

吸着学会学術賞受賞記念寄稿

構造論的吸着科学の峰を目指して

Challenging for Establishment of Structural Adsorption Science

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 (ENCs)

Research Center for Exotic Nanocarbons,
Shinshu University

金子 克美

Katsumi Kaneko

1. なぜナノスケール細孔中の物理吸着か

平成23年度日本吸着学会学術賞を戴きありがとうございます。学術的な学会賞の大きな目的は受賞者自身のエンカレッジとともに、他の学会員が更に高き学術を求める情熱を膨らませるところにあらう。ここでは普通の解説記事とは趣を変えて、研究の動機および道筋などを含めて研究内容の概略を述べてみたい。本学会の方々の今後の研究の参考になれば幸いである。

私は横浜国立大学工学部の卒業研究でSiHラジカルの電子状態を樋口治郎助教授のもとで一般化原子化結合法で計算した。このためにスピン系ならびに回転群などの習得に励んだ。マトリックスエレメントの計算には手回し計算機を必死に回した。当時博士課程のある大学は大変限られていたのと、理学系に進みたかったので東京大学理学系研究科化学専門課程修士課程(赤松秀雄教授)に進学し、「有機結晶の光スペクトル」を修士テーマとした。赤松先生は「これだけ大きなテーマなら、君が研究したいようにやれるだろう」と言われた。テーマはスケールが大きいとやりがいがあることを学んだ。そこで低温での単結晶光スペクトルの実験がなされていなかったのを、担当の黒田先生(当時黒田晴雄助教授)にお願いして低温装置を作ることから始めた。進みは遅かったが、2年目にはある程度のデータが取れ出した。しかし、千葉大学理学部が発足し、助手のポジションがあるということで、修士課程修了と同時に千葉大学理学部化学科へ赴任した。折角できてきた装置を十分に使わなかったのを黒田先生には申し訳なかった。新設学部のため大学院修士課程もなく、化学科の教員も総勢12名という小さな学科で

あった。研究室は物理化学研究室であり井上教授、石川達雄助教授(後に大阪教育大学)および私が構成員であった。だが、大学で研究できるということに私なりに大きな希望を持っていた。そこで含水酸化鉄の電気伝導性と化学吸着に関する研究を1986年ごろまで続けた。

私にとって大きな転機が1986年に訪れた。私自身が物理化学研究室を主宰できることになった。当時一緒に研究室を運営したのが尾関さん(現信州大理)であり、更に助手として鈴木さん(現信州大工)に加わってもらった。鈴木さんは装置開発に才能があり、その後の装置開発に力になってくれた。さて、私は短くはいえ大学院まで分子科学、固体科学、さらに千葉大で酸化物の物性科学を学んでいたもので、これらの分野がクロスする表面科学、吸着科学に関連する物理吸着を研究しようと決断した。単結晶の表面科学は既に十分発展しつつあり、それに短期間に追いつくには巨額の研究費が必要であった。そのために近代的な研究が遅れている細孔内への吸着、特にマイクロ細孔内に隠れている分子系に光をあてようと決心した。このようにしてナノスケール細孔空間中の分子科学への道を歩み出した。物理吸着の研究に完全に移行する前には酸化物系の化学吸着の研究を短期間行った。松本君(現豊橋科技大)や上川君(現千葉大工)にはこの領域の研究をしてもらった。とにかく私なりに“新しい分野を立ち上げる”を自分の信念としたが、これも故赤松先生のメッセージ“君らも新分野を創りなさい”に大きな影響を受けたためである。

2. 超臨界NOのマイクロポアフィリングの幸運

活性炭素繊維ACFに縁があり、ACFの細孔構造と環境上除去が望まれているNOの吸着材の開発を、科研費の環境科学特定研究で研究させてもらった。幸いなことに含水酸化鉄あるいは酸化鉄様構造物をACFに高分散すると303 KでNOを異常に多く吸着させることができた。何故、異常かと言うと、NOは臨界温度が180 Kであり、303 Kでは超臨界気体のために顕著な物理吸着を起こすことはあり得ない。一方、NO₂は蒸気であるために活性炭などにたやすく吸着する。さて、鉄系酸化物(ナノ)粒子を高分散したACFのNO吸着量をとにかく増やすべく、pH、濃度、温度、ACF表面酸化状態など考えられる因子を系統的に変えながら検討した。還元的な α -Fe₂O₃様ナノ粒子を高分散すると最高の吸着量が得られ、303 Kにおいて

