

令和 5 年 5 月 21 日現在

機関番号：15401
 研究種目：挑戦的研究（萌芽）
 研究期間：2020～2022
 課題番号：20K21239
 研究課題名（和文）新規な多孔質結晶「スポンジ結晶」の特異な生成原理による分子ふるい分離膜機能の創出

研究課題名（英文）Sponge crystals based on a novel formation principle and their functional development

研究代表者
 犬丸 啓（INUMARU, Kei）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・教授

研究者番号：80270891

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：結晶性ナノ粒子の集合体全体が単結晶としての秩序を獲得する現象（Epitaxial Self-Assembly）を我々が見出し（Chem. Lett., 1996; J. Phys. Chem., 1997）、これは「メソ結晶（mesocrystal）」の概念（Colfenら, 2005）に先駆けた発見であった。さらに我々は多孔質単結晶の新たな概念「スポンジ結晶」を提出した（Catal. Surv. Asia, 2006）。本研究では、我々の発見から四半世紀を経て、 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ スポンジ結晶の原子・分子レベルの細孔構造が実証された。さらに分離膜を目指した機能開拓で進展が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々の発見後、 $\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の構造に関する報文がいくつか報告されているが、スポンジ結晶の細孔構造そのものを原子・分子レベルで明らかにするには、細孔径分布を直接捉え、結晶構造と比較して議論することが必須であった。本研究では、長年未踏であったこの課題にスポンジ結晶の発見者である我々が自ら到達することができた。以上、本研究により、ゼオライトやALPOに代表される多孔質単結晶の科学に、スポンジ結晶の科学と化学が、原子・分子レベルのより詳細な理解とともに書き加えられ、全体が単結晶の秩序を持ちながら内部に柔軟な細孔構造をもつ「スポンジ結晶」の新たな物質・材料科学のさらなる展開の端緒が得られた。

研究成果の概要（英文）：A quarter-century ago we have found a phenomenon in which crystalline nanoparticles self-assemble to form aggregates and the entire aggregate acquires order as a single crystal (Epitaxial Self-Assembly) (Chem. Lett., 1996; J. Phys. Chem., 1997). This was a discovery that preceded the well-known concept of "mesocrystal" (Colfen et al., 2005). Furthermore, we proposed a novel concept of porous single crystals "sponge crystals" (Catal. Surv. Asia, 2006). In this study, a quarter century after our discovery, the pore structure of $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ sponge crystals was elucidated at the atomic- and molecular-level.

研究分野：無機材料化学

キーワード：多孔体 sponge crystal epitaxial self assembly mesocrystal

1. 研究開始当初の背景

従来、長きにわたり、結晶成長のメカニズムは、イオンまたは分子が、結晶(あるいは核)の表面に一個一個付着し、一原子層ごとに成長することが必然であると思われていた。1996年に我々は、「エピタキシャルセルフアセンブリ」という新たな結晶成長メカニズムを発見した¹⁻⁴⁾。これは、結晶が一原子層ずつ成長するのではなく、ナノ結晶子が互いに付着しそれらの界面で結晶学的に完全に接続して、大きな単結晶が生成する(単結晶の秩序を獲得する)というメカニズムである。図1に模式図を示す。結晶が一原子層ずつ成長する「旧来の結晶化メカニズム」(classical crystallization)が、(a) (b)の過程に相当する。一方、イオンや分子がまずナノ結晶子を形成し((a) (c))、ナノ結晶子が向きを揃えた形で集合し((c) (d))、粒子と粒子の界面が接合あるいは融合し(エピタキシャルに接合する、という表現も可能である)、単結晶の秩序を獲得する((d) (g))。ここで、ナノ結晶子間の空隙が完全には埋まらず細孔として残ることにより、「スポンジ結晶(f)」が生成する場合がある((d) (f) あるいは(c) (f))。この過程を我々は1996年に「エピタキシャルセルフアセンブリ」と命名した¹⁾。その後、Cölfenらが、(d)の状態をmesocrystalと呼称し⁵⁾、犬丸が(f)を「スポンジ結晶」と命名した^{6,7)}。スポンジ結晶の定義は、「単結晶でありながらその内部に細孔を持ち、かつその細孔はゼオライトのように結晶の周期構造(すなわち単位格子)に予め組み込まれたものではない多孔質単結晶」ということである^{6,7)}。我々が最初に発見したスポンジ結晶は $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ という分子性のイオン結晶である^{1,2)}。このスポンジ結晶は、ナノ粒子が集合(エピタキシャルセルフアセンブリ)して生成する(図1(c) (d) (f)、または(c) (f))。一方、上の定義に照らしてまさしくスポンジ結晶でありながら、ナノ結晶子を経ずして旧来の結晶成長メカニズムで生成可能(図1(a) (e))な物質もある。この種のスポンジ結晶には、Schlöglらにより早くに(1998)報告された $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (ref. 10)がある。

