

《 解 説 》

多孔物質の構造評価に関する最近の進展

阪本康弘, 宮坂慶一, 室山知宏, 阮 娟芳, 寺崎 治

Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University

メソ多孔体およびゼオライトの構造を評価する上で透過型電子顕微鏡 (TEM) は大きな偉力を発揮する。特に、メソ多孔体はその構造の特異性からTEMによる評価が不可欠である。われわれは、電子線結晶学に基づきその三次元構造を決定する方法を開発し、これまでに多くの新規メソ多孔体の構造を決定して来た。本解説では、多孔物質の構造評価に関する最近の進展として、メソ多孔体の構造評価を中心に我々の結果を紹介する。

1. はじめに

メソ多孔体は1990年早稲田大学のグループによって初めて合成され、それに続くMobil社のグループおよび豊田中研と早稲田大学のグループによる報告で広く脚光を浴びて以来、10年以上のときが過ぎた。ゼオライトよりも遥かに大きなサイズの細孔を持ったその物質は、その間、様々な構造を持つものが合成され、材料もシリカのみならず金属酸化物、金属、カーボン等、多種に及んでいる。メソ多孔体は、メソスケールでは周期性を持つが、原子スケールではアモルファスというその構造の特異性から、従来のX線を用いた構造評価法とは異なる評価方法が求められる。その点で透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた構造評価は実空間の情報が直接得られるため非常に強力な手段となっている。本解説では、TEMを用いたメソ多孔体の構造評価について我々の最近の研究をオムニバスのいくつか紹介したいと思う。また最後にX線を用いたメソ多孔体の構造評価と、ゼオライトに関する最近の研究も紹介する。

2. 電子線結晶学に基づいたメソ多孔体の構造決定

2.1 透過型電子顕微鏡とメソ多孔体

電子線は、X線に比べて物質との相互作用が4桁程度大きく、その特性を利用してごく微小領域から物質の単結晶情報を容易に取り出すことができる。一方でその大きな相互作用に起因する電子の多重散乱の効果がX線と異なり無視できなくなる。この多重散乱の効果により本来その物質の持つ対称性では許されない、禁制の反射が電子回折図形で観察されるので注意が必要である。また、TEM像には電子回折図形からは得られない位相情報が含まれており、これはTEM観察の大きな利点である。メソ多孔体の三次元構造の再構築にはこのTEM像が大きな役割を果たす。しかし、このTEM像にも電子回折図形と同様、多重散乱の効果が試料厚さ依存して顕著に現れる。また、対物レンズのフォーカス量に依存した変調も加わる。通常の原子スケールの周期性を持った結晶の場合、像から直接に構造を決めるには多くの注意が必要で、それらの効果を考慮に入れた像シミュレーションを行い、実験結果 (TEM像) と比較し構造評価が行われる。一方、メソ多孔体の場合、多重散乱およびフォーカスの効果を次のような理由から低減することができる。メソ多孔体は軽元素 (シリコンと酸素) からなり多くの空隙を持つためその密度は低く、観察されたTEM像から試料の薄い領域を選ぶことによって多重散乱の効果を大きく低減することができる。また、メソスケールの周

受理日: 2006年7月3日

Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory,
Stockholm University, S-10691 Stockholm,
Sweden

e-mail: yasuhiro@struc.su.se

期性のみを持つため、通常の結晶に比べてフォーカス依存性がそれほど大きく無く、大まかなフォーカスの設定によってコントラストの良い像が得られる。以上のことからメソ多孔体のTEM観察は、原子スケールの周期性を持った結晶に比べると像解釈が単純化される。

2.2 電子線結晶学を用いたメソ多孔体三次元構造の再構築

TEM像は物質の持つ三次元構造の投影像として得られる。つまり、TEM像は、物質を構成する原子によって作られる静電ポテンシャルと電子が相互作用した結果、電子線の入射方向への投影ポテンシャルとして得られる。このTEM像（投影ポテンシャル）から三次元構造をどのように得るかがメソ多孔体の構造評価のポイントとなる。その方法として電子線結晶学を用いた方法と電子線トモグラフィを用いた方法の二つの方法が現在良く知られている。後者については後で改めて取り上げる。

電子線結晶学を用いた構造決定は、メソ多孔体が結晶である事を利用する。結晶とは並進対称性を持つ物質であり、格子 (lattice) とその格子点上に配置される単位構造 (basis) で記述される。ここで単位構造の構成要素は特に原子とは限らない。通常の原子スケールの規則性を持った結晶では、単位構造は一つ以上の原子の集合によって記述されるが、メソ多孔体の場合単位構造をアモルファスシリカ壁からなる連続体と空隙で記述する。

