

《解説》

ヘテロポリ酸塩ナノ結晶子の セルフアSEMBルによるマイクロ多孔体

犬丸 啓*, 伊藤 建**

* 広島大学工学部応用化学講座

** 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

ヘテロポリ酸塩は、その組成、合成法により化学的性質だけでなく表面積や細孔構造が広範に変化し、多孔体材料、触媒材料として興味深い。Cs塩はそのCs量を変えることにより、マイクロ細孔径を精密に制御でき、分子形状選択性が発現する。一方、NH₄塩では、ナノ結晶子が方位を揃えエピタキシャルに連結し、その間隙がマイクロ細孔となった多孔体が生成する。これは、結晶構造に細孔を持たない物質から出発して「多孔質な単結晶」が生成したことになる。ここでは、12 タングストリン酸のNH₄塩やCs塩の細孔構造とその制御について、最近の著者らの研究を含めて紹介する。

1. はじめに

ゼオライトをはじめとするマイクロポーラスクリスタルは、吸着剤、イオン交換体、触媒などにはびろく利用されている。マイクロポーラスクリスタルの特徴はその名の通り、結晶構造により規定されたマイクロ細孔をもつことである。これらの材料の機能は細孔構造に支配されるので、新しい機能の開拓のため、新しい細孔構造を持つゼオライトの合成が精力的に行われている¹⁾。

一方、通常が多結晶からなる高表面積多孔体は、凝集した微結晶子(一次粒子)の間隙が細孔となる。この場合、微結晶子の大きさを変えることにより細孔径分布の制御がある程度可能であるが、マイクロ細孔領域で鋭い細孔径分布を得ることや、細孔の連結性を制御することは困難である。

ヘテロポリ酸の一種、12 タングストリン酸(H₃PW₁₂O₄₀)はCs、NH₄などのカチオンと水に不溶の塩をつくり、組成、合成条件によりその表面積、細孔構造が大幅に変化する^{2~4)}。奥原らは、Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀のCs量によりそのマイクロ細孔径が精密に制御でき、分子形状選択性を示す固体“超”強酸触媒が得られることを報告している⁵⁾。一方、(NH₄)₃PW₁₂O₄₀は、早くからマイクロ多孔体であることが指摘されていたが^{6,7)}、マイクロ細孔の由来は不明であった。

最近、筆者らは、合成温度を制御すると(NH₄)₃PW₁₂O₄₀のナノ結晶子が、結晶方位を揃えて集合し

(セルフアSEMBル)、隣接したナノ結晶子同士がエピタキシャルに接合し、マイクロ多孔集合体を形成することを見出した^{8~12)}。集合体全体が結晶学的秩序を持っており、ゼオライトなどのマイクロポーラスクリスタルとは異なった意味での「多孔質な単結晶」とみなすことができる。本稿では、これらの微細構造や生成機構について解説する。

2. ヘテロポリ酸塩の高次構造

ヘテロポリ酸塩は、分子性のヘテロポリアニオンとカチオンがイオン結晶を形成し、さらにその結晶子が集合して多孔体を作るといふ多重構造をとっている。したがって、これらを分割して議論するのが便利である^{13~15)}。その概念図を図1に示す。

一次構造とは、ヘテロポリアニオン自身の分子構造をさす。PW₁₂O₄₀⁸⁻アニオンは、Keggin型とよばれる球状の構造をしている(図1a)。中心のPO₄の周りを4組のW₃O₁₈ユニットが取り囲んでいる。

二次構造とは、ポリアニオンとカチオンが作るイオン結晶の結晶構造をさす。Cs₃PW₁₂O₄₀や(NH₄)₃PW₁₂O₄₀はKegginアニオンが体心立方に充填し、図1bのようにその間にカチオンが存在する。この図ではアニオン間にかなりの隙間があるようにみえるが、実際はアニオンから突き出した二重結合性酸素(図1aのO_d)とカチオンが噛み合うようにパッキングしており、隙間はない¹¹⁾。