本研究で研究対象とした化合物は、 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ である。この化合物が $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ と同様の種類のスポンジ結晶であることを我々が今回初めて学術論文として報告した¹¹⁾。この化合物は、4価の陰イオンである $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ と1価の陽イオン NH_4^+ が作るイオン結晶である。当然、陽イオン：陰イオンの数の比は4:1である。しかし、この化合物の結晶構造は、驚いたことに、3価の陰イオンである $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ と1価の陽イオンが作る結晶($\text{M}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{M} = \text{K}^+$, NH_4^+ , Cs^+ など)の構造と全く同じである。すなわち、単位格子1個の中に、陽イオンサイトが6個、陰イオンサイトが2個だけ存在する。この結晶構造を $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ がとるので、陽イオンサイトに6個の陽イオンが占めるとすると、陽イオン：陰イオンの数の比は4:1であるから、陰イオンサイト2個を、 $6 \div 4 = 1.5$ 個の陰イオンが占めることになる。言い換えると、陰イオンサイト4個を陰イオン3個が占め1個は空サイトになる。この陰イオンサイトの空席が連結して細孔となる。結晶の体積に占める陰イオンの割合は大きいので、単純計算で空隙率0.25の多孔質単結晶になる計算となる。以上のような細孔生成メカニズム(図1(e))は、ナノ粒子の間隙が細孔となる場合(図1(f))とは細孔の生成機構は異なるものの、どちらもスポンジ結晶の定義に当てはまる。

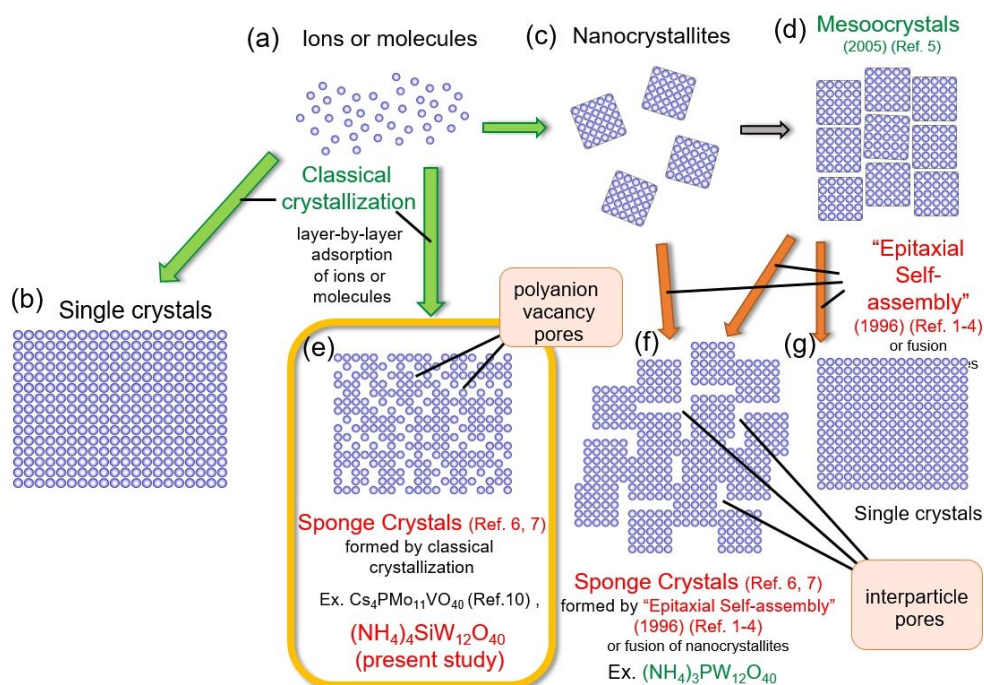


図1. イオン, 分子, ナノ結晶子が関与する結晶化メカニズムと「スポンジ結晶」(ref. 11 を改変).

