

学位論文題名

ヘテロポリアニオンを構成成分とする

ヘキサゴナルメゾ構造体の合成

学位論文内容の要旨

近年、界面活性剤が形成するミセルを鋳型としてシリカ系メゾ多孔体(MCM-41, FSM-16 等)を合成する方法が開発され、注目されている。しかし、これら新規メゾ多孔体は、細孔壁が非晶質シリカで構成され、電気伝導性がない、金属イオンの付与が困難などの問題を抱えており、触媒材料あるいは機能性無機材料としての利用に限界がある。そこで本研究では、新しい非シリカ系メゾ多孔体の合成を目的とし、酸触媒、酸化触媒として有用なヘテロポリアニオンを壁の構成成分とする新規メゾ多孔体の合成を試みた。具体的には、最適合成条件、メゾ構造体モデル、壁の構成成分等の検討を行った。さらに、ヘキサゴナルメゾ構造体形成因子についても検討した。

第1章では、層状化合物、ゼオライトやシリカ系、非シリカ系メゾ多孔体材料の現状を概説し、その応用例について述べた。また、ヘテロポリ化合物について、構造、機能、特性等をまとめた。

第2章では、本研究で合成した種々のメゾ構造体の合成手順をまとめるとともに、参照試料として用いた種々の試料の合成方法について記述した。また、種々の分析機器の操作条件などについてもまとめた。

第3章では、タングステン-リン系メゾ構造体(WP, 及び WP-HP)の合成を検討した。 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ($\text{C}_{12}\text{TMABr}$)混合溶液の水熱処理から得られる WP は、XRD 測定から格子定数 $a_0=3.85\text{nm}$ のヘキサゴナル相を有することが明らかとなり、TEM 観察によって細孔の中心間距離 $3.0-3.1\text{nm}$ のヘキサゴナル構造が確認された。また、WP の壁を構成する成分を IR, ^{31}P MAS NMR, ICP を用いて検討し、欠損型 Keggin 構造を有する $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ ヘテロポリアニオンと結論した。さらに、TG-DTA, CHN 元素分析の結果を考慮し、WP の組成式を $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_6\text{NaPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と決定した。続いて、Keggin 構造を有する $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ヘテロポリ酸を出発原料に用い、 $\text{C}_{12}\text{TMABr}$ 混合溶液からヘキサゴナルメゾ構造体(WP-HP)を合成した。得られた WP-HP の組成式は $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_6\text{NaPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で表され、WP と同じであった。本章ではさらに、WP, WP-HP の最適合成条件を探索し、それぞれ WP ; 原料組成 $1.0 \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 0.5 \text{H}_3\text{PO}_4 : 1.0 \text{C}_{12}\text{TMABr} : 83.3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=8.0-8.5$, 水熱処理条件 130°C , 6 h, WP-HP ; 原料組成 $1.0 \text{PW}_{12} : 12.0 \text{C}_{12}\text{TMABr} : 13.5-19.5 \text{NaOH} : 1000.0 \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=8.5$ 付近, 水熱処理条件 130°C , 6 h と決定した。

第4章では第3章で合成したWPの構造を高分解能XRD測定によって詳細に解析した。その結果、WPには既存のヘキサゴナルメゾ構造体では報告されていないc軸からの回折ピークが存在することを見だし、WPの格子定数を $a_0=3.85\text{nm}$, $c_0=1.57\text{nm}$ と決定した。次に得られた格子定数をもとに界面活性剤カチオン $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ ヘテロポリアニオンからなるヘキサゴナル配列モデルを提案した。また、WPの構造中に含まれる Na^+ を Li^+ ヘイオン交換することにより、格子定数の減少($a_0=3.77\text{nm}$, $c_0=1.50\text{nm}$)が認められたことから、メゾ構造中の Na^+ の存在位置を推定し、モデルの妥当性を示した。さらに、WPを形成する界面活性剤ミセル径を種々に変化させ、ヘキサゴナルWPの生成はミセル径に強く依存することを明らかにした。

