

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5 月 30 日現在

機関番号：14303
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22710088
 研究課題名（和文） 機能性触媒のデザインにおけるカーボンナノチューブ内部空間の利用
 研究課題名（英文） Utilization of Inner Space of Carbon Nanotube for Designing
 Functionalized Catalysts
 研究代表者
 湯村 尚史 (YUMURA TAKASHI)
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教
 研究者番号：80452374

研究成果の概要（和文）：

本研究では、カーボンナノチューブ表面での位置選択的の化学修飾に関する知見を密度汎関数法計算で得た。実際、過マンガン酸カリウムが複数ナノチューブに付加した場合、化学修飾基はチューブ軸方向へ配列し、その結果、空孔欠陥が生成した。これらの空孔欠陥は金属クラスターを捕捉する能力を有することも分かった。これらの知見を基に、二核銅原子をナノチューブ内部に担持した材料を理論的に構築したが、この担持体では酸素分子活性化は容易でないことが分かった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we investigated site-selective functionalization of carbon nanotubes by means of density functional theory (DFT) calculations. When some of KMnO_4 add to nanotube surface, the substituents are arranged along a tube axis, to create large holes. Such holes have ability to trap metal atoms or clusters. Based on the DFT findings, we created conceptually dicopper species supported by the inner surface of a nanotube with such a hole. However, we found that it is difficult to activate O_2 molecule by the inner dicopper species.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：量子化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：(1) カーボンナノチューブ (2) 触媒反応 (3) 密度汎関数法計算 (4) 軌道相互作用 (5) 遷移金属

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルサイズの細孔をもつカーボンナノチューブは、さまざまな分子(ゲスト)を取り込むことが可能である。特にゲストが

遷移金属錯体の場合、熱処理により遷移金属イオンが内部表面に配位する。その結果、このナノ空間は遷移金属イオン由来の高い化学活性を示し、触媒反応場として利用可能で

ある。この触媒反応は、低い次元の空間の制限を受けるため、一般の触媒に比べ反応性のコントロールが容易であるものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、カーボンナノチューブ内部の制限された空間にメタン直接酸化を行う触媒活性サイトを創製し、新規機能性触媒を計算化学の立場から提案する。この目的を遂行するため、化学修飾されたナノチューブ内部での遷移金属原子の配位位置の制御、二つの遷移金属原子からなる触媒活性サイトの構築、および触媒機能の調整に関する知見を、第一原理密度汎関数法計算により得る。

3. 研究の方法

カーボンナノチューブや単層グラフェンでの化学修飾、また内部および外部表面の化学特性の違いに関する知見を密度汎関数法計算で得た。また、ナノ材料が関与した触媒反応機構に関する情報も同様の手法で得た。

4. 研究成果

[1] ナノチューブの選択的化學修飾

カーボンナノチューブの化学修飾に関する知見を密度汎関数法で得た。当初、修飾分子としてビスマロネートを想定していた。計画作成後、過マンガン酸カリウムがナノチューブの軸方向に選択的に吸着するという驚異的論文が発表された。この実験結果は、過マンガン酸カリウムの化学修飾によりカーボンナノチューブから単層グラフェンを生成するというものであった。この反応では、ナノチューブの化学修飾が位置選択的に起こる。この反応の中間体の構造特性に関する知見を得ることができれば、位置選択的化學修飾に関する秘訣が得られるものと期待される。この目的を達成するため、過マンガン酸カリウムとナノチューブとの反応で生じる中間体に関する知見を密度汎関数法計算で得た。実際には、一番目の過マンガン酸カリウムがナノチューブに吸着した後、二番目の過マンガン酸カリウムがどこに吸着しやすいかを議論した。その結果、一番目の過マンガン酸カリウムがナノチューブの結合を開裂した場合、二番目の修飾基は開裂部位近傍で、しかも、チューブ軸に沿った位置に吸着することが分かった。これは、炭素炭素結合を開裂することでナノチューブ表面が歪み、その部位の化学活性が高くなることに由来する。

この酸化反応の次のステップでは、チューブ表面にジケトンが生成する。このジケトン生成は、化学修飾における位置選択性をさらに向上させることが分かった。また、生成す

るジケトン数にともない、ナノチューブ開裂度合いが増加することも分かった。このことは、過マンガン酸カリウムのナノチューブへの位置選択的化學修飾を利用して、空孔欠陥の形状が制御できることを示している。