実格子空間の結晶構造は、逆格子空間では結晶構造因子として記述される。電子回折図形 (X線回折も同様) からは基本的には結晶構造因子の振幅情報しか得られないため、位相情報は何らかの初期モデルを仮定し、構造の精密化 (Refinement) というプロセスを経てその初期モデルに修正を加え最適解を決めていく。しかし、TEM像には結晶構造因子の振幅と位相の情報が含まれているため初期モデルを仮定する必要がない。実際には(i) TEM像をコンピュータ上でフーリエ変換して得られたフーリエ回折図形上の各反射から振幅と位相 (結晶構造因子) を取り出す。(ii) 複数の方位から撮影したTEM像から同様にして得られる結晶構造因子のセットを互いに共通な反射を用い規格化することで、全逆格子空間の結晶構造因子を作成する。(iii) 最後に対物レンズに

よる影響を補正した結晶構造因子を逆フーリエ変換することによって実格子空間上の結晶構造 (単位胞内の静電ポテンシャル分布) を一意に決定することができる。この後、(iv) この静電ポテンシャル分布をもとに窒素吸着実験から得られる細孔体積とシリカ壁の密度からシリカ壁と細孔の境 (しきい値) を決めることにより、メソ多孔体の細孔の配列や、その大きさ、アモルファスシリカの壁の厚さ (三次元細孔構造) を見積もる事ができる。

2.3 メソ多孔体三次元構造再構築の具体例

これまで以上に述べた電子線結晶学をもとに構造を決めたメソ多孔体は、MCM-48とCMK-4 (空間群 $Ia-3d$), SBA-6 ($Pm-3n$), SBA-1 ($Pm-3n$), SBA-16 ($Im-3m$), SBA-12 ($Fm-3m$) などがある⁴⁻⁶⁾。MCM-48は共連続構造を持ち二つのロッド状の細孔が三次元的にネットワークを組んだ構造を持つ。CMK-4はそれを鋳型に用い作製したカーボンレプリカである。それ以外のメソ多孔体はケージ状の細孔が三次元的に配列したもので、一種類もしくは二種類のケージから形成される、各ケージ間は互いに窓を通じて繋がっている。ここでは最近我々が電子線結晶学を用い明らかにしたAMS-8 ($Fd-3m$), AMS-9 ($P4_2/mnm$), AMS-10 ($Pn-3m$) について紹介する。また、MCM-48と同じ共連続構造 ($Ia-3d$) を持つKIT-6についても二つのネットワークを繋ぐマイクロ孔が存在する事が明らかになったのでその結果も紹介する。

2.3.1 シリカメソ多孔体AMS-8 (空間群 $Fd-3m$)

2003年、車、辰巳らによって初めてアニオン性界面活性剤を用いた周期性の良いメソ多孔体の合成が可能となった^{7,8)}。このアニオン性界面活性剤を用いた系では、これまで報告されて来た構造はもとより、キラルな細孔を持ったものを始めとしていくつもの新しい構造が発見されている^{7,9)}。

AMS-8¹⁰⁾は、アニオン性界面活性剤として Sodium *N*-lauroyl-L-glycine ($C_{12}GlyS$) と共構造規定剤 (CSDA) として *N*-トリメトキシシリルプロピル-*N,N,N*-トリメチルアンモニウムクロライド (TMAPS) を用い合成される。この物質は立方晶系 (空間群 $Fd-3m$) の対称性を持ち ($a = 183 \text{ \AA}$), 電子線結晶学に基づいた構造解析の結果、大小2種類のケージ (それぞれ大きさ $75 \sim 76 \text{ \AA}$ と $52 \sim 56 \text{ \AA}$) が

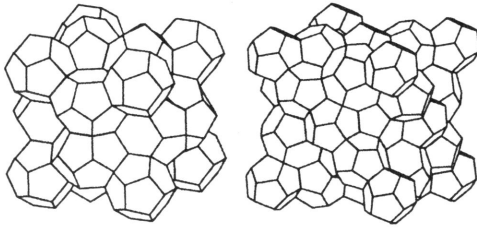


図1 クラスレート構造 (タイプ1とタイプ2)

ダイヤモンド構造に配列した構造を持つ事がわかった。各ケージ間は窓を通じて互いに繋がっており、三次元ネットワークを形成している。この構造はクラスレートではType2構造としてよく知られている構造である (図1)。参考としてクラスレートType1構造は、SBA-1またはSBA-6 (空間群 $Pm\bar{3}n$) と同様の構造を持つ (図1)。

2.3.2 シリカメソ多孔体AMS-9 (空間群 $P4_2/mnm$)

