



オングストローム空間に捉われた機能性硫黄の構造解析

藤森 利彦

信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所

キーワード：硫黄，オングストローム空間，機能性材料

1. 背景と研究目的

単体硫黄は余剰資源である。その用途は硫酸の原料など多岐に渡るが、新しい機能性材料として有効活用する手法が見出されていない現状がある。これは、常温・常圧で最も安定な硫黄同素体が S_8 であり、その他の不安定同素体に関する用途開拓が手つかずのままであることが大きい。これまでの研究により、硫黄をオングストローム・オーダーの極微な空間に閉じ込めることで、常温・常圧においても硫黄の不安定同素体が安定化できることを見出してきた¹。本実験では、硫黄の不安定同素体を内包したゼオライトなど、結晶学的に細孔構造の定まった多孔性宿主材料の粉末 X 線回折 (XRD) 実験を行い、担持された硫黄分子の構造を明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

試料は、細孔径の異なるゼオライト (4 種類)、硫黄内包ゼオライト (4 種類)、ピラー[n]アレン (3 種類) および硫黄処理したピラー[n]アレン (3 種類) を用いた (すべて粉末)。上記の試料はボロシリケートガラス製キャピラリー ($\phi 0.5$ mm) 内に真空封止した後、XRD 測定に用いた。XRD 実験は、X 線波長:0.07 nm、露光時間: 60 sec、測定検出器: PILATUS100K を用いて、BL5S2 ラインで実施した。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、細孔径 5.8 Å のゼオライト (empty-zeolite) および硫黄内包ゼオライト (S@zeolite) の XRD パターンを示す。また、empty-zeolite の結晶構造から予測される XRD パターンの計算値も併せてしめす。empty-zeolite は最も低角にみられる 101 ピークが最強線であるのに対して、S@zeolite ではその相対強度が小さくなる。これにより、empty-zeolite の細孔内に硫黄が充填していることがわかった。本実験では、その他の細孔径を有する硫黄内包ゼオライトについても XRD 実験を実施し、Fig. 1 と同様の傾向を明らかにすることができた。内包された硫黄分子の硫黄原子数は質量分析から明らかとなっている。今後は、詳細な構造解析を進めていき、細孔中における硫黄分子の結晶学的な構造を明らかにする予定である。

また、ピラー[n]アレンについては、硫黄処理により宿主とは異なる新規物質が合成された可能性を本 XRD 実験から明らかにできた。

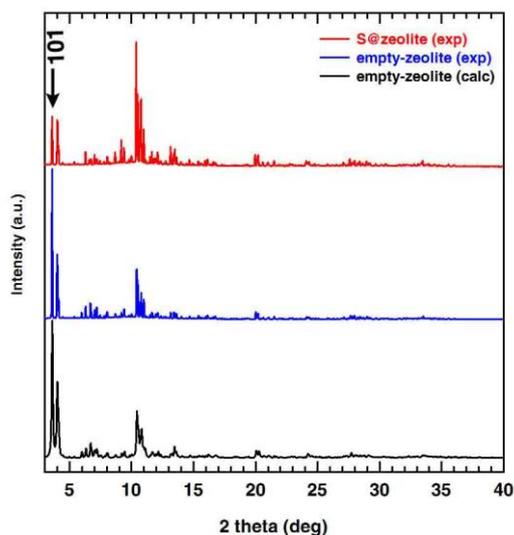


Fig. 1. XRD profiles of sulfur-filled zeolite (red), empty-zeolite (blue), and the calculated XRD profile using the crystallographic structure of empty-zeolite (black).

4. 参考文献

1. T. Fujimori *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 2162 (2013). DOI: 10.1038/ncomms3162.