

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：12501
研究種目：若手研究(A)
研究期間：2014～2016
課題番号：26706001
研究課題名(和文) 超高選択的分子分離ゲート導入グラフェンの創製

研究課題名(英文) Selective Molecular Penetration Graphene Gate

研究代表者
大場 友則(OHBA, TOMONORI)

千葉大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80406884
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンの細孔を使った分子分離技術はグラフェンの厚さが0.3 nmであるため、究極的に薄いシートを用いた分子分離となる。本研究では欠陥のほとんど見られない均一なグラフェンを創製し、その分子分離能を評価した。水素、メタン、二酸化炭素の透過性、分子選択性を評価したところ、通常分子分離膜と同程度の高い選択性がグラフェン厚のシートで実現されることが明らかとなった。また、その透過性はこれまでの分子分離膜の数桁高い値となった。

研究成果の概要(英文)：Graphene could be an ideal separation sheet, as a thin sheet is possible to maximize permeability. In this study, porous graphene sheets of 1, 2, and 4 layers were directly fabricated on stainless steel mesh substrates and demonstrated to have high separation properties among H₂, CO₂, and CH₄. 1-layer graphene had higher permeability for those gases than those for 2- and 4-layer graphene and simultaneously indicated similar high selectivity to other porous materials. The permeability was in proportion to gas velocity, but in inverse proportion to interaction with graphene, although molecular size-dependent permeability was not seen. This insisted that the porous graphene has relatively large pores than molecular size. The relation between permeability of H₂ and selectivity of H₂ and CO₂ via the porous graphene suggested extremely high permeability than others with high separation performance.

研究分野：物理化学

キーワード：グラフェン 分子分離 細孔 透過 水素 二酸化炭素 メタン

1. 研究開始当初の背景

ナノ空間を用いた分子分離はその空間場を利用した典型的な応用例の一つであり、ナノ空間を多量に有する活性炭を用いた N_2/O_2 の分離は工業的にも用いられている。近年では活性炭などによる分離の他にも、有機金属錯体やポリイミド膜による CO_2/CH_4 の高選択的分離が報告されている (Basu et al. *Chem. Soc. Rev.* 2010)。これら分子分離化学を著しく発展させるためには従来型のナノメートル (1 nm = 10^{-9} m) レベルでの空間制御ではなく、ピコメートル (1 pm = 10^{-12} m) レベルでの空間制御 (ピコレベル空間制御) が重要になる。(例えば、 N_2/O_2 の分離では分子サイズの差 20 pm を高度に認識し、 CO_2/CH_4 の分離では 40 pm の分子サイズの差を高度に認識する必要がある。)

グラフェンは炭素原子サイズである 0.3 nm の厚さを有する 2 次元シートであり、グラフェンシートにピコレベル空間制御をおこなうことによって分子分離ゲートを導入することが可能となる。分子分離ゲートが導入されたグラフェンは 0.3 nm 厚の究極の最薄分子分離膜となる。

2. 研究の目的

本研究ではピコレベル空間制御されたグラフェン分子分離膜の創製をおこなう。対象とする分子分離に用いる分子は H_2 、 H_2O 、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 とする。グラフェンにピコレベルで空間制御された分子分離ゲートをあけ、上記分子の分離を試みる。 H_2 、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 それぞれの分子サイズは H_2 (310 pm) < CO_2 (340 pm) < N_2 (360 pm) < CH_4 (420 pm) であるので、グラフェン上の分子分離ゲートはそれぞれの分子サイズの間値になるようにゲートを設計することで、各分子が高選択的に分離される。このような超均一サイズのゲートを導入し、その分子分離能を確かめる。

3. 研究の方法

Cu 薄膜上に 900–1100 K で CH_4 、 H_2 、Ar 混合気体を流通させることで、グラフェン合成をおこなった。グラフェンのキャラクタリゼーションには Raman 分光、透過型電子顕微鏡観察、 N_2 吸着測定によりおこなった。4 重極型質量分析計をステンレス製の真空ラインに組み込んだ装置を製作し、合成したグラフェンを導入することで、直接透過性を評価する装置とした。