AMS-9¹¹⁾は、アニオン性界面活性剤として *N*-lauroyl glutamic acid (C_{12} GlutA)を、CSDAとして3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APS)を用いて合成される。この構造は正方晶系の対称性を持ち ($a=172 \text{ \AA}$, $c=90 \text{ \AA}$)、その消滅則から空間群は $P4_2/mnm$ であることがTEM観察の結果明らかになった。図2にAMS-9の高分解能TEM像をそのフーリエ回折図形とともに示す ([001]入射)。構造を決定するにあたりAMS-9が立方晶系よりも対称性の低い正方晶系を持つ事から、等価な反射が減り、より多くのTEM像が必要となった。たとえば、[100]と[001]方向は立方晶系では等価な方向だが、正方晶系では互いに独立な方向であるため両者のTEM像が必要となる。ここでは4方位 ([001], [101], [110], [111]) から撮影したTEM像から抽出した強度の強い16本の独立な反射をもとに三次元再構築を行った。その結果、単位胞あたり30個のケージ (独立な五つのサイト) が配列した構造を持つ事が明らかになった。

2.3.3 シリカメソ多孔体AMS-10 (空間群 $Pn\bar{3}m$)

AMS-10¹²⁾は、アニオン性界面活性剤として *N*-myristoyl-L-glutamic acid (C_{14} GluA)を、CSDAとしてTMAPSを用いて合成される。この構造は立方晶系の対称性を持ち ($a=96 \text{ \AA}$)、消滅則から空間群は $Pn\bar{3}m$ と決定された。図3にAMS-10の高分解能TEM像をそのフーリエ回折図形とともに示す

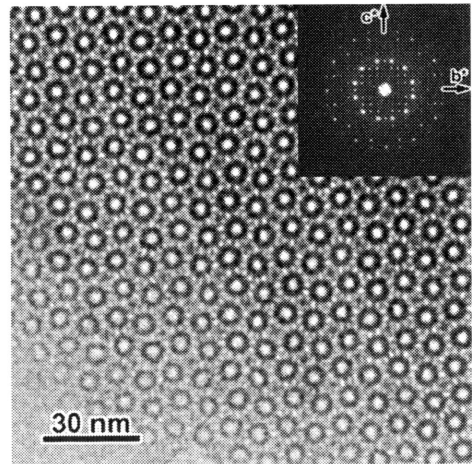


図2 AMS-9の高分解能TEM像とフーリエ回折図形 ([001]入射)

([100]入射)。三次元構造の再構築には、[100], [110], [111]入射のTEM像を用いた。その結果AMS-10が二つの互いに交わらない独立な細孔が三次元的にネットワークを組む共連続構造を持つことが明らかになった (図3)。同じ共連続構造を持つMCM-48 (空間群 $1a\bar{3}d$) の二つのネットワーク (細孔) がG-surfaceと呼ばれる極小局面に沿ったシリカ壁で互いに隔てられているのに対して、このAMS-10は、D-surfaceと呼ばれる極小局面に沿ったシリカ壁で互いのネットワーク (細孔) が仕切られている (図4)。それぞれのネットワークは四面体の中心から各頂点に向かうような、四つ又の節を持つロッド状の細孔から形成されている。極小局面としては、もう一つよく知られているものにP-surface (空間群 $Im\bar{3}m$)があるが (図4)。この共連続構造を持つメソ多孔体はまだ発見されていない。

2.3.4 シリカメソ多孔体KIT-6 (空間群 $1a\bar{3}d$)

MCM-48がカチオン性界面活性剤から合成されるのに対して、共重合体を用いて同様の共連続構造 (空間群 $1a\bar{3}d$) を持ったメソ多孔体を合成する事も可能である¹³⁻¹⁸⁾。KIT-6は、共重合体 (P123) とブタノールを用いて合成され非常に大きな細孔径を有する¹⁸⁾。また、電子線結晶学に基づいた構造評価の結果MCM-48と同様に二つの互いに交わらないロッド状の細孔 (細孔径 83 \AA) が三次元的に配列した共連続構造を持つ事が明らかになるとともに、二つ

