

「新規層状ケイ酸塩Hiroshima University

Silicate(HUS)の合成と応用」

広島大学 津野地 直

14. 研究室紹介

「東北大学多元物質科学研究所工学研究科応用化学専攻

ハイブリッド材料創製研究分野」 東北大学 芥川 智行

17. 編集後記

■巻頭言■

「高校生が教えてくれた〇〇」

福岡工業大学工学部生命環境科学科 宮元 展義

先日、高校生の化学コンテストの審査員を務める機会があった。将来の化学者のたまご達が、「化学部」などの課外活動 としてさまざまな実験研究を行い、その結果をまとめた要旨を事前提出し、大会当日に発表して順位を競う。放課後遅くま で実験や発表準備をしている状況や、指導されている先生のご苦労が目に浮かぶから、いい加減な採点はできない。しかも、 1つ1つの発表の後に、「では、審査員の先生から質問・コメントをお願いします」と来る。高校生達は「審査員の偉い大 学の先生方だから、化学のことは、何でも知っているんだろう」という「妄想」を持っているであろう。その期待を裏切ら ないよう、発表を聞きながら手元のiPadでこっそりといろいろ調べて、気の利いた質問とコメントをできるよう、必死であ った。

彼らは、高校レベルの知識で、研究設備など無いに等しい状況で、テーマを設定し、できる範囲で実験をして、考察し、 一定の結論を出そうとしている。例えば、「遠心分離の条件は?」と言う質問に、「手でしたので、はっきり、わかりませ ん」という答え。手で、ぶんぶん振り回したんだろうか?高校の先生が、少ない予算の中で、できる範囲のことを指導して いるのかと思うと、素晴らしいと思う。一方、大学附属高校の生徒が、大学の先生の指導を受け大学の施設も使って実験を しているような場合もあったが、質問しても要領を得ない。どうやら、自分たちが行ったはずの実験を自分たちで把握し切 れていないようだ。高級なことをしていても、言われるがまま、ブラックボックスの装置を使って、良く理解できずに地に 足がついていないのではダメ。自分で考えて、自分で実験したことを、自分で納得できるまで良く考察して、自分の言葉で 説明できていたら、自然と高評価になる。

ん?うちの研究室で、それができてるのって何人いたっけ?高校生達の熱心な研究発表を聞きながら、自分の研究室の惨 状を思い出してきた。せっかく高価で高性能の装置があるのに、全然実験せず、少しやったとしても言われたことだけをブ ラックボックスで理解もせずやって、発表させてみると全く要領を得ないというのが、よくある状況。しかし、学生の学力 が低い、やる気を出してくれなくて困る、などとぼやくつもりはない。大学の教員として研究をさせてもらってる以上、学 生を育てながらというのが大前提。授業や会議が忙しいと言い訳して、学生を指導し切れていない自分のふがいなさを、あ らためて高校生達に気付かされた次第である。希望に満ちあふれる若者達のはつらつとした姿を胸に刻んで、初心に返って 頑張らねば。

いやはや、こんな事を書いている私は、もう年寄りだなあ。低次元系光機能研究会も前身の新領域研究グループから数えたら10年目ですが、宮元研究室も同い年、ですもの。

著者紹介

宮元展義(みやもとのぶよし)

福岡工業大学工学部 生命環境科学科 准教授)

略歴: 2001年東京農工大学JST研究員、2003年早稲田大学JST研究員、2004年学位取得(博士(工学)(早稲田大学))、 2004年原子力機構博士研究員、2007年福岡工業大学講師、2010年から現職。

現在の研究分野/テーマ:無機層状物質、無機ナノシート、メゾポーラスシリカ、無機/高分子ナノ複合材料、ソフトマテリ アル、液晶、高分子ゲル、分子ロボティクス、DNA、コロイド科学、小角散乱法による構造解析など。

■レビュー■

ゼオライト合成の最新研究動向

広島大学工学研究院応用化学専攻 佐野 庸治・津野地 直

1. はじめに

分子レベルの大きさの均一なミクロ細孔を有する結晶性アルミノケイ酸塩ゼオライトは、その"分子ふるい作用"、"イ オン交換能"等により、石油改質および化学工業における固体酸触媒、窒素/酸素吸着分離剤、イオン交換剤、脱水剤等と して古くから幅広く用いられている。ゼオライトはその構造に由来したアルファベット3文字のコードが与えられるが(例 えば、faujasiteはFAU)、2016年9月現在で国際ゼオライト学会から認定されているゼオライト構造は231種類にも達し、未 だ増え続けている¹⁾。1948年にBarrerらにより人工的にゼオライトが水熱合成されてから約70年になるが、ゼオライト合成 に関する研究は世界で活発に行われ、合成技術に関する新たな発見が続いていることが分かる。本稿では、我々の結果も含 めたゼオライト合成研究に関する最近の動向を簡単に概説する。

2. 有機構造規定剤存在下でのゼオライト合成

一般的に合成ゼオライトは、骨格の構成元素であるSiとAl源を高アルカリ条件下で水熱処理することにより得られる。当 初、アルカリ源としては無機カチオンのみが用いられていたが、1961年に有機カチオン(4級アンモニウムカチオン)を用 いた新規ゼオライト合成が報告された。それ以降様々な分子構造の有機分子を細孔を構築する鋳型のようにみたて、その構 造を制御することによって、多様な構造を持ったゼオライトの合成が行われた。ゼオライト構築に寄与する有機物は構造規 定剤(Organic Structure-Directing Agent, OSDA)と呼ばれ、今なお様々な複雑な構造のOSDAが合成され、それらを用い て多くの新規な結晶構造を有するゼオライトが創出されている²⁾。OSDAにはアンモニウム塩を用いるのが一般的ではあるが、 テトラアルキルホスホニウム等のリンを含むOSDAを用いたゼオライト合成も報告されている。

新規な結晶構造のゼオライト合成の点からは、複雑な構造のOSDAは極めて有効であるが、工業化を考えるとコスト面での 課題もあり、2種類のOSDAを用いるゼオライト合成も検討されている。例えば、安価なテトラエチルアンモニウム水酸化物 とテトラメチルアンモニウム水酸化物を用いてUFI型ゼオライトが合成されている。電荷密度の小さなテトラエチルアンモ ニウムカチオンを最初に出発水性ゲルに添加するが、電荷密度の大きな低Si/Al比のアルミノシリケート種とは溶解種は形 成するが、両者の電荷密度が異なるため、結晶化は進行しない。次に添加するテトラメチルアンモニウムカチオンにより結 晶化が始まると考えられている(Charge Density Mismatch法)³⁾。

3. 種結晶を用いたゼオライト合成(OSDAフリーゼオライト合成)

ゼオライト合成ではOSDAは構造規定という重要な働きをするが、工業材料への応用の 観点からは、そのコストや有毒性が大きな課題となる。そのため、OSDAを用いないゼオ ライト合成(OSDAフリーゼオライト合成)は経済的で環境に優しいゼオライト合成とし て最近精力的に研究されている。MFI型ゼオライトについては既に30年前にOSDAフリーの 合成が報告されていたが⁴⁾、2008年にXiaoらにより^{*}BEA型ゼオライトがOSDAを加えないで 合成されたことが契機となり⁵⁾、これらの以外のゼオライト(RTHやCHA)のOSDAフリー合 成も報告された^{6,7)}。OSDAフリー合成では、水熱合成系に目的とするゼオライトの結晶を あらかじめ添加することが重要な要素となっている。添加するゼオライト(種結晶)は 目的ゼオライトの結晶成長を促進する役割を担っているが、大久保らは目的のゼオライ





トと、種結晶を添加せずに出発水性ゲルから形成されるゼオライトの間に共通のComposite Building Unit (CBU) が存在す ることを指摘し(CBU仮説、図1⁸⁾)、OSDAフリー合成における重要なファクターであるとしている。

