

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01761

研究課題名(和文)ゼオライト細孔内に制約されたナノカーボン群の創製と機能探索

研究課題名(英文)Development and application of nanocarbons confined in zeolites

研究代表者

田中 秀樹(Tanaka, Hideki)

信州大学・学術研究院総合人間科学系・教授

研究者番号：80376368

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライト内にナノカーボンを創製し、かつ、そのナノカーボンを規則的微小空間内に制約することで、初めて発現すべき機能性を探索することを目的とする研究を行った。すなわち、ゼオライトの細孔内にナノカーボン群(0次元および1次元構造を有する)を実験によって創製あるいは理論予測し、そのサイズや次元性に由来する機能性、およびゼオライトフレームワークによって複合的にもたらされる機能性に着目した。本研究では主に、カーボン量子ドット(0次元)の合成およびカルピン(1次元)合成の理論予測に取り組み、それぞれゼオライトフレームワークの構造に由来する機能性の発現を見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

クエン酸などを用いたゼオライト細孔内におけるカーボン量子ドット(0次元)の合成では、量子収率30%を超える固体蛍光体が反応温度200℃において得られること、また、蛍光波長の制御も可能であることを見出した。本成果は安価な高輝度固体蛍光体の製造法へと発展することが期待される。さらに、*ab initio* 分子動力学シミュレーションによって、ゼオライトの細孔内にカルピンを合成することが可能であり、かつ、ゼオライトの細孔構造によってカルピンのバンドギャップを制御可能であることを明らかとした。本成果は、新規半導体の開発につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：The research aimed to explore functionalities that should emerge for the first time by creating nanocarbons within zeolites and by confining the nanocarbons in the narrow pores. Specifically, we worked on experimentally creating or theoretically predicting nanocarbons (with 0-dimensional and 1-dimensional structures) within the pores of zeolites, focusing on functionalities derived from the size and dimensionality of zeolite pores, as well as those brought about by the geometrical pore structure. This study mainly involved the synthesis of carbon quantum dots (0-dimensional) and the theoretical prediction of carbyne (1-dimensional) synthesis, successfully identifying the functionalities emerging from the structure of the zeolite framework.

研究分野：吸着工学

キーワード：ナノカーボン - ゼオライト複合体 固体蛍光体 カルピン

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、反応分子動力学(CRMD)シミュレーションをベースとする zeolite-templated carbon(ZTC)の分子モデリングを行い、実験による X線回折パターンや窒素吸着等温線(77 K)を良好に再現できるモデルを構築することに成功している。ここで、現在、ゼオライトの構造コードの数は約 250 種に達しているが、実験による ZTC 合成が報告されているものは、わずか 3 種(構造コード: BEA, EMT, FAU)に過ぎない。そこで、研究代表者は上述の CRMD をベースとする分子モデリング手法を用いた新規 ZTC の探索を行ったところ、16 種のゼオライトから、鋳型ゼオライトの除去後も 3 次元炭素ネットワーク構造が保持される ZTC を合成可能であることを見出した。この探索によって明らかとなったことは、ゼオライトの 8 員環や 10 員環を介して多環の 3 次元炭素ネットワークを形成することは困難であり、12 員環以上からなる大細孔・超大細孔を有するゼオライトにおいてのみ、ZTC が得られるということである。つまり、ゼオライトの溶解・除去後も 3 次元的に連結されたフレームワーク構造を保持する ZTC の創製に拘泥するならば、その構造多様性は、ゼオライトにはるかに劣ることになる。

