



# 酸化物ナノ粒子表面での触媒的メタン分子活性化によるナノ多孔性グラ フェン合成 – 初期反応機構を解明

Activation of CH4 on the Surfaces of Oxides Nanoparticles for the Synthesis of Nanoporous Graphenes

2022 年 02 月 22 日公開 2023 年 12 月 31 日更新

Queen Mar

## 要旨

東北大学 多元物質科学研究所の山本雅納助教、東北大学 金属材料研究所の山崎馨助教、および ロンドン大学クイーンメアリー校 (QMUL) の Devis Di Tommaso 講師らの研究グループは、酸化 物ナノ粒子表面による触媒的メタン分子活性化により、遷移金属を用いることなくナノ多孔性グ ラフェンを合成できることを示すとともに、その初期反応機構の解明に成功しました。

## 背景

グラフェン (graphene) は炭素の6員環構造が2次元平面上に広がる材料であり、特異な物理特性 を有することから広く研究されています.[1] この平面に炭素からなる5員環を導入すると、正の 曲率を有する球体(0次元材料)としてのフラーレン (fullerenes) が得られます.[2] また、2次元 状のグラフェンを筒状に折り曲げると、1次元材料としてのカーボンナノチューブ (carbon nanotubes) となります.[3] これに対して、7員環や8員環をグラフェン面内に導入することで負の 曲率を付与した3次元グラフェン材料は、Mackayらが1992年にその可能性を報告していますが、 現在までに実現されていませんでした.[4]



Figure 1. 理想極小局面三次元グラフェンの概略図と、酸化物ナノ粒子上でのメタン活性・三次元 グラフェン合成の反応速度論解析 (RSCより許諾を得て掲載).

Queen Ma

University of London



MRAM

その理由の一つに、合成上の困難さが挙げられます.たとえば東北大学・多元物質科学研究所の京 谷隆らは、ゼオライトを鋳型にした化学気相成長 (chemical vapor deposition, CVD) により調製し た炭素材料 (zeolite-templated carbon, ZTC) を報告しています.[5] この ZTC では、鋳型のゼオライ トの構造規則性を反映した 1.2 nm 毎の周期構造を XRD により確認することができますが、ラマ ン分光法や脱ガス分析から得られる情報からは、"グラフェン"というよりも欠陥を多く含むアモ ルファス炭素と考えられます.他方、森下隆広および稲垣道夫らは、酸化マグネシウム (MgO) な どの酸化物[6]を鋳型に CVD を行うと、高品質の 3 次元グラフェンを与えうることを報告してい ます.[7] 反応性に富むガス[8]を炭素源として使うのではなく、化学的に安定なメタン (CH4) を用 いることでグラフェンの品質が向上します.[9] ZTC の様な構造規則性と、MgO 鋳型炭素のような 高品質のグラフェンを両立する材料が合成できれば「最小曲面多孔質炭素材料」が合成出来うる と考えられますが、現段階では高温での CVD に耐えうる鋳型が限られています.CVD 反応性の向 上による反応温度低減ができれば、このような理想的な 3 次元グラフェン材料が合成可能になる と思います.そこで本研究では、酸化物鋳型の一つである酸化アルミニウム (アルミナ)ナノ粒子 に対する CH4-CVD の速度論解析を通して、反応制御に必要な因子の特定を行いました.

# 明らかにしたこと

具体的には、γ-アルミナナノ粒子を鋳型に用いた 900 度での CH<sub>4</sub>-CVD の反応速度を解析すると ともに、密度汎関数法を用いた計算化学による裏付けを行いました. その結果、次の事柄が明らか となりました.

- A) CH4-CVD 反応は 900 度において CH4 が酸化物ナノ粒子表面を活性化し含酸素分子気体を離脱させながら表面酸素欠陥を与えたのち進行することを見出した.酸化物ナノ粒子に表面欠陥点を与えることが, CH4-CVD を速度論的に可能にするうえで欠かせないと考えられる.
- B) このようにして生じた表面における CH4-CVD 反応が遷移金属を使わずとも進行することを 実験化学および計算化学的に明らかにした.
- C) 反応速度論解析を行うことで、CH<sub>4</sub>-CVD 反応速度は CH<sub>4</sub>分圧に擬一次であり、CH<sub>4</sub>-CVD 反応の見かけの活性化エネルギーが 124 kJ mol<sup>-1</sup>と求まった.この値は、計算化学より求まった CH<sub>4</sub>の初期解離吸着過程における見かけ上の活性化エネルギー (E<sup>‡</sup> = 120 kJ mol<sup>-1</sup>)と非常に良い一致を示した.



Figure 2. 酸化物ナノ粒子上でのメタン初期活性過程の計算化学(RSCより許諾を得て掲載).

Queen Mar

University of London



東北大学 多元物質科学研究所

IMRAM

- D) 炭素化過程全体の律速過程は CH4の初期解離吸着であり、計算化学からも律速過程が CH4の 初期吸着解離過程であることが裏付けられた。また電子密度解析より、一般的なルイス酸-塩 基機構[10]によるプロトン移動が進行することが裏付けられた。
- E) CH4 が酸化物ナノ粒子表面において連続的プロトン移動により反応活性に富む表面メチレン 種 (Al=CH<sub>2</sub>\*) を与えたのち、こがれ二量化による炭素-炭素結合形成および引き続く後続反応により炭素化へと繋がる[11].
- F) 上述の触媒能のため、酸化物ナノ粒子表面での炭素化反応(見かけの活性化エネルギー = 124 kJ mol<sup>-1</sup>)は、被覆済みの炭素膜上での炭素化反応(見かけの活性化エネルギー = 308 kJ mol<sup>-1</sup>)に比べて2倍以上速く、これにより単層のグラフェンを速度論的に作り分けることが可能になることを明らかにした.

