

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05224

研究課題名（和文）ヘテロポリ酸分子の集積制御による触媒膜の開発

研究課題名（英文）Development of catalytic membranes by controlled assembly of heteropolyacid molecules

研究代表者

日吉 範人（Norihito, Hiyoshi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長

研究者番号：50415733

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、触媒活性を有するケギン型ヘテロポリ酸塩の膜を作成することを目的とし、ヘテロポリ酸分子の集積法の検討、および、ヘテロポリ酸集積体の構造評価手法の検討を行った。膜の作成に向けたヘテロポリ酸集積法として、気液界面でのヘテロポリ酸分子の集積を検討した。ケギン型ヘテロポリ酸とアルカリ金属塩を含む水溶液にアルキルアミンを加えることにより、気液界面を覆う膜の形成が可能であることを明らかにした。また、走査透過電子顕微鏡によるヘテロポリ酸集積体観察の条件検討を行い、電子線に弱いヘテロポリ酸集積体であっても原子分解能で構造観察することを可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではヘテロポリ酸分子を二次元的に集積するための条件を明らかにし、新規な集積体を開発した。この成果は、新規な固体ヘテロポリ酸触媒の開発につながると期待できる。また、本研究では、走査透過電子顕微鏡の観察条件を検討したことにより、電子に弱いヘテロポリ酸集積体の原子レベルでの構造評価を可能とした。これにより、ヘテロポリ酸触媒のより詳細な構造解明に繋がると期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated methods for assembling heteropolyacid molecules in order to fabricate Keggin-type heteropolyacid membranes with catalytic activity. It was clarified that a film can be formed by adding an alkylamine to an aqueous solution containing Keggin-type heteropolyacid and alkali metal salt. Furthermore, by improving the observation conditions of scanning transmission electron microscopy, we succeeded in atomic resolution observation of aggregates of heteropolyacid molecules.

研究分野：触媒化学

キーワード：ヘテロポリ酸 電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

ヘテロポリ酸は、ケギン構造等の規定された構造を有する酸化物クラスターであり、種々の酸触媒反応や酸化反応に高い活性を示すことが知られている。ヘテロポリ酸やその塩は結晶化あるいは担体上へ固定化することにより固体触媒として利用されているが(図1)ヘテロポリ酸分子の集積構造を制御することより、さらなる性能向上や新規な機能が期待できる。特に、ヘテロポリ酸分子を薄膜状に集積させた触媒膜を作成することができれば、完全酸化による選択率低下が問題となる選択酸化反応、あるいは平衡の制約がある脱水素反応や脱水反応への応用が期待できる。しかし、触媒としての利用において重要となる高い耐熱性を有するヘテロポリ酸の膜はこれまでに開発されていない。

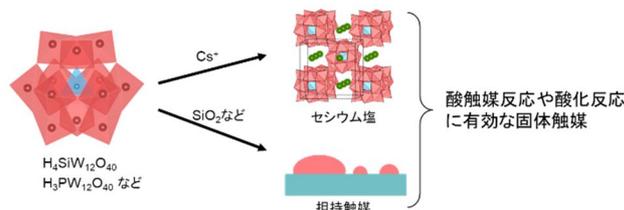


図1. ケギン型ヘテロポリ酸

2. 研究の目的

有機カチオンをリンカーとしてケギン型ヘテロポリ酸を集積させた薄膜が報告されているが、耐熱性には問題がある。ヘテロポリ酸を無機リンカーを用いて二次元的に成長させることにより、耐熱性の高い膜が作成できると期待できる。ケギン型ヘテロポリ酸はセシウムイオンと熱安定性の高い塩を形成することが知られているが、このセシウム塩は立方晶構造を有するため二次元的な結晶成長は困難であった。我々はこれまでに、ケギン型ヘテロポリ酸のセシウム塩の形成時にアルキルアミンを共存させると、セシウム塩のナノシートが形成することを見出している。そこで、本研究では、セシウム塩ナノシートの合成技術を発展させ、セシウム塩で構成される熱安定性の高い薄膜を作成することを目的とした。また、膜の作成を検討するには、構造評価手法も重要となる。本研究では、透過型電子顕微鏡を用いたヘテロポリ酸塩の構造評価手法の改善も目的とした。