そこで発想を転換し、着想したのが、反応場・鋳型としてのゼオライトに、ナノカーボンの担体・マトリックスとしての役割を持たせることである。例えば、微小なケージ状の 0 次元細孔を有するゼオライト内においてナノカーボンを生成させるならば、カーボン量子ドット(蛍光体)が得られる。つまり、ゼオライトの微小空間内においてナノカーボンを生成させることで、そのサイズを規制し、バンドギャップを制御することができる。さらに、ゼオライトには、そのケージ間をつなぐ狭いネック細孔による隔離効果によって、ナノカーボン同士の接触による消光を防止し、高輝度化するというマトリックスとしての役割が期待できる。また、1 次元細孔を有するゼオライト内においてナノカーボンを生成させるならば、高度に集積されたカルビンとなり、半導体としての応用が可能となる。つまり、ゼオライトの細孔構造を反映して生成するナノカーボンをそのままゼオライトフレームワーク内に制約するならば、多様な機能性を発現する高機能性ナノカーボン-ゼオライト複合体群を創出できるのではないかと、本研究において核心をなす学術的問いであった。

2. 研究の目的

ゼオライト内にナノカーボンを創製し、かつ、そのナノカーボンを規則的微小空間内に制約することで、初めて発現すべき機能性を探索することを目的とした。本研究はゼオライトの細孔内に生成すべきナノカーボン群(0 次元, 1 次元構造を有する: 以後, 0-NC, 1-NC と表記)を創製し、そのサイズや次元性に由来する機能性、およびゼオライトフレームワークによって複合的にもたらされる機能性を網羅的に探索しようとする点において創造的であって、それぞれのナノカーボン群についてターゲットとする機能性を以下に示す。

【0-NC】 近紫外光を可視光に波長変換する固体蛍光体としての応用を目指す。つまり、ゼオライトの細孔空間を反応場とする *ship-in-a-bottle* 合成によって、ゼオライトのケージ状細孔内に 0-NC を生成させ、ケージ間をつなぐネック細孔による隔離効果により 0-NC 間の接触による消光を防止する。これによって、0-NC の高濃度化を可能とし、高輝度蛍光体(0-NC-ゼオライト複合体)を創製する。また、異なるサイズのケージ状細孔を有するゼオライトを用いるならば、0-NC のサイズ(バンドギャップ)を制御し、多様な蛍光色を発現させることが可能になると考えられる。

【1-NC】 1 次元細孔を有するゼオライトを用いるならば、長さ数十 μm (ゼオライト結晶サイズ)の 1-NC(カルビン)を合成することができると期待される。そして、ゼオライトフレームワークを絶縁体としてそのまま保持するならば、高度に配向し、かつ、高密度に集積されたカルビンを

得ることができ、新規半導体としての応用が可能になるものと考えられる。

3. 研究の方法

【0-NC】 0-NC の合成においては、前駆体としてクエン酸(炭素源)および尿素(窒素源)を用いた。ゼオライトは FAU, MOR, Beta(東ソー製)を採用し、カチオン種(H^+ , Na^+)や Si/Al 比の異なる数種類を用いた。そして、前駆体を溶解(クエン酸と尿素の合計重量が 0.2 g になるように重量比を変化)させた脱イオン水 50 mL 中にゼオライト 1 g を分散させ、1 晩スターラーを用いて前駆体をゼオライトに吸着させた。前駆体を吸着させたゼオライトは 1 日乾燥(40 °C)させた後、窒素雰囲気下、200 °C, 300 °C, 400 °C にて加熱(昇温速度 5 °C/min, 保持時間 0 h, 1 h, 2 h)することで 0-NC-ゼオライト複合体を合成した。蛍光スペクトル(励起波長 365 nm)および量子収率の測定には、蛍光分光光度計 FP-8500(日本分光)を用いた。

【1-NC】 ① 一次元細孔を有する 8 種類のゼオライト(構造コード: ABW, APC, ITW, LAU, MTF, NSI, RTE, RWR)のモデルを構築し、その細孔内に C_2 分子を 3 個配置した(C_2 分子は、 $[\beta$ -(trimethylsilyl) ethynyl] (phenyl)- λ^3 -iodanet に CsF を加えてグランドすると、室温にて発生することが知られているピラジカル分子)。このモデルに対して ab initio MD シミュレーション(NVE アンサンブル: NVE-MD, PBE 汎関数, ウルトラスフト擬ポテンシャル)を実施した。② 無限鎖カルビン(真空中)を構造最適化(DFT, PBE 汎関数, ウルトラスフト擬ポテンシャル)計算することで単位セル長さを決定し、このカルビンをゼオライト内に配置した。そして、ゼオライトの細孔軸方向の格子定数を 6% 以内の範囲で調整して固定し、カルビンの構造最適化計算を行うことで、その最安定構造を求め、バンド計算を実施した。