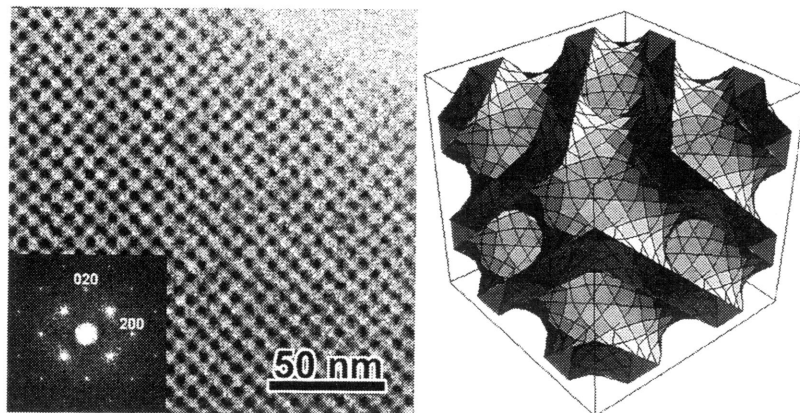


図3 AMS-10の高分解能TEM像とフーリエ回折図形 ([100]入射)。および、その三次元細孔構造。

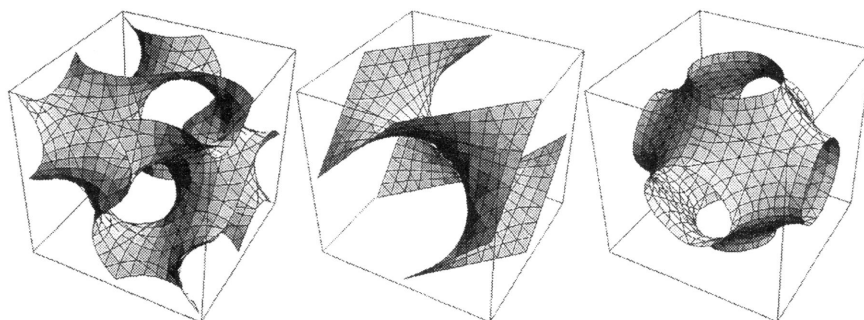


図4 極小曲面G-surface, D-surface, P-surface。

の細孔の間にそれらを繋ぐマイクロ孔 (大きさ17 Å) が存在する事がわかった¹⁹⁾。良く知られているように一次元のロッド状細孔を持つSBA-15は、細孔間にマイクロ孔が存在する事が劉らによるPtを用いたレプリカの観察から明らかされているが²⁰⁾、SBA-15の場合そのマイクロ孔がランダムに配列しているのに対して、KIT-6では3回軸上に周期的に配列している。

2.4 電子線結晶学を用いたセルフコンシステントな構造決定

現在、得られた三次元静電ポテンシャルから、メソ多孔体の持つ細孔の配列、その大きさ、細孔を繋ぐ窓の大きさ (三次元細孔構造) を求めるには、窒素吸着実験から得られる細孔体積 (単位は g/cm^3) とアモルファスシリカの壁の密度 (単位は cm^3/g) が必要である。そのため、焼成前の界面活性剤とシ

リカの複合体など窒素吸着実験が行えないものについては、シリカ壁の構造の評価が行えなかったり、シリカ以外の材料で合成された未知の壁の密度を持つ物質についても三次元細孔構造の評価が行えない。そこで、三次元静電ポテンシャルから、窒素吸着実験のデータやシリカ壁の密度を仮定する事無く、セルフコンシステントに三次元細孔構造を決定する方法を現在検討している。この方法は、静電ポテンシャル分布における等値曲面が持つ曲率エネルギーを評価し、その最小となる曲面をシリカ壁と細孔の界面と考えるというものである²¹⁾。

2.5 電子線トモグラフィを用いた構造決定

三次元構造の再構築を行う手法として電子線トモグラフィは昔から生物系の分野では広く用いられて来た。さらに近年では試料作製装置を含めた実験装置の高性能化と、データ (TEM 像) 取得の自動化、

