

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03396

研究課題名(和文) ファインケミカルを指向するゼオライト単結晶の創成とその全合成プロセスの解明

研究課題名(英文) Synthesis of zeolite single crystals and the elucidation of their detailed process for the application of fine chemicals

研究代表者

小平 哲也 (Kodaira, Tetsuya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員

研究者番号：40356994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：アルミノケイ酸塩、リン酸ガリウム塩によりそれぞれ構成されるLTA型単結晶の水熱合成において、結晶サイズを司る因子を明らかにした。前者では従来未考慮だった水酸基濃度の重要性を見だし、一片90 $\mu\text{m}$ の世界最大の立方体単結晶を得た。後者ではフッ化物イオンと合成溶液濃度が結晶サイズに寄与する。更に、その合成水溶液に対し、X線吸収分光スペクトル測定に成功した。有機構造指向剤のジプロピルアミンはGaイオンとリン酸イオンを架橋するように配位するモデルにより、合成溶液のゲル化特性やpH値、Ga K $\alpha$ 吸収端に対するX線吸収端近傍構造のエネルギー変化の溶液組成依存性が統一的に解釈できるに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LTA型骨格構造は最も応用範囲の広いゼオライト構造の一つであり、特に骨格がアルミノケイ酸塩の場合、単結晶化とその合成条件の解明は、今後の単結晶の用途開発の上でも重要である。他方、酸性水溶液から合成されるリン酸ガリウム塩骨格のLTAでは、合成メカニズムに関する基盤的研究事例がそもそも存在しなかった。この系では、X線吸収分光法による合成溶液内の局所構造情報の収集が可能であることを初めて実証できた。結晶成長メカニズムを議論する新しい手法の提案は、学術的意義が高い。

研究成果の概要(英文)：The largest zeolite single crystals of aluminosilicate LTA were synthesized.

They were ca. 90  $\mu\text{m}$  in side length of a cubic form in maximum. The synthetic parameter of hydroxide ions' concentration was the key to synthesize such large crystals. Excess amount of triethanolamine, which works as a chelate agent for an aluminum ion, was unnecessary. Concentrations of fluorine ions and water were the important factors to control the size of single crystal gallophosphate (GaPO) LTA. Transformation of GaPO-LTA into macroporous amorphous washing by water, which originates from the desorption of an organic structural directing agent (dipropylamine), was made clear. We succeeded in the measurement on Ga K-edge X-ray absorption spectra of aqueous liquids for GaPO-LTA synthesis. From its near edge structure, we could propose a model of the coordination of DPA molecules to Ga(III) ions. This model coincides with the pH value variation and the gelation properties of the synthetic solution.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ゼオライト LTA 単結晶 アルミノケイ酸塩 リン酸ガリウム 水熱反応合成 メカニズム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

基礎研究に留まらず、最も生産・利用されているゼオライト種の一つとして、A型( $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ )が挙げられる。これは、図1のLTA骨格構造がアルミノケイ酸塩により形成されている。その結晶成長の基本パーツは立方体状の2重四員環(D4R)であると理解されているが、それらが集積し、独立した結晶として成長するための合成因子は未だ不明である。

近年、ゼオライトの従来用途である吸着剤、触媒に留まらず、新規な用途の開発が望まれている。それを具現化するための方策として単結晶ゼオライトの利用が挙げられ、電子デバイス等の応用につながれば、その付加価値は飛躍的に増す。

上記A型ゼオライトではCharnellによる最初の単結晶合成の報告[1]以降、複数の研究成果が報告されたものの、Alに対するキレート能を有するtriethanolamine (TEA)の濃度と結晶サイズに相関[2]が見られたのみであり、その後報告された世界最大サイズ単結晶における本質的合成因子は不明のままである[3,4]。

A型ゼオライトは強塩基環境で通常合成される。他方、酸環境にて合成される同じくLTA骨格構造を有するガリウムリン酸塩( $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$ )も存在する。有効な利用方法が見つかっていなかったために、合成に関する基盤的評価も放置された状態であった。

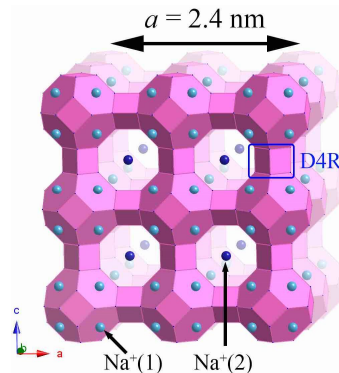


図1 A型ゼオライトの骨格構造と電荷補償  $\text{Na}^+$  イオンの分布の模式図。

2. 研究の目的

結晶サイズを規定するTEA濃度以外の合成因子の存在有無を世界最大サイズのA型単結晶の実現の過程にて明らかにする。

$\text{GaPO}_4\text{-LTA}$  は応用上魅力のないものとして扱われてきたが、ガリウム元素を含む特徴を利点として捉え、アルミノケイ酸塩型では原理的に困難であったX線吸収分光スペクトル(XAS)の測定を成功させ、ゼオライト系多孔質結晶の合成溶液の局所構造の解明に利用する。

