

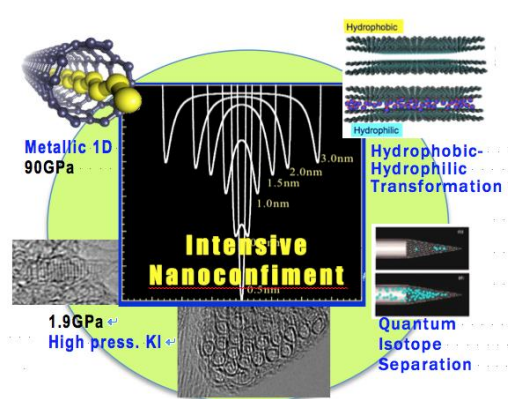
Accounts of Materials & Surface Research

High surface area-solids and molecular assemblies adaptable to nano-range environments

Katsumi Kaneko

Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University
kkaneko@shinshu-u.ac.jp

High surface area-solids such as single wall carbon nanotubilites and PCP (MOF) have huge surface area. Then the interfacial energy is enough large to vary intermolecular structure inside nanopore spaces and the nanoscale environment. Cu-based PCP can adsorb CO₂ with varying the lattice constant by about 30 % expansion /shrinkage. Nanoconfinement of KI and S inside carbon nanotubilites below ambient pressure induces formation of high pressure phase KI corresponding to 1.9 GPa and of atomically 1D sulfur chain crystal of metallicity corresponding to 90 GPa, being “*in-pore superhigh pressure effect*”. Hydrophobic carbon nanopore space can accept water through formation of water molecular clusters, giving rise to an apparent “hydrophobic-hydrophilic” transformation. Nanopores at low temperature give a promising route for highly efficient isotope separation (H₂, D₂) through quantum molecular sieving mechanism.



Keyword: Nanopore, Adsorption, Nanotube, Molecular interaction, Carbon

Katsumi Kaneko has been a distinguished professor of Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University since April, 2010. He moved from Graduate School of Science, Chiba University to Shinshu University in 2010. He graduated the master program of Chemistry of The University of Tokyo in 1971. Doctor of Science was awarded to research achievement in Chiba University by The University of Tokyo in 1977. He has developed nanospace molecular science, challenging to nanospaces nanomaterials engineering. He published more than 490 papers on international journals. His achievements were awarded by Chemical Society of Japan in 1999 and by American Carbon Society in 2007. He was in charge of president of International Adsorption Society from 2004 to 2007 and an editor of Adsorption Science and Technology (UK) for seven years. He is a fellow of Royal Society of Chemistry, International Adsorption Society, and Chemical Society of Japan. He was an IUPAC task group member on adsorption and porosity (*Pure. Appl. Chem*, 2015, 87, 1051-1069).



高表面積系固体と分子が示すナノ環境適応性

金子 克美

信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所

1. 高表面積系固体の多様性

人類の抱える種々の課題解決において、高表面積を有する固体の重要性が増している。表面過程の典型である触媒がそのよい例である。単位重量当たりの面積が大きければ、触媒活性がそれだけ高まるからである。吸着材などもそうであり、表面積がおおきければ吸着量が大きく、貯蔵あるいは除去能が高いと期待される。固体の比表面積を増大させるには超微粒子化か細孔化が必要である。両ルートともに重要であるが、細孔化ルートは表面積を大きくできると同時に表面過程とは異なる細孔空間による制約による独自機能をも期待できる。また、実用上は超微粒子よりも細孔体のほうが取り扱いやすい。そのようなことから、細孔体、特に表面積を大きくし、かつ細孔空間の著しい独自機能が現れるナノスケールの細孔を有するナノ細孔体に注目が集まっている。最近勧告された IUPAC の「ナノ細孔体」の定義は細孔径 w が 100 nm 以下の細孔を指しており、ほぼマイクロ細孔とメソ細孔からなる細孔とみなせる¹⁾。新 IUPAC 勧告でもマイクロ細孔 ($w < 2$ nm)、メソ細孔 ($2 < w < 50$ nm)、マクロ細孔 ($w > 50$ nm) と呼ぶので、厳密に言うとナノ細孔は小さなマクロ細孔まで含むことになる。ただし、軽分子の大きさの数倍であるマイクロ細孔だけでなく、小さめのメソ細孔も細孔固有の効果を分子・原子系に示すことが多いので、「ナノ細孔」をマイクロ細孔と小さめのメソ細孔とを纏めて表わす時に使うと便利である。

ナノ細孔は、特に分子とイオンとの相互作用が強く、自発的な作用として分子・原

子あるいはイオンを濃縮・分離する優れた機能を持ち、省エネルギー技術に役立つ。ナノ細孔に触媒機能をも付与すると極めて大きな影響力がある。ナノ細孔体は結晶性と非晶性ナノ細孔体に大別され、ゼオライトと活性炭はそれらの代表的物質である。非晶性ナノ細孔体の細孔構造は不均一であり、いかに細孔構造を制御するかが永年の研究課題である。1990 年以降、従来のナノ細孔性固体のイメージとは違った新規ナノ細孔体が次々と登場した。まず、非晶性でありながら規則的細孔構造による明瞭な X 線回折を示すメソ細孔性シリカと²⁾が、続いてカーボンナノチューブが登場した (1991 年)³⁾。カーボンナノチューブは新規物質と思われたが、実はカーボンファイバーとして実用化されていた材料が多層カーボンナノチューブ構造を持っていた⁴⁾。カーボンナノチューブは電気伝導性、熱伝導性、機械的特性等が従来の固体に比して著しく優れているので、広い応用が期待されている。この頃、森等によって配位子によりブリッジされた錯体結晶中の空間が吸着機能を有することが示された⁵⁾。それ以後、多孔性高分子錯体 (porous coordination polymer; PCP) あるいは金属有機構造体 (metal organic framework; MOF) の分野は爆発的に発展してきた⁶⁻⁸⁾。この PCP の中には柔軟性示すものがあり、剛性が特徴の固体概念とは相容れない。しかし、その半面全くあらたな見方で固体を見直す必要性を示唆している。もともと、“硬い”固体はマクロな世界のことであり、原子・分子レベルでみれば固体は格子振動をしており、ナ