三次構造とは、二次構造で述べた結晶構造を持つ

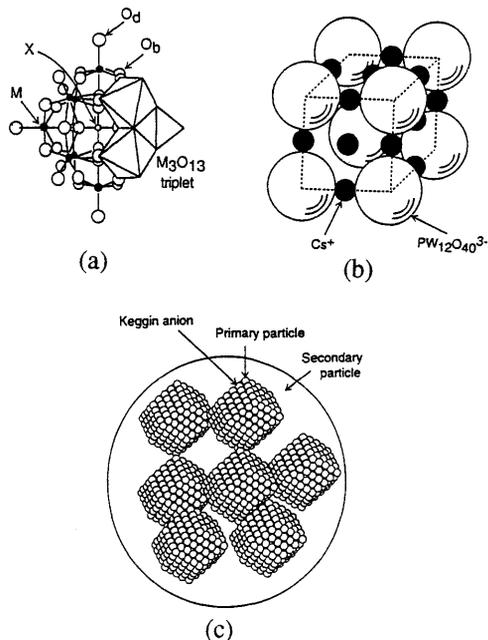


図1 12 タングストリン酸塩の構造

(a)一次構造, (b)二次構造, (c)三次構造

結晶子の大きさ, 形, 集合のしかたをさす(図1c)。表面積や細孔径分布は基本的にこの三次構造により決まる。

3. Cs 酸性塩ミクロ多孔体と分子形状選択性

$Cs_3PW_{12}O_{40}$ を室温水溶液中で合成した場合, 6~10 nm のナノ結晶子が生成し, BET 表面積は $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上もの大きな値となる²⁾。結晶子はゆるくランダムに集合しており, 結晶子間隙がメソ細孔を形成する。Cs 量を変化させると, 表面積, 細孔構造が大きく変化する^{2~4)}。図2にそのモデル図⁴⁾を示す。 $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ において, x を3から徐々に減少させると, $Cs_3PW_{12}O_{40}$ ナノ結晶子の表面に $H_3PW_{12}O_{40}$ が析出し, ナノ結晶子の間隙を埋める形で細孔径が減少する。 $x=2.2$ 付近では, ミクロ細孔のみとなる。 $x=2$ 以下ではナノ結晶子間の間隙は完全に埋められ, BET 表面積は $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下と小さい。これらの試料を 300°C 程度に加熱すると, Cs, H の移動が起こり, 細孔構造を保持したまま全体がほぼ均質な組成となる。

図3は, 奥原らが報告した, ミクロ多孔質の $Cs_{2.1}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$ ($Cs_{2.1}$ と略す。以下同様), $Cs_{2.2}$ とメソ多孔質の $Cs_{2.5}$ の種々の分子に対する触媒活性 ($Cs_{2.5}$ に対する相対活性) である⁵⁾。 $Cs_{2.2}$ では分

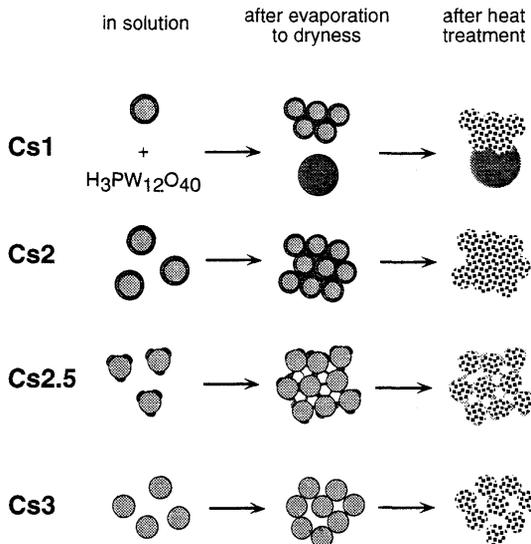


図2 $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ の三次構造モデル

Reaction	Relative Activity							
	Cs2.1		Cs2.2		Cs2.5			
	0	0.3	0	0.5	1.0	0	0.5	1.0
Dehydration: <chem>CCCCCO</chem>	(4)		(19)			(18)		
Decomposition: <chem>CC(=O)OC</chem>	(0)		(46)			(54)		
<chem>CC(=O)OC</chem>	(0)		(55)			(140)		
<chem>C1=CC=CC=C1C(=O)OC</chem>	(0)		(1)			(74)		
Alkylation: <chem>c1ccccc1</chem> + <chem>c1ccccc1</chem>	-		(35)			(55)		
<chem>c1ccccc1</chem> + <chem>c1ccccc1</chem>	(0)		(2)			(55)		

