

# 炭素材料中への機能性ナノおよびマイクロスペースの創製

## Creation of Functional Nano- and Micro-sized Spaces in Carbon Materials

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96R11701)

プロジェクトリーダー

高橋 洋一 中央大学理工学部・教授

コアメンバー

金野 英隆 北海道大学大学院工学研究科・教授



### 1. 研究目的

炭素材料の基本構造は層状のグラファイト構造であって、この層状構造を組織的に変化させることによって、炭素材料中にナノスペースが生み出される。炭素材料中に機能性ナノスペースを形成する手段はさまざまあるが、大きく分けて次の3つがあげられる。即ち、異種物質のインターカレーション、異種原子の置換固溶および前駆体の構造・組織の制御である。我々はこれらの方法によって機能性ナノあるいはマイクロサイズのスペースを炭素材料中に創製することを試み、さらにこれらのスペースを具体的に評価していくことを目的として研究を推進した。

### 2. 研究成果概要

#### 2.1 インターカレーションによる機能性ナノスペース

K, Rb, Cs のようなアルカリ金属はステージ2構造のインターカレーション化合物 (AMC<sub>24</sub>) を形成する。インターカレートしたアルカリ金属は柱状にグラファイト層間を広げてナノスペースを作り出す。この AMC<sub>24</sub> に対してエチレンを吸収させ、アルカリ金属の大きさの効果を調べた。3つの化合物の中で、CsC<sub>24</sub> が最も大量のエチレンを吸収した。これは分子篩効果によるものであって、その模式図を図1に示す。CsC<sub>24</sub> はグラファイトと比べて大きな電気伝導性を有するが、大気中で不安定であり現実的な利用は困難である。ところが、エチレンを吸収させることにより、CsC<sub>24</sub> の高導電性を保ったまま大気中で安定化させることができた。これは応用面でも期待できる系であるといえる。

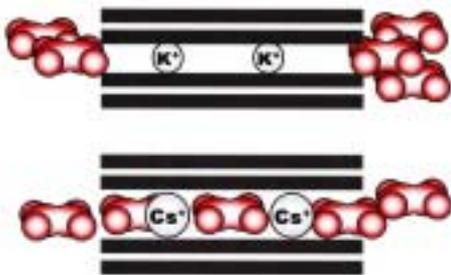


図1 AMC<sub>24</sub> に対するエチレンのインターカレーションのモデル

#### 2.2 前駆体制御による機能性ナノスペース

ポリイミド膜を炭素化することによって膜状の多孔性炭素を作ることができる。このポリイミドの原料物質に硝酸ニッケルを混合することによりニッケル粒子を導入した多孔性炭素材料を創製した。金属ニッケルは不飽和炭化水素を水素化して飽和炭化水素に変換する触媒作用をもっている。ニッケル粒子を導入した多孔性炭素材料薄膜では、1-ブテンを水素化することができるが、イソブテンを水素化することができないことが認められた。

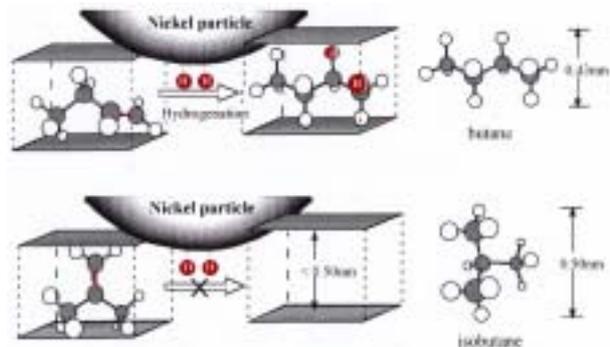


図2 ブテン異性体の選択的水素化反応の模式図

この選択性の機構は図2に示すようにイソブタンとブタンの分子直径の違いによる分子篩効果に基づくものである。イソブタンの直径は0.50nmでありイソブテンが細孔中を通過してニッケル原子と反応するには大きすぎる。一方、ブタンの直径は0.43nmであり、1-ブテンはこの細孔中を通過してニッケルと反応することができるのである。

#### 2.3 分子シミュレーションによるナノスペースの評価

以上示してきたような炭素材料中での分子の挙動は分子シミュレーションによって再現することができる。窒素分子の平均直径は0.37nmであるが、窒素分子に対するスリット型グラファイトナノスペースの分子篩効果は細孔幅が0.50nmのとき最も顕著であった。図3に示すように、窒素分子はグラファイト壁に接することなく細孔の中央に分布している。また、窒素分子は細孔幅が0.40nm以下ではほとんど吸着することができず、分子篩効果が単純な幾何学的な大小関係で説明できないことが示された。

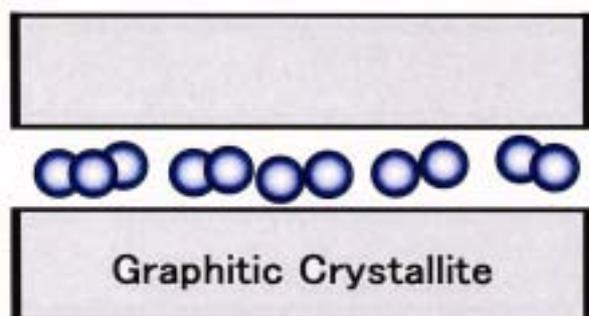


図3 スリット型グラファイトナノスペースでの窒素分子のスナップショット

### 3. 結論

多孔質で高い比表面積を持つ炭素材料をベースとして、ナノあるいはマイクロサイズの制御されたスペースを創製するいくつかの手法を開発した。またそのスペースを評価するための物性測定に加えて、分子シミュレーション法の有用性を示した。

#### 構成メンバー

プロジェクトリーダー：高橋洋一

コアメンバー：金野英隆

研究分担者：稲垣道夫、木村脩七、水谷保男、

沖野不二雄、鎚木裕、川口雅之、鈴木孝臣、

羽鳥浩章、安部郁夫、押田京一

#### 主な発表論文

- (1) T. Suzuki, K. Kaneko and K. E. Gubbins: " Pore width-sensitive filling mechanism for  $\text{CCl}_4$  in a Graphitic micropore by computer simulation, " *Langmuir*, **13**(1997)2545-2549.
- (2) Y. Kaburagi and Y. Hishiyama: " Electronic properties of Kish graphite crystals with low values of residual resistivity ratio, " *Carbon*, **36**(1998)1671-1676.
- (3) E. Bourelle, H. Konno and M. Inagaki: " Structural defects created on natural graphite surface by slight treatment of oxygen plasma -STM observations-, " *Carbon*, **37** (1999) 2041 -2048.
- (4) F. Okino: " Preparation and properties of graphite hexafluoroarsenates  $\text{C}_x\text{AsF}_6$ , " *J. Fluorine Chem.*, **105**(2000)239-248.
- (5) R. Matsumoto, Y. Takahashi, K. Watanabe and N. Akuzawa: " Behavior of unsaturated organic molecules in the nanospace of stage-2 cesium-graphite intercalation compounds, " *Synthetic Metals*, **125** (2002) 141-146.