



Title	Synthesis of Aluminosilicate Nanomaterials using Surfactant Self-assembly as a Template and Their Catalytic Applications
Author(s)	Hernandez Gaitan, Jose Andres
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/98678
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (JOSE ANDRES HERNANDEZ GAITAN)	
Title	Synthesis of Aluminosilicate Nanomaterials using Surfactant Self-assembly as a Template and Their Catalytic Applications (界面活性剤の自己集合体を鋳型として用いたアルミノケイ酸塩ナノ材料の合成と触媒への応用)
Abstract of Thesis	
We are currently in the 6th technological wave, commonly called the nanotechnology wave. Nanotechnology has the possibility of creating fine-tuned and enhanced materials. Two main synthetic approaches for the synthesis of nanomaterials exist, hard-templating and soft-templating, in this research I focus on the latter. The versatility of these lyotropic mixtures is inherent to their surfactant self-assembly and amphiphilicity properties. This allows for the synthesis of a wide range of nanomaterials with different morphologies. In this research I focused on two soft-templating methods, two-dimensional reactor in amphiphilic phases (TRAP) and Emulsion. In the TRAP method, sparsely suspended amphiphilic bilayers work as reactors in hyperswollen lamellar (HL) phases allowing for the synthesis of 2-dimensional nanomaterials with several nanometer thickness. The emulsion method uses self-assembled micelles to synthesize small nanospheres of the desired material. Compared to TRAP method, the emulsion method can withstand high temperatures, hence, is used to synthesize zeolites by hydrothermal synthesis. In Chapter 1, I present a general introduction to soft templating and lyotropic mixtures, and the potential of aluminosilicate materials. In Chapter 2, I focus on the synthesis of both amorphous and crystalline aluminosilicates using TRAP and emulsion method, respectively. For amorphous aluminosilicates synthesis in TRAP's, I made a factorial analysis to evaluate the effect of agitation, temperature and catalyst concentration on the surface area of the material and particle size. By controlling the kinetics of the hydrolysis of Si and Al species, I was able to control the particle size and external surface area of the obtained amorphous aluminosilicate nanoplates (a-ASnp) and their aggregated amorphous aluminosilicate nanosheets (a-ASns) with a thickness of several nanometers limited by the supramolecular aggregates of amphiphilic phases with large shape anisotropy. Finally using the emulsion method, I was able to reduce the particle size to 100 nm diameter for MFI-type zeolites synthesized in a lyotropic mixture of Water/Surfactant/Organic Solvent by hydrothermal synthesis. I was able to successfully control the synthesis of this aluminosilicate material and reduce the particle size to the nanometer size. In Chapter 3, I evaluated the potential of amorphous aluminosilicates as support for active metal species in the Catalytic Decomposition of Methane (CDM), evaluating the effect of the support morphology on the impregnation and crystallization of the active metal species, nickel, on the support, and further evaluating its performance on CDM. I also evaluated the effect of additional metal promoters La³⁺ and Cr³⁺ on the overall catalyst and their combined effect. Finally, I evaluated the effect of the morphology of the metal active species itself, by synthesizing α-Ni(OH)₂ nanosheets, by TRAP method, and evaluated their effect as both active particle and support. To conclude, in Chapter 4 I studied the effect of the reduction of MFI-type zeolite diameter to nanosized scale in one of the intermediary reactions for the chemical breakdown of lignin "transalkylation", by using a similar phenolic compound found in lignin, 4-propylphenol (ppp), and reacted it with supercritical benzene over the synthesized nanometer MFI-type zeolite using a fixed bed reactor, and further evaluated the Thiele modulus of the new aluminosilicate nanomaterial to determine their effectiveness factor. In summary, I have successfully adapted lyotropic mixtures to different nanomaterials and morphologies by modifying the composition of the mixture, and further control the nanomaterial particle size by controlling the reagents amount during the nanomaterial synthesis. These materials showed great promise in different catalytic applications due to their great surface area, tailored active sites and shape selectivity.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (JOSE ANDRES HERNANDEZ GAITAN)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	西山 憲和
	副 査	教 授	水垣 共雄
	副 査	教 授	境 慎司
	副 査	准 教 授	内田 幸明

論文審査の結果の要旨

鋳型剤を利用するナノマテリアルの合成には、ハードテンプレートリングとソフトテンプレートリングという2つの主要な合成アプローチが存在するが、本研究ではリオトロピック液晶を用いたソフトテンプレート法の開発を行った。本論文は、2部に分かれており、前半は、両親媒性相中の2次元リアクター（TRAP）を使ったナノシート合成、後半は、エマルジョン法を用いたゼオライトナノ粒子の合成についてまとめている。

リオトロピック液晶の構造は多様で、分子のサイズ、形状、親疎水性によって自己組織化条件が変わり、周期構造も変化する。この構造体をソフトテンプレートとして使うことで、様々な形態を持つ幅広いナノ材料の合成が可能になる。

TRAP法による非晶質アルミノケイ酸塩（a-ASnp）の合成では、シートの厚さが数ナノメートルで、2次元に広がったナノシートを合成に成功した。攪拌、温度、触媒濃度が材料の表面積と粒子径に与える影響を調べ、表面積と粒子径を制御することが可能であった。また、SiとAlの加水分解の速度を制御することにより横方向の粒子径と外部表面積を制御することができた。ナノシートの応用として、メタンの接触分解（CDM）触媒を開発した。この反応は、カーボンナノチューブが生成するため、原料の拡散性が低下し、劣化が促進される。そのため、触媒担体の形状が重要となってくる。本研究ではNi, La, Crを担持したアルミノケイ酸塩ナノシートや、Ni種を α -Ni(OH)₂ナノシートとした新規触媒において、触媒寿命の向上が確認できた。

後半では、エマルジョン法を用いたゼオライトナノ粒子の水熱合成について述べている。水／界面活性剤／有機溶媒のリオトロピック混合溶媒中で合成すると、MFI型ゼオライトの粒子径100 nmまで小さくすることが可能となった。リグニンの化学的分解の中間反応の一つである「トランスアルキル化」を行い、MFI型ゼオライトの直径をナノサイズまで小さくすることの効果を見た。新しく導入したThiele数（拡散と反応の比）を評価し、その有効係数を決定した。

以上のように、本研究では、リオトロピック混合物をさまざまなナノ材料や形態に適合させることに成功し、さらに合成条件を変えることによってナノ材料の形状・粒子径を制御した。これらの材料は、その大きな表面積、特殊な形状を有し、さまざまな触媒用途で大きな可能性を示した。以上の成果は、鋳型法を用いたナノマテリアルの合成・応用の新しい展開に貢献するものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。