

HCa₂Nb₃O₁₀ と長鎖アルキル基を有するオニウム塩を用いた有機無機複合体の調製と酸塩基特性

(秋田大院工資) ○小笠原正剛*・伴拓人・伊藤晴樹・加藤純雄

1. 緒言

第四級アンモニウムイオンと無機酸化物により構成される有機無機複合体は、固体塩基触媒作用をもつことが明らかにされており^{1,2)}、活性点は第四級アンモニウムイオン近傍の酸素であると考えられている。本研究では、他の有機カチオンにおいても同様のメカニズムで塩基点が形成されると仮定し、HCa₂Nb₃O₁₀と第四級ホスホニウム塩を出発原料とした有機無機複合体を調製した。さらにこのとき、HCa₂Nb₃O₁₀が有するプレステッド酸点が残存することで酸点と塩基点が共存すると考えられる。そこで、得られた有機無機複合体について One-pot での酸塩基連続反応 (Scheme 1) の触媒として評価した。

2. 実験

2.1 有機無機複合体の調製

HCa₂Nb₃O₁₀と第四級オニウム塩 (有機種) のモル比が 1:1 となるように、0.30 g の HCa₂Nb₃O₁₀を第四級オニウム塩水溶液 108.2 cm³に分散し、30 °C で 1 h 撹拌した。このとき有機種には、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド (C₁₂TMACl)、ドデシルトリブチルホスホニウムブロミド (C₁₂TBPBr)、ドデシルトリフェニルホスホニウムブロミド (C₁₂TPPBr) を用いた。撹拌後、得られた沈殿物をろ過・乾燥した試料を HCa₂Nb₃O₁₀-C₁₂TMA、HCa₂Nb₃O₁₀-C₁₂TBP および HCa₂Nb₃O₁₀-C₁₂TPP とする。各試料は、XRD により相同定し、CHN 元素分析により得られた炭素含有量から有機種量を求めた。また、アンモニア滴定により酸量を見積もった。

2.2 酸塩基連続反応試験

反応基質としてベンズアルデヒドジメチルアセタール、シアノ酢酸エチルおよび水をそれぞれ 1 mmol と、溶媒としてアセトニトリル 2 cm³をスクリー管に入れ、触媒 30 mg を分散して密閉し 70 °C で 3 h 撹拌した。反応後の生成物は HPLC により分析した。

3. 結果と考察

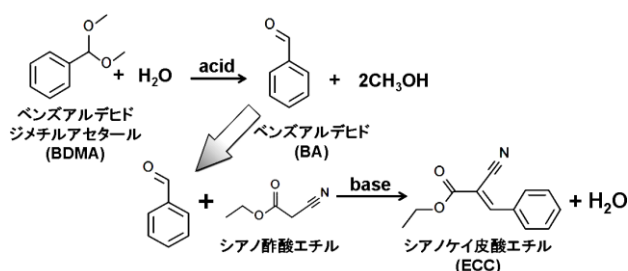
各複合化試料の XRD パターンには、いずれも HCa₂Nb₃O₁₀の d₀₀₁ よりも大きい d 値のピークがみられ、一方で d₁₀₀ や d₁₁₀ の値は一致した。このことから、有機種により層間が拡張され有機無機複合体が形成されたと考えられる。

Table 1 に各試料の有機種量、酸量および触媒として用いたときの酸塩基連続反応結果を示す。有機種量は、アンモニウム系複合体である HCa₂Nb₃O₁₀-C₁₂TMA よりも、ホスホニウム系複合体である HCa₂Nb₃O₁₀-C₁₂TBP および HCa₂Nb₃O₁₀-C₁₂TPP の方が少なかった。これは、C₁₂TMA に比べて C₁₂TBP や C₁₂TPP の親水部が嵩高いため、有機種の立体障害により層間への挿入が阻害されたためと考えられる。一方、有機種量が少ないと酸量は多く、酸塩基連続反応試験では酸量の多い触媒ほどベンズアルデヒドジメチルアセタール転化率が高いことから、嵩高い親水部を持つ有機種を層間に挿入することで H⁺を層間に残すことが出来、酸量制御が可能なが示唆された。また、いずれの複合体を触媒としても 2 段階目の反応生成物であるシアノケイ皮酸エチルが認められた。したがって、HCa₂Nb₃O₁₀と第四級オニウム塩から調製した複合体には酸点と塩基点が共存し One-pot 反応の触媒となることがわかった。さらに、アンモニウム系複合体よりもホスホニウム系複合体の方がシアノケイ皮酸エチルの収率が高いことから、有機種の選択により触媒の塩基特性制御が可能となることが期待される。

Table 1 各試料の有機種量、酸量および触媒として用いたときの酸塩基連続反応結果

試料	有機種量 (mmol/g)	酸量 (mmol/g)	BDMA 転化率(%)	選択率(%)	
				BA	ECC
HCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	—	1.15	100	79	0
HCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ -C ₁₂ TMA	0.57	0.74	86	84	6.2
HCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ -C ₁₂ TBP	0.26	1.05	100	42	54
HCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ -C ₁₂ TPP	0.30	0.91	97	39	61

BDMA : ベンズアルデヒドジメチルアセタール, BA : ベンズアルデヒド, ECC : シアノケイ皮酸エチル



Scheme 1

文 献

- Y. Kubota, et al., *Chem. Lett.*, **29**, 998 (2000).
- 小笠原ら, 第 29 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, B8, 44 (2013).

*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

e-mail : oga@gipc.akita-u.ac.jp

おがさわらまさたか, ばんたくと, いうはるき, かとうすみお

層状ケイ酸塩層間でのMOF構造の構築

(早大創造院理工)○奥山泰樹・(物材機構)(早大創造院理工)井出裕介*・(早大教育)宗宮穰・(広大院工)津野地直・佐野庸治・(早大材研)(早大創造院理工)菅原義之*

1. 緒言

有機金属構造体(Metal-Organic Frameworks 以下 MOF)は、金属イオンとそれらを連結する有機配位子を反応させることで得られる多孔質の結晶性高分子であり、金属種と配位子の選択により細孔のサイズや形状を精密に制御出来るため、ガスの吸着や分離、貯蔵、化成品合成用触媒、スーパーエンブラの鋳型といった多岐にわたる応用が活発に検討されている。

MOF の固体中への担持は、MOF への化学的・機械的安定性の付与や粒子の精密な形態制御などが期待でき、その実用化や新規応用開拓に向けた重要、かつ困難な課題である。本研究では、代表的な MOF の一つである MOF-5^[1]の、層状ケイ酸塩の二次元層空間での合成を行い、得られた層状ケイ酸塩担持 MOF-5 の構造、機能評価を行った。

2. 実験

MOF-5(亜鉛(II)イオンとベンゼン配位子からなる)の新規層状ケイ酸塩(HUS-2^[2])層間への固定は、エタノール/ヘキサン混合溶媒中で、亜鉛(II)アセチルアセトナートとヘキサデシルトリメチルアンモニウム交換型 HUS-2 とを攪拌し、層間に亜鉛(II)イオンを固定した HUS-2 (以下 Zn(II)/HUS-2)を合成し、これをジメチルホルムアミド中で、テレフタル酸と反応させることで行った(生成物を MOF-5/HUS-2 と略す)。

MOF-5/HUS-2 の耐水蒸気特性の評価は、任意の相対湿度と同等の水蒸気量を含むヘリウムガス(以下 X %RH/He)に、試料を曝露することで行った。

3. 結果と考察

XRD (Fig. 1)より、MOF-5/HUS-2 には MOF-5 が含まれており、組成分析から、含有量は HUS-2 単位格子あたり 0.5 個($(C_{24}H_{12}O_{13}Zn_{0.5}/Si_{20}O_{40})$)と計算できた(試料あたり 10 wt%)。SEM および TEM 観察では、板状のシリケート粒子の表面には MOF-5 粒子は観察されなかった。さらに、MOF-5/HUS-2 の窒素吸着等温線は、マイクロ孔の存在を示す I 型で、BET 表面積は $400 \text{ m}^2/\text{g}$ であった(MOF 換算で $4000 \text{ m}^2/\text{g}$)。以上のことから、HUS-2 層間でも MOF-5 が生成したことが示唆された。

XRD から見積もられる MOF-5/HUS-2 の層間距離は 1.5 nm 程度であった(Fig.1)。また、TEM による元素マッピングでは、MOF-5/HUS-2 一粒子中に Zn と C が均一に分布しており(Fig2)、さらに、EDパターンより、同粒子が単結晶であることがわかった。以上の結果より、層間では単層の MOF-5 ナノシートが生成したと考えた。

MOF-5 を 30 %RH/He の調湿ガスに一時間曝露したところ、結晶構造が崩壊し、ガス吸着量も著しく低下した。一方で、MOF-5/HUS-2 は、50 %RH/He の調湿ガスの

水蒸気下でさえも、元の結晶構造、吸着特性を保持した(Fig.3)。これは、MOF-5 ナノシートの Zn イオンとケイ酸ナノシートとが結合を形成したことで、MOF-5 の耐加水分解安定性が向上したためと考えた。

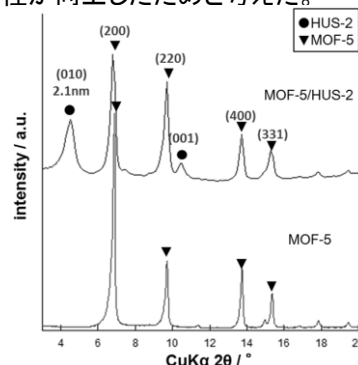


Fig.1 XRD patterns of MOF-5 and MOF-5/HUS-2.

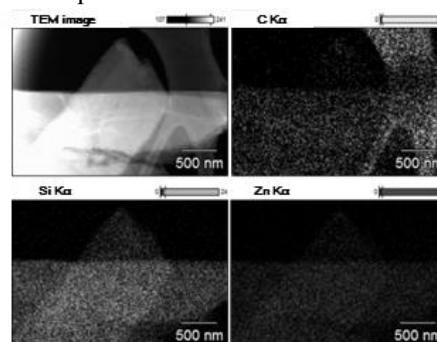


Fig.2 TEM image and elemental mappings of MOF-5/HUS-2.

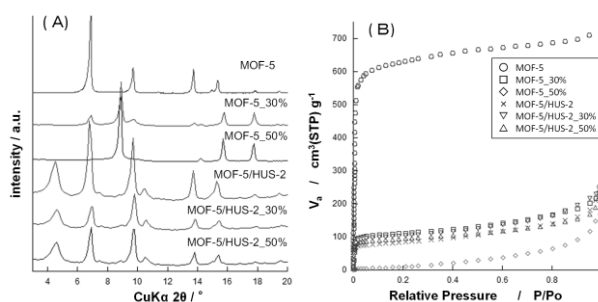


Fig. 3 (A) XRD patterns and (B) nitrogen gas adsorption isotherms of MOF-5 and MOF-5/HUS-2 exposed to wet He (X %RH/He).

[1] O.M. Yaghi. et al., *Nature*. **423**, 705 (2003)

[2] N Tsumoji. et al., *J. Mater. Chem.* **22**, 13682 (2012)

*井出裕介 IDE.Yusuke@nims.go.jp

*菅原義之 ys6546@waseda.jp

おくやまたいき・いでゆうすけ・そうみやみの
る・つのじなお・さのつねじ・すがはらよしゆ
き

直接的アミド化反応におけるメソ構造の細孔径と触媒活性 の新奇的关系性について

(岐阜大工) ○田村瑞基・小村賢一*

1. 諸言

メソポーラスシリカとは、(i) 2-50 nm の均一な細孔が規則的に並ぶ、(ii) 500-1000 m²/g 程度の比表面積を持つ、という特徴を持つシリカ多孔体であり、これらの特徴を利用して触媒や吸着剤として用いられるが、触媒として利用されるメソ多孔質シリカは、アルミノシリケートの形で強力な酸触媒として用いられることがほとんどである。一方で、純粋なシリカの状態でもアセタール化反応や向山アルドール反応に対し酸触媒活性を示すことが報告されている^{1,2)}。また、アセタール化反応の際、反応速度が細孔径に依存するという特異的な現象も報告されている¹⁾。

我々の研究室ではこれまでにシリカメソ多孔体の規則的な細孔構造に起因する特異的な酸触媒能に注目し、MCM-41 の持つ弱い酸点がアミド化反応において優れた触媒作用を示すことを報告している³⁾。本研究では直接的アミド化反応における細孔径と触媒活性の関係性について検討するため種々の空間群を持つメソポーラスシリカを用いて実験を行い、その結果について発表する。

2. 実験

分子の大きさによる反応速度の違いを考慮するため、パルミチン酸とヘキシルアミンおよび 3-フェニルプロピオン酸とモルホリンを原料としてアミド化反応を行った。当量の原料(3.0 mmol)を 15 ml のトルエンに溶解させ、触媒(0.1 g)を加えた後、加熱還流下で Dean-Stark 装置により発生する水を除去しながら反応を行った。反応開始 2 時間後の反応溶液から GC を用いて収率を決定し、反応速度を算出した。触媒として使用したメソポーラスシリカは既報の方法で合成し、空気気流下で焼成を行った。また、XRD 測定、窒素吸脱着測定、熱重量測定を用いてキャラクタリゼーションを行い、窒素吸脱着測定からは比表面積と細孔径を、熱重量測定からは触媒表面のシラノール量を求めた。

3. 結果と考察

今回行った反応について、空間群 P6mm を持つ触媒を用いた場合と空間群 Ia3d を持つ触媒を用いた場合のグラ

フを Fig. 1 に示す。

空間群 P6mm を持つ触媒を用いた時、縦軸に反応速度に触媒表面のシラノール密度をかけた値(以下、触媒活性と呼ぶ)をとると、どちらのアミド化反応においても細孔径 7 nm 付近での触媒活性が一番高い山形のグラフとなった。それに対し、空間群 Ia3d を持つ触媒は細孔径 6 nm 付近までは細孔径の増加とともに触媒活性も増加するが、その後は一定の値を示した。

これらのことからメソポーラスシリカを触媒に用いた直接的アミド化反応において触媒活性は触媒の三次元的構造と細孔径に依存していることがわかった。

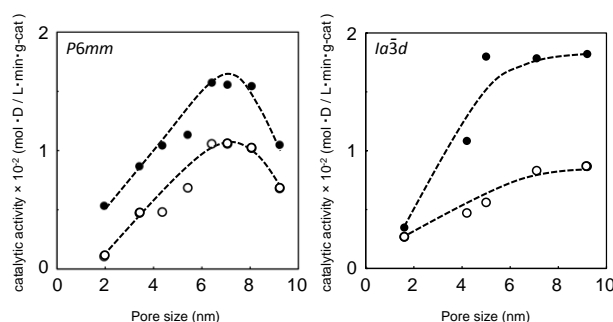


Fig.1 メソポーラスシリカを触媒とした直接的アミド化反応における触媒活性と細孔径の関係

● パルミチン酸とヘキシルアミンのアミド化反応

○ 3-フェニルプロピオン酸とモルホリンのアミド化反応

<参考文献>

- 1) M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura, and S. Namba, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13032-13033.
- 2) H. Ishitani and M. Iwamoto, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 299-301.
- 3) K. Komura, Y. Nakano, and M. Kouketu, *Green Chem.*, **2011**, 13, 828-831.

*小村賢一、E-mail: kkomura@gifu-u.ac.jp

○たむらみずき・こむらけんいち

三座配位子を用いた層状複水酸化物ナノ粒子の合成と応用

(早大高等研^A・早大理工^B・東大院工^C・早大材研^D)○黒田義之^A・岡佑弥^B・山口和也^C・水野哲孝^C・黒田一幸^{BD*}

1. 緒言

層状複水酸化物(layered double hydroxide, LDH)は2価及び3価カチオンの水酸化物からなる層を基本単位とした層状化合物である($[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2] \cdot A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O$)。2価カチオンの位置が3価カチオンにより部分的に置換され、電荷補償のため層間に交換可能なアニオンを有する。LDHは無機化合物としては例の少ないアニオン交換体であるため、有害アニオンの吸着剤や、固体塩基触媒・触媒前駆体・触媒担体、薬物輸送担体等への応用が期待されている。

LDHのアニオン交換能や触媒能を向上させるためには、粒子径を縮小し、層間アニオンのアクセス性を高めたり、^[1]比表面積を高める^[2]ことが有効であると考えられる。LDHナノ粒子の調製には急速混合による共沈法、^[1]金属アルコキシド原料の利用、^[3]逆ミセル法^[4]等が利用されてきたが、手法が煩雑であり、サイズや形態の制御が困難である。従来、金属ナノ粒子や金属酸化物ナノ粒子の調製に用いられてきた表面保護剤の利用^[5]がLDHにも適用できれば、簡便にサイズや形態の制御されたLDHナノ粒子が調製できると期待されるが、適切な表面保護剤はこれまで見出されていない。

そこで、LDHの局所構造とよく似た構造を有するAnderson型 polyoxometalate(POM)に着目した(図1(a), (c))。Tris(hydroxymethyl)aminomethane (THAM)は、Anderson型POMの表面における酸素原子の配列と構造、距離が良く一致した3つの水酸基を有しており、Anderson型POMと三座の安定な結合を形成することが知られている(図1(b))。このような安定結合が、官能基の配列と距離に依存するものであれば、同様の反応がLDHの表面水酸基に対しても適用できると期待される。以上の考えに基づき、本研究ではTHAMを表面保護剤としたLDHナノ粒子の新しい合成法を開発した。^[6,7]本総合講演では、LDHナノ粒子の合成法、構造制御、機能について、総合的に議論する。

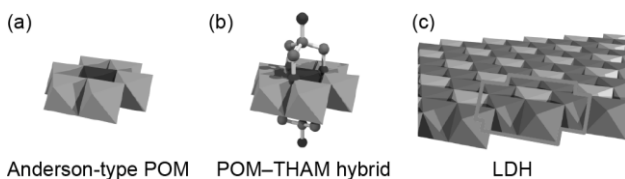


図1. (a) Anderson型POMの構造, (b) POM-THAMハイブリッドの構造, (c) LDH層の構造。

2. LDHナノ粒子の合成及び粒子径制御

LDHナノ粒子の合成は以下の方法により行った。塩化マグネシウム及び塩化アルミニウムを含む水溶液(金属塩水溶液)とTHAM水溶液をポリプロピレン容器中で混合し、密閉して80℃のオーブン中に12h以上静置した。THAMは表面保護剤のみならず、LDHを沈殿させるための塩基としても用いた。反応後、水に分散または沈殿したLDHナノ粒子をメンブレンフィルターを用いて濾過し、乾燥後、白色粉末を得た。金属塩のMg/Al比は調製条件により変化させ、MgCl₂とAlCl₃を合わせた総濃度は10mMとした。THAMの濃度は0.1M~1.0Mの範囲で変化させた。

まず、THAM濃度1.0Mの場合について結果を示す。XRDより、LDHの構造に帰属可能なブロードな回折線が観測された。SEM及びTEMにより、ラテラルサイズ約10nm、厚さ約3nmの板状粒子の生成が確認された。IRスペクトルにおいて波数1087cm⁻¹、1135cm⁻¹にM-O-C結合の形成を示す吸収帯を観測し、¹³C CP/MAS NMRスペクトルにおいてTHAMに由来するシグナルのシフトを観測したことから、THAMはLDHの層表面に共有結合を形成していると結論した。

THAMの濃度を0.50M、0.25M、0.10Mと小さくすると、平均粒子径は約12nm、26nm、62nmと大きくなり、THAMがLDHの粒子径制御に有効であることが示された(図2)。また、0.50MのTHAMを用いて調製したエーゼンゲ前の試料は、粒子径約8.3nmと最も小さかった。THAMはLDHナノ粒子の表面及び粒子端部に結合し、結晶成長を阻害したと考えられる。

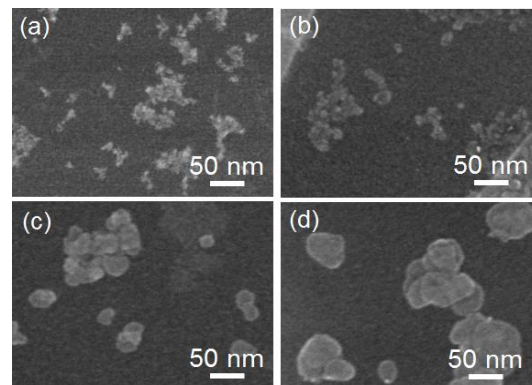


図2. LDHナノ粒子SEM像. THAM濃度 = (a) 0.5 M エーゼンゲ無し, (b) 0.5 M, (c) 0.25 M, (d) 0.1 M.

