

# Moleculics を実現する空間の形状制御

「形とはたらき」領域 大久保 達也

## 1. 研究のねらい

半導体、トランジスターの発明により我々は電子の流れとして電流を制御する手法を手に入れた。*Electronics* の誕生である。半導体、レーザー、光導波管等の発明により、光を光子の流れとして制御することが可能となった。*Photonics* の幕あけである。階層は異なるが、電子や光子を操作する場とそれに基づく手法が発明されると、それに対応する学問領域 *○○○○ics* が誕生し、その成果は我々の社会に大きな影響を及ぼして来た。

これに学び、分子一つ一つを操作し、集積させ、その結果として反応や機能を制御するためには、「場」としての分子サイズの空間とそのネットワークが必要なのではないかと考えた。イメージ図を図1に示す。本研究では、分子サイズの空間とそのネットワークの形の制御に主眼をおいて研究を進め、新領域 *Moleculics* 開拓のための基盤をつくる。

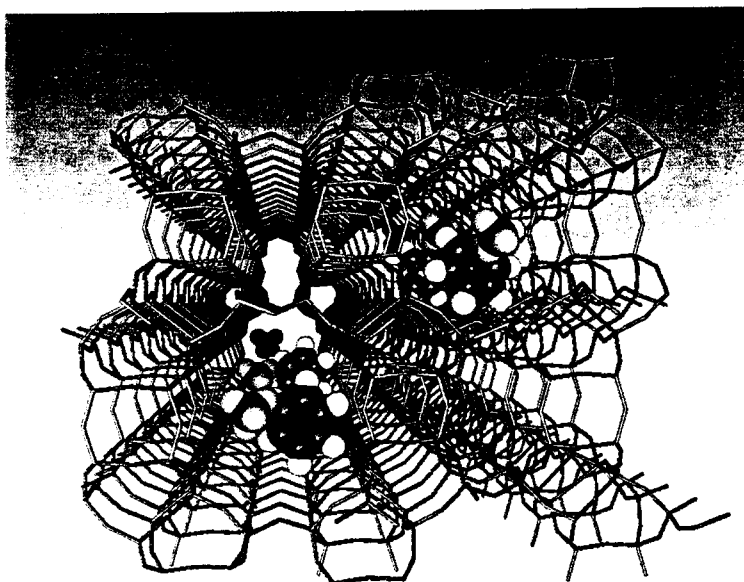


図1 Moleculics のイメージ図


## 2. 研究の方法と成果

本研究は、分子サイズの空間のネットワーク形成、すなわち「形」づくりに関する部分(2-1、2-2)とこれらの空間にイオンや分子を集積することにより新規な「はたらき」を創出する部分(2-3)より構成される。

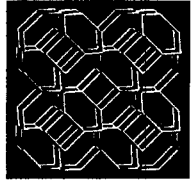
ゼオライトは結晶構造中に分子サイズの空間を有するアルミノケイ酸塩の総称である。本研究では6員環面により構成される一連のゼオライトに着目した(図2)。6員環面をABCABCと積層した場合には閉じたケージ構造から構成されるソーダライトが形成される。

### ABC-6 Family of Zeolite

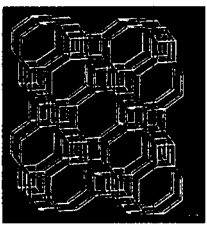
repeat unit	name	stacking sequence
2	cancrinite	ABABAB
3	sodalite	ABCABC
	offretite	AABAAB
4	gmelinite	AABBAABB
	losod	ABACABAC
6	erionite	AABAAC
	chabazite	AABBCC
	liottite	ABABAC
8	afghanite	ABABACAC
9	levynite	AABCCABBC
10	franzinite	ABCABCBCAB