320 mg/gであった。酸化物の構造は東大黒田研の小杉さん(現分子研教授)に協力してもらいEXAFSで推定した。この吸着量は自重の30%であり、シリカゲルの水蒸気吸着量に対応している。つまり超臨界NOが蒸気のようにACFのマイクロ細孔中に吸着する。マイクロ細孔中に吸着していることは、間接的ながらNOを一定量吸着後に77 Kにて窒素吸着を測定すると、液体体積換算でみてNO吸着量にほぼ対応する分だけ窒素吸着量が減少していることから分かった。ACFのマイクロ細孔がスリット型で、前吸着NOによって窒素分子がブロックされなかったためである。NOは常磁性分子である。ダイマーになるとスピンの反平行にカップルして反磁性を示し、同時に凝縮相を形成する。磁性の差異を利用してNOのダイマー状態を証明することにした。NO吸着量は数十mg/g程度であるが、鉄系酸化物を高分散していないACFおよびゼオライトについて、303 Kにて磁化率を測定した。これによって95%以上のNOがダイマーを形成していることが明らかになった。バルクでは121.7 Kで液化する時にダイマーになるが、マイクロ細孔中では303 Kでダイマーになっている。私には大きな驚きであり、これが*J. Chem. Phys.*の速報¹⁾になった時は大きな喜びであった。何故、鉄系酸化物が有効かという5d電子系に由来する表面の大きな磁気モーメントが、NOの不対電子に有効に作用するためと考えている。鉄以外にもTi、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cuの水酸化物、酸化物を高分散してみたが、鉄かマンガンが効果的であった。しかし、十分理解しつくした訳ではない。この研究では表面酸性基の少ないACFを用いたので、それらは反磁性的、つまり磁氣的に透明体であるために吸着NOの磁気状態を正確に把握できたことが幸いした。

この鉄酸化物高分散化による超臨界NOの吸着増進現象を、“*Chemisorption-assisted micropore filling*”と名付けた。スピン相互作用であるが、弱い化学吸着的作用により超臨界NOがNOダイマー蒸気に変換して、普通マイクロポアフィリングが起こると結論付けた。この研究をもとに海外の国際舞台に出ることとした。反響は大きかった。“Kiselev Memorial Symposium”, 60th Colloid and Surface Science Symposium (Atlanta, 1986)で発表した時、座長のA. Zettlemoyer教授(Lehigh大学、1981年ACS会長)が、一般口頭発表ではあったが、この研究は素晴らしい、時間は考えずにdiscussionを自由にするようにと言ってくれた。おそらくACSのコロイド・表面科学部会の権威であつ

たためにできたことと思う。英語が今よりはるかに駄目であった私にとってはこわごわであったが、Sing教授、McEnaney教授、座長らの質問に必死に答えた。随分長い時間であったような気がする。この経験は私に大きな力になった。また、これにより留学経験のない私が吸着の国際コミュニティに一気に受け入れられたように思う。NOが私に福音を運んでくれたことは間違いない。この研究によりマイクロ細孔中の分子間構造に大きな興味を覚え、かつ超臨界気体の吸着の重要性を認識した。

3. フラクタルと分子シミュレーション

1990年頃のCharacterization of Porous Solids (COPS)とFundamentals of Adsorption (FOA)で大きな関心を集めたのはD. Avnir教授とP. Pfeifer教授が始めた表面フラクタル解析、W. Steele教授、D. Nicholson博士、K. E. Gubbins教授、N. Quirk教授らの分子シミュレーションによる吸着等温線の導出であった。私と共に、国際会議に加わったのが、Lloyd (Abram博士、du Pontカロザース研究所)、Peter (Monson教授、Massachusetts Amherst大学)やAlex (Neimark教授、Rutgers大学)である。私にとってフラクタルと分子シミュレーションは大変に新鮮で魅力的であった。新しい概念と手法を手に入れてみたいと思った。もの真似であるがマイクロ細孔壁のフラクタル解析を手掛け、数編の論文を書き²⁾、固体表面のキャラクタリゼーションに比表面積とともに表面フラクタル次元も併記すべきといくつかの解説に書いた。また、Imperial CollegeのD. Nicholson博士の元に短期間であるが分子シミュレーションの勉強にでかけた。そこで窒素吸着における4重極子モーメントの寄与と実測細孔径とphysical widthとの関係式をLangmuirに発表した³⁾。また、鈴木さんにCornell大学のK.E. Gubbins教授のもとで長期留学してもらい、分子シミュレーションを導入した。その後、青島(秋田県立大)、田中(現京都大)、大場君(現千葉大)らが分子シミュレーションを発展させている。フラクタルについては、D. Avnirがフラクタルと決別してからはその方面の研究は急速に下火になった。一方、分子シミュレーションはますます盛んになった。しかしながら、分子シミュレーションの専門家は吸着の実像には興味がなく、吸着等温線との合致性のみに関心があり、吸着現象の理解に直接役立たなかった。このため、私は分子シミュレーションと対比できる構造的な知見を得

