

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6536834号
(P6536834)

(45) 発行日 令和1年7月3日(2019.7.3)

(24) 登録日 令和1年6月14日(2019.6.14)

(51) Int. Cl. F I
CO1F 7/16 (2006.01) CO1F 7/16

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-506402 (P2016-506402)	(73) 特許権者	503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(86) (22) 出願日	平成27年2月12日(2015.2.12)	(73) 特許権者	304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/053861	(74) 代理人	100149548 弁理士 松沼 泰史
(87) 国際公開番号	W02015/133240	(74) 代理人	100163496 弁理士 荒 則彦
(87) 国際公開日	平成27年9月11日(2015.9.11)	(74) 代理人	100161207 弁理士 西澤 和純
審査請求日	平成30年1月17日(2018.1.17)	(74) 代理人	100147267 弁理士 大槻 真紀子
(31) 優先権主張番号	特願2014-44716 (P2014-44716)		
(32) 優先日	平成26年3月7日(2014.3.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イミドアニオン含有マイエナイト型化合物及びその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度のイミドアニオンを注入されていることを特徴とするマイエナイト型化合物。

【請求項2】

ケージ中に電子又はフリー酸素イオンを含むマイエナイト型化合物を液化アンモニア中で450 から700 、圧力30 ~ 100 MPaの範囲で加熱処理することを特徴とする請求項1に記載のマイエナイト型化合物の製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載のマイエナイト型化合物からなるイミドアニオン供給材料。

10

【請求項4】

請求項1に記載のマイエナイト型化合物からなるアンモニア供給材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イミドアニオン (NH^2) を含むマイエナイト型化合物及びこれらの製造方法とその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

イミドアニオン (NH^2) を含有する金属イミド、例えば、マグネシウムイミド (MgN

20

H)等は、水素と反応させることにより基本構造を変えることなくマグネシウム水素化物とマグネシウムアミドに変化可能であり、この変化は可逆的なため、近年水素貯蔵材料の前駆体として注目されている(非特許文献1)。

【0003】

また、例えば、EuNHなどのイミド化合物は、強塩基としてオレフィンの異性化反応などの触媒反応を促進することもよく知られている(非特許文献2)。しかし、一般に、金属イミドは反応性が非常に高いため、大気中に放置するとすぐに分解してしまうという問題がある。

【0004】

一方、CaO、Al₂O₃、SiO₂を構成成分とするアルミノケイ酸カルシウム中に、鋳物名をマイエナイトと呼ぶ物質があり、その結晶と同型の結晶構造を有する化合物を「マイエナイト型化合物」という。マイエナイト化合物は一般的に、CaCO₃やAl₂O₃原料を混合後、高温(1300)で焼成することにより合成できる。

【0005】

マイエナイト型化合物は、12CaO・7Al₂O₃(以下、「C12A7」と記す)なる代表組成を有し、その特異的な結晶内では2分子を含む単位胞にある66個の酸素イオンの内の2個が、結晶骨格で形成されるケージ内の空間に「フリー酸素」として包接されている、ということが報告されている(非特許文献3)。すなわち、2(12CaO・7Al₂O₃) = Ca₂₄Al₂₈O₅₅ = [Ca₂₄Al₂₈O₅₄]⁴⁺・2O²⁻であり、O²⁻はフリー酸素と呼ばれる。

【0006】

マイエナイト型化合物は、上記の代表組成の式を構成するCaの一部又は全てがLi、Na、K、Mg、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ir、Ru、Rh、Ptからなる群から選ばれる少なくとも一種以上、又は遷移金属元素で置換されていてもよい。また、上記の代表組成の式を構成するAlの一部又は全てがB、Ga、C、Si、Fe、Geからなる群から選ばれる少なくとも一種以上、又は遷移金属元素で置換されていてもよい。さらに、上記の代表組成の式を構成するOの一部又は全てがH、F、Cl、Br、Auからなる群から選ばれる少なくとも一種以上、又は遷移金属元素又は金属元素で置換されていてもよい。

【0007】

マイエナイトに含まれるフリー酸素イオンは、ケージ内にあるため、直接、外界雰囲気との反応が防がれている。しかし、2000年に、本発明者は原料を雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させてケージ内に活性酸素種であるOとO₂を生成させる方法を見出した(特許文献1)。

