

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24241038

研究課題名(和文)協奏的擬高压効果のある端原子リッチナノカーボンの化学活性

研究課題名(英文)Chemical activity of edge-atom rich carbon nanospaces of quasi high pressure effect

研究代表者

金子 克美(KANEKO, Katsumi)

信州大学・先鋭領域融合研究群 環境・エネルギー材料科学研究所・特別特任教授

研究者番号：20009608

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,700,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェン構造を主とするカーボンナノ空間とエッジ構造との協奏的なナノ構造特有の活性の創出・解明を目指した。エッジリッチなナノグラフェンからナノ空間が極度に発達したグラフェンモノリスを創出し、高い水蒸気吸着特性を見出した。単層カーボンナノチューブバンドルのバンドル間隙にエッジ炭素モデルとしてのナフタレン誘導体をドーピングすると、50倍もの電導性増加が見られ二酸化炭素吸着性も高められた。通常90万気圧の高圧圧縮が必要な硫黄の金属化を1気圧以下でナノチューブの空間中で実現し、それが硫黄原子の1次元鎖結晶であることを示した。メタンハイドレートの生成速度がカーボンナノ空間中で10倍以上になることを見出した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to elucidate the cooperative effect of graphene-based nanospaces and edge carbons on surface activity. We prepared the nanoporous graphene monolith of the high surface area of 2000 m²/g from edge carbon-rich nanographenes, which shows high water adsorption activity. The naphthalene-derivative(ND)s as the model of edge carbon-rich molecules were doped in the interstitial spaces of single wall carbon nanotube bundles; the ND-doping increases the electrical conductivity by 50 times and enhances CO₂ adsorptivity.

We prepared atomically 1D sulfur chain crystal of metallicity inside carbon nanotube below 0.1 MPa, while the metallica sulfur must be prepared under the compression with more than 90 GPa in the bulk phase. It was found that nanoporous carbon having small mesopores accelerated the formation of methane hydrate by more than 10 times.

研究分野：ナノ科学

キーワード：ナノ空間 端原子 協奏効果 ナノチューブ カーボン 吸着 水 メタン

1. 研究開始当初の背景

希少金属代替材料の開発は化学分野に限らず、広く先端材料と工業全般に密接に関係する緊急かつ重要なものであることは自明のことである。このために我が国においても研究支援が盛んに行われ、世界的競争の中での優位性維持のために多大の努力が払われている。しかしながら、まだまだ十分なる成果が得られている状況ではない。化学においては希少金属代替触媒の開発が最重要課題であり、有力な代替触媒開発が望まれ、基礎科学的立場からの挑戦も必要であり、新たな物質系として極めて大きな表面積を有する細孔性配位ポリマー (PCP、あるいは MOF) 系での触媒活性研究も開始されている (例: F. Kapteijn ら、*J. Am. Chem. Soc.* (2011))。多様な構造を有するカーボンにおいても燃料電池触媒の白金代替としてカーボンナノシェルや活性炭などが鋭意研究されている。しかしながら、更なる飛躍が必要な状況にある。化学反応は反応物を高圧下で濃縮すると大きく加速される。申請者は 1991 年にスリット型カーボンナノ空間が 200 気圧以上の圧縮効果を有し、反応加速を起こすことを見出した (*J. Phys. Chem.* (1991))。その後、その原理を用いて、橋本・藤嶋らは高圧還元反応として知られる CO_2 の電気化学的還元がカーボンスリット細孔中では常圧下で容易に生ずることを見出した (*J. Electrochem. Soc.* (2000))。最近になり KI 固体相転移を指標として、申請者はチューブ状カーボンナノ空間への閉じ込めは約 2 万気圧の圧縮効果があることを明らかにした (*J. Am. Chem. Soc.* (2011))。カーボンナノ細孔の高圧圧縮効果は、統計力学的な理論研究が開始され、ナノ細孔内の分子集団は超高圧下の圧縮状態に近いことが示されつつある (K. E. Gubbins ら、*Phys. Chem. Chem. Phys.* (2011))。一方、グラフィティックナノリボンは申請者との共同研究によってエッジ炭素が 50 % に及ぶことを明らかにした (*Nano Lett.* (2008))。また、そのエッジ炭素面には触媒活性に最適のテラスとステップ構造があることを指摘し、 CO_2 と水に対して著しい不可逆吸着性があることを見出した (*J. Am. Chem. Soc.* (2011))。これらのことから、細孔性のエッジが多いと期待されるグラフェンおよびナノチューブとその類似体の構造と化学的活性の入念な検討が喫緊の課題である。

