

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月14日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655070

研究課題名（和文） 新規な原理に基づく多孔質単結晶「スポンジ結晶」の材料化学の創成

研究課題名（英文） Creation of materials chemistry of “sponge crystals” porous single crystals based on a new principle

研究代表者

犬丸 啓 (INUMARU KEI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80270891

研究成果の概要（和文）：

我々は、結晶の繰り返し構造には細孔が存在しない物質で単結晶に細孔が空いた多孔質単結晶を見出し「スポンジ結晶」と命名した。水に不溶のヘテロポリ酸塩 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ が代表的なスポンジ結晶であるが、本研究では、 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ に注目した。この物質は水に可溶で、水溶液を蒸発乾固すると空隙率が高い多孔質結晶が析出する。 $^1\text{H MAS NMR}$ により細孔内壁に露出している  $\text{NH}_4^+$ を定量的に区別できた。細孔内へのプロトン導入は  $\text{NH}_4^+$ の  $\text{H}^+$ による置換により可能である。結晶の繰り返し構造に細孔が組み込まれている典型的な多孔質単結晶であるゼオライトの化学に対比的なスポンジ結晶の化学が明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

We found and defined “sponge crystals” as the single crystals having continuous voids within them, but unlike zeolites, no intrinsic structural pores. This new category includes molecular single crystals having continuous voids originating from series of neighboring vacancies (~1 nm) of the constituent large molecules, affording nanospaces in the crystals. A typical example of “sponge crystals” is  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , which is insoluble to water. In this study we focused on microporosity of water-soluble  $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ .  $^1\text{H MAS NMR}$  could distinguish  $\text{NH}_4^+$  bare on the pore walls. The introduction of acidic proton into the channel could be achieved by substitution of  $\text{H}^+$  for  $\text{NH}_4^+$ . The chemistry of the sponge crystal was presented in contrast to the chemistry of zeolites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	700,000	0	700,000
2011年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	690,000	3,690,000

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：結晶、多孔体、多孔質単結晶、ゼオライト、

## 1. 研究開始当初の背景

我々は、従来のゼオライトなどの多孔質単結晶とは全く新しい原理に基づく「スポンジ結晶」を発見し、命名した[1]。ゼオライトなど、一般のマイクロポーラスクリスタルは、結晶構造の繰り返し構造自身に細孔構造が組み込まれている。一方、スポンジ結晶は、結晶構造をみてもどこにも空間はない。典型的なスポンジ結晶は、無機分子性化合物であるヘテロポリ酸の塩 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ である。ポリアニオン $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は約1 nm程度の大きさであり、ポリアニオンとカチオンが連続的に欠損するとそこにマイクロ細孔が生じると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、PをSiに変え4価のポリアニオンとし高い空隙率を持つ、 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ に着目した。この構造にできるだけ迫り、ゼオライトの化学と対比できるスポンジ結晶の化学を創出することを大目標とした。合わせて、水溶性であることを利用して、水溶液をメンブレンに塗布することによるガス分離膜の作成も検討した。

## 3. 研究の方法

試料は、エーテル抽出した $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ に炭酸水素アンモニウム水溶液を滴下後、蒸発乾固して得た。細孔容量は77 Kでの窒素吸着から、SF法による細孔径分布は、液体アルゴン温度でのアルゴン吸着等温線から求めた。 $^1\text{H}$  MAS NMRはsingle pulse法により測定した。

## 4. 研究成果

ゼオライトやアルミノフوسفフェートは結晶構造を見るとその繰り返し構造自身にどのような細孔(径や連結性)があるかが組み込まれているが、そのような従来のマイクロポーラスクリスタルとスポンジ結晶は全く異なる。スポンジ結晶は、結晶の繰り返し構造に組み込まれている細孔がないにもかかわらず、単結晶の秩序を保ちながら細孔が結晶に空いている全く異なるタイプの多孔質単結晶である[1-4]。単結晶に、おそらくスポンジのようにランダムに細孔が空いているモデルを考えることができる。 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の水溶液を90°C程度に加温しながら $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 水溶液を滴下すると、直径数百nmの12面体の $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 粒子が得られる[1-3]。この $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は、単結晶の秩序を持つにもかかわらず、マイクロ多孔体である。 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の結晶構造は既に解析されていて、この結晶構造自身にはゼオライトのように結晶の繰り返し構造で定義された(組み込まれた)細孔は存在しない[5]。窒素吸着