1-dim channel



0-dim cage



3-dim intersection

図2 6員環面により構成されるゼオライト

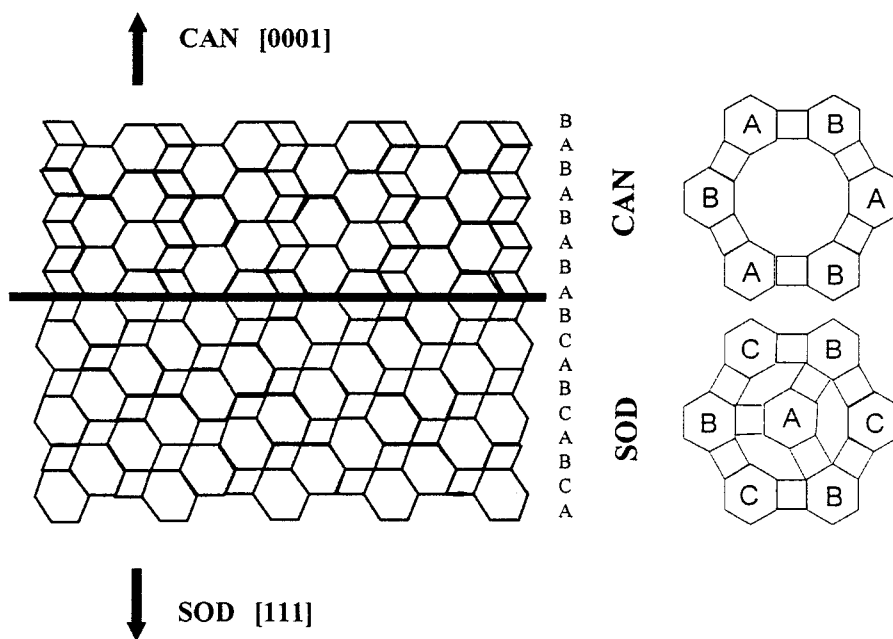


図3 ソーダライトとカンクリナイトのヘテロエピタキシャル接合のモデル図

また ABABAB と積層した場合には 1 次元チャンネル構造を持つカンクリナイトが、AABBCC の場合には 3 次元のインターセクション構造をもつチャバザイトが形成される。すなわち 6 員環面の積層序列を制御することにより、分子サイズの空間を自在につなぐこと、すなわちナノスペースネットワークの構築が可能となることがわかる。本研究では、結晶育成が比較的容易なソーダライトの単結晶を育成し (2-1)、これを基板として用いることを考えた。ナノスペースネットワークに向けた第一歩として、ソーダライト基板上で 1 次元チャンネルを有するカンクリナイトのヘテロエピタキシャル成長を試みた (2-2)。ヘテロエピタキシャル成長のモデル図を図 3 に示す。

機能化に関しては、大きな細孔空間を有するフォージャサイト型ゼオライトに着目した。その空間にイオンと有機分子を集積することにより、各々単独では実現できない特異な光学特性の発現に挑戦した (2-3)。

### 2-1 高温高压水熱法によるゼオライト単結晶の育成

高温高压水熱育成法により、ミリメートルレベルでソーダライト単結晶を育成する条件を確定した。これまでに用いてきた貴金属のカプセルによる方法では、ミリメートルレベルでの育成の再現は困難であることがわかった。そこで、図 4 のように反応容器全体が反応場となるように装置を改良しシード育成を行った。原料組成  $3\text{SiO}_2 : 3\text{Al} : 2\text{NaCl} : 9\text{NaOH} : 97\text{H}_2\text{O}$ 、温度 973 K (推定圧力約 80 MPa) で反応を行ったところ、ミリメートルレベルの単結晶を再現性よく育成することができた。単結晶の光学顕微鏡写真を図 5 に示す。