2. 研究の目的

グラフェン構造を壁とする表面は重さあたりで一番強い分散相互作用場を提供できる。つまり、ナノ細孔空間をグラフェン様壁で構成すると、重さあたり最強の分子間力場を実現できる。その分子間力場の化学作用を明瞭化することと、最強のグラフェン壁空間内に反応性が高いと予想されているエッジカーボンを導入して、新たな優れた化学反応場を

提供することが本研究の目的である。この大きな目的に沿って次の課題を設定して研究を実施した。

(1) カーボンナノ空間の高圧反応加速効果の定量的な明瞭化: 活性炭素繊維のスリット空間については前述のように 200 気圧以上の反応加速効果があることは既に報告している。円筒型のカーボン空間の分散力場はスリット場よりも 2 倍以上強いことが理論から予測できる。そのために、単層カーボンナノチューブあるいは更に強い場を有する二層カーボンナノチューブの円筒空間の反応加速効果を調べることにした。それには共有結合性が高く、明瞭な効果の期待できる硫黄とセレンにおいて調べることにした。特に硫黄は通常 8 員環構造に基づく不導体であるが、文献によると 90 万気圧の高圧下において 2 次元鎖構造をとって金属的になることが分かっている (R. Steudel ; B. Eckert, *Top. Curr. Chem.* **230** 1-79(2003))。それを指標とすることとした。

一方、メタンハイドレート $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ はクリーンエネルギー物質として注目されている。メタンハイドレートは室温では約 60 気圧の加圧条件下で生成して安定である。しかし、その生成速度は遅く、常温で 40 気圧では 1 週間以上を要する。これをカーボン細孔の疎水性に基づく、高い水素結合生成能を利用して、メタンハイドレートをカーボン細孔中で加速的に創製できるかを検討した。

(2) エッジ炭素の寄与が 100% であるカーボンナノリング [12] Cycloparaphenylene (12CPP) (K. Itami et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6112-6116(2009)) を、エッジカーボンのモデルとして捉え、その結晶の細孔性と極性分子の吸着特性と構造との関係を明らかにする。

(3) 単層カーボンナノチューブバンドル間隙空間を利用した炭素エッジ効果: 単層カーボンナノチューブはバンドルを形成する。そのバンドルの単層カーボンナノチューブ間隙のインタースティシャルサイトは、単層カーボンナノチューブの内側空間よりも著しく強い分散力場を有する。ただし、その容量が小さい。その単層カーボンナノチューブバンドルのインタースティシャルサイトに多環芳香族分子を導入して、分子のエッジと強い分散力場との協調効果を、二酸化炭素吸着性あるいは電気伝導特性変化から明らかにする。

(4) エッジ炭素の多いカーボン細孔体の創製と気体吸着活性: 大きく成長したグラフェンは sp^2 炭素からなる面が主であるが、ナノグラフェンはエッジにある sp^3 炭素の寄与が大きくなる。同時に高い表面活性を期待するために、ナノグラフェンから 2000 m^2/g もの高い表面積、ミクロ細孔、メソ細孔およびマク

口細孔を有する多孔性グラフェンモノリスを創製する。また、ナノグラフェンの結晶化度を制御してその水蒸気などの気体吸着性あるいは電気化学特性との関係を調べる。

3. 研究の方法

(1) カーボンナノ空間の高圧反応加速効果の定量的な明瞭化：

硫黄のカーボンナノチューブ内部空間への導入とチューブ内で生成した硫黄とセレンの構造と特性の評価：開端 SWCNT あるいは開端 DWCNT と高純度硫黄粉末をガラス管中において 1 Pa 以下、873 K で加熱処理した。このようにして得られた試料を透過電子顕微鏡、シンクロトロン X 線回折、ラマン分光、電気伝導度測定などによってチューブ内に生成した硫黄の構造と特性を調べた。セレンもほぼ同様に実験した。

