

配列したマイクロ空間での新物質系の創製と物性

研究代表者 東北大学大学院理学研究科 寺崎治

New Arrayed Clusters in Microporous Materials: Syntheses, Structures and Physical Properties

Osamu TERASAKI Research Director of CREST

Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai

当プロジェクトは、ゼオライト等の多孔体が与える配列したナノメートル空間を利用して、自己組織的に新物質を創りバルクとは異なる物性を研究することを目的とし、配列空間を与える容器とそこにクラスターを配列させた新物質系の合成、それらの構造決定と評価、新物質系の物性研究を課題に進めてきた。多くの新規マイクロ、メソ多孔体とその空隙を利用して新奇なクラスター系を作製するとともに、またそれらの系に相応しい構造決定・評価法も開拓してきた。また、ゼオライトの空隙のサイズや配列、イオン種、導入する金属種や濃度などの変化を通じたアルカリ金属クラスターが示す多彩な物性について、それを生み出す相互作用の中身を明らかにしてきた。プロジェクト期間を通じた報告は別途なされるであろうから、本年度の研究成果の概要を以下に記す。

1. ゼオライト、配列マイクロ空間での新物質系の創製とその構造決定・評価、

1-1. 新しいマイクロ、メソ多孔体の合成・構造解析と高密度、配列クラスター

(a) 各種ゼオライトの微細構造評価：一群のゼオライト ITQ-Nの微細構造を評価し、新しいチャンネル（骨格）構造を持つシリカ“BETA”を見出した。また、AFI型シリカ SSZ-24の構造相変態、c軸方向に非整合な構造変調を見出し、その起源を格子の「ソフト化」で検討した。

(b) AIPO系新型マイクロ多孔体の合成：三次元の空隙を与える新型 AIPO, -O-Ni-O-Ni-一次元鎖を骨格にもつ NiAlP_2O_8 , AIPO系で初めてイオン交換可能な $\text{Al}_{12}\text{P}_{13}\text{O}_{52}$ 等の単結晶合成と構造解析に成功した。また、合成時の非水溶媒や各種構造規制剤の役割についても検討した。

(c) 層状カネマイト ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) を用いた新規メソ、マイクロ多孔体の合成：

発表「新メソポーラスシリカ KSW-2の合成と性質(1-8-3)」参照。また、カネマイトから TMA 含有新規層状珪酸塩を経由して、Si/Al比が600-1.0までのSODの合成に成功した。

(d) シリカと有機基を骨格に含む新しいメソ多孔体：一様な無機-有機の壁を有する二次元六方晶ハイブリッドメソ多孔体の合成に続いて、新しい立方晶を合成し、その構造を検討した。

(豊田中研・稲垣Gとの共同研究)。

(e) シリカ・メソ多孔体の構造決定・評価とその空隙中のクラスター：

発表「メソ多孔体の空隙に作製した新規構造体の構造決定・評価(1-8-2)」参照。

(一部、韓国 Prof. R. Ryoo グループ、米国 Prof. Stucky グループとの共同研究)。

(f) 新しい層空間を有するH型層状ペロブスカイト：

Aurivillius相 $\text{Bi}_2\text{O}_2[\text{SrTa}_2\text{O}_7]$ から出発し、 SrTa_2O_7 層間の Bi_2O_2 層を選択的に溶出し、層間に H^+ を有する新層状ペロブスカイト物質を合成し、新しいナノ空間の作成に路を拓いた。

- (g) FAU 中 CoS_x クラスターの分散性，骨格組成(Si/Al) と水素化脱硫反応の関係を調べた。
- (h) Na-MOR 単結晶の一次元チャンネルに作製した Se “一次元鎖” の構造を，Se の X線異常分散法を適用し，Na-MOR との構造整合性，Na イオンの位置との相関について検討した。
- (i) Au, Au-Cu, Au-Fe クラスターを作製し，構造とクラスター内原子のダイナミックスを検討
- (j) ゼル・ゲル法により Pd ナノ粒子をシリカに担持させ，水素化アルデヒド反応を検討した。

1-2. 新しい構造解析手法の開拓

構造解析における中心課題は結晶構造因子の位相の回復にある。原子レベルで規則性を示さないが，メソスケールでは規則性を有するメソ・シリカメソ多孔体の 3次元構造を求める一般的な手法を開発し，初めてそれらの構造を決めた。また，マイクロ，メソ多孔体の構造モデルを電子線結晶学に基づいて導出するシステムをほぼ完成させた。