ノスケールでは固体格子は硬くて動かないものではなく、温度と環境に応じて絶えず動ける状態にある。又、温度に依存するが、欠陥が固体に一定の柔軟性を生みだしている。特に固体表面は固体内側での結合に比べて不安定な結合状態にあり、表面の雰囲気にも大きく依存してその状態は“硬い”動かぬものではない。特に高表面積固体は表面部分のエネルギーが固体系のほぼ全体を支配している訳なので、その柔軟性は当然のこととも言える。

このように新たに登場した「ナノ細孔体」はいずれも将来性ある素材であり、各々の特性を伸ばしながら「人類生存のための技術」に寄与することが求められている。代表的ナノ細孔体の特性を比較してみると、ナノ細孔性カーボンの特徴は顕著であり、電気伝導性と熱伝導性に優れている。PCPは現状では課題が多いが、デザイン性に優れているために、合成化学手法により今後の発展性が大きく、特性は大いに改善されると期待してよい。高表面積化にはマイクロ細孔導入が一番有効であるために、軽原子が多いPCPはその意味でも有望である。しかし、分子次元の大きさのマイクロ細孔系において、しばしば細孔内拡散障害を生ずる。なぜならばマイクロ細孔と分子との相互作用は特に大きく、細孔入口で分子が安定に吸着・固定されてしまい、更なる分子の細孔内への吸着を妨げるからである。マイクロ細孔の触媒能に優れるゼオライトにおいては、特にマイクロ細孔内拡散障害を除くことが求められている。マイクロ細孔による拡散障害の解決法は、マイクロ細孔を長くせず、対象分子がマイクロ細孔の入り口に容易に接近できるようにメソ細孔を導入することである。例えば、典型的メソ細孔性カーボンであるカーボンエアロゲルを鋳型として、ゼオライトであるZSM-5、NaY等に均一なメソ細孔を賦与できる⁹⁾。マイクロ細孔性カーボンも同じように考えることができる。この場合にはメソ細孔が生成する賦活をして、

多量のマイクロ細孔に少量のメソ細孔を付与する。このようにするとマイクロ細孔内拡散が困難な色素分子の吸着速度を増大できる¹⁰⁾。上で述べた細孔体のうちPCP以外は細孔壁が構造を支える壁組み細孔体であり、柱が3次元空隙構造を形成しているPCPとは大きく異なる。

また、ナノ制約を厳密に議論する時にはマイクロ細孔評価を注意深い行う必要がある。マイクロ細孔の評価窒素吸着等温線に対するBET表面積解析法によるとマイクロ細孔評価において大きい場合には40%の表面積の過大評価¹¹⁾、細孔径の20%程度の過小評価をする¹²⁾。87Kでのアルゴン吸着および細孔場効果を除去した評価法¹¹⁾を用いる必要がある。

2. 柱組み細孔体あるいは壁組み細孔体と分子との相互作用

分子と固体の相互作用には「吸着」「物理吸着」「化学吸着」「吸収」「吸蔵」「収着」および「触媒作用」が知られている。「触媒作用」は「化学吸着」を経て分子を転換する現象で、濃縮現象を表す他の現象とは異なる。「収着」は「物理吸着」と「吸収」を統合する概念である。「吸着」は濃縮現象一般を表わしたり、「物理吸着」を指す。従って「物理吸着」「化学吸着」「吸収」「吸蔵」が基本的な現象を表わす概念である。この4現象の明確な判別は相互作用する時における分子と固体の構造が変わるか否かで行うとよい¹³⁾。これらの相互作用の定義は確立していないが、上記の定義では4現象を明確に規定できる(Table 1)。分散相互作用を主たる求引相互作用とする物理吸着では、分子も固体も構造は変わらない。一方、化学吸着時には分子は構造を変えるが、バルク固体の構造は不変である。もちろん固体表面層は変化する。モンモリロナイトと水との例にみるように、吸収では分子は変わらずに固体構造のみが変化する。後述のPCPのゲート吸着はこの判別法によると吸

収である。「吸蔵」ではパラジウムと水素の相互作用のように、固体も分子も構造を変える。本稿では分子と固体との求引相互作用が主である「物理吸着」と「吸収」に関わる話題を紹介する。

Table 1. Structural change on interaction between a molecule and solid

	Molecule	Solid
Physical adsorption	x	o
Chemisorption	o	x
Absorption	x	o
Occlusion	o	o

Here “o” and “x” indicate a structural change and no change on interaction between a molecule and solid, respectively.

分子と固体との求引相互作用は、分子の固体表面からの垂直距離を z とすると、 z^{-3} の依存性で変わる。Figure1 は分子と固体表面との相互作用が分子—表面間距離(垂直距離という)によって変化する様子を示す。この図で分かるように分子サイズの 4–5 分子倍の距離になると求引相互作用がほぼゼロになる。軽分子のサイズは 0.4nm 以下であることが多いので、1nm 程度の距離に居る分子までが有効に相互作用できる。表面が二つあると、それら表面と分子との相互作用を加算する必要がある。表面二つに挟まれた空間はスリット細孔空間であり、活性炭細孔のモデルでもある。二つの表面間距離が 1nm 程度であると、相互作用ポテンシャルの重なりが著しくナノスケール空間作用の特徴が現れる。つまり、ナノスケールの細孔は分子に対して特別に強い相互作用ポテンシャルを与え、特別な物理化学作用を誘起する。この分子と細孔との相互作用は細孔壁構成原子と分子間の対相互作用を加算するので、当然ながら、

分子と細孔との相互作用は細孔構造に大きく依存する。相対的に細孔壁原子と分子間距離が小さいために、ナノチューブのような円筒形空間内にある分子はスリット型細孔よりもはるかに大きな相互作用ポテンシャルを受ける。