3. LDH ナノ粒子の集積による多孔体形成

粒子径が小さく厚みの薄いLDH ナノ粒子は、多孔体の細孔径を構成するビルディングブロックとして有望である。そこで、上述のLDH ナノ粒子を界面活性剤 Pluronic F127 と共に集合させ、焼成することでメソ多孔性のMg-Al 複酸化物を調製した。LDH ナノ粒子の分散溶液を界面活性剤 Pluronic F127 の水溶液と混合し、濾過により凝集体を得た。これを450 °Cで焼成し、生成物を得た。生成物の細孔径は用いたLDH ナノ粒子の粒子径により制御可能であった。粒子径約8.3 nmのLDH ナノ粒子を用いて調製した試料の比表面積は509 m²/gと、非常に高い値を示した。

4. 大気下でのアニオン交換能

LDH はCO₃²⁻と高い親和性を有し、大気下ではCO₃²⁻を不可逆的に取り込んでしまう。しかし、低結晶性LDHはCO₃²⁻の影響をあまり受けないと報告されている^[1]。そこで、LDH ナノ粒子のアニオン交換能を調べた。アニオン交換は、大気下で行い、脱炭酸を助ける添加物を用いなかった。あらかじめ層間アニオンをCO₃²⁻で交換した後、LDH に対する親和性の低いNO₃⁻との交換を試みた。LDH ナノ粒子として粒子径約10 nm、26 nmのもの、従来法によるLDHとして粒子径約107 nmのものを用いた。

従来のLDHを用いた場合、CO₃²⁻とNO₃⁻の交換はほぼ進行しなかった。一方、LDH ナノ粒子においては、層間の一部のCO₃²⁻がNO₃⁻と交換し、層間隔の増大も確認された(図3)。大気下におけるアニオン交換容量は、粒径が小さくなるほど大きくなる傾向があった。従って、LDH ナノ粒子は大気下でもCO₃²⁻の影響を受けにくく、アニオン交換が可能であることが分かった。

LDH ナノ粒子を用いた有害アニオンの吸着除去能を調べた。AsO₄³⁻ (2 ppm)、SeO₄²⁻ (2 ppm)、B(OH)₄⁻ (100 ppm)のモデル汚染溶液を粒子径約10 nmのLDH ナノ粒子と接触させた結果、AsO₄³⁻、SeO₄²⁻はICP装置の検出限界以下まで濃度を低減することができた。また、2回の吸着操作により、B(OH)₄⁻の濃度を排水基準値以下まで減少させることもできた。LDH ナノ粒子は濾過により回収でき、少なくとも3回の再使用が可能だった。

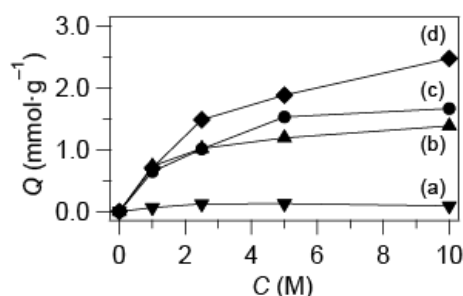


図3. (a) CO₃²⁻交換前LDH ナノ粒子(10 nm), (b) LDH ナノ粒子(10 nm), (c) LDH ナノ粒子(26 nm), (d) LDH(107 nm) によるイオン交換の結果. C: NaNO₃濃度, Q: NO₃⁻交換量.

5. 高分散性LDH ナノ粒子による色素の高速吸着

2項の条件で合成したLDH ナノ粒子は合成直後の段階では水に高分散していたが、一度固液分離を行い、凝集させた試料からは水に対する再分散性が失われていた。しかし、30 mMないし50 mMと高濃度の金属塩水溶液を用いて調製したLDH ナノ粒子は、固液分離後も高い再分散性を示した。これは、合成直後にLDH ナノ粒子同士がゆるく凝集し、粒子間相互作用の小さい凝集体が得られたためと考えられる。

高分散性LDH ナノ粒子を用いてアニオン性色素であるメチルオレンジ(MO)の吸着除去を行い、MOの吸光度の経時変化を調べた。その結果、高分散性LDH ナノ粒子を用いると約20 s以内にMO濃度は平衡に達するが、分散性の低いLDH ナノ粒子や従来のLDHを用いた場合、平衡到達には2000 s以上の時間が必要であることが分かった。速度論的解析の結果、高分散性LDH ナノ粒子を用いると、MOは分散したLDH ナノ粒子の外表面に直接吸着することができると結論された。凝集したLDH ナノ粒子の場合、粒子間隙でのMOの拡散が律速となり、吸着除去がゆっくりと進行すると考えられる。

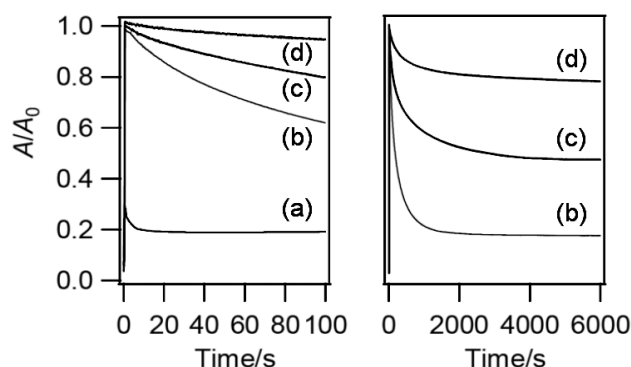


図4. (a) 高分散性LDH ナノ粒子, (b) LDH ナノ粒子, (c) 従来のCl型LDH, (d) 従来のCO₃²⁻型LDHを用いた際のメチルオレンジの吸光度(A/A₀)の経時変化.

6. 結論

THAMはLDHの表面に結合し、粒子径均一かつ高分散なLDH ナノ粒子の制御に有効だった。粒子径の制御は多孔体の形成やアニオン交換能の向上に有効であり、分散性を高めることは色素の吸着速度を劇的に向上させるなど、本手法はLDHの機能制御に有効だった。

引用文献

- [1] A. Yamazaki *et al.*, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 1296.
- [2] S. L. Suib *et al.*, *Langmuir* **2014**, 30, 8228.
- [3] T. Lopez *et al.*, *Langmuir* **1996**, 12, 189.
- [4] D. O'Hare *et al.*, *Chem. Mater.* **2013**, 23, 171.
- [5] B. L. Cushing *et al.*, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893.
- [6] Y. Kuroda *et al.*, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2291.
- [7] Y. Kuroda *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.

Ti および Fe 固定化メソポーラス光触媒によるシクロヘキサンの選択酸化

(早稲田大創造院理工 A・物材機構 B・早稲田大教育 C・広島大院工 D・早稲田大材研 E) ○岩田三佳 菅 A・井出裕介*AB・宗宮穰 C・薬研地祐也 D・津野地直 D・佐野庸治 D・菅原義之*AE

1. 緒言

光触媒による有機化合物の部分酸化は、現行の高温、高圧を要する化成品の合成プロセスの代替として期待されている。TiO₂ は資源として豊富で、毒性が低く、化学的に安定なことから、有力な光触媒のひとつであるが、酸化力が強い活性酸素種を生成するので、目的の部分酸化生成物が容易に CO₂ へ完全酸化されてしまう。一方、Ti 含有メソポーラスシリカや Ti 含有ゼオライト (TS-1) に代表されるシングルサイト光触媒は、特異な光触媒特性により、部分酸化生成物の選択性は高いものの、収量が低いことが課題であった。

我々は最近、層状ケイ酸塩 (HUS-2) とチタン (IV) アセチルアセトナートとの反応で得られる Ti 固定化層状ケイ酸塩が、太陽光照射下において、シクロヘキサンの部分酸化に対して、TS-1 と同様の高い選択性 (ほぼ 100%) を示すことを報告した^[1]。一方、同触媒での収量は、TS-1 に比べ高かったものの、TiO₂ と比べずっと低かった。本研究では、メソポーラスシリカ (SBA-15) と、チタン (IV) アセチルアセトナートおよび鉄 (III) アセチルアセトナートとの反応によって、Ti および Fe 固定化メソポーラスシリカを合成し、これを同反応に用いたところ、部分酸化生成物収量が著しく向上したので報告する。

2. 実験

エタノールとヘキサンの混合溶液にチタン (IV) アセチルアセトナート (Ti(acac)₃) を加え、この溶液に SBA-15 を加え、混合液を 60 °C で 24 時間攪拌した。溶媒留去によって分離した固体を洗浄することで Ti_xSBA-15 ($x = \text{Ti wt\%}$) を合成した。Ti_xSBA-15 を鉄 (III) アセチルアセトナート (Fe(acac)₃) と同様に反応させることで Fe_xTi_ySBA-15 ($x = \text{Fe wt\%}$, $y = \text{Ti wt\%}$) を合成した。既報に従って^[1]、Ti 固定化層状ケイ酸塩 Ti_xHUS-2 ($x = \text{Ti wt\%}$) も調製した。

光触媒実験は、O₂ を飽和させたシクロヘキサン/アセトニトリル溶液に粉末を分散させ、分散液に、振とうしながら疑似太陽光を照射することで行った。ガスクロマトグラフィーによって、生成した CO₂、シクロヘキサノール (CH-ol)、およびシクロヘキサノン (CH-one) を定量した。

3. 結果と考察

Fe_xTi_ySBA-15 の UV-vis スペクトル (図 1) において、孤立四配位 Ti、孤立三配位 Fe に帰属される吸収に加え、酸化鉄クラスターや微粒子に帰属可能

な可視光領域の吸収 (~600 nm) も見られた。さらに、Fe_xTi_ySBA-15 の XRD パターンより、Ti(acac)₃ および Fe(acac)₃ との反応後も、メソ構造が保持されていることを確認した。

TiO₂ (P25) を光触媒として用いた場合は、部分酸化生成物とともに、より大量の CO₂ が発生しており、部分酸化生成物が逐次酸化されていた (表 1)。

Ti₇SBA-15 は、100% の選択性を示すものの、部分酸化生成物の収量は TiO₂ の値と比べ低く、Ti₂HUS-2 の値と殆ど変わらなかった。一方、Fe₂Ti₁SBA-15 および Fe₁₇Ti₂SBA-15 は、100% の選択性と、著しく高い収量を示した。Fe(acac)₃ だけでは高活性が得られなかったこと、並びに、Fe_xTi_ySBA-15 の活性が、Fe(acac)₃ の固定量が多いほど高いことも考慮すると、活性サイトである孤立四配位 Ti と酸化鉄クラスター (微粒子) との結合が、高活性の一因と考えた。

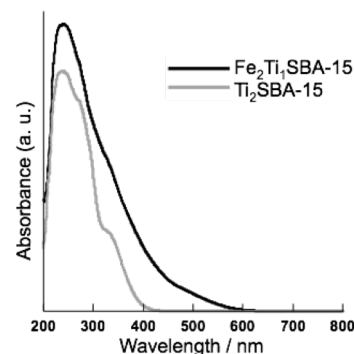


図 1. Ti₂SBA-15 及び Fe₂Ti₁SBA-15 の UV-vis スペクトル

表 1. 様々な材料の触媒活性

	Yield (mmol) ^a			Selectivity (%) ^b
	CH-ol	CH-one	CO ₂	
TiO ₂ (P25)	35	8	32	89
Ti ₇ HUS-2	5	8	n.d.	>99
Ti ₂ SBA-15	5	4	n.d.	>99
Fe ₂ Ti ₁ SBA-15	38	40	n.d.	>99
Fe ₁₇ Ti ₂ SBA-15	71	71	n.d.	>99
Fe(acac) ₃	9	6	25	78

^a CHA 2 mL と MeCN 18 mL 溶液中に触媒を 30 mg 加え、疑似太陽光を 24 h 照射した。生成物を GC にて定量した。^b Selectivity (%) = { [formed CH-one] + [formed CH-ol] } / { [formed CH-one] + [formed CH-ol] + 1/6 [formed CO₂] } × 100

[1] N. Tsunoji, Y. Ide, Y. Yagenji, M. Sadakane, T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4616-4621 (2012).

井出裕介 E-mail: IDE.Yusuke@nims.go.jp

菅原義之 E-mail: ys6546@waseda.jp

いわたみかよ・いでゆうすけ・そうみやみのる・やげんじゆうや・つのじなお・さのつねじ・すがはらよしゆき

メソポーラスシリカをベースとした複合構造の 光触媒・吸着剤特性

(広島大院工) ○犬丸啓*・片桐清文・大橋智実・阿久根隆之
・白川真也・西川拓弥

1. 緒言

メソポーラスシリカは、その特徴あるナノメートルレベルの規則的細孔構造を利用したさまざまな材料設計が可能である。我々は、アルキル基で細孔内を修飾したメソポーラスシリカが水中有機物に対し分子選択的吸着機能を示すこと[1]、酸化チタンなどの酸化粒子をメソポーラスシリカで包含した複合構造を合成することができ、それらが水中有機物の分解反応で分子選択的光触媒作用を示すこと[2,3]など報告してきた。さらに、細孔の内壁にアルキル基とヘテロポリ酸を固定すると高活性な水中固体酸となるなど、有機分子と無機分子の双方を細孔ナノ空間に配置することが有効な設計であることも示した[4]。本講演では、有機基修飾メソポーラスシリカの応用として注目されているアミノ基修飾メソポーラスシリカによる CO₂ 吸着と、酸化チタンと酸化鉄ナノ粒子の両方を同時にメソポーラスシリカに包含した複合構造について紹介する。前者は、メソポーラスシリカのナノ空間に有機基を修飾するとき、その有機官能基間の距離を制御するための新たな発想を提供するものであり、後者は、酸化粒子をメソポーラスシリカで包含した複合体において、酸化粒子を複数種用いることによる機能の複合化の典型的な例として意味深いと考えている。さらに、SrTiO₃ ナノ粒子をメソポーラスシリカで包含した複合体による CO₂ 光触媒的還元反応についても触れたい。

2. 実験

CO₂ 吸着剤については、メソポーラスシリカにシランカップリング剤でアルキルアミノ基を修飾したものを検討した。本研究では細孔径の異なるメソポーラスシリカ（細孔径：約 1.4～5.0 nm）に有機鎖の長さの異なる 2 種類のシランカップリング剤 N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（以下 AE）、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（以下 AP）を修飾することで細孔内の空間的なアミノ基の距離が異なるいくつかの吸着剤を合成した。メソポーラスシリカとして、二次元構造の大きなメソ孔（細孔径 5.1 nm）とメソ孔をつなぐミクロ孔を有する SBA-15 と、二次元構造のメソ孔の

みを有する MCM-41（2.3～2.4 nm）の他、細孔径の異なる MCM-41 タイプのメソポーラスシリカ（MPS1（1.4 nm）および MPS2（4.6 nm））を使用した。CO₂ 吸着測定は気相流通系を用い室温で CO₂ 濃度領域を 20～10000 ppm の範囲で行い、室温で脱離する吸着（＝リバーシブルな吸着）と昇温により脱離する吸着（イリバーシブルな吸着）の 2 つにわけて観測した。

酸化チタン粒子と酸化鉄粒子を同時にメソポーラスシリカに包含した複合体については、以下の通り実験を進めた。水熱合成で得たオレイン酸修飾酸化鉄ナノ粒子（直径約 10 nm）とオクタデシル基で表面修飾した TiO₂（P-25、直径 20～30 nm）とヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）をクロロホルム溶液中に溶解分散させ、ロータリーエバポレータで溶媒を除去した。これに水とアンモニア水、テトラエトキシシランを加え、生じた沈殿物を吸引濾過により回収した。その後、540 °C で 6 時間焼成することで、TiO₂ ナノ粒子-酸化鉄ナノ粒子-メソポーラスシリカ複合体を得た。得られた試料を X 線回折（XRD）や透過型電子顕微鏡（TEM）観察、窒素吸着測定により物性評価を行い、紫外光照射下でメチレンブルーの分解実験を行った。磁石により光触媒を反応容器底部に集め、上澄みを入れ替えることにより繰り返し分解実験を行った。

3. 結果および考察

CO₂ 吸着剤：吸着剤合成の結果、細孔径の大きさに依存して質量あたりの有機鎖修飾量が多く、また平面的な有機鎖密度も大きくなり、それに伴い質量あたりの CO₂ 吸着量も多くなることがわかった。有機鎖量ではなくアミノ基の距離の違いによる CO₂ 吸着能の違いを議論するため、有機鎖当たりでの CO₂ 吸着量を比較した（Fig.1：サンプル名右の括弧内の数値は平面有機鎖密度[分子/nm²]を示す）。その結果、AP 修飾体の有機鎖当たりの CO₂ 吸着量の比較では、全吸着量（リバーシブルな吸着+イリバーシブルな吸着）では SBA-15 ベース吸着剤の吸着量が大きく、イリバーシブルな吸着の吸着量では SBA-15、次いで MPS1 ベース吸着剤の吸着量が大きかった（Fig.1）。一方 AE 修飾体では全吸着量は