理論的に分子分離ゲートの性能評価をするため、ゲートを有したグラフェンモデルを構築し、種々の分子の透過能を分子動力学シミュレーションをおこない、ゲートサイズと分子透過との関連性を調べた。ここで、リーブフラッグアルゴリズムを用いた分子動力学シミュレーションプログラムを新規に開発し、計算を遂行した。

4. 研究成果

グラフェンに対し、310、370 pm のゲートを導入したグラフェンと 500 pm 以上のサイズのゲートを導入したグラフェンを調整した。この時のグラフェンゲートの分布を図 1a に示す。また、これら

310、370 pm のゲートを用いて分子を投下させたときのイメージを図 1b、1c にそれぞれ示す。これらのグラフェンを用いて、二酸化炭素とメタンの透過性の違いを調べたところ、500 pm 以上のゲートを導入した場合、その選択性は 1 となった (図 1d)。これは二酸化炭素とメタンがともに事由にグラフェンゲートを通過できることを示唆している。370 pm のグラフェンゲートでは選択性が 2–4 倍となり、従来用いられてきた細孔体を用いた分子分離性能と同程度の値となった。さらに 310 pm のグラフェンゲートを用いると 20 倍以上の極めて高い選択性がみられた。このような高い選択性がグラフェンの 0.3 nm の厚さを通してだけで、発現することが示された (ACS Nano 2014)。

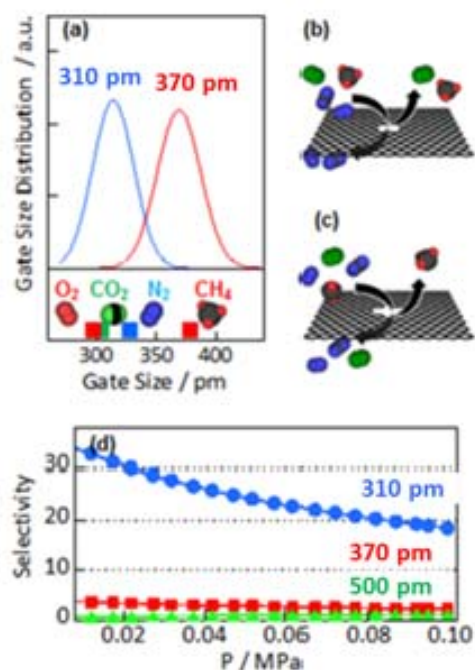


図 1 (a) カーボンナノホーンのグラフェン上にグラフェンゲートを導入したときのゲートサイズ分布。(b) and (c) それぞれ 310、370 pm のゲートを通過する分子のイメージ。(d) メタンに対する二酸化炭素の透過率。

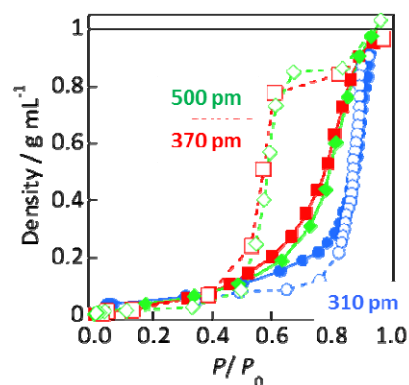


図 2 カーボンナノホーンのグラフェン上にゲートを導入したサンプルに対する 303 K での水蒸気吸着等温線。実線：吸着過程、破線：脱着過程。

通常水蒸気導入の際には吸着過程・脱着過程で大きな吸着ヒステリシスを示すような系において、310 pmのグラフェンゲートにおいては水の透過の際に可逆的に輸送される特異な現象がみられた(図2参照; J. Phys. Chem. C 2016)。このようにグラフェン上の分子透過ゲートを制御することで、高い選択性ととともに、特異な分子挙動が発現することが明らかとなった。