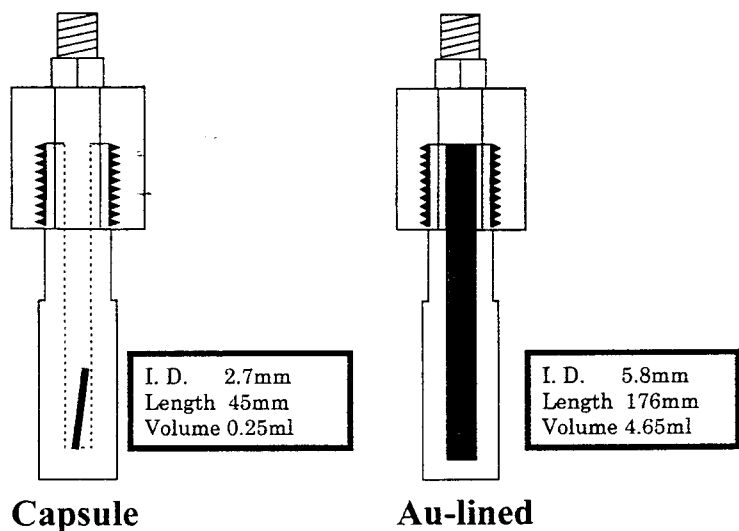


図 4 装置の模式図

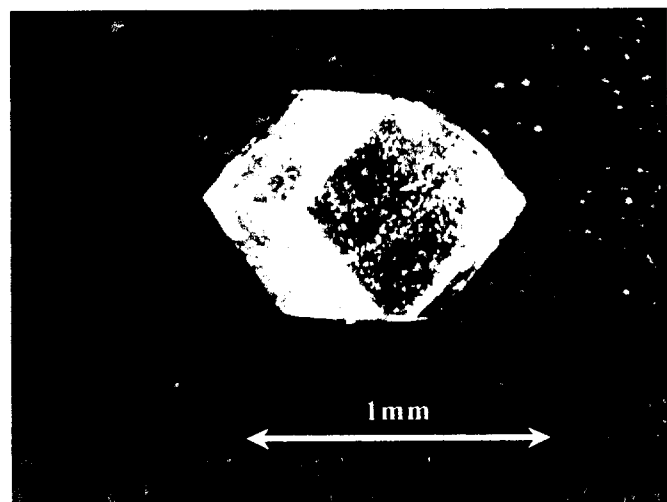


図 5 SOD 単結晶の光学顕微鏡写真

ラウエ写真法より、得られた結晶は {110} 面で覆われていることがわかった。

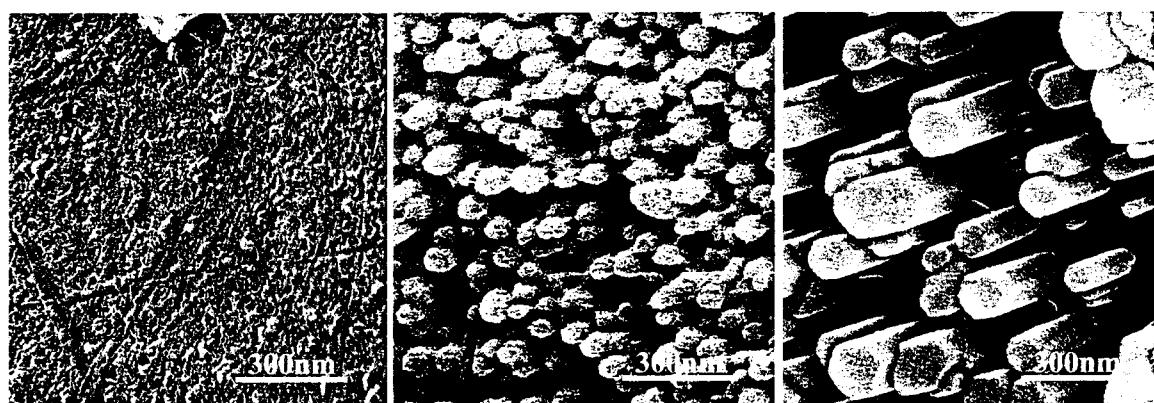
## 2-2 ゼオライトのヘテロエピタキシャル成長

ソーダライトの {110} 面または機械研磨により調製した {111} 面を基板として、水熱合成法によりカンクリナイトを合成した。試行錯誤により特異な構造体が形成される条件を見いだすことが出来た。出発溶液の組成は  $34\text{SiO}_2 : 2\text{Al} : 50\text{NaNO}_3 : 200\text{NaOH} : 2000\text{H}_2\text{O}$  で、代表的な合成条件を表 1 にまとめる。ソーダライトを基板として導入しない場合 (#0) はカンクリナイトの凝集体が得られた。そこで、この合成溶液を予備加熱し、核発生と大部分の結晶成長が終了した段階で、基板となる単結晶を導入した (#1-3)。その結果、18時間加熱後に、基板を導入すると特異的な配向成長を実現できることがわかった (#3)。そこで18時間予備加熱後に基板を導入した場合 (#4-6) の {110} 面上での生成物の経時変化 (電界

表 1 カンクリナイトの合成条件

Run	Aging at 298 K	Preheating at 358	Growth at 358K
#0	2 h	72 h	— (without sodalite)
#1	2 h	0 h	48 h
#2	2 h	10 h	48 h
#3*	2 h	18 h	48 h
#4	2 h	18 h	2 h
#5	2 h	18 h	6 h
#6*	2 h	18 h	48 h
#7	2 h	16 h	48 h

\*#3 is the same as #6.