各吸着剤について比較的同等の吸着量を示し、イリパーシブルな吸着では SBA-15 ベースの吸着剤のみ高い吸着量を示した。これらの結果から、AP 修飾体については小さな細孔に有機鎖を修飾することでアミノ基間の距離が三次元的に縮まり、イオンペアを形成できるアミノ基の数の増加やイオン間相互作用の強化による CO_2 吸着効率の上昇が観測されたと考察した。一方 AE 修飾体については上記のような細孔径を縮めたことによる効果はあまり見られなかった。シリカの細孔径を縮小させるにつれて平面的な有機鎖密度は減少することから、本実験では空間的な密度の増大と平面的な密度の減少の効果が同時に現れていると考えられる。

TiO_2 粒子・酸化鉄粒子・メソポーラスシリカ複合体：

Fig. 2 に試料の TEM 像を示す。20-30 nm の大きい粒子が TiO_2 であり、それよりさらに小さい粒子が酸化鉄である。酸化鉄粒子は、仕込みの時は黒色であり、 Fe_3O_4 であると考えられるが、複合体を合成し焼成した後は、複合体の色が茶色に変色したため、 Fe_2O_3 になっていると考えられる。いずれの酸化鉄も強磁性体である。これらの粒子がメソポーラスシリカに包含されていることが TEM 像からわかった。この複合体は、酸化チタン・メソポーラスシリカの優れた光触媒活性と酸化鉄粒子の強磁性を備えている。たとえば、光触媒反応後、磁石で光触媒を回収し再利用することが考えられる。そこで、メチレンブルーの光触媒的分解において、光触媒の磁石による回収・再利用実験を行った (Fig. 3)。磁石で回収可能であり、繰り返し使用してもほぼ活性が維持されていることがわかる。

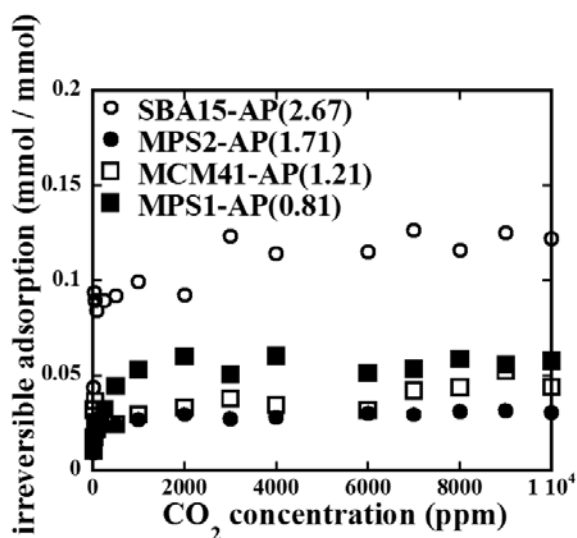


Fig. 1 Irreversible adsorption amount of CO_2 on amino group-grafted mesoporous silica. The adsorption amounts were expressed as $\text{CO}_2 / \cdot\text{NH}_2$ molar ratios.

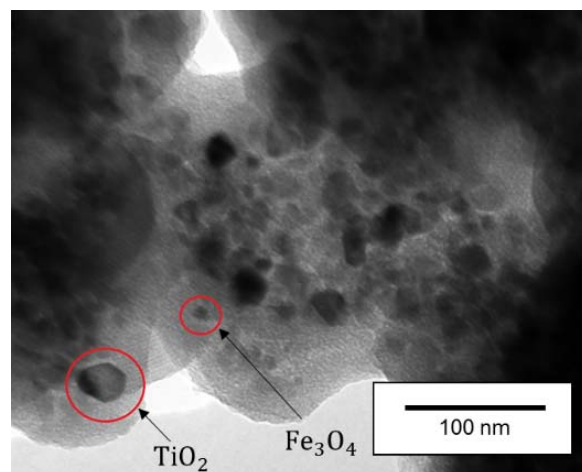


Fig. 2 TEM image of nanocomposites formed with mesoporous silica and iron oxide and TiO_2 nanoparticles.

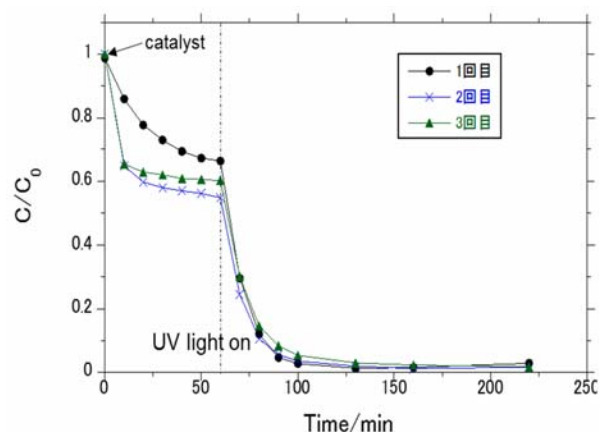


Fig. 3 Time courses of photocatalytic decomposition of methylene blue in the presence of nanocomposites using a blacklight as a UV light source ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

- [1] Inumaru et al., *Chem. Commun.*, 903-904 (2000).
- [2] Inumaru et al., *Chem. Commun.*, 2131-2133 (2005).
- [3] Inumaru et al., *J. Mater. Chem.* **21**, 12117-12125 (2011).
- [4] Inumaru et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7625-7628 (2007).

犬丸 啓, E-mail: inumaru@hiroshima-u.ac.jp
(いぬまるけい・かたぎりきよふみ・おおはしともみ・あくねたかゆき・しらかわまさや・にしかわたくや)

房総半島南端白間津海岸白浜層中に分布する沸石群について

(東大大学院・地球惑星) ○荻原成騎

諸言 房総半島南端野島崎および千倉町白間津南方に分布する後期鮮新世白浜層中から、特殊な産状を示す沸石群を見出した。これらの沸石群は、これまでに報告のない産状であり、本発表では、産状ごとに行った薄片観察、回折 X 線分析、EPMA 分析、炭酸塩炭素酸素同位体組成分析の結果について報告する。また、熱履歴の解明のため行った泥岩のバイオマーカー分析の結果について発表する。

1 方沸石でセメントされた偽礫 野島崎灯台下(朝日と夕陽の見えるベンチ直下)、火山砕屑岩に取り込まれた泥質偽礫をセメントする方沸石。

泥質偽礫(60 cm x 40 cm)は、細粒方沸石と方解石にセメントされており、方解石脈により切られている。セメントしている方沸石の結晶サイズは小さく、光学顕微鏡では、形状を確認できなかった。周囲に多数みられる鉱物脈の大部分は方解石脈であり、一部が方沸石脈であった。方沸石脈の厚い部分では、粗粒(約 0.2mm 程度)の自形方沸石が観察された。通常の続成作用では、方沸石脈は形成されず、方沸石は肉眼観察出来る粒度まで成長しない。

2 輝沸石とネコ石*の共存 白間津南方海岸に分布する SH 凝灰岩中の軽石変質による輝沸石とネコ石。

白浜層は火山砕屑性礫岩～砂岩であり、ガラス質凝灰岩および軽石層を挟む。白浜層の重要な鍵層である SH 凝灰岩層最下部と SH 凝灰岩層の上位約 6m に二層の軽石層が分布する。この軽石層は変質を被り、輝沸石とネコ石が形成されている。輝沸石は、粒径 0.2 mm を超え、堆積岩中の輝沸石としては最大級の大きさである。輝沸石の空隙を埋める形でネコ石の放射状結晶が観察される。

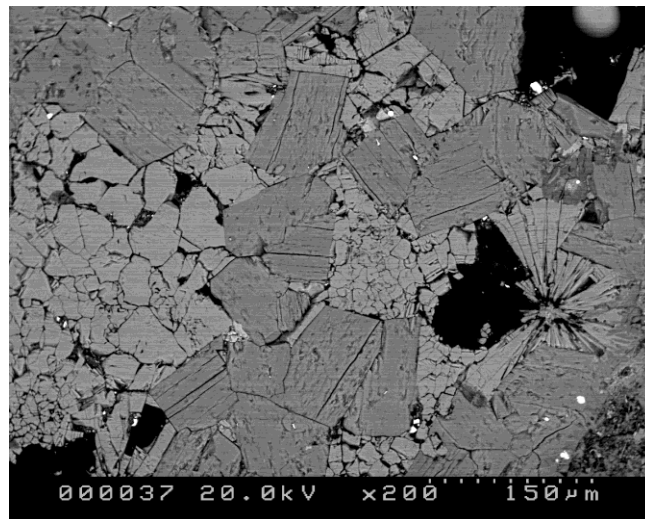
SH 凝灰岩層の上下の白浜層には多数の白色鉱物脈が見られる。厚さ 1cm 以上の脈を X 線分析の結果、白色鉱物は輝沸石と方解石からなり、さらにネコ石が見られる場合と見られない場合があった。化学分

析の結果、軽石中の輝沸石と脈中の輝沸石は若干異なる組成を示した。脈中の輝沸石は、鏡下において光学異常(異常消光)が認められた。光学異常を示した輝沸石は、化学分析においてカチオンが著しく不足した。どちらの輝沸石も 450°C8 時間で X 線的に完全に消滅する。ネコ石は、スカルンや石灰岩の風化鉱物であり、続成作用で形成された例はない。

3 エリオン沸石凝灰岩 SH 凝灰岩層中の層厚 2cm の白色細粒凝灰岩が、エリオン沸石化している。

我が国におけるエリオン沸石の報告は、晶洞鉱物としての記載がほとんどであり、ガラス質凝灰岩層全体がエリオン沸石化している凝灰岩層は知られていない。

まとめ 白浜層における沸石の鉱物組み合わせは、先行研究で明らかにされた堆積岩中の沸石組み合わせとは大きく異なる。この地域の沸石は、これまで知られていない成因を持つ可能性がある。



SH 凝灰岩下部の軽石を変質した輝沸石(板状で劈開有)、ネコ石(放射状)、方解石(左のコロコロ形)

*ネコ石 *nekoite* $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ *okenite* の *oken* を逆さにした名前。日本語の猫とは無関係

荻原成騎 おぎはら しげのり
ogi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

コバルト-ビピリジン錯体を内包したX型ゼオライトの構造解析

(防衛大応化)後藤秀和・○西 宏二*・横森慶信・神谷奈津美

1. 緒言

均一系触媒を固定化した触媒は、その取扱いだけでなく反応混合物からの触媒の分離・精製が容易で、回収・再利用も可能な環境調和型触媒として盛んに研究が行われている。これまで様々な研究により、ゼオライトの細孔内に遷移金属錯体を固定化した触媒の有用性・特異性が示されてきたが¹⁾、内包された錯体の構造を示した例は殆どない。本研究では単結晶 X 型ゼオライトのスーパーケージ内にコバルト-ビピリジン錯体 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を内包した試料の X 線構造解析を行い、スーパーケージ内の錯体の特異性を明らかにした。

2. 実験

既報²⁾を基に X 型ゼオライト単結晶 (Na-X) を合成した。この Na-X 結晶を CoCl_2 水溶液により部分イオン交換し Co-X を得た。真空ライン中で、Co-X に対し 2,2'-ビピリジン (bpy) を吸着・配位させ、X 型ゼオライトのスーパーケージ内にコバルト-ビピリジン錯体 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を固定化した試料 ($[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{X}$) を作製した。キャピラリー内に封入した結晶について単結晶 XRD 測定 (Bruker SMART APEX II, $\text{MoK}\alpha$ 線) で得た強度データを使って構造解析を行った。

3. 結果と考察

ゼオライト骨格を維持したままスーパーケージ内に $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯イオンを固定化できていることを、粉末 XRD, FT-IR, 可視光吸収スペクトル, ^{13}C CP/MAS NMR, N_2 吸着等温線の各測定により確認した。

単結晶 X 線構造解析により、嵩高い $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯イオンは各スーパーケージの中央に 1 つずつ内包されていることがわかった (空間群 $I2/m$, R index = 0.0732)。スーパーケージに内包された錯イオンの構造を Fig. 1 に示す。内包された錯イオンには Λ 体および Δ 体の 2 種類の鏡像体が存在し、それぞれの占有率はともに 35% であった。錯塩 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$ の Co-N 結合距離が 2.117~2.141 Å である³⁾ のに対し、スーパーケージに内包された錯イオンの Co-N 結合距離は 2.00~2.04 Å と、明らかに短いことがわかった (Table 1)。通常の結晶中や溶液中では高スピン状態にある $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は、スーパーケージに内包されることにより低スピン状態に変化することが知られている⁴⁾。このスピン状態の変化は、ゼオライト骨格の影響を受けた錯イオン自身の構造変化に起因することが明らかとなった。

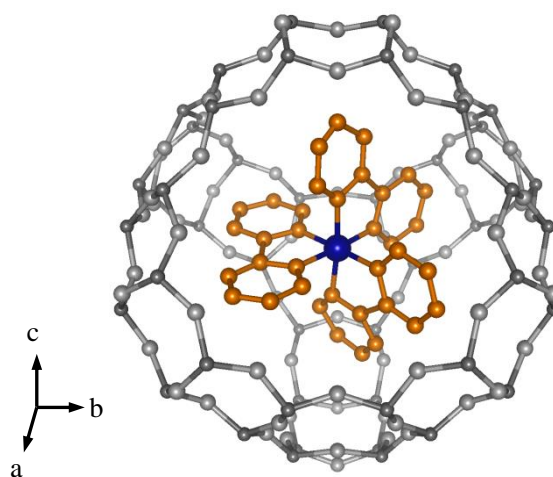


Fig. 1 Structure of $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ complex ion encapsulated in zeolite X.

Table 1 Bond distances for $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{X}$ and $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$

$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{X}$		$[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}^{3)}$	
Space group			
$I2/m$		$P6_522$	
Bond distance (Å)			
Co-N1A	2.00(7)	Co-N1	2.141(7)
Co-N2A	2.04(4)	Co-N2	2.123(7)
Co-N2B	2.03(2)	Co-N3	2.133(7)
Co-N3B	2.02(2)	Co-N4	2.117(8)
Co-N3D	2.01(1)	Co-N5	2.125(7)
Co-N4D	2.00(6)	Co-N6	2.128(7)

1) K. Mori *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2593 (2008); S. Yamaguchi *et al.*, *Catal. Today*, **242**, 261 (2015).

2) J. Warzywoda *et al.*, *J. Crystal Growth*, **204**, 539 (1999)

3) D. J. Szalda *et al.*, *Inorg. Chem.*, **22**, 2372 (1983).

4) K. Mizuno, J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, **22**, 3484 (1983); S. K. Tiwary, S. Vasudevan, *Chem. Phys. Lett.*, **277**, 84 (1997).

*西 宏二 E-mail : knishi@nda.ac.jp

ごとうひでかず・にしこうじ・よこもりよしのぶ・かみやなつみ

UiO-66の吸着特性に及ぼす欠陥の影響

(岐大院工^A・岐阜大工^B・岐阜大生命セ^C) ○ 高谷直輝^A・山口真代^B・宮本学^B・
上宮成之^B・近江靖則^{C*}

1. 緒言

金属-有機構造体(MOFs)は、有機配位子と金属の配位結合により形成され、高い結晶性、気孔率、比表面積を持つことから、吸着分離剤への応用が期待されている。UiO-66¹⁾は有機配位子にテレフタル酸、金属にZrを有するMOFであり、高耐熱性、高化学的安定性を有することから、耐久性の高い吸着剤、触媒担体として近年注目されている。また、UiO-66 骨格構造内には、構造欠陥が存在することが報告されている²⁾。本研究では、合成溶液中のモノカルボン酸添加量を変化させることによりUiO-66 構造内の配位欠陥の割合を変化させ、吸着特性に及ぼす欠陥の影響について検討した。

2. 実験

UiO-66 の合成は、金属源にZrCl₄、モノカルボン酸としてギ酸(HCOOH)、及び酢酸、溶媒にN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を用い、ソルボサーマル条件下で行った。ZrCl₄:BDC:モノカルボン酸:DMFのモル比が1:1:x:250(x=0-500)となるよう反応溶液を調製し、所定の時間攪拌後、オートクレーブに導入し、120°Cで24時間合成した。生成物は遠心分離により回収し、DMFにより数回洗浄したのち60°Cで一晩乾燥させた。キャラクタリゼーションはXRD、SEM、窒素吸着測定、FT-IR、TG/DTAにより行った。また、TG/DTA測定より、BDCとZrの存在比(BDC/Zr比)を算出した。吸着特性は、単成分及び2成分蒸気吸着試験により評価した。吸着試験は、試料を150°Cで10時間真空排気処理した後、吸着温度25°Cにて行った。

3. 結果と考察

UiO-66 結晶に及ぼすHCOOH/Zr比(=x)の影響について検討した。x=0-250の条件で得られた試料は、すべてUiO-66であり、ギ酸を添加することによりx=0で得られた試料よりも高い結晶性を有することが分かった。なお、他のモノカルボン酸を添加して合成したのもギ酸と同様に結晶性が向上した。結晶形態はギ酸添加量が増加するにつれ、(100)面より(111)面が優先的に成長することが明らかとなり、x=250では完全な八面体結晶が得られた。得られた試料のBET比表面積及びBDC/Zr比とギ酸添加量の関係をFig. 1に示す。添加量が増加するにつれ、BET比表面積の値は増加した。また、BDC/Zr比はx=5で最大値を示し、その後次第に減少した。このことは、反応溶液中のギ酸の添加量が増加するにつれ、BDCのZr配位に対する阻害作用が強くなり、一部のBDCがZr-Oクラスターに配位できなくなったため、配位欠陥が生じたと考えられる。各種ギ酸添加量を変化させ得られたUiO-66の真空加熱処理後のFT-IRスペクトルをFig. 2に示す。1650 cm⁻¹付近に見られる細孔内残存溶媒DMFのC=O結合に起因するスペクトルが、ギ酸添加

量の増加に伴い小さくなった。またTG/DTA測定から、DMFの脱離に起因する重量減少もギ酸添加量の増加に伴い小さくなり、FT-IRの結果と一致した。これらの結果は配位欠陥により生じた空孔に存在していたDMFが効果的に脱離したことを示しているものと思われる。次にUiO-66の吸着特性に及ぼす欠陥の影響について検討したところ、配位欠陥の割合により、UiO-66の吸着量が変化し、その吸着挙動も異なることがわかった。