3. 研究の方法

(1) ヘテロポリ酸塩膜の作成

ヘテロポリ酸とアルカリ金属塩を含む水溶液に気相からアルキルアミン蒸気を導入することにより、気液界面でのヘテロポリ酸塩の膜の形成を試みた。ケギン型ヘテロポリ酸として、ケイダングステン酸($H_4SiW_{12}O_{40}$)、リンタングステン酸($H_3PW_{12}O_{40}$)を用いた。アルカリ金属塩として、塩化セシウムおよび塩化ルビジウムを用いた。気相から導入するアルキルアミンには n-オクチルアミンを用いた。ヘテロポリ酸とアルカリ金属塩を含む水溶液は、アルキルアミンの導入前にヘテロポリ酸塩の沈殿が生成しないように濃度を調節して調製した。ヘテロポリ酸とアルカリ金属塩の混合水溶液への気相からのアルキルアミンの導入は、シャーレに入れた混合水溶液の上部にアルキルアミンを含ませた濾紙を配置することにより行い、アルキルアミンの導入後、溶液を25℃で静置した。

(2) 層状ヘテロポリ酸塩の合成

無機層状化合物を前駆体とし、その層剥離と再積層によって膜の作成する手法が知られている。本研究では、膜の前駆体を合成する目的で、層状構造を有するヘテロポリ酸塩の合成を試みた。塩化セシウムおよび一級アルキルアミンを0.1M塩酸に溶解し、ケイダングステン酸水溶液に攪拌しながら加えることで沈殿を得た。炭素鎖長の異なる種々のアルキルアミンを用いて合成を行い、アミンの構造による生成物の違いを調べた。

(3) ヘテロポリ化合物の電子顕微鏡観察

ヘテロポリ酸集積体の構造評価には収差補正器を有する透過電子顕微鏡(JEM-ARM200F、日本電子)を用いた。加速電圧200kVで走査透過電子顕微鏡(STEM)観察を行い、環状暗視野(Annular dark field, ADF)検出器を用いてSTEM像を得た。その際、ヘテロポリ酸塩サンプルの電子線による構造崩壊を防ぐため、照射電子量を最適化した。また、薄膜状に集積化したヘテロポリ酸塩の断面を観察するために、ウルトラマイクロトームを用いた切片作成を行った。その際、包埋に使用する樹脂や、薄膜を垂直にスライスするための包埋手順を検討した。

4. 研究成果

(1) 気液界面におけるヘテロポリ酸塩膜の生成

ケイダングステン酸と塩化セシウムを含む水溶液に n-オクチルアミン蒸気を導入すると水溶液表面に結晶が生成した。さらに溶液を放置すると結晶が成長し、幅5~10 μmの結晶が連結し

た膜が得られた(図2)。膜の上方向からの STEM 観察により、結晶が空隙なく密に連結していることがわかった(図3)。得られた膜の高分解 STEM 観察、エネルギー分散型 X 線分光分析および XRD 測定により、膜を構成する結晶はケイタングステン酸のセシウム塩であり、その立方晶構造の(110)面が膜の上面に露出していることがわかった。膜を樹脂包埋し、ウルトラミクロトームで切片を作成することにより、膜断面の STEM 像を撮影し、膜を構成する結晶の厚みを評価した(図4)。結晶の厚さは結晶の幅に対して 1/50 ~ 1/100 程度であり、水面に沿った結晶成長がより速く進行することが示された。気相より導入した *n*-オクチルアミンが気液界面でのセシウム塩の水平方向の生成を促進したと考えられる。結晶成長が進むにつれて水溶液中のセシウムおよびケイタングステン酸の濃度が減少し、厚さ方向への結晶成長も停止するが、水溶液にケイタングステン酸と塩化セシウムを追加すると結晶成長をさらに進めることができた。これにより膜厚の制御が可能となり、厚さが 100 nm から 1 μm までの膜を得ることができた。得られた膜について、窒素吸着法および水蒸気吸着により porosity を評価した結果、膜がマイクロ孔を有することがわかった。膜断面の高分解 STEM 観察により、マイクロ孔は結晶中のケイタングステン酸アニオンおよびセシウムカチオンの欠損部に生じることが明らかとなった。