2. 研究の目的

(NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ の結晶構造，X 線回折のピーク幅から算出される結晶秩序の連続している長さ，比表面積，化学組成の考察から上述した細孔生成機構が支持されるものの，従来はそれにとどまり，具体的な細孔径分布測定結果と構造モデルの一致といった明確な証拠はなかった．さらに，このような構造および細孔径分布の証拠が得られれば，分子ふるい膜などの応用展開の端緒となる．

本研究は「スポンジ結晶の化学」を体系化し機能材料としての可能性を開拓するものである．

3. 研究の方法

試料の液体窒素温度での N₂ 吸着等温線から BET 法による比表面積およびマイクロ細孔体積，液体 Ar 温度での Ar 吸着等温線から，マイクロ細孔の細孔径分布を求めた．マイクロ細孔の算出には，MicrotracBell 社製の BELMASTAER ソフトウェアを用い，DFT 法（GCMC 法）により解析した．細孔モデルは球状である“cage”を選択した．さらに，最小マイクロ細孔直径を，いわゆる「分子プローブ法」により求めた．この方法は，異なる分子径をもつ吸着分子を用い，分子径を大きくしていったときに吸着しなくなる，すなわち細孔を分子が通れなくなる分子径を求める方法である．本研究では，吸着分子として，N₂，CCl₄，triisopropylbenzene (TIPB)，および perfluorotriethylamine (PFTBA) を用いた．結晶構造および細孔構造の分子モデルの構築には，BIOVIA 社製 Materials Studio の Visualizer を用いた．

分子ふるい膜を目指したガス透過膜の評価には，透過ガスとして，He，N₂，CO₂，Ar，SF₆ を用いた．

4. 研究成果

図 2 は DFT 法による細孔径分布を示す．2 本のピークがはっきりと分離して現れた．この解析の細孔径の絶対値は，解析に使用している細孔のモデルと実際の形状が同じか異なるかによって，実際の細孔径からずれるかが左右される．今回は，球状の細孔モデルを用いて細孔径（横軸）を算出している．従って，この解析では，球状細孔の細孔径は正確に求まり，形状が球状とは異なる細孔では，算出される細孔径にずれが生じる．図 2 では，14.4 Å と 10.2 Å にピークが現れている．後で述べるように，結晶構造の分子モデルから推定すると，12 Å 程度の直径の球状細孔が，より小さい細孔を通して連結している細孔構造が考えられる．従って，14.4 Å のピークが球状部分に対応していると考えられる．10.2 Å のピークが，球状部分を連結する細孔であるとするとき，その細孔径は，実際はより小さい可能性が高い．例えば，円筒状の細孔を今回のように球状のモデル（cage）を用いて DFT 法で解析すると，吸着分子は球状であれば全方位から細孔壁によるポテンシャルを受けるが，円筒であると細孔壁からのポテンシャルは球の場合に比べて限られた方位からしか受けない．つまり，同じ細孔径であっても円筒より球の方が壁からのポテンシャルをより強く受ける．従って，解析に球モデルを使うと，解析結果は，実際の細孔形状が円筒の場合は細孔径を過大評価する．このように，10.2 Å のピークは，球状細孔でないとするとき実際はもっと小さい細孔であると考えられる．そこで，分子プローブ法により，最小の細孔径を測定した．図 3 がその結果である．細孔径の最小値は，8.5 - 10.2 Å であると考えられる．

さて，結晶構造の正確なモデルを Materials Studio の Visualizer で描いたものが図 4 である．図 4 (a) で白く描かれている [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ のサイトが空席だとすると，その空間が球状の細孔 “cage” となる．Cage と cage の接続部分は狭くなっており，“window” と呼べる．(b) は，window を開口部の向きから見た図である．分子モデルからは window の大きさは 8 Å 程度と見積もられ，分子プローブ法の結果と矛盾しない．図 4 では仮に cage が直線的に連結したモデルを描いたが，実際には屈曲した連結も可能であ