て、ナノスケール細孔空間中の分子描像を解明したいと考えた。後述のように飯山君（現信州大理）らが大きい力を出してくれた。

4. 細孔場効果除去法 (SPE) 法によるミクロ細孔性表面積の精密決定

フラクタルの流行が始まったころ、カーボン科学の主要話題の一つが細孔性カーボンの表面積が $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えられるのかどうか、ということであった。最近のPCP系の議論に似たようなものである。ノーベル物理学賞の対象になったグラフェンの比表面積が、裏と表の両面で $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ であるので、 sp^2 炭素系物質の表面積はこの値が限界値であるというのが、大方の見解であった。報告されているBET表面積は過大評価されていて正しくないというものである。私にはこれらの考えが構造に基づかずに、根拠がないと映った。そこで炭素材の比表面積のモデルにグラフェンが適切か、ミクロ細孔表面積を正しく求める方法があるのか、の両面から攻めることにした。私は磁化率測定、X線回折測定、電子顕微鏡などのデータから細孔性炭素の基本ユニットがグラフェンではなく、ナノスケールなグラフィティックユニットであることに着目し、構造モデルにより比表面積におけるエッジの寄与がナノスケールでは大きくなり、 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えてもよいと結論した。また、 $P/P_0 = 10^{-6}$ (その後 10^{-9} からも可能にした)からの高分解能窒素吸着等温線をSingの a プロットにしたうえで、細孔場からの強調による余剰吸着を除き、細孔壁への単分子層吸着量を求めるSubtracting Pore Effect (SPE) 法を提唱し、現在では広く用いられている⁴⁾。今では市販装置でも高分解能窒素吸着等温線測定は当たり前になっているが、当時は先進的手法であった。その後瀬戸山君（現トヨタ中研）が分子シミュレーションによってSPE法の正当性を証明した⁵⁾。この辺りの議論については“Activated Carbon and Nanotube Workshop” Hyatt Regency, Center for Applied Energy Research, Lexington, 大学 (1999) の招待講演で発表した。この時の基調講演者のM. Dresselhaus教授 (MIT) が私の発表を大変気に入ってくれて、彼女も壇上に上がってきて私の発表内容を逐一詳細に質問、他の聴衆に問いかけるということをしてくれた。この経験も私を元気づけてくれた。それ以来、Millie (Dresselhaus MIT 終身教授) さんとはお付き合いを続けている。現在のJSTのプロジェクトの顧問でもあり、人の縁は不思議なものである。

Millieさんはクリントン政権で重要な役割を果たした人で世界の科学会にとって大変貴重な方である。また、この頃に活性炭の吸着で著名なスペインのF. Rodoriguez-Reinoso教授 (Alicante 大学) とも親しくなった。現在もJSTの日本・スペイン研究交流を実施している。

5. 極低温He吸着によるウルトラミクロポロシメトリー

物理吸着研究をスタートする前に、4.2 Kから300 Kにおける Fe_3O_4 単結晶の交流電気伝導度の温度変化の実験を1年半ほど行ったことがある。前の研究室の都合で途中でやめてしまったので論文発表まで到達しなかったが。ただし、4.2 Kの実験はやれるという自信があった。物理吸着研究を始めてみて、77 Kでの窒素吸着による細孔構造評価が未だに困難な課題を抱えていることを知った。特に窒素二分子層つまり0.7 nm以下のウルトラミクロ細孔になると、窒素吸着が特に困難であった。そこで古典的サイズが0.2 nmであるHe分子を用いてウルトラミクロポロシメトリーを確立しようと挑戦することとした。幸い科研費の援助もあり、スタートできた。桑原君 (卒研と修士研究)、鈴木さんが大いに力を発揮して、重量法の4.2 Kでのヘリウム吸着実験装置を立ち上げた⁶⁾。4.2 Kのヘリウム吸着と77 Kの窒素吸着とを比較して、細孔分布を考察すると確かに今まで明確でなかった微細な細孔構造がある程度わかってきた。解析には瀬戸山君が尽力してくれた⁷⁾。この実験は世界の吸着コミュニティにインパクトを与え、「金子はヘリウム吸着」というイメージを植え付けたようだ。これによりCOPSやFOAに親しい仲間が増えた。しかしながら、細孔径を更に小さくすると、どうも予想と違う結果がでてきた。Heは小さい細孔では大きいようだ結論せざるをえなかった。COPSI (Marseille, 1993) で幅の狭い方向についてはHeの運動は量子化され、4.2 Kでさえ励起状態を占める割合が多いためHe分子は実効的に大きいに違いないという報告をした⁸⁾。ただ残念ながら。物理系科学者がいないCOPSでは反応は大変弱かった。私もその後深く量子効果を考えなかった。後に述べるが、1995年にBeenecker教授が円筒型細孔の簡単な量子モデルを用いて、量子分子篩の概念を提唱した⁹⁾。後に私の浅学を後悔した。

