

特別寄稿

# 単層ナノカーボンのメタン吸着性と単層ナノカーボン担体触媒によるメタン分解

信州大学エキゾチックナノカーボンの創成と かねこ かつみ  
 応用プロジェクト(JST)拠点 特別特任教授 金子 克美



## 1. 諸言

私たちは日常、大気の恩恵を受けているのにしばしばその存在を忘れていて。私たちは日々、窒素や酸素分子を“感じて”生活しているであろうか。水蒸気だけは料理、お風呂、雨等を通じて、その存在を強く意識している。表1に大気中の代表的な気体分子を示す。多くの気体が超臨界気体であり、臨界温度が室温よりもはるかに低い。CO<sub>2</sub>は臨界温度が室温付近なので亜臨界気体とも言われる。表1には示していないが、水は“水蒸気”というように蒸気であり、臨界温度が647Kである。超臨界気体は室温における分子間相互作用が熱エネルギーに対して小さいために、固体表面等へ濃縮させるのが困難である<sup>1)</sup>。超臨界気体は常温で液体に姿を変えないので、蒸気に比べて影が薄い存在である。窒素と酸素の分離は工業として成り立っているが、一般的には有用な大気中の超臨界気体を濃縮分離して有効活用するのは簡単ではない。クリーンエネルギーとしてのCH<sub>4</sub>にしても、大気中から濃縮するのではなく、濃縮状態にある天然ガス資源を活用している。幸い甚大な量のシェールガスあるいはメタンハイドレートがあるために、今後も大気中からメタンを分離濃縮することは

ないであろう。しかしながらクリーンエネルギーでもある超臨界メタンの安全な制御法は今後ますます必要になってくる。メタンの選択的分離濃縮、メタンの安全貯蔵、メタンの有用物質への転換等、今後取り組むべき課題は多い。

これらメタン制御に大きな役割を果たすのがナノ細孔体による吸着と変換である。ゼオライト、活性炭、酸化物細孔体(規則構造性シリカを含める)、粘土鉱物、細孔性配位高分子[PCP(Porous Coordination Polymer)あるいはMOF(Metal Organic Framework)、場合によっては有機ゼオライトと称される]など多くのナノ細孔体がある。このうちPCPが近年新たに開発され、爆発的な研究開発が進められており、特にメタン吸着材としての可能性が大きいとされている。マイクロ細孔容積と表面積の大きなPCPが日々開発されている状況にある<sup>2-6)</sup>。しかし、PCPのメタン吸着材としての研究開発は既に我が国の某社によって15年以上も前になされた。PCPのメタン吸着材としてのひとつの欠点は、熱伝導性が低く、吸着熱を効率的に散逸できないことである。吸着熱を上手に制御しないと、せっかく貯蔵したメタンが数十%も脱離してしまうことになる。カーボン系以外のナノ細孔体はすべてこの課題を有する<sup>1)</sup>。長い歴史を持つ活性炭にも新たな進歩がある。活性炭素

表1 代表的な気体分子の特性

気体	沸点 /K	T <sub>c</sub> /K	P <sub>c</sub> /MPa	σ <sub>#</sub> /nm	ε <sub>#</sub> /kB	多重極子モーメント	磁性
H <sub>2</sub>	20.3	33.0	1.29	0.292	38.0	四重極子 +2.1 × 10 <sup>-40</sup>	反磁性
O <sub>2</sub>	90.2	154.6	5.04	0.338	126.3	四重極子 -1.33 × 10 <sup>-40</sup>	常磁性
N <sub>2</sub>	77.3	126.2	3.39	0.363	104.2	四重極子 -4.90 × 10 <sup>-40</sup>	反磁性
NO	121.4	180	6.48	0.347	119	双極子 0.158 × 10 <sup>-30</sup>	常磁性
CO	81.6	132.9	3.50	0.359	110	双極子 0.112 × 10 <sup>-30</sup>	反磁性
CO <sub>2</sub>	194.7	304.2	7.48	0.376	245.3	四重極子 -14.9 × 10 <sup>-40</sup>	反磁性
CH <sub>4</sub>	111.6	190.5	4.60	0.372	161.3	八重極子	反磁性

T<sub>c</sub>とP<sub>c</sub>はそれぞれ臨界温度と臨界圧力 σ<sub>#</sub>とε<sub>#</sub>はそれぞれ Lennard-Jones サイズおよびポテンシャル深さのパラメーター

繊維、カーバイド由来カーボン、鋳型カーボン、モノリス活性炭など特徴あるナノ細孔性カーボンが開発されている<sup>7)</sup>。更に、カーボン系のナノ細孔体であるカーボンナノチューブ、最近ではグラフェン様細孔体などが新たな可能性を提供している。

本稿ではカーボンナノ細孔体へのメタン吸着とナノカーボン担体触媒によるメタンから水素とナノチューブへの変換を論ずる。

## 2. カーボンナノ細孔体へのメタン吸着

### 2.1 ナノ細孔性カーボンの特徴

ナノ細孔性カーボンの細孔壁は主として  $sp^2$  炭素からなる六角網目面から成っている。この理想的構造は図1に示すグラフェンのそれであり、炭素原子が密に配列している。そのために原子・分子に対する分散力が重量当たりで大変に強い。かつ、 $\pi$ 電子共役系のために電気伝導性と熱伝導性に優れており、化学的安定性も備えていることから、吸着材、電極材等への応用が開けている。このグラフェンを巻いたものが単層カーボンナノチューブ (SWCNT; Single Wall Carbon Nanotube) である。ただし、調製した SWCNT は筒状構造の両端にある5員環を含む帽子構造で内側空間が閉じられている。酸素存在下で加熱すると5員環のある帽子部からガス化が起り、チューブ内部空間を活用できるようになる。カーボンナノチューブ内に分子が入ると、分散相互作用にもかかわらず強い求引場を生ずる。図2は SWCNT 中にあるメタンと SWCNT との相互作用ポテンシャルプロファイルである。チューブ径が1nm以下になるとポテンシャル井戸が著しく深くなり、メタン分子は相当安定になることがわかる<sup>8)</sup>。