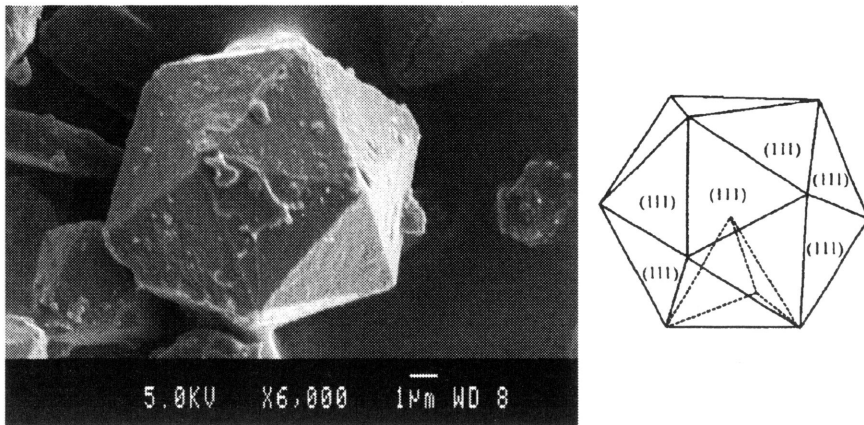


図5 二十面体の結晶外形を示すメソ多孔体と、多重双晶による二十面体形成のモデル。

三次元再構築ソフトの高機能化により、より一般的に使用されるようになってきている。特に無機材料の分野ではP. A. Midgley, J. M. ThomasらによりHAADF-STEMと組み合わせた手法がメソ多孔体の三次元再構築に試みられている²²⁻²⁵⁾。電子線結晶学が物質の周期成分(物質が結晶であること)に着目して数枚のTEM像から三次元再構築を行うのに対して、電子線トモグラフィは、同一試料(領域)をある傾斜軸の周りで回転させ撮影した100枚以上のTEM像から三次元構築を行う。また、HAADF-STEMを用いることによって回折コントラストによる影響を減らし、高角に弾性散乱された電子の情報を得る事ができる。特にシリカなどのマトリックス中に分散した、金属(重い原子)などを効果的に観察する事ができる。

ここに2.3.4で紹介した1a-3d構造を持つKIS-5を電子線トモグラフィを用いて三次元構造の再構築を行った例を紹介する²⁵⁾。三次元構造の再構築は、 -78° から $+79^{\circ}$ まで 1° ステップで撮影した合計158枚のHAADF-STEM像を用いた。その結果、シリカ壁が極小曲面G-surfaceに沿って形成されていることがわかった。また、電子線結晶学に基づいた解析と同じように、二つの独立なネットワークを繋ぐ窓が観察された。ただしその窓の大きさはより大きく、細孔径とはほぼ同じ大きさ(60 Å)である。

3. 多孔体の構造評価に関する他の研究

3.1 多重双晶粒子を形成するメソ多孔体

一鎖二親水基型界面活性剤を用いて合成したメソ多孔体に見られる、興味深い結晶外形を図5に示す。このような十面体や二十面体の結晶外形は結晶学的点群とは整合しない。宮坂らは電子線結晶学を用いた三次元構造評価を行い、このメソ多孔体がケージ状の細孔が面心立方構造(空間群 $Fm-3m$)に配列した構造を持つこと、また、特異な結晶外形は面心立方構造の多重双晶により形成されていることを示した²⁶⁾。このとき外表面と双晶面はすべて(111)面からなる。

3.2 ポリマーを用いたレプリカの作製

P. Sozzaniらによってシリカメソ多孔体を鋳型に用いたポリマーレプリカが作製された²⁷⁾。このポリマーレプリカは、シリカメソ多孔体のメソ細孔のみならず、 $7\sim 8\ \mu\text{m}$ の大きさの結晶外形もそのまま保持しているこれまでに無い新しい物質である。また、合成後局所的に熱を加えることによって容易に加工できる事もこのポリマーレプリカの特徴である。彼らは、2次元ヘキサゴナル構造を持つメソ多孔体を鋳型として用い、そこにスチレンおよびメチルメタクリラートをラジカル反応を用いメソ細孔内に 100°C 下のもとゆっくりと(2~3日)分散させ、高分子化した。その後フッ酸処理(5%, 0°C)することによりシリカを取り除き、ポリスチレン(PS: Polystyrene, $M_w = 99,200$)およびポリメチルメタ

クリレート (PMMA: Polymethylmethacrylate, $M_w = 61,300$) からなるポリマーレプリカを作製した。TEMによる観察からポリマー・シリカの複合体が二次元ヘキサゴナル構造を維持している事、シリカ除去後のポリマーレプリカが周期性は維持していないものの、細孔のレプリカであるポリマーのネットワークが互いに絡み合い構造を維持している事が明らかになった。このポリマーレプリカは、非常に高いガス吸着能力を持ち、二酸化炭素の吸着 (198 K) が重量比で 15 % および 25 % (それぞれ 400 torr, 700 torr) に達する。また、DNA などの生体分子を細孔内に封入する事も可能で、その方面での応用も大いに期待される。

3.3 メソ多孔体の薬剤伝達システムとして試み

近年、メソ多孔体を薬剤や生体活性物質の担体として利用する試みが行われている。現在、薬剤伝達物質としてリン酸カリウムセメントやポリマーなど種々の担体について精力的に研究が行われ、有望なシステムと考えられているが、細孔やときには化学組成の不均一性がその用途を制限し、壁と物質間の相互作用、細孔構造と放出挙動の関係などの基礎的な理解を妨げている。一方、メソ多孔体は均一な大きさの細孔を持ち、表面修飾が容易で、毒性が無く生体適合性を有することなどから、薬剤の機能を失わずに予測可能な吸蔵、拡散の制御が可能となる²⁸⁻³⁰⁾。メソ多孔結晶の構造的な特徴、たとえば、細孔の配列、細孔の大きさや形などは薬剤の放出挙動に大きな影響を及ぼす。最近の報告では、三次元細孔構造を持った立方晶系のメソ多孔体が一次元細孔を持ったものよりも薬剤の拡散が早いことが報告されている³⁰⁾。このことから、より制御された薬剤放出挙動のためには、そのメソ多孔体の三次元構造および修飾された壁と薬剤の相互作用を明らかにすることが必要である。