4. ゼオライト水熱転換(ゼオライトを出発原料とした合成)

一般にゼオライト合成はアモルファス原料を用いて行われるが、その合成過程において最終的に生成するゼオライトとは 異なるゼオライトが中間生成物として時々観察される。これは合成過程で生成したゼオライトが熱力学的により安定な目的 のゼオライトへ転換することを示しており、ゼオライトを原料に用いたゼオライト合成のきっかけと捉えることができる。

実際に、Zones, Suboti cおよび窪田らによりゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成が既に行われ⁹⁻¹¹、その有用性が予見されていたが、既存の手法ではゼオライト以外にもアモルファス原料をSiおよびAl源として添加しており、ゼオライトのみを出発原料に用いたゼオライト合成に関する報告はほとんどなかった。このような観点から、我々はゼオライトを原料としたゼオライト合成「ゼオライト水熱転換法」に注目して研究を進めている。本手法は「原料ゼオライトの分解→局所的秩序構造を持つアルミノシリケート種(ナノパーツ)の生成→目的ゼオライトの再構築」というプロセスにより進行する

4-1. ゼオライト水熱転換におけるOSDAの影響

ゼオライト由来のナノパーツの構 造は、ゼオライトの分解過程に大き く依存することは容易に類推でき る。そこでまず、出発ゼオライト (FAU)の分解過程およびナノパーツ の集積によるゼオライト骨格の再構 築過程において、アルカリ源および OSDAとしての2つの機能を有する4級 アンモニウム水酸化物の種類を様々 に変えてゼオライト水熱転換を試み た。テトラメチルアンモニウム水酸 化物 (TMAOH) 、テトラエチルアンモ ニウム水酸化物(TEAOH)、ベンジル トリメチルアンモニウム水酸化物 (BTMAOH) 及びコリン水酸化物 (Choline)を用いて水熱転換条件を 詳細に検討した結果、 表1のように 6種類のゼオライトが得られた。 TMAOH存在下では6員環細孔を有する RUT型ゼオライト、TEAOHでは12員環 細孔を有する*BEA型ゼオライトが得



られた。BTMA0Hのみを用いて170 ℃で合成を行った場合には6員環細孔を有するMTN型ゼオライトがわずかに生成した。より 低温である125 ℃で水熱転換を行った場合には、FAU型ゼオライトと結晶構造が類似した8員環構造を持つCHA型ゼオライト が得られた。CHA型ゼオライトはNH₃によるNOx選択的還元(NH₃-SCR)触媒及び低級オレフィン合成触媒への応用の観点から 最近最も注目されているゼオライトである。また、NaClの代わりにNaOHを添加した高アルカリ性条件で水熱転換を行った場 合には、12員環細孔のOFF型ゼオライトが単一相で得られた。Cholineを用いた場合には、8員環細孔を持つLEV型ゼオライト が得られ、このゼオライトもFAUと高い構造類似性を持つ。最近、Cormaらは、TEAOHを用いることでFAU-CHAゼオライト水熱 転換が進行することを見出した(TEAOH/Si0₂比0.4)¹⁴⁾。我々が行ったFAU-*BEAゼオライト水熱転換ではTEAOH/Si0₂比が0.2 であったことを考えると、同一のOSDAを用いても水熱転換条件を最適化することにより既存とは異なる合成ルートを開拓可 能であると考えられる。

ところで、OSDA無添加でのゼオライト水熱転換を試み、FAU型ゼオライトからの*BEA、LEV及びMAZ型ゼオライトの合成に も成功した。得られたLEV型ゼオライト結晶のTEM写真には結晶内部に種結晶の一部と思われる粒子が観察され、EDX分析に より算出した結晶内部と外周部分のSi/A1比の値には違いがあった。これらの結果は、得られたLEV型ゼオライト結晶がコア -シェル構造を有していることを示しており、種結晶がゼオライト水熱転換中に新たなゼオライトの結晶成長の場となって いることを強く示している。FAU型ゼオライト水熱転換において、OSDAフリー条件下でのゼオライト合成ゲル組成および合 成温度は得られるゼオライトの種類にかかわらず非常に類似しており、種結晶表面での結晶成長に寄与しているナノパーツ の一部は同じ構造をしていることを示唆している。こうした観点から、*BEA、LEVおよびMAZ型ゼオライトの構成単位(CBU) を比較すると、4員環から構成されるハシゴ状のユニットが共通していることに気付く。このことは、出発ゼオライトと目 的ゼオライトの構造類似性が極めて重要な要因であり、出発ゼオライトの分解により生成する局所的秩序構造を有するナノ パーツが大きな役割を果たしていることを示している。ごく最近、ZonesらもOSDAフリーでのFAU型ゼオライト水熱転換によ る種々のゼオライト合成を報告しており、その中で種結晶から生成する構造ユニットと出発ゼオライトの界面での協奏効果 が重要であると指摘している15)。

4-2. ホスホニウムカチオンを用いたゼオライト水熱転換

テトラアルキルアンモニウムやアミン等の一般的なOSDAの代替としてテトラアルキルホスホニウム等のリンを含むOSDA を用いたゼオライト合成が報告されている²⁾。そこで、分子構造の簡単なアルキルホスホニウムであるテトラエチルホスホ ニウム水酸化物(TEPOH)を用いてFAU型ゼオライト水熱転換を試みたところ、AEI型ゼオライトの合成に成功した¹⁶⁾。AEI型 ゼオライトはCHA型ゼオライトと類似した骨格構造と3次元の8員環細孔(3.8×3.8 Å)を持つゼオライトであり、NH₃による Nox選択的還元(NH₃-SCR)触媒への応用の観点から近年最も注目されているゼオライトの一つである。またその合成には、 通常、N, N-ジエチル-2, 6-ジメチルピペリジニウム(DEDMP)のような複雑な構造を持つ環状アルキルアンモニウムがOSDAと して用いられているが(SSZ-39)、より安価なTEPOHは代替OSDAとして有効であることが示唆される。水熱転換条件を詳細 に検討した結果、NaFやNH₄Fなどのフッ化物塩の添加により、Si/A1比が13-20のAEI型ゼオライトの合成が可能となった¹⁷⁾。

本手法によって得られたAEI型ゼオライトは、通常の焼成処理(空気雰囲気下600℃焼成)ではTEPカチオンの分解/酸化 により生成する縮合リン種のため細孔の一部閉塞が起こり(P/A1 = 1.2)、BET比表面積および細孔容積は低い値を示して しまう。しかし、窒素雰囲気または真空下かつ高温条件での熱処理によって大幅にTEPカチオンを除去することができ(P/A1 = ca.0.2)、DEDMPカチオンをOSDAとして用いて合成したAEI型ゼオライトと同程度の細孔特性を示した。さらに、このリン がわずかに残存するリン修飾AEI型ゼオライトは、1000℃の熱処理後もほとんど結晶構造の崩壊が進行せず、DEDMPを用い て合成したリンフリーのゼオライトと比較して高い耐熱性を有することが分かった。この耐熱性の向上は、TEPカチオンが 分解する過程で、ゼオライト骨格中の架橋水酸基と反応し、P-O-A1結合が生成し脱アルミニウムが抑制されたためと推論し ている。

4-3.2種類のOSDAを用いた小細孔ゼオライト合成およびNH₃-SCR触媒への応用

表2 2成分混合系でのリン修飾CHA型ゼオライトの直接合成

Starting gel			Product					
Sample no.	N-OSDA /SiO2	P-OSDA /SiO2	Phase	Yield	Chemical composition		Micropore volume / cm ³ g ⁻¹	BET area / m ² g ⁻¹
					Si/Al	P/Al	U	U
1	0.30	0.00	CHA	99	12.1	0.00	0.35	933
2	0.25	0.05	CHA	93	12.1	0.02	0.35	943
3	0.20	0.10	CHA	89	11.0	0.05	0.34	887
4	0.15	0.15	CHA	88	10.8	0.06	0.33	893
5	0.10	0.20	CHA	85	10.9	0.12	0.32	863
6	0.05	0.25	CHA	85	10.6	0.22	0.32	855
7	0.03	0.27	CHA	86	11.1	0.51	0.28	737

