

# 長崎大学第3期中期目標・中期計画重点研究課題「次世代エネルギー関連技術に向けた革新的物質科学研究拠点」第13回講演会

## 第707回化学・物質工学セミナー

この度、長崎大学第3期中期目標・中期計画重点研究課題の第13回講演会を第707回化学・物質工学セミナーも兼ねて企画いたしました。  
万障お繰り合わせの上、ご参加下さい。

### 記

日時：2019年6月13日（木） 16：10～17：40

場所：長崎大学文教キャンパス 総合教育研究棟3F 大講義室

講演： ナノスケール界面の新規な分子機能

講師：信州大学 先鋭領域融合研究群，先鋭材料研究所 RISM  
特別特任教授 金子 克美 博士

### 概要：

ナノスケールの細孔空間は分子あるいはイオンに対して非常に強い分散相互作用ポテンシャル場を提供する。特にナノスケール細孔体は大きな表面積を持っているために、界面エネルギーが重要な支配因子であり、表面性固体とも呼ぶべきである。そのためにバルク相では考えられない界面現象を誘起する。この特性は人類が抱えている多くの課題解決に大いに寄与できると期待できる。有用な超臨界気体の貯蔵への応用性などもその一つである。<sup>1</sup>本講演では、典型的な表面性固体であるカーボンのナノ細孔およびナノスケール窓の持つ新奇な機能性について述べる。

### 強調化された分子間相互作用場によって発現する超高圧圧縮効果

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の空間中では、常圧以下において硫黄原子が互いにリンクした完全な1次元原子鎖金属結晶を形成する。明瞭なX線回折が見られるので原子的な意味での1次元結晶である。<sup>2</sup>このことはSWCNT空間内が90万気圧以上の高圧で硫黄を圧縮していることを示している。一方、高圧下で生成するメタンハイドレートの生成が2-3nmのメソ細孔があると促進されることも明らかにしている。<sup>3</sup>

### 疎水性カーボンナノ空間中への水分子の充填機構

カーボンは本質的に疎水的であり、水には濡れづらい。実際、ナノスケール細孔がないカーボンブラックは、高相対圧においても水蒸気を吸着しない。しかし、ナノスケールの空間があると、低圧では吸着が起こらないが、相対圧が0.6以上になると、細孔は水分子に充填される。それは水分子がクラスターを形成すると、水分子が極性を失い、実質的な中性分子様構造体(クラスター)になるためである。<sup>4</sup>この変化はあたかも疎水性から親水性に転移するかのように見える。<sup>5</sup>デトネーションダイヤモンドでも似た挙動を示す。<sup>6</sup>

### ナノスケール空間中での“電解質溶液”のCoulombの法則の部分的破れ

スーパーキャパシターで鍵となる構造要因がカーボンナノ細孔の構造とナノ空間中でのイオンの配列構造である。<sup>7</sup>イオンサイズの2-3倍のサイズのナノ空間では当然バルクの溶液構造とはとれない。イオ

ンはカーボンナノ水溶液系では部分脱水和を起こしている。<sup>8</sup> 粉末 X 線回折は1次元情報しか与えないが、Hybrid MC 法を適用すると、カーボンナノ細孔中に制約されたイオン集団の3次元分子間構造情報を得ることができる。イオン液体(EMI-TFSI)を0.7nmのスリット状細孔空間に導入すると、カーボンの壁に反対電荷が誘起されて、カチオンーカチオン、アニオンーアニオン間の Coulomb 斥力が軽減され、同種イオンが集積する。<sup>9</sup>

#### グラフェンにあるナノ窓の選択的空気分離機能

グラフェンに生じた分子スケールの欠陥は、分子およびイオンに対して吸着貯蔵機能はないが、開閉機能を有しているために、「ナノ窓」と呼ぶべきである。酸素、窒素、アルゴンよりも小さなグラフェンにあるナノ窓は、従来の分離膜とは異なる挙動を示す。ナノ窓の縁が相互作用する気体分子に合わせて、協奏的な動きをする。このために、ナノ窓が剛体とみなすと透過できない気体分子が透過できるようになる。この性質を利用すると従来の分離よりも1000倍以上大きな速度で、酸素と窒素を分離できるようになる。<sup>10</sup>

#### 参考文献

- 1) K. Kaneko, F. Rodriguez-Reinoso, Eds. “Nanoporous Materials for Gas Storage”, 2019, April, Nature Springer
- 2) T. Fujimori, A. Morelos-Gómez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tománek, K. Kaneko, *Nature Comm.* **4**, 2162 (2013).
- 3) M. E. Casco, J. Silvestre-Albero, A. J. Ramirez-Xuesta, R. Rey, J. L. Jorda, A. Bansode, A. Urakawa, I. Peral, M. Martine, K. Kaneko, R. Rodriguez-Reinoso, *Nature Comm.* **6**, 6432 (2015).
- 4) T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1560 (2004).
- 5) K. Kaneko, *Nature Chem.* **7**, 194 (2015).
- 6) E.-Zoraida Pina-Salazar, K. Urita, T. Hayashi, R. Futamura, F. Vallejos-Burgos, J. Włoch, P. Kowalczyk, M. Wiśniewski, T. Sakai, I. Moriguchi, A. P. Terzyk, E. Osawa, K. Kaneko, *Langmuir*, **33**, 11180 (2017).
- 7) M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.-L. Taberna, C.P. Grey, B. Dunn, P. Simon, *Nature Energy* article number 16070 (2016).
- 8) T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11860 (2002).
- 9) R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, T. Fujimori, P. Simon, Y. Gogotsi, J. Segalin, M. Biggis, K. Kaneko, *Nature Materials*, **16**, 1163 (2017).
- 10) F. Vallejos-Burgos, F.-X. Coudert, K. Kaneko, *Nature Comm.* (2018) **9**, 1812-1821.