6. 水蒸気のクラスター関与ミクロポアフィリング

—細孔のダイナミック性—

1 nm程度の細孔径のマイクロ細孔性カーボンでは、 $P/P_0 = 0.5$ 以上で急激に吸着が開始され、著しい吸着ヒステリシスを示す。ウルトラマイクロ細孔の場合には $P/P_0 = 0.2$ 程度から緩やかな吸着量増加がみられ、明瞭な吸着ヒステリシスは認められない。この現象にであったのは1985年ごろであり、多くの表面修飾ACFの水蒸気吸着等温線を測定していた頃である。活性炭への水蒸気吸着は、表面官能基に水分子が水素結合で吸着され、さらに吸着水分子が吸着サイトとなって次々に吸着が進行するというDubininの機構によって理解されていた。確かにXPS等で調べると、ACFには表面官能基がある。しかし、酸化処理していないACFの水蒸気吸着等温線は低相対圧では吸着量が極めて小さく測定が困難なほどである。Dubinin機構によれば低圧から次第に吸着が開始されるはずである。しかし、多くの吸着等温線では $P/P_0 = 0.3$ 付近まで吸着量はほぼゼロである。しかし、 $P/P_0 = 0.5$ 以上で急激な吸着が始まり、細孔径が大きいほど、立ち上がりの P/P_0 値は大きくなる。これらのことからDubinin機構は不十分と考え、構造的な研究に着手した。X線回折を助手の鈴木さん¹¹⁾、X線小角散乱は西川恵子さん¹²⁾(当時学習院大学、現千葉大学)にお願いした。実は西川さんとはハワイの学会の時にツアーバスのお隣に座って居られたことが縁で、その後も共同研究をしてもらっている。これらの実験結果は示唆に富んだものであった。水蒸気吸着につれ細孔壁のグラフィティック様構造体は縮み、一方細孔径は膨張するというものであった。つまり、カーボンの構造は吸着につれてダイナミックに変化するという結果である。この時は細孔内の水構造の理解迄は至らなかった。上記の結果を国際会議(COPSII, Alicante, 1990)で発表したときには、H. P. Boehm教授(ミュンヘン大)が高く評価してくれた。しかし、この仕事がPCP系でのゲート吸着あるいはブリージング現象¹³⁾として再登場するとは予想していなかった。

その後水蒸気吸着に関してメソ細孔リッチなカーボンエアロゲル(CA)で興味深い結果を得た¹⁴⁾。半沢さん(千葉工大)がCAを二酸化炭素賦活してマイクロ細孔を導入して、窒素と水蒸気吸着等温線を比較した。マイクロ細孔を付与したCAの水蒸気吸着等温線の立ち上がり量が、付与したマイクロ細孔容積に対応した。Kelvin式から予想される立ち上がりは実験中に凝縮が起こってしまう高い相対圧領域にある。メソ細孔はマイクロ細孔容積にくらべれば甚大であるにもかかわらず、

水蒸気吸着はメソ細孔には $P/P_0 = 0.95$ 以下では一切おこらず、マイクロ細孔のみで起こる。水蒸気吸着にはマイクロ細孔が必須であることがこれから分かった。私はクラスターが形成されると水分子の静電的寄与が減り、通常の中性分子のように振る舞い、マイクロポアフィリングするという仮説をたてた。それに添って、クラスター成長にともなう疎水的カーボンマイクロ細孔中の仮想的ポテンシャルプロファイルを描いた。その後大場君が対称性の良い水分子クラスターについて、グラフアイト細孔中の全相互作用ポテンシャルを求めてみると¹⁵⁾、私の予想していたポテンシャルプロファイルに大変似ていた。大場君のお陰で、カーボンの疎水性→親水性変換のバールが開かれ始めた。

しかし、どのようにクラスターが成長するのか、吸着のヒステリシスは何かといった課題が残っていた。私自身が1点測定に2週間程度待つて水蒸気吸着等温線を測定すると、どうも吸着ヒステリシスが小さくなるという経験を持っていた。自動重量法吸着装置を用いて、中村さんに1点の待ち時間を5 minから16 hと変えて、ACF類で水蒸気吸着測定をしてもらった¹⁶⁾。極めて非人間的実験であるが、これは“非機械的実験”でもあった。これら一連の実験が終了するとバランスが損傷され、修理を必要としたからである。この実験で明確になったのは、測定の待ち時間を長くするほど吸着枝は低相対圧側にシフトするが、脱着枝はあまり変化しないということであった。つまり、吸着枝は準安定状態に起因するものであり、脱着枝のプロセスが平衡状態である。これで長い間の疑問が明確になった。この実験結果を取って外挿すると完全に吸着ヒステリシスが消失するには、1点毎に1000年以上待たねばならない。準安定とはいえ、極めて安定な状態に違いない。大場君はクラスター成長と水蒸気吸着との関係を継続的に研究してくれた¹⁷⁾。特に最近発表された、クラスタールート、単分子様構造形成ルート、分子の均一分布構造ルートのモデルルートを想定して、吸着枝と脱着枝を理解しようという研究¹⁸⁾は明快である。これらモデルルートの安定化エネルギーの吸着量変化との関係と、ルート間の転換を分子動力学から許容・禁制のあるなしを加味したもので、ほぼ水蒸気吸着ヒステリシスの全容を理解できる。ウルトラマイクロ細孔の場合にヒステリシスが失われることも説明できる。これらの研究には飯山君と大場君によるX線小角散乱からの密度揺らぎの情報と、分子シミュレーションによるスナップショット解析の結果が役立っている。

水蒸気吸着はもう十分理解できたであろうか。まだまだ水蒸気吸着は神秘的である。カーボンではないが疎水性ゼオライトの一種は水分子の擬一次元的ネットワークを形成する。生体内の水チャンネルと対応して興味深い。ここ最近、私達の水吸着の成果が水研究者の間で評価されるようになってきた。Water Interfaces in Physics, Chemistry and Biology: A Multi-Disciplinary Approach (ESF-FWF Conference in Partnership with LFUI, Austria, 2007)、6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (2009, Roma)などに招待され、水の奥深さを学んだ。来年も声がかかっているので楽しみである (Water at interfaces: New developments in Physics, chemistry & biology, 2013, Paris)。