4. 研究成果

【0-NC】 図 1a は 0-NC-ゼオライト複合体の量子収率と蛍光強度の関係を反応温度ごとにプロットしたものであり、全ての 0-NC-Beta が、0-NC-FAU, 0-NC-MOR よりも高い蛍光強度を持つことが分かる。これは、Si/Al 比が FAU: 5.5, MOR: 18~30, Beta: 40 であり、Beta が低い触媒能を持つために、前駆体が熱分解することなく多くの 0-NC が形成されたためと考えられる。0-NC-Beta は反応温度 200 °C において量子収率、蛍光強度いずれも高い値を示し、加熱温度が高くなるにつれてそれぞれ減少する。その原因としては、反応温度が高くなるにつれ、0-NC が熱

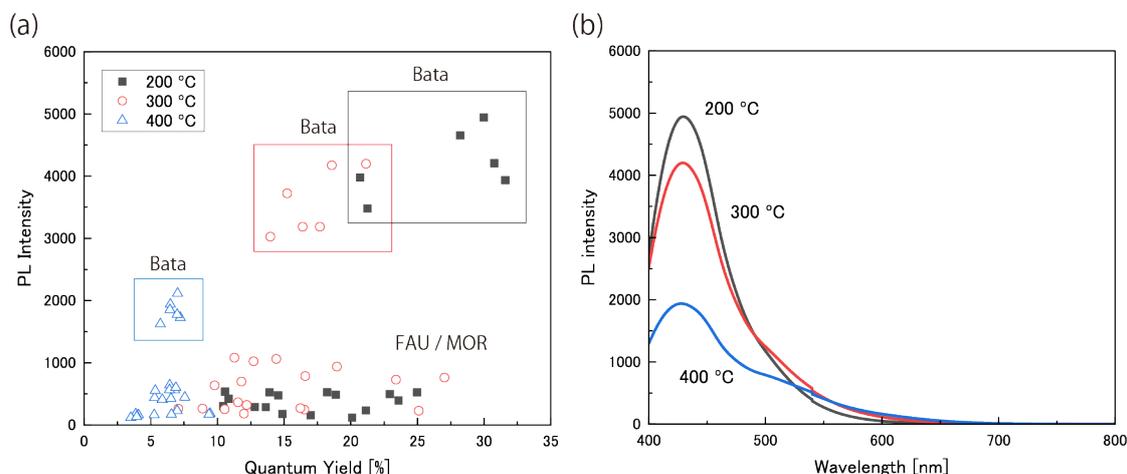


図 1 (a) 0-NC-ゼオライト複合体の量子収率と蛍光強度
(b) 蛍光スペクトルの反応温度依存性(0-NC-Beta)

