

ナノ極微小空間場による特異物質創製 Preparation of functionalized materials in solid nanospaces

野口浩志、加納博文、志賀悠一、近藤 篤、服部義之、金 東栄、金子克美
Hiroshi Noguchi, Hirofumi Kanoh, Yuichi Shiga, Atsushi Kondo, Yoshiyuki Hattori,
DongYoung Kim, and Katsumi Kaneko

千葉大学理学部化学科
Chiba University, Department of Chemistry, Faculty of Science

スリット状細孔を持つ活性炭素繊維に対して化学気相成長法 (CVD) により細孔内にヨウ化アンモニウム (NH_4I) の結晶を成長させ、その構造を大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を用いて粉末 X 線回折により検討を行った。細孔中での NH_4I 結晶はバルク結晶と異なる XRD パターンを示し、細孔中ではバルクとは異なる構造を持つ NH_4I が生成することがわかった。

We doped ammonium iodide (NH_4I) in the slit nanopore of activated carbon fiber by the chemical vapor deposition method. The structure of NH_4I in nanopores was examined using X-ray powder diffraction analysis in SPring-8 (BL02B2). The XRD pattern of NH_4I in nanopores was different from that of the bulk NH_4I . This result showed the structure of NH_4I in nanospace differs from the structure of the bulk NH_4I .

緒言

ナノスペースに制約された分子はその強調化されたポテンシャル場の影響を受けバルク中と異なる分子集団を形成し、その特性に興味を持たれている^{1, 2)}。そのため興味深いナノスペース固体が創製されている³⁾。また、このような空間を利用することによる安全かつ効率的な水素貯蔵の可能性も示唆されている。更にはその他にもエネルギー問題解決の糸口である燃料電池の電極剤としての利用や、スーパーキャパシターバッテリーとしての応用、またコンピュータメモリーの高密度化、ドラッグデリバリーシステムとしての利用や

生体内神経伝達物質の挙動解明への可能性など、その社会貢献や応用可能性は多岐に渡る。それ故このナノスペースサイエンスの確立に貢献すべく、構造論的アプローチからナノスペースの物質創製場としての特異性を研究することは意義が高い。本研究ではカーボンナノスペース内でのイオン結晶の創製及び構造決定が重要であることに着目し、カーボンスリット細孔及びシリンダー状細孔にイオン結晶を導入し、電子顕微鏡などの局所観察ではなく X 線回折による平均的な構造情報から解析を試みる。

実験

ナノ空間としてスリット状細孔として細孔径の活性炭素繊維（以下 ACF）A-20（平均細孔径 1.2nm）を使用した。本研究では細孔中に蒸気として導入しイオン結晶を成長させる化学気相成長法（CVD）を用い、イオン結晶としてヨウ化アンモニウム（ NH_4I ）を用いた。ガラスセルに ACF 及び NH_4I を導入した後、真空加熱処理（423K, $P < 1\text{mPa}$, 2h）により前吸着している分子を除去後に閉鎖系において 573K まで加熱し 1 時間放置した後冷却することで細孔内に NH_4I を吸着させた。その試料を 1mm のガラスキャピラリーに入れ、室温にて BL02B2 の粉末 X 線回折装置を用い測定を行った。

結果・考察

Fig. 1 に NH_4I をドーブした ACF の XRD プロファイルを示した。ACF 由来であるカーボンのブロードなピークとともに明瞭なピークが観測された。Fig. 1 には結晶構造から計算したバルクの NH_4I データを示しているが、

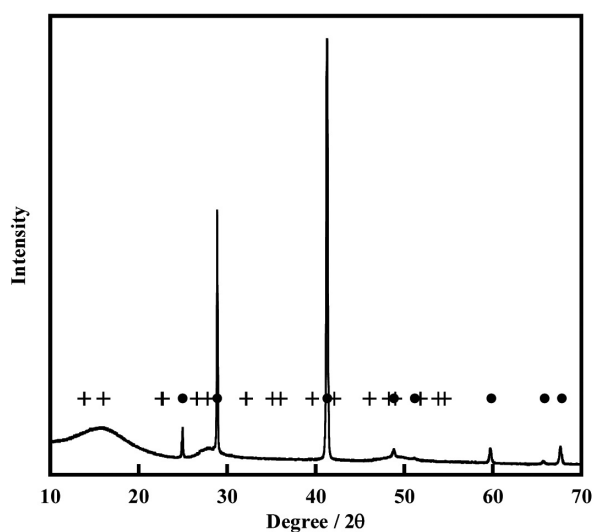


Fig. 1 XRD pattern of ACF doped NH_4I (solid line).
Diffraction position : (+) ; NH_4I bulk, (●) ; 55 % compressed NH_4I (simulation)

観測された明瞭なピークはバルク NH_4I とは異なるピーク位置をとっている。このピークを NH_4I が細孔のポテンシャル場による影響で圧縮されていると仮定すると格子定数が約 55% 圧縮された構造をとるときにピーク位置に一致が見られることがわかった。しかしながら、約 55% 以上圧縮された構造はイオンの大きさなどを考慮すると物理的に困難であり疑問が持たれる。 NH_4I は低温（255-231 K）において岩塩構造から塩化セシウム構造に変化することが知られているが、塩化セシウム型ともピーク位置は異なる。細孔からのポテンシャルによりバルクとは異なる結晶面が発達しかつ結晶が擬高圧効果により圧縮されている可能性があるが現在詳細は分かっていない。詳細な解析を更に進める必要はあるものの、細孔中では X 線から見た構造においてバルクとは異なっている構造をとることが示され、非常に興味深いものといえる。

今後は再現性を検討するとともに細孔中での精密結晶構造解析を行いたいと考えている。また、本実験により細孔中ではバルクとは異なる特異な結晶が創製できることが分かった。そのためイオン結晶だけでなく無機物質、有機物質の創製についても検討し、ナノ極微小反応場としての可能性を検討していきたい。このことはナノスペースサイエンスの確立、そして応用面での社会的発展に大きく貢献するといえる。

参考文献

- 1) T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5 (2004).
- 2) T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, and K. Kaneko, *J. Am. Chem.*

Soc., **124**, 40 (2002).

3) Y. Tao, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Chem.*

Rev., **106**, 916 (2006).

キーワード

・擬高圧効果

ナノ細孔中では強調化されたポテンシャルによりバルク気体よりも気体密度が高くなるために細孔中の分子は高圧下に存在しているように感じる。ナノ細孔性活性炭素繊維では擬高圧効果により常温においても NO を分解することが知られている。