発表「電子顕微鏡によるマイクロ・メソ多孔体の構造決定・評価(1-8-1)」参照

2. 新物質系の物性研究

2-1. ゼオライト結晶中のアルカリ金属クラスターの物性

以下の項目について研究が進められた。研究成果の詳細は発表「配列したアルカリ金属クラスターの電子物性 (1-8-4)」参照

- (a) NMR により観測した Rb/Rb-LTA の局所場
- (b) ゼオライト LTA 中の K クラスターの強磁性発現機構
- (c) ゼオライト FAU 中の Na クラスターの電子状態—高濃度領域—
- (d) ゼオライト FAU (low silica X) 中の K クラスターの磁気的光学的性質
- (e) ゼオライト空洞中のアルカリ金属クラスターの電子状態の DV-X_α 法による取り扱い

2-2. 銅ハライド，銀ハライドクラスターの構造と光物性

発表「ゼオライト中 AgI クラスターの電子状態，配列形態と温度・ゼオライトカチオン種の関係(1-8-5)」参照

3. まとめ

「合成」，「構造」および「物性」の研究グループは，配列したマイクロ空間やそこでの新しい物質群の創製，新たな構造解析法の開拓に成功し，アルカリクラスターの示す多彩な物性の基本的理解に迫ることができた。

4. 公表論文 [第3回シンポジウム以降]

Syntheses of new microporous materials and clusters/zeolites, and their structure solutions/ characterizations,

1. Solvothermal Synthesis and Characterization of a New 3-D Open-framework Aluminosilicate [Al₂P₃O₁₂] [C₄N₃H₁₆]; B. Wei, G. Zhu, J. Yu, S. Qiu, F-S. Xiao & O. Terasaki, Chem. Mater., **11**(1999), 3417.
2. Al₁₂P₁₃O₅₂³⁻ [(CH₂)₆N₄H₃]³⁺: An Anionic Aluminophosphate Molecular Sieve with Bronsted acidity; W. Yan, J. Yu, R. Xu, G. Zhu, F. Xiao, Y. Han, K. Sugiyama & O. Terasaki, Chem. Mater. **12**(2000), 2517.
3. Three-Dimensional Open-framework Nickel Aluminophosphate [NiAlP₂O₈][C₂N₂H₉]: Assembly of 1-d AlP₂O₈³⁻ Chains

- through Ni Octahedra; B. Wei, J. Yu, Z. Shi, S. Qiu, W. Yan & O. Terasaki, *Chem. Mater.* **12** (2000), 2065.
4. Size-controlled synthesis of silicalite-1 single crystals in the presence of benzene-1,2-diol; C. Shao, X. Li, S. Qiu, F-S. Xiao & O. Terasaki, *Microporous and Mesoporous Materials*, **39** (2000), 117.
 5. The Effect of Stiring on the Synthesis of Intergrowths of Zeolite Y Polymorphs; N. Hanif, M.W. Anderson, V. Alfredsson & O. Terasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000), 3349.
 6. Synthesis of Hybrid Zeolite Disk from Layer Silicate, Y. Kiyozumi, K. Maeda & F. Mizukami,,
To be published in *Microporous and Mesoporous Materials*.
 7. Arrayed PbI_2 Clusters in the Spaces of Zeolite LTA; N. Togashi, Y. Sakamoto, T. Ohsuna & O. Terasaki, To be published in *Materials Science and Engineer. A*.
 8. Structure and Catalysis of Intrazeolite Co-Mo Binary Sulfide Model Clusters for Hydrodesulfurization;
Y. Okamoto, H. Okamoto & T. Kubota, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130** (2000) 2783.
 9. Hydrodesulfurization Activity of Highly Dispersed Co Sulfide Clusters Prepared in Zeolite Cages;
T. Kubota, H. Okamoto & Y. Okamoto, *Catal. Lett.*, **67** (2000) 171.
 10. Decarbonylation of Group 6 Metal Carbonyl $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo$ and W) Encaged in Faujasite: Basicity of Framework Oxygen; Y. Okamoto & T. Kubota, *Microporous and Mesoporous Materials*, To be submitted.