3. 研究の方法

アルミノケイ酸塩型ゼオライトの合成では一般に、アルミン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの短時間で可溶な原料が用いられる。本研究では、合成溶液の重要構成元素を可能な限り独立な合成パラメーターとするため、Al源として金属アルミニウム、Si源としてテトラエトキシシランを原料を用いた。Al源とSi源水溶液の混合方法等も合成条件の対象とした。

$\text{GaPO}_4\text{-LTA}$  はその合成条件の系統的評価そのものが行われておらず、Ga源、P源、構造安定化剤と理解されているF-イオン、有機構造規定剤(OSDA)であるジプロピルアミン(DPA)、水の5要素が結晶相、サイズ等とどのように相関するか解明する。併せて、Ga K吸収端 XAS を合成溶液と生成物の、そして、 $^{31}\text{P}$  mas NMR スペクトルを生成物の局所構造評価に用いた。

また、補助的な手法として、化学組成の異なる2種の単結晶試料に対して、単結晶 X 線回折法により、単結晶試料であることの確認を行った。

4. 研究成果

A型ゼオライト

単相A型ゼオライトが生成可能な合成条件に的を絞り、最適条件を探索したところ、図2のように従来考慮されてこなかった塩基( $\text{OH}^-$ イオン)濃度が下がると、結晶サイズが増した。同一試料を光散乱法により評価した図3の粒子径分布では、最頻出粒子径の増大はわずかだが、低塩基濃度ほど100  $\mu\text{m}$  超に明瞭な分布が生じた。なお、「↓」で示したサブピークは2次結晶核由来と推察され、低塩基濃度では、そのサイズが増すものの、数は減少する。

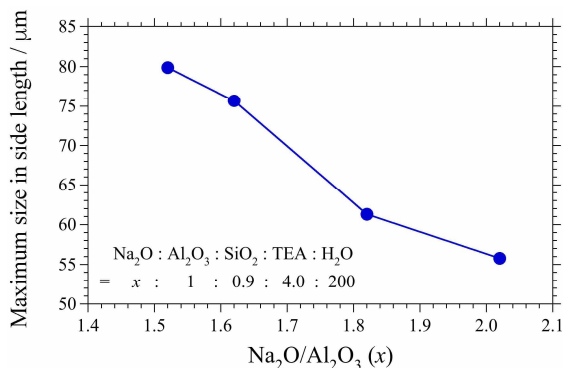


図2 SEMにて観察された立方体形状単結晶の一边最大サイズの合成溶液の  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  比とアルカリ濃度の相関。

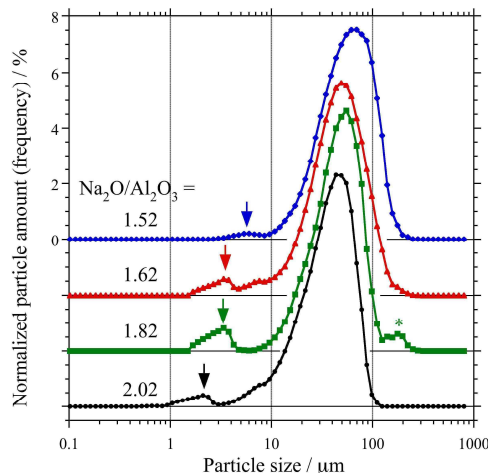


図3 粒子径分布。\*: 凝集体。





面積強度，即ち結晶化度は約 80%であった。また，成分 1, 2 の面積比は 4.2 : 1 であった。既報文献では非晶質成分を考慮しない成分 1, 2 のピーク強度が 3:1 であることを踏まえ，結晶構造との関係を議論している[5]。本結果から，従来の考察は不適切であることが判明した。 $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  CP/MAS NMR スペクトルも測定したが，その形状に特段の変化はなかった。このことは，P 原子が  $\text{PO}_4$  四面体の O 原子を經由して 4 個の隣接 Ga 原子と共有結合する理想的 4 配位状態に対し，例えば成分 2 は Ga 原子位置の欠陥による  $\text{PO}_4$  四面体の一部水素終端化，即ち  $\equiv\text{POH}$  の形成の可能性は排除される。現時点で，なぜ 2 個の成分から構成されるのか結晶構造も含めた直接的解釈には達していない。

$\text{GaPO}_4\text{-LTA}$  結晶サイズは合成溶液の組成により，結晶最大サイズが 20–102  $\mu\text{m}$  の範囲で制御できた。HF 量が多く，水が少ない場合に微小化する。水の量の影響はアルミノリン酸塩型多孔質結晶のサイズ変化と類似性がある。他方，F<sup>-</sup>イオンは LTA 骨格構造の D4R 内に存在する[5]。よって HF 添加量を増すと，D4R の安定性に寄与する効果の他，D4R の増加が結晶核の増加につながり，閉鎖系合成系内の有限量の原料を消費するために個々の結晶サイズが小さくなると考察される。

合成溶液内の DPA 量は HF や水の量とは最終産物への影響において異なる振る舞いを示した。DPA/ $\text{Ga}_2\text{O}_3 = 0\text{--}8.5$  の範囲では，低濃度側から  $\alpha$ -石英様  $\text{GaPO}_4$ ， $\text{GaPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{GaPO-34a}$ ， $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$ ，長周期構造を有する未知ゲル状物質が得られた。 $\text{GaPO-34a}$  は 14 員環構造を有し，既報文献[6]ではピリジンを用いて OSDA とし，それが細孔内に存在することが知られる。本研究により，OSDA として DPA，そして  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  を Ga 源としても合成可能であることが判明した。