グラフェンを化学蒸着法によって合成することで、1、2、4層の極めて均一性の高いグラフェンを得ることに成功した。このグラフェンに対し、水素、メタン、二酸化炭素の透過測定を行ったところ、分子腫やグラフェン層数に応じた透過性がみられ、分子腫による透過性は水素>メタン>二酸化炭素の順であった。また、1層、2層、4層の順に透過性が落ちていくことも明らかとなった。水素と二酸化炭素に着目して、透過性、および分子選択性の関係をプロットした(図3)。ここから、本研究で合成したグラフェンは極めて高い透過性と、従来の細孔性材料と同程度の選択性を有する材料であることが、明らかとなった。ナノメートルオーダーのシート材料で高い透過性ととともに選択性が出たことから、分子分離に極めて有効であることが示された。

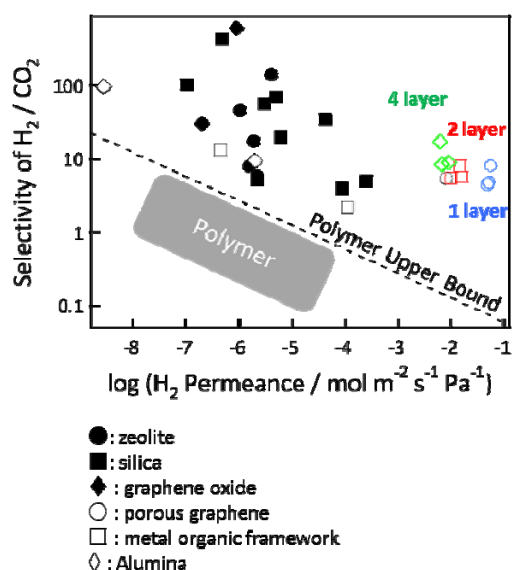


図3 本研究で合成したグラフェン、および様々な細孔体を用いた水素と二酸化炭素選択性と水素透過性のプロット。

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32件)

- (1) Ohba, T., Fast Ion Transportation Associated with Recovering Hydration Shells in a Nanoelectrolyte between Conical Carbon Nanopores during Charging Cycles. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (19), 10439–10444. 査読有、

DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02326

- (2) Miyazaki, T.; Miyawaki, J.; Ohba, T.; Yoon, S.-H.; Saha, B. B.; Koyama, S. Study toward high-performance thermally driven air-conditioning systems. *AIP Conference Proceedings* **2017**, *1788*, 020002. 査読無、DOI: 10.1063/1.4968250
- (3) Adhikari, B.; Yamada, Y.; Yamauchi, M.; Wakita, K.; Lin, X.; Aratsu, K.; Ohba, T.; Karatsu, T.; Hollamby, M. J.; Shimizu, N.; Takagi, H.; Haruki, R.; Adachi, S.-i.; Yagai, S., Light-induced unfolding and refolding of supramolecular polymer nanofibres. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15254. 査読有、DOI: 10.1038/ncomms15254
- (4) 清水研吾; 大場友則. グラフェン曲率界面での特異分子相互作用の発現と挙動. *Acc. Mater. Surf. Res.* **2016**, *1*, 86–98. 査読有、<https://www.hyomen.org/paperList?number=3>
- (5) Yang, G.; Luo, H.; Ohba, T.; Kanoh, H. CO₂ Capture by Carbon Aerogel-Potassium Carbonate Nanocomposites. *Int. J. Chem. Eng.* **2016**, *2016*, 1–8. 査読有、DOI: 10.1155/2016/4012967
- (6) Permana, B.; Ohba, T.; Itoh, T.; Kanoh, H. Systematic sorption studies of camptothecin on oxidized single-walled carbon nanotubes. *Colloids Surf. A* **2016**, *490*, 121–132. 査読有、DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.11.020
- (7) Ohba, T.; Ideta, K.; Hata, K.; Yoon, S. H.; Miyawaki, J.; Hata, K. Fast Water Relaxation through One-Dimensional Channels by Rapid Energy Transfer. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 3409–3415. 査読有、DOI: 10.1002/cphc.201600895
- (8) Ohba, T. Limited Quantum Helium Transportation through Nano-channels by Quantum Fluctuation. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 28992. 査読有、DOI: 10.1038/srep28992
- (9) Ohba, T. Significant curvature effects