図3 液相酸触媒反応における $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($x=2.1, 2.2, 2.5$) の分子形状選択性⁵⁾

棒グラフは Cs2.5 に対する相対活性, () 内は活性値 ($\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) を示す。

子径の大きいトリメチルベンゼン (0.75 nm) はほとんど反応しないが, 2-ヘキサノールは $Cs_{2.5}$ と同程度反応している。酢酸エステルの加水分解反応ではイソプロピル, イソブチル, シクロヘキシルと分子径が大きくなるに従い反応性が低下しており, 明らかにミクロ細孔による分子形状選択性が発現している。 $Cs_{2.1}$ では, いずれの分子も反応性が低く, さらに径の小さいミクロ孔が生成している。このことは, Cs

の量を変えることにより、マイクロ細孔径、つまりは分子形状選択性を精密制御できることを示している。最近、奥原らは、ヘテロポリ酸の分子形状選択性と貴金属を組み合わせ、オレフィン水素化やアルカン酸化において分子形状選択性を示す新たな触媒系を報告している¹⁶⁾。

4. $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ナノ結晶子のセルフアセンブル体：新たな「多孔質単結晶」への展開

$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ がマイクロ多孔体となることは、Gregg らが早くから報告している^{6,7)}。彼らは、試料への加圧によるマイクロ細孔体積の変化が小さいことから、マイクロ細孔は粒子間隙ではないと推定した。Moffat らはイオン半径の大きなカチオンがヘテロポリアニオンの間を押し広げ、かつポリアニオンの結晶内での回転による新たな結晶構造の生成を提案したが^{17,18)}、XRDの強度比やカチオンの半径の効果の解釈ほかに無理があり、マイクロ細孔生成の機構は不明であった。

筆者らは、塩を沈殿させる水溶液の温度（以下、合成温度と呼ぶ）を変えて合成した試料の解析から、ナノ結晶子のセルフアSEMBルにより、いわば「多孔質単結晶」ともいえる、結晶学的秩序を持ったマイクロ多孔質ナノ結晶子集合体が生成することを明らかにした^{9,11)}。

図4に368 K水溶液中で合成した $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ （以下 $(\text{NH}_4)_3$ -368などと略す）のSEM像を示す。500 nm程度の対称性のよい12面体が見られる。N₂吸着により求めたBET表面積は65 m² g⁻¹であり、図4のSEM像から見積もられる外表面積よりはるかに大きい。つまり、図4の12面体は多孔体である。図5に同じ試料の表面のAFM像を示す。5~7 nm程度の微結晶が配列している様子が観測される¹⁰⁾。粉末XRDパターンは、回折強度比も含めて既知のヘテロポリ酸塩の構造に基づくシミュレーションとよく一致した¹¹⁾。したがって、結晶構造に変化はない。 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の結晶構造自身には細孔は存在しないので、SEMで観測された12面体は、ナノ結晶子が密に集合し、その間隙がマイクロ細孔となっている。

この12面体を構成する結晶子は、その結晶方位を揃えて集合し、隣接する結晶子同士がエピタキシャルに連結している。1個の12面体全体に電子線をあて電子線回折を調べたところ、単結晶と同様のスポット状のパターンが得られた。このことは、12