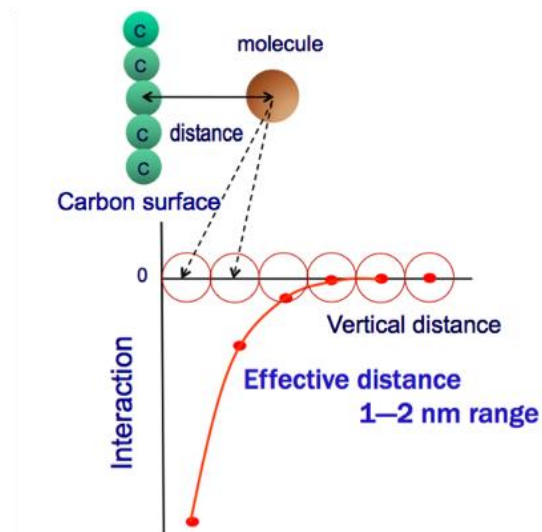


Figure 1. Vertical distance dependence of dispersion interaction between a molecule and surface (carbon surface)

壁構造の違いはどうかというと、壁組み細孔体と柱組み細孔体との分子との相互作用は大いに違う。PCP に代表される柱組み細孔体は壁組み細孔体よりも重量当たりの高い空隙率を実現できる。PCP の高表面積と大きい細孔容積は柱構造に起因する。吸着

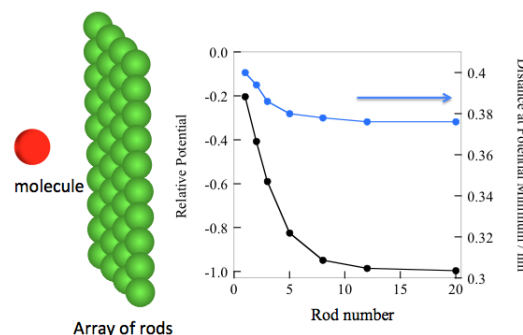


Figure 2. Dependence of interaction potential minimum position on carbon rod number for an N₂ molecule

の強さを決める求引相互作用から、壁組み細孔体と柱組み細孔体を比べると柱組み細孔体が不利である。Figure 2 は炭素原子からなる柱を隙間なく壁を形成していく時の窒素分子との相互作用ポテンシャルとポテンシャル極少の位置が柱の数によってどのように変わるかを示している¹⁴⁾。この相互作用ポテンシャルは Lennard-Jones ポテンシャルにより求めている。これから1本の柱と分子との求引相互作用は大変に弱い、柱が増えて壁を形成すると相互作用ポテンシャルの井戸が著しく深くなるのがわかる。したがって吸着の強さ、つまり低圧力域からの吸着あるいは超臨界気体の吸着には壁組み細孔体が有利であるが、蒸気の吸着には柱組み細孔体が有利である。ターゲット気体分子に対応して、柱の幅をある程度広げて得られる柱組み構造と壁組み構造の中間的構造は、超臨界気体の大量貯蔵に適していると予想できる。

3. ナノスケール環境に応じて可逆的に構造を変える細孔体—コンプライアント細孔体

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の炭素原子は全て表面にあり、分子との相互作用ポテンシャルの異なる内壁と外壁があり、普通の固体とは大いに異なる。つまり、SWCNT では表面エネルギーの寄与が大きく、「表面性固体」と呼ぶべき新固体物質である。このため表面性固体は固体近傍のナノスケール環境に鋭敏であり、分子—壁間相互作用の大きさによっては、その構造さえも変える。SWCNT の骨組構造は共有結合で形成された強固なものであるために、分子吸着によって大きな変形を生むまでには至らない。しかし、RBM とよばれるチューブの動径方向の振動数は分子吸着によって鋭敏に変化し、理論検討によると SWCNT への吸着が起こると、RBM の振動数が吸着分子の分子量に比例して高波数シフトする¹⁵⁾。その振動数のシフトは数万気圧で SWCNT 周囲を圧縮したと同程度とな

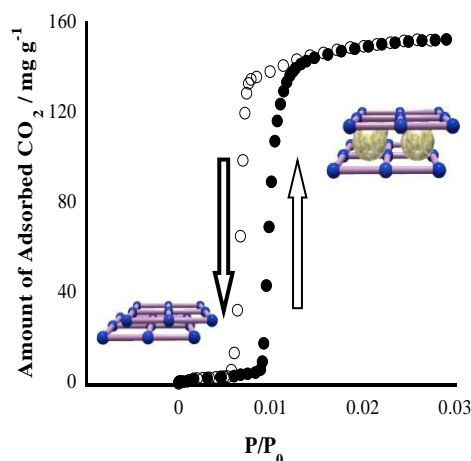


Figure 3. CO₂ adsorption isotherm of Cu-based PCP(ELM-11) at 303K

る^{16,17)}。つまり、ナノレベルでの分子吸着は、マクロな超高压圧縮作用に対応する。壁組み細孔体である活性炭ではナノスケールのグラフィティック構造を sp³ 結合によってブリッジしているために、細孔中への壁間細孔への分子吸着によって、細孔壁ならびに細孔が変化する。その例として、水蒸気吸着が起こるとグラフィティックユニットの層間距離が短くなり、一方スリット細孔は大きくなる^{18,19)}。柱組み細孔体は柱と柱のジョイント結合が配位結合であり、柱間結合には水素結合が関与していることが多いので、壁組み細孔体に比べると、本質的に構造柔軟性を呈しやすい。実際に PCP では分子吸着時に、構造を大きく変える場合が知られている。Figure 3 に示すのは層状構造体の銅系 PCP (ELM-11) の二酸化炭素吸着等温線である。この吸着等温線は従来の気体吸着等温線と全く異なり特定の閾値の圧力で吸着が起こり、脱離も特定圧で一気に起こる。そのため矩形の吸着ヒステリシスを有する独特の吸着等温線が得られる。この現象を我々は「ゲート吸着」と名づけた²⁰⁻²⁴⁾。吸着及び脱着圧を吸着ゲート圧と脱着ゲート圧として、温度変化を調べると、相平衡の熱力学的関係式である vant Hoff 式に従う。このことは ELM-11 と気体 (二酸