【0008】

そして、2003年以降、マイエナイトに含まれるフリー酸素イオンが種々の陰イオンで置換できることが本発明者らにより明らかにされた。特に、強い還元雰囲気にてC12A7を保持すると、全てのフリー酸素イオンを電子で置換することができる。フリー酸素イオンを電子で置換したC12A7は、化学式で、[Ca₂₄Al₂₈O₅₄]⁴⁺(e)⁻⁴(以下、「C12A7:e」と記すことができる。また、このように、陰イオンに対し電子が置き換わった物質をエレクトライドと呼び、エレクトライドは良好な電子伝導特性を示す特徴を有する(非特許文献4、5)。

【0009】

本発明者らは、導電性マイエナイト型化合物であるC12A7:e及びC12A7と同型化合物である12SrO・7Al₂O₃やC12A7と12SrO・7Al₂O₃との混晶化合物とその製造法を見いだした(特許文献2)。

【0010】

また、酸素イオンを含むC12A7(以下、「C12A7:O」)の単結晶を(イ)アルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気中、高温でアニールする方法、(ロ)不活性イオンをイオン打ち込みする方法、又は、(ハ)還元雰囲気中で融液から直接固化する方法で、1 ×

$10^{18}/\text{cm}^3$ 以上の伝導電子を有するC12A7:eと同型化合物が得られることを見出した(特許文献3)。

【0011】

また、C12A7:O単結晶をチタン金属(Ti)蒸気中でアニールし、金属電気伝導性を示すC12A7:eを得ることに成功し、その製法及び電子放出材料としての用途に関する発明を特許出願した(特許文献4)。

【0012】

C12A7:eに包接される電子は、陽イオンである結晶骨格のケージ内に緩く結合しているために、電場印加又は化学的手段により外部に取り出すことができる。本発明者らは、外部に取り出された電子を還元反応に用いることができると考え、C12A7:eに包接される電子でケトン化合物を還元し、2級アルコール及びジケトン化合物を製造する方法を発明し、これを特許出願した(特許文献5)。

【0013】

さらに、Alの一部をGa又はInで置換したマイエナイト型化合物に係わる発明の出願がなされており(特許文献6)、これはPDP保護膜材料や、有機ELデバイスにおける電荷注入材料など、高温加熱処理が必要とされる電極材料として適する。また、水素雰囲気下で熱処理すると $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以上のハイドライドを有するC12A7化合物が得られる発明も特許出願している(特許文献7)。

【0014】

一方、C12A7:Oをアンモニア気流中で熱処理し、ケージ内に窒素種を導入しようとする試みが報告されている。例えば、ボイセン(Boysen)らは、アンモニア気流中でC12A7:Oを950℃で10時間処理することにより、窒化したマイエナイトを得ている(非特許文献6~8)。得られた試料の含有窒素量は0.6から1.2重量%の範囲であり、中性子回折の解析結果から導入窒素種は1価のアミドアニオン(NH₂)であると報告している。

【0015】

同様に、ポルフス(Polfus)らも、C12A7:Oを950℃で窒化処理しており(非特許文献9)、XPS(X線光電子分光法)及びGP-MS(気相質量分析法)を用いてNH₂がC12A7のケージの中に取り込まれることを報告している。さらに、彼らは、マイエナイトケージの内部にNH₂が取り込まれるだけでなく、骨格の酸素イオンも3価の窒素イオン(N³⁻)に一部置換されると述べている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特開2002-003218号公報

【特許文献2】特開2005-314196号公報

【特許文献3】再表WO2005/000741号公報

【特許文献4】再表WO2007/060890号公報

【特許文献5】特開2008-214302号公報

【特許文献6】特開2009-203126号公報

【特許文献7】WO2010/090266号公報

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】U. Ash-Kurlander, G. E. Shter, S. Kababya, A. Schmidt, and G. S. Grader, J. Phys. Chem. C, 117, 1237-1246, (2013)

【非特許文献2】T. Baba, G. J. Kim, Y. Ono, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, 891-897, (1992)

【非特許文献3】H. B. Bartl, T. Scheller, N. Jahrb. Mineral. Monatsh., 547, (1970)

10

20

30

40

50

【非特許文献4】S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, Science, 301, 626 - 629, (2003)

【非特許文献5】S. Matsuishi, T. Nomura, M. Hirano, K. Kodama, S. Shamoto and H. Hosono, Chemistry of Materials, 21, 2589 - 2591, (2009)

【非特許文献6】H. Boysen, I. Kaiser—Bischoff, M. Lerch, Diffusion Fundamentals, 8, 2—12 - 8, (2008)