細孔内メタンハイドレート生成の加速効果：Alicante 大学（スペイン）との共同研究を実施した。メタンハイドレート格子を組みやすい 2-3nm の細孔を有する活性炭を特別に調製した。この活性炭は表面積が 3670 m²/g であり、メソ細孔とミクロ細孔の容積がほぼ同じ 0.2cc/g である。ミクロ細孔は 1nm、メソ細孔は 2-3nm のサイズである。透過電子顕微鏡測定によるとその活性炭の壁はグラフェン構造に極めて近い。カーボンの真空前処理後に水蒸気を導入し、その後メタンを 100 気圧まで導入し、メタンのカーボンへの吸着量を測定した。細孔内で生成した吸着相の構造を非弾性中性子散乱およびシンクロトロン X 線回折によって調べた。

(2) カーボンナノリングの極性分子吸着特性と構造変化：12CPP 結晶を 383 K にて前処理後、77K と 195K での窒素、87K でのアルゴン、195K での二酸化炭素、295K での水蒸気、メタノール、エタノールの吸着等温線を測定した。同時に吸着量変化に伴う構造変化をその場シンクロトロン X 線回折から調べた。

(3) 単層カーボンナノチューブバンドル間隙空間を利用した炭素エッジ効果：SWCNT にトルエン中にてナフタレン ND と dihydroxy(DHN), dinitro(DNN), dimethyl, diamino 置換体を 298K にて超音波照射下にて吸着させた。吸着量はバンドル間隙体積の約 30% とした。この試料をキャラクタライズし、吸着活性を調べた。

(4) エッジ炭素の多いカーボン細孔体の創製と気体吸着活性：グラファイトから中性酸化グラフェンコロイド分散系とする。それを用いて氷の一方向成長を利用して酸化グラフェンモノリスを作成した。それを乾燥後に 573K にて Ar 中で加熱してグラフェンモノリスとした。グラフェン-KOH 混合物を 1073K にて加熱して高表面積化した。その試料を洗浄後にアルゴン中にて高温にて加熱処理した。試料をキャラクタライズし、吸着活性を調べた。

4. 研究成果

(1) カーボンナノ空間の高圧反応加速効果の定量的な明瞭化：

原子レベルでの 1 次元硫黄金属結晶生成：チューブ径が約 1nm の SWCNT あるいは 2 層カーボンナノチューブ (DWCNT ; Double Wall Carbon Nanotube) のチューブ空間中に硫黄原子の一次元原子鎖結晶が生成されることを示した。ここで一次元硫黄原子鎖結晶という意味は、透過電子顕微鏡 (TEM) での観察だけでなく、明瞭な X 線回折を示すからである。図 1 のチューブ径 0.60nm 中の TEM 像で硫黄原子の一次元鎖構造が明瞭に見えるが、シンクロトロン X 線回折 (図 2) でもシャープなピークが得られる。この図では直線状構造であるが、チューブ径が 0.68nm と太くなるとジグザグ鎖構造である。X 線回折は直線状とジグザグ状構造の両方の情報が含まれている。X 線回折ピークから硫黄原子間距離と結合角を知ることができる。X 線回折ではその硫黄原子鎖結晶は結合距離が伸びるものの、800 K でも安定である (図 2)。TEM ではこの原子鎖結晶の直接長さ測定は長すぎて困難であるが、X 線回折ピークから 100nm より長い。バルク状態では類似の構造ユニットは 90 万気圧以上でのみ存在するという報告 (前出：R. Steudel ; B. Eckert) がある事から、ナノチ