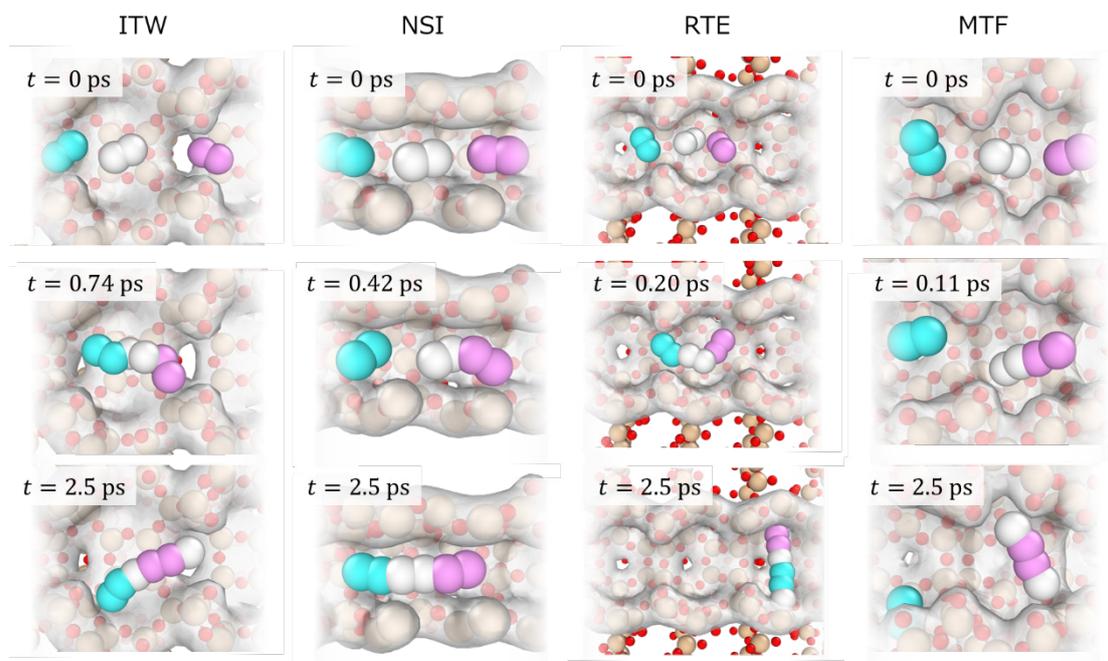


図2 ピュアシリケートの細孔中における C_2 分子の反応ダイナミクス

分解・合一し、蛍光を發しないサイズの大きな炭素化合物が生成した可能性が考えられる。例えば、反応温度 200 °C で得られた 0-NC-Beta は単一ピーク (430 nm) の蛍光スペクトルを示し、薄青色の蛍光を發するが、反応温度 400 °C では長波長側の 520 nm にもピークが生じている (図 1b)。このことは、0-NC が細孔内において大きく成長したために、バンドギャップが小さくなり、長波長の蛍光を發するようになったことを示唆している。以上より、0-NC のゼオライト細孔内での合成には Beta ゼオライトが適しており、量子収率 30% を超える固体蛍光体が反応温度 200 °C において得られること、また、反応温度を高くすると、量子収率が低下するものの、蛍光波長の制御も可能であることが明らかとなった。

【1-NC】 ① *ab initio* MD シミュレーションによって得られた ITW, MTF, NSI, RTE (ピュアシリケート) における C_2 分子の反応挙動を図 2 に示す。ITW および MTF ゼオライトにおいては、 C_2 分子間の自発的反應が生じ、かつ、各分子の炭素原子の位置が入れ替わりながらカルベンが生成 (RWR ゼオライトも同様) するのに対し、NSI ゼオライトにおいては、 C_2 分子の末端がそのまま反応・結合していることが分かる。これは、ITW, MTF, RWR の細孔がボトルネック構造を持ち、ボトル部分の細孔径が比較的大きいため、空間的に原子の入れ替えが可能であるのに対して、NSI は直線的な細孔構造を持ち、かつ、その細孔径が小さいためと考えられる。一方、RTE ゼオライトでは、 C_2 分子がゼオライトフレームワークの酸素原子と反応することが分かった。これは、 C_2 分子の反應熱によって、ゼオライトフレームワークの温度が局所的に上昇したことが原因と考えられる。

APC, ABW, LAU (アルミノフォスフェイト) についても同様に *ab initio* MD シミュレーションを実施したところ、RTE と同様に C_2 分子がゼオライトフレームワークの酸素原子と反応することが分かった。そこで、APC, ABW, LAU の細孔内に C_2 分子を配置した後、DFT による構造最適化計算を行ったところ、ABW, LAU については C_2 分子がフレームワークと反応する一方、APC では反應が生じないことが分かった。つまり、ABW, LAU はフレームワーク構造が不安定であるために C_2 分子との反應を防ぐことが難しいが、APC や上述の RTE においては、ゼオライ