ケイタングステン酸に替えてリンタングステン酸を用いて実験を行った。リンタングステン酸と塩化セシウムの組み合わせでは水溶液中に直ちに沈殿が生成し、気液界面に塩の結晶を形成させることができなかった。塩化セシウムに替えて塩化ルビジウムを用いると、リンタングステン酸と塩化ルビジウムの混合水溶液を調製することができ、その混合溶液にオクチルアミン蒸気を導入することにより、気液界面で塩を形成させることができた。しかし、リンタングステン酸の塩ではケイタングステン酸の塩に比べ、水平方向への結晶成長が遅く、水面を覆う膜は合成できなかった。以上から膜の合成にはケイタングステン酸が適していることがわかった。

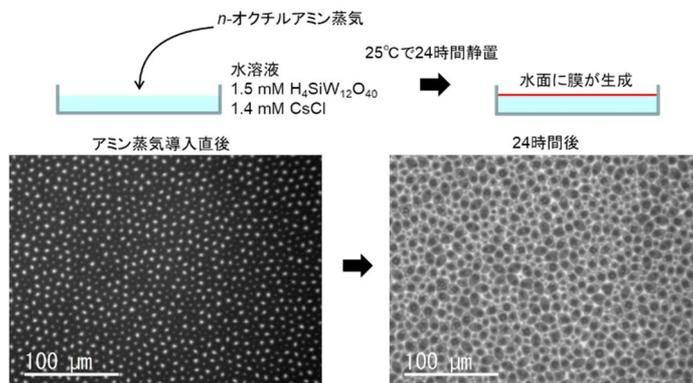


図2 . アミン導入直後および 24 時間後の水溶液表面の光学顕微鏡像

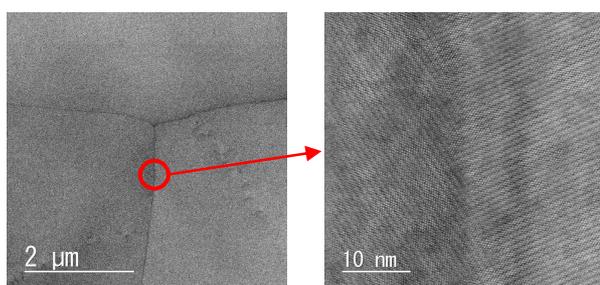


図3 . 結晶界面の走査透過電子顕微鏡像

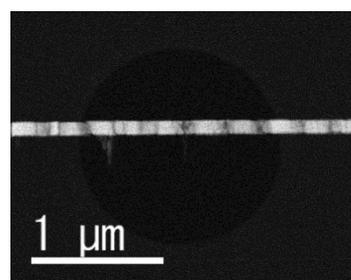


図4 . 膜断面の STEM 像

(2) 層状ヘテロポリ酸塩の合成

これまでに、ケイタングステン酸水溶液に、塩化セシウムおよび *n*-オクチルアミンを含む水溶液を加えると、ケイタングステン酸とセシウムおよびオクチルアミンで構成される複塩が生成することを見出している。この複塩の構造を明らかにするために樹脂包埋した複塩をウルトラミクロトームでスライスし、STEM で観察を行った。複塩は層状構造を有し、ヘテロポリ酸アニオンとセシウムカチオンで構成される二分子層が積層した構造を有していることが明らかとなった(図5)。層間にはアルキルアミンがインターカレーションしていると考えられる。