7. ナノ制約による分子間構造異常

—超高压効果と不安定層安定化効果—

マイクロ細孔への分子吸着が超高压効果と不安定相の安定化を誘起することを明確に示せたのは、私の研究室の成果のなかで中心的なものであろう。これらは既に述べたNOと水吸着に関連して出てきたものである。303 Kでもマイクロ細孔中でNOダイマーが濃縮されていることは先に述べた。このNOダイマーがマイクロ細孔中では1気圧以下



で(1)式の不均化反応を生ずる。もともとこの反応は100気圧以上で生ずる高压気相反応であることから、マイクロ細孔中への吸着濃縮は高压反応を誘起できることを端的に示している。この効果を擬高压効果(pseudo high pressure effect)と名付けた¹⁹⁾。この効果のために、カーボンのマイクロ細孔中にPtやRu²⁰⁾のナノ粒子を高分散すると、(1)の反応が更に進んで、窒素が迅速に発生してくる。実はこの事実は相当に大事な発見である。なぜなら、NOからの窒素と酸素の常温生成は、1900年代の初頭から既に触媒科学の最重要の標的反応である²¹⁾。未だに誰も成功していない。当時宮崎大の岩本教授(現東工大)がCu-ゼオライトで750 Kにおいて成功して²²⁾、大きな注目を集めたことから、その重要さと困難さが理解できる。私達の見出した常温窒素生成反応は、おいしいことに酸素を伴わない。酸素はおそらくカーボンと反応してしまっているであろう。

さて活性炭のマイクロ細孔の擬高压効果はCO₂の電気化学還元反応に藤島・橋本ら²³⁾によって応用された。ACFを電極として用いると高压のCO₂でなくても還元されることを見出した。Gubbinsら²⁴⁾は私との議論によりスリット型カーボン細孔中で無加圧において水素と窒素からアンモニアが生成する可能性を理論的に予想した。「超」高压効果と呼ぶべきことが5年以上に及ぶ検討から明らかになった。単層カーボンナノホーン(SWCNH)のチューブナノ空間中に1気圧以下でKIを成長させると、19000気圧以上でないと生成しない高压相のKI構造が高分解能TEMとシンクロトロンXRDで認められた²⁵⁾。これにはAISTの飯島・末永研究室で電子顕微鏡を研鑽してきた瓜田君(現長崎大)の寄与が必須であった。1気圧以下でKIをナノチューブ空間に導入するだけで超高压圧縮状態が実現できることを示している。この現象は高压有機合成にも適用できることが分かってきた。

不安定相の安定化効果の最初の例が、前に述べた303 Kでのマイクロ細孔中におけるNOダイマーの生成である。飯山君によってなされたX線回折からみると、驚いたことにカーボンマイクロ細孔中の水が303 Kで固体である²⁶⁾。バルクのCCl₄は250 Kでプラスチック結晶に構造転移するが、マイクロ細孔中では303 Kでもプラスチック結晶が安定であることがX線回折²⁷⁾と分子シミュレーション²⁸⁾から示されている。マイクロ細孔中のSO₂やアルコールなどはバルクでは見られない配向構造をとる。これらに関係する現象に相転移異常がある。宮原先生(京都大)²⁹⁾がGubbinsの研究室にいた時にカーボンのマイクロ細孔中でメタンの凝固点上昇を予想した。Gubbins教授が千葉に来た時に、この実験をやってくれないかと言う。そこでDSCを用いてACFのマイクロ細孔中のベンゼン、CCl₄などの凝固点が増加することを示した³⁰⁾。もともとマイクロ細孔中の液相もバルク状態のそれよりも構造形成が進んでいるので、細孔内の“液相”から“固相”への転移のエンタルピーはバルクのそれよりも著しく小さい。最近このマイクロ細孔内の相異常について、分子の運動レベルから知見が得られた。SWCNHのチューブ中にメタンを吸着させ、メタンの沸点112 K付近でメタン分子の振動回転スペクトルを測定した³¹⁾。SWCNHはグラフェンの壁からできているので赤外線は透過するので明瞭な振動回転スペクトルが観測できる。チューブ内のメタンの回転構造は112 Kでは見られず、漸く140 Kになると観測できるようになる。ただし、回転定数に変

化が起きているらしく、バルクと全く同じ回転構造ではない。これによると約30 Kほど沸点が上昇したとみなせる。この結果は分子の回転運動をプローブにして、分子集団の相状態の温度変化を明確に捉えた最初の例である。統計力学的な取り扱いをする上でも、分子レベルからの吸着分子集団相の理解が進むことが望まれる。

