

【ゼオゼオ】

スウェーデンの規則性多孔材料研究事情

1. ストックホルム大学アレニウス研究所

私は2003年9月から2009年3月までスウェーデン・ストックホルムにあるストックホルム大学アレニウス研究所構造化学部門にポスドクとして1年、その後スタッフ（ジュニアリサーチフェロー）として4年半勤務した。その間VR（Swedish Research Council：スウェーデン研究会議）から研究費のサポートも得ることができ、恵まれた環境で研究を行なうことができた。アレニウス研究所は中央駅から地下鉄で15分ほど行ったストックホルム市の北にあるストックホルム大学内に位置し、周りを湖に囲まれた広大な王立公園の中にある。研究所の名前は、ノーベル化学賞受賞者スヴァンテ・アレニウス（Svante August Arrhenius）から来ている。私にとってアレニウス研究所勤務の間に電子顕微鏡センターの設立やEXSELENTプロジェクト（詳細は後述）に携わることができた上、日本も含めた世界中の研究者と交流を行なうことができたことは本当に良い経験だった。また、アレニウス研究所構造化学部門は、規則性多孔材料、特にそれらの電子顕微鏡を用いた構造評価ではスウェーデンのみでなく世界の中で中心的役割を果たして来ており、そこに5年半滞在できたことは非常に勉強になったと思う。ここでは、スウェーデンの規則性多孔材料の研究事情について電子顕微鏡法を用いた構造解析の立場からお話したいと思う。

2. ストックホルム大学電子顕微鏡センターと

規則性多孔体材料の構造解析

私の所属した学部は、正式名称を「Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry」と呼び3つの部門からなる。ちなみにスウェーデン語では、「Institutionen för fysikalisk kemi oorganisk kemi och strukturkemi: FOOS-kemi」である。この学部には、透過電子顕微鏡（TEM）が5台（加速電圧200kVが3台と300kVが2台）、走査電子顕微鏡（SEM）が3台と各種試料作製装置（FIBやイオ

ンミリング装置）がある。そのうちTEM2台（JEOL JEM-2100FとJEM-2100）、SEM2台（JEOL JSM-7000FとJSM-7401F）、FIB（JEOL JEM-9320FIB）とイオンミリング装置（クロスセクションポリッシャJEOL SM-09010とイオンスライサー JEOL EM-09100IS）は、構造化学部門長である寺崎治教授が中心となって進めているプロジェクトの一環として購入した装置であり、The Knut and Alice Wallenberg財団からの寄付によって進められている。同財団はスウェーデンで最も大きな財団のひとつであり学術研究への寄付を積極的に行なっており、スウェーデン国内の多くの電子顕微鏡センターがこの財団から支援を受けている。私は幸運にもこのプロジェクトの一員として、機種を選定、納入、立ち上げに関わることができた。2004年末に機種選定を始めてから、2007年夏の電子顕微鏡センターのオープニングまで結局2年半かかってしまったが、スウェーデンをいろいろな意味で良く知るきっかけにもなった。特に苦労したのは顕微鏡の設置室の確保と改装であり、結局部屋の完成までに1年以上の年月がかかってしまった。一番の問題は、設置室の下に地下室があり設置環境テストでも振動がひどく、そのままでは装置をおける環境ではなかったことである。結局、地下室の岩盤の上に直接鉄骨の土台を作り、設置室の床に開けた20 cmほどの穴からその土台を通して、その上に装置を載せることにした。また、空調に関しても多くの時間を費やした、建物の外観に関する制限から室外機を置くことが許されず、これも地下室に水冷式の空調機を設置した。何はともあれ、土台も空調も非常にスウェーデンらしい堅牢な出来で、振動の影響もなく、室温のコントロールも完璧で満足のいく電子顕微鏡室に仕上がったと思う。

この構造化学部門では、規則性多孔材料の構造に関する研究が盛んに行なわれており、電子顕微鏡センターと密接に関わりを持って進められている。部門内では、寺崎教授とXiaodong Zou教授の両グル

ープが特に精力的に規則性多孔材料に関する研究を進めている。

例えば、近年の新規ゼオライトの合成は、構造がより複雑になるとともに、結晶のサイズも小さくなり、単結晶X線回折法を用いることができない上に、粉末X線回折法においてもピーク間の重なりが大きくなり、X線回折法のみでは適切な解にたどり着けない場合が多くなっている。上記の両グループは、スイス連邦工科大学結晶学研究室 (Laboratory of Crystallography, Swiss Federal Institute of Technology (ETH)) のLynne B. McCusker博士と共同研究を進め、電子顕微鏡法と粉末X線回折法を組み合わせることによってゼオライトの複雑な構造を決定した。そこで報告されているTUN (TNU-9)¹⁾とIMF (IM-5)²⁾は、粉末X線回折パターンの80%以上の反射が重なっているため、粉末X線回折法のみでは解析が困難であった。そこで、3方向から撮影された高分解能透過電子顕微鏡像を用い、そこから抽出した位相情報を解析に取り込み、FOCUSやCharge Flipping法などの最新のX線解析法によって構造解析が行なわれた。その結果、両ゼオライトとも単位胞あたり24個のT原子を持った非常に複雑な構造であることが明らかになった。また、制限視野電子回折法と粉末X線回折法を組み合わせることで構造解析を行なった例として、キラルなメソ領域の細孔を持ったITQ-37がある³⁾。このようにゼオライトを中心とした規則性マイクロ孔材料の結晶構造解析に電子顕微鏡法の果たす役割はますます大きくなってきている。さらに、最近報告されたMFIゼオライトナノシート⁴⁾は、*b*軸方向の結晶の厚さが単位胞の大きさ分しかなく、粉末X線回折パターンでは $[h0l]$ 反射のみが観測されるため、電子顕微鏡法以外の構造評価はほぼ不可能である。規則性メソ孔を持つゼオライトの合成は現在も盛んに行なわれているが、その構造評価にあたって粉末X線回折法のみでは不十分であり、電子顕微鏡法による評価が必須であると思われる。