$\text{GaPO}_4\text{-LTA}$  合成における溶液の局所構造を理解するのに先立ち，溶液 pH の Ga/P 比依存性を確認した(図 8)。Ga 源は中性であること，また，リン酸と DPA がそれぞれ完全な酸・塩基として働くと，溶液は理想的には pH ~ 7 となる合成溶液条件である。合成溶液調製時に DPA を添加すると，溶液はゲル化を経て高粘性のゾル水溶液となる。Ga 源添加量を増すと共に pH 値が更に下がることを踏まえ，DPA は水溶液内で塩基として作用するよりも， $\text{Ga}^{3+}$ イオンに中性 DPA の配位結合形成の方が安定であるモデルが提案できる。また，高粘性ゾル化は P 源も必須であったことから，Ga-DPA-P の 3 元系によるネットワークが既に水熱合成反応前の室温にて形成されていることを伺わせる。これらを踏まえ，次の XAS 測定を実施した。なお，合成後の溶液は更に pH が下がっている。 $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$  の回収量から，溶液には Ga, P, F は殆ど残存しておらず，余剰 DPA だけが溶存しているはずである。このような pH 変化の理由は不明である。

図 9 は高エネルギー加速器研究機構 放射光施設 NW-10A ビームラインにて測定した  $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$  とその合成溶液の X 線吸収端近傍(XANES)スペクトルである。Si 結晶 311 回折を利用した 2 結晶分光器による  $\Delta E/E \sim 1 \times 10^{-4}$  @9 keV のエネルギー分解能によって，ようやく  $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$  と合成溶液の吸収端エネルギーの違いを観測できた。吸収端が高エネルギーほど，対象元素は酸化数が高いが，図 9 の場合でも共有性結合  $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$  骨格と合成溶液での  $\text{Ga}^{3+}$ イオンの違いによ

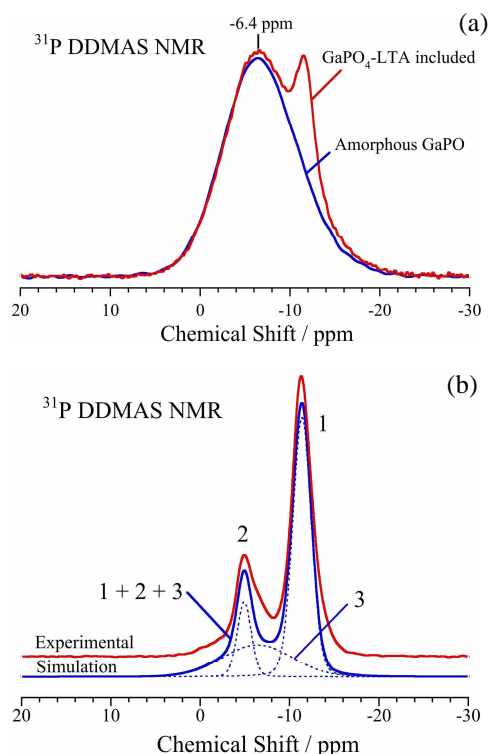


図 7 (a): 非晶質  $\text{GaPO}$  及び非晶質化途中試料，(b):  $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$  の  $^{31}\text{P}$  DDMAS NMR スペクトル。

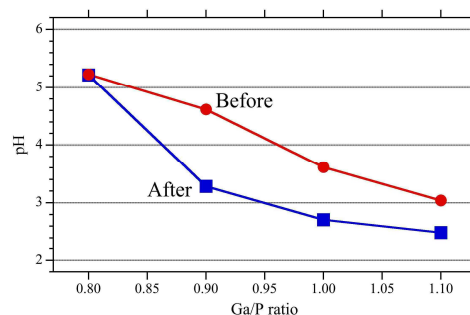


図 8 合成前後の溶液 pH とその Ga/P 比依存性。

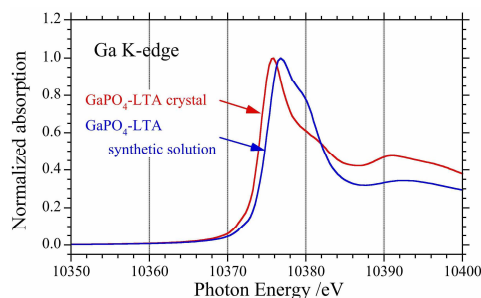


図 9  $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$  及びその合成溶液の室温での Ga K 吸収端 XANES