ところが SWCNT の調製時に鉄などの触媒金属を多量に用いるために、SWCNT を化学的研究に用いることには注意を要する。最近では金属不純物量が3wt%以下の SWCNT が入手しやすくなったが、我々は金属触媒を全く含有しない単層カーボンナノホーン (SWCNH; Single Wall Carbon Nanohorn) を飯島らとの協同研究によって用いることができた。SWCNH は飯島らによって無触媒下でグラファイトに  $CO_2$  レーザーを照射することで多量に作製され<sup>9)</sup>、一回の吸着や触媒実験に30mg以上の試料を用いて入念な検討ができる。また酸素気流下にて温度を変えながら酸化すると、ナノスケール窓を SWCNH に付与することができ、SWCNH のチューブ内側空間も利用できる<sup>10,11)</sup>。また、このナノスケール窓のサイズの制御によって、分子やイオンに著しい選択吸着性を付与できる<sup>12,13)</sup>。図3に SWCNH の高分解能透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。黒い棒状部位がグラフェン様の単層壁の断面である。SWCNT と異なりチューブ先端が角の形状をしており、SWCNH 粒子が集合してダリアの花のような形態をとっている。SWCNT の壁のグラフェンよりも欠陥が多く、そのために SWCNT とは異なり n 型半導体性を示す<sup>14)</sup>。

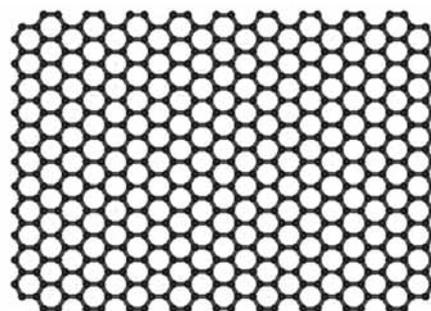


図1 グラフェンの構造

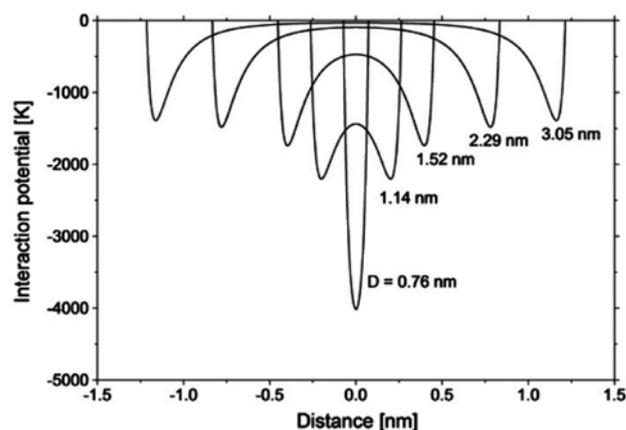


図2 メタンとSWCNTとの相互作用ポテンシャルプロファイル

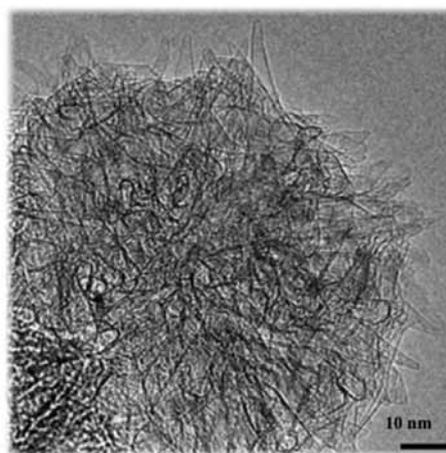


図3 SWCNHのTEM像

### 2.2 カーボンナノ空間の超高圧圧縮効果

図2に示したようにカーボンナノチューブ内の原子・分子は深いポテンシャル井戸に捉えられている。系を安定化させるために、なるべく多くの分子がカーボンナノ空間中に吸着できるように分子は高密度の吸着層を形成する。このためバルク気体の沸点温度での吸着層の密度は、対象分子の固相密度に匹敵することが多い。このことは外部から圧力をかけて圧縮した状態とみなすことができる。著者らはNOの二量体形成や窒素酸化物の不均化反応などで、カーボンスリット細孔系で数百気圧相当の圧縮効果が

ある事を示してきた<sup>15,16)</sup>。その高压効果は藤嶋ら<sup>17)</sup>によって二酸化炭素の高压反応が大気圧下で起こることによっても支持されてきた。また、Gubbinsら<sup>18)</sup>によってその理論的検討もなされた。円筒型ナノ空間はスリット型ナノ空間よりも、強い吸引分子場を持つことから、SWCNT や SWCNH のチューブ空間は著しい高压圧縮効果が期待された。それは SWCNT 固有の RBM 振動数がアルコール吸着でシフトすることからまず示唆された<sup>19)</sup>。

最近になって SWCNH のチューブスペース中に KI ナノ結晶を成長させ、その構造を TEM とシンクロトロン X 線回折によって調べると、高压相の構造を持つ KI が多量に見出された。この KI は 1 気圧以下で SWCNH チューブスペース中に導入されたにもかかわらず、バルク状態では 19000 気圧の圧力印加により形成される高压相が生成した。つまり 3nm 程度のカーボンチューブスペース中に KI を導入するとあたかも 19000 気圧で圧縮されているような挙動を示すことが明らかになった<sup>20)</sup>。これは極めて顕著な高压圧縮効果であり、「超高压圧縮効果」と名付けた。更に最近では、チューブ径が約 1nm の SWCNT あるいは 2 層カーボンナノチューブ (DWCNT; Double Wall Carbon Nanotube) のチューブ空間中に硫黄原子の一次元原子鎖結晶が生成されることが分ってきた。ここで一次元硫黄原子鎖結晶という意味は、TEM での観察だけでなく、明瞭な X 線回折を示すからである。更に注目すべきは、この一次元硫黄原子鎖結晶は金属と見られる<sup>21)</sup>。

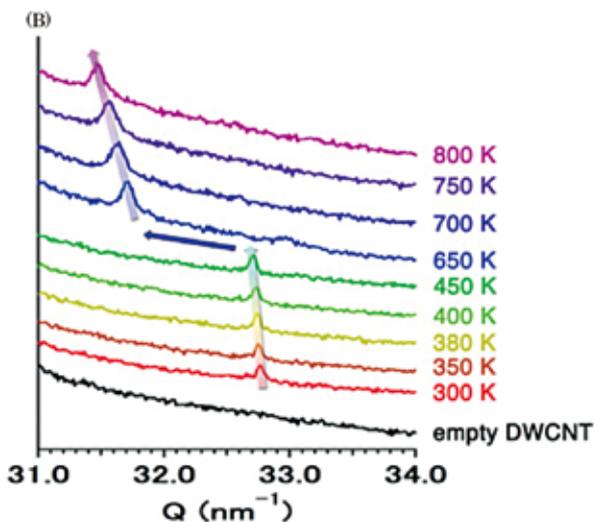
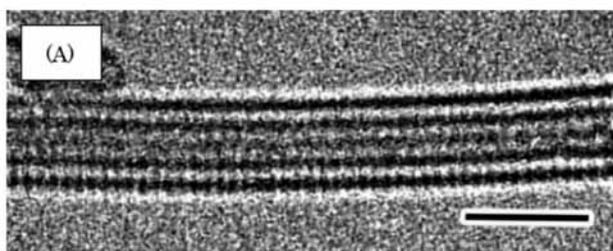