【非特許文献7】H. Boysen, I. Kaiser—Bischoff, M. Lerch, S. Berendts, A. Borger, D. M. Trots. M. Hoelzel, A. Senyshyn, ZEITSCHRIFT fur RISTALLOGRAPHIE suppl., 30, 323 - 328, (2009)

【非特許文献8】H. Boysen, I. Kaiser—Bischoff, M. Lerch, S. Berendts, M. Hoelzel, A. Senyshyn, Acta Physica Polonica A, 117, 38 - 41, (2010)

【非特許文献9】J. M. Polfus, K. Toyoura, C. H. Hervoches, M. F. Sunding, I. Tanaka, R. Haugsrud, Journal of Material Chemistry, 22, 15828 - 15835, (2012)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

金属イミドは水素貯蔵特性や強塩基性を示すため、金属イミドは水素貯蔵材や固体塩基触媒等として応用可能であるが、従来の金属イミドは大気中の水蒸気などと速やかに反応し分解してしまうために機能性材料として実用に供することが困難であった。本発明は、大気中や溶媒中でも安定にイミドアニオン (NH^-) を保有する材料の開発、及びその合成法や用途を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは、C12A7化合物のケージ中に導入できる新たな陰イオンの可能性について鋭意研究を重ねた結果、ある一定温度範囲の液化アンモニアに浸漬されたマイエナイト型化合物は、イミドアニオンをケージ内に取り込む特性を持つことを見出した。即ち、C12A7ケージの大きさは約4 Åであり、また、イミドアニオンの大きさは約3 Åのために、本発明の処理でイミドアニオンはケージ内に取り込まれるものと考えられる。

【0020】

本発明により、空気中や溶媒中でも安定なイミドアニオン含有化合物が初めて合成可能になり、実用的な無機イミド化合物を提供することが可能になった。本発明のイミドアニオンを注入されているマイエナイト型化合物の最大NH含有量は約0.26重量%、NH濃度として、約 $2.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に相当する。また、このマイエナイト型化合物は、昇温脱離測定の結果(図1)から、500 °C程度まで安定であり、それ以上の温度になるとイミドアニオンはアンモニアとして放出される ($\text{NH}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-} + \text{NH}_3$ 、又は、 $\text{NH}^- + 2\text{H}^+ + 4e^- + \text{NH}_3$) という特性を示す。

【0021】

ケージ構造を持たない酸化カルシウム、アルミナ、又はそれらの複合酸化物に対して、同様に液化アンモニアに浸漬し加熱処理してもイミドアニオンは取り込まれないことが分かった。一方、C12A7化合物の場合には、液化アンモニア処理によりイミドアニオンを注入できる。よって、イミドアニオンの包接はマイエナイト型化合物に特徴的なナノポーラスケージ構造に起因すると考えられる。また、イミドアニオンは、母体のケージに含まれるアニオン種に関わらず、注入できる。

【0022】

また、大気中での暴露試験や有機溶媒への浸漬試験から、イミドアニオン含有マイエナイト型化合物は大気中や有機溶媒内で安定であることも判明した。以上の結果から、本発明によって、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の NH_2^- を含み、かつ化学的安定性を有するイミドアニオンをマイエナイト型化合物に注入できることが分かった。マイエナイト型化合物には、理論上最大で約 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の NH_2^- を導入できるが、その0.1%程度の含有量があれば、各種応用が可能になる。

【0023】

本発明の方法に係わる高温液化アンモニア処理法には、次の二つの利点がある。一つ目に、高圧で高密度のアンモニアと接触することができる。すなわち、反応効率を高めることができる。また、高温高圧条件では、自己解離 (Autoprolysis) により、式1で示すように、活性なアミドアニオンが生成しマイエナイト型化合物との反応を促進させる可能性も考えられる。二つ目に、高圧容器を用いて閉鎖系で反応を行うため、アンモニアを回収して未反応のアンモニアを繰り返し使用できる。



【発明の効果】

【0024】

本発明によって得られた化合物は、活性なイミドアニオンの取り込み、及びアンモニアとしての放出が容易であり、かつ化学的安定性を有する。そのため、イミドアニオン供与材 (アミノ化試薬) として、有機化学合成に応用可能である。また、アンモニア供給体として、例えば、還元反応 (例えば、 NO_x 還元) などの他の化学反応にも利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の化合物の昇温脱離スペクトルである。