[2] 炭素表面に生成する空孔欠陥の特性と金属クラスターとの相互作用

ナノチューブジケトン修飾により生成する空孔欠陥の電子的特性を明らかにした。複数のジケトンがアームチェアカーボンナノチューブのチューブ軸方向に並んだ場合、ジグザグ端を有する大きな空孔が生成する。この特異な構造特性により、スピン局在状態がエネルギー的に安定になる。実際、ジグザグ端上に並んだ酸素原子にスピン密度が発現することが分かった。これらは酸素原子上に局在した p 軌道に不対電子が占有することを意味し、対応するジグザグナノリボンと同様の電子的特性である。この時、ジケトン修飾によるカーボンナノチューブに空孔欠陥が生じ、その結果、炭素表面の平面性が向上することが重要になる [雑誌論文 5]。

この空孔欠陥は化学活性が高いため、触媒クラスターを担持する可能性がある。この想定に従い密度汎関数法計算を行ったところ、空孔欠陥があった場合、触媒クラスターと炭素表面との結合エネルギーが空孔欠陥がない場合よりも三から四倍増大することが分かった。この時触媒クラスターのスピン密度分布は、ラジカル性を有する炭素表面との相互作用により大きく変調することが分かった。これらの結果は、炭素表面の電子特性を空孔欠陥の導入により変化させることで、それに担持される触媒クラスターの特性が制御できることを意味し、今後の触媒設計、特に水素分子や酸素分子の活計化を目指した触媒設計に重要な指針を与えるものと期待される [雑誌論文 8]。

[3] 空孔欠陥に担持された銅原子による酸素分子の活性化

カーボンナノチューブ表面に銅原子を担持させ、その後、その担持体で酸素分子を活性化できるかを密度汎関数法計算で探った。チューブ表面としては、[2] で見出した空孔欠陥を基に、欠陥部位の四つの炭素原子を窒素原子に置換したものをを用いた。この欠陥部位近傍の構造は、ポルフィリン環に類似したものである。この構造類似性のため、銅原子を容易に表面に取り込むことが可能であった。この銅担持ナノチューブを用いて酸素分子との結合生成、および活性化についてのエネルギー論を調べた。この時、ナノチューブの内部表面および外部表面での化学現象の比較を行った。まず、銅担持ナノチューブと酸素分子が相互作用できる

かを調べた。その結果、酸素分子は銅原子近傍に緩やかに捕捉されることが分かった。この捕捉現象において、ナノチューブ内部と外部の違いは見られなかった。この構造を基に、銅担持ナノチューブによる酸素分子の活性化についての知見を得た。外部表面で酸素分子が活性化した構造を最適化したところ、銅オキソ種が得られた。しかし、この銅オキソ種は、酸素捕捉状態（活性化前）より 66 kcal/mol 不安定であることが分かった。この結果は、銅担持ナノチューブによる外部酸素分子の活性化には熱エネルギーが必要なことを示唆している。一方、内部空間での酸素分子活性化については最適化構造すら得られなかった。この外部および内部表面の化学現象の違いは、オキソ種生成において銅原子の移動のしやすさに起因する。銅オキソ種はオキソ部分にスピ密度を持つため、メタンの C-H 結合活性化に用いられる。この種は、気相や生体内酵素でのメタン-メタノール活性化反応の活性種である。今回、この銅オキソ種がナノチューブ表面に生成されるには熱エネルギーが必要であることが分かった。これはチューブ表面の硬さが原因である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- [1] 湯村 尚史: “表面における計算科学 (1) 軌道概念をもちいて” 色材協会誌 “最新表面科学講座” 査読有 **2013**, 受理済 (原稿番号: No. 24-12-2)
- [2] 湯村 尚史: “表面における計算科学 (2) 密度汎関数法 (第一原理計算)” 色材協会誌 “最新表面科学講座” 査読有 **2013**, 受理済 (原稿番号: No. 24-12-3)
- [3] Yamashita, H.; Yumura, T.: “The Role of Weak Bonding in Determining the Structure of Thiophene Oligomers inside Carbon Nanotubes” *The Journal of Physical Chemistry C* 査読有 **2012**, *116*, 9681–9690. DOI: 10.1021/jp301972e
- [4] Itadani, A.; Torigoe, H.; Yumura, T.; Ohkubo, T.; Kobayashi, H.; Kuroda, Y.: “Dual-Copper Catalytic Site Formed in CuMFI Zeolite Makes Effective Activation of Ethane Possible Even at Room Temperature” *The Journal of Physical Chemistry C* 査読有 **2012**, *116*, 10680–10691. DOI: 10.1021/jp3022858
- [5] Yumura, T.; Kanemitsu, T.: “Properties of

Reaction Intermediates from Unzipping Nanotubes via the Diketone Formation: A Computational Study” *Journal of Nanomaterials* 査読有 **2012**, Article ID 612672. DOI: 10.1155/2012/612672