図4 DWCNT チューブ空間中の硫黄原子鎖構造の TEM 像 (A) およびそのシンクロトロン X 線回折図の温度変化 (B)

図 4 の TEM 像で硫黄原子の一次元鎖構造が明瞭に見えるが、シンクロトロン X 線回折でもシャープなピークが得られる。それらピークが硫黄原子間距離に対応している。驚いたことにその硫黄原子鎖結晶は結合距離が伸びるものの、800 K でも安定である。TEM ではこの原子鎖結晶の長さ測定は長すぎて困難であるが、X 線回折ピークから 100nm より長い。バルク状態では類似の構造ユニットは 90 万気圧以上でのみ存在するらしいという報告<sup>22)</sup>がある事から、ナノチューブの 1nm 程度の円筒カーボンスペースの強力な高压圧縮効果が示された。このカーボンナノスペースの超高压効果は有機合成化学反応による大量合成にも適用できることが、最近著者らによって明らかにされてきている<sup>23)</sup>。これらの実験的研究に対して Gubbins らは再度統計力学的検討を開始している<sup>24)</sup>。

### 2.3 カーボンナノ空間中のメタン運動状態

スリット型カーボンナノスペース中では超臨界気体が分子間相互作用を高められていて N<sub>2</sub> でさえ数十気圧下の室温で 2 量体として一部存在し、メタンも高密度状態になっていることを著者らが報告している<sup>25-28)</sup>。SWCNH および SWCNT にも超臨界メタンは高密度状態で吸着される<sup>29-32)</sup>。特に SWCNH 圧縮成型体は 2002 年当時の DOE ターゲットである 150 vol.% を達成する高いメタン吸着能を示す<sup>31)</sup>。また硝酸処理によってウルトラミクロ孔が増大して、メタン吸着量が 3 倍以上にもなる<sup>32)</sup>。

カーボンナノチューブスペース内での高密度メタン状態を直接知る一つの方法は、低温で十分にメタンをナノ空間中に吸着させ、それを分子レベルから調べることである。幸いなことに単層ナノカーボンはカーボンではあるが、細孔壁がグラフェンであるために赤外線が相当透過するので赤外分光法を適用できる<sup>33)</sup>。バルクメタンの沸点に近い温度領域で SWCNH のチューブ中に吸着されているメタンの振動スペクトルを測定すると、メタンの振動・回転運動に関する知見が得られる。気体メタンの赤外スペクトルには極めて明瞭な回転構造が見られるので、この回転構造の変化を追うと吸着によるメタン分子の運動状態の変化を知ることができる。図 5 は 105 K から 140 K における SWCNH チューブ中のメタンの ν<sub>4</sub> bending 振動モードの振動回転スペクトルである。参照のために 111 K での気体メタンのスペクトルも示してある。気体メタンのスペクトルには中央の Q ブランチを挟んで低波数及び高波数側にそれぞれ P および R ブランチがある。一方、吸着状態の 111 K のスペクトルでは P および R ブランチがほぼ消滅している。気体メタンの回転スペクトルと異なる位置にわずかなピークが認められる程度である。漸く 140 K になると P および R ブランチのピークがある程度回復してくる。しかし、吸着メタンの回転構造のピークはシフトしており、かつピークの包絡線も非対称となっている。回転構造の十分な解析はまだできていないが、バルクメタンの沸点においては SWCNH のチューブ内スペース中でメタン分子は相互に

高密度状態で充填しており、分子が回転できないことがわかる<sup>34)</sup>。バルクの沸点よりも30 Kほど温度を高くすると次第に分子は回転できるようになる。しかしその回転運動は気体状態とは異なっている。このようにナノスケール空間中の分子の束縛された運動状態の分子レベルの情報が初めて実験的に得られた。

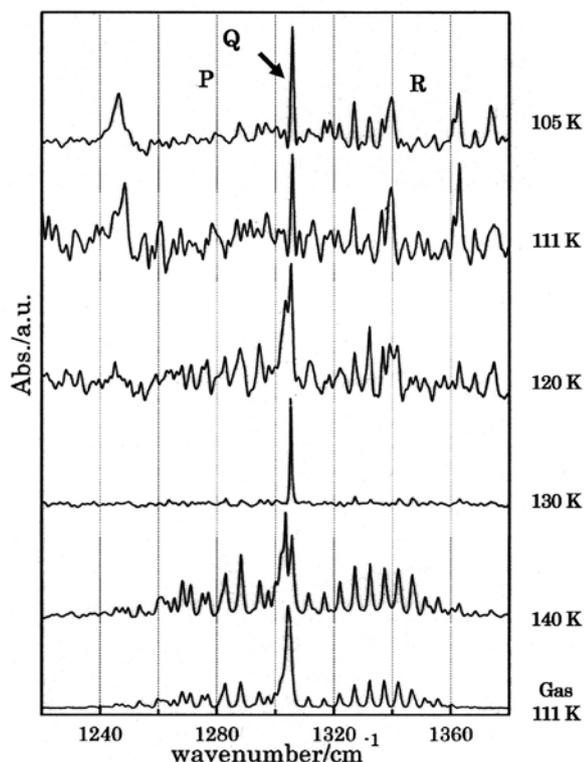


図5 SWCNHチューブ内に吸着しているメタンの $\nu_4$ 振動回転スペクトルの温度変化 111Kでの気相のスペクトルも示す

#### 2.4 ナノスケール曲率の符号とメタン吸着性

界面化学の分野で凸面よりも凹面の液体の蒸気圧が小さいという原理はよく知られており、熱力学表現として次のKelvin式で表される<sup>35)</sup>。

$$\ln(P_0/P_r) = \pm \frac{2\gamma V_m}{r_m RT}$$

ここで $\gamma$ 、 $r_m$ および $V_m$ はそれぞれ液体の表面張力、平均曲率半径、および液体のモル容積である。 $P_0$ は $r_m$ が無限大、つまり平坦な液面の飽和蒸気圧、 $P_r$ は平均曲率半径 $r_m$ の曲率を持つ液面の飽和蒸気圧である。式中の(+)は凸面に、(-)は凹面に対応している。熱力学的に見ても $r_m$ が1 nmの水滴および泡の内側の蒸気圧は各々、平坦表面のその約3倍および0.3倍になる。このようにナノスケールの曲率は吸着挙動に大きな影響を与える<sup>36,37)</sup>。