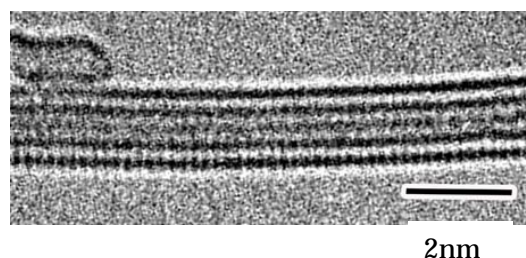


図 1 . 1 次元鎖硫黄の透過電子顕微鏡像

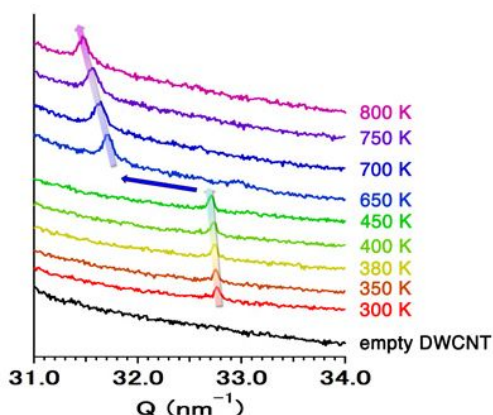


図 2 . 1D 硫黄結晶の X 線回折の温度変化

ューブの 1nm 程度の円筒カーボンスペースの強力な高圧圧縮効果が示された。原子が 1 次元に並んだ理想的な 1 次元結晶ができたこと、電気伝導度とラマン分光から金属であることが示せたことは極めて重要である(*Nature Comm.* 2013)。

カーボンナノ細孔空間のメタンハイドレートの加速的生成効果: 用いた活性炭はメタンハイドレート生成に適すると期待されるものを調製した。表面積が 3670m²/g であり、メソ細孔とミクロ細孔の容積がほぼ同じ 0.2cc/g である。ミクロ細孔は 1nm、メソ細孔は 2-3nm のサイズである。図 3 に示すのは 2°C にて活性炭存在下でメタン重量比がメタン圧力に伴いどのように変わるかを示している。ここで R_w は系に存在する水と活性炭の量比であり、 $R_w=1.8$ が活性炭の細孔内にフルに充填できる水の量に対応している。 $R_w=2.9$ と 4.1 は水が過剰な状態である。水がない状態での純粋メタンの吸着等温線と比べて、メタン圧力が 5MPa 以上になると、過剰な水がある場合は 2.2 倍から 2.5 倍程度も、メタンを吸着できる。この吸着量は 0.6 g メタン/g 炭素となり、従来の細孔体の吸着量より大きい。ハイドレートが生成開始する 3MPa は自然界のメタンハイドレート生成圧にほぼ一致するが、その生成速度に自然界に比べて 10 倍以上速くなっている。カ

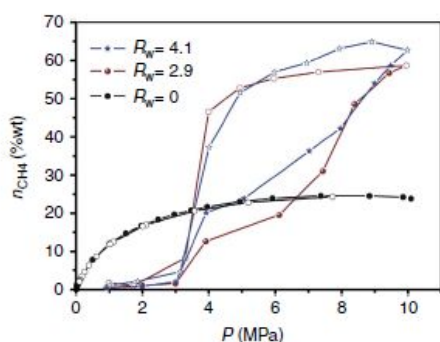


図 3.メタン吸着等温線への水共存効果

ボン上でのメタンハイドレートの確認は中性子を用いて決められる回転スペクトルおよびシンクロトロン X 線回折からなされた。この事例もカーボンナノ空間の特別な高圧圧縮効果に伴う反応加速を示している (*Nature Comm.* 2015)。

(2) カーボンナノリングの極性分子吸着特性と構造変化: カーボンナノリングは分子性結晶で、結晶構造からみると 1.3nm の有効な細孔があると期待され、77K での窒素吸着も普通に測定可能と考えられる。しかし、77K では窒素をほとんど吸着しない。195K では