トフレームワークの温度を制御するならば、 C_2 分子との反応を防ぐことが可能性と考えられる。よって、APCおよびRTEについて、NVTアンサンブル(温度 27 °C)での *ab initio* MD シミュレーションを行ったところ、それぞれ、 C_2 分子がゼオライトフレームワークと反応すること無く、カルビンが生成されることが分かった。以上の結果は、ゼオライトを冷却しつつ、 C_2 分子を導入するならば、これらのゼオライトにおいてもカルビンの合成が可能であることを示唆するものである。

② APC, ITW, MTF, NSI, RTE, RWR ゼオライトの細孔内に無限長のカルビン鎖を配置し、DFTによる構造最適化計算を行ったところ(図 3a)、全てのカルビンがポリイン(1重結合と3重結合の繰り返し構造)となった。しかし、MTF, NSI, RTE, RWR ゼオライトの細孔内におけるカルビン鎖は直線状となる一方、APCおよびITWではリップル状となり、ゼオライトの細孔構造によってカルビンの構造の制御が可能であることが示唆される。そこで、各ゼオライト内で構築したカルビンのバンドギャップを、PBEおよびHSE06汎関数を用いて計算し、カルビンのBLAに対して得られたバンドギャップをプロットしたものを図 3bに示す。ここで、BLA (Bond Length Alternation)とは「1重結合距離と3重結合距離との差」である。BLAの値が、真空中のカルビンとほぼ同じであったMTFおよびRTEゼオライト中のカルビンは、バンドギャップ(PBE, HSE06ともに)もほぼ等しくなることが分かった。一方、リップル構造をとったAPCおよびITWゼオライト中のカルビンはBLAの増加に伴ってバンドギャップが増加し、逆にBLAが減少したRWRゼオライト中のカルビンのバンドギャップは減少している。つまり、BLAの値とバンドギャップには正の相関があることが認められるが、NSIゼオライト中のカルビンのみが、これに当てはまっていない。この原因としては、NSIの狭い細孔構造ゆえに、炭素原子位置が制約され、BLAの値が、0.024~0.042 Åとかなり広い分布を持っているためと考えられる。

図 3bに示す結果によれば、ゼオライトの細孔構造によって、カルビンのバンドギャップを0.1 eV以上変化させることが可能であることが分かる。さらに、PBEおよびHSE06汎関数は共に、カルビンのバンドギャップを過小評価する傾向にあることが知られており、実際にはそのバンドギャップとゼオライトの細孔構造によるバンドギャップの値の変化は、さらに大きくなることが予想される。