[6] Yumura, T.; Kobayashi, H.; Yamabe, T.: “Energetics of Dioxygen Binding into Graphene Patches with Various Sizes and Shapes” *Science China-Chemistry* 査読有 **2012**, *55*, 787–795. DOI: 10.1007/s11426-012-4508-y

[7] Oda, A.; Torigoe, H.; Itadani, A.; Ohkubo, T.; Yumura, T.; Kobayashi, H.; Kuroda, Y.: “Unprecedented Reversible Redox Process in the ZnMFI-H₂ System Involving Formation of Stable Atomic Zn⁰” *Angewandte Chemie International Edition* 査読有 **2012**, *51*, 7719–7723. DOI: 10.1002/anie.201201000

[8] Yumura, T.; Awano, T.; Kobayashi, H.; Yamabe, T.: “Platinum Clusters on Vacancy-type Defects of Nanometer-sized Graphene Patches” *Molecules* 査読有 **2012**, *17*, 7941–7960. DOI: 10.3390/molecules17077941

[9] Yumura, T.: “Chemically Reactive Species Remain Alive inside Carbon Nanotubes: A Density Functional Theory Study” *Physical Chemistry Chemical Physics* 査読有 **2011**, *13*, 337–346. DOI: 10.1039/c0cp00796j

[10] Yumura, T.; Nanba, T.; Torigoe, H.; Kuroda, Y.; Kobayashi, H.: “Behavior of Ag₃ Clusters inside a Nanometer-sized Space of ZSM-5 Zeolite” *Inorganic Chemistry* 査読有 **2011**, *50*, 6533–6542. DOI: 10.1021/ic2001514

[11] Yumura, T.; Yamashita, H.; Torigoe, H.; Kobayashi, H.; Kuroda, Y.: “Site-specific Xe Additions into Cu-ZSM-5 Zeolite” *Physical Chemistry Chemical Physics* 査読有 **2010**, *12*, 2392–2400. DOI: 10.1039/b919032e

[12] Yumura, T.; Hasegawa, S.; Itadani, A.; Kobayashi, H.; Kuroda, Y.: “The Variety of Carbon-Metal Bonds inside Cu-ZSM-5 Zeolites: A Density Functional Theory Study” *Materials* 査読有 **2010**, *3*, 2516–2535. DOI: 10.3390/ma3042516

[13] Itadani, A.; Yumura, T.; Ohkubo, T.; Kobayashi, H.; Kuroda, Y.: “Existence of Dual Species Composed of Cu⁺ in CuMFI Being

Bridged by C₂H₂” *Physical Chemistry Chemical Physics* 査読有 **2010**, *12*, 6455–6465.
DOI: 10.1039/c000967a

[14] Arita, M.; Naka, K.; Shimamoto, T.; **Yumura, T.**; Nakahashi, A.; Morisaki, Y.; Chujo, Y.: “1,4-Dihydro-1,4-diarsinine-Bridged Dinuclear *trans*-Dihaloplatinum(II) Complexes: Synthesis and Controlled Pt-Pt interaction by Halogen Substitution Induced Conformational Change” *Organometallics* 査読有 **2010**, *29*, 4992–5003.
DOI: 10.1021/om100201x

[15] Torigoe, H.; Mori, T.; Fujie, K.; Ohkubo, T.; Itadani, A.; Gotoh, K.; Ishida, H.; Yamashita, H.; **Yumura, T.**; Kobayashi, H.; Kuroda, Y.: “Direct Information on Structure and Energetic Features of Cu⁺-Xe Species Formed in MFI-Type Zeolite at Room Temperature” *The Journal of Physical Chemistry Letters* 査読有 **2010**, *1*, 2642–2650.
DOI: 10.1021/jz100838c

[16] **Yumura, T.**; Kobayashi, H.; Yamabe, T.: “Roles of Radical Characters of Pristine and Nitrogen-substituted Hydrographene in Dioxxygen Bindings” *The Journal Chemical Physics* 査読有 **2010**, *133*, 174703.
DOI: 10.1063/1.3497649

[学会発表] (計 18 件)

[1] **湯村尚史**・山下裕生: “カーボンナノチューブ内部チオフェンオリゴマー間に働く鎖間相互作用” 日本化学会第 93 春季年会 (2013/03/24) 立命館大学(南草津)

[2] 山崎愛弓・**湯村尚史**・小林久芳: “二酸化炭素を捕捉したグラフェンオキサイドの構造特性に関する密度汎関数計算” 日本化学会第 93 春季年会 (2013/03/22) 立命館大学(南草津).