超臨界メタン吸着層の安定性にも、このナノスケール曲率の影響が明瞭に現われる。畠等が作成したスーパーゲ

ローズSWCNTは他のSWCNTと異なり、バンドルを形成していない<sup>38)</sup>。そのためにSWCNTの外側表面への吸着性とSWCNTのチューブ内側への吸着性を比較できる。このSWCNTの平均チューブ径は $2.9 \pm 0.7$  nmであるので、チューブ外側(曲率の符号:正)と内側(曲率の符号:負)について、メタンとの相互作用ポテンシャルを求めると、図6のようなポテンシャルプロファイルが得られる。外側の二本のカーブが曲率の符号が正の外側の壁との相互作用を、内側のカーブは負の曲率の内壁との相互作用を表している。重要な点は曲率の符号の差異によって約300 K (2.5 kJ/mol)もの極小値の違いがある点である。チューブ内壁は外壁よりもメタン吸着に有利である。図7にはメタンの高圧吸着等温線を示す<sup>39)</sup>。ここで内側チューブ空間への吸着等温線はSWCNTのキャップを除いた試料とキャップ付き試料のメタン吸着等温線との差から得ている。これによると相互作用ポテンシャル井戸が深い内側スペースの方がメタン吸着性に優れていることが明らかである。メタン吸着性が直接メタン分解に関係するわけではないが、先述のようなナノ空間の超高压圧縮効果と触媒との協同効果によってメタン分解能に優れた触媒が望ましい。貯蔵率の向上には熱伝導性を高めて、吸着時のメタン脱離を抑え、かつ容積メタン吸着率を増加させるには、ナノ細孔性カーボンのモノリス化が強く求められる。Rodriguez-Reinosoらは大規模生産への応用が可能な熱伝導性と電気伝導性に優れたメタン吸着用のカーボンモノリスの創製に成功している<sup>40)</sup>。ただし、メタン貯蔵能を15%程度改善する必要がある。このように活性炭とSWCNHでのモノリス化はメタン吸着材への応用可能性を高めているが<sup>31)</sup>、SWCNTについてはチューブの集合状態を制御しなければならず困難である。SWCNTのバンドルの配向性をmmスケールで可能にできると、容積当たりメタン貯蔵能力が相当向上する。

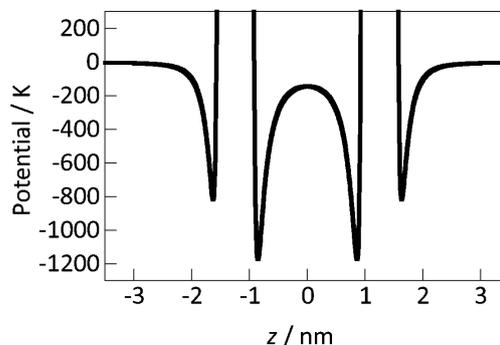


図6 SWCNTの内側と外側にあるメタン分子とSWCNTとの相互作用ポテンシャルプロファイル

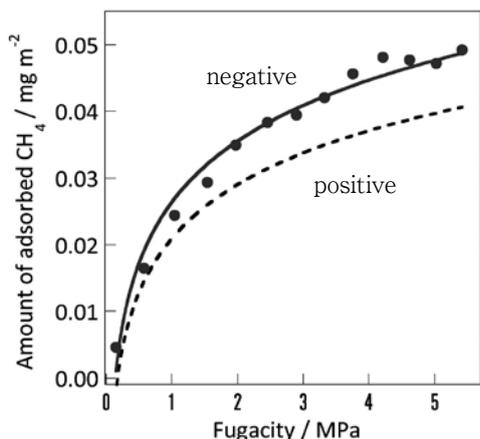


図7 303 KにおけるSWCNTの内側(曲率負)と外側(曲率正)へのメタン高压吸着等温線

### 3. メタンから水素とナノチューブへ

#### 3.1 メタンから水素へのルート

メタンを分解してよりクリーンな水素を得ることができる  
と燃料電池への応用が拓ける。そのためにメタンを分解し  
て水素にする以下の反応が検討されている。

- (a) :  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$  ( $\Delta H = 248 \text{ kJ/mol}$ )
- (b) :  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$  ( $\Delta H = 165 \text{ kJ/mol}$ )
- (c) :  $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$  ( $\Delta H = -36 \text{ kJ/mol}$ )
- (d) :  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$  ( $\Delta H = 75.3 \text{ kJ/mol}$ )

(c) の部分酸化反応は発熱反応であるうえに合成ガスを生成するので、重要な反応である。しかし、高温度が必要なため触媒化学的検討がなされている<sup>41)</sup>。(d) の反応は吸熱反応ではあるが、(a) と (b) に比べると必要なエンタルピーが小さく、検討に値する。特に生成物が水素とカーボンである点が、純粋な水素を得るのに好都合である。かつ生成物のカーボンが有用であれば役立つ可能性がある。古くから酸化物系担体を用いた触媒によって (d) の反応促進を目指した研究がなされてきた<sup>42-47)</sup>。しかし、従来の研究では生成物のカーボンへの関心は低く、生成したカーボンに対するキャラクタリゼーションが十分なされてこなかった。

先に SWCNH と SWCNT の構造とメタン吸着性について述べてきた。両者ともに従来のナノ細孔性カーボンに比べると基本構造がグラフェン構造であるので、電気伝導性と熱伝導性が優れている。触媒担体は化学的に安定であると同時に、触媒作用を高める担体効果があるとよい。この担体効果に優れた電子伝導性がプラスに効く可能性がある。また SWCNH は独特のダリアフラワー状の集合構造を取っていることから、触媒ナノ粒子を安定に固定できる可能性もある。更にメタン分解によって SWCNT が生成した場合に、その確認をしやすいこともあり、SWCNH を触媒担体として用いた。