Synthesis conditions: Temp.=150°C, Time=7 days, NaOH/SiO2=0.1, H2O/SiO2=5

N-OSDA = *N*,*N*,*N*-*trimethyl*-*1*-*adamantammonium* hydroxide(TMAdaOH), P-OSDA = tetraethyl phosphonium hydroxide (TEPOH)

上述のように、OSDAにホスホニウムカチオンを用いることにより、効率的なリン 修飾が進行し、ゼオライトの耐熱性が著しく向上することを見出した。しかし、適 切なリン含有量の調整には煩雑な操作を伴う。そこで、ホスホニウムカチオンを構 造規定剤かつリン修飾剤として活用し、アンモニウムカチオンとの混合系での高耐 熱性小細孔ゼオライトの合成を試みた¹⁸⁾。CHA型ゼオライト中のリン修飾率を制御 するために、合成時に添加するカチオン種の総量を一定(OSDA/SiO₂ = 0.3)とし、 テトラエチルホスホニウム水酸化物(TEPOH)および*N,N,N*トリメチルアダマンタ アンモニウム水酸化物(TMAdaOH)の添加割合を変化させ合成を行ったところ、結 晶性の高いCHA型ゼオライトを単一相で合成できた(表2)。得られるCHA型ゼオラ イトのSi/Al比は出発ゲル組成にほぼ影響を受けずほぼ一定であったが(Si/Al = *ca.*12)、P/Al比はTEPOH添加量に大きく依存し、リン修飾率の制御に成功した。ま た、N₂吸着測定により見積もられたミクロ細孔容積およびBET面積値も良好な値を 示し、2種の構造規定剤の併用によって細孔閉塞も改善されていることを確認した。



CHA型ゼオライトのXRDパターン

図2にP/A1比の異なるCHA型ゼオライトを高温(1050 ℃)で1 h熱処理した後のXRDパターンを示す。リン未修飾のCHA型ゼ オライトは完全に結晶構造が崩壊し、非晶質由来のブロードな回折パターンが観察されたが、リン修飾量が増加するととも に熱処理後においてもXRDピーク強度の低下は観察されず、効率的なリン修飾によって耐熱性の向上が確認された。AEI型ゼ オライトについてもDEDMPOHとTEPOHの2種類のOSDAを用いる同様な手法でリン修飾ゼオライトの合成に成功した¹⁹⁾。これら の結果は、リン含有OSDAを用いたゼオライトの合成・リン修飾は、小細孔径ゼオライトの耐熱性を向上できる有効な手段で あることを示している。

次に、このリン修飾小細孔ゼオライトのNH₃-SCR触媒への応用を検討した。Cu 担持CHA触媒は、硝酸銅水溶液にアンモニウム型のP/A1比の異なるCHA型ゼオライ トを入れ撹拌し、乾燥、その後550 ℃で1 h焼成を行うことで調製した。Cu担持 量は1.5 wt%とした。反応は、固定床流通式反応装置を用いてCu担持CHA触媒0.8 g、 混合ガス組成(200 ppm N0, 200 ppm NH₃, 10% 0₂, 3 % H₂0, バランス N₂)、GHSV = 60,000 h⁻¹、反応温度500-150 ℃の条件で行った。また、触媒の耐水熱安定性の 調査のため、10 %水蒸気を含む空気流通下900 ℃で1 h、4 hおよび8 h処理した 後の触媒に関しても活性を評価した。図3から明らかなように、リン未修飾CHA 触媒は、水熱処理時間の増加とともに、N0転化率が低下し、900 ℃、8 h水熱処 理後のN0転化率は50%程度であった。これは、高温の水蒸気によってゼオライト 骨格の脱アルミニウムが進行し、活性種Cuイオンが酸化銅などの非活性種へと変 換されたためと考えられる。一方、同条件での水熱処理後もリン修飾CHA触媒で は活性の低下は全く起こらず、反応温度200 ℃におけるN0転換率は80%以上を維 持し、本触媒が高い耐水熱性を有していることが明らかとなった。



図3 水熱処理時間とリン修飾およ び未修飾CHA触媒の200 ℃でのN0転 換率の関係

5. 無溶媒でのゼオライト合成

ゼオライト合成は通常水を溶媒とするが、Xiaoらは合成時の廃液の削減およびゼオライト収率の向上の観点から、無溶媒 でのゼオライト合成を精力的に行っており、工業的に有用なMFI、*BEAおよびCHA等のゼオライト合成に既に成功している^{20,21)}。また最近では、OSDAおよび溶媒いずれも使用しないで*BEAとMFI型ゼオライト合成も達成している²²⁾。

6. 流通系でのゼオライト連続合成

一般的にはゼオライト合成は耐圧容器を用いたバッチ式で合成される。最近、脇原らは通常のバッチ式では数時間から数 日間必要とされるAlPO₄-5(AFI)およびSSZ-13(CHA)合成をチューブ型反応器を用いた流通式の連続合成により、1~10分 程度で完了できることを報告している²³⁾。粘度の高い出発水性ゲルの連続供給という操作上の課題もあるが興味ある試みで ある。

7. 層状ケイ酸塩を用いたゼオライト合成

層状ケイ酸塩のシリケート骨格構造がゼオライトと高い構造類似性を 持つ事実から、ケイ酸塩シートを大きなナノパーツと捉え、架橋水酸基 の脱水縮合(幾何学的固相転換:Topotactic conversion)を経由したゼ オライト合成に関する研究も精力的に行われている^{24,25)}。この転換では、 層状ケイ酸塩の層間に存在するシラノール基同士の縮合によりゼオライ トの3次元骨格構造が得られる(図4)。MWWやFERが層状前駆体を経由し て得られるゼオライトであることはそれぞれ1994および1996年に報告さ れたが、層状ケイ酸塩のみから得られる新規のゼオライト(CDO、NSI、 RWR、RRO)が報告されたのを皮切りに、層状ケイ酸塩からのゼオライト



構築およびその転換過程は詳細に検討され、現在では10種以上のゼオライト骨格が層状構造から合成可能である。

8. 最後に

上述のように、ゼオライト合成に関する研究は世界で精力的に行われ新たな発見が続いている。理論的にはまだ多くのゼ オライト構造が予想されており、合成手法の進化により新規構造を有するゼオライトを自由自在に設計することも近い将来 可能になると期待している。

