

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01826

研究課題名(和文)1次元凹凸周期曲面構造C60ポリマー薄膜の新奇物理的・化学的機能の開拓

研究課題名(英文)Development of novel physical and chemical functions of one-dimensional periodic uneven-structured C60 polymer thin film

研究代表者

尾上 順(Onoe, Jun)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：50241245

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ空間を有する1次元凹凸フラーレンポリマー薄膜を大気暴露すると、ナノ空間内で二酸化炭素と水が室温で反応することで炭酸イオンとして固定化することを見出した。理論解析の結果、二酸化炭素分子がナノ空間内にピン留めされ変角振動により活性化することで水分子と室温で反応することが分かった。炭酸イオンにさらに水素やメタンなどと反応させることで水素燃料キャリアとして注目されているギ酸やアルコールなど有価物質へ転換することが期待できる。また、大きな熱電特性を示すフラーレン薄膜を照射すると、ゼーベック係数の減少を抑えつつ伝導性を上げることで、パワーファクターが向上することを見出し、実用化へ期待できる成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃熱を利用して電気エネルギーに変換する熱電変換材料の開発は、我が国の省エネ政策(エネルギー・環境イノベーション戦略2050)の観点から重きを置くべき重要な課題である。また、地球温暖化の原因である二酸化炭素を固定化し有価物質に変換することは、地球環境のみならず資源循環の観点から世界規模で必要不可欠な課題である。本研究成果は、環境・エネルギーの重要課題を解決し、持続的発展を目指すSDGsに貢献し社会的意義は大きい。

また、二酸化炭素は還元により活性化する手法しか知られていなかったが、今回、二酸化炭素をピン留めすることで変角振動を増大させ活性化する点でこれまでにない手法として学術的意義がある。

研究成果の概要(英文)：When a one-dimensional uneven fullerene polymer thin film with nanospace is exposed to the atmosphere, it is found that carbon dioxide and water react at room temperature to be immobilized as carbonate ions in the nanospace. Theoretical analysis found that carbon dioxide molecules are pinned between adjacent C60 polymer chains constructing the nanospace and CO₂ angular vibration was activated to react with water molecules at room temperature. By further reacting carbonate ion with hydrogen, methane, etc., it can be expected to convert to valuable products such as formic acid and alcohol, which are attracting attention as hydrogen fuel carriers. In addition, when a fullerene thin film showing large thermoelectric characteristics is irradiated with light, the power factor is improved by increasing the conductivity while suppressing the decrease in the Seebeck coefficient, which is a promising result for practical use.

研究分野：ナノカーボン

キーワード：1次元凹凸C60ポリマー 二酸化炭素固定 熱電材料 ナノ空間 特殊反応場

1. 研究開始当初の背景

研究代表者(尾上)は、これまで C_{60} 薄膜に電子線を照射することにより、1次元(1D)凹凸周期構造を有するナノカーボン(1D凹凸 C_{60} ポリマー)が生成することを見出した[*Appl. Phys. Lett.* **82**, 595 (2003); *J. Appl. Phys.* **108**, 033514 (2010); *Carbon* **81**, 842 (2015); *Carbon* **96**, 316 (2016)]. 1D 凹凸 C_{60} ポリマーは 1D 金属の性質を示すだけでなく、既往のナノカーボン(フラーレン、ナノチューブ、グラフェン)とは異なり、1950 年代から謎であった電子物性に対する幾何曲率効果を示す世界で唯一の物質であることが分かった[*Phys. Rev. B* **79**, 201401(R) (2009); *Europhys. Lett.* **98**, 27001 (2012)]. さらに、同じ 1D 物質であるナノチューブと比較して、単一構造・単一径(0.7 nm)・単一物性(金属)・凹凸部に局在した正負の分極、といった特徴を兼ね備えていることから、幅 1 nm の 1D 金属そのものの特徴を活かした新奇な物理的機能や 1D 金属凹凸構造を骨格として形成されるサブナノ(0.3 nm)空間を活かした化学的機能(特異な反応場)を発現することが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、日本オリジナルである 1D 凹凸周期曲面構造を有する C_{60} ポリマー薄膜の①熱電変換機能、②サブナノスペース特異反応場機能、を調べることで、既往のナノカーボン材料にはない**新奇な物理的・化学的機能の開拓**を目的とする。