【図2】本発明の化合物を合成するための安熱合成装置の概略図である。

【図3】本発明の化合物のラマンスペクトルである。

【図4】本発明の化合物の ^1H MAS NMRスペクトルである。

【図5】本発明の化合物を大気雰囲気中で保存した評価試験1、有機溶媒に浸漬した評価試験2、3の後のラマンスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、 10^{18} cm^{-3} 以上のイミドアニオン含有マイエナイト型化合物 (以下、「本発明の化合物」という)、及びその製造法について詳細に説明する。

【0027】

<マイエナイト型化合物基材の製造>

以下、マイエナイト型化合物の代表組成である $\text{C}12\text{A}7$ について具体的に説明するが、本発明は、 $\text{C}12\text{A}7$ に限らず、 Ca を Sr に置換した $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の $\text{C}12\text{A}7$ と結晶構造が同型のマイエナイト型化合物の全てに適用できる。本発明の出発材料に用いる $\text{C}12\text{A}7$ からなる基材は、粉末の他、多孔体、固体焼結体、薄膜、固体単結晶等の成型体でもよく、成型体の形状はいずれでもよい。また、他の物質からなる担体に担持されている $\text{C}12\text{A}7$ を基材として用いてもよい。

【0028】

$\text{C}12\text{A}7$ の原料は固相法、水熱法、ゾルゲル法等で合成される。水熱反応は 100 以上、 1 気圧以上の高温高圧下の水が関与する反応であり、低温で短時間の反応によりセラミックス粉末を合成できる。水熱合成法を用いることで、比表面積の大きな ($20 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度) $\text{C}12\text{A}7$ 粉末が得られる。例えば、 $\text{C}12\text{A}7$ の前駆体となる水酸化物である $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 及び水酸化アルミニウムは水と水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムを化学量論組成で混合し、例えば、 150 、 6 時間程度加熱することで得ることができる。この粉末を $750 \sim 900$ で真空排気処理すると $\text{C}12\text{A}7$ が得られる。また、吸着水、表面水酸基、ケージ内の OH 等を除去できるため、電子を注入する工程

での還元剤の失活を防止できる。

【0029】

< C 1 2 A 7 基材に伝導電子や水素陰イオンを含ませる工程 > 伝導電子を含んだ C 1 2 A 7 の粉末を作製する場合、化学当量組成の C 1 2 A 7 の原料の粉末を還元雰囲気下で加熱すればよい。伝導電子を含んだ C 1 2 A 7 の多孔体、固体焼結体は、化学当量組成の C 1 2 A 7 の原料粉末を成形後に Ca、CaH₂ や Ti 等と還元雰囲気下で加熱すればよい。薄膜、固体単結晶以外の基材は伝導電子を含まない C 1 2 A 7 基材の製造を経由することなく、原料から直接伝導電子を含んだ C 1 2 A 7 基材を製造できる。水素陰イオンを含む C 1 2 A 7 基材も、同様に、水素気流下や Ca 等と還元雰囲気下で加熱すれば、粉末、多孔体、固体焼結体を合成できる。

10

【0030】

伝導電子を含んだ C 1 2 A 7 の薄膜は、C 1 2 A 7 の固体焼結体をターゲットに用い、パルスレーザー堆積 (P L D) 法、スパッタ法、プラズマ溶射法等により MgO、Y₃Al₅O₁₂ 等の基板の上に成膜した C 1 2 A 7 の薄膜を 5 0 0 以上で加熱しながら再度 P L D 法により C 1 2 A 7 薄膜を堆積して一体化させれば作製できる。再度の P L D 法ではプラズマ化された C 1 2 A 7 が還元剤として働き該薄膜に伝導電子が含まれる。水素陰イオンを含む C 1 2 A 7 の薄膜も、同様に合成できる。

【0031】

また、伝導電子を含んだ C 1 2 A 7 の固体単結晶は、C 1 2 A 7 の原料粉末を 1 6 0 0 程度で融解した融液を引き上げること (C Z 法) により C 1 2 A 7 単結晶を作製し、真空にしたガラス管中に該単結晶を金属 Ca 粉末又は Ti 粉末等と共に封入し還元雰囲気下で加熱して該固体単結晶に伝導電子を含ませればよい。水素陰イオンを含む C 1 2 A 7 の固体単結晶も、同様に合成できる。

20

【0032】

固体焼結体又は固体単結晶の伝導電子又は水素陰イオンを含んだ C 1 2 A 7 を粉末に加工することも可能である。乳鉢中での粉碎、ジェットミルによる粉碎等を用いて、粉末加工できる。粉末の大きさは特に限定されないが、これらの方法により粒子径が 1 0 0 n m ~ 1 m m 程度の範囲に分布する粒子が得られる。これらの方法により、伝導電子又は水素陰イオンを $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上含む C 1 2 A 7 を作製することができる。