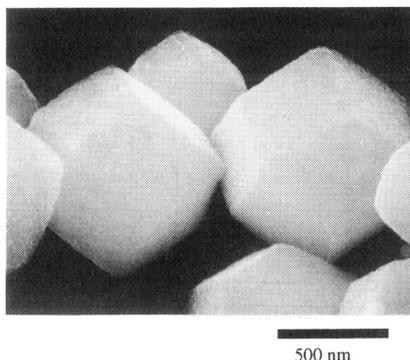


図4 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (368 K 合成) のSEM像

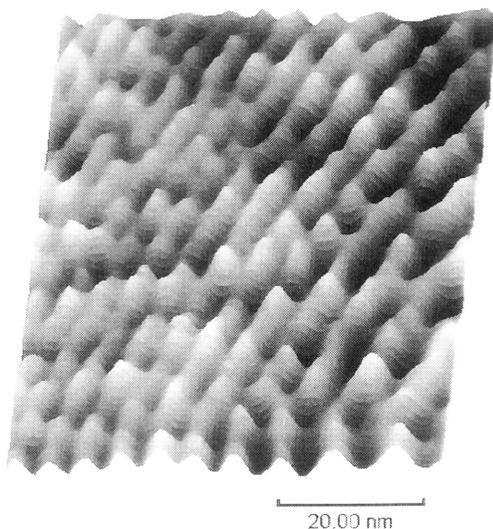


図5 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (368 K 合成) のAFM像

面体集合体を構成する結晶子の方位が揃っていることを示している。このパターンとTEM像との関係から、12面体の12個の菱形面は、(110)、(101)、(011)など、すべて結晶学的に等価な結晶面と平行になっていることがわかった。つまり集合体の12面体の外形は、集合体の内部の結晶子の方位に支配されていると推定される。

一方、BET表面積から、球形の結晶子を仮定してその粒子径を計算することができる(d_{BET} とする)。また、粉末XRDの線幅からScherrerの式を用いて、結晶の規則構造の連続している長さ(L_{XRD} とする)を見積もることができる。両者を図6に比較して示す。Cs₃-298の場合、 d_{BET} と L_{XRD} は近い値を示し、結晶子がランダムに緩く集合している構造と合致している。一方、 $(\text{NH}_4)_3$ -368では、 $L_{\text{XRD}} \gg d_{\text{BET}}$ であり、結晶子径よりはるかに長距離にわた

って結晶の規則構造が連続していることになる。これは、隣接する結晶子同士が、方位が揃うだけでなくエピタキシャルに連結していることを示す。

図7にAr吸着をHorváth-Kawazoe法により解析し求めたマイクロ細孔径分布を示す。(NH₄)₃-368, (NH₄)₃-298ともに、細孔径のリファレンスとして測定したH-ZSM-5とHYの間に比較的鋭いピークを与えた。H-Yゼオライトのピークがスーパーペースジ(約1.3nm)に対応していると考えれば、(NH₄)₃のマイクロ細孔は0.56nm以上1.3nm以下の鋭い細孔分布を有していると言える。これは、ポリアニオン1個の大きさ(約1nm)と同程度である。この値はMoffatらが報告しているMP法の結果とは大きく異なっており¹⁷⁾, ¹¹⁹Xe NMRの結果に近い¹⁹⁾。(NH₄)₃-368が、集合体全体が単結晶と同様の結晶学的秩序をもっていることから、単結晶からポリアニオン(およびカチオン)が連続的に欠落してできた「多孔質な単結晶」とみなすことができる。これは、結晶構造自身には細孔のない物質の単結晶中に細孔が生じる新しい細孔生成機構といえる。

5. セルフアSEMBル体の生成機構

一方、Cs₃PW₁₂O₄₀においても、合成温度をかえると結晶子の集合状態が著しく変化することが分かった^{8,10)}。図8は種々の温度で合成したCs₃のN₂吸着等温線である。298Kで合成したCs₃(Cs₃-298)はメソ細孔を持つ試料に特徴的な等温線となった。ただし、マイクロ細孔も存在している。Cs₃-298はTEM, SEM観察から、6~10nmの結晶子が緩く集合していることが分かっている。合成温度を328K, 368Kと上昇させると、ヒステリシスが消失し、相対圧0.2~0.8付近が平坦なI型の等温線となった。これは、合成温度を上昇させるとメソ細孔が消失し、マイクロ多孔体へ変化することを示している。SEMでは、Cs₃-368では0.1~1μm程度の球状集合体を形成していた。Cs塩の全細孔容積は、Cs₃-298, Cs₃-328, Cs₃-368の順に減少し、合成温度を上昇させるに従い、結晶子が密にパッキングした集合体が形成されることがわかる。

NH₄塩であっても、合成温度の低い(NH₄)₃-273ではCs₃-368と同じく12面体ではなく、500~1000nmの球形集合体が観測された。電子線回折からは、Cs₃-368, (NH₄)₃-273ともに結晶子の方位が揃っていることが分かった。また、Cs₃-368, (NH₄)₃-273のL_{XRD}/d_{BET}はそれぞれ2.0, 2.9程度