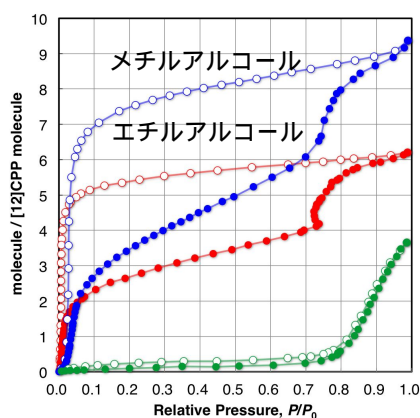


図 4 . カーボンナノリングの水とアルコール吸着等温線 (一番下のカーブ:水)

相当量の吸着が圧力増加とともに起こる。しかし、1.3nm の細孔であれば、低压域から著しい吸着が起こるはずである。このことは窒素分子が細孔入口で強い相互作用をして細孔内に入れないことを意味している。これはエッジの効果である可能性がある。アルゴンでも同様な現象が見られた。極性分子である水、メタノール、エタノールの吸着は図 4 のような特異な等温線となった。水は低压でほとんど吸着せず、カーボンナノリングが疎水的であることを示している。一方、メタノールとエタノールは低压から立ち上がり、相対圧 0.75 付近でジャンプを示し、著しいヒステリシスがある。このジャンプの前後でシンクロトロン X 線回折測定をすると、アルコール分子をより吸着するように、構造が歪むことが明らかになった(*Ang. Chem. Int. Ed.*改訂中)。

(3) 単層カーボンナノチューブバンドル間隙空間を利用した炭素エッジ効果: SWCNT バンドルの規則構造に由来する面間距離 1.50 nm がジニトロナフタレンをドープすると、図 5 に示すように 1.60nm に増大した。これらにフィットするナフタレン誘導体ドープモデルは、分子シミュレーションによると図 5 のようになる。これはナフタレン誘導体の

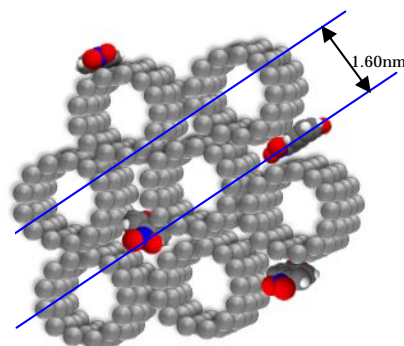


図 5. X 線回折から得られた SWCNT バンドル中のナフタレン誘導体ドープモデル

ると図5のようになる。これはナフタレン誘導体のエッジ炭素と官能基がバンドル間隙空間に導入されたとみることができる。これらの細孔性の変化は窒素吸着とアルゴン吸着によると、導入されたナフタレン誘導体の量にほぼ対応する。また、ナフタレンとその誘導体のドーピングによって、電気伝導度と近赤外領域の吸収スペクトルに大きな変化が見られた。図6には代表的な電気伝導度の温度

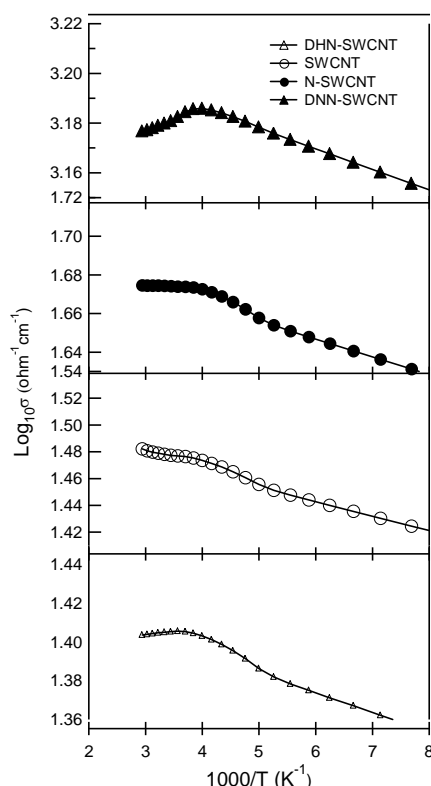


図6. ナフタレン及びその誘導体ドーピング SWCNT の電気伝導度の温度変化

変化を示す。ここでジニトロナフタレンをドーピングすると電気伝導度は約50倍増大する。ナフタレンおよびその誘導体ドーピング SWCNT は遷移金属酸化物で見られる半導体・金属転移に似ている温度変化を示す。光吸収スペクトルとナフタレンおよびその誘導体と SWCNT との間に強い電荷移動相互作用があることを示している。このために SWCNT の壁は電荷を帯び、4重極子を持つ二酸化炭素の吸着特性を高める (Faraday Discussion (2014), Adsorption (2013))。