【0033】

なお、作製法により粉末、多孔体、固体焼結体、薄膜、固体単結晶に関わらず、それらの基材の表面部から伝導電子が抜けていることがある。その場合、真空、不活性ガス中、又は還元雰囲気下において 9 0 0 以上 ~ 該化合物の融点 (1 2 5 0) 未満で加熱し、基材の最表面まで $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上の伝導電子を含ませることができる。

30

【0034】

< マイエナイト型化合物にイミドアニオンを含ませる工程 > 本発明の化合物を作製する場合、アモノサーマル装置などの高圧容器を使用して、液化アンモニアに 4 5 0 ~ 7 0 0 の範囲、より好ましくは 4 5 0 ~ 6 5 0 の範囲で浸漬処理すればよい。浸漬処理温度が 4 0 0 以下では、マイエナイト型化合物にイミドアニオンは注入されない。また、7 0 0 を超えた温度では、液体アンモニアの分解反応が進行するため、好ましくない。

40

【0035】

液体アンモニア中のマイエナイトの濃度は、アンモニアに対し 0 . 0 5 から 5 0 重量%、好ましくは 0 . 5 から 2 0 重量%、より好ましくは、1 から 1 0 重量% が好ましい。濃度が 0 . 0 5 重量% 未満ではイミドイオンはケージ内に効率よく導入されるが、効率の面で好ましくない。一方、濃度が 5 0 重量% を超えると、イミドイオンの導入に長時間必要になるため、好ましくない。処理時間は、処理温度や液体アンモニア中のマイエナイト濃度といった条件により一概に決められないが、所定温度で 1 分以上であれば構わない。

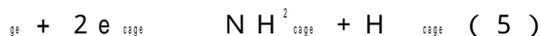
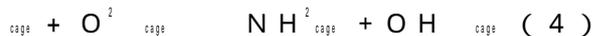
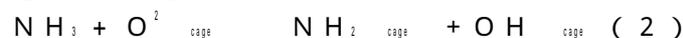
【0036】

イミドアニオンの注入は次のように進行すると考えられる。アンモニアは式 2 又は式 3 に

50

示されるように、マイエナイト型化合物の骨格内に包接されている酸素イオン (O^{2-}) 又は電子(e^-)と反応しアミドアニオンを与える。さらに、アミドアニオンは式4、5に示すように、骨格内に包接されている酸素イオン (O^{2-}) 又は電子(e^-)と反応して、イミドアニオンを与え、酸素イオン (O^{2-}) 又は電子(e^-)がイミドアニオンに置換される。既往の気相アンモニア処理に比べて、反応圧力が約500倍高いために、式4及び式5のイミドアニオンを生成する反応まで進行すると考えられる。

【0037】



10

【0038】

有機金属錯体、超分子、ゼオライトなどのナノポーラス材料によるナノ包接化は、不安定化学種の安定化や貯蔵に有効であるが、特にイミド化合物を安定に包接する方法は知られていなかった。そして、今回はじめてマイエナイト化合物により、活性なイミドアニオンの包接化に成功した。このことは、活性なN1化学種(C-N結合生成能をもつ窒素化有機反応試剤)の貯蔵に成功したことを意味する。

【0039】

本発明のイミドアニオンを注入されているマイエナイト型化合物は、例えば、不飽和結合をもつオレフィンのヒドロアミノ化による1級アミン合成などに応用できる。通常、ハロゲン化アルキルとアンモニアの反応では、生成したアミンの求核性が高く、逐次的なアルキル化が進行して一級アミンは得られない。それに対して、選択的に求核部、例えば、二重結合に対して選択的にイミドアニオンを反応させられるために、選択的な反応が実現可能である。

20

【0040】

また、高温でアンモニアを放出するという特性は、従来の材料にはない特性である。これは、高温での還元反応に対して、利用できることを意味し、たとえば、NOx還元などの触媒反応に対して、助触媒的な働きを行うことができる。

【0041】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。図2に、実験で使用したアモノサーマル装置の概要を示す。本装置は、ターボ分子ポンプ1、アンモニアポンプ2、リアクター3、排気口からなる。また、ガスの流量の調整や安全な運転のため、マスフローコントローラー4、ストップバルブ5、安全弁6も使用している。安熱処理は、初めに系内を排気し、次に所定量のアンモニアを封入してから運転を行った。