#4: 2 hours

#5: 6 hours

#6: 48 hours

図 6 SOD (110) 面上でのカンクリナイトの形態変化 (FE-SEM 像)

放射走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 像) を図 6 に示す。48時間合成した際には、六角柱状の結晶が、底面内においても方向をそろえて、かつ平行に成長していることがわかる。粉末X線回折 (XRD) により、生成物はカンクリナイトであることは確認することができた。

次にソーダライト基板とカンクリナイトの結晶方位の関係を制限視野回折法 (SAED) により調べた。サンプルとしてはソーダライト {111} 面上に成長したものをを用い、収束イオンビーム法により、ソーダライト/カンクリナイト界面の薄片試料を調製した。この際に試料を100nm以下にすると結晶構造が破壊されてしまうことがわかったので、200nm程度と通常よりも厚めの試料を作製した。試料が厚いため、200kVの透過電子顕微鏡 (TEM) では十分な情報を得ることができず、400kVのTEMを用いることで、結晶方位に関する情報を得ることができた。TEMおよびSAEDの結果を図7に示す。あわせて、シミュレーションにより求めた回折図形を示す。これらの結果より、成長条件を制御することによって、カンクリナイトはソーダライト上にヘテロエピタキシャルに成長しうることを確認することができた。また予備加熱時間を短縮することにより、生成するカンクリナイトの密度を向上させることができた (表1 #7)。