3.4 X線を用いたMCM-41とその界面活性剤・シリカ複合体の構造評価

メソ多孔体の細孔径や細孔の形は構造評価の対象となるパラメータのうちで最も重要なものの一つである。評価方法として窒素吸着実験や上で紹介した電子線結晶学を用いる方法があるが、解析の際のモデル依存性が大きいこと、界面活性剤・シリカの複

合体では適用できないことなど困難な点が多い。一次元細孔を持つMCM-41は、構造が比較的単純であることからモデル化しやすく、X線回折パターンからその細孔径や細孔の形を予測する試みが多数報告されている³¹⁻³⁶⁾。ただしその多くは一次元細孔を円筒としてモデル化し、解析的もしくは数値計算を用いX線回折パターンを説明するものである。一方、焼成前の界面活性剤とシリカの複合体はその細孔が円形よりも六角形に近い形を示すことがTEMによる観察から明らかになっているが、壁厚や細孔径を評価する上で、窒素吸着実験が利用できないことや、投影ポテンシャルとして観察されるTEM像からは、前記したようにその壁厚や細孔径を見積もることが容易でない。室山らは、MCM-41を円形と六角形の細孔でモデル化しX線回折プロファイルを解析的に取り扱い構造の評価を行った³⁷⁾。解析的に取り扱うことにより、最小二乗法によるX線回折パターンのフィッティングが可能となり界面活性剤・シリカの複合体を含めその細孔径および細孔の形を比較的容易に評価することができる。この方法によって得られた結果は、窒素吸着実験から得られたMCM-41の細孔径と良く一致することがわかっている。

3.5 TEMを用いた層状ゼオライトTi-YNU-1の構造評価

最後にTEMを用いたゼオライトTi-YNU-1の構造評価について紹介したい。MFI型チタノシリケート(TS-1)は、液相酸化触媒として非常に高い触媒性能を持つ一方で、細孔サイズ(10員環)が小さいために触媒としての利用が比較的小さい分子に限られている。この問題点を解決しようとより大きな細孔を持った多孔体として、Ti-Beta^{38,39)}、Ti-MOR⁴⁰⁾、Ti-ITQ-7⁴¹⁾、Ti-MCM-41⁴²⁾などが合成されているが、安定性や触媒活性の点で改善の余地がある。そのような中、MWW型ゼオライトを用いそのMWWシートの間を架橋し、より大きな細孔をMWW型ゼオライトの触媒性能を保持したまま作製しようという試みがある。Ti-YNU-1はその中でも大きな比表面積(654 m²/g, 0.20 mL/g)と高い触媒活性を持つ⁴³⁾。

既らはその細孔構造、特にMWWシート間がどのように架橋されているかを調べた⁴⁴⁾。X線回折の結果から、Ti-YNU-1のMWWシートの積層方向であ

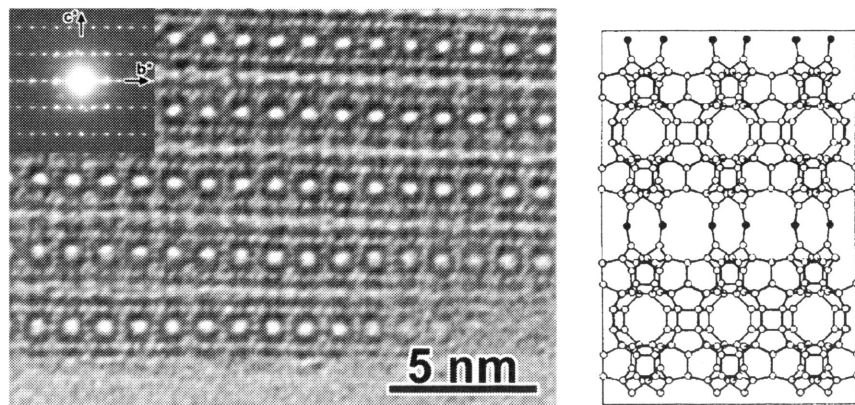


図6 Ti-YNU-1の高分解能TEM像と電子回折図形 ([100]入射), およびその構造モデル。

る c 軸方向の格子定数 ($c = 27.571 \text{ \AA}$) が, その前駆体 ($c = 26.926 \text{ \AA}$) や3D Ti-MWW ($c = 25.098 \text{ \AA}$) と比べて大きい値を持つことを明らかにするとともに, TEMを用いた細孔構造の直接観察から, MWWシートがSiもしくはTiによって架橋された12員環構造を持つことを明らかにした(図6)。この結果は, NMRの結果を矛盾無く説明し, 原子レベルのコンピュータシミュレーション結果とも良く一致する。