30

【実施例1】

【0042】

<酸素イオンを含むC12A7化合物の調製> $CaCO_3$ 及び Al_2O_3 の各粉末をCaとAlの割合が12:7となるように混合し、アルミナ坩堝中にて1300℃で6時間加熱した。得られた粉末(C12A7:Oと記す)はアルミナ乳鉢で粉碎した。

40

【0043】

<伝導電子を含むC12A7化合物の調製> 上記で得たC12A7:Oをさらに、1350℃で24時間加熱したのち、シリカガラス管内に挿入し、 $1 \times 10^4 Pa$ の真空中、等量の金属Ti粉末とともに1100℃で24時間加熱した。反応後、表面に付着した TiO_x は機械的に除去した。得られたC12A7:eの伝導電子濃度は約 $1.1 \times 10^{21} cm^{-3}$ となった。

【0044】

<含有窒素アニオンの定量方法> 試料中の窒素アニオン量は、非特許文献10及び11に従い、イオンクロマトグラフィー又は昇温脱離ガス分析によって求めた。なお、 NH_2^- 含有濃度およびNH含有重量は、化学式 $[Ca_{12}Al_7]$

50

$[\text{O}_i]^{14} \cdot x \text{NH}^2$ ($x=0.2$)から簡単に計算でき、 $x = 2$ のとき、 NH^2 含有濃度は $1.14 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ で、 NH 含有重量は $1.08 \text{ wt} \%$ である。

【0045】

【非特許文献10】F. Hayashi, K. Ishizu, M. Iwamoto, Journal of American Ceramic Society, 93, 104-110 (2010).

【非特許文献11】F. Hayashi, Y. Toda, Y. Kanie, M. Kitano, Y. Inoue, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, Chemical Science, 4, 3124-3130 (2013).

【0046】

前者の場合、 $5 \sim 30 \text{ mg}$ のサンプルを塩酸又はフッ酸に溶かし、生成したアンモニウムイオンを電気伝導度検出器(CDD 10A)搭載島津製イオンクロマトグラフィーにより分析した。検出限界は 0.001 重量%であり、これは、窒素アニオン濃度 $0.01 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に相当する。また、後者の場合、 $0.5 \sim 10 \text{ mg}$ のサンプルを電子科学製TDS1200の装置に入れて、昇温速度 12 /分 で脱離ガスの昇温分析を行った。結果を図1に示す。検出限界は 0.0001 重量%であり、これは、窒素アニオン濃度 $0.001 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に相当する。

【0047】

<液化アンモニア処理>

200 mgの

C12A7:eと約5gの液体 NH_3 をハステロイ製オートクレーブ(10ml、オートクレーブエンジニアリング社)に詰め、 500 、 45 MPa の条件で3時間反応させた。ただし、圧力値に関しては、封入 NH_3 量や装置の死容積によって大きく変動する。試料が超臨界 NH_3 に浸漬していれば、圧力値は本反応に対して大きな影響は与えない。以下、実施例2~4、比較例1~4でも同様である。表1に、分析結果を示した。 NH^2 含有量は 0.021 重量%であり、 NH^2 含有濃度は $0.22 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【実施例2】

【0048】

反応温度を 600 、反応圧力を 55 MPa とした以外は、実施例1と同様な方法でイミドアニオン含有マイエナイト型化合物を調製した。分析結果を表1に示す。 NH^2 含有量は 0.239 重量%であり、 NH^2 含有濃度は $2.53 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【実施例3】

【0049】

反応温度を 450 、反応圧力を 40 MPa とした以外は、実施例1と同様な方法でイミドアニオン含有マイエナイト型化合物を調製した。分析結果を表1に示す。 NH^2 含有量は 0.010 重量%であり、 NH^2 含有濃度は $0.11 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【実施例4】

【0050】

出発原料をC12A7:Oとした以外は、実施例2と同様な方法でイミドアニオン含有マイエナイト型化合物を調製した。分析結果を表1に示す。 NH^2 含有量は 0.256 重量%であり、 NH^2 含有濃度は $2.71 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0051】

[比較例1]

反応温度を 4

00 、反応圧力が 35 MPa とした以外は、実施例1と同様な方法でイミドアニオン含有マイエナイト型化合物を調製した。結果を表1に示す。導入窒素種は全く検出されなかった。

【0052】

[比較例2]

C12A7:

e粉末の代わりに、CaOを用いる以外は実施例2と同様な方法で、イミドアニオン含有マイエナイト型化合物を調製した。結果を表1に示す。このとき、比較例1と同様に導入窒素種は検出されなかった。