参考文献

- 1) International Zeolite Association Web site: http://www.iza-online.org/.
- 2) J. Li, A. Corma, J. Yu, Chem. Soc. Rev., 44, 7112 (2015)
- C.S. Blackwell, R.W. Broach, M.G. Gatter, J.S. Holmgren, D.-Y. Jan, G.J. Lewis, B.J. Mezza, T.M. Mezza, M.A. Miller, J.G. Moscoso, R.L. Patton, L.M. Rohde, M.W. Schoonover, W. Sinkler, B.A. Wilson, S.T. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 1737 (2003)
- 4) F.-Y. Dai, M. Suzuki, H. Takahashi, Y. Saito, *Proc. 7th International Zeolite Conference*, Eds. Y. Murakami, A. Ijima. J.W. Ward, Kodansha, Tokyo, p.223 (1986)
- 5) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, Chem. Mater., 20, 4533 (2008).
- 6) 横井俊之、吉岡真人、今井裕之、辰巳敬、ゼオライト、27,27 (2010)
- 7) 伊與木健太、板橋慶治、大久保達也、ゼオライト、30,52 (2013)
- 8) K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okubo, J. Am. Chem. Soc., 134, 11542 (2012)
- 9) B. Subotić, L. Sekovanić, J. Cryst. Growth, 75, 561 (1986)
- 10) S.I. Zones, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 3709 (1991).
- 11) R.K. Ahedi, Y. Kubota, Y. Sugi, J. Mater. Chem., 11, 2922 (2001).
- 12) 佐野庸治、触媒、53, 392 (2011)
- 13) T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane, J. Jpn. Petrol. Inst., 56, 183 (2013)
- 14) N. Martin, M. Moliner, A. Corma, Chem. Commum., 51, 9965 (2015)
- 15) S. Goel. S.I. Zones, E. Iglesia, Chem. Mater., 27, 2056 (2015)
- 16) T. Maruo, N. Yamanaka, N. Tsunoji, M. Sadakane, T. Sano, Chem. Lett., 43, 302 (2014)
- 17) T. Sonoda, T. Maruo, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, J. Mater. Chem. A, 3, 857 (2015)
- 18) Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, Microporous Mesoporous Mater., 223, 129 (2016)
- 19) Y. Kakiuchi, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, Chem. Lett., 45, 122 (2016)
- 20) X. Meng. F.-S. Xiao, Chem. Rev., 114, 1521 (2014)
- X. Wang, Q. Wu, C. Chen, S. Pan, W. Zhang, X. Meng, S. Maurer, M. Feyen, U. Müller, F.-S. Xiao, *Chem. Cmmun.*, **51**, 16920 (2015)
- 22) Q. Wu, X. Wang, G. Qi, Q. Guo, S. Pan, X. Meng, J. Xu, F. Deng, F. Fan, Z. Feng, C. Li, S. Maurer, U. Müller, F.-S. Xiao, J. Am. Chem. Soc., 136, 4019 (2014)
- 23) 脇原徹、劉振東、武脇隆彦、大久保達也、ゼオライト、33, 19 (2016)
- 24) 池田卓史、触媒、53, 398 (2011)
- 25) 津野地直、佐野庸治、ゼオライト、32,122 (2013)

著者紹介

佐野庸治(さのつねじ)

広島大学大学院工学研究院応用化学専攻・教授

略歴:1981年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了、工学博士、1982年通 商産業省工業技術院化学技術研究所(現国立研究開発法人産業技術総合研究所)入所、1993 年北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科助教授、2001年北陸先端科学技術大学院大 学材料科学研究科教授、2005年より現職



現在の研究分野/テーマ: ゼオライトの自在設計・合成

津野地直(つのじなお)

広島大学大学院工学研究院応用化学専攻・助教 略歴:2015年広島大学大学院工学研究科博士課程修了(日本学術振興会特別研究員を兼任 (DC1))、博士(工学)、同年4月より現職

現在の研究分野/テーマ:規則的多孔体および層状化合物の合成と応用





二次電池材料へ向けた配位高分子

九州大学大学院工学研究院 山田 鉄兵

1. はじめに

スマートフォン、携帯電話、IoTデバイスなどのモバイル機器の電源として、多くの場合リチウムイオン電池(Lithium Ion Battery、LIB)が利用されている。LIBは高いエネルギー密度を有しており、1000~10000サイクル程度の繰り返し充放電が可能なこと、自己放電が小さいこと、メモリー効果がないことなどの優れた特徴を有する。しかしながら、特に電気自動車やスマートウォッチに適用するためには、現行のLIBの何倍もの高いエネルギー密度が求められる。そこで現行型のLIBとは異なる全く新しい電池(次世代型電池)の開発に注目が集まっている。本稿では電池部材に配位高分子を用いたLIBや次世代型電池の研究について俯瞰する。

配位高分子(Metal-Organic Frameworks、MOF)のマイクロ孔は分子やイオンと同等のサイズで、結晶性が良く均一である上に、金属イオンや有機配位子の選択により多彩に設計できることから、分子との多点相互作用をオンデマンドに設計できるという他の材料にはない性質がある。イオン性ゲストの中でもリチウムイオンなどのアルカリ金属イオンの吸蔵・放出が可能であれば、LIBの部材としての応用が考えられる。

2. リチウムイオン電池の正極活物質としての配位高分子の応用

MOFは細孔を有することから、リチウムイオンの吸蔵・脱離に伴う体積変化が小さく、サイクル特性や高速充放電に適した電極材料となることが期待される。一方で化学的安定性、低い電子伝導性、重量エネルギー密度の3つの課題がある。

初めての例は、FéreyらによるMIL-53(Fe) (Fe(OH)(tp)、H2tp = テレフタル酸)の例である¹⁾。MIL-53は一次元の細孔を有 しており、三価の鉄イオンが可逆に還元・再酸化されるのに伴い、リチウムイオンの吸蔵・放出を行う。Féreyらは1/40 Cと いう低速の充放電を行い、約70 mAh/g、50サイクル程度の可逆な充放電を達成した。充放電速度が遅いこと、容量が小さい ことなどの問題があるものの、MOFが二次電池の正極材料として利用可能であることを示した例である。その後Féreyらに より、MIL-53(Fe)と同型でバナジウムイオンからなるMIL-47(V)についても報告された(放電深度約70%、82 mAh/g)²⁾。三 価の金属イオンとテレフタレートからなるMOFは他にもいくつかあり、MIL-68(Fe)³⁾およびMIL-101(Fe)⁴⁾の特性が報告され ている(初期容量がそれぞれ40 および67 mAh/g)。ただしMIL-101(Fe)はわずか10サイクル程度で容量が半減し、30サイク ル経過後には20 mAh/g程度まで容量の減少が見られる。これらの結果はポジティブなものとは言えず、MOFをLIBの正極材 料として用いる研究は、MOF全体、LIB全体の論文数と比較して多いとは言えない。FéreyらはMIL-53(Fe)にベンゾキノンを 細孔中に導入することで93 mAh/gまで容量の増大が図られている⁵。

プルシアンブルー及びその関連化合物もしばしば正極材料として用いられている。プルシアンブルーは2価および3価の鉄 イオンとシアン化物が交互に並んだ立方体構造を有している。カリウムなどの金属イオンが置換して導入されているものや 鉄の代わりにコバルトやニッケルイオンなどに置き換えられたものなど様々なバリエーションがあり、プルシアンブルー類 縁体 (Prussian Blue Analogues、PBA)と総称する。鉄-マンガン系で100サイクル後に約60 mAh/g⁶⁰、鉄-コバルトおよび鉄-ニッケル系で54~56 mAh/gの容量を⁷⁰、また鉄-銅系で10 C、1000サイクル後に60 mAh/gを達成している^{8),9)}。PBAはテレフタ ル酸系のMOFと比較して高い電子伝導性を有しており、粒子径も小さいため、可逆で高速充放電が可能である。そのためス ーパーキャパシタとしての利用にも適する¹⁰⁾。一方でこれらの例では鉄イオンの2価/3価を利用しているのみで、容量が約60 mAh/g程度で一定である。大久保らは銅イオンの一部をマンガンに置換することで、50サイクル後でも70 mAh/gの容量を維 持できることを見出した¹¹⁾。

上述のようにいくつかのMOFの性能が報告されているものの、実用化には程遠いというのが現状である。一方でLIBの電 極材料としての性質は、粒径制御、導電助剤や電解液との混練、集電体への塗布などのテクニックに大きく依存することも 知られている。実際我々がMIL-101(Fe)を用いてLIBを作成したところ、C/50という低速の充放電では理論容量の110 mAh/g を達成しており、コバルト酸リチウムと比較しても遜色ない。またC/5程度でも100サイクル後に70 mAh/gを達成している¹²⁾。 我々の条件では導電助剤が多いことから、大きな容量を達成するには導電性の確保が重要であると考えられる。