New mesoporous materials and new materials synthesized in their spaces, and structural characterization by EM

1. Novel Ordered Mesoporous Materials with Hybrid Organic-Inorganic Network in the Frameworks; S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna & O. Terasaki, in "Nanoporous Materials II", 2000; *Stud. Surface Sci.Catal.* **129** (2000) 155.
2. Cubic hybrid organic-inorganic mesoporous crystal with a decaoctahedral shape;
S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna & O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **122**(2000), 5660.
3. Hybrid Ethylene-Siloxane Mesoporous Materials with Cubic Symmetry;
S.Guan, S.Inagaki, T.Ohsuna & O.Terasaki, To be published in *Proc. of ISMMS (Quebec, Sept. 2000)*.
4. Unusual Mesophase Formation from an Organosilane Compound Containing Two Silyl Groups in the Molecule; S.Inagaki, S.Guan, T.Ohsuna & O.Terasaki, To be published in *Proc. of ISMMS (Quebec, Sept. 2000)*.
5. Formation of Novel Ordered Mesoporous Silicas with Square Channels and Their Direct Observation by Transmission Electron Microscopy; T. Kimura, T. Kamata, M. Fuziwara, Y. Takano, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara & K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2000, 3855.
6. Lamellar Hexadecyltrimethylammonium Silicate Mesophases Derived from Kanemite: T. Kimura, D. Itoh, N. Okazaki, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara & K. Kuroda, *Langmuir* **16** (2000) ,7624.
7. TEM Studies of Platinum Nanowires Fabricated in Mesoporous Silica MCM-41; Z. Liu, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, C.H. Ko, H.J. Shin & R. Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000), 3110.
8. Direct Imaging of the 3-d pores and Cages of Silica Mesoporous Materials; Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin & R. Ryoo, *Nature* 408, No. 6811, 2000 in the press.
9. Synthesis of New Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure; S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk,

- M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna & O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **122**(2000), 10712.
10. Understanding and Utilising Novel Microporous and Mesoporous Catalysts; M. Anderson & O. Terasaki, Proc. XVII Iberian-American Catalysis Sympo., Portugal, July 2000.
11. Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Combining Nitrogen Adsorption, Transmission Microscopy; M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo & C.H. Ko, *J. Phys. Chem.* **B104** (2000), 292.
12. Structural Elucidation of Microporous and Mesoporous Catalysts and Molecular Sieve; J.M. Thomas, O. Terasaki, P.L. Gai, W. Zhou and J. Gonzalez-Calbet, Submitted to *Account for Chemistry*.
13. New Microporous and Mesoporous Materials: Elucidation of Their Structures by Electron Microscopy, O. Terasaki, T. Ohsuna & S. Inagaki, To be published in *Catalysis Surveys from Japan*.
14. Comprehensive Characterization of Highly Ordered MCM-41 Silicas Using Nitrogen Adsorption, Thermogravimetry, X-ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy; M. Jaroniec, M. Kruk, H. J. Shin, R. Ryoo, Y. Sakamoto & O. Terasaki, To be published in *Microporous and Mesoporous Materials*.

Alkali metal clusters; their physical properties,

1. Loading Density Dependence of Ferromagnetic Properties in Potassium Clusters Arrayed in a Simple Cubic Structure in Zeolite LTA; T. Nakano, Y. Ikemoto and Y. Nozue, *Physica B* **281/282** (2000) 688.
2. Magnetic and Optical Properties of K and Na Clusters Arrayed in a Diamond Structure in Zeolite FAU; Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno & Y. Nozue, *Physica B* **281/282** (2000) 691.
3. Magnetic Properties Near the Ferromagnetic-Nonferromagnetic Phase Boundary in Potassium Clusters Incorporated into Zeolite LTA; T. Nakano, Y. Ikemoto & Y. Nozue, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **341**(2000), 461.
4. Optical and ESR Studies of Na Clusters in Zeolite FAU; Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno & Y. Nozue, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **341**(2000), 453.
5. Spin-Spin Relaxation Process of ^{23}Na -NMR in Na-Loaded NaY; M. Igarashi, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **341**(2000), 437.
6. Optical transitions of AgI and AgBr clusters in zeolite FAU; T. Kodaira & T. Ikeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**(2000), 441.
7. Ferromagnetism and Paramagnetism in Potassium Clusters Incorporated in Zeolite LTA; T. Nakano, Y. Ikemoto & Y. Nozue, *Eur. Phys. Journal D* **9** (1999) 505.
8. Insulating Phase of Potassium Clusters Arrayed in Low-Silica Type Zeolite FAU, Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno, Y. Nozue & T. Ikeda, To be published in *J. Mag. Mag. Mat.*.
9. Ferromagnetic Properties of Rubidium Clusters in Zeolite LTA, T. Nakano, Y. Ikemoto & Y. Nozue, To be published in *J. Mag. Mag. Mat.*.
10. ゼオライト細孔へのアルカリ金属原子の閉じこめと配列クラスターの電子物性, 野末泰夫, *表面科学*, 21 (2000) 17.
11. ゼオライト LTA 中の配列した金属カリウムクラスターの結晶構造解析と新物性, 池田卓史, 野末泰夫, *結晶学会誌* (投稿中)