【0053】

[比較例3]

C12A7:

10

20

30

40

50

e 粉末の代わりに、 Al_2O_3 を用いる以外は実施例 2 と同様な方法で、イミドアニオン含有マイエナイト型化合物を調製した。結果を表 1 に示す。比較例 1, 2 と同様に、含有窒素種は検出されなかった。

【0054】

[比較例 4]

C12A7:

e 粉末の代わりに、 $CaO \cdot Al_2O_3$ を用いる以外は実施例 2 と同様な方法で、イミドアニオン含有マイエナイト型化合物を調製した。結果を表 1 に示す。比較例 1 ~ 3 と同様に、含有窒素種は検出されなかった。

【0055】

【表 1】

10

	母体	温度 /°C	圧力 /MPa	NH ²⁻	
				重量/wt%	濃度/10 ²⁰ cm ⁻³
実施例 1	C12A7:e	500	45	0.021	0.22
実施例 2	C12A7:e	600	55	0.239	2.53
実施例 3	C12A7:e	450	40	0.010	0.11
実施例 4	C12A7:O	600	55	0.256	2.71
比較例 1	C12A7:e	400	35	0.000	0
比較例 2	CaO	600	55	0.000	0
比較例 3	Al ₂ O ₃	600	55	0.000	0
比較例 4	CaO Al ₂ O ₃	600	55	0.000	0

【0056】

図 3 に、実施例 2, 4 及び比較例 1, 3, 4 で得られた液化アンモニア処理試料のラマンスペクトルを示す。実施例 2, 3 で得られた試料には、 3210 cm^{-1} に NH²⁻イオンに帰属される 1 本のシャープなシグナルが観察されるが、比較例 1, 3, 4 で得られた試料には、NH²⁻由来のシグナルは見られない。すなわち、マイエナイト構造を持つ化合物だけが、NH²⁻を含有していることが確認された。

【0057】

図 4 に、実施例 4 で得た試料の¹H MAS NMR を示す。なお、本試料の調製には、¹⁴NH₃の代わりに¹⁵NH₃を用いた。反応前の C12A7:O の試料には、 0.7 ppm 付近に強度が弱い、非特許文献 12 より OH に帰属されるシグナルが見られる。アンモニア処理を行うと、この OH 由来のシグナル強度は高くなるとともに、新たに $+5.2\text{ ppm}$ と 1.5 ppm にシグナルが観察された。前者と後者はそれぞれ、H と NH²⁻に帰属される。

30

【0058】

【非特許文献 12】K.Hayashi, Journal of Solid State Chemistry, 184, 1428-1432 (2011)

【0059】

[評価試験 1]

大気中での安

定性を評価するため、実施例 4 で得た試料を用い、室温下で大気に 40 日間さらした。40 日後の試料中の NH²⁻濃度は、 $2.65 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ であった。

40

【0060】

[評価試験 2]

プロトン性極

性溶媒中での安定性を評価するため、実施例 4 で得た試料を、メタノール(MeOH)溶媒に分散させ、10分攪拌し、その後、室温下で10分放置した。MeOH溶媒処理後の試料中の NH²⁻濃度は、 $2.60 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ であった。

【0061】

[評価試験 3]

非プロトン性

極性有機溶媒中での安定性を評価するため、実施例 4 で得た試料を、テトラヒドロフラン (THF) に分散させ、10分攪拌し、その後、室温下で10分放置した。THF 溶媒処

50

理後の試料中の NH^2 濃度は、 $2.63 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0062】

表2に、処理前と処理後の試料の NH^2 の含有重量と濃度をまとめた。反応前の NH^2 濃度は、実施例4で示しているように $2.71 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。一方、評価試験1～3で示しているように、反応後の NH^2 濃度は $2.60 \sim 2.65 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。反応前後の減少量はわずか4～8%程度であり、空気中や有機溶媒中で安定なことが示された。

【0063】

【表2】

	雰囲気	時間	温度 /°C	NH^2	
				重量/wt%	濃度/ 10^{20} cm^{-3}
評価試験1	空気	40日	25	0.250	2.65
評価試験2	MeOH	10分	25	0.246	2.60
評価試験3	THF	10分	25	0.248	2.63

【0064】

図5に、評価試験1～3を行った後の試料のラマンスペクトルを示し、処理前の試料のスペクトル（実施例4）と比較した。反応前後で、 NH^2 由来のシグナルの形や強度はほとんど変化せず、ケージ内のイミドアニオンは大気中又は有機溶媒中でも安定に存在できることがラマン分光測定からも明らかとなった。