3. ナトリウムおよびマグネシウム二次電池向け正極活物質としての配位高分子の応用

LIBの性能は限界に近づいており、新型二次電池の研究開発が盛んである。中でもナトリウムイオン電池(NIB)やマグ ネシウム金属電池が注目を集める。太陽電池や風力発電のエネルギーを貯蔵するスマートグリッド発電用途においてはエネ ルギー密度に対する要求は小さい一方、大容量で低価格の電池が求められるため、元素戦略上リチウムよりもナトリウムが 好ましい。電気自動車においてもトータルで大容量の電池が大量に必要になる。NIBのコンセプトはLIBとほぼ同じで重量 密度などの性能では劣るが、ナトリウムイオンは豊富に存在しているため上記の用途には適する。酸化物正極を用いてナト リウムイオン電池を推し進めているTarasconらは、PBA正極を用いたナトリウムイオン電池も報告しており、鉄-ニッケル系 で、ナトリウムもしくはカリウムの充放電では8 Cを超える高速充放電で5000サイクル後に50 mAh/gの容量を達成している ¹³⁾。電気自動車は、ガソリンの給油と大差ない時間で、ガソリンスタンドなどでの給電ができることが求められるため、急 速充電ができるPBA電池は適している。

ー方容量密度を大幅に向上させるため、1価のリチウムやナトリウムイオンの代わりに、2価のマグネシウムやカルシウム イオン、3価のアルミニウムイオンを用いた多価金属電池の開発も行われている。中でもマグネシウムはクラーク数が大き く、食塩の電解精錬の不要物として価格も安く手に入る。また原子番号が小さく軽い。さらに金属マグネシウムは、金属リ チウムよりも不活性で空気中でも取り扱い可能である。そのためマグネシウム金属を負極に使用したマグネシウム金属二次 電池(Magnesium Metal Battery、MMB)が次世代型蓄電池として注目を集める。MMB用の課題は正極材料である。2価でイ オン半径が小さいマグネシウムイオンはルイス酸性が強く、正極材料への挿入・脱離に伴い脱溶媒和や電極挿入時への電極 破壊を引き起こす。そのためこれまでに報告されている正極材料はシェブレル化合物と呼ばれるもの(モリブデン硫化物、 Mo6S8)やその関連化合物、ケイ酸金属塩(MSiO4)やリン酸金属塩(FePO4)、α-二酸化マンガン(MnO2)など、片手で 足りる程度にとどまる

シェブレル化合物は最も広く研究されており、2000年のAurbachらの報告で約80 mAh/g、1 V程度の容量が得られている¹⁴⁾。 リン酸と鉄イオンからなるオリビン型化合物は、Goodenoughらによって1970年代にLIBの正極材料として以降LIBでは広 く使われている。リン酸塩を用いた場合には、FePO4やフッ化したFePO4F等がマグネシウム金属二次電池の正極材料として 評価されている^{15),16)}。フッ化リン酸金属塩は、90 mAh/g程度と比較的大きな容量のリチウムイオンを挿入・脱離することが 出来るものの、マグネシウムイオンの挿入・脱離は困難で、35 mAh/g、2.5 V程度が限界である。

ケイ酸塩ではMgMnSiO4は80 mAh/g程度の容量と1.6 V程度の電圧を示すことが報告されていた^{16),17)}が、最近陰山、内本らにより、FeSiO4の鉄が2電子の酸化還元を行い、最大で340 mAh/g程度と大きな容量が出ることが報告されている¹⁸⁾。

α-MnO₂は、初期容量は100 mAh/g程度と比較的良好であるが、サイクル特性が悪く5サイクル程度の充放電で容量が半分 以下になるなど、実用化には遠い。

MOFは元から細孔を有するため、イオンの挿入・脱離に伴う大きな体積変化が起こらないと考えられ、多価金属電池の構築には期待が持てる。これまでに、大久保らによりPBAを用いたマグネシウムイオン電池が報告されている¹⁹⁾。我々はいくつかの配位高分子が可逆なマグネシウムイオンの充放電を行うことが出来ることを見出している。さらにはガリウムイオン やアルミニウムイオンなどを取り込ませても100%の充放電が可能になりつつある。MOFは、容量は小さいものの多価イオンの取り込みには強いため、今後もMOFを利用した多様な多価金属二次電池の開発が予想される。

4. まとめ

MOFの多孔性という特長を生かすことで、様々な二次電池の正極材料として用いることが出来ることがわかってきた。紙面の都合で省いたが、MOFはLIB用の負極材料としても盛んに研究されている。また固体電解質としての応用も考えられ、 北川進ら、北川宏ら、Longらによる報告がある²⁰⁻²⁴。容量が小さいことなど欠点もあるが、それら欠点を補うことの出来る 特殊な用途が見つかると、MOF二次電池が市場に出回ることも十分にあり得ると思われる。

- G. Férey, F Millange, M. Morcrette, C. Serre, M. L. Doublet, J. M. Grenèche, J. M. Tarascon, Angew. Chem. Int. Ed., 46, 3259 (2007).
- M. Nagarathinam, K. Saravanan, E. J. H. Phua, M. V. Reddy, B. V. R. Chowdari, J. J. Vittal, Angew. Chem. Int. Ed., 51, 5866 (2012).
- A. Fateeva, P. Horcajada, T. Devic, C. Serre, J. Marrot, J. M. Grenèche, M. Morcrette, J. M. Tarascon, G. Maurin, G. Férey, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3789 (2010).
- J. Shin, M. Kim, J. Cirera, S. Chen, G. J. Halder, T. A. Yersak, F. Paesani, S. M. Cohen, Y. S. Meng, J. Mater. Chem. A., 3, 4738 (2015).
- 5) G. De Combarieu, M. Morcrette, F. Millange, N. Guillou, J. Cabana, C. P. Grey, I. Margiolaki, G. Férey, J. M. Tarascon, Chem.

Mater., 21, 1602 (2009).

- 6) M. Okubo, D. Asakura, Y. Mizuno, J. D. Kim, T. Mizokawa, T. Kudo, I. Honma, J. Phys. Chem. Lett., 1, 2063 (2010).
- 7) M. Shokouhimehr, S. H. Yu, D. C. Lee, D. Ling, T. Hyeon, Y. E. Sung, Nanosci. Nanotechnol. Lett., 5, 770 (2013).
- 8) C. D. Wessells, R. A. Huggins, Y. Cui, Nat. Commun., 2, 550 (2011).
- 9) C. D. Wessells, S. V. Peddada, M. T. McDowell, R. A. Huggins, Y. Cui, J. Electrochem. Soc., 159, A98 (2012).
- 10) Y. Wang, H. Zhong, L. Hu, N. Yan, H. Hu, Q. Chen, J. Mater. Chem. A., 1, 2621 (2013).
- 11) M. Okubo, I. Honma, Dalton Trans., 42, 15881 (2013).
- 12) T. Yamada, K. Shiraishi, H. Kitagawa, N. Kimizuka, to be submitted.
- 13) C. D. Wessells, S. V. Peddada, R. A. Huggins, Y. Cui, Nano Lett., 11, 5421 (2011).
- 14) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, Nature., 407, 724 (2000).
- 15) G. Oyama, S. Nishimura, S. C. Chung, M. Okubo, A. Yamada, *Electrochemistry*, **82**, 855 (2014).
- Z. Huang, T. Masese, Y. Orikasa, T. Mori, T. Minato, C. Tassel, Y. Kobayashi, H. Kageyama, Y. Uchimoto, J. Mater. Chem. A., 2, 11578 (2014).
- 17) Z. Feng, J. Yang, Y. NuLi, J. Wang, J. Power Sources., 184, 604 (2008).
- 18) Y. Orikasa, T. Masese, Y. Koyama, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okado, Z. Huang et al., Sci. Rep., 4, 5652 (2014).
- 19) Y. Mizuno, M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, K. Oh-ishi, A. Okazawa, N. Kojima, R. Kurono, S. Nishimura, A. Yamada, J. Mater. Chem. A., 1, 13055 (2013).
- 20) S. Horike, D. Umeyama, S. Kitagawa, Acc. Chem. Res., 46, 2376 (2013).
- 21) S. Horike, Y. Kamitsubo, M. Inukai, T. Fukushima, D. Umeyama, T. Itakura, S. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc., 135, 4612 (2013).
- 22) K. Fujie, R. Ikeda, K. Otsubo, T. Yamada, H. Kitagawa, Chem. Mater., 27, 7355 (2015).
- 23) L. Gou, L. Hao, Y. Shi, S. Ma, X. Fan, L. Xu, D. Li, K. Wang, J. Solid State Chem., 210, 121 (2014).
- 24) B. M. Wiers, M. Foo, N. P. Balsara, J. R. Long, J. Am. Chem. Soc., 133, 14522 (2011).