化炭素あるいはメタンなど) が新しいクラスレート化合物の固相を形成すると見做すべきであることを示している²³⁾。そのためゲート吸着は厳密に言うならば「ゲート吸収」と呼ばなければならない。このゲート吸着の開閉のバネ定数はゲート圧力から推定され、水素結合のオーダーである²²⁾。CO₂吸着時に ELM-11 の c 軸が 28 % 伸び、脱着時には収縮する。驚いたことに、この伸縮には繰り返し性があり、結晶構造は維持される。あたかも PCP 結晶が二酸化炭素呼吸をしているようである。同様な吸着は近藤等によって他の層状 PCP でも見出された²⁵⁻²⁸⁾。ゲート型吸着と脱着の応用上のメリットは、必要なエネルギー当たりで、実効貯蔵量が大きい点にある。天然ガス貯蔵への応用検討もなされたことがある²⁹⁾。類似の現象は Férey, Llewellyn 等による MIL-53 でも認められ^{30,31)}、Breathing と呼ばれている。Breathing ではゲート吸着とは異なり、構造が狭い菱形から気体吸着に連れて広がった菱形に変形する。狭い菱形の構造の時にも気体を吸着する。PCP のコンプライアント性に由来するゲート吸着は北川等により更に多くの PCP で見出されるに至っている^{32,33)}。その機構についても Coudert, Fuchs 等の浸透圧自由エネルギーを用いる理論的なアプローチ^{34,35)}、田中等の Helmholtz 自由エネルギーからのアプローチ³⁶⁾により理解が進んできている。最近では実験的に吸着時のナノ細孔体の伸びを測定し手、吸着理論との対応をみようとしている³⁷⁾。

4. 10²nm オーダーの差異を認識するナノ細孔:量子分子マイクロポアフィリング

分子の波動性による揺らぎの程度を de Broglie 波長 $\lambda_T = h/(2mkT)^{1/2}$ で評価できる。H は Planck 定数、T は温度、m は分子量であり、k は Boltzmann 定数である。20 K

における軽分子である水素と重水素の λ_T は各々 0.30 nm、0.17 nm であり、大きな差がある。77 K になると水素と重水素のは λ_T 各々 0.14 nm、0.11 nm であり、差は 0.03 nm と小さくなる。しかし、この差はナノスケールであるマイクロ細孔では、大きな意味がある。軽分子の量子性に由来する揺動によって同位体分子の実効的大きさが違ってくるために、ナノ細孔への吸着に際しては優れた分離能が期待される。金子等は 4.2 K におけるスリット型ナノ細孔中でスリット幅方向での並進運動の量子化により、ヘリウムが固定粒子サイズよりも大きいことを示唆した³⁸⁾。Beenakker らは簡単なポテンシャル井戸の中の粒子モデルを用いて、ナノチューブ空間の量子分子篩作用を理論的に予測した³⁹⁾。その後 Johnson 等を中心にして経路積分法等の取り扱いによって量子分子篩作用の可能性をより明確に示した⁴⁰⁾。しかし実験的検証は大幅に遅れ、田中等によって単層カーボンナノホーン(SWCNH)について低温実験と量子シミュレーションから初めて検証された⁴¹⁾。その後、SWCNT、PCP、あるいは AlPO₄ 等について、低温実験と量子シミュレーションを用いて研究がなされ、量子分子篩効果が実証された⁴²⁻⁴⁴⁾。

この量子分子篩作用は量子流体系のナノ細孔での物理吸着であり、全く新しい物理吸着分野の誕生と言ってよいであろう。量子分子篩については、重水素の濃縮分離などへの応用が期待されているにもかかわらず、むしろ理論的研究が盛んであり、実験的検討は必ずしも十分ではない。一方、吸着速度過程における量子分子篩効果も興味深い課題である。重水素と水素の混合ガスを 77 K で吸着選択係数を測ると、1nm 程度のスリット細孔の活性炭素繊維(ACF)で 1.6、1nm より小さな円筒細孔のゼオライトでは 3 が得られる⁴⁵⁾。Figure 4 には 1 : 1 重水素と水素混合ガスの吸着選択係数の時

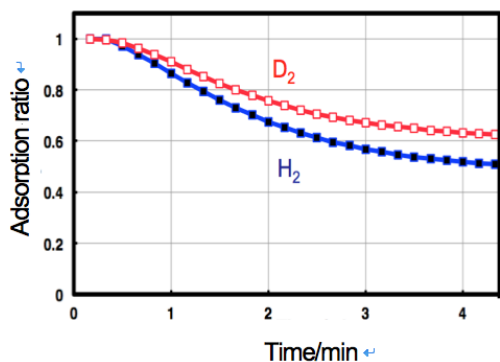


Figure 4. Adsorption of D₂ and H₂ from 1:1 D₂ – H₂ mixed gas on ACF (0.7nm) at 77K

間変化を示す。分子量が大きな重水素が量子効果で小さいためにより多く吸着される様子が示されている。最近ではメタン、重水素メタンにおいても量子分子篩効果が吸着平衡測定と流通法の両者で示されるに至っている。また、一方では量子液体のナノ細孔空間中の特異な挙動の研究も開始されている⁴⁶⁾。

5. 水分子のクラスター化によるみかけの疎水性・親水性“転移”

分子レベルで固体表面の親水性・疎水性を評価する方法として水蒸気吸着等温線がある。相対圧が小さいところで吸着量が大きく立ち上がると水分子・固体表面間相互作用が強いので、表面は親水的であると判断できる。IUPAC¹⁾のV型の吸着等温線のように、低相対圧でほとんど水蒸気吸着を生じない場合は、水分子と固体表面間相互作用が極めて小さく、疎水的と言える。結晶化度のよいカーボンブラックは水蒸気を殆ど吸着しないので疎水的である。ただし、sp³炭素からなるエッジ炭素リッチなカーボン表面は弱い化学吸着性を示す⁴⁷⁾。従って、疎水性はsp²炭素のπ共役面の寄与によるものである。