(4) エッジ炭素の多いカーボン細孔体の創製と気体吸着活性：図7に示すように cm オーダーのモノリス形状の表面積が 2000m²/g に近い細孔性グラフェンモノリスを創製できた。この物質の基本構造は図7(b)に示すように平坦構造性の良いナノグラフェンであり、モノリスは多くのエッジ炭素を有することが分かる。見かけ密度は 0.05g/cm³ 程度であり、極めて軽い。

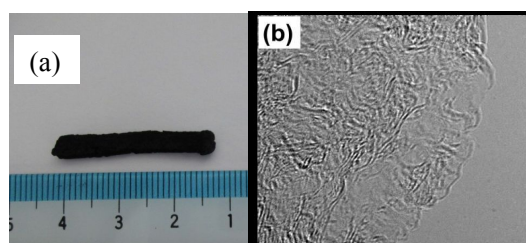


図7. グラフェンモノリス(a)とその透過電子顕微鏡像(b)

このグラフェンモノリスをアルゴン中で高温処理するとグラフェンの結晶化度がよくなり、グラフェンが積層化を開始する。そのようにしてエッジ炭素の割合と結晶化度を制御したカーボンが創製できることがわかった。これらの変化はラマン分光、X線回折および電気伝導度測定などから検討した (Carbon (2014) (2015))。これらエッジ炭素を制御したグラフェンモノリスの活性はキャパシタンス測定からみたところ、活性なエッジの寄与とみられるCV曲線がえられたが、その詳細は検討を要する (投稿中)。高い水蒸気吸着性も認められた。

その他にカーボンナノ細孔体への水蒸気吸着機構に関する研究から、極性分子である水との相互作用を検討した (Nature Chem. 2015)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 32 件)

Graphitic nanopores: Water capture in carbon cuboids, K. Kaneko, *Nature Chem.* **7**, 194-196 (2015). doi:10.1038/nchem.2193 (査読あり)

Methane hydrate formation in confined nanospace can surpass nature, M. E. Casco, J. Silvestre-Albero, A. J. Ramirez-Cuesta, F. Rey, J. L. Jorda, A. Bansode, A. Urakawa, I. Pera, M. Martinez-Escandel, K. Kaneko, F. Rodriguez-Reinoso, *Nature Comm.*, **6**, 6432-6440 (2015) 10.1038/ncomms7432 (査読あり)

Activation routes for high surface-area graphene monoliths from graphene oxide colloids, S. Wang, F. Tristan, D. Minami, T. Fujimori, R. Cruz-Silva, M. Terrones, K. Takeuchi, K. Teshima, F. Rodríguez-Reinoso, M. Endo, K. Kaneko, *Carbon*, **76**, 220-231 (2014) doi.org /10.1016/j.carbon.2014.04.071 (査読あり)

Enhanced CO₂ adsorptivity of SWCNT by polycyclic aromatic hydrocarbon intercalation, F. Khoerunnisa, D. Minami, T. Fujimori, S. Y. Hong, Y. C. Choi, H. Sakamoto, M. Endo, K. Kaneko, *Adsorption* **20**, 301-309 (2014) DOI 10.1007/s10450-013-9578-4 (査読あり)

Metal-semiconductor transition like behavior of naphthalene-doped single wall carbon nanotube bundles, F. Khoerunnisa, A. Morelos-Gomez, H. Tanaka, T. Fujimori, D. Minami, R. Kukobat, T. Hayashi, S. Y. Hong, Y. C. Choi, M. Miyahara, M. Terrones, M. Endo, K. Kaneko, *Faraday Dis.* **273**, 145-156(2014). DOI: 10.1039/C4FD90063D (査読あり)

Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes, T. Fujimori, A. Morelos-Gomez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tomanek, K. Kaneko, *Nature Comm.* **4**, 2162-2169(2013). DOI: 10.1038/ncomms3162 (査読あり)

Formation and properties of selenium double-helices inside double-wall carbon nanotubes: experiment and theory, T. Fujimori, R. Batista Santos, T. Hayashi, M. Endo, K. Kaneko, D. Tomanek, *ACS Nano*, **7**, 5607-5613 (2013). 10.1021/nn4019703 (査読あり)

Selective probe of the morphology and local vibrations at carbon nanoasperities, T. Fujimori, K. Urita, D. Tomanek, T. Ohba, I. Moriguchi, M. Endo, K. Kaneko, *J. Chem. Phys.* **136**, 064505-1 064505-5 (2012). doi:10.1063/1.3682771 (査読あり)

Formation of CO_x free H₂ and Cupstacked Carbon Nanotubes over Nano-Ne Dispersed Single Wall Carbon Nanohorns, S. Wang, T. Itoh, T. Fujimori, M. M. Castro, A. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *Langmuir*, **28**, 7564-7571 (2012).

dx.doi.org/10.1021/la3006986 (査読あり)
Collective Interactions of Molecules with an Interfacial Solid, K. Kaneko, T. Itoh, T. Fujimori, *Chem. Lett.* (Highlight Review), **41**, 466-475 (2012).

dx.doi.org/10.1246/cl.2012.466
Dynamic quantum molecular sieving separation of D from H-D mixture with nanoporous materials, S. Niimura, T. Fujimori, D. Minami, Y. Hattori, L. Abrams, D. R. Corbin, K. Hata, K. Kaneko, *J. Amer. Chem. Soc.* **134** (45), 18483-6 (2012). doi: 10.1021/ja305809u. (査読あり)

[学会発表] (計 22 件)

F. Khoerunnisa, A. Morelos-Gomez, D. Minami, T. Fujimori, T. Hayashi, M. Terrones, M. Endo, K. Kaneko
Semiconductor-metal transition like behaviour of naphthalene-doped single wall carbon nanotube bundles, Faraday Discussion: New Advances in Carbon Nanomaterials FD173, September 2, 2014, London, UK.
K. Kaneko, Enhanced interfacial functions of

carbon nanospaces, Physics at The Fall: Phase Transitions in Reduced Dimensions, Abstract 14-7, Nov. 14, 2014 Amherst (Buffalo) USA

[図書] (計 4 件)

Adsorption Properties, Chapter 5 in Comprehensive Inorganic Chemistry, Y. Hattori, T. Ohba, K. Kaneko, Elsevier, *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications*, (2013), vol. 5, pp. 25-44 Print ISBN: 9780080977744

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称: 単層カーボンナノチューブ、それを含む電極シート、その製造方法、および、その分散体の製造方法

発明者: フィトリ コエルニサ、金子克美

権利者: 信州大学

種類: C01B 31/02

番号: 51400048612

出願年月日: 平成 26 年 1 月 9 日

国内外の別: 国際

[その他]

ホームページ等 整備中。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 克美(KANEKO, Katsumi)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・特別特任教授
研究者番号: 20009608

(2) 研究分担者

藤森 利彦 (FUJIMORI, Toshihiko)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・准教授 (特定雇用)

研究者番号: 60586824

伊藤 努務 (ITOH, Tsutomu)

千葉大学・分析センター・特任助教
研究者番号: 40586822

南 太規 (MINAMI, Daiki)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・博士研究員
研究者番号: 20642060

TERRONES, Mauricio

信州大学・エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・特別特任教授
研究者番号: 20597877

CRUZ, Rodolfo

信州大学・エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・准教授 (特定雇用)
研究者番号: 30597878

FERDINAND, Tristan

信州大学・エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・研究員
研究者番号: 40597879