doped Mesoporous Carbon Spheres as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. ACS Appl. Energy Mater. 2025, 8, 14228-14238.
- [3] Y. Zhou, Y. Guo, Y. Yamauchi, Y. Sugahara. One-step synthesis of Fe-doped SnO₂ mesoporous thin films with enhanced electron transfer and magnetic properties. Ceramics International 51 (2025) 37753-37760.

著書・論文

Lateral size modulated structural color of aqueous dispersions of titanate nanosheets Chem. Commun., 62, 3, (2026) 965-968
Preparation of nanosheet thin films by the mist deposition method and investigation of the formation mechanism of their structures Mater. Today Commun., 50, (2026) 114608
A universal approach for thin high-entropy oxides regulated by Ga ₂ O ₃ Layers for oxygen evolution reaction Nat. Commun., 16, 1, (2025) 6667
Dispersant-dependent exfoliation behavior of pristine HLaNb ₂ O ₇ ·xH ₂ O layered perovskite and its n-propoxy derivative in aspects of polarity and hydrolysis phenomena Inorg. Chem., 64, 43, (2025) 21398-21404
Hollow-structured high-entropy metal sulfide (Co, Ni, Cu, Zn, Mn) ₃ S ₄ as an efficient supercapacitor electrode ACS Appl. Energy Mater., 8, 19, (2025) 14118-14217
Well-dispersed CoFe-based nanoparticles embedded in N-doped mesoporous carbon spheres as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction ACS Appl. Energy Mater., 8, 19, (2025) 14228-14238
Concerted reactive adsorption and photocatalytic degradation of Bisphenol-S on molybdenum cluster-modified nanoceria Inorg. Chem., 64, 36, (2025) 18166-18174
One-step synthesis of Fe-doped SnO ₂ mesoporous thin films with enhanced electron transfer and magnetic properties Ceram. Int., 51, 22, (2025) 37753-37760
Machine-learning-guided multiscale design of nitrogen-doped carbon for enhanced supercapacitor performance ACS Appl. Mater. Interfaces, 17, 36, (2025) 50967-50976
Enhancing unidirectional charge transfer between vacancy-mediated unilamellar LDH nanosheets and electric conductive counterparts toward overall water splitting Chem. Eng. J., 516, 163916 (2025)
Delamination of NiFe layered double hydroxides into perforated monolayers for efficient water splitting J. Colloid Interface Sci., 692, (2025) 137478
Hierarchical structure design of ZIF-derived CoNiFe LDH nanocages grown on Ag nanowires as high-performance cathode for Zn-air batteries Small, 21, 23, (2025) 2502344

講演・発表

Nitrogen-doped carbon/CoFe nanoparticle/CoN composite with hierarchical meso-macro pores as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction 2025 PACRIM conference 2025. 5. 8, 一般
Hierarchically meso-macroporous N-doped carbon embedded with CoFe-based composite for the oxygen reduction reaction ACS Fall meeting 2025 2025. 8. 18, 一般
Evolution of CuCoFe prussian blue analogues with open nanoframe architectures for enhanced electrochemical capacitive deionization ACS Fall meeting 2025 2025. 8. 25, 一般
熱力学の実験器具を用いたデジタル教材の開発～教育DXによる理数の学びシステムの開発の1つとして～ 日本理科教育学会 第75回全国大会(富山大会), 2025. 8. 23, 一般
教育DXによる理数の学びシステムの開発と評価: 学びの質の変革を目指して 日本科学教育学会 第49回年会, 2025. 9. 7, 一般
Hollow-structured high-entropy metal sulfide for high-performance supercapacitors 《Synthesis, Process, Electrochemical performance》 一般社団法人粉体粉末冶金協会 2025年度秋季大会(第136回公演大会) 2025. 10. 29, 一般
Ultrathin high-entropy oxides regulated by Ga ₂ O ₃ layers for oxygen evolution reaction 《Synthesis, Process》 一般社団法人粉体粉末冶金協会 2025年度秋季大会(第136回公演大会) 2025. 10. 29, 一般

Synthesis of CaWN_2 Using a High-Pressure Metathesis Reaction The 39th International Korea – Japan Seminar on Ceramics, 2025. 11. 21, 一般
Synthesis of nanocomposite of octahedral molybdenum cluster and titania nanoparticle for water purification The 39th International Korea – Japan Seminar on Ceramics, 2025. 11. 21, 一般
Preparation of semi-homogeneous catalyst using single and double-layered hexaniobate and Mn (Ⅲ) Salen complex The 39th International Korea – Japan Seminar on Ceramics, 2025. 11. 21, 一般
Preparation of porous carbon with Fe-Co nanoparticles from polymeric precursors as electrocatalysts Pacifichem 2025, 2025. 12. 20, 招待
Preparation of double-layered nanosheets bearing silver nanoparticles in the interlayer 第64回セラミックス基礎科学討論会, 2026. 1. 10, 一般
Preparation of high-entropy alloy nanoparticles embedded in nitrogen-doped meso-macroporous carbon spheres for oxygen Reduction Reaction 第64回セラミックス基礎科学討論会, 2026. 1. 10, 一般
Synthesis of metal hydroxides as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction 第64回セラミックス基礎科学討論会, 2026. 1. 10, 一般
高エントロピー金属硫化物 ($\text{Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Pt}$)₃S₄中空構造体の水素発生反応触媒特性 公益社団法人日本セラミックス協会 2026年年会, 2026. 3. 4, 一般
単一金属原子を埋め込んだ酸素還元反応のための炭窒化ホウ素 公益社団法人日本セラミックス協会 2026年年会, 2026. 3. 4, 一般
有機修飾したニオブ酸ナノシートの蛍光特性と芳香族化合物への応答 公益社団法人日本セラミックス協会 2026年年会, 2026. 3. 5, 一般
Dispersant-induced exfoliation of pristine $\text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ layered perovskite and its n-propoxy derivative using ultrasonication 公益社団法人日本セラミックス協会 2026年年会, 2026. 3. 5, 一般