3. 研究の方法

① 熱電変換機能の開拓

超高真空(UHV)装置を利用して、雲母基板に C_{60} 薄膜を作製した後、試料上の任意のマイクロスケール領域へ温度差 ΔT を与え、これを K 型シーース熱電対プローブで計測する。高温・低温プローブ間に発生した熱起電力 ΔV を計測し、 $S = \Delta V / \Delta T$ を評価する。UHV 装置で雲母基板に C_{60} 薄膜を作製した後、電子線照射により 1D 凹凸 C_{60} ポリマー薄膜を形成し、ゼーベック係数を *in situ* 測定する。

既存(市販)の測定システムでは数百 nm の薄膜のゼーベック係数が評価できないことから、UHV 四探針計測用マイクロプローバ装置を改造することで、マイクロスケール領域においてゼーベック係数 $S = \Delta T / \Delta V$ を評価する真空一貫計測システムの開発を行ってきた(図 1)。既に、 C_{60} 薄膜にてバルクの文献値と同程度のゼーベック係数が得られており、システムの正常性を確認している。

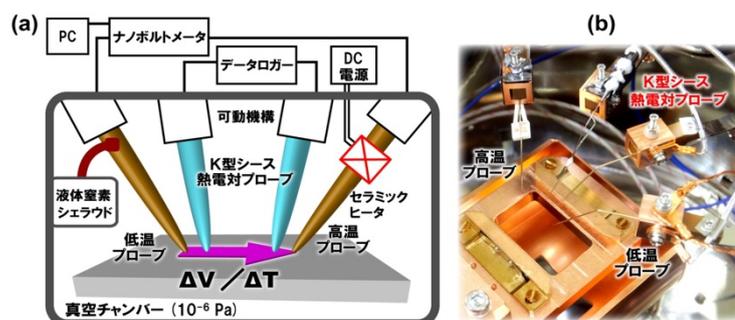


図 1. 本研究で開発中の超高真空ゼーベック係数計測システムの概略図(a)と写真(b).

② 特異反応場機能の開拓

In situ 超高真空 FT-IR 装置に反応性ガス導入機構を取り付け、種々のガスを導入し、その前後での FT-IR スペクトルを測定し、新たに現れるピークを第一原理計算により解析するとともに質量分析とも合わせて生成物を同定する。

In situ UHV FT-IR 装置 (図 2) に反応性ガス導入機構を取り付けることにより、1D 凹凸 C₆₀ ポリマー薄膜にガスを導入し、反応生成物を *in situ* FT-IR と理論解析により調べる。

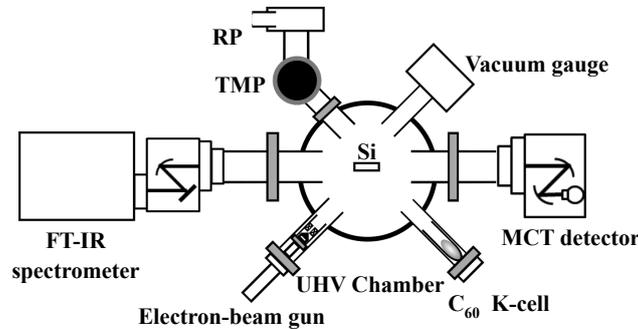


図 2. *In situ* UHV FT-IR 装置の模式図.