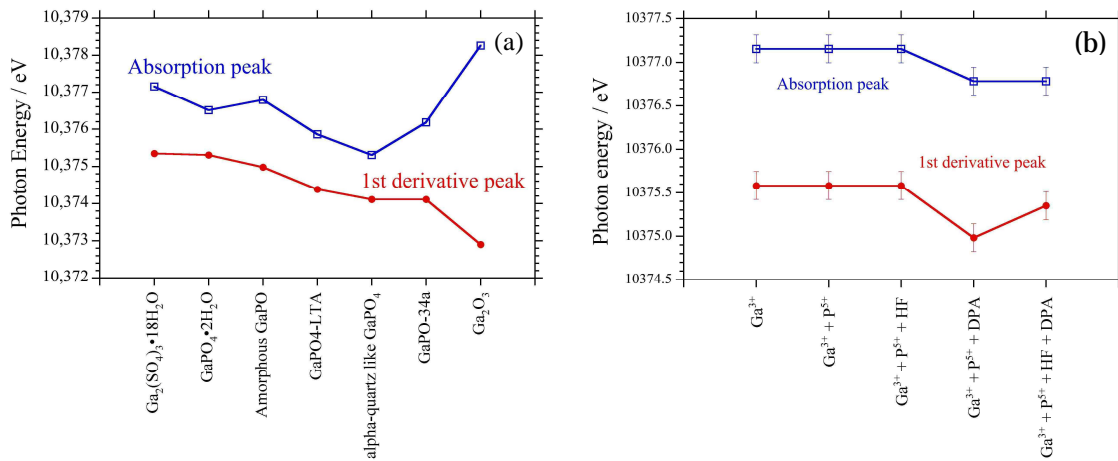


図 10 (a): 各種固体試料, 及び(b): GaPO<sub>4</sub>-LTA 合成溶液に至るまでの各種溶液試料における Ga K 吸収端 XANES スペクトルにおける吸収ピーク及びスペクトル一次微分ピークのエネルギー位置。

り説明が可能である。

各種リン酸ガリウム固体及び合成溶液の XANES スペクトルにおける吸収端エネルギー位置を吸収ピーク位置とスペクトル一次微分ピーク位置とすると, 図 10 (a), (b) のようになる。図 10 (a) の固体  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  では  $\text{Ga}^{3+}$  の孤立イオン状態, 他方  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  では Ga-O の共有結合により, Ga 元素の酸化数の違いにより, XANES スペクトルの一次微分ピークエネルギーの大小関係を説明できる。各種リン酸ガリウム固体では, 孤立  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の中間的な価電子状態であった。このことは, リン酸ガリウム固体の Ga-O 共有結合性はそれほど高くなく, イオン結合性もかなり有していることを物語る。高耐熱性・高密度相の  $\alpha$ -石英様 GaPO<sub>4</sub> 結晶でも  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  よりも一次微分ピークエネルギーは高く, GaPO<sub>4</sub>-LTA や GaPO<sub>4</sub>-34a などの OSDA の存在によって結晶構造が維持される多孔質結晶構造と同等であった。このことは 2 元酸化物系としての GaPO 系結晶の特徴と位置づけできる。

水溶液系の XANES スペクトルに目を向けると, Ga 源, P 源, HF を含む水溶液は  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  を溶解させた Ga 源のみ水溶液とスペクトル形状・エネルギー位置は全く同一であった。即ち, Ga 源は水溶液中で孤立  $\text{Ga}^{3+}$  として室温では存在する。一方, Ga 源, P 源共存下で DPA を添加すると, 吸収端エネルギーがわずかではあるが, HF の有無にかかわらず低下, 即ち酸化数の低下が観測された。先述の DPA 添加と高粘性ゾルの相関を踏まえると,  $\text{Ga}^{3+}$  イオンに中性 DPA が配位した錯体状態の形成がこの変化に寄与したと考えればつじつまがあう。このようなモデルは図 8 の合成溶液の pH 特性と矛盾しない。なお, 合成完了後の GaPO<sub>4</sub>-LTA では共有性の GaPO<sub>4</sub> 骨格構造の形成, そして, F<sup>-</sup>イオンが D4R 内に存在すること, そして, 4 個の D4R により形成される八員環中央部 (図 1 の Na<sup>+</sup>(2) の位置) に DPA の N 原子が存在し, そのプロピル基が [100] 方向に向いている既報構造解析結果 [5] から, 結晶の電気的中性を保つためには合成反応過程において DPA-H<sup>+</sup> イオンへ変化して, GaPO<sub>4</sub>-LTA 内に存在していると結論できる。なお, XAS スペクトルの高エネルギー側に現れる広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) からは最隣接原子までの距離や配位数に関する情報が得られるが, ここでは説明を割愛する。

本研究を通じて, 同形骨格構造の LTA を有するアルミノケイ酸塩, ガリウムリン酸塩の単結晶サイズを制御する上で, 未発見の重要因子を明らかにし, アルミノケイ酸塩型では世界最大サイズの単結晶合成に成功した。これらの重要因子と単結晶サイズの相関や, NMR 法, XAS スペクトルの XANES, に基づいた合成溶液の局所構造と結晶相の関係を議論し, 生成過程に関する新たなモデルを提案した。また, XAS スペクトルはゼオライト骨格を構成する主要元素を対象とした結晶相・その合成溶液に対して適用できた世界初の結果である。