#### 3.2 ナノ Pd 高分散 SWCNH のメタン分解活性

酢酸パラジウムのトルエン溶液に SWCNH あるいは open-SWCNH を含浸させて、エタノールを添加して超音波処理し、洗浄・乾燥すると、Pd ナノ粒子が高分散した SWCNH 触媒が得られる。ここで open-SWCNH は 823 K で酸化処理して、SWCNH にナノ窓を付与したものである。熱重量分析によると SWCNH と open-SWCNH には各々 0.8 wt% と 1.9 wt% の Pd が分散している。このように処理にすると Pd ナノ粒子が SWCNH 上に安定に高分散する。図 8 には SWCNH に Pd を高分散させた試料の TEM 像を示す。Pd ナノ粒子は凝集することなくよく分散しており、平均粒子径は  $2.7 \pm 0.7 \text{ nm}$  である。SWCNH の場合にも同様に Pd ナノ粒子を高分散できる。X 線光電子分光によると Pd はほぼ金属的と結論できる。77K での  $\text{N}_2$  吸着等温線測定によると、表 2 にあるように Pd 高分散によって比表面積とマイクロ孔容積が 10 ~ 20% 程度減少している。ここで表面積は高分解能  $a_s$ -プロットで細孔場効果を除去した表面積である。これに対応して高压メタン吸着量も Pd 高分散化で約 10% 減少する。open-SWCNH の比表面積は SWCNH のその 4 倍程度であるにもかかわらず、メタン吸着量は 2 倍程度である。これは SWCNH チューブ径が 2.5nm 程度もあり、超臨界メタン吸着にはあまり適していないためである。一方、SWCNH は SWCNH 粒子間空隙の容積が小さく、その平均径が 0.7nm 程であり、面積当たりで見ると温度が高くても有効にメタンを吸着できる。

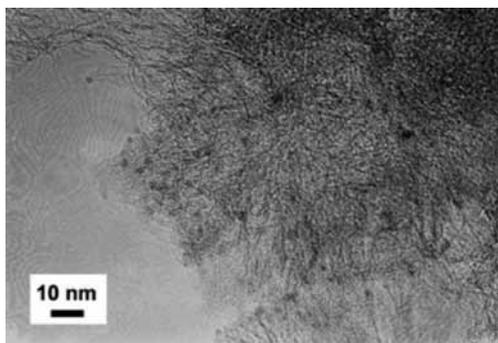


図 8 Pd を高分散した SWCNH の TEM 像

表 2 Pd 高分散 SWCNH と活性炭 (AC) の比表面積とマイクロ孔容量

	$S_{\text{SPE}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	micropore volume/ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
SWCNH	360	0.092
Pd-SWCNH	310	0.081
Pd <sub>PVP</sub> -SWCNH	230	0.072
Open-SWCNH <sub>663</sub>	570	0.20
Pd-open-SWCNH <sub>663</sub>	480	0.17
Open-SWCNH <sub>823</sub>	1270	0.53
Pd-open-SWCNH <sub>823</sub>	1160	0.47
Pd-AC	840	0.37

図9にはメタン分解に伴う水素発生曲線を示す。昇温速度が3 K/min、He気流下の結果である。ここではSWCNH、Pd高分散SWCNH (Pd-SWCNH)、Pd高分散open-SWCNH (Pd-open-SWCNH) 以外にも、Pdを高分散した活性炭 (Pd-AC)、Pdをポリピロリドンで安定化したPd<sub>pvd</sub>-SWCNH、663Kで酸化処理したSWCNHにPdを高分散したPd-open-SWCNH (663K)の結果も示してある。これらの細孔パラメーターは表2に示した。ここで水素発生量は、Pd量で規格化してある。Pdを高分散したSWCNHはPd-ACに比べて著しく高い分解活性を示す。Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活性はこのスケールでは殆ど認められない。特にPd-SWCNHの活性が高い。SWCNHの高いメタン吸着性と共に、Pdナノ粒子がSWCNH粒子間隙に安定に固定されているためと考えられる。さて、これらの反応後の触媒をTEMで観察すると直径が20-30nmのカップスタック型の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) が生成している。触媒とMWCNTとの混合物はメソ細孔を有している。また、ラマンスペクトルのGバンドとDバンドを調べると、生成するMWCNTはPd-SWCNHとPd-open-SWCNHの場合で変わらない<sup>48)</sup>。

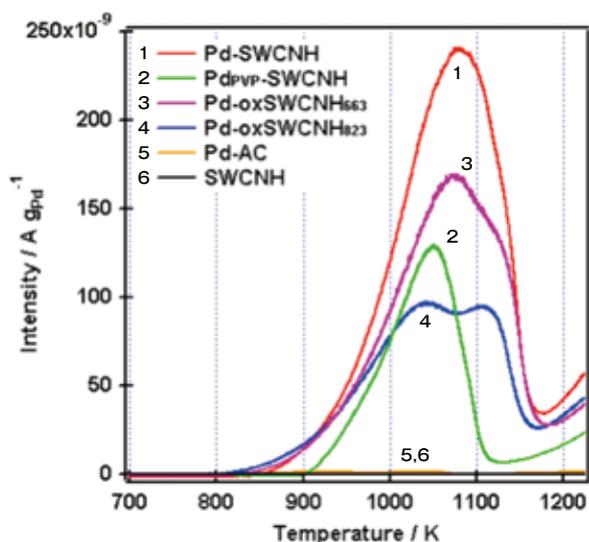


図9 Pd高分散SWCNHおよび活性炭 (Pd-AC) の昇温に伴う水素発生曲線

### 3.3 ナノ Ni 高分散 SWCNH のメタン分解活性

将来的な応用を考えると、SWCNHに高分散させる触媒を、貴金属ではなく遷移金属で検討する必要がある。Fe、Co、Ni、Cuについて検討したところNiが際立って高活性であった<sup>49)</sup>。またNi-SWCNH触媒は従来から検討されているNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも著しくメタン分解活性が高く、かつCOおよびCO<sub>2</sub>発生もほとんどないという特徴が見出された。ここではナノ Ni 高分散 SWCNH のメタン分解活性を中心に述べる。

ナノ Ni の高分散にはNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いてNi分散量を3.9 ~ 7.2 wt%と変化させた。担体の効果を見るために