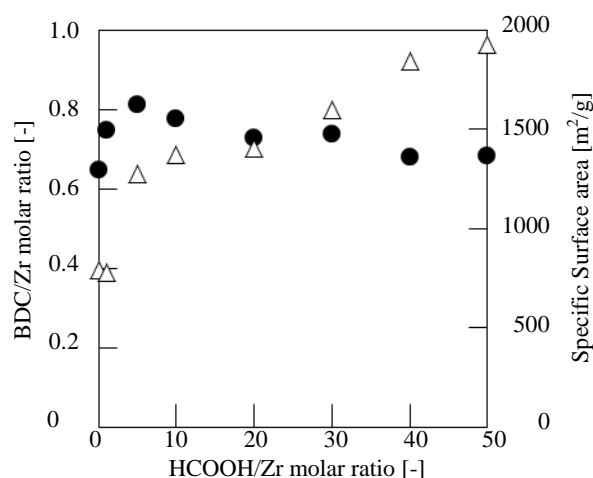


Fig. 1 Correlation between BDC/Zr molar ratio and BET surface area to

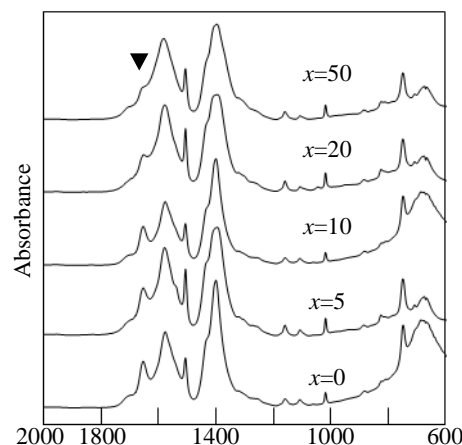


Fig. 2 FT-IR spectra of UiO-66 after thermal treatment (150°C in vacuum)

参考文献

- 1) L. Valenzano et al., *Chem. Mater.*, **23**, 1700 (2011)
- 2) G.C. Shearer et al., *Chem. Mater.*, **26**, 4068 (2014)

*近江靖則 Fax:058-293-2036, E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp
たかやなおき・やまぐちまよ・みやもとまなぶ・
うえみやしげゆき・おうみやすのり

LTA結晶とその合成溶液の局所構造評価

(産総研) ○小平 哲也*, 阪東 恭子

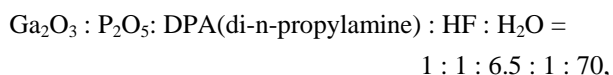
【序論】ゼオライトのマクロ形態(粉末・単結晶・膜)の違いにかかわらず, 合成溶液中での基本的な骨格パーツの構造と, 結晶成長へのその関与の理解は重要であり, ゼオライトの目的に応じた形態制御とその高機能化には欠かせない。LTA 構造(A 型)では2重四員環(D4R)が基本パーツとして LTA 型骨格構造の形成に関与していると理解されている[1]。

さてX線吸収分光法(XAS)では着目元素(原子)の価数, その周囲にある原子までの距離と配位数の情報がそれぞれX線吸収端近傍構造(XANES), 広域X線吸収微細構造(EXAFS)から得られる。しかし, 軽元素のAlやSiのX線吸収のエネルギー位置では合成溶液中の水による吸収が非常に強く, XASによる合成溶液の局所構造評価には原理的困難があった。

そこで我々は, LTA 型結晶を合成する上での普遍的なパーツとして前述のD4Rは必須なのかを解明するため, GaPO₄を骨格とするLTA(以下GaPO₄-LTA)に着目した。GaのK吸収端は10.4 keVに存在し, 水によるX線吸収が弱いのでXAS測定が可能であると考えた。また, 酸性溶液から結晶化するため, アルカリ環境で結晶が得られる通常のLTAとの対比ができれば非常に興味深い。

上述の背景を元に, GaPO₄-LTA 合成溶液に対するXASの適用の可能性を検討したので報告する。

【実験】GaPO₄-LTAの合成溶液は次のモル比,



で調製した。これらの溶液, Ga₂(SO₄)₃水溶液, 市販Ga₂O₃, そして水熱合成したGaPO₄-LTAと α quartz-type GaPO₄(α -GaPO₄)をXASの測定対象とした。

XAS測定はKEK PF BL-9Aで透過法により室温にて行った。エネルギー分解能は10 keV近傍では約2 eVである。

【結果と考察】各種試料のGa K吸収端のXANESスペクトルを図1に示す。硫酸ガリウム水溶液中のGa³⁺イオン及びGaPO₄-LTA合成溶液においてXANESを明瞭に観測することに成功し, 当初の予測が妥当であることを検証できた。なお, 硫酸ガリウム水溶液は透明, GaPO₄-LTA合成溶液は白濁半透明のゾルであったにもかかわらず, 両者のXANESピーク位置(10380

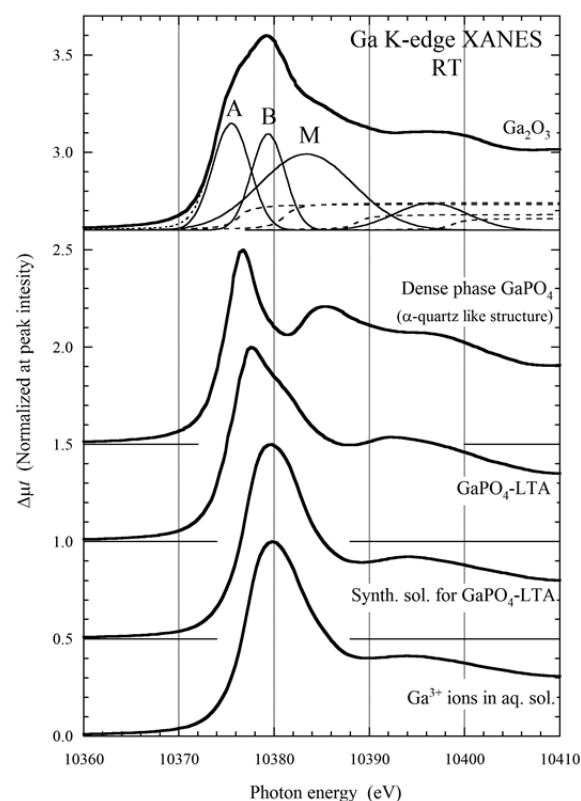


図1 Ga K吸収端XANESスペクトル

eV)と形状がほぼ同じであるのは予想外であった。

GaPO₄系結晶の説明の前に, Ga₂O₃のXANESについて簡単に触れる。ピーク分離したA, B, Mはそれぞれ4配位Ga, 6配位Ga, 及び多重散乱によるものと解釈されている[2]。 α -GaPO₄では明瞭な単一のピークが10376 eVに現れる。この結晶のGaは4配位で酸素と結合するが, Ga₂O₃のAのピークとは位置が異なり, 結合状態の違いがあることを予見させる。一方, GaPO₄-LTAのXANESは α -GaPO₄のそれとも形状が異なる。結合状態の違いの他, LTA骨格の間に存在するDPA分子やFも考慮する必要がある。

当日の発表では, XANESに関する詳細の他, EXAFSの解析結果も含めた議論を行う。

参考文献

- [1] 小平・池田, ゼオライト **28**, 81 (2011). 及びその中の参考文献。
- [2] K. Nishi et al., *J. Phys. Chem. B* **102**, 10190 (1998).

*小平 哲也, kodaira-t@aist.go.jp

こだいら てつや, ばんどう きょうこ

球状ナノ空間中に制限された二次元ヘキサゴナル相の 三次元構造解析

(JST さきがけ・阪大院理) ○阪本康弘

1. 緒言

シリカメソ多孔体は、メソスケールでは周期性をもつが、原子スケールではアモルファスという構造の特異性から、従来のX線を用いた原子座標を精密化していくような構造評価法は十分な威力を発揮しない。一方、透過電子顕微鏡 (TEM) 像は実空間の構造情報を直接与えるため、現在シリカメソ多孔体の構造評価を行う上で不可欠なものとなっている。特に、電子線結晶学 (electron crystallography) を用いたメソ構造の三次元再構築法は、シリカメソ多孔体の細孔構造に関する情報を得るための非常に強力な手段である。しかし、電子線結晶学はシリカメソ多孔体のもつ周期性 (結晶であること) に着目して三次元構造を再構築するため、周期性をもたないメソ多孔性シリカナノ粒子のような系には適用することができない。これに対して電子線トモグラフィは、同一試料を傾斜軸の周りで回転させ連続的に撮影した一連の TEM 像から三次元再構築を行う。そのため試料は結晶である必要はなく、周期性をもたない系にも適用できる上、メソ構造のゆらぎなどの局所構造に関する情報も三次元再構築に取り込むことができる。

制限されたナノ空間でのブロック共重合体の相分離の構造はこれまでに理論と実験の両面で盛んに行われてきた。特に一次的に制限された空間 (平板で挟まれたような空間) や二次元的に制限された空間 (一次元細孔のような空間) でのマイクロ相分離構造に関しての多くの報告があるが、三次元的に制限された空間での実験的な報告は限られた系でしかない[2]。本研究では、構造規定剤 (SDA) としてブロック共重合体 Pluronic P104 ($\text{EO}_{27}\text{PO}_{61}\text{EO}_{27}$) を用い Spray Dry 法 (噴霧乾燥法) により合成したメソ多孔性シリカナノ粒子[1]がもつ三次元細孔構造を電子線トモグラフィを用い明らかにした。この物質の粉末 XRD パターンは二次元ヘキサゴナル構造で指数付けが可能で、窒素吸着実験から約 6 nm のメソ孔が空いていることが確認されている。しかし、二次元ヘキサゴナル構造を形成している一次元細孔がナノ粒子中でどのようにメソ構造を形成しているかこれまで明らかにされていない。

2. 実験方法

メソ多孔性シリカナノ粒子の三次元細孔構造再構築は、グリッド上の 40 nm~100 nm の大きさのメソ多孔性シリカナノ粒子を傾斜させながら撮影した一連の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を用いた。撮影は九州大学超顕微解析研究センター所有の日本電子社製超高圧電子顕微鏡 JEM-1300NEF (加速電圧 1300kV) を用い、倍率 15k~20k、傾斜範囲 $\pm 70^\circ$ (ステップ幅

2°) で行った。記録には CCD カメラ (Gatan 社製 SP450HV, 1330 x 1330 pixel, ピクセルサイズ $18\mu\text{m} \times 18\mu\text{m}$) を用いた。

3. 結果と考察

図1にメソ多孔性シリカナノ粒子 (大きさ 100nm) を傾斜し撮影した一連の透過電子顕微鏡像の一部を示す。また、図2にメソ多孔性シリカナノ粒子 (大きさ 50nm) の三次元再構築構造を示す。その結果、メソ多孔性シリカナノ粒子がシェル構造をもち、各シェルが一次元細孔のネットワークから形成されていることが明らかになった。

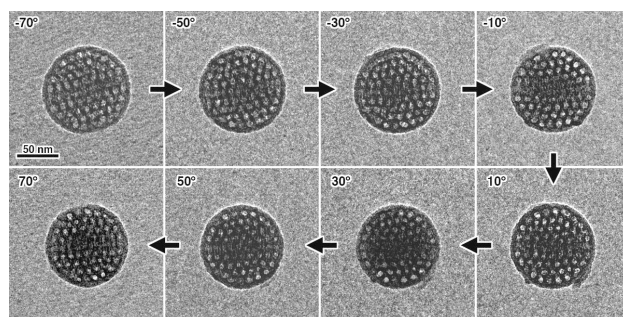


図1. メソ多孔性シリカナノ粒子 (大きさ 100nm) の一連の TEM 像。

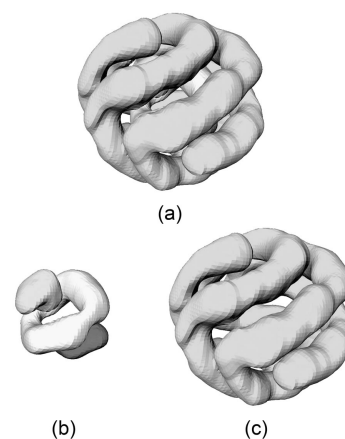


図2. メソ多孔性シリカナノ粒子 (大きさ 50nm) の三次元細孔構造 (a). コア (b) とシェル (c) からなる細孔構造を持つ。

4. 参考文献

- [1] N. Andersson, et al., *Micopor. Mesopor. Mater.*, 72 (2004) 175.
- [2] Y. Wu, et al., *Nature Mat.*, 3 (2004) 816.

*阪本康弘 e-mail:
sakamoto@nano.phys.sci.osaka-u.ac.jp
○さかもとやすひろ

Rb⁺イオンをドーブしたソーダライトの結晶構造: Cubic から Trigonal への相変化

産総研^A、阪大理^B

○池田卓史^A・中野岳仁^B・野末泰夫^B

1. 緒言

ゼオライトの結晶構造は比較的に自由度が有り、細孔内にゲスト分子を内包することで対称性が変化することも珍しくない。例えば、ZSM-5 では、合成条件によって monoclinic 相 orthorhombic への変化し、完全脱水した Li-LSX では、10 K の低温にて cubic の $Fd\bar{3}$ から、orthorhombic の $Fddd$ へ対称性が下がる[2]ことが知られている。しかし、これらのように、ゼオライトで見られる多くの構造変化では、格子定数やユニットセル体積の変化はそれほど大きくない。また晶系は変化せずに対称性だけ変化するケースもある。K⁺を高濃度にドーブさせた A 型ゼオライトは、cubic の晶系を維持したまま $Fm\bar{3}c$ から $F23$ へ対称性が低下する[3]。これらは、共有結合からなる骨格構造が、トポロジーを崩すことなく維持されている。

我々はソーダライトを用いた新規物性探索を目的に、Na 型から K 型、続いて Rb 型へのイオン交換、さらに Rb 金属を飽和吸蔵させ配列 Rb クラスタ (Rb_4^{3+}) を作成する一連の過程で、通常見られない多段階の構造変化を見いだした。具体的には、Na→K→Rb へのイオン交換の過程で、cubic → rhombohedral → (orthorhombic →) trigonal と、SOD トポロジーを維持したまま、晶系が次々と変化する。本発表では、この珍しい構造変化について、解析・評価したので報告する。

2. 実験

東ソー製のソーダライト [$Na_4(OH)Al_3Si_3O_{12} \cdot xH_2O$] をソックスレー抽出して NaOH を除去し [$Na_3Al_3Si_3O_{12} \cdot xH_2O$] を得た。続いて、KNO₃ 水溶液を用い、80℃で K イオン交換させ [$K_3Al_3Si_3O_{12} \cdot xH_2O$] を調製した。さらに続いて RbNO₃ 水溶液を用い、室温および 80℃で Rb イオン交換を行い、 $[K_{1.5}Rb_{1.5}Al_3Si_3O_{12} \cdot xH_2O]$ と $[Rb_{2.5}Al_3Si_3O_{12} \cdot xH_2O]$ をそれぞれ得た。最後に、 $[Rb_{2.5}Al_3Si_3O_{12} \cdot xH_2O]$ を脱水処理し、気相吸蔵法により Rb 金属を飽和吸蔵させ $[Rb_4Al_3Si_3O_{12}]$ を得た。組成は ICP-AES で決定した。

透過法による粉末 XRD 測定 ($\lambda = CuK\alpha_1$) で、強度データを得た。これを用い Le Bail 解析およびリートベルト解析 (RIETAN-FP) により構造評価した。Rb ドープの試料は大気と反応するため、He ガス置換のグローブボックス内で内径 0.5 mm のガラスキャピラリーに密封した。

3. 結果および考察

空間群 $P\bar{4}3n$ の cubic 相 ($a = 8.98 \text{ \AA}$) である Na-SOD を K イオン交換した K-SOD では、空間群 $R3c$ (六方晶軸) の rhombohedral 相 ($a = 13.07 \text{ \AA}$, $c = 15.87 \text{ \AA}$) に変化した。(空間群は Si-Al の交互配置を考慮して選んでいる。)

さらに K イオンを半分程度 Rb イオンに交換すると、小さな反射が多数観測された。指数付けから空間群 $P42nm$ の orthorhombic 相 ($a = 18.51 \text{ \AA}$, $c = 9.23 \text{ \AA}$) が推定され、超格子構造への変化が示唆された。また 80℃に

てイオン交換した Rb-SOD では、 $R3c$ から更に対称性の低い $P3$ の trigonal 相 ($a = 13.48 \text{ \AA}$, $c = 15.80 \text{ \AA}$) に変化した。最後に、Rb 金属を飽和吸蔵させた Rb/Rb-SOD では、trigonal 相のままであったが、格子定数はやや減少した ($a = 13.46 \text{ \AA}$, $c = 15.68 \text{ \AA}$)。Rb 含有量が増えるにつれ、バックグラウンドが増加し、格子歪みなどの不規則構造が顕著になった (図 1)。以上から、重いカチオンへの交換に伴い、SOD 構造の対称性は骨格を壊さない範囲で大きく変化することが分かった。見方を変えれば、Rb イオンの配列が結晶構造を大きく支配しているとも言える。

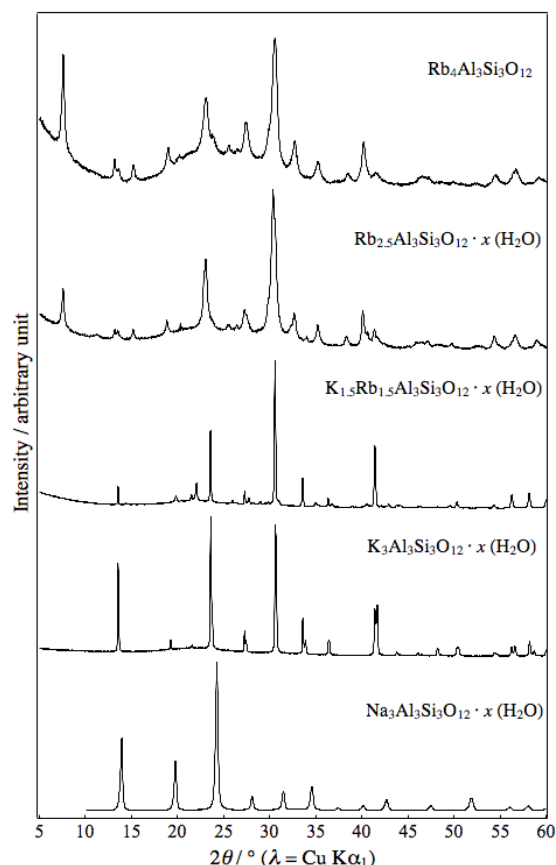


図1. アルカリ金属イオン導入に伴う SOD 構造の変化を示す PXRD パターン。下から上に向かって反射の分裂や、長周期構造を示す反射が現れる。

参考文献

- [1] M. Ardit et al., *J. Phys. Chem. C* **119**, 7351 (2015).
- [2] J. Plévert et al., *J. Phys. Chem. B* **101**, 49 (1997).
- [3] T. Ikeda, T. Kodaira et al., *Chem. Phys. Lett.* **318**, 93 (1999).