8. ゲート吸着の発見—CO₂を呼吸する結晶—

私は学生時代に群論や配位子場理論に惹かれていたので、錯体に興味があり、時折錯体の構造を眺めていた。その折に、錯体には細孔性があるようであり、気体吸着させてみるとどうだろうと思っていた。記憶が明確ではないが1998年頃であろうか、ガス会社の研究所のKさんが千葉に来られたときに、錯体を合成してメタンの貯蔵材に使えないかとの研究をしていると言う。ただ、熱安定性が悪く実用化は困難だということであった。正直私は驚いた。フレッシュな発想を持たなければいけない大学の研究者の私が躊躇しているうちに、企業の研究者は先入観に捉われることなく応用性を目指して研究を開始していた。その後同社のSさんが吸着メカニズムをどう考えるべきかと相談にきた。また、京都大学に移動したばかりの北川先生が錯体の気体吸着で一緒にやりましょうと言ってくれた。ただし行き違いがあって、共同研究にはならなかったが、Cu系の錯体についてポストクのLiさんに結晶を合成してもらい、2000年ごろに気体吸着実験を開始した。しばらくしてともともと吸着研究者ではなかったLiさんが、装置がおかしいようでCO₂吸着のデータが変ですと言う。何度やっても同じような結果が得られると相談に来た。私はその吸着等温線のみで、直ちに結晶内のゲートが開いたに違いないと彼に言った。結晶には水素結合が多く、強固な構造ではないので直観的にそのように思えた。彼の実験を見て、結晶の内在的理由によって特異な吸着等温線が得られることを確信した。そこでこのCu系錯体結晶をLatent porous crystal(LPC)と名付け、外的状況が整うと細孔が生じて吸着が起こると考えた。CO₂吸着ではほぼ垂直に吸着等温線が立ち上がり、その圧より低いところで一気にCO₂を脱着する。これらの現象をゲート吸着と名付けた³²⁾。さて困難を極めたのがそれからであった。このゲート現象の構造的要因を明確に示そうと、X線回折およびFT-IRなどで検討したが、なかなかはっきりしなかった。私は実験室のなかで綿密な実験検討

をすることに執着していた。そのために苦勞して回転対陰極のX線回折を手に入れ、再度挑戦したがどうも明瞭な答えが得られなかった。そこで加納さん(千葉大)らの意見をいれSpring8のシンクロトロンX線で検討することにした。大学院の近藤君(現東京農工大)がミラノ大学のX線回折の専門グループで修行してきたこともあり、漸く明瞭な結果がでた。この結晶はCO₂を吸着する時にはc-軸方向に28%伸び、逆にCO₂を脱着する時には、可逆的に収縮した。つまりCO₂を呼吸するために結晶軸を3割も伸び縮みさせている。結晶とは言えないような結晶が見出された。漸く明快な構造的な理解が得られたが、現象の発見から5年も経って、Nano Letterに発表した³³⁾。もっと早くシンクロトロンX線を用いていれば、研究がここまで遅れなかったであろう。私が実験室で念入りに検討するという方針に執着したことが裏目に出た例である。この5年の間に世界のPCP研究は文字通り爆発的に進行していた。加納さんをはじめ新日鉄からのKさんが協力してくれていたのに、世界の流れに遅れてしまった。現在、私自身はPCPの研究を行っていないが、新しい展開の方向については考えている。

9. 量子分子篩効果の検証と新たな展開

ウルトラマイクロポロシメトリーの所で述べたが、学生時代に量子力学に凝っていたので、田中君が量子分子篩効果の研究を行いたいと申し出てきた時には、すぐに賛成した。物理吸着における量子効果は面白い気がした。また、古くから交流のあるPennsylvania州立大学のW. Steele教授の友人である低温物理の理論家のM. Cole教授、Pittsburgh大学のK. Johnson教授らが取り組んでいる課題であるので、量子分子篩現象への魅力に、これら友人の魅力も重なっていた。また、私は千葉大でより管理職業務が増えて居心地の悪い状況であったので、「量子」と言う言葉を聞くだけで楽しさを覚えたのは確かである。

水素は軽い分子とは言え電子の約3600倍も重く、量子揺らぎは限りなく小さい。ただ軽分子が絶えず揺らいでいると、実効的分子間距離が大きくなり、相互作用ポテンシャルも弱くなる。この効果が分子の質量が小さいほど、温度が低いほど顕著になる。量子揺らぎの程度はde Broglie波長 $\lambda_B (= h/(2\pi m k_B T)^{1/2})$ から推定できる。例えば20 Kでは、H₂: 0.27 nm、D₂: 0.17 nm、40 KではH₂: 0.19 nm、D₂: 0.12 nmである。絶対値は極めて小さいが、ナノスケールの細孔

空間ではこの違いが大きな吸着量の差として現れる。一番端の場合には0.7 nmの円筒細孔を有する $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の場合である。40 Kでの古典 H_2 と量子 H_2 との吸着状態を見てみると、円筒空間に古典 H_2 は断面当たりで4個の水素が、量子 H_2 は断面当たりで3個の水素が吸着される。わずかの差がこれほど大きな吸着量の差になる³⁴⁾。Feynman-Hibbsの量子ポテンシャルを用いた分子シミュレーションによると、実測の吸着等温線をよく説明できる。このことから量子分子篩効果を実証できた。このようにして、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 以外にもSWCNH³⁵⁾、SWCNT³⁶⁾、およびCu系PCP³⁷⁾について同様に検証できた。