はI型の等温線を示し、その表面積から仮に粒径を計算すると12~15 nmとなるのに対し、粉末X線回折の回折線幅から結晶が可干渉な距離を計算すると100nmオーダーの長い距離となる。電子線回折から、12面体は全体の結晶方位が揃っていることがわかる。以上のことから、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では、12面体全体が単結晶の秩序を持ちつつ、アニオンとカチオンが連続して欠落しておそらくスポンジのようにランダムな細孔を単結晶中に持っていると考えられる[1]。その生成メカニズムとしては、まず6 nm程度の $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ナノ粒子が生成し、それらが結晶方位を揃えて集合、界面で溶解再析出を起こしナノ粒子同士がX線回折で可干渉なように「エピタキシャル」に接合し、全体が単結晶の秩序をもつ集合体になると同時に、ナノ粒子の間隙がマイクロ細孔として残るといふものである[1-3]。12面体表面に6 nm程度の凹凸が周期的とも見えるパターンを形成していることがAFMで観測されていることも、ナノ粒子の集合により生成しているメカニズムを支持する[6]。このようなナノ粒子の自己組織化の様式を”Epitaxial Self-assembly”と命名した[2]。以上から、加温状態で合成した $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のマイクロ細孔は、もとはナノ粒子の間隙であるが、結局は単結晶からアンモニウムイオン $(\text{NH}_4^+)$ とポリアニオン $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$ が欠落して連続したマイクロ孔となったものと同様と理解することができる。

一方、 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ は、空隙率が25%にも上るマイクロ多孔体で、しかも回折ピークは極めてシャープであるためX線回折が可干渉な距離も100nmオーダー以上の長い距離である。さらに、粉末X線回折において、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ とほとんど同じパターンを与えることが分かっている。前述のように $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の結晶構造は既に解析されていて、この結晶構造自身にはゼオライトのように結晶の繰り返し構造で定義された(組み込まれた)細孔は存在しない。したがって、これらのことは「スポンジ結晶」の定義に合致するものであり、その意味で $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ はスポンジ結晶の条件を満たすものである。しかし、カチオンとアニオンの比が $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ で3:1であるのに対し、 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ が4:1であるにもかかわらず同じ結晶構造をとることを考えると、 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の25%にも上る高い空隙率は、電荷のバランスから要請されるポリアニオンサイトの欠損によるものとまず推定される。このメカニズムは、Schlöglらが $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ に対して主張したモデルと類似している[7]。しかしながら、本研究で当初合成した $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ は、空隙率が合成ロットにより10~26%の間で変化するという

現象が現れた。空隙率の値は電荷のバランスと結晶構造により 25%付近に決まっていると考えていたので、この値のばらつきは大きな問題であると同時に、興味ある問題提起である可能性がある。種々の検討の結果、塩の蒸発乾固の温度と速度が影響しているとの感触から、蒸発乾固の温度を若干上げることにより以後は安定して空隙率 25%程度の試料が得られることが分かった。

合成条件により空隙率が変化することは、その生成過程に平衡論では取り扱えない速度論的支配因子があることを示唆する。電荷のバランスからポリアニオンが欠落しそれが細孔になるとすると、空隙率の低い試料は、結晶内部に閉じていて外部からの窒素吸着によりアクセスできない細孔を持っている可能性があると考えた。閉じた細孔には合成時の溶媒である水が閉じ込められている可能性を考え、TG-DTA により確認を試みたが、閉細孔から放出されたと思われる脱水過程を明確にとらえることはできなかった。合成条件により空隙率が低下することがあるというこの問題は、逆に、空隙率 25%の試料は、なぜすべての細孔に外部から吸着分子（窒素、Ar）がアクセスできるのか、すべてのアニオン欠損がなぜ外部と連結しているのか、という疑問を提起する。空隙率が低いサンプルに比べて高いサンプルは X 線回折がむしろシャープであるという結果は、結晶の乱れを通してポリアニオンの空孔に吸着分子がアクセスしているという可能性を支持しない。むしろ、析出時にやや加温すると X 線回折がシャープになり、それに対応して高い空隙率の試料が得られている傾向がある。この問題は細孔の連結性など、このスポンジ結晶の構造と生成機構に直接関連していると考えられるが、詳細はまだ不明である。今後の研究のポイントになる可能性がある。