4. 研究成果

① 熱電変換機能の開拓

C₆₀ 薄膜の巨大ゼーベック係数の起源を探るべく、電極アレー間の空間ギャップを 100 μm から 100 nm まで狭くしながらゼーベック係数を測定したところ、薄膜のグレインサイズ程度である 1–2 μm まで狭めると、ゼーベック係数に非線形性が現れることから、巨大ゼーベック係数の起源としてグレイン境界が関与している可能性があることを見出した(投稿執筆中)。また、MoO₃を用いて P 型 C₆₀ ベース熱電素子を作製した結果、N 型とは異なりゼーベック係数が電気伝導とトレードオフの関係になく高いパワーファクターを示すことを見出した(投稿準備中)。N 型 C₆₀ ベース熱電素子では、カリウムなどを用いた電子ドーピングではゼーベック係数が電気伝導とトレードオフの関係(Mott の関係)にあるのに対して、C₆₀ の光重合を利用するとゼーベック係数を維持しながら伝導性が向上することを見出した。電子線 C₆₀ 重合ポリマー薄膜に関して、ゼーベック係数を測定したところ、Mott の関係に従って低い値を示した。これは、薄膜内では 1 次元凹凸 C₆₀ ポリマー鎖が等価な 3 方向に成長しているため[Carbon 81, 842 (2015); Carbon 96, 316 (2016)], 膜全体として 1 次元性が消失して 3 次元的な導電体膜になっていることによると考えられる。したがって、1 次元凹凸 C₆₀ ポリマー鎖を 1 本ずつ単離した後、再度凝集させることにより 1 次元性導体の特徴を活かして高いゼーベック係数が観測できると考えられる。

② 特異反応場機能の開拓

これまで C₆₀ 薄膜にエネルギー 3 keV 以上の電子線を照射することで、分子間融合反応が 1 軸方向へ進行することで導電性 1 次元凹凸周期構造ポリマー(図 3)が形成されることを示してきた[Appl. Phys. Lett. 82, 595 (2003); J. Appl. Phys. 108, 033514 (2010); Carbon 81, 842 (2015); Carbon 96, 316 (2016)]。この 1 次元 C₆₀ ポリマー薄膜は内部に周期的なサブナノスケール空間を有するだけでなく、ポリマー骨格に C₆₀ とは異なる周期的な曲面構造や電気分極

を有するため、1次元 C₆₀ ポリマー薄膜はゼオライトや金属有機骨格体(MOF)と同様に特殊なナノ空間反応場を有することが期待できる。

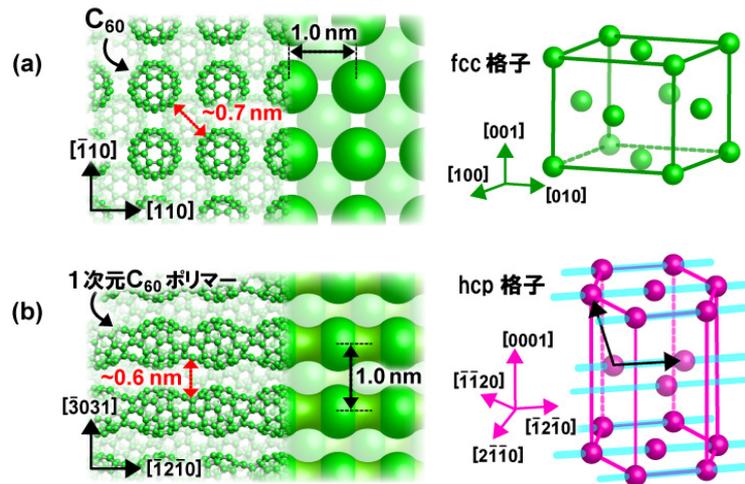


図 3. C₆₀ 薄膜(a)および C₆₀ ポリマー薄膜(b)内の周期的サブナノスケール空間の模式図。

本研究では、1D 凹凸 C₆₀ ポリマー薄膜を室温 (RT) で大気暴露することにより、CO₂ と水 (H₂O) が薄膜内のサブ nm 空間 (図 3 参照) で反応し (気相反応での活性化エネルギー: 約 2 eV), CO₂ が炭酸イオン (CO₃²⁻) として固定化することを見出した [Adv. Sustain. Sys. **5**, 2000156 (2021): **Press release**]. また、1D 凹凸 C₆₀ ポリマー薄膜 1 g 当たりの CO₂ 取り込み量 (mmol) を見積もったところ、1.6 mmol/g であった。この値は同様の条件で報告されている水酸化カリウム含有活性炭 (3.81 mmol/g) [M.E. Casco *et al.*, *Carbon* **67**, 230 (2014)] やゼオライト (0.87–1.34 mmol/g) [N.R. Stuckert and R.T. Yang, *Environ. Sci. Technol.* **45**, 10257 (2011)] と同程度である。また、従来の CO₂ 活性化方法 (放射化学・熱化学・生化学・光化学・電気化学・触媒化学) [B. Khezri *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **5**, 8230 (2017)] は反結合性軌道の LUMO に電子を付与することで結合を弱めるのに対して、1D 凹凸 C₆₀ ポリマー薄膜のサブナノ空間では CO₂ をピン留めし、変角振動により LUMO のエネルギーを下げ電子親和力を誘起することで活性化している点が特徴である。また、超高真空チャンバー内で作製した 1 次元凹凸 C₆₀ ポリマー薄膜に CO₂ と H₂ を 1:1 で混合したガスを室温で暴露した後、FT-IR スペクトルを調べた結果、ギ酸に対応するピークは見られなかったものの CO₂ とは異なる新たなピークが弱いながらに現れることを見出した。現在、第一原理計算を用いて可能な生成物の候補に関する理論 IR スペクトルを計算しており、解析中である。