*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・なかの たけひと・の ず え や す お

ゼオライト骨格構造及びアルミニウム含有量・位置の骨格エネルギーへの影響

(東大院工)○村岡恒輝・Watcharop Chaikittisilp*・大久保達也*

1. 緒言

ゼオライトの物性を特徴付ける代表的な因子としては、骨格構造と組成が挙げられ、目的の応用に適した選択とチューニングが必須である。ところが、実現可能な Si/Al モル比の範囲は、骨格構造に依存しており、その因果関係の詳細は未だ明らかになっていない。また、同じ骨格構造・同じ組成のゼオライトでも、Al 原子の結晶学的 T サイトの位置に応じて物性が変化するということが知られている^[1]。種々の骨格構造、広い範囲の Si/Al 比、様々な Al の T サイトで調製されたゼオライトの系統的評価が望まれるが、実験

による検証は困難である。そこで本研究では、分子力学計算を利用し、Al の含有量と位置がゼオライトの物性に及ぼす影響を評価し、アルミノシリケートゼオライトの全体像を把握することを試みた。

2. 計算

実在する 208 のゼオライト骨格構造に対し、所定の Si/Al 比 (1, 3, 7, 15, 31, ∞) になるように SiO_4 を AlO_4H に置換した。置換は Lowenstein 則^[2]に従い、Al-O-Al 結合の生成を禁じてランダムに行った。得られた初期構造を、GULP パッケージ^[3]に実装された SLC ポテンシャル^[4]により構造最適化し、エネルギー値を得た。また、ある特定の結晶学的 T サイトのみに 100% Al を有し、残りの T サイトは Si のみである、特異的な Al 分布を持つ初期構造を生成し、同様に構造最適化後のエネルギー値を得た。

3. 結果と考察

Figure 1 に計算結果の一部を示す。CHA、LTL、LTA といった、偶数員環のみから構成される骨格構造は、比較的低 Si/Al 比で相対エネルギーが低く、安定となるのに対し、MFI、STO、GON といった 5 員環を含むゼオライトは、Si/Al = 31 ないし ∞ で安定となった。この結果は、合成の報告例と一致しており、5 員環を含むゼオライトは高 Si/Al 比で結晶化するという経験則^[5]を支持している。また、特異的な Al 分布を持つ BEA 型ゼオライトは、Si/Al = 15 において T8、Si/Al = 7 において T6 に Al を有する場合に特に安定であることがわかった。いずれの場合も、 β イオン交換サイトに隣接する 6 員環の Al-O-(Si-O)₂-Al 配列に対応している^[1,6] (Figure 2)。

水や構造規定剤といった、ゼオライトには不可欠な要素を無視した大胆な近似を用いたにもかかわらず、実験結果を支持する結果を得ることができ、ゼオライト骨格構造及び Al 含有量・位置が骨格エネルギーに及ぼす影響を評価することができた。エネルギーの高低は、Al への置換に伴う結合長の伸長と結合角の歪みによって決定されると思われる。

引用文献

- [1] Džedeček, J. *et al. Cat. Rev. - Sci. Eng.* **2012**, 54 (2), 135. [2] Lowenstein, W. *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92. [3] Gale, J. D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, 93, 629. [4] Schröder, K.-P. *et al. Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 320. [5] Gramlich, V.; Meier, W. M. *Z. Kristallogr.-Cryst.* **1971**, 133, 134. [6] Ogura, M. *et al. J. Catal.* **2014**, 315, 1.

*W. Chaikittisilp, watcha@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

むらおかこうき、わっちやろつぷちやいきつていすいん、おおくぼたつや

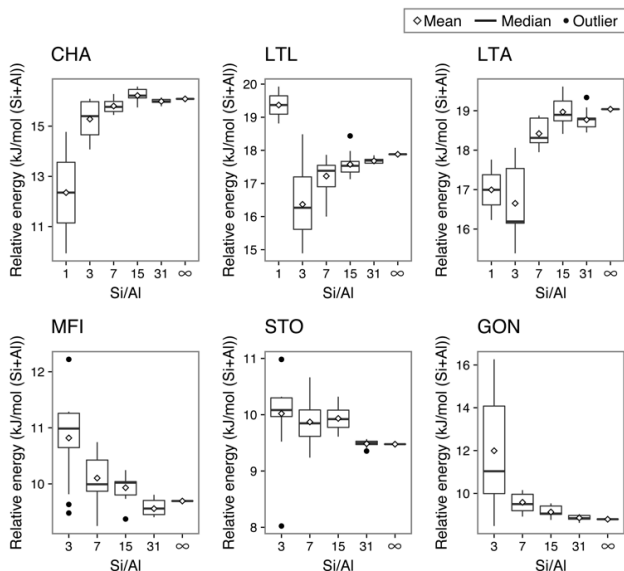


Figure 1 The box plots of relative energies versus Si/Al ratios of some selected zeolites

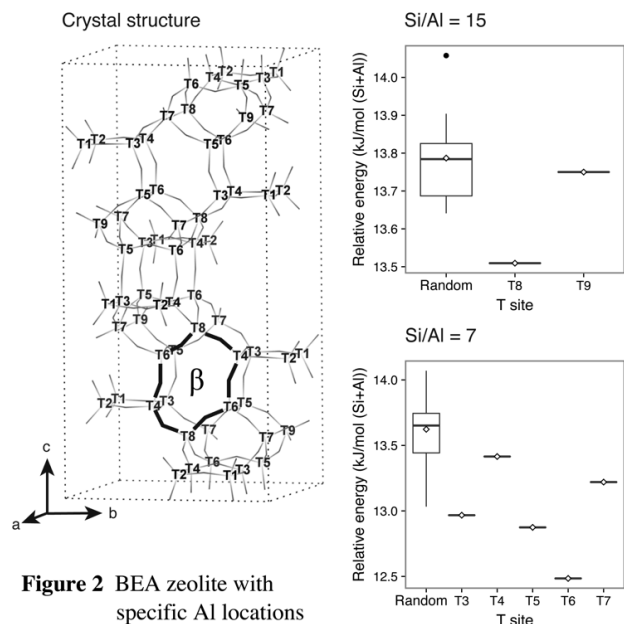


Figure 2 BEA zeolite with specific Al locations

低加速電圧を用いた走査型電子顕微鏡による メソポーラスシリカ薄膜の表面観察

(早稲田大理工^A・早稲田大材研^B・日本電子^C) ○小林真帆^A・薄京佳^A
尾辻晴男^B・菊地真樹^C・金澤俊之^C・作田裕介^C・和田宏明^A・下嶋敦^A・黒田一幸^{*AB}

1. 緒言

メソポーラスシリカ薄膜は、直径 2-50 nm の均一な細孔が高規則的に配列したシリカ系多孔体であり、様々な応用が期待されている¹⁾。溶媒揮発法等で作製されるメソポーラスシリカ薄膜の最表面には薄いシリカ層が存在し、最表面のメソ孔は閉じていると考えられてきた²⁾。しかし、最表面を直接観察した報告はなく、真の最表面構造を知ることは応用面にも形成メカニズムの解明にも重要である。

ナノ構造体の表面観察の強力なツールとして、走査型電子顕微鏡 (SEM) が発展してきた。中でも、試料への入射電子のエネルギー (V_{land}) を極めて低くする (ex; 数百ボルト以下) ことで、照射電子線の試料への深い侵入と試料内部での電子の拡散を防ぎ、最表面のみの構造を高分解能で観察する手法が確立されつつある³⁾。

本研究では、メソポーラスシリカ薄膜の表面を極低加速電圧を用いた SEM (JSM-7800FPrime) によって観察し、メソポーラスシリカ薄膜の真の最表面構造について考察した。

2. 実験方法

既報^{4,5)}を参考に、シリカ源としてテトラエトキシシラン、構造規定剤として Pluronic 系界面活性剤 (F127 もしくは P123)、触媒として塩酸、水、エタノールを混合し、シリコン基板上にスピンコートし焼成することで、3 次元面心立方構造のメソポーラスシリカ薄膜 (3MPS_{as}) と 2 次元ヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカ薄膜 (2MPS_{as}) の二種類の薄膜を作製した。最表面の薄いシリカ層の存在を明確にするために、フッ化アンモニウム水溶液に薄膜 (3MPS_{as}, 2MPS_{as}) を浸漬し、エッチング処理を 3 時間行い、風乾した (3MPS_{et3h}, 2MPS_{et3h})。

3. 結果と考察

XRD 測定と SEM 観察から、3MPS_{as} が $Im-3m$ 構造であり、2MPS_{as} が $p6mm$ 構造であった。また、XRD 測定から、エッチング処理後の薄膜 (3MPS_{et3h}, 2MPS_{et3h}) がメソ構造を保持していることを確認した。

SEM により異なった加速電圧 (V_{land}) を用いて薄膜表面を観察した。通常の $V_{\text{land}}=2$ kV の場合は、エッチング処理前後の両方で薄膜表面にメソポーラス構造由来のコントラストが明確に観察された (Fig. 1)。一方、極低加速電圧 ($V_{\text{land}}=80$ V) を用いた場合は、エッチン

グ処理前後で大きな違いが確認された。エッチング処理後の薄膜表面には V_{land} を低くしていてもメソポーラス構造由来のコントラストが観察された。一方、エッチング処理前の薄膜表面では V_{land} が低い場合はメソポーラス構造由来のコントラストが弱まり、特に、3MPS_{as} ではメソ孔由来のコントラストが観察されなかった (Fig. 1)。

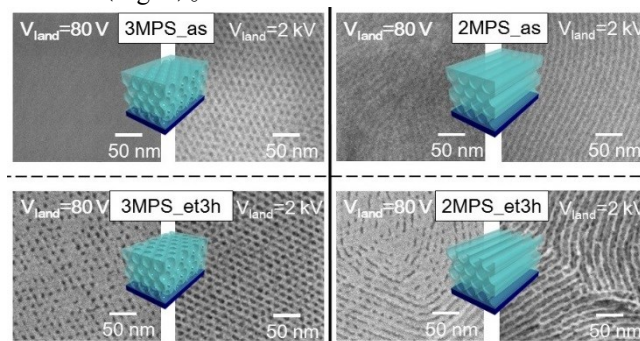


Fig.1 エッチング処理前後のメソポーラスシリカ薄膜の表面 SEM 像

AFM を用いて薄膜表面を観察した。3MPS の場合、エッチング処理後には、露出した球状メソ孔由来の凹凸と残存した薄いシリカ層によると考えられる凹凸がエッチング処理前に比してより明確に観察された。一方、2MPS の場合、興味深いことに、エッチング処理前後の両方の薄膜表面で、メソチャネル由来の凹凸が明確に観察された。

以上から、エッチング処理前のメソポーラスシリカ薄膜の最表面はメソ孔およびメソチャネルを反映した薄いシリカ層に覆われていることを、極低加速電圧の SEM により明瞭に観察できた。

4. 参考文献

- 1) C. Sanchez *et al.*, *Chem. Mater.*, **20** (2008) 682.
- 2) a) K. Ijichi *et al.*, *Mater. Lett.*, **65**, 828 (2011).
b) M. Kobayashi *et al.*, *Chem. Lett.*, **43** (2014) 846.
- 3) T. Kjellman *et al.*, *Chem. Mater.*, **25** (2013) 4105.
- 4) D. Grosso *et al.*, *Langmuir*, **21** (2005) 12362.
- 5) B. Smarsly *et al.*, *Langmuir*, **21** (2005) 3858.

*黒田一幸, kuroda@waseda.jp

○こばやし まほ・すすき きょうか・おつじ はる
お・きくち なおき・かなざわ としゆき・さくだ ゆ
うすけ・わだ ひろあき・しもじま あつし・くろだ
かずゆき

ゼオライトの ^{29}Si シグナルの ^{27}Al - ^{29}Si HETCOR による分離観測

(産総研) ○*高橋利和、清住嘉道、安田弘之

1. 緒言

ゼオライトの結晶構造内の Al の配置とその分布はゼオライトの触媒性能のみならず分離材料、吸着材料としての性能にも大きな影響を及ぼす可能性がある。実際 Al の存在位置を制御する手法が開発され、制御された触媒の構造と性能との相関が調べられている¹⁾。固体 NMR は主に ^{27}Al においては配位数を、 ^{29}Si においては $\text{Q}^4(\text{nAl})$ ($\text{n}=0\sim4$) 等の分離観測を通じてゼオライトの構造解析に貢献してきたが²⁾、より詳細な情報を取得する手法の開発が求められている。ここで取り上げる Chabazite(以下 CHA)は MTO (Methanol to Olefin)、SCR (Selective Catalytic Reduction) プロセス触媒として期待されているほか、分離材料や吸着材料としての産業利用も展開され始めている。筆者らは K-Chabazite (K-CHA) 等の 2D (2次元) ^{27}Al - ^{29}Si HETCOR を測定することで、特に ^{29}Si について、1D (1次元) スペクトルより詳細なピーク分離が得られることを見出したので報告する。

2. 実験

K-CHA は文献に従って調製した³⁾。測定は 400 MHz NMR を用いて行った。 ^{27}Al - ^{29}Si CPMAS については文献 4 を参考に最適化によって選び、常法によって 2D HETCOR スペクトルを得た。

3. 結果・考察

^{27}Al - ^{29}Si CPMAS によって得られたスペクトルには $\text{Q}^4(0\text{Al})\sim\text{Q}^4(4\text{Al})$ にわたる 5 本のピークが見

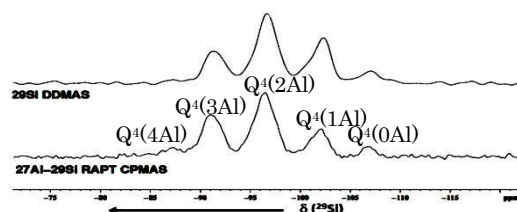


Figure 1. ^{29}Si DDMAS(upper) and ^{27}Al - ^{29}Si CPMAS(lower) spectra of K-CHA.

出された (Fig. 1)。一方 HETCOR においては 2D チャート、F2 プロジェクションともに $\text{Q}^4(1\text{Al})\sim\text{Q}^4(3\text{Al})$ のピークがそれぞれ 2,3 本に分離して観測された (Fig. 2)。

文献 5 の結果を参考に、暫定的に $\text{Q}^4(1\text{Al})$ 領域のシグナル帰属を試みると、 $\delta_{\text{ppm}}(^{29}\text{Si}, ^{27}\text{Al}) = (-106, 59)$ を中心とする右側の畝には $\text{Q}^4(1\text{Al}_c)$ もしくは $\text{Q}^4(1\text{Al}_e)$ が、 $\delta_{\text{ppm}}(^{29}\text{Si}, ^{27}\text{Al}) = (-104, 57)$ 付近の左側の畝には $\text{Q}^4(1\text{Al}_a)$ および $\text{Q}^4(1\text{Al}_b)$ がそれぞれ含まれていると推定される。

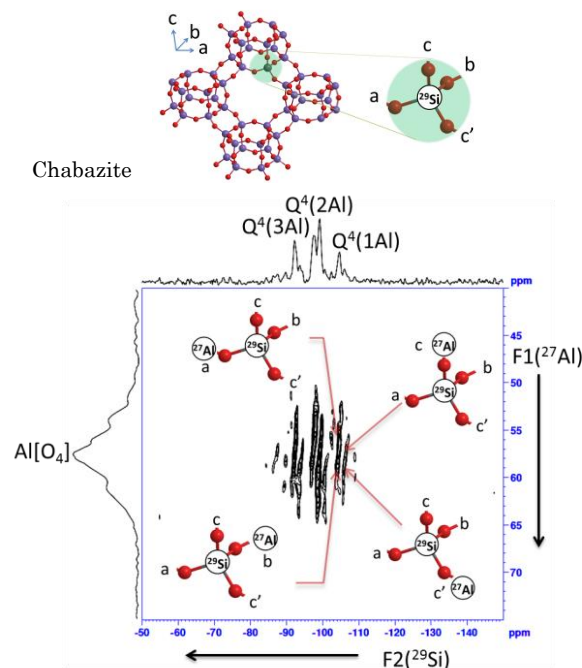


Figure 2. ^{27}Al - ^{29}Si HETCOR of K-CHA with some tentative assignments of cross-peaks in the $\text{Q}^4(1\text{Al})$ region.

参考文献

- 1) T. Yokoi et al, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 15303.
- 2) J. Klinowski et al, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 1459.
- 3) T. R. Gaffney, "Verified Synthesis of Zeolite Materials", **2001**, Elsevier Sci. B.V. pp.123.
- 4) Y. Cai et al, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 1480.
- 5) J. Dědeček et al, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 15303.