- [1] J.F. Channell, *J. Cryst. Growth* **8** (1971) 291.
- [2] G. Scott *et al.*, *Zeolites* **10** (1990) 44.
- [3] S. Qiu *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **21** (1998) 245.
- [4] J. Warzywoda *et al.*, *J. Cryst. Growth* **220** (2000) 140.
- [5] A. Siemen *et al.*, Proc. 9<sup>th</sup> IZC (1992) 433.
- [6] L.K. Broom *et al.*, *Dalton Trans.* **46** (2017) 16895.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 19件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Aiura Yoshihiro, Ozawa Kenichi, Tezuka Yasuhisa, Minohara Makoto, Samizo Akane, Bando Kyoko, Kumigashira Hiroshi, Mase Kazuhiko	4. 巻 21
2. 論文標題 In-gap state generated by La-on-Sr substitutional defects within the bulk of SrTiO <sub>3</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 14646 ~ 14653
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP02307K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Minohara Makoto, Samizo Akane, Kikuchi Naoto, Bando Kyoko K., Yoshida Yoshiyuki, Aiura Yoshihiro	4. 巻 124
2. 論文標題 Tailoring the Hole Mobility in SnO Films by Modulating the Growth Thermodynamics and Kinetics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1755 ~ 1760
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11616	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ikeda Takuji, Nakaoka Takuma, Yamamoto Katsutoshi	4. 巻 284
2. 論文標題 Synthesis, crystal structure and physicochemical properties of organic-inorganic compounds KCS-3 and KCS-4	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 16 ~ 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2019.04.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Katsutoshi, Ideta Chiaki, Ikeda Takuji	4. 巻 297
2. 論文標題 Synthesis and crystal structure analysis of a novel lithium-containing calcosilicate AES-7	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 110038 ~ 110038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2020.110038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morito Haruhiko, Shibano Syouta, Yamada Takahiro, Ikeda Takuji, Terauchi Masami, Belosludov Rodion V., Yamane Hisanori	4. 巻 102
2. 論文標題 Synthesis and electrical conductivity of Na3B2O	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solid State Sciences	6. 最初と最後の頁 106166 ~ 106166
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106166	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikeda Takuji, Yoshida Yuka, Nakazawa Naoto, Inagaki Satoshi, Kubota Yoshihiro	4. 巻 302
2. 論文標題 Solid-state NMR and powder X-ray diffraction studies on ammonium ion-exchanged and dealuminated zeolite YNU-5	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 110197 ~ 110197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2020.110197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 池田拓史	4. 巻 61
2. 論文標題 ゼオライトの粉末X線構造解析と解析ソフトウェア高度化への貢献	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本結晶学会誌	6. 最初と最後の頁 215 ~ 223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.61.215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 IKEDA Takuji, YAMAMOTO Katsutoshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Novel Organic-Inorganic Hybrid Material KCS-2 Having Amphiphilic Nano-Space	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nihon Kessho Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 225 ~ 226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.60.225	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 山本 勝俊、池田 拓史	4. 巻 60
2. 論文標題 アルカリ土類金属含有多孔質シリケートを経由するゼオライト合成ルート開発の展望	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 触媒 (Catalysts and Catalysis)	6. 最初と最後の頁 266 ~ 272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikeda Takuji, Nakaoka Takuma, Yamamoto Katsutoshi	4. 巻 284
2. 論文標題 Synthesis, crystal structure and physicochemical properties of organic-inorganic compounds KCS-3 and KCS-4	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 16 ~ 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2019.04.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Katsutoshi, Ikeda Takuji, Tsukamoto Yusuke, Nakaoka Takuma	4. 巻 9
2. 論文標題 Novel crystalline organic?inorganic hybrid silicate material composed of the alternate stacking of semi-layered zeolite and microporous organic layers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 2641 ~ 2644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA09908A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Bando Kyoko K., Kodaira Tetsuya, Takashima Hiroshi, Kobayashi Eiichi, Nagai Naofumi, Mizukami Fujio	4. 巻 91
2. 論文標題 Photoluminescent Properties and Local Structure of Tb Doped Fibrous Alumina	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1731 ~ 1738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180238	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -



1. 著者名 Ozawa Kazuchika, Tanabe Yusuke, Kodaira Tetsuya, Sekiya Takao	4. 巻 124
2. 論文標題 Behavior of UV-generated carriers and local structure around doped aluminum in anatase titanium dioxide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 137 ~ 143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpccs.2018.09.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小平 哲也	4. 巻 2
2. 論文標題 ゼオライト単結晶を用いた包接化合物における物理的機能の創出	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Accounts of Materials and Surface Research	6. 最初と最後の頁 118 ~ 126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Katsutoshi, Ikeda Takuji, Ideta Chiaki, Watanabe Koji, Nakaoka Takuma	4. 巻 243
2. 論文標題 Synthesis and crystal structure analysis of a novel microporous barium-containing silicate AES-20	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 239 ~ 246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2017.02.034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kanno Masahiro, Yamada Takahiro, Ikeda Takuji, Nagai Hideaki, Yamane Hisanori	4. 巻 29
2. 論文標題 Thermoelectric Properties of Na <sub>2</sub> ZnSn <sub>5</sub> Dimorphs with Na Atoms Disordered in Tunnels	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 859 ~ 866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.6b04896	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakazawa Naoto, Ikeda Takuji, Hiyoshi Norihito, Yoshida Yuka, Han Qiao, Inagaki Satoshi, Kubota Yoshihiro	4. 巻 139
2. 論文標題 A Microporous Aluminosilicate with 12-, 12-, and 8-Ring Pores and Isolated 8-Ring Channels	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7989 ~ 7997
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b03308	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikeda Takuji, Yamada Takahiro, Yamane Hisanori	4. 巻 121
2. 論文標題 Unusual Helical Disorder of Na Atoms in the Tunnel Structure of Thermoelectric Compound Na <sub>2</sub> +xGa <sub>2</sub> +xSn <sub>4</sub> ?x at High Temperature	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 20141 ~ 20149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b05727	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 林 正太郎, 外川 雪, 浅野 敦志, 西 宏二, 山本 進一, 小泉 俊雄	4. 巻 74
2. 論文標題 フルオロアレーンの直接的アリール化による含トリアジンネットワークポリマーの合成とその特性	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 高分子論文集	6. 最初と最後の頁 453 ~ 459
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1295/koron.2017-0030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計67件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 氏家 心平, 井原 和昭, 平野 直人, 永井 直文, 小平 哲也
2. 発表標題 アルミナナノファイバーの PVA の結晶性および熱安定性への影響
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsuya Kodaira, Chikako Sekiguchi, Takuji Ikeda, Koji Nishi, Kyoko K. Bando
2. 発表標題 Verification of the IZA recipe and the effects of ingredient ratios on GaPO <sub>4</sub> -LTA synthesis
3. 学会等名 19th International Zeolite Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小平 哲也, 関口 ちか子, 池田 拓史, 阪東 恭子, 西 宏二
2. 発表標題 リン酸ガリウム系に見られる多様な結晶相とその局所構造評価
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eiichi Kobayashi, Osamu Takahashi, Kyoko K. Bando, Satoshi Yoshioka, Koji Okudaira, Toshihiro Okajima
2. 発表標題 NEXAFS studies of changes in the defect structure of hydrogen reduced MgO
3. 学会等名 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Minohara, Akane Samizo, Naoto Kikuchi, Kyoko K. Bando, Yoshiyuki Yoshida, Yoshihiro Aiura
2. 発表標題 Tailoring the hole mobility in SnO films by modulating the growth
3. 学会等名 The 3rd Workshop on Functional Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林 英一, 高橋 修, 吉岡 聡, 奥平 幸司, 垣内田 洋, 阪東 恭子, 岡島 敏浩
2. 発表標題 NEXAFS 分光法と赤外分光法によるMgO(111)の欠陥の研究
3. 学会等名 第22回XAFS討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林 英一, 阪東 恭子, 岡島 敏浩
2. 発表標題 XAFS法による鉄ナノ粒子の酸化初期過程の研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上 純一, 小平 哲也, 久保 利隆, 阪東 恭子, Vargheese Vibin, S. Ted Oyama
2. 発表標題 変調励起赤外分光法によるメタン酸化触媒反応の追跡
3. 学会等名 第13回分子化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 簗原 誠人, 三溝 朱音, 菊地 直人, 阪東 恭子, 吉田 良行, 相浦 義弘
2. 発表標題 熱力学・動力学的条件制御に基づくSnO薄膜の移動度制御
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三溝 朱音, 菊地 直人, 簀原 誠人, 阪東 恭子, 相浦 義弘, 西尾 圭史
2. 発表標題 p型三元系Sn <sub>2</sub> +酸化物における正孔生成と酸素欠陥生成による電荷補償
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三溝 朱音, 西尾 圭史, 菊地 直人, 簀原 誠人, 阪東 恭子, 相浦 義弘
2. 発表標題 Sn <sub>2</sub> +系パイロクロアSn <sub>2</sub> M <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (M=Nb, Ta)におけるSn周辺の不規則構造評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池田卓史
2. 発表標題 規則性無機多孔体の結晶構造解析