4. おわりに

メソ多孔体およびマイクロ多孔体(ゼオライト)の構造評価に関する我々の最近の研究を紹介した。これらの物質の構造評価には電子顕微鏡観察がますます重要になっている。同時に近年の電子顕微鏡の分野の進歩も著しく, 本解説では取り上げなかったが, 電界放出型の電子銃を装備した走査型電子顕微鏡(FEG-SEM)を用い金属コーティング無しにメソ多孔体の表面細孔構造を観察することが可能となっている⁴⁵⁾。分解能は 15 \AA をきりメソ孔を直接観察できるほどである。また, 分析手法もEDS(エネルギー分散型X線分光)のみでなくFEG-TEM/STEMとEELS(電子エネルギー損失分光法)を組み合わせ試料の元素マッピングを行うことも可能になってきた。試料作製技術も進歩しており, 急速凍結装置と専用ホルダーを組み合わせることにより液体試料を凍結固定したCryo-TEM観察が可能となる。今後はこれらの新しい技術をメソ多孔体およびマイクロ多孔体の構造評価に適用することで, それらの構造のみ

ならず機能発現の原理や結晶成長のメカニズムについて新たな知見が得られるものと期待される。

謝 辞

本研究は以下の方々との共同研究により行ったものである。御指導御協力を頂いたことに深く感謝申し上げます。大砂 哲(ストックホルム大学客員教授(CREST, 早稲田大学)), 劉 崢博士(AIST), 車順愛教授(上海交通大学), 辰巳 敬教授(東京工業大学)。また本研究は以下の研究助成のもとに行ったものである。独立行政法人科学技術振興機構(JST)CREST「高度に制御されたナノ空間材料の創製」, 日本学術振興会日中韓フォーサイト事業「新規メソポーラス材料の合成と構造解明」, Sweden Research Council, JST-VINNOVA/SSF・日本-スウェーデン研究交流「新規経皮吸収型薬剤伝達システム(TDDシステム) : 薬剤の放出制御機能を有するナノ構造結晶の設計と開発」。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 4) A. Carlsson, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, and S. H. Joo, *J. Electron Microsc.*, **48**, 795 (1999).
- 5) Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Zhao, J.