*高橋利和 takahashi.toshikazu@aist.go.jp

たかはしとしかず、きよすみよしみち、やすだひろゆき

ゼオライトの固体 NMR 測定での観測核の緩和過程に常磁性化学種が与える影響

(横国大院工)○稲垣怜史*・福岡拓也・西田祐二・川村 出・窪田好浩

1. 緒言

多孔質シリカ材料のsilanol (SiOH) の定性・定量に高分解固体NMR測定が強力なツールとして用いられている。しかし ^{29}Si 核の固体NMR測定では、天然存在比が低い、緩和時間が長い、などの問題がある。そこで我々はこれまでに、 Cu^{2+} などの常磁性金属イオンが ^{29}Si 核の緩和速度を促進する効果を利用してゼオライトおよび規則性メソポーラスシリカの高分解固体NMRの迅速測定が可能であることを報告した¹⁾。本研究ではTEMPO, TEMPOLといった常磁性ニトロキシラジカルがゼオライトの ^{29}Si 核の緩和に与える影響について検討した。また ^{27}Al MAS NMR測定によるゼオライト骨格内のAl配置の解析が検討されており、我々も Pr^{3+} の常磁性による ^{27}Al 核の緩和促進効果を利用してYNU-3 (MSE型ゼオライト) 中のAl配置の解析を試みている²⁾、この進捗も報告する。

2. 実験

^{29}Si MAS NMR測定の検討には純シリカなゼオライトベータを調製して用いた。疎水的なゼオライトベータ (beta_HF) は水熱合成時に原料混合物にフッ酸を添加することで調製³⁾、親水的なゼオライトベータ (beta_OH) はフッ酸を加えずに水熱合成により得た⁴⁾。所定量のTEMPOまたはTEMPOLのエーテル溶液にゼオライトベータを浸漬し数分間攪拌した後エバポレーターでエーテルを留去することでニトロキシラジカル (0.1 mmol/g-zeolite) をマイクロ孔に内包したゼオライトベータを得た。また既報¹⁾に従い、1.0 mmol-Cu/g-zeoliteとなるように Cu^{2+} を担持したゼオライトベータも調製した。 ^{29}Si dipolar-decoupling (DD) MAS NMR測定にはAVANCE III (Bruker, 600 MHz)を用い、MAS速度10 kHzにて3, 5, 10, 15, 20, 30 sの繰り返し時間で各々1024回積算した。YNU-3の ^{27}Al MAS NMRの検討は既報²⁾にて実施した。

3. 結果・考察

3.1 常磁性ニトロキシラジカルの ^{29}Si 核の緩和への影響

2種のゼオライトベータについて25°Cでの水蒸気吸着等温線を測定し、相対圧0.9での水蒸気吸着量を比べたところ、beta_HF (1.3 mmol/g)がbeta_OH (15 mmol/g)に比べて非常に疎水的であることが確かめられた。

未修飾のbeta_HFでは、 $\text{Q}^4 [= (\text{SiO})_4\text{Si}]$ に由来するピークが-110~-117 ppmの間に観測された。この試料では繰り返し時間3 sのスペクトルは、30 sのスペクトルに比べてピーク強度が大幅に減少していた。親水的なゼオライトベータでは1.0 mmol-Cu/g-zeoliteの Cu^{2+} 修飾を行うことで、 ^{29}Si 核のspin-lattice relaxation rate (縦緩和速度) を飛躍的に促進できることを見出している¹⁾。しかし Cu^{2+} /beta_HF (Fig.1a)では、縦緩和速度の促進効果はほとんど見られなかった。これは、beta_HFでは疎水性が高く、修飾処理時

に Cu^{2+} がゼオライトのマイクロ孔内に入り込まず、粒子内の ^{29}Si 核と近接することができなかったためと考えられる。そこで常磁性を有するニトロキシラジカルであるTEMPOまたはTEMPOLの修飾をbeta_HFに行った。TEMPO/beta_HFでは ^{29}Si 核の縦緩和速度を顕著に促進できたものの、ピークのブロード化が顕著に起きていた。これはTEMPOが ^{29}Si 核のspin-spin relaxation rate (横緩和速度) も促進したためと推測できる。一方、TEMPOL/beta_HF (Fig.1b)では、わずかにピークのブロード化が見られるものの選択的に縦緩和速度を促進できることが明らかとなった。またTEMPOLによる縦緩和速度の促進効果は親水的なbeta_OHでも得られており、ニトロキシラジカルは Cu^{2+} に比べてゼオライトの ^{29}Si 核の緩和速度を促進する試薬として汎用性が高いことが明らかとなった。

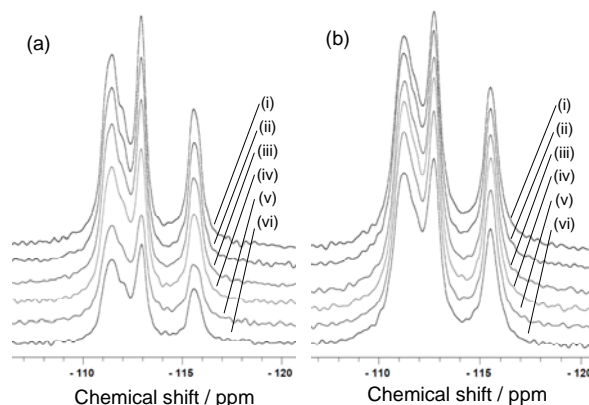


Fig. 1 ^{29}Si DD MAS NMR spectra of (a) 1.0-Cu/beta_HF and (b) 0.1-TEMPOL/beta_HF by various recycle times of (i) 30 s, (ii) 20 s, (iii) 15 s, (iv) 10 s, (v) 5 s and (vi) 3 s.

3.2 Pr^{3+} の ^{27}Al 核の緩和への影響

YNU-3の ^{27}Al MAS NMRスペクトルでは、同一のMSEトポロジーをもつMCM-68では現れない59 ppm付近にピークが現れること、また Pr^{3+} /YNU-3では59 ppmのピーク強度が保持されるのに対し、MCM-68と共通で現れる54 ppmのピークが減少することを報告した²⁾。その後、この検討に用いたYNU-3にはCHAおよびorthoclaseが含まれていることがわかった⁵⁾。また調製条件を検討してMSE相のみからなるYNU-3では59 ppm付近のピークは現れなかった。このことから Pr^{3+} の常磁性による緩和促進の効果はマイクロ孔に入り込むことで粒子内のAlに近接することで十分、発現することが確認できたと言える。

- 1) S. Inagaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13523 (2013)
- 2) 稲垣ら, 第30回ゼオライト研究発表会予稿集, C26 (2014)
- 3) J. Pérez-Pariente *et al.*, *J. Catal.*, **124**, 217 (1990)
- 4) R.J. Saxton, US Patent 545351 (1995)
- 5) 池田ら, 第30回ゼオライト研究発表会予稿集, C25 (2014)

稲垣怜史, sinagaki@ynu.ac.jp

いながきとし・ふくおかたくや・にしたゆうじ・かわむらいずる・くぼたよしひろ

4 個の表面コイルを用いた小型酸素濃縮器用 ゼオライト充填層内の吸着水分量の NMR 計測

(慶大理工) ○小川邦康*・小林浩紀

1. 緒言

小型酸素濃縮器には小型化・低価格化のために除湿器がない。ゼオライト充填層には水分を含む空気が供給されるため、ゼオライト充填層に水分が吸着して数ヵ月間の運転で排出酸素濃度が低下する。

PSA (Pressure Swing Adsorption) 操作中に充填層の吸着水分量をその場計測できる手法があれば、水が吸着し難い充填層構造やガス操作を探索できる。

本研究では、4 個の小型 NMR コイルをゼオライト充填層に挿入し吸着水分量の時間変化を計測した。

2. 小型 NMR コイルと吸着水分量の計測方法

NMR 計測を行う小型 NMR コイルの写真を図 1 に示す。コイルの長軸内径が 9 mm、短軸内径が 1.2 mm、線径 50 μm の導線を 13 回巻いて製作した。

ゼオライト充填層は、図 1 のように内径 33 mm、長さ 160 mm の円筒形アクリル容器内にゼオライト (OXYIV-700、ユニオン昭和) を充填した。4 つのコイルは円筒容器の内側壁面に貼り付けた。

小型酸素濃縮器は実験用に特別に製作された装置 (医器研。酸素排出流量は 0.5 L/min) を用いた。

4 個の小型 NMR コイルは 8 CH パラレル NMR 計測システム (エム・アール・テクノロジー社) に接続し、1 T 100 mmGap の永久磁石に挿入して NMR 信号を取得した。共振周波数は約 44 MHz であった。

CPMG 法の励起パルス間隔は 300 ms、積算回数は 64 回とした。計測時間は 15 分間であった。

質量で計測した所定の吸着水分量のゼオライトで NMR 計測を行い、信号強度を水分量に換算した。

3. ゼオライト充填層内の吸着水分量の計測結果

ゼオライト充填層の吸着水分量の計測結果を図 2 に示す。空気供給側に最も近い CH1 での吸着水分量は 10 時間程度で 20 wt% に達した。CH2 の吸着水分量は約 20 日で 20 wt% に達したが、高含水と低含水域の境目であったため、激しく増減を繰り返した。

CH3、4 の吸着水分量の拡大図を図 3 に示す。CH3、4 の吸着水分量は徐々に増加するが、150 日経過した後でもその値は 1~1.5 wt% 程度であった。

4. 結論

小型酸素濃縮器のゼオライト充填層内の吸着水分量を時系列で計測するために 4 個の小型 NMR コイルを充填層に挿入して NMR 信号を取得した。空気供給側近傍の含水量は 10 時間程度で 20 wt% に、中

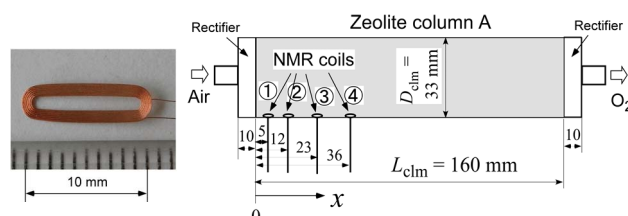


図 1 左：小型 NMR コイルの写真、右：ゼオライト充填層の寸法と充填層内に挿入された 4 つの小型 NMR コイルの位置

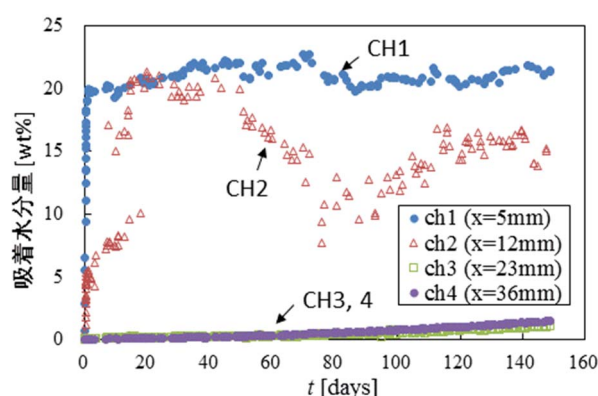


図 2 小型 NMR コイル CH1~4 で計測されたゼオライトの吸着水分量

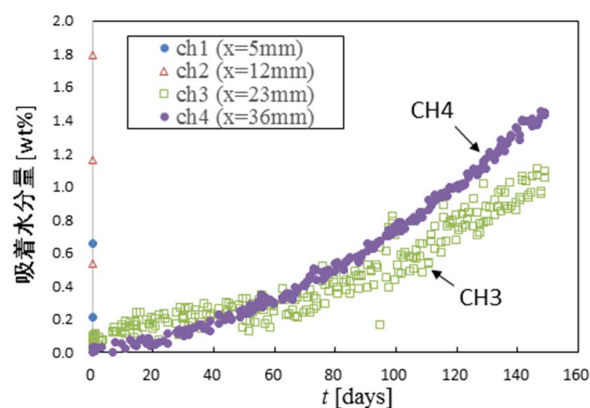


図 3 小型 NMR コイル CH3、4 で計測されたゼオライトの吸着水分量 (拡大図)

央部の 150 日後の水分量は 1~1.5 wt% であった。

謝辞 科学研究費補助金 (基盤研究 (B)、課題番号 24300086) の助成を受けた。お礼申し上げる。

*小川邦康、慶應義塾大学 理工学部 機械工学科
〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1
Fax: 045-566-1495、ogawa@mech.keio.ac.jp

おがわ くにやす、こばやし こうき

耐熱性球状ポリマーの合成と機能性材料としての応用

(北九州市大) ○今井裕之*・塚本悠介・後藤桂吾・中山祥吾
・寺坂一沙

1. 緒言

炭素材料は、高い熱耐性、導電性、化学的不活性、疎水性などの特性から、触媒担体、ガス吸着・分離材、電極材など多様な用途への応用が考えられている。また、炭素材料への化学処理により、表面にスルホ基等の官能基を付与することで、固体触媒としての活用も見出されている¹⁾³⁾。

本研究では、熱耐性を持つ球状の炭素材料の合成検討を行った。球状材料では、微粒子にすることで比表面積を高くすることができ、また、球のサイズを変えることで材料の多様化を図ることができる。ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルなどの高分子での球状材料の合成は知られているが、これらのポリマー球は熱により、容易に分解してしまう。熱耐性を持つ球状材料を合成することで、鋳型への応用など用途の広範化が期待される。

2. 実験

ポリマー球の合成は以下の手順で行った。界面活性剤としてトリブロックコポリマー (F-127)、炭素源としてフルフリルアルコールを用いた。これらの原料をエタノール/HCl 水溶液中で溶解し、均一になるように室温下で 24 h 攪拌した。混合溶液に硫酸を加えて攪拌し、その後、溶媒を蒸発させて生成物を得た。得られた生成物は水洗、乾燥後、窒素雰囲気下で 300°C 加熱処理を行った。生成したサンプルは N₂ 吸脱着、SEM 測定により構造の評価を行った。

3. 結果と考察

図 1 に合成したサンプルと各種処理を施した後の SEM 像を示す。フルフリルアルコールを硫酸中で縮合させることで、約 1 μ m の球状ポリマーを合成できた (図 1a)。しかし、80°C に加熱すると、容易に球が分解し、大きな塊となった (図 1b)。フルフリルアルコールの重縮合をより進行させるため、硫酸を加えた後、80°C で加熱攪拌を行った。得られたサンプルは、球状で、約 800 nm のサイズであった (図 1c)。このサンプルは N₂ 雰囲気下、300°C での加熱後も球形を維持していた (図 1d)。N₂ 雰囲気下で加熱処理したサンプルは、さらに、ゼオライト合成条件下 (MCM-22 の合成ゲル中、150°C, 7 days) (図 1e) や、濃硫酸処理 (150°C, 15 h) (図 1f) においても球形を維持する高い耐久性を示した。一方で、加熱処理を行わない場合では、ゼオライト合成条件や濃硫酸処理により、球が崩れて互いに混ざり合い、大きな塊

になることが観測された。これらのことから、球状ポリマー合成の際の硫酸中での熟成および続く N₂ 雰囲気下での加熱処理が球状ポリマーの耐久性の向上に重要であることが分かる。

また、合成に用いる原料の組成比や硫酸中での熟成条件を調整することで、生成する球状ポリマーの粒子サイズを調整できることを見出した。

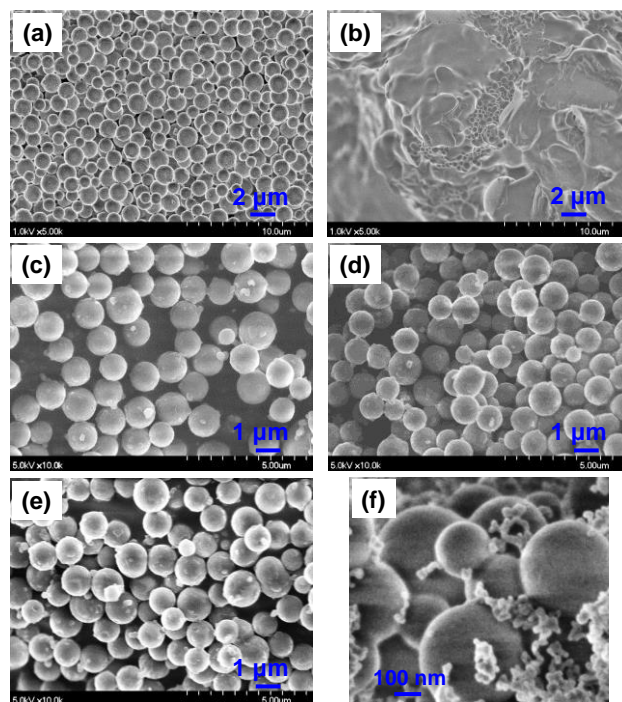


図 1 合成サンプルおよび各種処理後のサンプルの SEM 像。(a) 合成後 (熟成なし), (b) (a) の 80°C 加熱後, (c) 合成後 (熟成あり), (d) (c) の N₂ 雰囲気下 300°C 加熱後, (e) (d) の濃硫酸中 150°C 処理後, (f) (d) のゼオライト合成条件下での処理後。

参考文献

- 1) S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12787 (2008).
- 2) W. Xin, Y. Song, *RSC Adv.*, **5**, 83239 (2015).
- 3) A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Top. Catal.*, **52**, 801 (2009).

*今井裕之 Fax: 093-695-3398

e-mail: h-imai@kitakyu-u.ac.jp

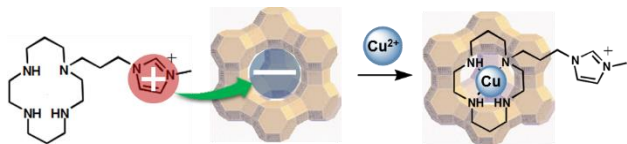
いまいひろゆき・つかもとゆうすけ・ごとうけいご・
なかやましょうご・てらさかかずさ

カチオン部位を導入した配位子を有する金属錯体内包ゼオライトの合成とその機能

(名工大院工) ○後藤博紀*・永井琢也・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹

1. 緒言

Faujasite 型ゼオライトは、出入り口が内部細孔よりも狭いケージ型の細孔を持ち、金属錯体を内包させる担持体として広く利用されている¹⁾。金属錯体内包ゼオライトの合成法は、ゼオライト合成法、ship-in-bottle法、flexible ligand法などが一般的であるが²⁾、いずれの合成法においても高温高压条件を必要とするため、内包できる錯体が非常に安定なものに限られる点や副生成物が多く生じるといった問題点がある。そこで本研究では、ゼオライト骨格が負電荷を持っている特長に着目し、正電荷を持つ部位を導入した配位子を用いて静電相互作用を駆動力として配位子のゼオライト細孔内への内包を行い、その後錯体合成を試みた。また、得られた金属錯体内包ゼオライトによる酸化反応も検討した。



Scheme 1. New preparation method of metal complex encapsulated in zeolite

2. 実験

カチオン部位を有した新規配位子の合成はNMRスペクトル測定、Massスペクトル測定により確認した。続いてゼオライトを懸濁させた溶媒中に得られた配位子を溶解・攪拌することにより、配位子を内包したゼオライトを合成した。この配位子を内包したゼオライトに対しメタルソースを加えることにより、ゼオライト細孔内で錯体の合成を行った (Scheme 1)。ゼオライト内部での錯体の合成は各種分光学的測定および窒素吸着測定により確認した。また、得られた金属錯体内包ゼオライトによる有機化合物の酸化反応についても検討した。

3. 結果

UV-vis・DR spectra より金属錯体内包ゼオライトは均一系錯体に近い吸光特性を確認した。また、EPRスペクトルの結果から、錯体の合成を確認した。得られたEPRスペクトルは非常にシャープであり、このことより金属錯体がゼオライト細孔内に広く分散している事が示唆された³⁾。

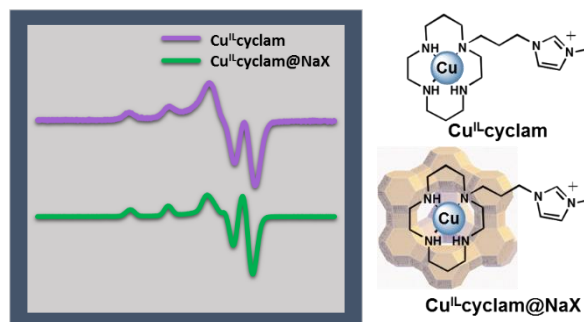


Figure 1. EPR spectra of Cu^{II}-cyclam

さらにBET表面積の減少からゼオライト細孔内への金属錯体の固定を確認した。

また金属錯体をゼオライト細孔内に内包させることにより、均一系錯体と比較して触媒性能に違いが生じたので合わせて報告する。

4. 参考文献

- 1). J. Cejka *et al.*, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- 2). A. G. Gabrielov *et al.*, *J. Inclus. Phenom. Molec. Recogn. Chem.*, **1995**, 21, 159.
- 3). H. Masuda *et al.*, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2015**, 19, 372.