- of partially charged carbon nanotubes on electrolyte behavior using Monte Carlo simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 14543–14548. 査読有、DOI: 10.1039/c6cp02111e
- (10) [Ohba, T.](#) Consecutive Water Transport through Zero-Dimensional Graphene Gates of Single-Walled Carbon Nanohorns. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8855–8862. 査読有、DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03142
- (11) Lin, X.; Kurata, H.; Prabhu, D. D.; Yamauchi, M.; [Ohba, T.](#); Yagai, S. Water-induced helical supramolecular polymerization and gel formation of an alkylene-tethered perylene bisimide dyad. *Chem Commun.* **2016**, *53*, 168–171. 査読有、DOI: 10.1039/c6cc08995j
- (12) Ichikawa, M.; Kondo, A.; Noguchi, H.; Kojima, N.; [Ohba, T.](#); Kajiro, H.; Hattori, Y.; Kanoh, H. Double-Step Gate Phenomenon in CO₂ Sorption of an Elastic Layer-Structured MOF. *Langmuir* **2016**, *32*, 9722–9726. 査読有、DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02551
- (13) Hattori, Y.; Shuhara, A.; Kondo, A.; Utsumi, S.; Tanaka, H.; [Ohba, T.](#); Kanoh, H.; Takahashi, K.; Vallejos-Burgos, F.; Kaneko, K. Fabrication of highly ultramicroporous carbon nanofoams by SF₆-catalyzed laser-induced chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *652*, 199–202. 査読有、DOI: 10.1016/j.cplett.2016.04.050
- (14) Bellissent-Funel, M.-C.; Kaneko, K.; [Ohba, T.](#); Appavou, M.-S.; Soininen, A. J.; Wuttke, J. Crossover from localized to diffusive water dynamics in carbon nanohorns: A comprehensive quasielastic neutron-scattering analysis. *Phys. Rev. E* **2016**, *93*, 022104. 査読有、DOI: 10.1103/PhysRevE.93.022104
- (15) Yamauchi, M.; [Ohba, T.](#); Karatsu, T.; Yagai, S. Photoreactive helical nanoaggregates exhibiting morphology transition on thermal reconstruction. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10. 査読有、DOI: 10.1038/ncomms9936
- (16) Thürmer, S.; Kobayashi, Y.; [Ohba, T.](#); Kanoh, H. Pore-size dependent effects on structure and vibrations of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in nanoporous carbon. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *636*, 129–133. 査読有、DOI: 10.1016/j.cplett.2015.07.042
- (17) Takase, A.; Kanoh, H.; [Ohba, T.](#) Wide Carbon Nanopores as Efficient Sites for the Separation of SF₆ from N₂. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 11994. 査読有、DOI: 10.1038/srep11994
- (18) [Ohba, T.](#); Yamamoto, S.; Takase, A.; Yudasaka, M.; Iijima, S. Evaluation of carbon nanopores using large molecular probes in grand canonical Monte Carlo simulations and experiments. *Carbon* **2015**, *88*, 133–138. 査読有、DOI: 10.1016/j.carbon.2015.02.077
- (19) [Ohba, T.](#); Yamamoto, S.; Kodaira, T.; Hata, K. Changing Water Affinity from Hydrophobic to Hydrophilic in Hydrophobic Channels. *Langmuir* **2015**, *31*, 1058–1063. 査読有、DOI: 10.1021/la504522x
- (20) [Ohba, T.](#); Hata, K.; Chaban, V. V. Nanocrystallization of Imidazolium Ionic Liquid in Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 28424–28429. 査読有、DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09423
- (21) [Ohba, T.](#) Water Assistance in Ion Transfer during Charge and Discharge Cycles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15185–15194. 査読有、DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02631
- (22) Luo, H.; Chioyama, H.; Thürmer, S.; [Ohba, T.](#); Kanoh, H. Kinetics and Structural Changes in CO₂ Capture of K₂CO₃ under a Moist Condition. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 4472–4478. 査読有、DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00578
- (23) Chioyama, H.; Luo, H. C.; [Ohba, T.](#);