[3] 伊藤優・**湯村尚史**・小林久芳: “イモゴライト内部表面と二酸化炭素との相互作用に関する密度汎関数法計算” 日本化学会第 93 春季年会 (2013/03/24) 立命館大学(南草津)

[4] **Yumura, T.**; Kobayashi, H.: “Zeolite Confinement Effect in Stability of Reaction Intermediates for C-H Bond Activation” International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN)-2012, (2012/ 10/25) Mercure Hotel Brisbane (Australia)

[5] **Yumura, T.**: “Chemically Reactive Species Remain Alive Inside Carbon Nanotube: A

Density Functional Theory Calculation Study” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metal (ICSM) 2012, (2012/07/10) Hyatt Regency Atlanta (Georgia, USA).

[6] **Yumura, T.**; Awano, T.; Kobayashi, H.; Yamabe, T.: “Introduction of Vacancy-type Defect to Graphene Enhances the Interactions with Platinum Cluster” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metal (ICSM) 2012, (2012/07/10) Hyatt Regency Atlanta (Georgia, USA).

[7] **Yumura, T.**; Kobayashi, H.; Yamabe, T.: “Electronic Properties of Nanometer-sized Hydrographene Species And Their Use for Dioxxygen Activation” Carbon 2012, (2012/06/19) Auditorium Maximum, (Krakow, Poland).

[8] Yamashita, H.; **Yumura T.**: “Roles of Weak Interactions in Determining Orientation of Thiophene Oligomer inside Carbon Nanotube” Carbon 2012 (2012/06/19) Auditorium Maximum, (Krakow, Poland).

[9] 山下裕生・**湯村尚史**・小林久芳: “カーボンナノチューブホストとチオフェンオリゴマーとの相互作用における弱い力の重要性” 日本化学会第 92 春季年会 (2012/03/25) 慶應義塾大学(横浜).

[10] **Yumura, T.**: “The activation of C-H bonds in CH₄ mediated by transition metal cations inside a ZSM-5 cavity” 5th IDECAT/ERIC-JCAT Conference on Catalysis (2011/09/21) University Residential Center of Bertinoro (Italy).

[11] 山下裕生・**湯村尚史**・鳥越裕恵・黒田泰重・小林久芳: “ZSM-5 ゼオライトナノ細孔中でのキセノン原子の吸着” 第五回分子科学討論会 (2011/09/20) 札幌コンベンションセンター(札幌).

[12] **湯村尚史**・難波朋大・鳥越裕恵・黒田泰重・小林久芳: “ZSM-5 ゼオライト内部での銀クラスターの特性に関する理論的研究” 日本化学会第91春季年会. (2011/03/26). 神奈川大学(横浜).

[13] **湯村尚史**・金光俊幸: “Density Functional Theory Calculations of the Cleavage of CC Bonds of Nanotubes by Diketone Formation” 第40回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム. (2011/03/08). 名城大学(名古屋).

[14] **Yumura, T.**, Kertesz, M.: “Roles of Conformational Restrictions of Carbene-derivatives in the Interactions with a Carbon Nanotube“ International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS 2010). (2010/09/20). Makuhari Messe Chiba (Japan).

[15] **湯村尚史**・小林久芳・山邊時雄: “ナノメートルサイズハイドログラフェンのエッジ構造を利用した酸素分子活性化” 第 40 回分子科学討論会. (2010/09/16). 大阪大学(大阪)

[16] **湯村尚史**・金光俊幸: “Density Functional Theory Calculations of Double Addition of KMnO₄ into a Carbon Nanotube“ 第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム. (2010/09/05). 京都大学 (京都).

[17] **Yumura, T.**; Itadani, A.; Kobayashi, H. Kuroda, Y.: “A DFT Study of Interactions of Organic Molecules with Dicopper Centers in a ZSM-5 Cavity“ 16th International Zeolite Conference (16th IZC). (2010/07/09). Hilton Sorrento Palace Sorrento (Italy).

[18] **Yumura, T.**; Kimura, K.; Kobayashi, H.; Tanaka, R.; Okumura, N. Yamabe, T.: “The Use of Nanometer-sized Hydrographene Species for Support Material for Fuel Cell Electrode Catalysts : A Theoretical Proposal“ International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (2010). (2010/07/05). ICC Kyoto Kyoto (Japan).

[図書] (計 2 件)

[1] **Yumura, T.**; Kertesz, M.: “Modeling of Chemical Reactivity of Carbon Nanotubes: A Review” Practical Aspects of Computational Chemistry II: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends (Springer) 査読有 **2012**, 173–208. (editors; Leszczynski, J. and Shukla, M. K.)

[2] **Yumura, T.**: “A Density Functional Theory Study of Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes -Toward Site Selective Functionalization” Electronic Properties of Carbon Nanotubes (InTech) 査読有 **2011**, 309–328. (editor; Marulanda, J. M.)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯村 尚史 (YUMURA TAKASHI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教
研究者番号：80452374

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：