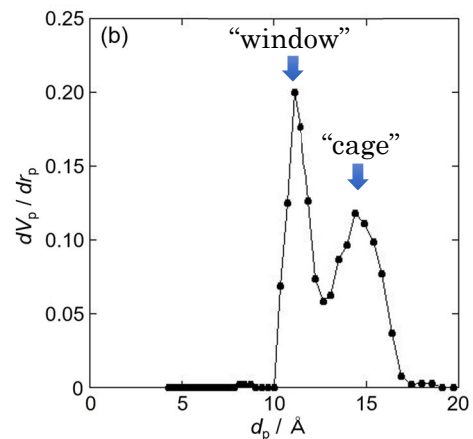


図 2 . Ar 吸着から DFT (GCMC)法により求めた (NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ スポンジ結晶のマイクロ細孔径分布．大きい細孔径のピークが陰イオンサイトの空席に対応する “cage” を，小さい細孔径の鋭いピークが cage 間を連結する部分 “window” を表している (ref. 11).

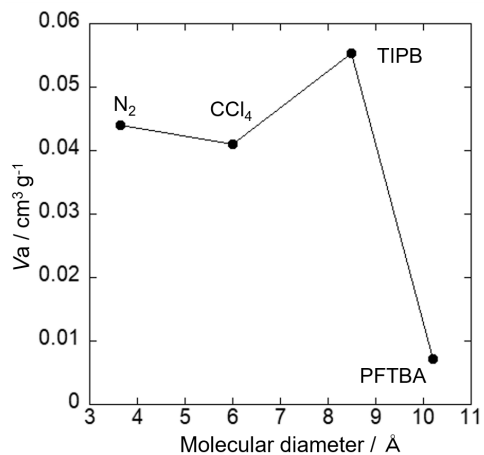


図 3 . 分子プローブ法による最小細孔径の測定．横軸が吸着分子径，縦軸が吸着量である．分子径が 8.5 Å の TIPB は吸着するが 10.2 Å の PFTBA は吸着しないので，最小細孔径はそれらの分子径の間にある（最小細孔径より大きな分子はスポンジ結晶の内部の細孔まで入っていけない）(ref. 11) ．

る．全体が単結晶の秩序を保ちつつ内部に連結した細孔がスポンジのように空いた構造を取り得る．このように，Ar 吸着の解析や分子モデルを駆使し，その細孔構造を分子・原子レベルで解明することに成功した．スポンジ結晶 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の発見（1996）以来，そして，我々が $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の Cs^+ 塩や NH_4^+ 塩が多孔質単結晶を形成することを見出した1997年¹²⁾から，実に四半世紀の時を経て細孔構造の原子・分子レベルでの詳細が実証された．

本研究では引き続き，分離膜を志向したスポンジ結晶の薄膜化の試みを継続的に進め，未だ分子ふるい作用の確認には到達していないものの，ピンホールの生成をかなり抑制する方法を見出すなどの進展が見られた．今後，特許化できる技術を目指す．さらに， $\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の細孔構造の調製条件依存性， $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の過熱による細孔構造変化について，スポンジ結晶の細孔生成メカニズムに基づきながらも予想することが困難な特徴を捉えることに成功した．

我々の発見後， $\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の構造に関する報文がいくつか報告されているが，スポンジ結晶の細孔構造そのものを原子・分子レベルで明らかにするには，細孔径分布を直接捉え，結晶構造と比較して議論することが必須であった．本研究では，長年未踏であったこの課題にスポンジ結晶の発見者である我々が自ら到達することができた．

以上，本研究により，ゼオライトやALPOに代表される多孔質単結晶の科学に，スポンジ結晶の科学と化学が，原子・分子レベルのより詳細な理解とともに書き加えられ，全体が単結晶の秩序を持ちながら内部に柔軟な細孔構造をもつ「スポンジ結晶」の新たな物質・材料科学のさらなる展開の端緒が得られた．