第5章では、タングステン-ヒ素系(WAs)、バナジウム-リン系(VP)、及びモリブデン-リン系(MoP)メゾ構造体の合成を行い、その最適合成条件を決定した。 $\text{H}_3\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{TMABr}$ 混合溶液から得られるWAsは、XRD, TEM観察からヘキサゴナル構造を有することが明らかとなり、その格子定数は $a_0=3.84\text{nm}$, $c_0=1.52\text{nm}$ であった。また、IR, ICP, TG-DTA, CHN 元素分析より、WAsの組成式を $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_6\text{NaAsW}_{11}\text{O}_{39}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と決定し、壁の構成成分が $\text{AsW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ ヘテロポリアニオンであることを結論した。次に、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{TMABr}$ 混合溶液から合成したMoPのXRDパターンは、純粋なヘキサゴナル相に帰属できなかったが、TEM観察でダイヤモンド状のメゾ細孔配列を確認したので、MoPの構造は擬ヘキサゴナル相であると推定した。また、MoPの壁の構成成分は $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ ヘテロポリアニオンであることを明らかにし、MoPの組成式を $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_6\text{NaPMo}_{11}\text{O}_{39}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と決定した。最後に、格子定数 $a_0=4.57\text{nm}$ のヘキサゴナルメゾ構造体(VP)を、 $\text{VO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ 混合溶液から合成した。VPは、合成時に用いる界面活性剤のアルキル鎖長を変えることによって、細孔径を制御可能であること、長時間の水熱処理によって構造変化を起こす準安定相であることを見いだした。また、IR測定からVPの壁は非晶質V-P酸化物と結論した。さらに本章では、WAs, MoP, VPの最適合成条件の探索を行い、それぞれ次のように決定した。WAs; 原料組成 1.0 $\text{Na}_3\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 12.0 $\text{C}_{12}\text{TMABr}$: 4.4–8.6 NaOH : 1000 H_2O (pH=8.0–8.4), 水熱合成条件 90°C , 6h. MoP; 原料組成 1.0 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$: 12.0 $\text{C}_{12}\text{TMABr}$: 15.71–24.06 NaOH : 1000 H_2O (pH=6.60–6.75), 水熱合成条件 130°C , 5–6 h. VP; 原料組成 1.0 $\text{VO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$: 0.5 H_3PO_4 : 1.1 $\text{C}_{16}\text{TMACl}$: 1.3 NaOH : 92.8 H_2O (pH=2.5–2.8), 水熱合成条件 130°C , 24 h.

第6章では $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{PVW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を出発原料に用い、それぞれ $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, $\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ヘテロポリアニオンを構成成分とするヘキサゴナルメゾ構造体(WSi, WPV, m-W)の合成を試みた。しかし、これらの成分ではヘキサゴナルメゾ構造体の生成は認められず、原料混合溶液のpHに依存して1–4種類の帰属不明のメゾ構造体を形成することが分かった。さらに本章では、WSi, WPV, m-Wとヘキサゴナル構造体であるWP, WP-HP, WAs, MoP, VPの壁の構成成分、構造、合成条件を比較し、ヘキサゴナルメゾ構造体の生成因子を提案した。ヘキサゴナルメゾ構造体の形成には、(1)界面活性剤ミセル、ヘテロポリアニオン、 Na^+ イオンの電荷がバランスすること、(2)壁の構造とミセル径が適切な範囲にあること、(3)pH領域が適切で、 Na^+ 等が挿

入されうることが必要であると結論した。
第7章は総括として本研究の成果を要約した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 岩 本 正 和

副 査 教 授 稲 垣 道 夫

副 査 教 授 小 平 紘 平

副 査 教 授 嶋 田 志 郎

学 位 論 文 題 名

ヘテロポリアニオンを構成成分とする

ヘキサゴナルメゾ構造体の合成

近年、界面活性剤のミセル形成能を利用してメゾ多孔体あるいはメゾ構造体を合成する方法が開発され、注目されている。しかし、これらの構造体では一般に細孔壁が非晶質シリカで構成されており、電気伝導性がない、金属イオンの付与が困難などの問題を抱えている。これに対し、本研究では新しい非シリカ系メゾ構造体の合成を目的として検討を行い、ヘテロポリアニオンを壁成分とする新規メゾ構造体の合成に成功した。

本研究ではまず、典型的なヘテロポリアニオンであるタングステナーリン系についてメゾ構造体（以下、WP と略記）の合成を検討した。 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と H_3PO_4 の混合物あるいは $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ヘテロポリ酸を $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ($\text{C}_{12}\text{TMABr}$ と略記) 水溶液と混合し、水熱処理した。得られた WP は、XRD 測定および TEM 観察によって格子定数 $a=3.85\text{nm}$ 、ミセル相の中心間距離 $3.0-3.1\text{nm}$ 、壁厚約 1.0nm のヘキサゴナル構造をとっていることが確認された。また、WP の壁を構成する成分は、IR、 ^{31}P MAS NMR、ICP から、欠損型 Keggin 構造を有する $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ ヘテロポリアニオンであることが明かとなった。TG-DTA、CHN 元素分析の結果を考え合わせ、WP の組成式は $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_6\text{NaPW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と結論された。続いて、WP の最適合成条件を探索し、原料組成 $1.0 \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 0.5 \text{H}_3\text{PO}_4 : 1.0 \text{C}_{12}\text{TMABr} : 83.3 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{pH}=8.0-8.5$ 、水熱処理条件 130°C 、 6h の時にもっとも収率良く WP が得られることを見いだした。