さて、通常のカーボンのマイクロ細孔はsp²炭素のπ共役面からなっている。疎水性の

疎水性のマイクロ細孔があるカーボンは独特の水蒸気吸着挙動をする。マイクロ細孔を有するピッチ系活性炭素繊維 (ACF) の水蒸気吸着等温線を Figure 5 に示す。これらの ACF 試料の平均細孔径は 0.6 nm、1.0 nm、1.1 nm であり、細孔径が大きくなる程、吸着等温線の立ち上がり相対圧が大きくなり、吸着ヒステリシスも顕著になる。0.6 nm 細孔の場合にはヒステリシスがほとんどない⁴⁸⁾。細孔径が 1.0 nm と 1.1 nm の ACF の場合に

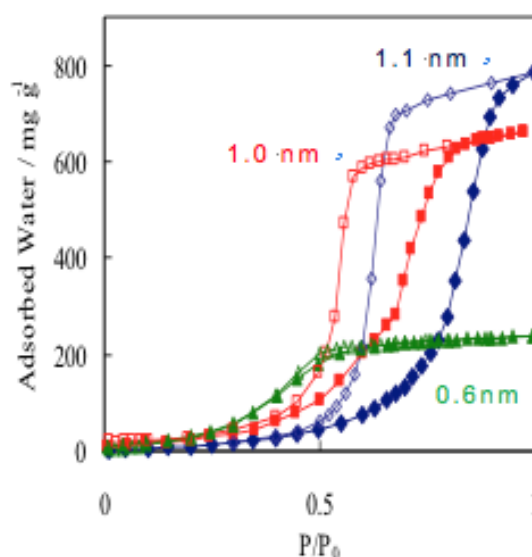


Figure 5. Water vapor adsorption isotherms of activated carbon fibers (ACFs) having different pore widths at 303 K

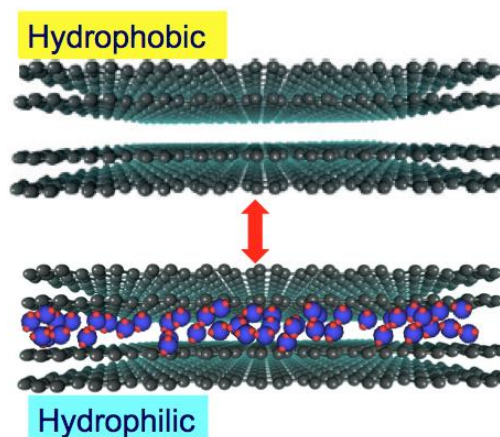


Figure 6. Apparent hydrophobic-hydrophilic transformation upon water adsorption in carbon slit-pores

は、Figure 6 に示すように、あたかも疎水性固体が親水性固体に転移するようである。実はこの現象は 100 年にわたる長い未解決課題であった⁴⁹⁾。大場・金子はこの基本的理由が水分子クラスターの成長による自己安定化による”クラスター関与フィリング”機構による事を示した⁵⁰⁻⁵²⁾。従って、疎水性カーボン細孔空間への水分子の充填現象は、ナノスケール空間に対して分子が適応性を獲得するための典型的な例とみなせる。吸着ヒステリシスは吸着過程が準安定であり、脱着過程が平衡過程であることに由来する。準安定状態はクラスターの集合状態である。これが極めて安定で平衡状態とのエネルギー差は極めて小さい。このために明瞭なヒステリシスを生ずる⁵³⁾。最近、太さの異なる単層カーボンナノホーンの水蒸気吸着測定から、5nm のメソ細孔まで上述の機構が適用できることが分かってきた⁵⁴⁾。

疎水性のカーボンナノ細孔空間中では水分子が水素結合を形成して、安定性を獲得することから、メタンハイドレートのような包接化合物の生成促進が期待される。しかし、メタンハイドレートの格子定数が 1.2nm であることから、1.4 nm 程度のカーボンマイクロ細孔ではその効果は顕著ではない⁵⁵⁾。ところが、2-3 nm のカーボンメソ細孔を用いて調べると、メタンハイドレート生成速度はカーボンメソ細孔が無い場合の 20 倍以上になる⁵⁶⁾。ハイドレート生成はメタンに限らず、二酸化炭素などでも期待できるので、今後多くの系で見出されると期待できる。

6. In-pore 超高压効果による高压相誘起と原子的 1 次元鎖結晶生成

カーボンのナノ細孔は深いポテンシャル井戸を提供するので分子や原子は高密度状態で充填する。つまり高压圧縮状態に近い状態で原子と分子はナノ細孔中に充填している。最初に見いだされた端的な例は、常

磁性分子の NO についてである^{57,58)}。ACF のスリットカーボン細孔中で NO は 98%以上が反磁性のダイマーになっている。これは NO を吸着したカーボンの磁化率測定から証明された。その後、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)においても同様なことが起こることが Yates らによって示された⁵⁹⁾。NO の室温におけるダイマー生成は 2 万気圧程度の圧縮効果に対応している⁶⁰⁾。この NO ダイマーは細孔内に Pt 等があると室温で分解し窒素を生成する反応を引き起こす⁶¹⁾。ナノ細孔空間内での分子運動レベルで、分子がどのように圧縮された状態になっているかを、単層カーボンナノホーン内のメタンの振動回転運動から調べることができる。メタンの沸点 111.7 K 付近で、振動回転スペクトルを測定した結果を Figure 7 に示す⁶²⁾。ナノホーン中のメタンの回転構造が、バルクのメタンのそれとは違って、不明瞭になる。これはメタン分子間がお互いに接触して、メタン分子の回転運動が制限されていることを示している。高压効果の端的な例は KI 結晶の高压相転移である。KI 結晶では 1.9GPa の超高压を印加しないと高压相に転移しない。ナノホーンの中に K I

