

論文の内容の要旨

論文題目 **Synthesis and Characterization of Novel Self-Organized
Aggregates of Heteropolyoxometalate Nanocrystallites**
(新規なヘテロポリ酸ナノ結晶子の自己組織化集合体の
合成とキャラクタリゼーション)

氏 名 伊 藤 建

1. 緒言

自己組織化の概念は、近年広く科学界に浸透してきており、化学においても分子・微粒子など様々な自己組織化の系が報告されている。これら自己組織化現象は、生命体を形作る原理でもあるため、分子・微粒子を構成単位としてより高次元に組織化された構造を構築する方法、つまりナノテクノロジーの手段として期待されている。

12-タングストリン酸セシウム塩 $\text{Cs}_{3-x}\text{H}_x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x = 0 - 2.85$) は強酸性を示し、 $x = 2.1$ や 2.2 のものは分子形状選択性を示すことが知られている。また最近、アンモニウム塩 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のナノ結晶子が集合体を形成するという、新規な自己組織化の系が見出された。この系は、微結晶子の集合体が、マイクロ細孔と結晶学的秩序をあわせもつ独特なものである。さらにセシウム塩の分子形状選択性も、このような細孔に起因することが明らかになってきた。したがって、アンモニウム塩の生成機構や、細孔・高い結晶性の発現についての知見を得ることは、分子・原子レベルで制御された分子形状選択的触媒を設計するうえで必要不可欠である。

本研究では、12-タングストリン酸アンモニウム塩ナノ結晶子の自己組織化集合体について、その構造を明らかにするとともに、生成の過程・機構について考察した。

2. 実験

$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (粉末試料) は、所定の温度 (273 – 373 K) で $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液に NH_4HCO_3 水溶液もしくは尿素を加え、生成した白色懸濁溶液を蒸発乾固して合成した。分析は、SEM、TEM、AFM、XRD、 N_2 及び Ar 吸着により行った。

$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の単結晶は、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液に尿素を加え、473 K に加熱したのち徐冷することにより合成した。X 線構造解析、元素分析、TG-DTA により、組成・構造を決定した。

また、 $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は、それぞれ Cs_2CO_3 、 AgNO_3 を用いて、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (粉末試料) と同様にして合成した。以下、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ をそれぞれ NH_4 塩、Cs 塩、Ag 塩と略す。

3. 結果と考察

3.1 対カチオンの効果

表 1 に、低温 (298 K) および高温 (368 K) で合成した 12-タングストリン酸の NH_4 塩、Cs 塩、Ag 塩の比較を示す。これから、高い結晶性とマイクロ細孔、大きな表面積を有する自己組織化集合体は、 NH_4 塩を高温で合成したときのみ生成することがわかった。

表 1 12-タングストリン酸塩の物性の比較

	$\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$		$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$		$\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	
	低温	高温	低温	高温	低温	高温
集合体の形成	×	球状	球状	菱形十二面体	菱形十二面体	菱形十二面体
スポット状の電子線回折	×	○	○	○		
結晶構造の連続する長さ/nm ^a	13	24	25 (31) ^b	81 (1.5x10 ²) ^b	7.7x10 ²	5.6x10 ²
細孔の種類	メソ	マイクロ	マイクロ	マイクロ	マクロ	マクロ
BET 表面積 /m ² g ⁻¹	148	78	104	65	4	4

^a XRD の線幅から Scherrer の式より算出。 ^b 水蒸気共存下での値。

3.2 NH_4 塩単結晶の合成とマイクロ細孔の起源の解明

合成した NH_4 塩の単結晶の構造式は、元素分析、TG-DTA により $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ と結論した。図 1 に、X 線構造解析による結果を示す。基本構造は cubic で、ヘテロポリアニオン $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ が体心立方格子を形成する位置にあり、その隙間にアンモニウムカチオン NH_4^+ が存在する。したがって、理想的な単結晶には、ゼオライトのように結晶構造に由来する細孔は存在しない。この試料と粉末試料の XRD は一致するので、粉末試料も単結晶と同一の構造である。

以上より、 NH_4 塩のマイクロ細孔は、すでに推定したように、結晶構造に本来存在するものではないことを確認した。

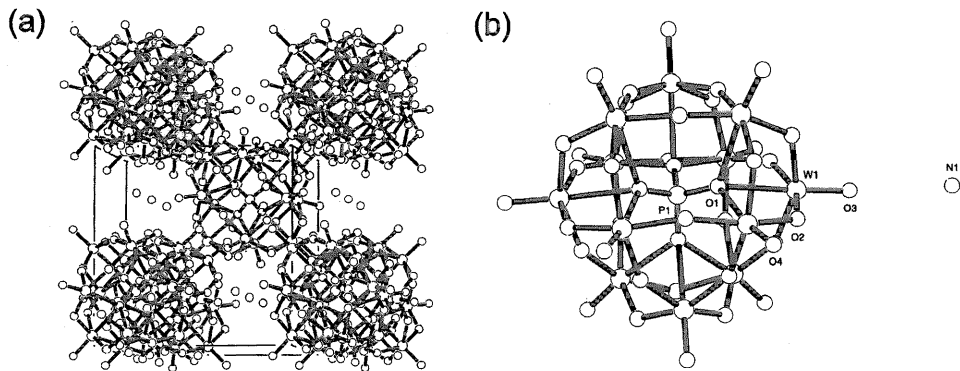


図1 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 単結晶の構造 (a) 結晶構造、(b) アニオンとカチオンの結合構造