次いで、上記で合成した WP の構造を高分解能 XRD 測定によって詳細に解析した。その結果、WP には既報のヘキサゴナルメゾ構造体では報告されていない c 軸からの回折ピークが存在することを見だし、WP の格子定数を $a=3.85\text{nm}$ 、 $c=1.57\text{nm}$ と決定した。得られた格子定数および組成式に基づいて、界面活性剤カチオン、 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ ヘテロポリアニオン、 Na^+ イオンから成るヘキサゴナル配列モデルを提案した。WP の構造中に含まれる Na^+ イオンを Li^+ イオンへ交換すると、格子定数の減少が認められること、WP を形成する界面活性剤ミセル径を種々変化させた場合、ヘキサゴナル WP は特定のミセル径の時にのみ生成可能であることを立証し、ここで提案した超構造モデルの妥当性を示した。

本研究では上記の研究をさらに拡張し、タングステナーヒ素系 (WAs)、モリブデンーリン系 (MoP)、およびバナジウムーリン系 (VP) でメゾ構造体が合成できることを確認し、

その最適合成条件を決定した。WAs では、組成式 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_6\text{NaAsW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、格子定数 $a=3.84\text{nm}$ 、 $c=1.52\text{nm}$ のヘキサゴナル構造体の生成を確認し、壁の構成成分は $\text{AsW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ ヘテロポリアニオンであることを結論した。最適合成条件は、原料組成 1.0 $\text{Na}_3\text{AsW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 12.0 $\text{C}_{12}\text{TMABr}$: 4.4–8.6 NaOH : 1000 H_2O ($\text{pH}=8.0\text{--}8.4$)、反応温度 90°C 、反応時間 6h であった。MoP の場合、XRD パターンが純粋なヘキサゴナル相とはわずかに異なっていたが、TEM 観察でダイヤモンド状のメゾ構造配列を確認したので、その構造は擬ヘキサゴナル相であると推定した。MoP の壁は上記と同様 $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ ヘテロポリアニオンであること、組成式は $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_6\text{NaPMo}_{11}\text{O}_{39} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ であることを明らかにした。最適合成条件は、原料組成 1.0 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$: 12.0 $\text{C}_{12}\text{TMABr}$: 15.71–24.06 NaOH : 1000 H_2O ($\text{pH}=6.60\text{--}6.75$)、反応温度 130°C 、反応時間 5–6 h であった。VP では、 C_{12}TMA の場合、格子定数 $a=4.57\text{nm}$ のヘキサゴナルメゾ構造体を合成できた。この場合、他の構造体と異なり、合成時に用いる界面活性剤のアルキル鎖長を変えることによって単位格子の大きさを制御可能であること、ヘキサゴナル相は長時間の水熱処理によってさらに他の構造体へ変化する準安定相であることを見いだした。また、IR 測定から VP の壁は非晶質 V–P 酸化物と結論した。最適合成条件は、原料組成 1.0 $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: 0.5 H_3PO_4 : 1.1 $\text{C}_{16}\text{TMACl}$: 1.3 NaOH : 92.8 H_2O ($\text{pH}=2.5\text{--}2.8$)、反応温度 130°C 、反応時間 24 h であった。

さらに本研究では、 $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 、 $\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ 、あるいは $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ヘテロポリアニオンを構成成分とするヘキサゴナルメゾ構造体 (WSi, WVP, WH) の合成を試みた。しかし、これらの成分ではヘキサゴナルメゾ構造体の生成は認められず、原料混合溶液の pH に依存して 1–4 種類の帰属不明のメゾ構造体 (主として層状構造体) を形成することがわかった。

最後に、ヘキサゴナル構造体の生成の有無、合成条件、ミセル径等を勘案し、ヘキサゴナルメゾ構造体の形成には、(1) 界面活性剤ミセル、ヘテロポリアニオン、 Na^+ イオンの電荷がバランスすること、(2) 壁を構成しているヘテロポリアニオンの径とミセル径が適切な関係にあること、(3) pH 領域が適切で、 Na^+ 等が挿入されうること、が必要であると結論した。

これを要するに、著者は、ヘテロポリアニオンを構成単位とする新規なメゾ構造体を合成し、新規な触媒材料あるいは機能性無機材料の開発に成功したものであり、無機材料化学、ヘテロポリ酸化学、触媒化学の分野に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。