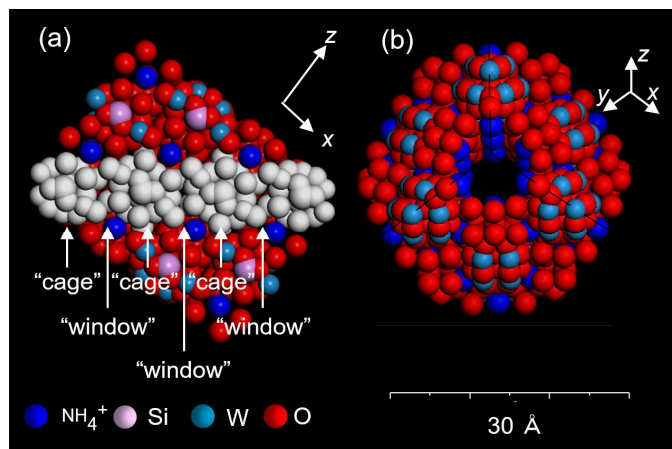


図4 . $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ スポンジ結晶の細孔の分子モデル．(a) で白く描かれている $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ のサイトが空席だとすると，その空間が球状の細孔“cage”となる．Cageとcageの接続部分は狭くなっており，“window”と呼べる．(b)は，windowを開口部の向きから見た図である．分子モデル上からはwindowの大きさは8 Å程度と見積もられ，分子プローブ法の結果と矛盾しない．本研究で，初めてCageとWindowを区別して測定することに成功し，さらに最小細孔径を分子プローブ法により特定した．これらの結果は，この図の分子モデルの示す細孔構造の理解が正しいことを強く支持する (ref. 11) ．

引用文献

- 1 K. Inumaru, H. Nakajima, T. Ito, M. Misono, *Chem. Lett.* **1996**, 559.
- 2 T. Ito, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 9958.
- 3 T. Ito, I.-K. Song, K. Inumaru, M. Misono, *Chem. Lett.* **1997**, 727.
- 4 T. Ito, K. Inumaru, M. Misono, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 824.
- 5 H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 5576.
- 6 K. Inumaru, *Catal. Surv. Asia.* **2006**, 10, 151.
- 7 K. Inumaru, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, 124, 1110.
- 8 L. Zhou, P. O’ Brien, *Small.* **2008**, 4, 1566.
- 9 H. Cölfen, M. Antonietti, *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*, Wiley, New Jersey, **2008**.
- 10 S. Berndt, D. Herein, F. Zemlin, E. Beckmann, G. Weinberg, J. Schütze, G. Mestl, R. Schlögl, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1998**, 763.
- 11 K. Matsuda, Y. Kobayashi, S. Inoue, Y. Morita, T. Ishikawa, T. Uyama, A. Shimono, T. Ito, M. Misono, Y. Kamiya, K. Inumaru, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 1736-1739; doi:10.1246/cl.210246.
- 12 下野哲数，「分子性イオン結晶を用いたマイクロ多孔体の設計」 東京大学工学部応用化学科 平成9 (1997)年度卒業論文 ．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kaito Matsuda, Yuto Kobayashi, Sayaka Inoue, Yusuke Morita, Tomoya Ishikawa, Takeshi Uyama, Akinori Shimono, Takeru Ito, Makoto Misono, Yuichi Kamiya, Kei Inumaru	4. 巻 50
2. 論文標題 Elucidation of Detailed Pore Structure of (NH ₄) ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ Sponge Crystal	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1736-1739
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210246	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松田海斗, 小林優斗, 犬丸啓
2. 発表標題 (NH ₄) ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ スポンジ結晶のAr吸着による細孔構造解析と組成変化による細孔径制御
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 猪上紗弥加, 松田海斗, 犬丸啓
2. 発表標題 ヘテロポリ酸塩スポンジ結晶のAr吸着による細孔構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松田海斗, 小林優斗, 猪上紗弥加, 犬丸啓
2. 発表標題 2. 発表標題 (NH ₄) ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ スポンジ結晶の分子レベルでの細孔構造の解析
3. 学会等名 日本ゾルゲル学会第20回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 猪上紗弥加、松田海斗、犬丸啓
2. 発表標題 M4SiW12O40スポンジ結晶(M = NH4, Rb, Cs)の細孔構造に与える陽イオン種の効果
3. 学会等名 日本ゾルゲル学会第20回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岸本知也、猪上紗弥加、松田海斗、樽谷直紀、片桐清文、犬丸啓
2. 発表標題 スポンジ結晶(NH4)4SiW12O40の加熱処理によるミクロ細孔構造変化の解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------