本例はゼオライト薄膜のヘテロエピタキシャル成長の最初の例である。最も単純な0次元

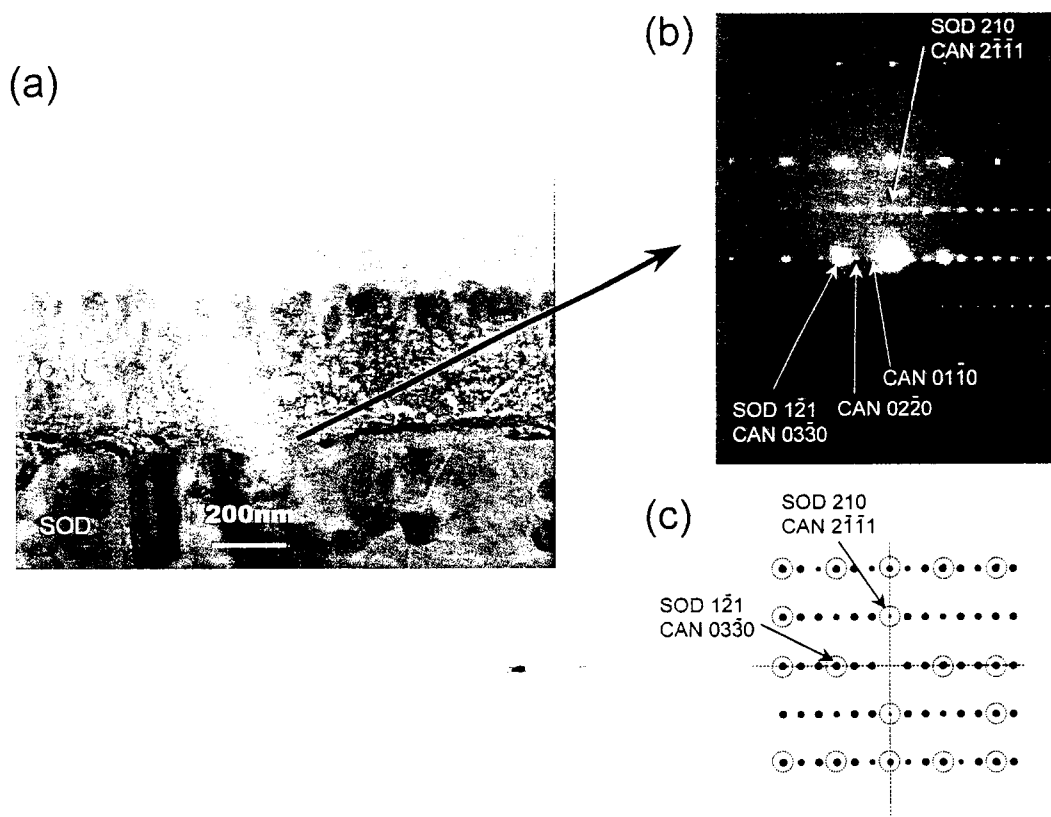


図7 断面のTEM像およびSAD図形

のケージ構造と1次元のチャンネル構造の接合例（図8）であるが、将来的な分子サイズの空間のネットワーク構築へ向けた第一歩と位置づけることができる。

### 2-3 ナノゼオライト中でのネオジウム錯体の合成と液体中での強発光

ネオジウムイオン  $Nd^{3+}$  は反転分布を形成し易いため、レーザーの発光中心として用いられている。しかしながら  $Nd^{3+}$  の液体媒体中における発光は、振動励起エネルギー移動や交差失活のため、その強度は著しく低下する。 $Nd^{3+}$  を液体中で効率よく発光させることができれば、新規レーザーの創出や光学デバイスへの応用が可能となる。

本研究ではゼオライト骨格が低振動で、光学的に透明である点に着目し、媒体中で光を散乱しないナノサイズゼオライトを合成し、その細孔内にネオジウムイオンと有機配位子を「集積」し、光学特性を評価した。概念図を図9に示す。

まず液体中での分散が可能なナノサイズのフォージャサイト型ゼオライトを合成した。 $3.4SiO_2 : 1.7Al_2O_3 : 2.3(TMA)_2O : 0.1NaCl : 300H_2O$  の組成の透明溶液を用いて合成したナノサイズのフォージャサイトのFE-SEM像、TEM像を図10に示す。50-80nm程度の八面体のナノ結晶が得られたことがわかる。フォージャサイトであることはXRDにより確認した。 $Nd^{3+}$  でイオン交換したが、イオン交換だけでは、発光強度は極めて弱かった。そこで、perfluoromethylsulfonyl (PMS) を  $Nd^{3+}$  に配位させ、更に  $D_2O$  蒸気と接触させてゼオラ