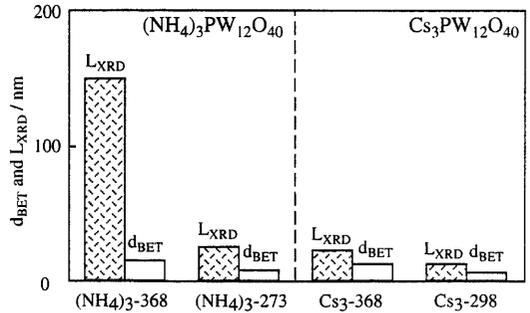


図6 (NH₄)₃PW₁₂O₄₀, Cs₃PW₁₂O₄₀のL_{XRD}とd_{BET}の比較

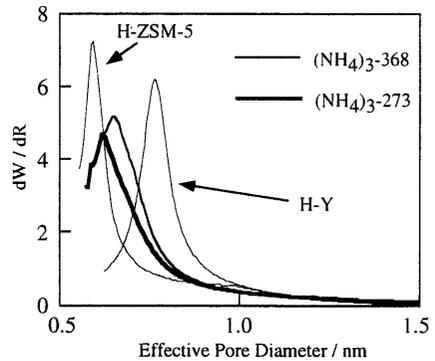


図7 Horváth-Kawazoe法(Ar吸着)によるマイクロ細孔径分布

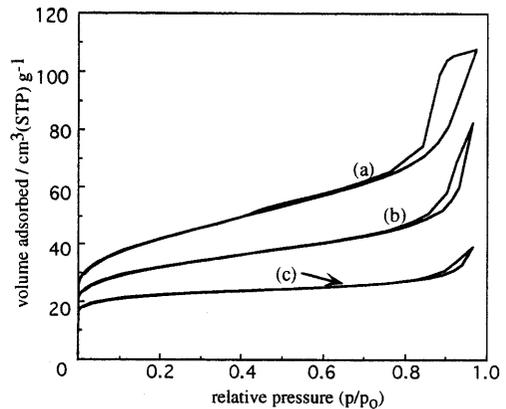


図8 Cs₃PW₁₂O₄₀のN₂吸着等温線 (a) Cs₃-298, (b) Cs₃-328, (c) Cs₃-368

であり、結晶子間のエピタキシャル接合はあまり発達していない。

以上の結果から推定されるセルフアSEMBル集合体の微細構造を図9に示す。図9aは結晶子がランダムな方向を向いて緩く集合している。Cs₃-298がこれにあたる。図9bは結晶子が方位を揃えて集

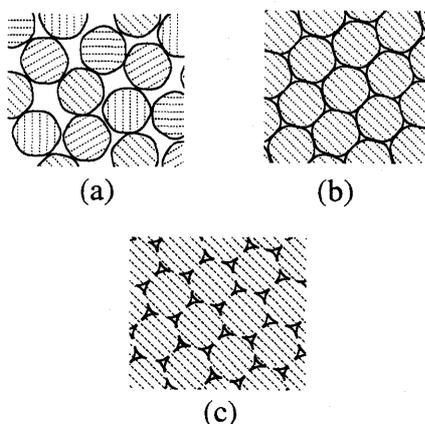


図9 ヘテロポリ酸塩ナノ結晶子集合体の構造モデル

合しているものの、結晶子間のエピタキシャルな連結はあまり発達していない。電子線回折でスポットからなるパターンを与えるが、 $L_{\text{XRD}}/d_{\text{BET}}$ が大きくない(1に近い)。 $\text{Cs}_3\text{-368}$, $(\text{NH}_4)_3\text{-273}$ がこの構造に該当する。図9cは、もっとも秩序性が高く、結晶方位が揃った上にエピタキシャルに接合している。 $(\text{NH}_4)_3\text{-368}$ がこれに相当する。合成温度の効果と同じ塩で比べると、より高い温度でより秩序性の高い集合体が生成している。また、同じ合成温度でCs塩と NH_4 塩を比較すると、 NH_4 塩の方が秩序性の高い集合体を形成する。Cs塩、 NH_4 塩はともに水にほとんど不溶であるが、その溶解度はCs塩より NH_4 塩の方がわずかに高いことや、上述の温度の効果を考えて、合成条件での溶解度が高い方が秩序だった集合体を与えることがみてとれる。今のところ、以下のような生成機構を推定している。水溶液中で生成した結晶子はおそらく一定のクリスタルハビットをもっていて、溶液中で集合する際、面と面がうまく合わさるように集合する傾向があるであろう。微少なから溶解度の大きい方が、結晶子の表面での溶解、再析出が起りやすく、その結果、整ったクリスタルハビットを持つ結晶子が生成し、より結晶子の方位がより揃った集合体が生成する。さらに溶解度が高い場合には、結晶子の界面で溶解、再析出が容易に起こるため結晶子間が十分にエピタキシャルに連結すると考えられる。