- M. Kim, G. D. Stucky, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Nature*, **408**, 449 (2000).
- 6) Y. Sakamoto, I. Díaz, O. Terasaki, D. Zhao, J. Pérez-Pariente, J. M. Kim, and G. D. Stucky, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3118 (2002).
- 7) S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Nature Mater.*, **2**, 801 (2003).
- 8) 横井俊之, 辰巳 敬, ゼオライト, **22**, 57 (2005).
- 9) S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Nature*, **429**, 281 (2004).
- 10) A. E. Garcia-Bennett, K. Miyasaka, O. Terasaki, and S. Che, *Chem. Mater.*, **16**, 3597 (2004).
- 11) A. E. Garcia-Bennett, N. Kupferschmidt, Y. Sakamoto, S. Che, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5317 (2005).
- 12) C. Gao, Y. Sakamoto, K. Sakamoto, O. Terasaki, and S. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4295 (2006).
- 13) X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, L. Peng, and D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3876 (2002).
- 14) Y. T. Chan, H. P. Lin, C. Y. Mou, and S. T. Liu, *Chem. Commun.*, 2878 (2002).
- 15) H. Yang, Q. Shi, X. Liu, S. Xie, D. Jiang, F. Zhang, C. Yu, B. Tu, and D. Zhao, *Chem. Commun.*, 2842 (2002).
- 16) K. Flodström, V. Alfredsson, and N. Källrot, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4402 (2003).
- 17) S. Che, A. E. Garcia-Bennett, X. Liu, R. P. Hodgkins, P. A. Wright, D. Zhao, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3930 (2003).
- 18) F. Kleitz, S. H. Choi, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 2136 (2003).
- 19) Y. Sakamoto, T.-W. Kim, R. Ryoo, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5231 (2004).
- 20) Z. Liu, O. Terasaki, T. Ohsuna, K. Hiraga, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Chem. Phys. Chem.*, **2**, 229 (2001).
- 21) K. Miyasaka and O. Terasaki, in preparation.
- 22) P. A. Midgley, J. M. Thomas, M. Weyland, and B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.*, 907 (2001).
- 23) P. A. Midgley and M. Weyland, *Ultramicroscopy*, **96**, 413 (2003).
- 24) J. M. Thomas, P. A. Midgley, T. J. V. Yates, J. S. Barnard, R. Raja, I. Arslan, and M. Weyland, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6745 (2004).
- 25) T. J. V. Yates, J. M. Thomas, J. J. Fernandez, O. Terasaki, R. Ryoo, and P. A. Midgley, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 540 (2006).
- 26) K. Miyasaka, L. Han, S. Che, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, to be published.
- 27) P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, R. Simonutti, P. Valsesia, Y. Sakamoto, and O. Terasaki, *Nature Mater.*, **5**, 545 (2006).
- 28) M. Vallet-Regí, A. Rámila, R.P. Del Real, and J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.*, **13**, 308 (2001).
- 29) B. Muñoz, A. Rámila, J. Pérez-Pariente, I. Díaz, and M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.*, **15**, 500 (2003).
- 30) I. Izquierdo-Barba, A. Martínez, A. L. Doadrio, J. Pérez-Pariente, and M. Vallet-Regí, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **26**, 365 (2005).
- 31) S. Inagaki, Y. Sakamoto, Y. Fukushima, and O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **8**, 2089 (1996).
- 32) K. J. Edler, P. A. Reynolds, J. W. White, and D. J. Cookson, *Chem. Soc., Faraday. Trans.*, **93**, 199 (1997).
- 33) Z. Tun and P. C. Mason, *Acta Cryst.*, **A56**, 536 (2000).
- 34) J. Sauer, F. Marlow, and F. Schüth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5579 (2001).
- 35) G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. I. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. M. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **240**, 187 (1994).
- 36) L. A. Solovyov, S. D. Kirik A. N. Shmakov, and V. N. Romannikov, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 17 (2001).
- 37) N. Muroyama, T. Ohsuna, R. Ryoo, Y. Kubota, and O. Terasaki, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10630 (2006).
- 38) M. A. Cambor, A. Corma, A. Martínez, and J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589 (1992).
- 39) T. Tatsumi and N. Jappari, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7126 (1998).
- 40) P. Wu, T. Komatsu, and T. Yashima, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10316 (1996).
- 41) M.-J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, and M. A. Cambor, *Chem. Commun.*, 761 (2000).
- 42) A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997).
- 43) P. Wu, D. Nuntasri, J. Ruan, Y. Liu, M. He, W. Fan, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19126 (2004).
- 44) J. Ruan, P. Wu, B. Slater, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6719 (2005).
- 45) S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, S. H. Joo, R. Ryoo, and O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2182 (2003).

Structural characterization of meso- and micro-porous materials

Yasuhiro Sakamoto, Keiichi Miyasaka,

Norihito Muroyama, Juanfang Ruan, and Osamu Terasaki

Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, Sweden.

Silica mesoporous materials have attracted a lot of attention in different field ranging from chemistry, to engineering or even pharmacy since the first mesoporous material were reported in early 1990's. Mesoporous materials have two main structural characteristics: disorder on atomic scale (short-range), but well-defined order on mesoscopic scale (long-range). Their features rise in poor resolved X-ray diffraction patterns with little structural information. On the other hand, transmission electron microscopy (TEM) has been a very powerful tool to characterize the structure with mesoscale order. We have developed a method based on electron crystallography that gives an electrostatic potential distribution of the three dimensional (3D) mesoporous structures. Based on the 3D electrostatic potential distribution, direct information of the detailed structures inside the mesoporous materials such as diameter, shape and connectivity of the pores can be obtained.

Here we show our recent results performed in Stockholm. The main topics are (i) structural characterization of new mesoporous materials, AMS-8 (space group $Fd\bar{3}m$), AMS-9 ($P4_2/mnm$), and AMS-10 ($Pn\bar{3}m$), using TEM with electron crystallography, and future work concerning 3D reconstruction, (ii) some other examples of TEM studies for mesoporous materials, e.g. multiply twined particle of mesoporous material, polymer replica of mesoporous material with two dimensional hexagonal structure, and drug delivery system using mesoporous materials, (iii) analytical approach to determine the pore shape and size of MCM-41 using XRD data, (iv) structural characterization of zeolite Ti-YNU-1 using XRD and TEM.

Keywords: Electron microscopy, Electron crystallography, Mesoporous material, Zeolite