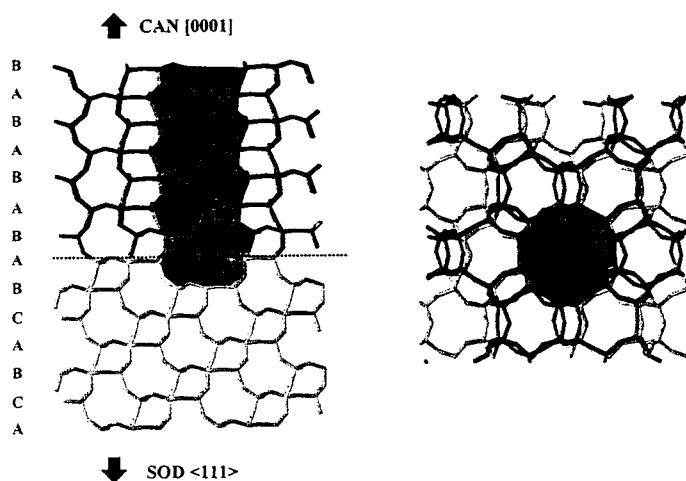


図8 ソーダライトとカンクリタイトの接合モデル

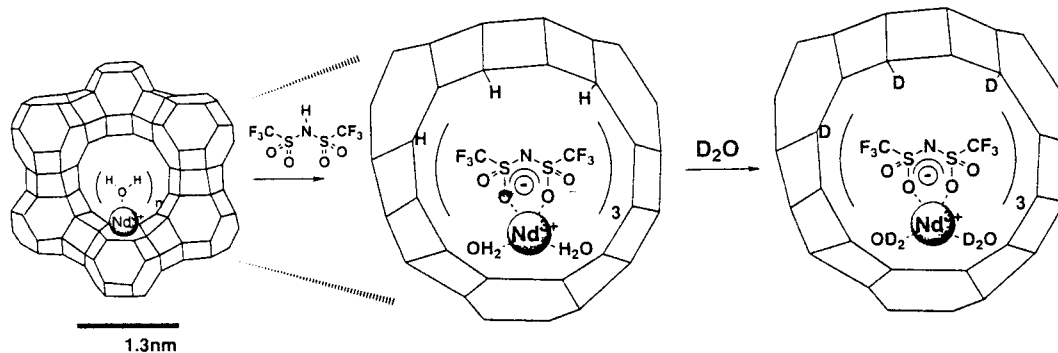


図9 フォージャサイトゼオライト内での集積化の模式図

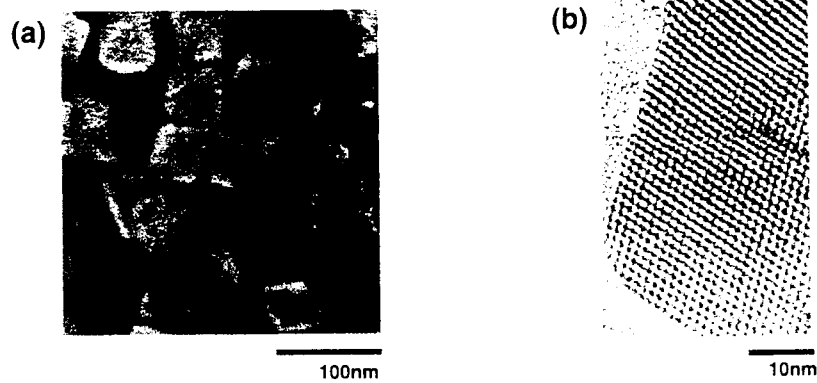


図10 ナノフォージャサイト結晶のFE-SEM像およびTEM像

イト中の残存水酸基 -OH を -OD に変換したところ、発光特性が大幅に改善された。これを dimethylsulfoxide- $d_6$  (DMSO- $d_6$ ) 中に分散させたところ、透明な分散系を調製することができた。585nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ ) で励起したところ近赤外領域で、Nd $^{3+}$  に起因の  $f-f$  遷移に帰属される強い発光が観測された。この発光特性を図11に示す。3つの発光は、 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 、 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 、

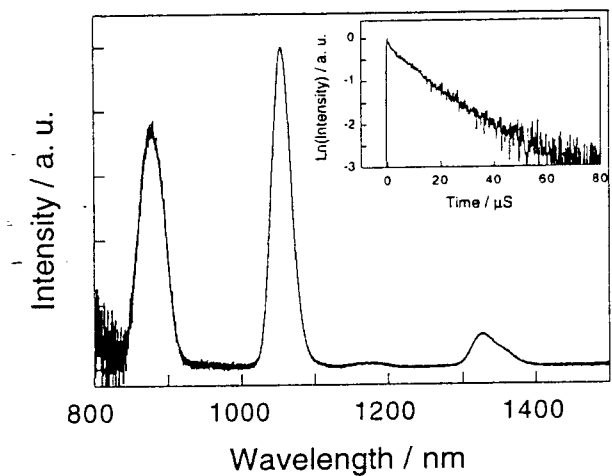


図11 発光スペクトルと減衰曲線

$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  の遷移に帰属された。発光量子収率を計算したところ、液体中でこれまでに最高の値 ( $9.5 \pm 1.0\%$ ) が得られた。発光の減衰を図11に示す。寿命は  $22 \mu s$  で一次減衰であった。

ゼオライト骨格により Nd $^{3+}$  同士の交差緩和を抑制され、更に配位子の導入により、周囲へのエネルギー移動に起因する振動失活が抑制されたため、Nd $^{3+}$  の強発光が実現できたと考えている。現在、X線回折、中性子回折、固体NMRを組み合わせて、ゼオライトナノ空間中の詳細な構造の解析を進めている。

### 3. 本研究の成果

本研究の成果を以下にまとめる。

- (1) ミリメートルレベルでのソーダライト単結晶育成手法を確立した。
- (2) ソーダライトを基板として用いて、カンクリナイトをヘテロエピタキシャル成長させる

ことに成功した。本系はゼオライト薄膜における最初のヘテロエピタキシャル成長の例である。

- (3) ゼオライトの特徴を活かし、その空間中にイオン、分子を集積することにより、最高の量子発光収率で  $\text{Nd}^{3+}$  を光らせることに成功した。