空隙率の十分高い  $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  が得られる条件で、アンモニウムの一部をプロトンに置換した試料を合成した。それらの液体 Ar 温度での Ar 吸着等温線を測定した。また、含水状態および脱水状態の試料の  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを測定し、酸性プロトン、吸着水のみならず、アンモニウムの状態についても定量的な解析を試みた。細孔内壁に露出している  $\text{NH}_4^+$  を定量的に区別でき、構造モデルとの比較から、アンモニウムの異なる 2 種の状態とその量比の解釈を行っている。

これらの結果の詳細は、裏付けのデータを取ったうえで細孔構造のモデルとともに、できるだけ早く学術論文として発表することを考えている。

一方、陽極酸化アルミナメンブレン、フッ素樹脂製メンブレンに  $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  水溶液を塗布した多孔質膜について、ガス透過選択性を評価した。分離するガスは、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,

He, Ar,  $\text{SF}_6$  を用いた。メンブレンの断面を FE-SEM により評価した。塗布する水溶液の濃度、乾燥温度を系統的に変え、多数の膜を作成しガス分離能を評価した。

メンブレン表面のヘテロポリ酸塩膜の形状および断面のヘテロポリ酸の分布は、水溶液濃度に大きく依存した。また、陽極酸化アルミナメンブレンをアミノプロピルトリエトキシシランで表面修飾した場合、気体透過率が無修飾のメンブレンに塗布した場合に比べて 2 けた小さくなり、ピンホールの生成をかなり抑制できた。これらの膜は、 $\text{CO}_2$  の透過性が  $\text{N}_2$  のそれに対し大きい膜が得られる場合が見られた。これは、 $\text{CO}_2$  が細孔内に吸着し細孔表面を拡散する効果が表れている可能性がある。その他の分子の透過率は、基本的にはピンホールによると思われるクヌーセン拡散の選択性が現れた。単純な水溶液塗布乾燥プロセスではいまのところ、ゼオライト膜のような緻密な膜の合成には成功していない。今後はメンブレン表面でのヘテロポリ酸塩結晶の生成機構をより詳細に観察して知見を蓄積する必要があると考えられる。

- [1] K. Inumaru, *Catal. Surv. Asia*, **10** (3/4), 151-160 (2006). DOI: 10.1007/s10563-006-9014-9
- [2] T. Ito, K. Inumaru and M. Misono, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 9958.
- [3] K. Inumaru, H. Nakajima, T. Ito, and M. Misono, *Chem. Lett.* (1996) 559.
- [4] T. Ito, K. Inumaru and M. Misono, *Chem. Mater.* **13** (2001) 824.
- [5] T. Ito, M. Hashimoto, S. Uchida, N. Mizuno, *Chem. Lett.*, (2001) 1272.
- [6] T. Ito, I.-K. Song, K. Inumaru, and M. Misono, *Chem. Lett.* (1997) 727.
- [7] S. Berndt, D. Herein, F. Zemlin, E. Beckmann, G. Weinberg, J. Schütze, G. Mestl and R. Schlögl, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **102** (1998) 763.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- 1) 石川 智也、宇山 健、犬丸 啓、12 タングステイ酸アンモニウム塩スポンジ結晶の細孔構造と機能、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 26 日、横浜市
- 2) 宇山 健、山中 昭司、犬丸 啓、水溶性  $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  スポンジ結晶のマイクロ細孔特性、第 49 回セラミックス基礎科学討論会、2011 年 1 月 11、岡山市

3) 宇山 健、犬丸 啓、山中 昭司、  
(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> スポンジ結晶の細孔特性と  
ガス分離機能、日本化学会第 90 春季年会、  
2010 年 3 月 27 日、大阪市

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

犬丸 啓 (INUMARU KEI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80270891

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：