以上、遷移金属触媒を使うことなくメタン分子を活性化することにより、酸化物ナノ粒子を鋳型 にしたナノグラフェン合成が可能であることを実験・計算の両面から示すことに成功しまし た.[11,12] 本研究により「高温でメタンと反応することによる酸素欠陥生成」が反応の鍵であるこ と、および「化学的に安定なメタンの活性化がプロトン移動により促進される」ことを明らかに しました.表面欠陥を与えるための表面化学修飾を行うことで、ナノ多孔性を有する鋳型材料上 での CH4-CVD の (プロトン移動を律速過程とする)反応速度を向上させ、これにより、より高品 質の単層グラフェン合成が可能になりうると考えます.また、反応性の向上は同時に反応温度低 下を可能とし、これにより理想的な三次元規則炭素材料の合成に弾みがつくと考えます.



本研究成果は英国王立化学会のフラッグシップジャーナルである Chemical Science 誌への掲載が 決定しました(2022年2月22日付).[12] また、関連総説も同誌に掲載されています.[13]

# Porous Nanographene Formation on $\gamma$ -Alumina Nanoparticles *via* Transition-Metal-Free Methane Activation

Masanori Yamamoto<sup>\*</sup>, Qi Zhao, Shunsuke Goto, Yu Gu, Takaaki Toriyama, Tomokazu Yamamoto, Hirotomo Nishihara, Alex Aziz, Rachel Crespo-Otero, Devis Di Tommaso<sup>\*</sup>, Masazumi Tamura, Keiichi Tomishige, Takashi Kyotani, and Kaoru Yamazaki<sup>\*</sup> *Chemical Science* **2022**, *13*, 3140–3146 DOI: 10.1039/d1sc06578e (selected as HOT Article)





#### 査読コメント 1:

"This is a very interesting paper that reports an original and novel investigation of the formation of nanographene on gamma alumina. The work finds convincing evidence that vacancies provide the active sites for the methane decomposition."

#### 査読コメント 2:

"This is a nice piece of work and I personally found myself enjoying reading it."

## 謝辞

本研究は「公益財団法人 荏原 畠山記念文化財団 研究助成(課題名:極小曲面規則炭素材料に関 する包括的研究完成)」、「東北大学附置研究所・センター連携体 若手研究者アンサンブルグラン ト」および「科学研究費助成事業(日本学術振興会、研究課題番号:19K15281)」の支援を受けて 遂行されました.寛大なご支援を賜りましたこと、厚く御礼申し上げます.

## この記事に関するお問い合わせ

山本 雅納 (Masanori Yamamoto)

東北大学・京谷研究室(助教)(研究当時) (ハイブリッド炭素ナノ材料研究分野) E-mail: yamamoto@mol-chem.com

### 文献

- 1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666
- 2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature 1985, 318, 162-163
- a) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 1993, 363, 603–605; b) S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *Nature* 1992, 356, 776–778; c) P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* 1992, 358, 23–23
- 4. H. Terrones, A. L. Mackay, Nature 1991, 352, 762–763
- 5. Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, Chem. Commun. 2000, 2365-2366
- 6. T. Ito, J. H. Lunsford, Nature 1985, 314, 721-722
- a) M. Inagaki, S. Kobayashi, F. Kojin, N. Tanaka, T. Morishita, B. Tryba, *Carbon* 2004, 42, 3153–3158;
  b) T. Morishita, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Przepiorski, A. W. Morawski, H. Konno, M. Inagaki, *Carbon* 2010, 48, 2690–2707;
  c) M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, S. Tsujimura, T. Morishita, *Carbon* 2016, 107, 448–473
- 8. Y. Tian, X. Zhu, M. Abbas, D. W. Tague, M. A. Wunch, J. P. Ferraris, K. J. Balkus, ACS Appl. Energy Mater. 2022, 5, 6805–6813
- a) K. Yamazaki, S. Goto, S. Yoshino, A. Gubarevich, K. Yoshida, H. Kato, M. Yamamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, 25, 32972–32978; b) M. Yamamoto, S. Goto, R. Tang, K. Nomura, Y. Hayasaka, Y. Yoshioka, M. Ito, M. Morooka, H. Nishihara, T. Kyotani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, *13*, 38613–38622; c) S. Sunahiro, K. Nomura, S. Goto, K. Kanamaru, R. Tang, M. Yamamoto, T. Yoshii, J. N. Kondo, Q. Zhao, A. G. Nabi, R. Crespo-Otero, D. Di Tommaso, T. Kyotani, H. Nishihara, *J. Mater. Chem. A* 2021, *9*, 14296–14308; d) H. Nishihara, T. Simura, S. Kobayashi, K. Nomura, R. Berenguer, M. Ito, M, Uchimura, H. Iden, K. Arihara, A. Ohma, Y. Hayasaka, T. Kyotani, *Adv. Funct. Mater.* 2016, *26*, 6418–6427
- 10. A. Matsuda, H. Tateno, K. Kamata, M. Hara, Catal. Sci. Technol. 2021, 11, 6987-6998
- 11. Q. Zhao, M. Yamamoto, K. Yamazaki, H. Nishihara, R. Crespo-Otero, D. Di Tommaso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 23357–23366
- M. Yamamoto, Q. Zhao, S. Goto, Y. Gu, T. Toriyama, T. Yamamoto, H. Nishihara, A. Aziz, R. Crespo-Otero, D. Di Tommaso, M. Tamura, K. Tomishige, T. Kyotani, K. Yamazaki, *Chem. Sci.* 2022, 13, 3140– 3146
- 13. M. Yamamoto, S. Goto, R. Tang, K. Yamazaki, Chem. Sci. 2023, in press; DOI: 10.1039/d3sc05022j