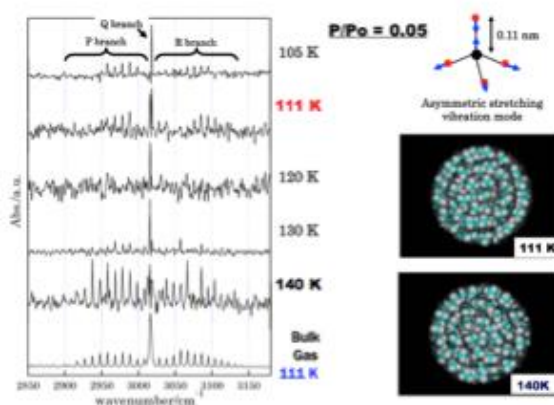


Figure 7. Rotational structure change of vibration spectrum of asymmetric stretching vibration mode of methane with elevation of temperature and packing models of methane molecules at 111 K and 140 K at $P/P_0 = 0.05$. The spectrum of bulk methane gas at 111 K is shown for comparison

を減圧下で導入して、ナノ空間中の生成物を X 線回折と高分解能電子顕微鏡によって調べると、高圧相に近い構造が生成する⁶³⁾。つまり、1.9GPa もの超高压を印加しなくても自発的に円筒型のカーボン空間中で高圧相が生成する。

更に著しい超高压効果は硫黄・ナノチューブ系で明瞭に示された。ナノチューブ (SWCNT および二層カーボンナノチューブ (DWCNT)) 中に硫黄を減圧下で導入すると原子的な 1 次元鎖結晶が生成する。何故 1 次元結晶と言うかという明瞭な高分解能電子顕微鏡像とシャープな X 線回折ピークが認められるためである。Figure 8 に見るように、DWCNT 内側に透過電子顕微鏡観察によると硫黄原子からなるジグザグおよび直線状鎖構造が生成している⁶⁴⁾。チューブ径が 0.60nm の DWCNT の場合には完全に硫黄原子鎖は直線状であり、硫黄間の原子間距離に対応するピークが X 線回折でも測定できている (Figure 9)。バルク硫黄の硫黄原子間距離は 0.20 nm なので、CNT 中の結合距離のほうが僅かに短い⁶⁵⁾。SWCNT はチューブ径が大きいために硫黄原子鎖が二本生成している。明瞭な透過電子顕微鏡像が原子解像度で得られているので、これらの硫黄原子鎖結晶は電気伝導性が高い。二層カーボンナノチューブ (DWCNT) 中のほうが SWCNT よりも明瞭な像が得られている。

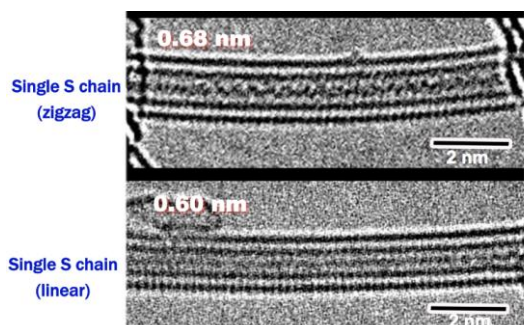


Figure 8. High resolution transmission electron micrographs of 1D sulfur atomic chain crystals inside DWCNT of 0.68 and 0.60 nm in tube diameter

DWCNT 中では電子線照射による硫黄鎖の損傷が少ないためである。硫黄原子鎖結晶の電気伝導性が良いことは、電気伝導度とラマン分光測定からも裏付けられ、硫黄原子鎖結晶は金属とみられる。実際、300 K での電気抵抗値は SWCNT で $1.1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 、S-SWCNT で $5.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であり、硫黄原子鎖が生成すると抵抗値が半減している。ただし、この電気伝導度はナノチューブ間の接触抵抗が効いてくるバッキーペーパー試料で測定している。そのために、一本の硫黄含有ナノチューブについての測定が更に必要である。この一次元硫黄はナノチューブ空間中では相当に安定であり、800K でも、ブロードながら X 線回折ピークが認められる。硫黄が金属になるには 90GPa の高圧が必要と言われていていることから⁶⁶⁾、カーボンナノチューブの空間には超高压圧縮作用があると言える。同時に硫黄はナノスケール環境に適応して、1 次元の鎖結晶を形成する能力をもっている。これらの超高压圧縮効果については統計力学的な検討が Gubbins 等によって開始されている^{67, 68)}。まだカーボンスリット細孔についてである

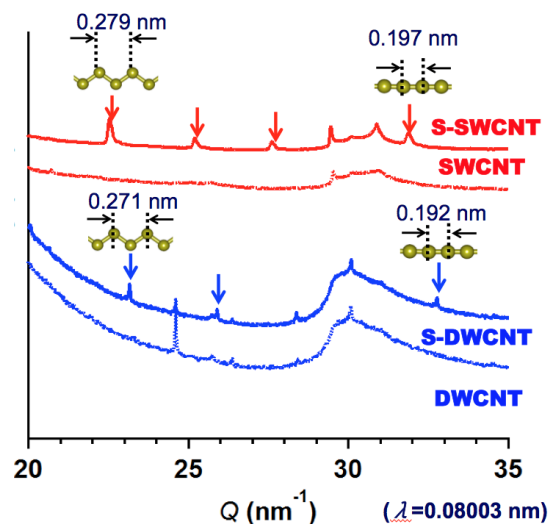


Figure 9. Synchrotron X-ray diffraction patterns of atomically 1D sulfur inside SWCNT and DWCNT. Sharp peaks of SWCNT and DWCNT come from impurities. We can observe several peaks of 1D sulfur inside CNT of different tube diameters

が、統計力学的にスリット細孔壁に垂直および水平な圧力が定義されている。この解析によると重要なのは水平圧力である。このことから分子は細孔内で細孔壁に平行方向に極めて大きな圧縮圧力を受けていることになる。そのために分子・原子系はその圧力に適応する構造を形成しようとしていると理解してよい。