カーボンブラック、3種類の活性炭、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>についても検討した。77KのN<sub>2</sub>吸着から得られたこれらの担体の表面積とマイクロ孔容積を表3に示す。この表面積は高分解能 $a_s$ -プロットで細孔場効果を除去したものである。ここで用いた $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面積は200m<sup>2</sup>/gであり、Niを高分散させることで減少する。カーボンブラックと $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面積もNi高分散化で減少する。SWCNHだけがNi高分散化処理によって表面積とマイクロ孔容積が増大する。これは共存するNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>により、SWCNHにナノ窓が生成して内側のナノ空間も利用できるようになるためである。高分散Ni状態についてX線光電子分光で調べると約40%が金属Niである。触媒調整後に空気一端曝している状態で金属Ni以外にNi酸化物と水酸化物も認められるが、触媒活性を調べている状態では大部分のNiが金属的と考えられる。

表3 試料の表面積とマイクロ孔容積

サンプル	S (m <sup>2</sup> /g)		V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	
	Ni分散前	Ni分散後	Ni分散前	Ni分散後
SWCNH	435	652	0.09	0.19
カーボンブラック	72	60	-	-
AC : LMA 23	960	676	0.41	0.25
AC : LMA 31	800	620	0.33	0.25
AC : LMA 46	1930	1505	1.37	1.10
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	180	-	-

カーボンブラックとアルミナの表面積はBET法によって算出  
他の表面積は高分解能 $a_s$ -プロットによるSPE法による

図10には7.2 wt% Ni-SWCNHのTEM像を示す。Pdの場合よりも分散量が多いので多数のNiナノ粒子が見える。しかしNiナノ粒子は全体的に凝集しておらず、よく分散している。Niナノ粒子の平均径は3.7 ± 0.2 nmである。

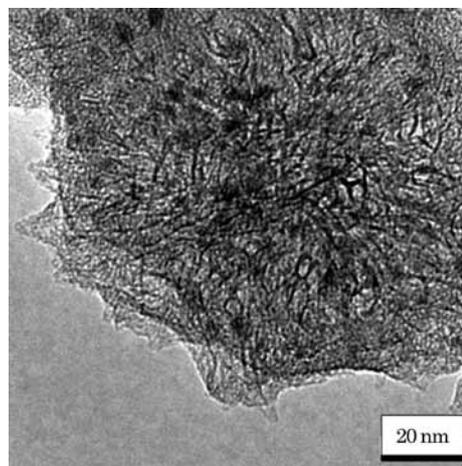


図10 Niナノ粒子高分散化SWCNH

CH<sub>4</sub>の分解活性をHe気流下で3K/minにて測定すると図11のようになる。この場合Ni/Cモル比が1/50となるように調整したサンプルで、SWCNHの場合にはNi量が7.2wt%である。これで明らかなことは、高表面積の活性炭とカーボンブラックの活性は、SWCNH担体触媒よりも圧倒的にメタン分解能が低い。SWCNHではメタン分解が700K以下から起こるが、他のカーボンでは1000K以上である。従ってSWCNHを担体とするとメタン分解が有利であることは明瞭であり、SWCNHの高電気伝導特性がメタン分解活性を高めている可能性がある。図12にはγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体との比較を示す。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上のNi量はNi-SWCNHの4倍量あるにもかかわらず、Ni-SWCNHに比べて活性が著しく低い。また、Ni-SWCNHではCOを全く発生せず、CO<sub>2</sub>も殆ど発生しない。ところがNi-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では図12に見るようにCOの発生を抑制できない。つまり純粋な水素を生成できない欠点がある。さて生成するカーボンの構造については図13のTEM像に見るように、チューブ径の揃ったMWCNTが生成する。MWCNTの平均チューブ径は9nmであり、基本的な構造はいわゆるカップスタック型のMWCNTである。反応前のナノNi粒子サイズは3.7nmであったものが、メタン分解後には5.8nmと増大しており反応中にNiナノ粒子がシンタリングしたことがわかる。ここで生成するMWCNTは比較的細いMWCNTであるために、固有の化学活性あるいは物理特性を有する可能性もある。

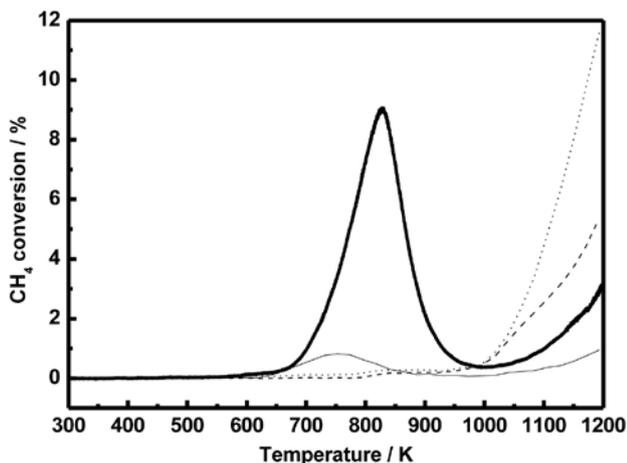


図11 Ni高分散カーボンによるCH<sub>4</sub>分解による水素発生の変温温度変化  
Ni/SWCNH:実線、Ni/LMA23:.....、  
Ni/LMA31:-----、Ni/carbon black:細い実線