- Kanoh, H. Temperature-Dependent Double-Step CO₂ Occlusion of K₂CO₃ under Moist Conditions. *Adsorption Sci. Tech.* **2015**, *33*, 243-250. 査読有、DOI: 10.1260/0263-6174.33.3.243
- (24) 大場友則. 低次元カーボン細孔中の水・水和構造の解明. *炭素* **2014**, *263*, 91-103. 査読有、
https://www.jstage.jst.go.jp/article/tanso/2014/263/2014_14704/_article/-char/ja/
- (25) Ohba, T.; Ohyama, Y.; Kanoh, H. A new route to nanoscale ceramics in asymmetric reaction fields of carbon nanospaces. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32647-32650. 査読有、DOI: 10.1039/c4ra05311g
- (26) Ohba, T.; Chaban, V. V. A Highly Viscous Imidazolium Ionic Liquid inside Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 6234-6240. 査読有、DOI: 10.1021/jp502798e
- (27) Ohba, T. The thinnest molecular separation sheet by graphene gates of single-walled carbon nanohorns. *ACS Nano* **2014**, *8*, 11313-11319. 査読有、DOI: 10.1021/nn504162s
- (28) Ohba, T. Excess Adsorption of Helium in Extremely Narrow Slit Pores. *J. Low Temp. Phys.* **2014**, *177*, 274-282. 査読有、DOI: 10.1007/s10909-014-1214-5
- (29) Ohba, T. Size-Dependent Water Structures in Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *126*, 8170-8174. 査読有、DOI: 10.1002/ange.201403839
- (30) Ohba, T. Anomalous Enhanced Hydration of Aqueous Electrolyte Solution in Hydrophobic Carbon Nanotubes to Maintain Stability. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 415-419. 査読有、DOI: 10.1002/cphc.201300957
- (31) Kil, H.-S.; Kim, T.; Hata, K.; Ideta, K.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Mochida, I.; Yoon, S.-H.; Miyawaki, J. Influence of surface functionalities on ethanol adsorption characteristics in activated carbons for adsorption heat pumps. *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *72*, 160-165. 査読有、DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.06.018
- (32) Furmaniak, S.; Terzyk, A. P.; Kaneko, K.; Gauden, P. A.; Kowalczyk, P.; Ohba, T. Surface to volume ratio of carbon nanohorn-a crucial factor in CO₂/CH₄ mixture separation. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *595-596*, 67-72. 査読有、DOI: 10.1016/j.cplett.2014.01.031
- [学会発表] (計19件)
- (1) 清水研吾; 渡邊拓海; 赤岩淳; 大場友則. 分子動力学シミュレーションによるグラフェン電極間電解液の輸送ダイナミクスの解明. In *第97回日本化学会春季年会*, 慶応義塾大学 (神奈川県・横浜市), 2017年3月16日.
- (2) Akaiwa, K.; Shimizu, K.; Watanabe, T.; Ohba, T. Recent advances on molecular mechanism of molecules adsorbed in carbon nanospaces. In *The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology*, 九州大学 (福岡県・福岡市), 2017年3月21日.
- (3) Shimizu, K.; Oya, Y.; Ohba, T. Water confined in carbon nanotube. In *The 5th Symposium on Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials*, 信州大学 (長野県・長野市), 2017年2月22日.
- (4) 渡邊拓実; 赤岩淳; 星大樹; 大場友則. セラミックのナノサイズ化による高親和的CO₂吸着能の発見. In *第10回分子科学討論会*, 神戸ファッションマート (兵庫県・神戸市), 2016年9月15日.
- (5) 大場友則. 0次元ゲート通過する水蒸気の異常分子吸着挙動. In *第30回日本吸着学会*, 長崎大学 (長崎県・長崎市), 2016年11月10日.
- (6) 大場友則. 炭素細孔の構造評価—ガス吸着測定と解析のポイント—. In *炭素材料学会10月セミナー*, 日本教育会館 (東京都・

千代田区), 2016年10月14日.