一方、メソ多孔材料になるとそこは電子顕微鏡法の独壇場となる、それはメソ多孔材料の構造の特殊性によるが、粉末X線回折パターンの低散乱角側に現れる数本の“ブロードな”反射からは構造どころか晶系を決めることも容易ではない。最近の報告では、MCM-48の持つ $Ia\bar{3}d$ 構造と同種類の共連続構



造 (bi-continuous/tri-continuous structure) として、AMS-10 ($Pn\bar{3}m$ 構造)⁵⁾やIBN-9 ($P6_3/mcm$ 構造)⁶⁾の報告がある。共連続構造は、数学的に記述される極小曲面と非常に関係があり、G-surface (空間群 $Ia\bar{3}d$)、D-surface ($Pn\bar{3}m$)、H-surface ($P6_3/mcm$)の表面に沿う形でシリカアモルファスの壁が形成されたものがそれぞれMCM-48、AMS-10、IBN-9に相当する。これら3つの極小曲面以外にもう一つD-surface ($Im\bar{3}m$)があるが、それに対応するメソ多孔材料は現在のところまだ報告がない。

また、スウェーデン・ルンド大学 Viveka Alfredsson博士のグループでは、クライオ電子顕微鏡法を用い規則性メソ多孔材料の成長メカニズム解明や秩序形成ダイナミクスに関する研究を精力的に行っている。クライオ電子顕微鏡法は、溶液状の試料を液体エタン中に浸けアモルファス状の氷の中にサンプルを急速凍結させ、それを液体窒素温度に保ったまま顕微鏡本体に移し観察する方法である。試料作製の特殊性からも想像できると思うが、よいサンプルを作るには高度な技術と経験が必要である上、時間のかかる作業であるため忍耐力や慎重さも必要となる。このクライオ電子顕微鏡法は合成過程のメソ構造の情報を直接与えるため、成長メカニズムを議論する上で非常に重要な手法である。

3. Berzelii center EXSELENT on porous materials

アレニウス研究所では現在、Berzelii Center プログラムの一つとして、EXSELENT (EXtremely

SElective and **ENanTio**-selective nanoporous materials for controlled sorption and catalysis) プロジェクトが進められている。このプロジェクトは、2007年から10年間VINNOVA (Swedish Agency for Innovation Systems :スウェーデンイノベーションシステム開発庁) とVRの支援のもと、アレニウス研究所内のグループ、Institute for Surface Chemistry (YKI) および企業パートナーから総勢55名の研究者が革新的な規則性多孔材料の応用開発を目指し学際的に研究を進めている。全体の組織は、以下にあげる3つの分野をそれぞれ担当する領域長 (Area Manager), それらを取りまとめるセンター長 (Center Manager) 中心とした運営委員会 (Management Team), EXSELENTセンターに対して提案, 助言, 承認を行なう理事会 (Steering Board), そして, 科学的な見地から提案や助言を行なう科学諮問委員会 (Scientific Advisory Board) からなり, プロジェクトが目的に向けて進むよう密に連絡がとられている。ステージ1 (2007-2008) に引き続き2009年からはステージ2が始まり, 総額8000万スウェーデンクローナ (日本円で9億6千万円相当) が3年間に渡って支援される。ステージ2では, (i) 不均一系触媒 (Heterogeneous catalysis), (ii) 気体の分離と貯蔵 (Gas separation and storage), (iii) 生体材料 (Biomaterials) の3つの分野を重点的に研究開発が進められており, どのトピックスも応用上非常に重要な上に, 革新的な結果が求められている分野である。プロジェクトの今後の成果が非常に楽しみである。

以上, スウェーデンにおける規則性多孔材料に関する研究事情を私の所属していたストックホルム大学アレニウス研究所を例にお話した。規則性多孔材料は, ゼオライトやメソ多孔材料を中心として今後ますますその研究開発が進められていくと思う。また, その中で電子顕微鏡法も手法の開発や技術革新が進められ高性能化し, その役割はますます高くなっていくことと思われる。最後に, 私は2009年4月から大阪府立大学21世紀科学研究機構ナノ科学材料研究センターのティニュアトラック講師として着任し, これまでと同様電子顕微鏡法を中心にした規則性多孔材料の構造に関する研究を進めている。

参考文献

- 1) F. Gramm, C. Baerlocher, L. B. McCusker, S. J. Warrender, P. A. Wright, B. Han, S. B. Hong, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **444** (2006) 79-81.
- 2) C. Baerlocher, F. Gramm, L. Massüger, L. B. McCusker, Z. He, S. Hovmöller, X. Zou, *Science*, **315** (2007) 1113-1116.
- 3) J. Sun, C. Bonneau, Á. Cantón, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature* **458** (2009) 1154-1157.
- 4) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **461** (2009) 246-249.
- 5) C. Gao, Y. Sakamoto, K. Sakamoto, Osamu Terasaki, Shunai Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 4295-4298.
- 6) Y. Han, D. Zhang, L. L. Chng, J. Sun, L. Zhao, X. Zou, J. Y. Ying, *Nature Chem.*, **1** (2009) 123-127.

(大阪府立大学 阪本 康弘)