*後藤 博紀 Fax : 052-735-5209

E-mail : cke13324@stn.nitech.ac.jp

ごとうひろき・ながいたくや・いのまたともひこ・おざわともひろ・ますだひでき

銅配位高分子の制約ナノ空間における選択的吸着

(†東農工大院工、‡岡山大学) ○近藤篤^{†*}、矢代大樹[†]、岡田直弥[†]、
大久保貴広[‡]、前田和之[†]

1. 緒言

無機-有機ハイブリッド材料の 1 つである配位高分子は Metal-organic framework と呼ばれ、金属イオンや有機配位子などのビルディングユニットを様々に組み合わせることで多彩な骨格構造を構築でき、精密に細孔を制御できるため、多方面から注目を集めている。我々は、そのような配位高分子の中で、構造柔軟性を示す材料に注目し、その吸着特性を評価している。例えば、二次元層状構造をもつ $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]$ (bpy = 4,4'-bipyridine) はダイナミックな構造変化により高選択的吸着特性を示す^{1,2)}。また、上記以外の柔軟性配位高分子においても複数の材料で優れた吸着分離特性が報告されている³⁾。これらの材料の示す共通の特徴は、ガスの種類に応じて構造変化する点にある。

近年、我々は制約ナノ空間を有する配位高分子 $[\text{Cu}(\text{tpt})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)$ (tpt = 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine、以下 Cu-tpt-as) を合成し、その吸着特性と構造柔軟性との関係を検討している。Cu-tpt-as は真空加熱処理をすると CH_3CN が脱離して $[\text{Cu}(\text{tpt})(\text{BF}_4)]$ (以下 Cu-tpt) へと組成変化するが、結晶構造には大きな変化は見られない。また、Cu-tpt は N_2 を吸着せず CO_2 を吸着するが、 CO_2 の吸着前後で大きな構造変化を示さない。本研究ではこれまでの柔軟性配位高分子とは異なる、このような選択的吸着特性の解明を目的として各種検討を行った。

2. 実験

配位高分子 Cu-tpt-as は、413 K で $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ と tpt (モル比 2 : 1) を CH_3CN 中で 72 時間反応させて得た。得られた配位高分子を用いて、真空加熱処理前後および蒸気暴露状態の XAFS 測定を Photon Factory で行った。また、蒸気吸着状態での XRD パターンを SPring-8 で測定した。

3. 結果と考察

配位高分子 Cu-tpt は 200°C での真空加熱処理により CH_3CN を脱離するが、その過程および大気暴露の過程においても大きな構造変化は見られなかった。大気暴露体 (以下 Cu-tpt-air) は CHN 元素分析、TG 測定から銅イオン 1 つに対して約 1 分子の水を取り込んでいることがわかった。Cu-tpt-as、Cu-tpt、Cu-tpt-air の XAFS スペクトルを比較すると、Cu-tpt-as と Cu-tpt-air は非常に類似していたのに対し、Cu-tpt は 1s-4p 遷移に帰属できる 8983 eV の吸収バンドが他の 2 つと比較して強くなっており、銅(I)の 4p 軌道への遷移確率が高いという結果が得られた。これは、前処理によりアセトニトリルが脱離し、大気暴露で水が配位することと矛盾しない。続いて、吸着する水

およびエタノール蒸気に暴露した状態と、吸着しないプロパノールに暴露した状態で測定された XAFS スペクトル (図 1) を比較すると、吸着しないガスであるプロパノールに暴露してもほとんど変化が見られないのに対して、吸着する水やエタノールに対して 8983 eV に比較的大きな吸収の減少が見られた。これらのことから、吸着過程において吸着分子が金属イオンに作用して、吸着が発現していると考えられる。

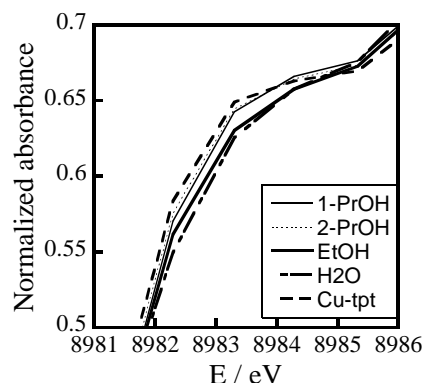


図 1. 各種蒸気導入前後の XAFS スペクトル。

4. 結言

制約ナノ空間を有する配位高分子 Cu-tpt が示す選択的吸着機能の解明を目的として、XAFS および XRD パターン測定をガス吸着状態で行った。その結果、骨格構造の大きな変化を示さないにもかかわらず分子選択性を示す理由は、吸着分子と金属イオン間の相互作用が重要な働きをしていることが明らかとなった。

参考文献

- 1) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano. Lett.*, **2006**, 6, 2581.
- 2) A. Kondo, N. Kojima, H. Kajiro, H. Noguchi, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 4157.
- 3) J. Seo, C. Bonneau, R. Matsuda, M. Takata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9005-9013.

*近藤 篤, E-mail: kondoa@cc.tuat.ac.jp

TEL/FAX: 042-388-7040

こんどうあつし、やしろたいき、おかだなおや、
おおくぼたかひろ、まえだかずゆき

高い充放電容量を発現する規則性メソポーラスカーボン電極の調製法の開発

(横国大院工)○稲垣怜史*・中尾太一・三木俊宏・黒田直人・山口哲平・近藤裕毅・窪田好浩

1. 緒言

規則性メソポーラスカーボンは活性炭に代わる電気二重層キャパシタ (EDLC) の電極材として注目されており、我々も検討を進めている¹⁾。EDLCの充放電容量の向上には、最適なメソ孔径・かさ密度を維持したまま、表面積あたりのイオンの吸着密度を高める必要がある。これには炭素材料の炭素の質をアモルファスからグラファイトへ変換してedge面を露出させること²⁾が有効である。本研究では、規則性メソポーラスカーボンの、Co, Ni, Feなどの金属触媒による炭素質の変換を試み、EDLC充放電容量との相関を検討した。

2. 実験

既知の手法でIa3d構造をもつ規則性メソポーラスシリカSi-MCM-48を得た。次いでCo(NO₃)₂を担持し550℃で焼成してCo/MCM-48 (0.37 mmol-Co/g-SiO₂)を得た。またMCM-48を得るための原料混合物にCo(NO₃)₂を添加して合成を実施し、[Co]-MCM-48 (0.48 mmol-Co/g-SiO₂)を得た。メソポーラスシリカにシュウ酸を含んだフルフリルアルコール (FA) を浸み込ませ、90℃で3日間重合させた後、電気炉を用いて減圧下1000℃ (または所定温度) で炭化した。次にメソポーラスシリカをフッ酸でエッチングすることで規則性メソポーラスカーボンCMK-1を得た。試料の構造評価としてXRD測定、窒素吸脱着測定、ラマン分光、TG-MS分析、¹³C MAS NMR測定などを行った。調製したメソポーラスカーボンにアセチレンブラック、polyvinylidene difluoride (PVDF) を加えて混練し、アルミ箔上に塗布した後、円形に成型した。対極に活性炭電極、参照極にAg金属を用い、1 mol kg⁻¹ Et₄N⁺BF₄⁻のpropylene carbonate (PC) 溶液を電解液として三極式セルを構成し、電位範囲-1.0~+1.0 V vs. Ag/Ag⁺にて電流密度2~10 A g⁻¹の範囲で定電流充放電試験を行い、負極放電時のEDLC容量を算出した。

3. 結果・考察

3.1 シリカ骨格内包金属触媒と担持金属触媒の比較

この検討ではCo/MCM-48, [Co]-MCM-48, Si-MCM-48のそれぞれを鋳型として得られる炭素レプリカをEDLC電極として充放電容量を比較した。FAを炭素源として600℃で炭化した場合にはどのMCM-48からもレプリカのCMK-1を得ることができなかったが、700℃以上で炭化して得た炭素体はいずれも、I4₃₂構造をもつCMK-1であった。調製したCMK-1を電極とした充放電容量 (電流密度2A/g)を表1に示す。ここで重量あたりの充放電容量をC_g (F/g)、表面積あたりの充放電容量をC_s (μF/cm²)と表す。Si-MCM-48を鋳型にしたCMK-1では、800℃以上で炭化することで充放電現象が観測されたのに対して、Coを含むMCM-48から得たCMK-1では、700℃の炭化でも充放電挙動を示すことがわかった。これはCoの触媒作用

により700℃で炭化が進行したためと考えられる。また[Co]-MCM-48よりもCo/MCM-48から得たCMK-1が高い比表面積あたりの充放電容量C_sが得られた。これは触媒成分を担持することでFAの炭化に関与できるCoが多くなるためと推測している。

表1 各種CMK-1電極の充放電容量

MCM-48	炭化温度 (°C)	S _{BET} (m ² /g)	C _g (F/g)	C _s (μF/cm ²)
Coなし (0)	700	2400	0.4	<0.02
	800	2060	73.4	3.55
	1000	2170	96.4	4.44
Co担持 (0.37)	700	2290	96.0	4.19
	800	2600	120.1	4.62
	1000	2160	153.9	7.12
Co含有 (0.48)	700	2010	25.3	1.26
	800	1720	90.2	5.25
	1000	1270	83.6	6.58

3.2 フルフリルアルコール (FA) の炭化過程の検討

Si-MCM-48のメソ孔にFAを入れ、これを90℃で重合させた試料を出発として、200~700℃の炭化温度 (T/°C) で得たコンポジット体をFA/MCM-48_Tと呼ぶ。これらの試料の¹³C CP MS NMR測定を行った。NMRスペクトルを見ると重合させる前のFAモノマーは142, 110, 55 ppm付近に鋭いピークを与えた。FA/MCM-48_90では142, 110 ppmのピークがブロードになり、55 ppmのピークはほぼ消失した。また152, 62, 40, 25 ppm付近に新たなブロードなピークが現れた。末端メチレンのピーク (55 ppm) が消失し、FA重合体のメチレン由来のピーク (25 ppm) が現れたことから90℃の加熱処理でFAのオリゴマー化が進行したと言える。フラン環5位のC由来のピーク (142 ppm) が相対的に減少し、フラン環2位のCのピーク (152 ppm) が顕著に増加したことからもFAのオリゴマー化が支持される。一方、40 ppm付近の非常にブロードなピークの出現は、フラン環どうしのDiels-Alder反応により生じた生成物のCに由来すると推測できる。200ないし300℃に加熱温度を上げていくと、142 ppmのピークが徐々に減少して消失したことから、FAのオリゴマー化がさらに進んだものと考えられる。400℃以上に加熱すると新たに130 ppm付近に芳香族六員環由来のピークが出現した。500℃に加熱すると130 ppm以外のピークが減少し、FA/MCM-48_700では130 ppm付近のピークのみが観察されるようになった。従って500~700℃で炭素六角網面が形成すると考えられる。

1) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 928 (2009); S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **179**, 136 (2013)

2) T. Kim *et al.*, *Langmuir*, **22**, 9086 (2006)

稲垣怜史, sinagaki@ynu.ac.jp

いながきさとし・なかおたいち・みきとしひろ・くろだなおと・やまぐちてっぺい・こんどうゆうき・くぼたよしひろ

非ゼオライト長さによるゼオライト膜の透過機構検討

(芝浦工大) ○北嶋 元樹・青木 仁志・大浦 琴音
池田 歩・小野 竜平・野村 幹弘*

1. 諸言

アルコール/水系 PV (Pervaporation)においてアルコール透過選択性を示す分離膜としてシリカライトゼオライト膜が知られている¹⁾。しかし、多結晶体であるゼオライト膜にはゼオライト細孔の透過と結晶間隙の非ゼオライト細孔の透過が存在²⁾する。この微細構造が膜ごとに異なるためゼオライト膜の最適膜構造は不明瞭である。本研究では最適膜構造の指標となる非ゼオライト長さについて検討を行った。

2. 実験方法

α -Alumina 基材 (ϕ : 10 mm, L: 30 mm, ノリタケカンパニーリミテド製) に MFI 種結晶を用い二次成長法により水熱合成した³⁾。種結晶は既報³⁾に従い合成した。この MFI 粉末を遊星ボールミル(NP-100, THINKY)を用い、1700 rpm にて、30 min および 60 min 粉碎した。合成ゲル組成は $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{TPABr} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.37 : 0.22 : 583$ である。オートクレーブ中で 180°C 、16 時間結晶化させた。製膜後、 500°C 、16 時間焼成した。透過試験として H_2 , SF_6 を用い 25°C にて単成分ガス透過試験を、 60°C にてエタノール/水 (5/95 wt)系 PV 試験を行った。また、物理的評価として SEM (KEYENCE, VE-9800) および XRD (Rigaku, RINT-TTR3)を行った。

3. 実験結果および考察

Fig.1 に未粉碎種結晶および超粉碎 60 min 種結晶を用いて製膜したシリカライト膜の表面 SEM 像を示す。超粉碎種結晶を用いることで膜表面上に $1.1\ \mu\text{m}$ 程度の小さな結晶が成長した。XRD 測定より MFI に起因する回折が確認された。(002) 面に起因する回折が大きくなったことより、 c 軸に配向している可能性がある。

Fig. 2 に、単成分ガス透過試験の H_2 、 SF_6 透過率および PV におけるエタノール、水の透過率を示し、横軸に非ゼオライト長さを示す。非ゼオライト長さは、SEM 像より観察した平均ゼオライト結晶サイズの周囲の長さの合計値である。超粉碎種結晶を用いることで H_2 透過流束が $1.7 \times 10^{-6}\ \text{mol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{Pa}^{-1}$ から $5.2 \times 10^{-6}\ \text{mol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{Pa}^{-1}$ に向上した。非ゼオライト長さに比例して、 H_2 , SF_6 透過率が上昇することが観察された。 H_2/SF_6 透

過率比は 94 と同レベルであった。ゼオライト膜は多結晶構造であり、非ゼオライト長さが有効膜厚に関係すると推測される。この非ゼオライト長さの関係が外挿できるとすると、 H_2 透過率を $10^{-5}\ \text{mol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{Pa}^{-1}$ とするには非ゼオライト細孔を $4.9\ \mu\text{m}\ \mu\text{m}^{-2}$ (結晶径 = $0.4\ \mu\text{m}$) 程度にすれば良い。一方で、PV でのエタノールおよび水の透過率は非ゼオライト長さの依存性は小さかった。PV では伝熱などに起因する脱離律速であると考えられる。

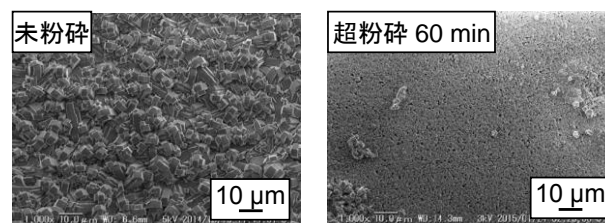


Fig. 1 シリカライト膜の SEM 表面像
(左:未粉碎、右:超粉碎種結晶使用)

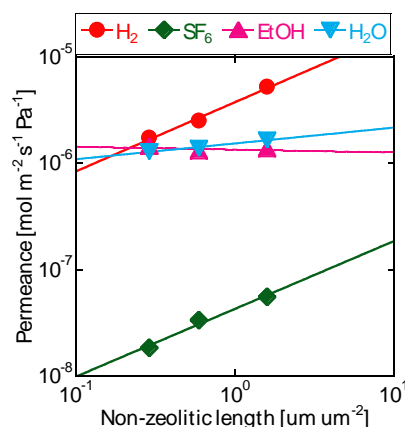


Fig. 2 非ゼオライト長さとの透過率の関係

5. 参考文献

- 1) T. Sano *et al.* *J. Membr. Sci.*, **95**, 221 (1994)
- 2) M. Nomura *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **187**, 203 (2001)
- 3) R. Zhou *et al.*, *Chem. Lett.*, **39**, 388 (2010)

野村 幹弘, *Lscathy@shibaura-it.ac.jp

きたじまもととき・あおきひとし・おおうちらことね・いけだあゆみ・おのりゅうへい・のむらみきひろ

マイクロ・メソ孔を有するアルミナ膜の光機能材料への応用

(産総研^A・川研ファインケミカル^B) ○小平哲也^{A*}, 永井直文^B, 水上富士夫^{A,B}

【序論】 一般的に、ゼオライトなどの酸化物多孔体は粉末であれば「白色」、単結晶を光学顕微鏡下で観察すれば「透明」である。この当たり前と思ってきた特徴のおかげで、これらの細孔に機能性有機分子、金属・半導体ナノ粒子を導入したホスト-ゲスト物質の創製と光機能化に関する研究が可能であった[1,2]。

Nagai と Mizukami はアルミニウムイソプロポキシドを酢酸水溶液中で加水分解し、更に水熱反応させることにより、ペーサイト相のアルミナナノファイバー（長さ:1-10 μm , 太さ:2-6 nm）（以下 NF と略記。）のゾルを合成することに成功した[3]。このゾルは乾燥させるだけで、並列した NF 間にマイクロ孔を有する透明自立膜にすることができる[3,4]。また、アルカリやアルコールのゾルへの添加によりファイバー間の静電反発力や水和特性が変わる結果、乾燥により形成される自立膜の NF の配列が乱されてメソ孔が NF 間に形成される。このメソ多孔体を水中に浸漬すれば、酵素や色素分子等の担体・吸着剤に利用できることも示された[5,6]。

この透明アルミナ多孔質膜はホスト-ゲスト物質作製の基盤材料[7]として有効であり、一方、アンモニア添加したメソ孔を持つアルミナ膜自身が従来の金属酸化物系多孔性物質では全く想像されなかった光反射機能[8]を示すことを我々は見いだした。ちなみに、後者は多孔性に由来する断熱特性においても優れた性能を有する多機能型の膜であるが、本発表では光機能を中心にこのアルミナ膜を俯瞰する。

【透明アルミナ膜を用いたホスト-ゲスト材料】 [7]

透明アルミナ膜はNFの長さが1400 nmのものを用いて作成し、図1(a)のTEM像で示すようにNFの一軸配向が観察される。この膜に図1(b)で示すシッフ塩基分子の一種*N*-salicylidene-*p*-toluidine (ST)を気相吸着させるが図1(c)に模式的に示すように、NF間に形成される内径約0.7 nmの一次元状スリット細孔内の水分子を脱水した後に導入した。

ST分子が吸着されたアルミナ膜(ST-Al膜)は一樣な黄色を呈した。ST分子の吸着前後で比表面積は280 m^2/g から3 m^2/g まで減少したことから、細孔内に分子吸着していることを確認した。

さて、ST分子を用いた理由は、この分子が蛍光性を有し、かつ、遷移金属イオンと錯体を形成するからである。一価イオン(M^+)であれば、図1(b)の H^+ に代わり M^+ が配位結合する。この配位結合によりST分子が歪むことが予想され、それが蛍光特性にも反映されるはずである。

