

# 強いファンデルワールス引力場がある ナノ空間の物質科学

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

**金子 克美**

(お問い合わせ先) TEL: 026-269-5743 E-MAIL: kkaneko@shinshu-u.ac.jp



## 研究の背景

私たちが生活している温度では、大気中の窒素分子は激しく運動しています。しかし、温度を下げるとその運動エネルギーが小さくなり、ファンデルワールス力によって窒素分子どうしが引き合うようになります。沸点(-196°C)まで温度が下がると、窒素分子間のファンデルワールス力が分子の運動エネルギーを上回ることで液体になります。この例で分かるように、ファンデルワールス力は1対の分子間では弱いものです。しかし、固体に分子が近づく時には、固体中の原子と分子間に働くファンデルワールス引力が加算されるので、固体と分子間に作用するファンデルワールス引力はかなり大きくなります。

図1に示すグラフェン構造体は、重さ当たりで一番大きなファンデルワールス力を分子に及ぼすので、私は固体としてグラフェンに似た構造を持つカーボンを研究に使っています。ファンデルワールス力は1nm程度の近くにある分子に有効に作用します。ここで、図1のような2つのグラフェンが作る1nmのナノ空間を考えてみましょう。この1nmの空間に原子や分子が入り込むとどのようなことになるでしょうか。両側の固体から強いファンデルワールス力が作用しているので、分子はこの空間に自発的に移動して安定な状態(吸着)になります。このため、固体内のナノスケール空間(ナノ空間)は次に述べるような重要な現象を起こします。

## 研究の成果

1. 水素と重水素の混合気体を効率よく分ける: 水素のように軽い分子は電子ほどではありませんが、量子的に揺らいでいます。その揺らぎは軽い原子ほど、低温になるほど大きくなります。重水素は水素より質量が大きいため、量子的な揺らぎが少なく、低温では水素より小さくなります。ナノスケールの空間はこの量子的な揺らぎの違いを鋭敏に捉えて、同位体である水素と重水素でも効率よく分離できます(量子分子篩効果)。私たちは独自の装置を開発して低温における水素と重水素の混合気体を用いて量子分子篩効果を明らかにしました(*J. Amer. Chem. Soc.* 134 (45), 18483 (2012))。本研究はさらに発展して、酸素同位体 $^{18}\text{O}_2$ と $^{16}\text{O}_2$ の分離が従来法の200倍で可能なことが分かり、がん検出に必須の $^{18}\text{O}_2$ の画期的な分離法の開発に繋がると期待しています。

2. 超高压圧縮効果: 円筒状のナノ空間では作用する固体表面がぐるりと囲んでいるので、原子や分子に対してより強いファンデルワールス力が作用します。そのために、カーボンナノチューブの内側に原子や分子を導入すると数万気圧以上で圧縮されているような構造を形成します。

絶縁体の硫黄はナノチューブの内側で硫黄原子が一列に並んだ鎖結晶を形成して金属性を示します。これは90万気圧以上の圧縮に対応しています(*Nature Comm.* 4, 2162-2169 (2013))。深海でできるメタンハイドレートも、自然界の生成では加圧条件下で1週間以上かかりますが、2-3nmのカーボン空間の中では1時間もかからずに生成しま

す(*Nature Comm.* 6, 6432-6440 (2015))。これは天然ガスの安全で省力的な貯蔵と運搬法に発展させることができそうです。また、カーボンナノ空間を用いると、オートクレーブを使わずに、1万気圧の高圧有機合成をガラス反応器で行えることが分かりました。

3. クーロンの法則に従わないイオン配列: 固体カーボンはよく電気を流すので、ナノ空間中のイオンにも特別な作用が働き、クーロンの法則に従わないイオン構造を形成できます。図2はカーボンの0.7nmの空間中のアニオンとカチオンイオン液体分子の配列のモデルです。プラスの電圧をかけたときアニオン間に反発力が働くのに、アニオンはお互いに近くに集まります。これはカーボンの壁の電子が他に移動して壁がプラスのチャージを持ってアニオンが安定化するためです。シンクロトロンX線と分子シミュレーションで全く新しいイオンのあり方を示しました(*Nature Materials*, 印刷中)。これはエネルギー貯蔵で重要なスーパーキャパシターの開発に役立ちます。

## 今後の展望

ここで紹介した成果の一部は全く新たな技術への発展が期待されており、安全で省エネルギーの新規な技術創製に向けて検討中です。また、目的に特化したカーボンのナノ空間体の創製も必要であり、グラフェンなどを使って努力中です。

## 関連する科研費

2009-2011年度 基盤研究(A)「ナノ空間場における増強量子分子篩効果による高選択的重水素化反応の開発」

2012-2014年度 基盤研究(A)「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」

2017-2019年度 基盤研究(B)「ナノ細孔内超高压効果による超高压有機合成反応の常圧化」

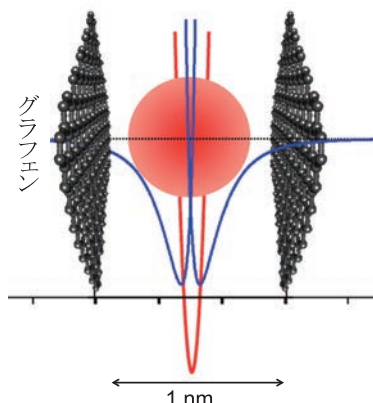


図1 2枚のグラフェンに挟まれた空間中の分子(赤の円)が受ける相互作用ポテンシャル(赤の曲線は青の2つのポテンシャルを加算したもの)

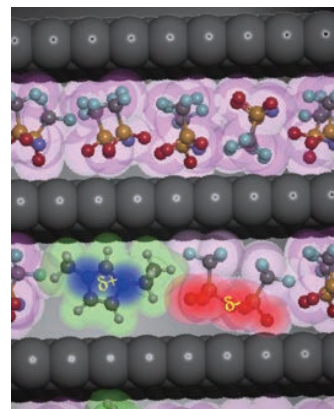


図2 プラスの電圧をかけた時のカーボンのナノ空間中のイオン液体分子の配列モデル。ピンクはアニオン、緑はカチオン