著者紹介

山田鉄兵(やまだてっぺい)

九州大学大学院工学研究院・准教授

略歴:2003年 東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了、2003年 三菱化学化学技術研究 センター電池材料研究所、2005年 九州大学大学院理学研究院化学専攻特任助手、のちに助手、助教、 2010年 学位取得(博士(理学)、九州大学)、2010年 京都大学大学院工学研究院助教、2012年よ り現職、九州大学分子システム科学センター併任、2014年 JSTさきがけ研究者(併任) 現在の研究分野/テーマ:固体化学、電気化学、錯体化学、分子組織化学



博士論文紹介

新規層状ケイ酸塩Hiroshima University Silicate (HUS)の合成と応用

広島大学大学院工学研究科 津野地 直

1. はじめに

層状ケイ酸塩は架橋水酸基構造を持つアニオン性シリケートシートと層間の交換性カチオンから成る結晶性の層状化合物である。ケイ素を基礎構成元素とする他のナノ空間材料(例えば、ゼオライト、メソポーラスシリカ)が剛直な3次元の 骨格構造を有しているのに対して、2次元構造を有する層状ケイ酸塩は、様々な構造変換を可能とする柔軟な修飾性と機械 的、熱的に安定な結晶性骨格の寄与によって、多彩かつ合理的な機能設計が可能となる。

層状ケイ酸塩層表面に存在する架橋水酸基(SiOHとSiO基のペア)はアルコールや有機シランに代表されるゲスト分子と 共有結合を形成することが可能であり^{Ia)}、空間的に固定されたゲスト種の寄与によって特異的な機能(例えば分子認識的な 吸着作用)の発現が可能となる^{Ib)}。一方で、層状ケイ酸塩のシリケート骨格構造がゼオライトと高い構造類似性を持つ事実 から、架橋水酸基の脱水縮合(幾何学的固相転換:Topotactic conversion)を経由した層状ケイ酸塩からのゼオライト合成に 関する研究も精力的に行われてきた²⁾。MWWやFER(3桁のアルファベットはゼオライト構造を区別するための構造コード) が層状前駆体を経由して得られるゼオライトであることはそれぞれ1994および1996年に報告されたが、層状ケイ酸塩のみか ら得られる新規のゼオライト(CDO、NSI、RWR、RRO)が報告されたのを皮切りに、層状ケイ酸塩からのゼオライト構築 およびその転換過程は詳細に検討され、現在では10種以上のゼオライト骨格が層状構造から合成可能である。

このような層状ケイ酸塩および層状ゼオライト前駆体を用いた材料設計の可能性や多様性を鑑みると、新規な構造を持つ 層状ケイ酸塩の合成は、それらを活用した材料設計の出発地であり、機能設計を拡大させていくために最も有効なファクタ ーであるといえる。このような観点から、著者は新規層状ケイ酸塩の合成を精力的に行い、その結果、様々な構造を持つ層 状ケイ酸塩群Hiroshima University Silicates (HUSs)の合成に成功した³。本稿では、この新規層状ケイ酸塩HUSの合成と機 能材料としての応用に関する筆者の博士論文研究の一部を紹介する。

2. 新規層状ケイ酸塩Hiroshima University Silicate (HUSs)の合成とその構造

図1に層状ケイ酸塩HUSの結晶構造を示す。テトラメチルアンモニウム(TMA)カチオンを層間に有する層状ケイ酸塩 HUS-1^{3a}とHUS-5^{3e}はSODゼオライト骨格を分割したような同様のシリケート骨格構造を有するが、HUS-5は水分子とナトリ

ウムカチオンが層間に存在することでより広い層間距離を持つ。この2 種の層状ケイ酸塩は可逆的に結晶相の構造変換が可能であり、例えば、 HUS-1を水酸化ナトリウム水溶液で処理すると層間にナトリウムカチオ ンが挿入されHUS-5が得られ、一方で、HUS-5をpH7以下の水溶液で洗浄 することで層間からナトリウムカチオンが放出されHUS-1へと構造転換 する。

コリンカチオンを用いた水熱合成によって、新規層状ケイ酸塩HUS-2、 HUS-3、およびHUS-4が得られた^{3b)}。HUS-3およびHUS-4はその結晶構造 を明らかにすることはできなかったが、MAS NMRおよび粉末X線回折を 用いたリートベルト解析によって、層状ケイ酸塩HUS-2の結晶構造解析 には成功し、HUS-2は既存にはない新規なシリケート骨格構造を持つこ とを明らかにした。HUS-2の骨格構造はbre(10T)型のコンポジットビルデ ィングユニットを持つHEUゼオライトと酷似しており、4-、5-、6-員環構 造をシリケートシート内部に有する。また、層間の架橋水酸基は結晶格 子のa軸方向に向かって平行に配列しており、シリケートシート間で水酸



基が架橋する層状ケイ酸塩PLS-1、水酸基の向きが層表面で交差しているHUS-1、RUB-18など他の層状ケイ酸塩と比べても 特異なことがわかる。

構造規定剤の構造や大きさが異なるにもかかわらず、ベンジルトリメチルアンモニウム(BTMA)によって合成される HUS-7³)は、HUS-2と同様のシリケート骨格を持っており、このことからもゼオライト合成に比べて、層状ケイ酸塩の骨格 構造の形成に構造規定剤の構造の寄与が少ないことが伺える。ただしHUS-2とHUS-7の結晶構造は大きく異なり、HUS-2の シリケートシートが比較的狭い距離で積層しているのに対し、HUS-7の基本面間隔は約1.7 nmと非常に広く、さらに層間の 有機カチオンは層状ケイ酸塩RUB-51に見られるようなベンゼン環同士のパッキングによって配列しているのではなく、層 間の水和水とともに結晶格子のb軸方向に向かって複数のBTMAカチオンが集合した状態で配列している。

3. 層状ケイ酸塩HUS-2の層間シリル化によるミクロ多孔質シリカHUS-10の設計³⁾⁾

層状ケイ酸塩HUS-2は今までにないシリケート骨格構造を持つ新規の層状ケイ酸塩である。そのため、HUS-2の層間では 新規な細孔構造の構築が可能である。HUS-2へ「イオン交換」→「トリクロロメチルシランによる層間シリル化」→「焼成」 という多段階の処理を行うことで規則的ミクロ細孔を有する新規ミクロ多孔質シリカHUS-10の合成に成功した。

図2には層状ケイ酸塩HUS-2からHUS-10への構造転換過程を示す。まず、HUS-2をドデシルトリメチルアンモニウムカチ オンでイオン交換した前駆体をトリクロロメチルシランでシリル化する。導入されたシリル化剤由来の四面体ユニットは層 表面の水酸基二つと共有結合(Si-O-Si結合)を形成し、層表面の四面体ユニット上にメチル基と、クロロ基の水和の結果生 じたシラノール基が残存する。この残存シラノール基を焼成によって脱水縮合させることで、層間で四面体ユニット同士を 共有結合(ピラー形成)させ、新規ミクロ多孔質シリカHUS-10を得る。XRD、²⁹Si MAS NMR、CHN元素分析結果より、上 述した転換がHUS-2のシリケート骨格構造の崩壊無しに進行していること、ほぼすべての表面水酸基が四面体ユニットで被 覆されていることが確認できた。さらに、DFT計算によってHUS-10の構造を予測し、HUS-10の骨格構造は12員環と8員環が 交錯した2次元細孔構造を持ち、細孔の交差部分の12員環には四面体ユニット由来のメチル基または焼成時にその加水分解 によって生じた水酸基が存在することを明らかにした。