- (7) 大場友則. グラフェンゲートによる分子分離とそのメカニズム解明. In *第10回分子科学討論会*, 神戸ファッションマート(兵庫県・神戸市), 2016年9月15日.
- (8) 大場友則. グラフェン曲率界面での特異分子挙動. In *第67回コロイドおよび界面化学討論会*, 北海道教育大学(北海道・旭川市), 2016年9月23日.
- (9) 清水研吾; 大家由郁; 大場友則. 水素の高選択性分離ナノカーボンの開発. In *都市ガスシンポジウム, イイノホール&カンファレンスセンター*(東京都・千代田区), 2016年6月1日.
- (10) 清水研吾; 山本翔太郎; 加納博文; 大場友則. ピコメートル制御グラフェンゲートを用いた高効率分子分離の可能性. In *日本化学会 第96春季年会*, 同志社大学(京都府・京田辺市), 2016年3月24日.
- (11) 清水研吾; 加納博文; 大場友則. グラフェンによる高い透過性を有した気体分離シートの新製. In *第10回分子科学討論会*, 神戸ファッションマート(兵庫県・神戸市), 2016年9月14日.
- (12) Akaiwa, J.; Watanabe, T.; Shimizu, K.; Hoshi, D.; Ohba, T. Synthesis of Nano Piezo Material and Its Properties. In *2nd Joint Workshop on Chirality in Chiba University and Soft Molecule Activation*, 千葉大学(千葉県・千葉市), 2016年12月20日.
- (13) 大場友則. 1次元ナノ空間中の特異水素結合構造の解明. In *第95日本化学会 春季年会*, 日本大学(千葉県・船橋市), 2015年3月28日.
- (14) 大場友則. 疎水性ナノ空間中水分子の特異水素結合形成機構の解明. In *第17回花王研究奨励賞受賞記念講演*, 花王株式会社すみだセミナーハウス(東京都・墨田区), 2015年6月4日.
- (15) 大場友則. 極小空間中での分子物性科学. In *未来のコロイドおよび界面化学を創る*

若手討論会, ホテルウェルビューかごしま(鹿児島県・鹿児島市), 2015年9月8日.

- (16) 大場友則. ナノ制御空間中での特異的分子間相互作用の発現. In *第66回コロイドおよび界面化学討論会*, 鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市), 2015年9月11日.
- (17) 大場友則. カーボンナノ空間中での分子集合科学. In *日本学術振興会炭素材料第117委員会 平成27年度特別講演会*, 産業技術総合研究所(東京都・江東区), 2015年11月19日.
- (18) 山本翔太郎; 清水研吾; 加納博文; 大場友則. Anomalous Molecular Interactions of Molecules Adsorbed in Carbon Nanospaces. In *第42回炭素材料学会年会*, 関西大学(大阪府・吹田市), 2015年12月4日.
- (19) Yamamoto, S.; Shimizu, K.; Takase, A.; Ohba, T. Anomalous Properties of Molecules via Various Channels of Nanocarbons. In *13th Korea-China-Japan Joint Symposium on Carbon Saves the Earth*, Xi'an(China), 2015年8月21日.

[図書](計 1件)

- (1) Fujimori, T.; Khoerunnisa, F.; Ohba, T.; Gotovac-Atlagic, S.; Tanaka, H.; Kaneko, K. *Electronic Processes in Organic Electronics*. Springer: 2015; Vol. 209, p 351-378.

[その他]

ホームページ等

<http://moon.gmob.jp/ohba/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

大場 友則 (OHBA, Tomonori)

千葉大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号:80406884