図2は0.1 Mの Zn^{2+} 水溶液にST-Al膜を浸漬した場合の膜の発光スペクトルの時間依存性である。発光は僅か10 min.で最大に達する。水溶液から取り出して発光強度を浸漬前と比較した場合、20倍以上の増大が確認できた。また、 1×10^{-5} Mの低濃度溶液でも約10倍の発光強度増大が起きた。では、元のST分子の結晶状態ではどうなのか？発光は0.1 Mの Zn^{2+} 水溶液に対し、たかだか10 %しか増大しなかった。これは、ST分子結晶が疎水性であり、水に分散しないこと、更に結晶の表面でしか錯体が形成されないためと考えられる。

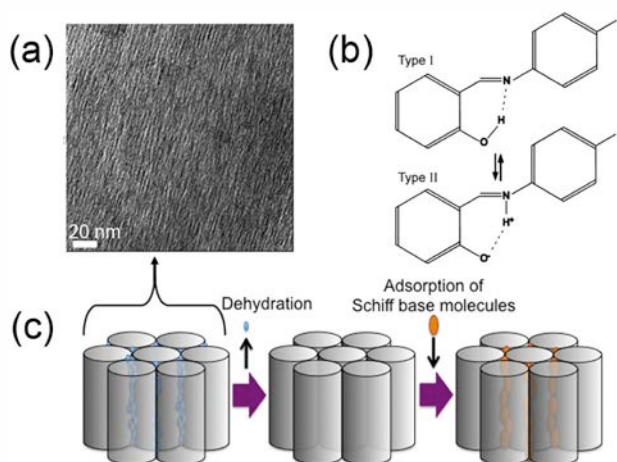


図1 (a): 透明アルミナ膜の TEM 像, (b): ゲストのシッフ塩基分子, (c): NF 間のマイクロ孔の模式図。

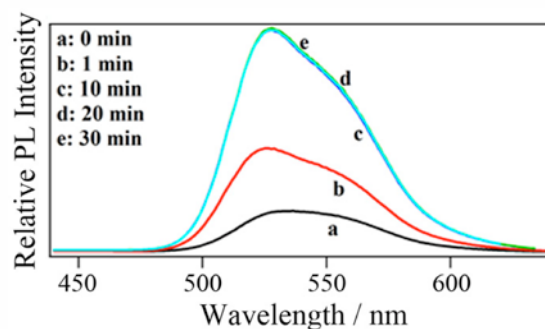


図2 0.1M の Zn^{2+} 水溶液に浸漬した ST-Al 膜の発光スペクトルの時間依存性。

*小平 哲也, kodaira-t@aist.go.jp

こだいら てつや, ながい なおふみ, みずかみ ふじお

Zn^{2+} だけでなく、 Co^{2+} や Eu^{3+} に対しても顕著な発光強度の増大が生じ、逆に、 Cu^{2+} に対しては1/10以下まで発光強度が減少する、イオン種依存性が確認された。

これらの結果から、ST-Al膜を使い、水溶液中の非常に希薄な遷移金属イオンを蛍光強度の変化として目視で検知する試薬や、これらのイオンを回収する吸着剤のような応用が期待できる。

【光反射能を有するメソ孔アルミナ膜】 [8] 前述したように、NFゾルにアルカリ（ここではアンモニア）を添加して形成される膜に対する影響を試していたところ、アルミナ膜が銀白色を呈することを偶然にも見いだした。広波長領域で最も高反射率を示すアルミナ膜作成条件を探索した結果、3000 nmの長さのNFゾルを用いると図3(a)に示す高反射率のスペクトルが得られた。図中の500–1400 nmでは、反射率の積分強度は70%にも達した。また、図3(b)のように、鏡などと同様に入射角と反射角が一致したところで最大の反射率が得られた。

金属酸化物が高反射率を示す起源を知るため、アルミナ膜の断面SEM観察を行ったところ、図4Aの結果を得た。NFが2次的に網目構造を形成し、それらが積層した構造を取っている。メソ孔は網目構造内に存在している。このような積層構造は自然界にも見られ、魚の表皮（鱗）や真珠層が代表的である。即ち、このアルミナ膜は生体模倣材料と呼べるが、より詳し

い考察を目的に、網目層の層厚を図4Bにより評価した。明るい縞状の部分が網目層であり、100–200 nmの不均一な層厚を有していた。また、部分的に隣接層と結合している箇所も存在する。

単一膜による光反射では膜表面と裏面からそれぞれ生じ、それらの間で干渉が起きうる。単純化すると、光の波長が膜厚の4倍のとき、両者は強め合う。即ち、400–800 nmの波長にて反射率は高くなり、定性的には図3(a)の結果と比較的一致している。このような構造に由来する干渉効果を利用した色は構造色と呼ばれる。

さて、この膜はベーマイト相であるが、この積層構造は γ , δ , θ , そして α -アルミナへ相転移する温度近傍の1473 Kでも安定であり、実際、反射スペクトルにも大きな変化は生じなかった。

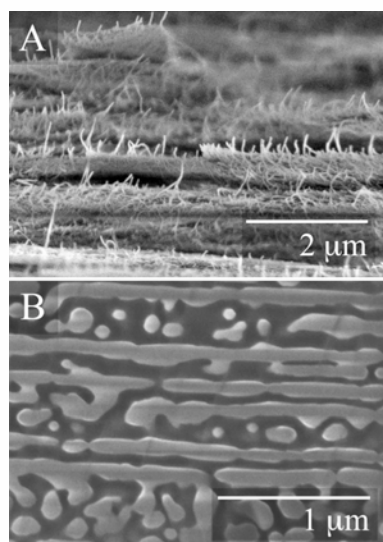


図4 A: アルミナ反射膜の断面SEM像, B:イオンミリングした断面像。

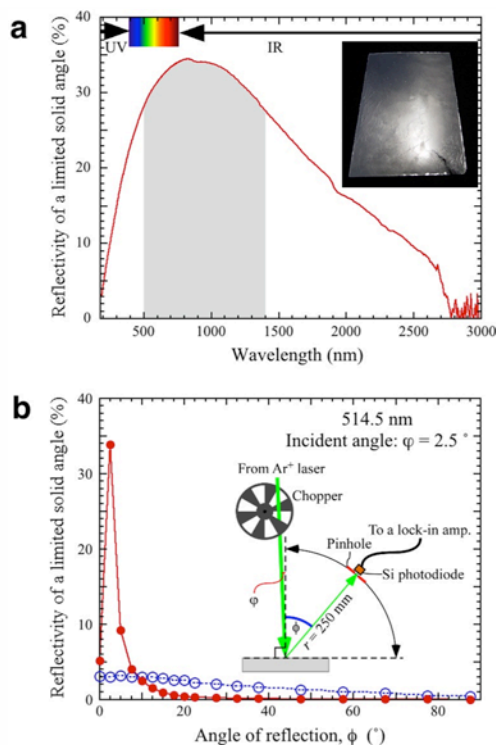


図3 (a):アルミナ膜の反射スペクトル(挿入図は反射膜), 及び(b): 514.5 nmにおける反射率の角度依存性。白抜きデータはベーマイト粉末。

【結論】 本発表ではホスト-ゲスト系の蛍光及び多層膜の光反射のみに触れたが、それ以外にも透明自立膜自身の発光や、希土類元素をドープした場合のEL発光など、多彩な機能を有している。更なる機能化のポテンシャルを有する材料と考えられる。

【謝辞】 本発表内容は、Z.G. Zhao, 鈴木洋平, 松田剛三, 伯田幸也, 阪東恭子, 高島浩 各氏との共同研究によるものである。また、NEDO, JST にも支援を受けた。ここに深謝の意を表する。

参考文献

- [1] 小平哲也, ゼオライト **14**, 12 (1997).
- [2] 小平哲也, ゼオライト **25**, 75 (2008).
- [3] N. Nagai and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.* **21**, 14884 (2011).
- [4] Z.-G. Zhao et al., *J. Mater. Chem.* **21**, 14984 (2011).
- [5] N. Nagai et al. *J. Mater. Chem.* **22**, 3234 (2012).
- [6] N. Nagai et al. *J. Mater. Chem.*, **22**, 21225 (2012).
- [7] Z.-G. Zhao et al., *J. Mater. Chem.* **22**, 9738 (2012).
- [8] T. Kodaira et al., *Adv. Mater.* **27**, 5901 (2015).

CO 酸化反応における $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの電子供与効果

(東京工大) ○北野 政明・Sharif Jafar・井上 泰徳・原 亨和・細野 秀雄*

1. 緒言

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライド(C12A7:e^-)は正に帯電した 12 個のケージ (直径約 0.4 nm) が壁面を共有して 3 次的に繋がって、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ で表される結晶骨格を形成しており、対アニオンとしてケージ内に電子(e^-)を包接している。また、 C12A7:e^- は化学的に安定で金属カリウムに匹敵する低い仕事関数を有した材料であり、その表面に Ru を担持すると、アンモニア合成触媒として優れた性能を示すことを我々は見いだしてきた¹⁾。本研究では、 C12A7:e^- に Ru を担持した触媒による CO 酸化反応を行い、CO 分子や O_2 分子活性化に及ぼす C12A7:e^- の電子注入効果について調べた。

2. 実験

CaO と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を 11:7 の比率で混合し、 1300°C で 10 時間加熱することで複合酸化物($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の混合物)を得た。これと金属 Ca を混ぜ、真空下 1100°C で加熱することで C12A7:e^- を合成した。Ru の担持は、物理混合した $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ と C12A7:e^- を真空下で加熱することで行った。CO 酸化反応は、固定床流通式反応装置を用いて行った。生成物はガスクロマトグラフで定量した。キャラクタリゼーションは、SEM, TEM, XRD, XPS などにより行った。

3. 結果と考察

C12A7:e^- および、様々な担体上に Ru を担持した触媒を用いて CO 酸化反応を行ったところ、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ や Ru/TiO_2 では転化率 50% に到達する温度 (T_{50}) がそれぞれ、 137°C と 128°C であったが、ケージ内に電子が入っていない触媒($\text{Ru}/\text{C12A7:O}^{2-}$)では、 T_{50} は 169°C であった。これは、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($14\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) や Ru/TiO_2 ($54\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) と比べて、 $\text{Ru}/\text{C12A7:O}^{2-}$ の表面積が小さく ($1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)、担持された Ru の分散性が悪いためであると考えられる。一方、 $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$ は $\text{Ru}/\text{C12A7:O}^{2-}$ と同様に表面積が小さい ($1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) にもかかわらず、 Ru/TiO_2 に匹敵する高い触媒活性を示した ($T_{50} = 125^\circ\text{C}$)。結果として、 $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$ の TOF 値は Ru/TiO_2 の 3 倍以上高く、 $\text{Ru}/\text{C12A7:O}^{2-}$ の 10 倍高い値となった。さらに、 $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$ の CO 酸化に対する見かけの活性化エネルギーは、調べた触媒の中で最も低い値を示した。これらの結果から、CO 酸化反応においてもアンモニア合成の場合と同様にケージ内の電子が Ru へ注入されることで反応を促進していることが示唆された。

反応メカニズムを調べるために、CO 酸化反応に

おける CO および O_2 分圧依存性を検討したところ、 $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$ 、 $\text{Ru}/\text{C12A7:O}^{2-}$ 、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ では、CO 分圧に対して正の依存性を示し、 O_2 分圧に対して負の依存性を示すことがわかった。これは、Ru 触媒上への O_2 (-4.98 eV) の吸着エネルギーが CO (-1.37 eV) よりも大きいため Ru が酸素被毒されやすいためであると考えられる。一方、 Ru/TiO_2 触媒の場合では、CO に対して負の次数、 O_2 に対して正の次数を示した。 TiO_2 担体は、格子酸素の欠損が生じやすく、Ru 上に吸着した CO 分子と Ru 近傍の TiO_2 格子酸素とが反応して CO_2 が生成する Mars-van Krevelen メカニズムで反応が進行していると考えられる (Fig. 1)。一方、 $\text{Ru}/\text{C12A7}$ 触媒では、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と同様に結晶骨格中に酸素欠損が生じにくいいため、Ru 上で吸着した分子同士による反応が進行していると考えられる (Langmuir-Hinshelwood メカニズム)。さらに、 $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$ の場合、 C12A7:e^- から Ru への電子供与により CO 分子や酸素原子への電子供与が促進され、 $\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ と $\text{O}^{\delta-}$ との会合脱離が加速されることで、活性化エネルギーが低減されていると考えられる¹⁾。

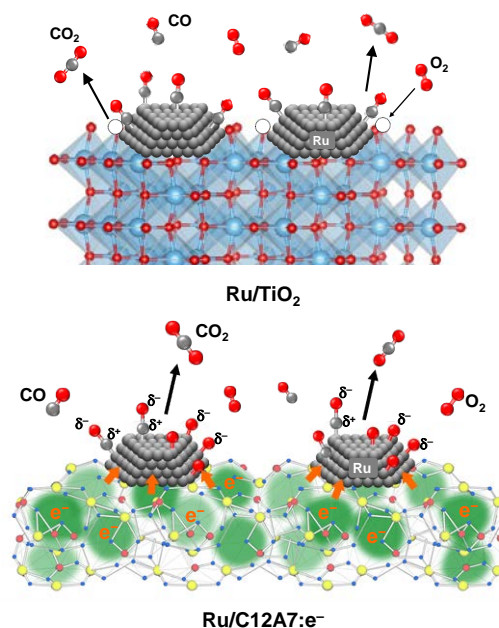


Fig. 1. Possible reaction mechanisms for CO oxidation over Ru/TiO_2 and $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$.

1) J. Sharif, M. Kitano, Y. Inoue, Y. Niwa, H. Abe, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11725 (2015).

*細野秀雄, hosono@msl.titech.ac.jp

きたの まさあき・シャリフ ジャファール・いのうえ やすのり・はら みちかず・ほその ひでお

AgMFI を利用した Xe 吸着・分離

(¹岡大院自,²大陽日酸 KK,³京工繊大院) 織田晃,¹ 鳥越裕恵,¹ 大久保貴広,¹
藤江和彦,² 飛騨野龍也,² 中村章寛,² 湯村尚史,³ 小林久芳,³ ○黒田泰重¹

1. 緒言： 近年, Xe はランプ, 診断医学の Xe-CT や MRI のプローブ, イオン推進エンジンなどに幅広く利用されるようになってきている. しかし, Xe の空気中の存在量は 0.087 ppm 程度であり, その利用のためには, 空気中の Xe の効率の良い分離を経た濃縮法の開発が不可欠である. また, 希ガスの Xe に関して無機化学の視点から見ると, 1962 年 N. Bartlett により Xe 化合物の形成がはじめて報告され,¹その後数百の Xe 化合物が合成されている.²そのような状況において, 我々は MFI 型ゼオライト中に形成された一価銅イオンの特異な電子状態を利用することによって, 室温でさえ Cu⁺-Xe 化合物が形成されることを見だし, その結合状態を明らかにした.^{3,4}しかし, 空気中に存在する多量の酸素が MFI 型ゼオライト中の Cu⁺イオンと特異な相互作用をするため, CuMFI を Xe 分離材として利用することは困難である. 本研究では, 酸素中, 室温で機能する効率の良い Xe 吸着・分離材の可能性を模索するために, 室温付近において酸素とほとんど相互作用しない Ag⁺イオンをイオン交換した試料を用い,⁵ AgMFI-Xe 系の相互作用を明らかにし, 分離材としての可能性の検討も行った.

2. 実験： 東ソー製の NaMFI(Si/Al=11.9)を NH₄NO₃ 水溶液でイオン交換し, NH₄MFI とし, その後の 773 K で真空熱処理により, HMFI とした. 銀イオン交換は AgNO₃ 水溶液で行い, AgMFI を得た. 同様の方法で AgFER (Si/Al=8.75) も調製した. これらの試料を 873 K または 473 K で真空熱処理を行い, 出発試料とした. 吸着等温線, 吸着熱, UV-Vis DR スペクトル, XAFS スペクトル, および Xe-NMR 測定を行った. DFT 法を適用した量子化学計算も行った. また, 分離性能評価のために, 破過曲線の測定も行った.

3. 結果と考察： 希ガスの Xe は銀イオン交換 MFI 型ゼオライトと, 室温でさえ, 強く相互作用する. 吸着量は室温, 平衡圧約 13 kPa 下, で 30 cm³/g ほどであった. 吸着熱は約 60 kJ/mol と求まり, Xe 凝縮熱の値(12.65 kJ/mol)と比べ, 極めて高い. この特性はゼオライト中に形成された Ag_m⁺種^{6,7}と Xe との間の特異な相互作用の存在を示唆する. 相互作用の特異

性についての知見を得るために Xe-NMR の測定を行った. 他のイオン交換 MFI 型ゼオライトのデータとの比較をした結果を右図に示す. 図より, AgMFI 試料では, HMFI, NaMFI, MgMFI

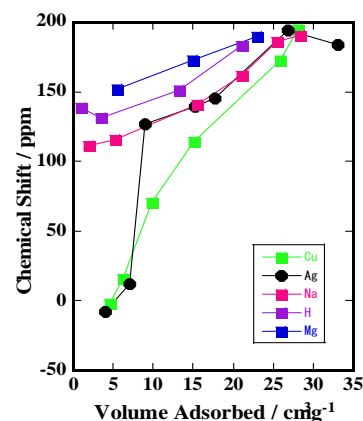


図1. Xe NMR at 300 K on MMFI.

における挙動と異なり, CuMFI-Xe 系の場合と似た挙動を示すことが明らかである. 即ち, 初期吸着領域において, 0 ppm 付近に Xe の化学シフトが観測され, 圧力の増加と共にその値は他の系と同様の 200 ppm の値をとる. 初期の高磁場側に観測される吸着領域は, Xe の高い吸着エネルギーの値や不可逆吸着が生じる領域に対応することがわかった. この領域で観測される化学シフトは Xe と Ag_m⁺種との化学結合の存在による. そのことを XAFS, UV-Vis 吸収スペクトルなどにより実験的に明らかにした. また, 計算化学的手法によって, この系における強い相互作用の要因を解明した. さらに, AgMFI 中における Ag_m⁺-Xe 間の相互作用に基づいて, Xe 吸着・分離特性および分離材としての有用性も明らかになった.

4. 文献： [1] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* 218 (1962); [2] W. Grochala, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1632 (2007); [3] T. Yumura, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 2392 (2010); [4] H. Torigoe, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2642 (2010); [5] Y. Kuroda, et al., *J. Colloid Interface Sci.* **333**, 294 (2009); [6] T. Yumura, et al., *Inorg. Chem.* **50**, 6533 (2011); [7] T. Yumura, et al., *J. Phys. Chem. C* **118**, 23874 (2014).

連絡先： 黒田泰重 E-mail : kuroda@cc.okayama-u.ac.jp ;
おだ あきら, とりごえ ひろえ, おおくぼ たかひろ, ふじえ かずひこ, ひだの たつや, なかむら あきひろ, ゆむら たかし, こばやし ひさよし, くらだ やすしげ