HUS-10の分子ふるい能は分子径の異なるガス成分の吸着等温線を解析することにより確認した。図2にはDA法により各ガスの吸着等温線から得られたミクロ細孔容積と吸着分子の分子径の関係を示す。比較的嵩高い分子(イソブタンやn-ブタン)はほとんど吸着せず、極めて低いミクロ細孔容積しか得られなかった。しかし、エタンから求めたミクロ細孔容積は著しく増加し、さらに、それ以下のサイズの分子の細孔容積は一定の値を示した。このことはHUS-10がエタンより小さな分子を吸着できる分子ふるい能をもつことを示している。



図2 (左) ミクロ多孔質シリカHUS-10の形成過程と(右)異なる分子サイズを持ったガスの吸着量

4. 層状ケイ酸塩への金属アセチルアセチルアセトナートのグラフティングによるチタノシリケート触媒の設計³ⁱ⁾

六配位状態の遷移金属酸化物(チタニアやバナジア)は酸化触媒として広く知られているが、それら金属種はシリカ骨格 中に組み込まれることで四配位状態をとり、極めて選択的な酸化触媒特性を発現する(メタロシリケート触媒)。触媒活性 点となる四配位遷移金属種の量を増加させることは、メタロシリケート触媒の活性を向上させる最も単純な手法であるが、 遷移金属種量の顕著な増加は、選択的な触媒活性を示さない酸化物種の生成を招いてしまう。この触媒調製の限界を突破す るために、層状ケイ酸塩表面での高密度な四配位金属種の固定化を試み、層状ケイ酸塩HUS-2とチタニウムアセチルアセト ナートを用いた触媒設計を行った。図3にチタン固定化の模式図を示す。

グラフティング前のHUS-2の²⁹Si MAS NMRには、-100 ppm付近に架橋水酸基に由来するQ³ピークが観察されたが、グラフ

ティング処理後(Ti-HUS-2)にこのピークの強度が減少し、縮合反応によって層表面でSi-O-Ti共有結合が形成されたことが 確認できた。サンプルのUV-visスペクトルには四配位状態のチタン種に由来する吸収バンドが220 nmにはっきりと観察さ れ、焼成した触媒(Calcined TiHUS-2)のチタン含有量は約8 wt%と従来の触媒(TS-1、約2 wt%)と比較して極めて高かっ た。

本触媒を溶媒中の溶存酸素 を酸化剤とする疑似太陽光照 射下でのシクロヘキサンの酸 化反応に応用した。六配位金属 種をもつチタニア(P25)は本 反応において、その高い酸化力 から大量の副生成物(二酸化炭 素)を生じるが、四配位チタン 種のみを含有するゼオライト TS-1は選択的に部分酸化物(シ



図3 HUS-2表面への四配位チタン種の固定化と光触媒活性

クロヘキサノンおよびシクロヘキサノール)を生成した。一方、HUS-2のグラフティングを経由して調製した触媒は、完全酸化物である二酸化炭素をまったく生成せずに、その高いチタン含有量が反映され、TS-1の4倍もの部分酸化物収率を示した(部分酸化物の合計収量は約25 μmol)。このことから、本触媒設計手法が高活性チタノシリケート触媒設計手法として 有用であることが明らかとなった。

4. おわりに

層状ケイ酸塩はその修飾性に注目するだけでも優れた材料といえるが、同時に、層骨格構造の多様性も本構造群の最大の 利点だと考えている。上述した以外にも、現在までに、新規層状ケイ酸塩の選択的吸着剤^{3c, 3d, 3e, 3f, 3g, 3)}としての可能性や触 媒前駆体^{3b, 3e, 3h, 3k}としての可能性を明らかにしている。それらについては最近の論文をご参照いただきたい。

謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会特別研究員奨励費(13J01966)、研究活動スタート支援(15H06425)の支援を受けて行われた。本研究を行うにあたり、広島大学大学院工学研究科の佐野庸治教授、定金正洋准教授、物質・材料研究機構の井出裕介博士、産業技術総合研究所の池田卓史博士よりご指導を賜った。この場を借りて厚く御礼申し上げる。

参考文献

- (a) N. Takahashi and K. Kuroda, J. Mater. Chem., 21, 14336 (2011); (b) T. Okada, Y. Ide and M. Ogawa, Chem.-Asian J., 7, 1980 (2012).
- 2) W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, J. Čejka, Chem. Rev. 114, 4807 (2014).
- (a) T. Ikeda, Y. Oumi, K. Honda, T. Sano, K. Momma, F. Izumi, *Inorg. Chem.*, **50**, 2294 (2011); (b) N. Tsunoji, T. Ikeda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *J. Mater. Chem.*, **22**, 13682 (2012); (c) Y. Ide, M. Torii, N. Tsunoji, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Commun.*, **48**, 7073 (2012); (d) N. Tsunoji, Y. Ide, M. Torii, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Lett.*, **42**, 244 (2013); (e) N. Tsunoji, M. Fukuda, K. Yoshida, Y. Sasaki, T. Ikeda, Y. Ide, M. Sadakane and T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 9680 (2013); (f) K. Honda, Y. Ide, N. Tsunoji, M. Torii, M. Sadakane, T. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 160 (2014); (g) N. Tsunoji, T. Ikeda, M. Sadakane, T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3372 (2014); (h) N. Tsunoji, K. Takahashi, M. Sadakane, T. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 1379 (2014); (i) N. Tsunoji, Y. Ide, Y. Yagenji, M. Sadakane, T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4616 (2014); (j) N. Tsunoji, S. Yuki, Y. Oumi, M. Sekikawa, Y. Sasaki, M. Sadakane, T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 15280 (2015); (k) M. Fukuda, N. Tsunoji, Y. Ide, S. Hayakawa, M. Sadakane and T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 15280 (2015).

著者紹介

津野地直(つのじなお)

広島大学大学院工学研究科・助教 略歴:2015年3月広島大学大学院工学研究科応用化学専攻 博士課程後期修了。博士(工学)。この間、 日本学術振興会特別研究員DC1。2015年4月より現職。 現在の研究分野/テーマ:層状化合物、ゼオライト、水熱合成、触媒



■研究室紹介■

東北大学 多元物質科学研究所 工学研究科応用化学専攻 ハイブリッド材料創製研究分野

東北大学多元物質科学研究所 芥川 智行

京都大学の斉藤軍治先生の指導のもと学位を取得し、北海道大 学・電子科学研究所で中村貴義先生と導電性や磁性機能を持つ有機結 晶・有機超薄膜に関する研究を行ってきました。2010年4月1日より、 東北大学多元物質科学研究所の教授として仙台の片平地区に研究室 を持つ事になりました。2011年3月11日に思いも寄らない大震災に襲 われ、研究室も少なからず被害を受け、一時的に研究活動を中断せざ る得ない状況となりましたが、今日では、助教3名、博士課程3名、修 士課程7名と学部4年生2名が在籍する総勢20名の研究室となり、日々 の研究活動を行っています。写真は、東北地区の季節行事である芋煮 会をキリンビール仙台工場の見学会をかねて行った時のものです。研 究室は仙台駅から徒歩15分程度の片平キャンパスにあり、旧反応化学 研究棟2号館の3階にあります。3階のフロアーをほぼ使用する事がで



き、ゆったりとしたスペースで研究活動が可能であり、仙台市中心部に近いことから、食事や買い物にも困らない立地条件 です。お昼は、秘書さんや学生と近くの美味しいレストランを巡り、たわいもない日常の出来事から研究まで、いろいろな 話題で盛り上がっています。