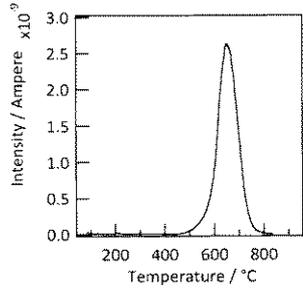
20

【産業上の利用可能性】

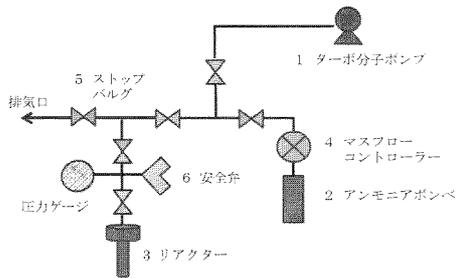
【0065】

本発明によって、活性なイミドアニオンを固体中に閉じ込めることが可能なことが示された。包接イミドアニオンはその化学構造から高い求核性をもつと考えられる。イミド含有マイエナイト型化合物は、昇温脱離実験により500℃付近まで安定であることから、有機合成化学で重要なC-N結合を生成する有機反応試剤と利用できると期待される。また、含有窒素種は500℃以上でアンモニアとして放出できる（図1）。

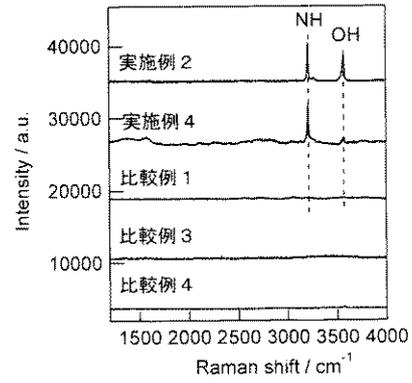
【図 1】



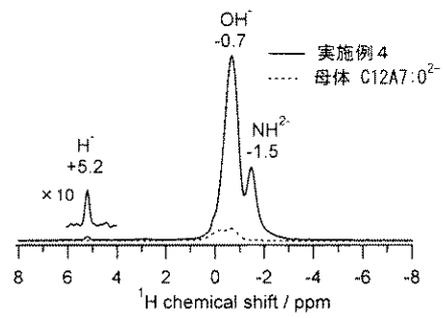
【図 2】



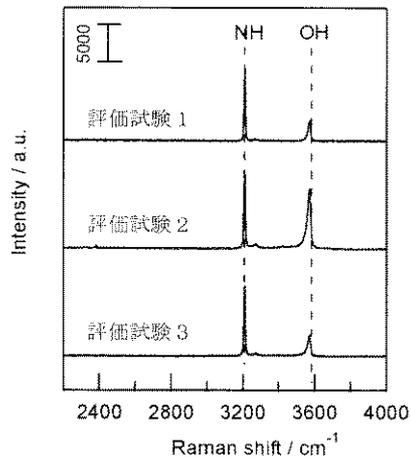
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (74)代理人 100064908
弁理士 志賀 正武
- (74)代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
- (72)発明者 細野 秀雄
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 林 文隆
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 横山 壽治
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 北野 政明
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

審査官 手島 理

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 0 / 0 4 1 5 5 8 (W O , A 1)
特開 2 0 1 1 - 1 5 3 0 5 6 (J P , A)
H. BOYSEN et al. , Disorder and Diffusion in Mayenite , Acta Physica Polonica A , 2 0 1 0 年 , Vol.117 , p.38 41
D. PETERS et al. , AMMONOTHERMALSYNTHESSE VON KRISTALLINEM SILICIUMNITRIDIMID, Si₂N₂NH , Journal of the Less Common Metals , 1 9 8 9 年 , Vol.146 , p.241 249
C. Y. LIU et al. , Effect of the Cl/Br Molar Ratio of a CaCl₂ CaBr₂ Mixture Used as an Ammonia Storage Material , Ind. Eng. Chem. Res. , 2 0 0 4 年 , Vol.43 , 6994 7000
F. HAYASHI et al. , NH₂ Dianion Entrapped in a Nanoporous 12CaO · 7Al₂O₃ Crystal by Ammonothermal Treatment: Reaction Pathways, Dynamics, and Chemical Stability , J. Am. Chem. Soc. , 2 0 1 4 年 , Vol.136 , p.11698 11706

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 F 1 / 0 0 - 1 7 / 0 0