7. イオンも姿を変える—水和イオンの部分脱水、有機イオンの特異イオン間配列、同種イオンの濃縮構造

カーボンの細孔中ではイオンが部分的に脱水していることは、X線吸収により明らかにされており、最近ではスーパーキャパシタの分野で、脱水あるいは脱溶媒概念が広く市民権を得ている⁶⁹⁾。スーパーキャパシタ技術にはカーボン細孔中のイオン制約科学の知見が必須で、基礎科学の大きな役割が期待されている。⁷⁰⁾ 細孔内の脱水現象は大久保らによって継続的に検討されている^{71, 72)}。有機溶媒中での有機イオンもカーボン細孔径に応じて、イオン間配列構造を変える⁷³⁾。最近になり細孔中のイオン液体についてハイブリッドリバースモンテカルロ法をブリッジしたX線散乱法を適用すると、0.7nmのスリットカーボン細孔中で、アニオンの最近接カチオン位置にアニオンが割り込んでいることが明らかとなった。カチオンについても同様な割り込み構造がある⁷⁴⁾。同種イオン間の大きな静電反発を補償する作用がなければならない。カーボン壁にイメージチャージが発生して、同種イオン間斥力を低減しているためとみられる。この原理を活用するとスーパーキャパシタ開発に際して電荷貯蔵量の大きなカーボンの設計が可能となる。また、これまで理解できなかったイオンに関する課題解決をも期待できる。

8. ナノ空間の分子科学から材料工学へ

バルク条件では圧力の印加、温度の低下という熱力学的条件変化で誘起される現象が、著者等の研究によって、固体ナノ空間への分子・原子閉じ込めによって温和な熱力学的条件で容易に生ずることが示された。また、固体ナノ空間のサイズと形状によっては、通常の熱力学的条件とは異なる分子環境を提供できるために、特別な分子間集合構造をも生成できる。特に強い分散相互作用由来の求引力場を有するカーボンナノチューブのナノ空間では、数十GPaにも対応する超高压圧縮効果も見いだされた。この超高压圧縮効果は、安全で省エネルギーな新規有用材料の創製へと道を開く可能性がある。更に、分散相互作用よりも静電相互作用が強い水系に対しては、疎水性空間が種々の包摂化合物生成に大きな効果を与えている。しかし、疎水性空間内では水分子のあり方についても未解明のことが多い。イオン系については、未知な領域であり、今後の研究によって、新たな事実がまだ多く見いだされるであろう。カーボンナノ空間中におけるカチオン・カチオンおよびアニオン・アニオン間の異常接触効果はその一例にすぎない。

謝辞 科学研究費（基盤研究A (21241026, 24241038)、JST (COI、エキゾチックナノカーボン、Concert Japan プログラム等) およびNEDOなどの諸研究費によって、上記研究は推進された。また、引用論文著者名に記載されている多くの研究者との共同研究によるものであり、ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, Francisco Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051–1069.
- 2) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988–992. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*

- 1992, 359, 710-712
- 3) S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56-58.
 - 4) A. Oberlin, M. Endo, *J. Cryst. Growth*, **1976**, 32, 335-349.
 - 5) W. Mori, T. Sato, C. N. Kato, T. Takei, T. Ohmura, *Chem. Record*, **2005**, 5, 336-931.
 - 6) H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8875-8883.
 - 7) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angw. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 428-431.
 - 8) F. Coudert, A. Boutin, M. Jeffroy, C. Mellot-Draznieks, A. Fuchs, *Chem. Phys.*, **2011**, 12, 247-258.
 - 9) Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6044; Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams and K. Kaneko, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 896-910.
 - 10) S. Lei, J. Miyamoto, H. Kanoh, K. Kaneko, *Carbon*, **2006**, 44, 1884-1890.
 - 11) K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara, *Carbon*, **1992**, 30, 1075-1088.
 - 12) S. Wang, D. Minami, K. Kaneko, *Micro. Meso. Mater.* **2015**, 209, 72-78.
 - 13) Y. Hattori, T. Ohba, K. Kaneko, Adsorption Properties, Chapter 5 in *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications*, Elsevier **2013**, 5, 25-44
 - 14) 大場友則(千葉大学)の計算による。
 - 15) S. M. Gatica, A. D. Lucking, M. W. Cole, G. D. Mahan, *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, 085406.
 - 16) H. Honda, C.M. Yang, H. Kanoh, H. Tanaka, T. Ohba, Y. Hattori, S. Utsumi, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3220-3222
 - 17) U. D. Venkateswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley, P. C. Eklund, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 10928-10934.
 - 18) T. Suzuki, T. Kasu, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 191, 569-573.
 - 19) Y. Fujiwara, K. Nishikawa, T. Iijima, K. Kaneko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87, 2763-2768.
 - 20) D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 335, 50-56.
 - 21) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.*, **2006**, 6, 2581-2584.
 - 22) S. Onishi, T. Ohmori, T. Ohkubo, H. Noguchi, L. Di, Y. Hanzawa, H. Kanoh, K. Kaneko, *App. Surf. Sci.*, **2002**, 196, 81-88.
 - 23) H. Noguchi, A. Kondoh, Y. Hattori, K. Kanoh, H. Kajiro, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13851-13853.
 - 24) H. Kanoh, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, A. Todoh, Y. Hattori, W.C. Xu, M. Inoue, T. Sugiura, K. Morita, H. Tanaka, T. Ohba, K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 334, 1-7.
 - 25) A. Kondo, H. Noguchi, L. Carlucci, D. M. Proserpio, G. Ciani, H. Kajiro, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Amer. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12363-12363.
 - 26) A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, L. Carlucci, P. Maercandelli, D.M. Proserpio, H. Tanaka, K. Kaneko, H. Kanoh, *J. Phys. Chem. C* **2006**, 110, 25565-25567.
 - 27) H. Kajiro, A. Kondo, K. Kaneko, H. Kanoh, *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, 11, 3803-3845.
 - 28) A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, L. Carlucci, D.M. Proserpio, G. Ciani, K. M. Takata, H. Seki, M. Sakamoto, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh *J. Amer. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10512-10522.
 - 29) 経産省:地域新生コンソーシアム研究開発事業(新規吸着材を利用した自動車搭載用メタン貯蔵システムの開発), 2002-2004.
 - 30) S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millane, T. Loiseau, G. Férey, *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13519-13521
 - 31) C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A.

- Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2246-2251.
- 32) T. Uemura, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1228-1236.
- 33) Y. Takashima, V. M. Martinez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nature Comm.*, **2011**, *2*, 168, doi:10.1038/ncomms1170.
- 34) F.-X. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14294-14302.
- 35) F.-X. Coudert, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs, A. Boutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11329-11331.
- 36) H. Tanaka, S. Hiraide, A. Kondo, M. Miyahara, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 11533-11543.
- 37) C. Balzer, S. Brameier, A. V. Neimark, G. Reichenauer, *Langmuir*, **2015**, *31*, 12512-12519.
- 38) K. Kaneko, N. Setoyama, T. Suzuki, *Characterization of Porous Solids*, **1994**, *87*, 593-602.
- 39) J. J. M. Beenakker, V. D. Borman, S. Y. Krylov, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *232*, 379-382.
- 40) Q. Wang, S. R. Challa, D. S. Sholl, K. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, 956-959.
- 41) H. Tanaka, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7511-7516.
- 42) D. Noguchi, H. Tanaka, T. Fujimori, H. Kagita, Y. Hattori, H. Honda, K. Urita, S. Utsumi, X.-M. Wang, T. Ohba, H. Kanoh, K. Hata, K. Kaneko, *J. Phys. Condens. Mater*, **2010**, *22*, 334207-334221.
- 43) D. Noguchi, H. Tanaka, A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6367-6372.
- 44) H. Tanaka, D. Noguchi, A. Yuzawa, T. Kodaira, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Low Temp. Phys.*, **2009**, *157*, 352-373.
- 45) S. Niimura, T. Fujimori, D. Minami, Y. Hattori, L. Abrams, D. R. Corbin, K. Hata, K. Kaneko, *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18483-18486.
- 46) P. Kowalczyk, A. Terzyk, P. Gauden, S. Furmaniak, K. Kaneko, T. Miller, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3367-3372
- 47) M. Asai, T. Ohba, T. Iwanaga, H. Kanoh, M. Endo, J. Campos-Delgado, M. Terrones, K. Nakai, K. Kaneko. *J. Amer. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14830-14833.
- 48) J. Miyawaki, T. Kanda, K. Kaneko, *Langmuir*, **2001**, *17*, 664-669.
- 49) J. W. McBain, J. L. Porter, R. F. Sessions, *J. Amer. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2294-2304.
- 50) T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1560-1562.
- 51) T. Ohba, K. Kaneko, *Langmuir*, **2011**, *27*, 7609-7613.
- 52) K. Kaneko, *Nature Chem.* **2015**, *7*, 194-196.
- 53) M. Nakamura, T. Ohba, P. Branton, H. Kanoh, K. Kaneko, *Carbon*, **2010**, *48*, 305-312.
- 54) E. Z. Pina-Salazar, K. Kaneko, *Coll. Interface Sci. Comm.*, **2015**, *5*, 8-11.
- 55) J. Miyawaki, T. Kanda, T. Suzuki, T. Okui, Y. Maeda, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 2187-2192.
- 56) 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.* **2015**, *6*, 6432-6440.
- 57) K. Kaneko, N. Fukuzaki, S. Ozeki, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 776-777.
- 58) K. Kaneko, N. Fukuzaki, K. Kakei, T. Suzuki, S. Ozeki, *Langmuir*, **1989**, *5*, 960-965.
- 59) O. Byl, P. Kondrtvuk, J. T. Yates, Jr. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 4277-4279.

- 60) C. H. Turner, K. Johnson, K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 1851.
- 61) Y. Nishi, T. Suzuki, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1937-1939.
- 62) S. Hashimoto, T. Fujimori, H. Tanaka, K. Urita, T. Ohba, H. Kanoh, T. Itoh, M. Asai, H. Sakamoto, S. Niimura, M. Endo, F. Roderiguez-Reinoso, K. Kaneko, *J. Amer. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2022-2024.
- 63) K. Urita, Y. Shiga, T. Fujimori, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Ohba, H. Tanaka, M. Yudasaka, S. Iijima, I. Moriguchi, F. Okino, M. Endo, K. Kaneko: *J. Amer. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10344-10347.
- 64) 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.* **2013**, *4*, 2162
doi:10.1038/ncomms3162..
- 65) R. Steudel, *Angw. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 655-664.
- 66) V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, H. K. Mao, Y. A. Timofeev, *Nature*, **1997**, *390*, 382-384.
- 67) Y. Long, J. C. Palmer, B. Coasne, M. Sliwinska-Bartkowiak, K. E. Gubbins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 17163-17170.
- 68) Y. Long, J. C. Palmer, B. Coasne, M. Sliwinska-Bartkowiak, G. Jackson, E. A. Mueller, K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 144701. doi: 10.1063/1.4824125
- 69) T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11860-11861.
- 70) M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P. -L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn, P. Simon, *Nature Energy*, in press.
- 71) B. Ahmmad, M. Nishi, F. Hirose, T. Ohkubo, Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 8264-8270.
- 72) M. Nishi, T. Ohkubo, K. Tsurusaki, A. Itadani, B. Ahmmad, K. Urita, I. Moriguchi, S. Kittaka, and Y. Kuroda, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 2080-2088
- 73) A. Tanaka, T. Iiyama, T. Ohba, S. Ozeki, K. Urita, T. Fujimori, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 2112-2113 .
- 74) R. Futamura, T. Iiyama, M. Salanne, Y. Takasaki, T. Fujimori, P. Simon, Y. Gogotsi, J. Segalin, M. Biggis, K. Kaneko, In preparation.