3. 3 NH_4 塩 (粉末試料) のキャラクターゼーション

図2に368 Kで合成した NH_4 塩のSEMおよび電子線回折(以下EDと略)像を示す。対称性のよい、 $0.5 - 1 \mu\text{m}$ の菱形十二面体型粒子がみられた。 N_2 吸着によるBET表面積($65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)は、外表面積($4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)よりはるかに大きく、BET表面積から算出した結晶子径(球形を仮定)は15 nmとなった。つまり、図2の菱形十二面体型粒子は、15 nm程度の結晶子が集合してできた多孔体であると考えられる。以下、図2のようなSEMで観察される μm レベルの粒子を「集合体」とよぶ。

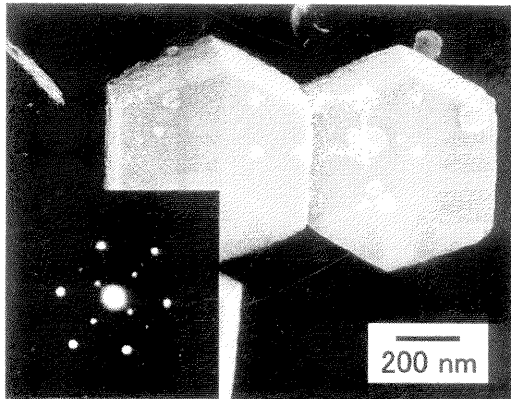


図2 368 Kで合成した $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のSEMおよびED像

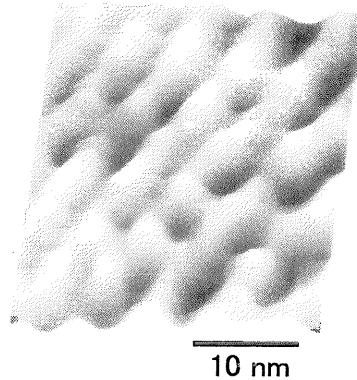


図3 368 Kで合成した $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 表面のAFM像

AFMにより、結晶子の直接観察を試みたところ、図3に示すように菱形十二面体型集合体の表面に $5 - 10 \text{ nm}$ の微粒子が観察された。この微粒子の大きさは、BET表面積による結晶子径とほぼ一致するので、集合体を形成する結晶子であると考えられる。

一方、菱形十二面体型集合体のED像(図2)はスポット状であり、集合体にもかかわらず単結晶のような結晶学的秩序をもつ。XRDからも、結晶性が極めて高いことが裏付けられた。

この集合体は N_2 吸着等温線の形状から、マイクロ細孔をもつ。そこで、 Ar 吸着等温線からHorváth-Kawazoe法によってマイクロ細孔分布を求めた。その結果、この集合体は、(集合体で

あるにもかかわらず) $0.56 - 1.3 \text{ nm}$ の比較的均一なゼオライトに匹敵するマイクロ細孔をもつことがわかった。この細孔は、残存しているナノ結晶子の間隙と考えられる。

3. 4 NH_4 塩集合体の生成過程の検討

尿素による均一沈殿法を用いて 373 K で NH_4 塩を合成し、集合体形成の時間変化(加熱時間 $3, 6, 12, 24 \text{ h}$) を検討した。図 4 に、加熱時間 $3, 24 \text{ h}$ の試料の SEM 像を示す。加熱時間が長くなるにつれ、集合体の形状が球形から菱形十二面体へと変化する。同時に、メソ細孔が減少してマイクロ細孔のみになり、BET 表面積も減少した。また、XRD から、結晶性は増加した。

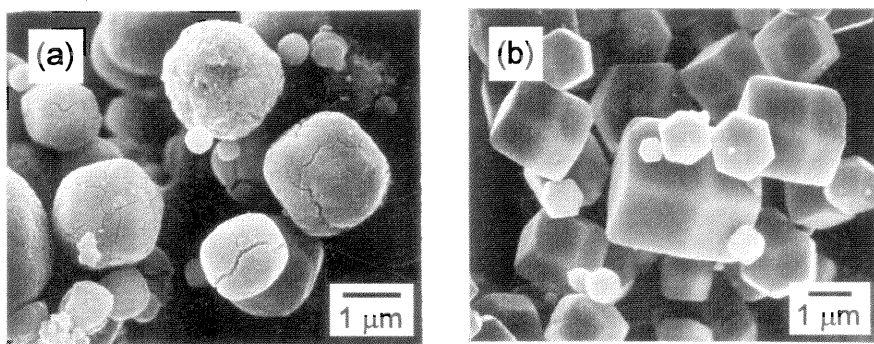


図4 均一沈殿法で合成した $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のSEM像
(a) 3 h 加熱後、(b) 24 h 加熱後

以上より、加熱後早い段階(3 h)ですでに NH_4 塩集合体は生成しており、時間とともに菱形十二面体型をした結晶性のよい、マイクロ細孔をもつ集合体に成長することが明らかとなった。集合体の生成速度が大きいのは、水溶液中で NH_4 塩の沈殿が生成しやすい(溶解度が低い)ためであると考えられる。また、集合体が成長して結晶性が增加するのは、結晶子表面での溶解・再析出に起因すると推定される。実際、合成温度を下げて($273, 298 \text{ K}$)沈殿を生成しやすくかつ溶解度を低くして合成した NH_4 塩は、球形集合体で結晶性が低かったことも上記の推定を支持している。

4. まとめ

本研究では 12-タングストリン酸アンモニウム塩ナノ結晶子の自己組織化集合体について、以下のことを明らかにした。

- ・構成単位のナノ結晶子を直接観察でき、それらが高い結晶学的秩序を有する。
- ・結晶構造に由来しない、比較的狭い分布の、ゼオライトに匹敵するマイクロ細孔をもつ。
- ・集合体の生成は速いが、その成長過程は比較的遅い。
- ・アンモニウム塩でのみ発現する特殊な系である。