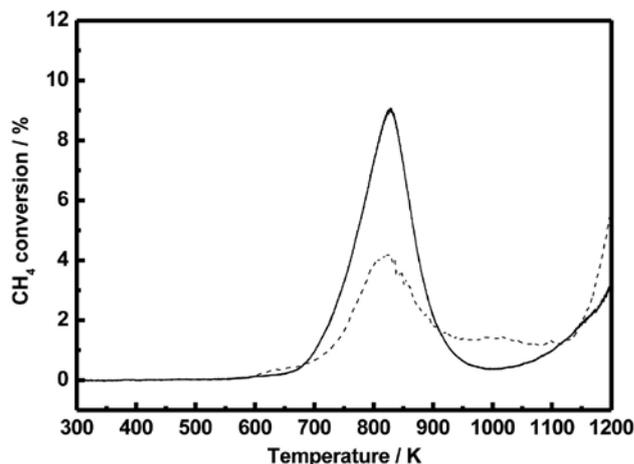


図12 Ni高分散SWCNHとアルミナによるCH<sub>4</sub>分解による水素発生の変温温度変化  
Ni/SWCNH:実線、Ni/アルミナ:点線

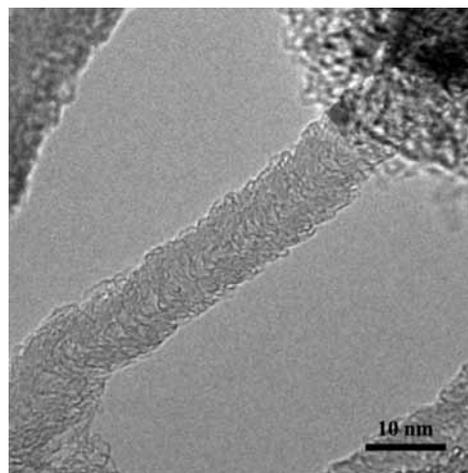


図13 Ni高分散SWCNH上に生成したカーボンナノチューブ

### 3.4 SWCNTが生成の可能性

現在のところ、ここで用いた触媒ではMWCNTが生成してくる。予備的な検討ではSWCNTを担体として3.6wt% Niを高分散すると、Ni-SWCNHのように高いメタン分解活性を示すことが分った。またラマンスペクトルのRBM領域のチューブ径1.1nmのピークが反応後に明らかに増大し、走査電子顕微鏡では細いカーボンナノチューブが観察できる。しかし、TEMでの明瞭な識別が現在のところ困難である。この点が明らかになるとSWCNTを担体として、自己増殖的にSWCNTを生じ、かつ水素を発生させる触媒を開発できたことになるが、更なる確認が求められる。ここでは主題ではないので水素の高密度吸着相の生成<sup>50-53</sup>、ナノ細孔空間による水素・重水素の量子分子篩効果による効率的分離<sup>54-58</sup>については述べなかったが、興味深い結果を示している。

## 謝辞

本総説の3.3の部分については、公益信託 ENEOS 水素基金の助成を受けて行われた。ここに記して謝意を表す。また筆者は JST : 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の支援を受けている。一部の作図に当たっては田中秀樹博士(京都大学)、大場友則博士(千葉大学) および S. Wang 博士(信州大学) にお世話になった。

## — 参考文献 —

- 1) Hattori, Y.; Ohba, T.; Kaneko, K.; Adsorption Properties, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Elsevier, 印刷中。
- 2) O' Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Chem. Rev.* 112, 675 (2012) .
- 3) Coudert, F. X.; Boutin, A.; Jeffroy, M.; Mellot-Draznieks, C.; Fuchs, A. H.; *Chem. Phys. Chem.* 12, 247 (2011) .
- 4) Uemura, T.; Yanai, N.; Kitagawa, S.; *Chem. Soc. Rev.* 38, 1228 (2009) .
- 5) Férey, G.; *Chem. Soc. Rev.* 37, 191 (2008) .
- 6) Kajiro, H.; Kondo, A.; Kaneko, K.; Kanoh, H.; *Int. J. Mol. Sci.* 11, 3803 (2010) .
- 7) 金子克美;二村竜祐、規則構造化カーボンナノ細孔体、機能材料、32 (10) 23 (2012) .
- 8) Kaneko, K.; Itoh, T.; Fujimori, T.; *Chem. Lett.* 41, 466 (2012) .
- 9) Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F.; Takahashi, K.; *Chem. Phys. Lett.* 309, 165 (1999) .
- 10) Utsumi, S.; Miyawaki, J.; Tanaka, H.; Itoi, T.; Ichikuni, N.; Kanoh, H.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Kaneko, K.; *J. Phys. Chem. B*, 109, 14319 (2005) .
- 11) Utsumi, S.; Ohba, T.; Tanaka, H.; Kaneko, K.; Porosity and Adsorption Properties of Single-Wall Carbon Nanohorn, in "Novel Carbon Adsorbent" (Ed. T. M.D. Tascon), Elsevier, p.401-433.
- 12) Yang, C.-M.; Kim, Y.-J.; Endo, M., Kanoh, H.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Kaneko, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 20 (2007) .
- 13) Ohba, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *Chem. Lett.* 40, 1 (2011) .
- 14) Urita, K.; Seki, S.; Utsumi, S.; Noguchi, D. ; Kanoh, H.; Tanaka, H.; Hattori, Y.; Ochiai, Y.; Aoki, N.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Kaneko, K. ; *Nano. Lett.* 6, 1325 (2006) .
- 15) Kaneko, K.; Fukuzaki, N.; Ozeki, S.; *J. Chem. Phys.*, 87, 776 (1987) .
- 16) Imai, J.; Souma, M.; Ozeki, S.; Suzuki, T.; Kaneko, J. *Phys. Chem.*, 95, 9955 (1991) .
- 17) Yamamoto, T.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Okawa, M.; *J. Electrochem. Soc.* 147, 3393 (2000) .
- 18) Santiso, E. E.; Nardelli, M. B.; Gubbins, K. E.; *J. Chem. Phys.* 125, 084711 (2006) .
- 19) Honda, H.; Yang, C.M.; Kanoh, H.; Tanaka, H.; Ohba, T.; Hattori, Y.; Utsumi, S.; Kaneko, K.; *J. Phys. Chem. C* 111, 3220 (2007) .
- 20) Urita, K.; Shiga, Y.; Fujimori, T.; Hattori, Y.; Kanoh, H.; Ohba, T.; Tanaka, H.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Moriguchi, I.; Okino, F.; Endo, M.; Kaneko, K.; *J. Amer. Chem. Soc.* 133, 10344 (2011) .
- 21) Fujimori, T.; Morelos-Gomez, A.; Zhu, Z.; Muramatsu, H.; Futamura, R.; Urita, K.; Terrones, M.; Hayashi, T.; Endo, M.; Hong, S.-Y.; Choi, Y.-C.; Tománek, D.; Kaneko, K.; 投稿中。
- 22) R. Steudel, *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I* (Springer, 2003) . p.1-79.
- 23) Kaneko, K.; Abe, K.; Itoh, T.; Fujimori, T.; Ohba, T.; Kanoh, H.; An abstract of 244th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, August (2012) .
- 24) Long, Y.; Palmer, J. C.; Coasne, B.; Śliwinski-Bartkowiak, M.; Gubbins, K. E.; *Phys. Chem. Phys. Chem.* 13, 17163 (2011) .
- 25) Kaneko, K.; Shimizu, K.; Suzuki, T.; *J. Chem. Phys.* 97, 8705 (1992) .
- 26) Kaneko, K.; Murata, K.; *Adsorption*, 3, 197 (1997) .
- 27) Kaneko, K.; Murata, K.; Shimizu, K.; Camara, S.; Suzuki, T.; *Lagmuir*, 9, 11651 (1993) .
- 28) Miyawaki, M.; Kaneko, K.; *Chem. Phys. Lett.*, 337, 243 (2001) .
- 29) Murata, K.; Yudasaka, M.; Kaneko, K.; Iijima, S.; *Carbon*, 43, 2826 (2005) .
- 30) Kim, D. Y.; Yang, C.-M.; Noguchi, H.; Yamamoto, M.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *Carbon*, 46, 611 (2008) .
- 31) Bekyarova, E.; Murata, K.; Yudasaka, M.; Katsuya, D.; Iijima, S.; Tanaka, H.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *J. Phys. Chem.* 107, 4681 (2003) .
- 32) Yang, C.-M.; Noguchi, H.; Yudasaka, M., Hashimoto, A.; Iijima, S.; Kaneko, K.; *Adv. Mater.*, 17, 866(2005).
- 33) Khoerunnisa, F.; Fujimori, T.; Itoh, T.; Urita, K.; Hayashi, T.; Kanoh, H.; Ohba, T.; Hong, S. Y.Y.; Choi, C.; Santosa, S. J.; Endo, M.; Kaneko, K.; *J. Phys. Chem. C*, 116, 11216 (2012) .
- 34) Hashimoto, S.; Fujimori, T.; Tanaka, H.; Urita, K.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Itoh, T.; Asai, M.; Sakamoto, H.; Niimura, S.; Endo, M.; Rodoriguez-Reinoso, F.; Kaneko, K.; *J. Amer. Chem. Soc.* 133, 2022 (2011) .
- 35) Defay, R.; Prigogine, I.; Bellemans, A.; Everett, .D.;