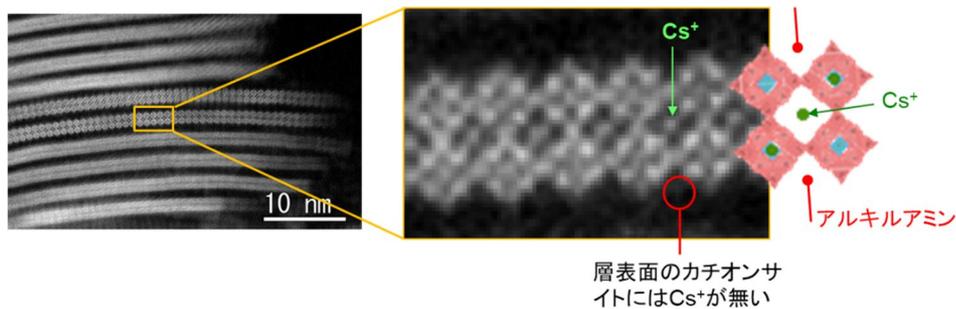


図5 . ケイタングステン酸、塩化セシウムおよびアルキルアミンから得た複塩の膜断 STEM 像

C4 から C12 まで炭素鎖の異なる一級アルキルアミンと塩化セシウムを用いてケイタングステン酸の複塩の合成を検討した。図6 に得られた塩の XRD パターンを示す。C4 および C5 のアルキルアミンを用いた合成では複塩は生成せず、セシウム塩のみが生成した。炭素鎖が C6 以上のアルキルアミンを用いることにより前述の層状構造を有する複塩が生成した。ただし、C6 および C7 のアルキルアミンを用いた合成では、セシウムだけの塩が副生成物として生成した。また、C11 および C12 のアルキルアミンを用いた場合、セシウムを含まないアルキルアミンとケイタングステン酸の塩が副生成物として生成した。C8 ~ C10 のアミンでは副生成物の無い複塩が得られた。以上のように、新規構造を有するヘテロポリ酸の複塩を選択的に合成できる条件を明らかにした。

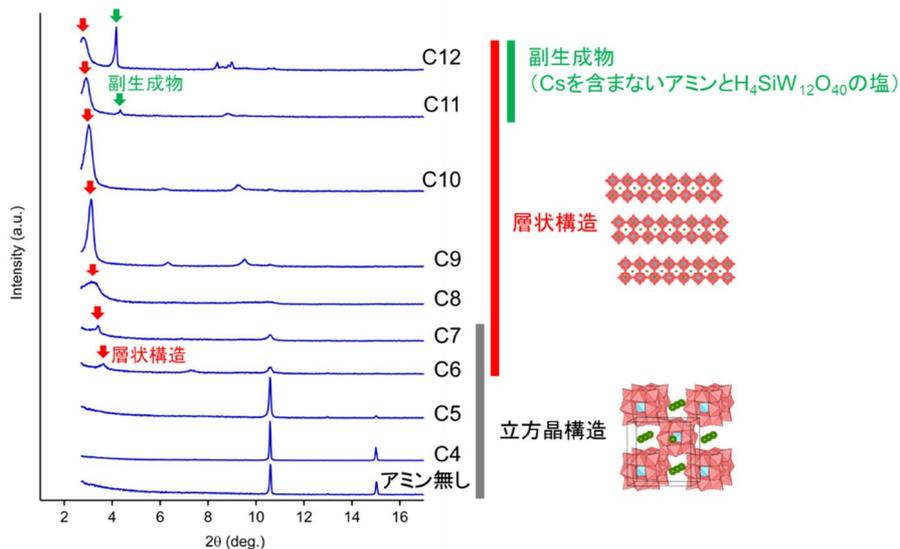


図6 . ケイタングステン酸、塩化セシウムおよびアルキルアミン (炭素鎖 : C4 ~ C12) から得た塩の XRD パターン

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 0件）

1. 著者名 Norihito Hiyoshi, Takuji Ikeda, Yasuhisa Hasegawa, Koichi Sato	4. 巻 311
2. 論文標題 Observation of La-exchanged NaY zeolite using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 110711
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.micromeso.2020.110711	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0件

〔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
---------	---------