本研究により、分子サイズの空間のネットワーク形成に向けた第一歩を踏み出すことができたと考える。またこのような空間を集積場として用いた新規機能発現の一例を示すことができた。

#### 4. 今後の展望

- (1) 更に細孔空間次元の異なるゼオライト、例えば3次元構造をもつチャバザイトなどを接合することにより、ナノスペースのネットワークの構築を目指す。
- (2) これらの中に、原子-分子-イオン-クラスターなどを集積することにより、新規機能の発現とその構造との相関を検討する。
- (3) これらを通して、*Moleculics* の開拓を目指す。

#### 5. 発表リスト

##### ・論文

Tsuyoshi Shiraki, Toru Wakihara, Masayoshi Sadakata, Masahiro Yoshimura, and Tatsuya Okubo, Millimeter-sized sodalite single-crystals grown under high-temperature, high-pressure hydrothermal condition, *Microporous and Mesoporous Materials.*, in press.

Tatsuya Okubo, Toru Wakihara, Jacques Plévert, Sankar Nair, Michael Tsapatsis, Yoshifumi Ogawa, Hiroshi Komiyama, Masahiro Yoshimura, Mark E. Davis, Heteroepitaxial growth of zeolites, submitted.

Toru Wakihara, Jacques Plévert, Sankar Nair, Michael Tsapatsis, Yoshifumi Ogawa, Hiroshi Komiyama, Masahiro Yoshimura, Mark E. Davis and Tatsuya Okubo, Heteroepitaxial growth of cancrinite thin film on sodalite single crystal, submitted to *Microporous and Mesoporous Materials*.

Yuji Wada, Tatsuya Okubo, Munenori Ryo, Toru Nakazawa, Yasuchika



Hasegawa, Takayuki Kitamura, Shozo Yanagida, Strongest emission of Nd<sup>3+</sup> in organic fluid achieved by encapsulation in cavity of nano-sized zeolite, J. Am. Chem. Soc., 122, 8583-84 (2000).

• 学会発表

国際会議

Tsuyoshi Shiraki, Tomohiro Hayashi, Masayoshi Sadakata, Masahiro Yoshimura and Tatsuya Okubo, Hydrothermal growth of millimeter-sized sodalite single crystals, 1st International Conference on Inorganic Materials, Versailles, September 16-19, 1998.

T. Wakihara, J. Plévert, Y. Ogawa, H. Komiyama, M. Tsapatsis and T. Okubo, Heteroepitaxial growth of cancrinite thin film on sodalite single crystal, ZMPC 2000 International Symposium on zeolites and microporous crystals, Sendai, August 6-9, 2000.

Tatsuya Okubo and Toru Wakihara, Heteroepitaxial growth of zeolite for nanospacial-network fabrication, 2000 Annual Meeting, Am. Inst. Chem. Eng., Los Angeles, November 12-17, 2000.

Toru Wakihara, Jacques Plévert and Tatsuya Okubo, Heteroepitaxial connection of zeolite nanospaces via hydrothermal route, International Symposium on Soft Solution-Processing (SSP-2000), Tokyo, December 11-13, 2000.

Tatsuya Okubo, Toru Wakihara, Jacques Plévert, Shigehiro Yamakita, Sankar Nair and Michael Tsapatsis, Heteroepitaxial connection of zeolites with different pore structures, 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Montpellier, July 8-13, 2001.

国内会議

招待講演、依頼講演

大久保達也、製膜初期の核発生過程の解明による薄膜のナノ構造制御、化学工学会第63年会（大阪）、1998年3月

大久保達也、ゼオライトを集積場として用いた新規機能性材料の創出、ゼオライト学会ゼ

オライトフォーラム（東京）、2000年6月

大久保達也、ゼオライト細孔空間のヘテロエピタキシャル接合による集積場の創製と機能化、触媒学会第86回触媒討論会（鳥取）、2000年9月

その他 一般口頭発表 11件

## 謝 辞

本研究の一部は Prof. Michael Tsapatsis (University of Massachusetts, Amherst, 2-2)、柳田祥三教授、和田雄二助教授（大阪大学、2-3）との共同研究の成果である。これ以外にも多くの方々の協力や学生諸君の奮闘なしには、本研究を遂行することは出来なかった。この場を借りて感謝の意を表したい。