- Surface Tension and Adsorption, (1966). Chap. 15.
- 36) Ohba, T.; Matsumura, T.; Hata, K.; Yumura, M.; Iijima, S.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *J. Phys. Chem. C*, 111, 15660 (2007).
- 37) Gotovac, S.; Honda, H.; Hattori, Y.; Takahashi, K.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *Nano Lett.* 7, 583 (2007).
- 38) Hata, K.; Futaba, D. N.; Mizuno, K.; Namai, T.; Yumura, M.; Iijima, S.; *Science* 306, 1362 (2004).
- 39) Yamamoto, M.; Itoh, T.; Sakamoto, H.; Fujimori, T.; Urita, K.; Hattori, Y.; Ohba, T.; Kagita, H.; Kanoh, H.; Niimura, S.; Hata, K.; Takeuchi, K.; Endo, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Kaneko, K.; *Adsorption*, 17, 643 (2011).
- 40) Kubo, T.; Sakamoto, H.; Fujimori, T.; Itoh, T.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Martinez-Escandell, M.; Ramos-Fernandez, J. M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Urita, K.; Moriguchi, I.; Endo, M.; Kaneko, K.; *ChemSusChem*, 5, 2271 (2012).
- 41) 上野晃史、天然ガスの高度利用(市川勝監修) NTS、p.431 (2001).
- 42) Shah, N.; Panjala, D.; Huffman, G. P.; *Energ. Fuel*, 15, 1528 (2001).
- 43) Chai, S. P.; Zein, S. H. S.; Mohamed, A. R. *Carbon*; 45, 1535 (2007).
- 44) Otsuka, K.; Takenaka, S.; Ohtsuki, H.; *Appl. Catal. A* 273, 113 (2004).
- 45) Otsuka, K.; Ogihara, H.; Takenaka, S.; *Carbon*, 41, 223 (2003).
- 46) Latorre, N.; Cazana, F.; Martinez-Hansen, V.; Royo, C.; Romeo, E.; Monzon, A.; *Catal. Today*, 172, 143 (2011).
- 47) Dussault, L.; Dupin, J. C.; Latorre, N.; Ubieto, T.; Noe, L.; Monthieux, M.; Romeo, E.; Royo, C.; Monzon, A.; Guimon, C.; *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 1162 (2006).
- 48) Aoki, Y.; Urita, K.; Noguchi, D.; Itoh, T.; Kanoh, H.; Ohba, T.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Kaneko, K.; *Chem. Phys. Lett.* 482, 269 (2009).
- 49) Wang, S.; Itoh, T.; Fujimori, T.; Castro, M. M.; Silvestre-Albero, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *Langmuir*, 28, 7564 (2012).
- 50) Murata, K.; Kaneko, K.; Kanoh, H.; Kasuya, D.; Takahashi, K.; Kokai, F.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; *J. Phys. Chem. B* 106, 11132 (2002).
- 51) Miyamoto, J.; Hattori, Y.; Noguchi, D.; Tanaka, H.; Ohba, T.; Utsumi, S.; Kanoh, H.; Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Kaneko, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12636 (2006).
- 52) Xu, W.X.; Takahashi, K.; Matsuo, Y.; Hattori, Y.; Kumagai, M.; Ishiyama, S.; Kaneko, K.; Iijima, S.; *International J. Hydrogen Energy*, 32, 2504 (2007).
- 53) Arai, M.; Utsumi, S.; Kanamaru, M.; Urita, K.; Yoshizawa, N.; Noguchi, D.; Nishiyama, K.; Hattori, Y.; Okino, F.; Ohba, T.; Tanaka, H.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *Nano Lett.* 9, 3694 (2009).
- 54) Kagita, H.; Ohba, T.; Fujimori, T.; Tanaka, H.; Hata, K.; Taira, S.; Kanoh, H.; Minami, D.; Hattori, Y.; Itoh, T.; Masu, H.; Endo, M.; Kaneko, K.; *J. Phys. Chem. C* 116, 20918 (2012).
- 55) Tanaka, H.; Kanoh, H.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Kaneko, K.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 127, 7511 (2005).
- 56) Tanaka, H.; Noguchi, D.; Yuzawa, A.; Kodaira, T.; Kaneko, K.; *J. Low Temp. Phys.* 157, 352 (2009).
- 57) Noguchi, D.; Tanaka, H.; Fujimori, T.; Kagita, T.; Hattori, Y.; Honda, H.; Urita, K.; Utsumi, S.; Wang, Z.-M.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Hata, K.; Kaneko, K.; *J. Phys.: Condens. Matter*, 22, 334207 (2010).
- 58) Niimura, S.; Fujimori, T.; Minami, D.; Hattori, Y.; Abrams, L.; Corbin, D. R.; Hata, K.; Kaneko, K. *J. Amer. Chem. Soc.* 134, 18483 (2012).