3. 学会等名 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」第8回研究講演会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田卓史
2. 発表標題 RIETAN-FPと周辺プログラムとの連携
3. 学会等名 日本結晶学会講習会「粉末X線解析の実際2019」(招待講演)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 池田卓史, 青木宣和, 田中健太郎, 小村賢一
2. 発表標題 固体NMRおよび粉末X線回折データを用いた実空間法によるアルミノリン酸塩ゼオライトの構造解析
3. 学会等名 日本結晶学会 令和元年度年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本勝俊, 池田卓史, 中島綾香, 今津舞香, 小山寛之
2. 発表標題 アルカリ土類金属含有シリケートを経由するゼオライト合成の検討
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木宣和, 池田卓史, 小村賢一
2. 発表標題 AlPO系ゼオライト水熱転換による新規アルミノリン酸塩の合成
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今井哲人, 池田卓史, 小村賢一
2. 発表標題 CoAPO-5を原料としたゼオライト水熱転換による新規CoAPO系ゼオライト類似物質GAM-6の合成
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日置颯星, 柳川真穂, 上野恭平, 池田卓史, 宮本 学, 上宮成之, 近江 靖則
2. 発表標題 N,N,N-トリメチルアダマンタンアンモニウムヒドロキシドを用いた新規層状ケイ酸塩SSA-8の合成とその多孔化
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koji Nishi, Hidekazu Goto, Natsumi Kamiya, Yoshinobu Yokomori
2. 発表標題 Single Crystal X-ray diffraction study of $[\text{Co}(2,2'\text{-bipyridyl})_3]^{2+}$ complex encapsulated in zeolite X via ship-in-a-bottle method
3. 学会等名 19th International Zeolite Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 高広、菅野雅博、池田 拓史、永井 秀明、高津 浩、陰山 洋、山根 久典
2. 発表標題 Naを内包したトンネル構造を有するジントル相のディスオーダー
3. 学会等名 第15回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田 高広、菅野雅博、池田 拓史、永井 秀明、高津 浩、陰山 洋、山根 久典
2. 発表標題 Naを内包したトンネル構造を有するジントル相のディスオーダー
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 勝俊、池田 拓史、塚本悠介
2. 発表標題 末端有機基を持つ結晶性有機 - 無機ハイブリッド型多孔体の開発
3. 学会等名 創立60周年記念東京大会（第48回石油・石油化学討論会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 勝俊、池田 拓史
2. 発表標題 有機シランの自己組織化による有機 - 無機ハイブリッド型多孔体合成
3. 学会等名 創立60周年記念東京大会（第48回石油・石油化学討論会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 稲垣 怜史、吉田友香、中澤 直人、池田 拓史、仲井和之、窪田 好浩
2. 発表標題 GCMC法による新型ゼオライトYNU-5の12員環と8員環マイクロ孔との識別
3. 学会等名 第32回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 勝俊、今津 舞香、池田 拓史
2. 発表標題 Spiro-5を持つ新規12員環ジンコリソシリケート
3. 学会等名 第34回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 津野地 直、池田 拓史、日吉 範人、可愛川 和希、山崎 義貴、今榮 一郎、定金 正洋、佐野 庸治
2. 発表標題 高異方性構造ユニットによるゼオライトナノシートの実用的合成
3. 学会等名 第34回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田 拓史
2. 発表標題 マルチプローブを使った規則性ナノ空間物質の構造解析
3. 学会等名 「ナノ多孔性材料とその産業応用」に関する先導的研究開発委員会 第12回研究
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田 拓史
2. 発表標題 ゼオライトの粉末X線構造解析と解析ソフトウェア高度化への貢献
3. 学会等名 日本結晶学会 2018年度年会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田 拓史、塚本 悠介、山本 勝俊
2. 発表標題 固体NMRと粉末X線回折による有機-無機ハイブリッド化合物のab-initio 結晶構造解析
3. 学会等名 第63回 固体NMR・材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田 拓史、塚本 悠介、山本 勝俊
2. 発表標題 粉末X線回折と固体NMRを用いた有機-無機ハイブリッド化合物のab-initio構造解析
3. 学会等名 日本結晶学会 2018年度年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田 拓史、吉田 友香、中澤 直人、稲垣 怜史、窪田 好浩
2. 発表標題 アンモニウムイオン交換および酸処理したゼオライトYNU-5の構造解析
3. 学会等名 第34回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Katsutoshi Yamamoto, Takuji Ikeda, Yusuke Tsukamoto, Takuma Nakaoka
2. 発表標題 Synthesis of Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Silicates from Terminal Organosilanes
3. 学会等名 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuji Ikeda, Yusuke Tsukamoto, Takuma Nakaoka, Katsutoshi Yamamoto
2. 発表標題 Crystal structures of organic-inorganic hybrid compounds KCS-3 and KCS-5
3. 学会等名 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Tetsuya Kodaira, Shun-ichi Inoue, Kazuhiro Kirihara, Tomohiro Sekikawa, Kohya Hiraide, Takao Sekiya
2. 発表標題 Anomalous Electronic Properties of One-Dimensionally Arrayed Anthracene Molecules Induced by the Interaction with the Bronsted Acids in a SAPO-5 Single Crystal
3. 学会等名 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小平 哲也, 関口 ちか子, 西 宏二, 池田 拓史, 阪東 恭子
2. 発表標題 GaPO4-LTA合成における各種パラメータの影響
3. 学会等名 第34回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小平 哲也, 仙石 万由子, 関谷 隆夫, 永井 直文
2. 発表標題 Cr <sup>3+</sup> イオンをドーピングした $\gamma$ -アルミナの光学特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小平 哲也
2. 発表標題 多孔質単結晶、膜を使った材料の光学特性評価
3. 学会等名 GIC平成30年度第60回研修セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仙石 万由子, 関谷 隆夫, 小平 哲也
2. 発表標題 アルミナの相転移とドーブしたCr の光学特性
3. 学会等名 横浜国立大学-横浜市立大学 第14回ナノテク交流シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Shiki, Natsumi Kamiya, Koji Nishi
2. 発表標題 Influence of Alkalinity on Intergrowth of ZSM-5
3. 学会等名 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 志岐卓哉, 神谷奈津美, 西 宏二
2. 発表標題 ZSM-5の結晶形状制御に及ぼす合成条件の影響
3. 学会等名 第34回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小平 哲也
2. 発表標題 アルミナ単体で構成される金属光沢・低熱伝導性メソポーラス膜