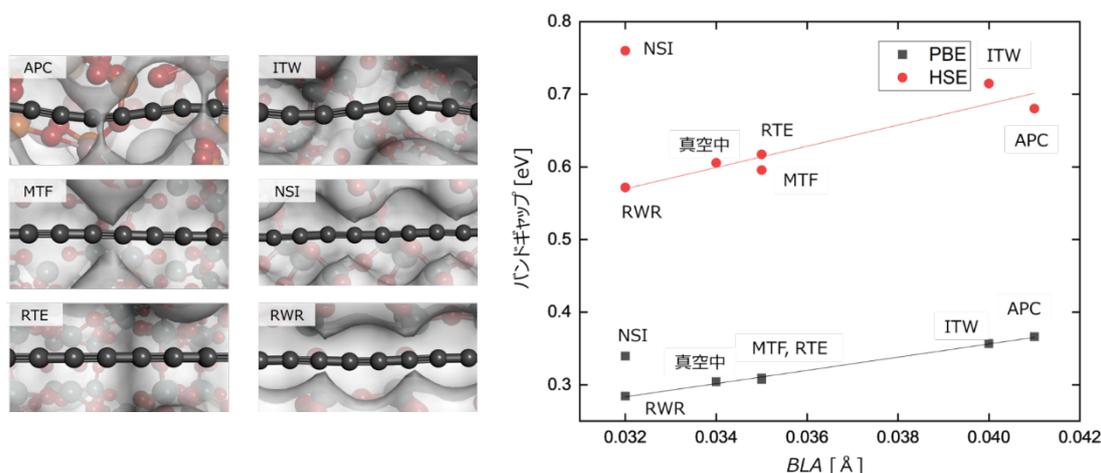


図 3 (a)ゼオライト細孔内におけるカルビンの構造
(b)ゼオライト細孔内および真空中におけるカルビンのバンドギャップのBLA依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 W. Yu, T. Yoshii, A. Aziz, R. Tang, Z.-Z. Pan, K. Inoue, M. Kotani, H. Tanaka, E. Scholtzova, D. Tunega, Y. Nishina, K. Nishioka, S. Nakanishi, Y. Zhou, O. Terasaki, H. Nishihara	4. 巻 -
2. 論文標題 Edge-Site-Free and Topological-Defect-Rich Carbon Cathode for High-Performance Lithium-Oxygen Batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Adv. Sci	6. 最初と最後の頁 2300268-1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202300268	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Y. Yamane, M. T. Miyahara, and H. Tanaka	4. 巻 14
2. 論文標題 High-Performance Carbon Molecular Sieves for the Separation of Propylene and Propane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 17878 - 17888
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.1c21305	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. S. Cho, H. Tanaka, Y. Lee, Y.-B. Zhang, J. Jiang, M. Kim, H. Kim, J. K. Kang, and O. Terasaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Physicochemical Understanding of the Impact of Pore Environment and Species of Adsorbates on Adsorption Behaviour	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed	6. 最初と最後の頁 20504 - 20510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202107897	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Xia, T. Yoshii, K. Nomura, K. Wakabayashi, Z.-Z. Pan, T. Ishii, H. Tanaka, T. Mashio, J. Miyawaki, T. Otomo, K. Ikeda, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, and H. Nishihara	4. 巻 14
2. 論文標題 Chemistry of zipping reactions in mesoporous carbon consisting of minimally stacked graphene layers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 8448 - 8457
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3SC02163G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Hiraide, K. Yamamoto, H. Tanaka, K. Nakai, S. Watanabe, and M. T. Miyahara	4. 巻 29
2. 論文標題 GCMC kernel for analyzing the pore size distribution of porous carbons based on a simplified slit-pore model considering surface energetic heterogeneity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Adsorption	6. 最初と最後の頁 387 - 399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10450-023-00418-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 田中 秀樹
2. 発表標題 ソフトMOFにおけるガス吸着構造転移とその応用
3. 学会等名 日本結晶成長学会 新技術・新材料分科会 第2回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 秀樹
2. 発表標題 自己熱補償能を備えた柔軟PCP/MOFによる高スループットガス分離
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会, イノベーション共創プログラム (CIP), 規則性ナノ細孔でエネルギーと環境に挑戦: PCP/MOF最前線 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 秀樹
2. 発表標題 計算科学を援用した多孔性固体の構造解析と吸着特性評価
3. 学会等名 第60回炭素材料夏季セミナー (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Tanaka
2. 発表標題 Anomalous interaction between propylene and Ag cation in zeolites
3. 学会等名 The 7th Symposium on Future Challenges for Carbon-Based Nanoporous Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Tanaka, T. Ogata, M. Sakai, M. Matsukata, and K. Teshima
2. 発表標題 Anomalous interaction between propylene and Ag cation in zeolite X
3. 学会等名 International Conference on Surface Engineering (ICSE2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 二酸化炭素を回収する方法および装置	発明者 平出 翔太郎, 田中 秀樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2024-007514	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 分子篩炭素及びその製造方法，並びにガス分離装置	発明者 山根 康之, 石田 俊, 田中 秀樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、7454199	取得年 2024年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	内山 真伸 (Uchiyama Masanobu) (00271916)	東京大学・大学院薬学系研究科(薬学部)・教授 (12601)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	宮本 和範 (Miyamoto Kazunori) (40403696)	東京大学・大学院薬学系研究科(薬学部)・准教授 (12601)	
研究分担者	西原 洋知 (Nishihara Hirotomo) (80400430)	東北大学・材料科学高等研究所・教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関