この量子分子篩効果は驚いたことにメタン同位体にも適用できる事が最近わかった。有意な吸着量の差が認められる。黒鉛型原子炉では窒素がニュートロンと反応して放射性炭素 ^{14}C に変化する。全世界の黒鉛型原子炉からの ^{14}C の量は自然量の数十倍に達する可能性がある。しかし、 ^{14}C の対策は十分には考えられていない。この量子分子篩効果は $^{12}\text{CH}_4$ と $^{14}\text{CH}_4$ とを分離できるので、 ^{14}C 対策に役立つ可能性がある。この研究のため藤森君(信州大)が新たに動的量子分子篩効果測定装置を製作し、混合ガス系での実験が進んでいる。

10. 超臨界気体のマイクロポアフィリング

超臨界気体の高压吸着は十分に研究・理解されているとは言えない³⁸⁾。気体貯蔵に関連して研究は時折盛んになるが、基礎的立場からの入念な研究は少ない。この物質はどれだけ吸着したというだけのレポートが多い。著しい例が単層カーボンナノチューブ関係の水素貯蔵の研究である。最初のころの論文はほとんどが誤りである。表面過剰量が少なく形式的な測定ならびに解析を行うと、99.99%程度の純度の H_2 を用いると不純物が吸着量にカウントされるし、吸着材と圧力計の温度が1 K違うと深刻な誤差を生む。超臨界気体のマイクロポアフィリングについては村田君(現オリンパス)がDFTを用いていかなるタイプの吸着等温線になるかを調べ、一般的吸着等温式を導いた³⁹⁾。この一般式によると分子と固体との相互作用を知ることができ、超臨界気体の吸着を理解するのに役立つ。しかし、見かけが難解なのであまり参考にされていない。

11. 構造的視点からの液相吸着

一部分脱水と配向性有機分子イオン

液相吸着は応用上極めて重要であるが、多くの論文では吸着等温線の測定あるいは破過曲線の測定に限られ、液相吸着の構造的な理解が進んでいない。イオンがマイクロ細孔中にある時にどのようなになっているのか、単純な質問であるが、解っていない。大久保君(現岡山大学)がEXAFSを用いて、ACFやSWCNHの細孔空間中のRbイオンの水和イオン数を決定した⁴⁰⁾。スリット細孔では20%程度、チューブ細孔では40%程度水和数が減少する。この研究は極めて先進的であるが、あまり注目されなかった。しかし、スーパーキャパシター研究が進むにつれ、マイクロ細孔中のイオン状態の理解が必要になり、最近ではイオンが部分的にせよ脱溶媒和しているということは、広く行き渡ってきた⁴¹⁾。これから、さらに新しいナノ空間中の溶液化学としての発展が期待できる。また、有機電解質溶液もスーパーキャパシターに応用されていることから、マイクロ細孔中での構造に興味を持たれている。構造決定は困難を極めるが、X線回折の注意深い解析とリバースモンテカルロ法とをハイブリッドすると、有機溶媒分子の配列と有機分子イオンのその構造形成における役割などを理解することができる⁴²⁾。ここでも飯山君の力を借りている。更に大事なことは、細孔内イオン溶液に電位差をかけて、細孔空間中のイオン構造変化を追跡できるとよい。電気化学が専門のP. Simon教授のグループと藤森君らが共同実験を試みているところである。これも新しい化学を生み出すことができる。

12. 未開拓領域が満ちている

ここでは物語風に書かせて戴いた。文献あるいは図を加えた詳細な総説はつい最近、Chemistry Lettersのハイライト(2012年5月号⁴³⁾)に、更に詳しいものはComprehensive Inorganic Chemistry(Elsevier、2012予定)に出版される。やや簡単な解説はゼオライトをご覧戴きたい⁴⁴⁾。

長く千葉大学で学生諸君と共に研究をしてこられて幸いであった。また、スタッフの方々も研究室をよく支えてくれた。私が新たな学術分野を創ろうという呼びかけに、若い人たちが真摯に努力し、成長してくれた。そのおかげで私自身もほんの少しずつ成長することができた。本文中に名前を出てこない方々も分野がカーボンあるいはナノカーボンに近いものであったりしている。この場を借りて私の研究室の方々にお礼を申し上げる。また、多くの友人の支援に感謝している。

吸着は新物質と共に発展する分野である。メソ細孔

性シリカ、ナノチューブ、PCPの登場によって物理吸着の学術分野は拡大・成長してきた。まだまだ重要物質は登場するであろう。また、吸着の本質を深く掘り下げる研究は必ずしも多くないので、研究の視点をしっかり持ちながら進むと、優れた学術を打ち立てることができるのではないか。新規カーボンの創成が任務の現在の私の研究拠点でも、エッジ炭素が約半分もあるグラファイトナノリボンという変わった物質があり、化学吸着と物理吸着の間のような変わった不可逆吸着性を示し⁴⁵⁾、新規触媒への応用が期待されている。まだまだ希望のある領域が広がっている。

謝 辞

J S T地域卓越研究者戦略的結集プログラム、「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」に謝意を表する。