研究スタッフは、錯体化学を専門とする星野哲久助教、有機合成を専門とする武田貴志助教と測定装置を担当している菊 地助教が在籍し、新規分子の合成から物性測定までを幅広くカバーできる研究体制になっています。多くの測定装置が自動 化される今日では、機能性開拓を指向した新規分子の合成が研究の要になると考えています。研究室では、集光ミラーを装 着した高輝度温度可変単結晶X線回折装置、ナノスケールの電気伝導性が評価可能な点接触原子間力顕微鏡、自作の温度可 変誘電率測定装置などがあり、これらは、日々の研究に欠かせない代表的な測定装置です。また、多元物質科学研究所内の 大型機器を使用することが可能な恵まれた研究環境です。多元研は、外部の研究者との共同研究を積極的に推進するため、 物質・デバイス共同研究拠点(北大電子研、東北大多元研、東工大化生研、阪大産研、九大先導研)によるサポート体制も 整えています(http://five-star.tagen.tohoku.ac.jp/)。例年、12月に共同研究の公募があり、現在、芥川研では、千歳科学技術 大学・東京農工大・東京理科大学・山口大学・広島大学・徳島大学・熊本大学などとの共同研究を実施しています。



左:高輝度の温度可変単結晶X線回折装置、中:点接触原子間力顕微鏡、右:温度可変誘電率測定装置

2014年より新学術領域研究「π造形科学:電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出」の総括班事務局としての活 動を開始しています(http://pi-figuration.jp/)。本領域では、若手メンバーを中心に(領域申請時の計画班の平均年齢44歳)、 福島孝典領域代表(東工大)のもと総勢42名のメンバーで、Intrinsic-π、Dynamic-πおよびElastic-πをキーワードとした新 たな学理の創成を目的として研究活動を行っています。芥川研では、本新学術領域では、「強誘電性・強弾性機能の発現を 目指したソフトπ造形システム」を研究題目として、新たなIntrinsic-π/ Dvnamic-πおよびIntrinsic-π/ Elastic-π複合システ ムを、多重機能性有機材料の開発の観点から取り組んでいます。これらの研究の元になるのは、日本国内で伝統のある、分 子性導体や分子磁性体に関する研究です。私自身も分子性導体にプロトン移動やイオン輸送を付随させた新規物質の開発に 従事してきました。分子性導体における物性研究(Intrinsic-π)は、π-電子化合物の合成に始まり、X線による精密な分 子配列の決定、バンド構造の計算、伝導度などの電子物性の評価を、単結晶試料を用いて行うのがオーソドックスなスタイ ルです。精密な構造評価と物性測定から、低次元電子系の固体物性科学が発展し、日本国内から数多くの優れた研究成果が 発表されています。一方、分子集合体の多様性の観点から分子配列の秩序を考えると、単結晶以外にも柔粘性結晶や液晶な どの興味深い分子集合体が存在します(下図)。大学院生の頃、松永義夫先生のもとで液晶性化合物を研究していた経緯も あり、液晶や柔粘性結晶などの柔らかい分子集合体に興味があります。柔粘性結晶や液晶状態における分子回転や分子拡散 (Dynamic-πやIntrinsic-π) に着目し、様々な分子集合状態や多重機能性を示す材料を開発する事で、新規な物性研究の領 域を開拓するのが研究課題です。また、当新学術領域研究では、他大学から大学院生を受け入れる協働研究を金銭的にサポ ートする制度を整えていますので、是非ご利用頂ければと思います(http://pi-figuration.jp/school/index.php)。



分子集合体の秩序と研究対象とするソフトな内部構造を有する分子集合体と「π 造形科学」。

最近の研究成果としては、協奏的固体分子ローターの開発(J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13155)、発光性有機強誘電体(J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 1813 ACS LiveSlide)、発光性多重イオンセンサー(J. Phys. Chem. A. 2015, 119, 6223)、液晶性有機 半導体(J. Mater. Chem. C. 2015, 3, 3016 表紙に採用)、イオン伝導性液晶(J. Phys. Chem. B. 2015, 119, 1768)、ゲートガス 吸着能を示す一次元銅錯体(Inorg. Chem., 2015, 54, 9423)、単結晶プロトン伝導体(J. Phys. Chem. C. 2015, 119, 20845)、励 起状態プロトン移動を利用した多色発光材料(J. Mater. Chem. C. 2016, 4, 2011)、熱運動性結晶(Chem. Eur. J. 2016, 22, 7763 表紙に採択)、液晶性分子ローター(Cryst. Grow. Des. 2015, 15, 5705)、分子回転型反強誘電体(J. Phys. Chem. B 2016, 120, 6761)などが挙げられます。液晶、ゲル、柔粘性結晶、薄膜、単結晶など様々な分子集合体に着目し、水素結合・電荷移動・ 疎水性相互作用などを有機化学的に設計・合成することで、多重機能性の出現を目指した研究を展開しています。

研究室では、花見、楽天戦の応援、夏のビアガーデン、駅伝大会、研究室で最も活躍した人物に贈られる芥川賞の授与(副 賞有)、北海道スキーなどのさまざまな行事を行っています。研究室創設時から、個性あるとんでもないことをやらかす優 秀な学生達に囲まれ、「**片平の動物園**」と呼ばれてきました。学生が飲み会で大暴れしたために、未だに出禁の研究会など もあります。最近は、優秀でおとなしい学生が増えつつありますが、学生達の持つ潜在能力を最大限に引き出し、結果、日 本の基礎科学および材料科学を将来的に支える人材を輩出できれば、大学人として幸せな事だと思っています。当研究室に ついてもっと知りたい方は、著者までご連絡頂くかホームページ

(http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/akutagawa/Homepage2010/index-j.html)をご覧になって下さいい。最後になりましたが、 芥川研スタッフ、学生および卒業生の皆さんに、今日まで楽しく自由に研究活動が行えていることに、心より感謝申し上げ ます。







多重イオンセンサー Lactim Í

J. Phys. Chem. A. 2015, 119, 6223



J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 1813



J. Phys. Chem. C. 2015, 119, 20845





J. Mater. Chem. C. 2015, 3, 3016



J. Phys. Chem. B. 2015, 119, 1768

多色発光材料(千歳科技大)

* 表紙に採用





協奏的分子ロ-CH₃

J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13155

ガス吸着能を有する錯体

1 2 Inorg. Chem, 2015, 54, 9423

熱応答性結晶



Chem. Eur. J. 2016, 22, 7763 * 表紙に採択



著者紹介

芥川智行(あくたがわともゆき)

東北大学・教授

略歷:1990年 北海道大学大学院理学研究科化学第二専攻修了、1994年 京都大学大学院理学 研究科化学専攻単位取得退学、1996年 博士(理学、京都大学)。1994年 北海道大学電子科 学研究所助手、同准教授、2003年、1998年~2001年 さきがけ研究21、2010年より現職 現在の研究分野/テーマ:分子集合体の物性化学









ニュースレター13号を発行することができた。ポーラス材料をテーマに、2名の先生方に、珠玉の総説、トピックを執筆 いただいた。ゼオライト、MOFという材料科学界でもとりわけcompetitiveな研究における同先生方独自の挑戦が垣間見れる 刺激的なものである。また、巻頭言、博士論文紹介、ならびに、研究室紹介に関しても、執筆頂いた先生方のphilosophyが 良く表れた内容で(思わず笑ってしまうエピソードも紹介いただいた)、大変興味深い。本号では、ニュースレターの醍醐 味を再認識していただけると確信する。最後に、年末のご多忙な折に執筆いただいた先生方に、この場を借りて改めて感謝 の意を表したい。

> 2016年12月 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」 ニュースレター13,2016 編集委員

井出 裕介 物質・材料研究機構 MANA 伊田 進太郎 九州大学 大学院工学研究院 山本 崇史 慶応義塾大学 理工学部