6. おわりに

ヘテロポリ酸塩は、その分子性を活かして、アニオンの配列を制御して様々な高次構造体を合成できる可能性をもっている。ここに紹介したヘテロポリ酸塩ナノ結晶子のセルフアSEMBル多孔体は、分子性結晶の単結晶に細孔をくり貫いた物質ともみなせる。こう考えると、原理的には細孔の連結性に制約はないように思える。筆者の夢は、あらゆる形、連結性をもつ3次元ナノ空間を分子性イオン結晶中に自由に作り込む技術に発展させることである。鑄型分子の利用などにより、ナノ空間の形状制御に展開できると期待している。

文 献

- 1) M. E. Davis, *Nature*, **382**, 583 (1996).
- 2) S. Tatematsu, H. Hibi, T. Okuhara, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1984**, 865.
- 3) T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, K. Na, M. Misono, *Acid-Base Catalysis II (Studies in Surface Science and Catalysis 90)*, p. 419, Kodansha-Elsevier (1994).
- 4) K. Na, T. Iizaki, T. Okuhara, M. Misono, *J. Mol. Catal. A Chemical*, **115**, 449 (1997).
- 5) T. Okuhara, T. Nishimura, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1995**, 155.
- 6) S. J. Gregg, R. Stock, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1355 (1957).
- 7) S. J. Gregg, M. M. Tayyab, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74**, 348 (1978).
- 8) 御園生 誠, 犬丸 啓, 特開平9-124311.
- 9) K. Inumaru, H. Nakajima, T. Ito, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1996**, 559.
- 10) T. Ito, I.-K. Song, K. Inumaru, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1997**, 727.
- 11) T. Ito, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9958 (1997).
- 12) K. Inumaru, T. Ito, M. Misono, *Micropor. Mesopor. Mater.*, in press.
- 13) M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29**, 269 (1987).
- 14) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.*, **41**, 113 (1996).
- 15) N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, **98**, 199 (1998).
- 16) Y. Yoshinaga, K. Seki, T. Nakato, T. Okuhara, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2833 (1997).
- 17) J. B. McMonagle, J. B. Moffat, *J. Colloid. Interface Sci.*, **101**, 479 (1984).
- 18) D. B. Taylor, J. B. McMonagle, J. B. Moffat, *J. Colloid. Interface Sci.*, **108**, 278 (1985).
- 19) J. L. Bonardet, J. Fraissard, G. B. McGarvey, J. B. Moffat, *J. Catal.*, **151**, 147 (1995).

Porous Materials Based on Heteropoly Compounds:
Microporous Aggregates of Self-Assembled Nanocrystallites

Kei INUMARU* and Takeru ITO**

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hiroshima University

**Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
The University of Tokyo

Porous structures of Cs and NH₄ salts of dodecatungstophosphoric acid are reviewed. The pore size of acidic Cs salts (Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀) can precisely be controlled by the Cs content. The salts exhibit shape selective catalysis. Nanocrystallites of (NH₄)₃PW₁₂O₄₀ form symmetric dodecahedral aggregates with a nearly uniform micropore size of 0.6–1.3 nm. In these aggregates, nanocrystallites have the same crystal orientation in each aggregate, leaving pores between the nanocrystallites, and they are connected epitaxially with each other. When Cs₃PW₁₂O₄₀ is precipitated from an aqueous solution at elevated temperature, it also forms microporous aggregates in which nanocrystallites have the same crystal orientation.

Key words: Heteropoly compounds, Nanocrystallites, Self-assembly, Micropore, Epitaxial.