【参考文献】

- 1) K. Kaneko, N. Fukuzaki, and S. Ozeki, *J. Chem. Phys.*, **87**, 776 (1987).
- 2) K. Kaneko, *Langmuir*, **7**, 109-115(1991).
- 3) K. Kaneko, R. Cracknell, F. Roger, and D. Nicholson, *Langmuir*, **10**, 4606 (1994)
- 4) K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, and H. Kuwabara, *Carbon*, **30**, 1075 (1992).
- 5) N. Setoyama, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Carbon*, **36**, 1459 (1998).
- 6) H. Kuwabara, T. Suzuki, and K. Kaneko, *J. Chem. Soc.*, **87**, 1915 (1991).
- 7) N. Setoyama, K. Kaneko, and F. Rodriguez-Reinoso, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10331 (1996).
- 8) K. Kaneko, N. Setoyama, and T. Suzuki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **87**, 593 (1994). (COPS III)
- 9) J. J. M. Beenakker, V. D. Borman, Y. Krylov, *Chem. Phys. Lett.* **232**, 379 (1995).
- 10) D. Mowla, D. D. Do, K. Kaneko, *Chemistry and Physics of Carbon*, **28**, 229 (2003).
- 11) T. Suzuki, T. Kasu, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 569 (1992).
- 12) Y. Fujiwara, K. Nishikawa, T. Iijima, and K. Kaneko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2763 (1991).
- 13) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 191 (2008).
- 14) Y. Hanzawa and K. Kaneko, *Langmuir*, **13**, 5802 (1997).
- 15) T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 156 (2004).
- 16) M. Nakamura, T. Ohba, P. Branton, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Carbon*, **48**, 305 (2010).
- 17) T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Nano Lett.*, **5**, 227 (2005).
- 18) T. Ohba and K. Kaneko, *Langmuir*, **27**, 7609 (2011).
- 19) J. Imai, M. Souma, S. Ozeki, T. Suzuki, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9955 (1991).
- 20) Y. Nishi, T. Suzuki, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* **101**, 1937 (1997).
- 21) K. Jellinek, *Anorg. Allg. Chem.*, **49**, 229 (1905).
- 22) M. Iwamoto, H. Fukukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, S. Kagawa, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1272 (1986).
- 23) T. Yamamoto, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, and M. Okawa, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3393 (2000).
- 24) E. E. Santiso, M. B. Nardelli, and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.* **125**, 084711 (2006).
- 25) K. Urita, Y. Shiga, T. Fujimori, T. Iiyama, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Ohba, H. Tanaka, M. Yudasaka, S. Iijima, I. Moriguchi, F. Okino, M. Endo, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10344 (2011).
- 26) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10075 (1995).
- 27) T. Suzuki, K. Kaneko, and K. E. Gubbins, *Langmuir*, **13**, 2545 (1997).
- 28) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, T. Otowa, M. Hijiriyama, Y. Nojima and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3037 (1997).
- 29) M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2685 (1997).
- 30) A. Watanabe, T. Iiyama, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **305**, 71 (1999)
- 31) S. Hashimoto, T. Fujimori, H. Tanaka, K. Urita, T. Ohba, H. Kanoh, T. Itoh, M. Asai, H. Sakamoto, S. Niimura, M. Endo, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2022 (2011).
- 32) D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, 335, 50 (2001).

- 33) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Nano Lett.*, **6**, 2581 (2006).
- 34) H. Tanaka, D. Noguchi, A. Yuzawa, T. Kodaira, and K. Kaneko, *J. Low Temp. Phys.*, **157**, 352 (2009).
- 35) H. Tanaka, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7511 (2005).
- 36) D. Noguchi, H. Tanaka, T. Fujimori, T. Kagita, Y. Hattori, H. Honda, K. Urita, S. Utsumi, Z.-M. Wang, T. Ohba, H. Kanoh, K. Hata, and K. Kaneko, *J. Phys.:Condens. Matter* **22**, 334207 (2010).
- 37) D. Noguchi, H. Tanaka, A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6367 (2008).
- 38) K. Kaneko, K. Shimizu, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8705 (1992).
- 39) K. Murata and K. Kaneko, *J. Chem. Phys.*, **114**, 4196 (2001).
- 40) T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11860 (2002).
- 41) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, *Science*, **313**, 1760 (2006).
- 42) A. Tanaka, T. Iiyama, T. Ohba, S. Ozeki, K. Urita, T. Fujimori, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2112 (2010).
- 43) K. Kaneko, T. Itoh, T. Fujimori, *Chem. Lett.* **41**, 1 (2012).
- 44) 金子克美、深野雅史、ゼオライト、**29**, 10 (2012).
- 45) M. Asai, T. Ohba, T. Iwanaga, H. Kanoh, M. Endo, J. Campos-Delgado, M. Terrones, K. Nakai, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14830 (2011).



金子 克美
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 (ENCs)
特別特任教授

1969年 横浜国立大学工学部応用化学科 卒業
1971年 東京大学大学院理学研究科化学専攻 修了
以来、2010年まで千葉大学理学部
1992年～ 同理学部（理学研究科）教授
2010年4月～ 現職

国際学術誌へ約420編の論文発表。引用総数は約9800。
日本化学会学術賞、アメリカカーボン学会 Charles-
Petinos 賞など受賞。日本化学会フェロー、IUPAC の
吸着とカーボンに関する委員。