3. 学会等名 Tiriクロスミーティング (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tetsuya Kodaira
2. 発表標題 Porous materials in forms of films and single crystals for optical applications
3. 学会等名 IUMRS-ICAM 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 阪東 恭子、小平 哲也、小林 英一、岡島 敏浩、永井 直文
2. 発表標題 TbドープアルミナのTb濃度と蛍光発光点構造のin situ XAFSおよびXRD同時測定による検討
3. 学会等名 第20回XAFS討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 阪東 恭子、小平 哲也、小林英一、岡島 敏浩、永井 直文
2. 発表標題 in situ XAFS and XRD Studies of Photoluminescent Tb doped Fibrous Alumina
3. 学会等名 International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小林 英一、阪東恭子、岡島 敏浩
2. 発表標題 XAFS法による鉄ナノ粒子の酸化膜の水素還元反応の研究
3. 学会等名 第20回XAFS討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 永田 晋哉、三溝 朱音、菊地 直人、相浦 義弘、阪東 恭子、西尾圭史
2. 発表標題 ワイドギャップ型Sn2Nb207へのW添加効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回 関東支部研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山根 麻衣子、浜崎 容丞、植田 紘一郎、森 大輔、植田 和茂、阪東恭子、稲熊 宜之
2. 発表標題 SrTiO <sub>3</sub> :Pr <sup>3+</sup> 蛍光体におけるPr <sup>3+</sup> のサイト選択性と発光特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中岡琢磨, 塚本悠介, 池田拓史, 山本勝俊
2. 発表標題 両親媒性多孔体KCS-2の物性
3. 学会等名 公益社団法人石油学会 第66回研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本康司, 中岡琢磨, 池田拓史, 山本勝俊
2. 発表標題 架橋有機シランを用いた有機 無機ハイブリッド型シリケートの開発
3. 学会等名 公益社団法人石油学会 第66回研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 塚本悠介, 山本勝俊, 池田拓史
2. 発表標題 有機-無機ハイブリッド型結晶性層状アルミノシリケートの合成と応用
3. 学会等名 第25回ゼオライト夏の学校
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田高広, 池田拓史, 永井秀明, 山根久典
2. 発表標題 $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_2\text{xSn}_4\text{-x}$ の緻密焼結体の作製と熱電特性
3. 学会等名 第78回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田高広, 池田拓史, 永井秀明, 山根久典
2. 発表標題 $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_2\text{xSn}_4\text{-x}$ の緻密バルク体の作製と熱電特性
3. 学会等名 第14回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松浦俊一, 池田拓史, 山本勝俊
2. 発表標題 両親媒性を有する有機-無機ハイブリッド多孔体の酵素反応への応用
3. 学会等名 第69回日本生物工学会大会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 佐藤宗太, 宇根元 篤, 池田拓史、折茂真一, 磯部寛之
2. 発表標題 ナノチャンネルをもつ大環状芳香族分子の結晶によるリチウムイオン電池の大容量負極材料
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 塚本悠介, 池田拓史、山本勝俊
2. 発表標題 有機 - 無機ハイブリッド型層状アルミノシリケート材料の合成とその応用
3. 学会等名 第47回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本勝俊, 塚本悠介, 中岡琢磨, 山本康司, 池田拓史
2. 発表標題 有機 - 無機ハイブリッド型層状物質の結晶化
3. 学会等名 第33回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 塚本悠介, 池田拓史, 中岡琢磨, 山本勝俊
2. 発表標題 結晶性有機 - 無機ハイブリッド型新規層状アルミノシリケートの合成と物性評価
3. 学会等名 公益社団法人石油学会 第66回研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池田拓史
2. 発表標題 BVS3Dマッピングによるナノ細孔中のアルカリ金属イオンの分布と拡散経路の推定
3. 学会等名 第33回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池田拓史
2. 発表標題 リートベルト解析の実際 実験室系X線回折計による測定と解析
3. 学会等名 日本結晶学会講習会「粉末X線解析の実際」(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池田拓史
2. 発表標題 無機結晶解析の実際, 解析における注意と手順, 構造モデルの導出と精密化
3. 学会等名 日本結晶学会講習会「粉末X線解析の実際」(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田高広、菅野雅博、池田拓史、永井秀明、山根久典
2. 発表標題 Thermoelectric Zintl compounds with Na atoms disordered in tunnel frameworks
3. 学会等名 36th International Conference on Thermoelectrics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池田拓史
2. 発表標題 規則性ナノ空間材料の結晶構造解析
3. 学会等名 第25回ゼオライト夏の学校（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池田拓史，塚本悠介，中岡琢磨，山本勝俊
2. 発表標題 実空間法を用いた有機-無機ハイブリッド化合物の結晶構造解析
3. 学会等名 第33回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田高広，池田拓史，永井秀明，山根久典
2. 発表標題 p型の $\text{Na}_2+\text{xGa}_2+\text{xSn}_4-\text{x}$ の合成と熱電特性
3. 学会等名 第65回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本勝俊，中岡琢磨，池田拓史
2. 発表標題 有機-無機ハイブリッド型多孔体KCS-2の酸性質の評価
3. 学会等名 触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 KAMIYA, Natsumi; SHIKI, Takuya; SUZUKI, Shuto; NISHI, Koji
2. 発表標題 Relationship between synthesis temperature and crystalline morphology of ZSM-5
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 志岐卓哉, 西 宏二, 神谷奈津美
2. 発表標題 ZSM-5の結晶成長にアルカリ度が及ぼす影響
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本XAFS研究会(阪東恭子)	4. 発行年 2017年
2. 出版社 講談社	5. 総ページ数 352 (7)
3. 書名 XAFSの基礎と応用(第4章XAFS実験 4.7.6.触媒のin situ 測定)	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 A型ゼオライト単結晶およびその製造方法	発明者 小平哲也	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020- 74494	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	阪東 恭子  (Bando Kyoko)  (50357828)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員    (82626)	
研究分担者	池田 拓史  (Ikeda Takuji)  (60371019)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員    (82626)	
研究分担者	西 宏二  (Nishi Koji)  (70535335)	防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・応用科学群・准教授    (82723)	