さらに、C₆₀ 薄膜および電子線重合 C₆₀ ポリマー薄膜のナノ空間を利用した希少金属の 1 種であるロジウム (Rh) イオンの吸着を行ない、EDX と XPS で元素分析を行った結果、表面層に吸着していることを見出した。浸漬実験中の膜の電位を測定したところ、+0.8 V とプラスの電位になっていたことから、3 価の Rh イオンが膜表面に吸着したため表面電位がプラスになり、膜内に拡散できなくなったことが考えられる。そこで、浸漬中に膜電位を -0.1 V に下げたところ、2 桁近く Rh イオンが吸着することを見出した。C₆₀ および C₆₀ ポリマー薄膜を堆積していないタンタル基板を用いて、同様の電位に下げても電着が起こらなかったことから、C₆₀ および C₆₀ ポリマーに特有な現象であると推察される。現在、薄膜のモフォロジーと表面電位との関係を走査プローブ顕微鏡を用いて調べ、その原因を探っているところである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhou Wenyang, Shen Haoming, Wang Qian, Onoe Jun, Kawazoe Yoshiyuki, Jena Puru	4. 巻 152
2. 論文標題 N-doped peanut-shaped carbon nanotubes for efficient CO2 electrocatalytic reduction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 241 ~ 246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.05.078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakaya Masato, Watanabe Shinta, Onoe Jun	4. 巻 152
2. 論文標題 Control of electric, optical, thermal properties of C60 films by electron-beam irradiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 882 ~ 887
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.06.089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sun Jie, Yuan Kunpeng, Zhou Wenyang, Zhang Xiaoliang, Onoe Jun, Kawazoe Y, Wang Qian	4. 巻 31
2. 論文標題 Low thermal conductivity of peanut-shaped carbon nanotube and its insensitive response to uniaxial strain	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 115701 ~ 115701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/ab5b2c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 J. Onoe
2. 発表標題 Specific reaction field in the sub-nm space of one-dimensional uneven structured C60 polymer film for CO2 activation and immobilization
3. 学会等名 Mini-symposium in Advanced Nanomaterials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 尾上 順
2. 発表標題 2次元ネットワーク1次元凹凸C60ポリマー薄膜ナノ空間内を示す特異反応場
3. 学会等名 第4回「ポストグラフェン材料のデバイス開発研究会」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾上 順
2. 発表標題 1次元金属凹凸C60ポリマー薄膜が示す特異なナノ空間反応場
3. 学会等名 第1回ミニシンポジウム「生命科学と物質科学の融合による新規エネルギー・物質変換技術の創造をめざして」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 J Onoe, M Nakaya, S Watanabe, and Y Kitagawa
2. 発表標題 Specific reaction field in the sub-nm space of one-dimensional uneven structured C60 polymer film for CO2 activation and immobilization
3. 学会等名 12th International Conference Processes in Isotopes and Molecules (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷真人, 柴田大地, 河合拓哉, 渡邊真太, 尾上 順
2. 発表標題 マイクロギャップ電極を用いたC60薄膜の熱電物性評価
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾上 順
2. 発表標題 Interplay between topology-induced geometry and properties of nanocarbon materials
3. 学会等名 33rd Summer Conference on Topology and its Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾上 順
2. 発表標題 1次元金属凹凸C60ポリマー薄膜が示す特異なナノ空間反応場
3. 学会等名 阪大シンポジウム：生命科学と物質科学の融合による新規エネルギー・物質変換技術の創造をめざして (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------