

## 光機能性有機超薄膜におけるプラズモニック光ナノアンテナの利用

(1 北大院理, 2 物材機構) ○池田勝佳<sup>1</sup>、魚崎浩平<sup>1,2</sup>

## 【序】

機能性分子で電極表面を修飾することで、様々な機能性を有する修飾電極を構築することが可能である。このような有機分子-金属界面を持つ機能性表面の特性は、界面構造に敏感であることが良く知られている。特に、有機単分子層を用いた高配向な機能性分子膜修飾においては、原子・分子レベルで界面構造を制御することが求められる。

光感应性の分子膜修飾による光機能性界面の構築や、有機分子-金属界面構造の分光解析においては、吸着分子と光子との相互作用効率を向上させることが重要である。金属表面においては、このような目的に対して表面プラズモン共鳴を利用できることが知られている。しかし表面プラズモンを励起するためには金属表面にサブ波長程度の幾何構造を構築する必要があり、分子・原子レベルで構造規制された界面構築との両立は一般に困難である。

これまでに我々は、構造規制された有機分子-金属界面における高効率な分子-フォトン相互作用を実現するために、Sphere-Plane型のギャップモードプラズモン共鳴構造を利用したプラズモニック光ナノアンテナの有効性について検討を行ってきた[1,2]。既に、単結晶電極表面での増強ラマン測定に対して有効であることを確認し、面方位によるスペクトルの違いや表面増強ラマン不活性と考えられていた白金表面での高感度測定などについて報告した。本発表では、光機能性分子膜へのプラズモニック光ナノアンテナ導入の効果について検討した結果を示す。ポルフィリンベースの単分子膜における光誘起電子移動反応の高効率化を中心に、光誘起構造変化を示すアゾベンゼン分子膜の *in situ* 観察などについて報告する。

## 【実験】

金基板には火炎溶融法により作成した単結晶金属ファセット面かラフネス1.1程度の平滑な金ディスク電極を用いた。これらの基板上に自己組織的に単分子膜を形成し、さらに金ナノ粒子を吸着させることで金ナノ粒子-金基板からなるSphere-Plane型のアンテナ構造を構築した。光電変換の実験においては、ポルフィリン-フェロセナーチオール連結分子の単分子膜を利用し[3]、メチルビオロゲンを電子アクセプターとした系で光アンテナの有無による光電変換電流の変化を測定した。

## 【結果と考察】

図1はポルフィリン-フェロセン連結系における光誘起電子移動反応のエネルギーダイアグラムである。ポルフィリンの光誘起によって、up-hillの電子移動が可能になることが分かる。この分子膜-Au電極構造に対して、図に示すようにAuナノ粒子を吸着させることでプラズモンキャビティを構成すると、ギャップ内での電場強度が増強され、光電変換における光利用効率が向上することが見込まれる。つまり、系の量子効率を落とすことなく光捕集効率を増強することが出来ると期待される。

図2は実際に光ナノアンテナがある場合と無い場合で光電流を比較した結果である。図に示すとおり可視光全域にわたって光電流の増大が認められた。この実験では、最初にアンテナ構造を持たない系について測定を行ない、同じ試料に対してアンテナを追加した状態での測定を行なったため、ポルフィリンの総量が両者において変化することはない。したがって、純粋に光アンテナの効果であるといえる。増強度の波長依存性を調べると、670 nmあたりで最大となっており、20倍程度の増強度となっていた。増強度の波長依存性は、本構造において予想されるアンテナ効果の波長依存性と一致しており、ギャップ構造特有の波長依存性であった。また、ナノ粒子の吸着密度と光電流増強度に比例関係が確認され、金属ギャップが光アンテナとして機能していることが示された。吸着密度を考慮して各光アンテナにおける増強度を見積ったところ約50倍となった。当日は、アゾベンゼン分子膜の単結晶基板表面における光誘起構造変化の観察も結果も含めて詳細に報告する。

## 【参考文献】

1. K. Ikeda, J. Sato, N. Fujimoto, N. Hayazawa, S. Kawata, and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C* **113**, 11816–11821 (2009).
2. K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, and K. Uosaki, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 205-208 (2008).
3. K. Uosaki, T. Kondo, Z.-Q. Zhang, M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 8367-8368 (1997).

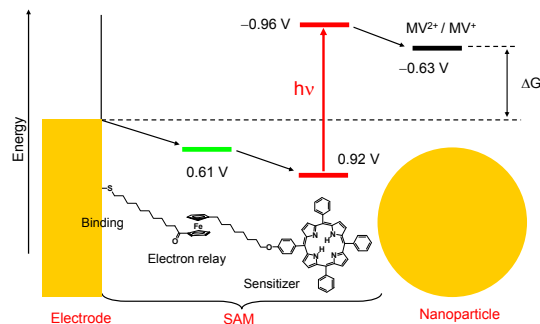


図1: ポルフィリン系分子膜における光誘起 up-hill 反応のエネルギーダイアグラム

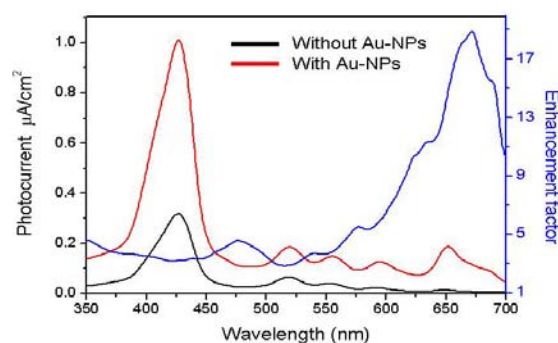


図2: ナノギャップ構造の導入による光誘起電荷移動の効率向上 (670 nm において平均20倍。各ホットスポットあたり50倍)

## 局在プラズモン共鳴による 単一単層カーボンナノチューブの異方分極

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>) ○米田 啓一郎<sup>1</sup>, 高瀬 舞<sup>2</sup>, 長澤 文嘉<sup>2</sup>,  
保田 諭<sup>2</sup>, 並河 英紀<sup>2</sup>, 村越 敬<sup>2</sup>

### 【序論】

単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotube : SWNT) は擬一次元構造からの量子効果に起因する、カイラリティに依存した光学的、電子的特性を示すことから、近年その解明、応用への注目が高まっている。SWNT の光学特性として異方的な偏光応答性が挙げられる。その解明は SWNT の電子遷移やそれに関わる現象に関して知見を得る上で重要となる。しかし、SWNT に対する既存の報告では集合体であるバンドル構造における評価が大半であり、SWNT 単独の特性評価についてはほとんどなされていない。そこで、本研究室では単一分子レベルでの分光が可能となる Au ナノダイマーギャップ構造における表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering : SERS) 効果を用いることにより、単一 SWNT の光学特性の評価を行った。

### 【実験】

AR-NSL (Angle Resolved Nanosphere Lithography) 法を用いることにより、ガラス基板上に SERS 高活性な Au ナノダイマーの二次元規則配列構造を作成した。SWNT サンプルは ACCVD (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition) 法により作成されたものを SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) 水溶液中に超音波分散して使用し

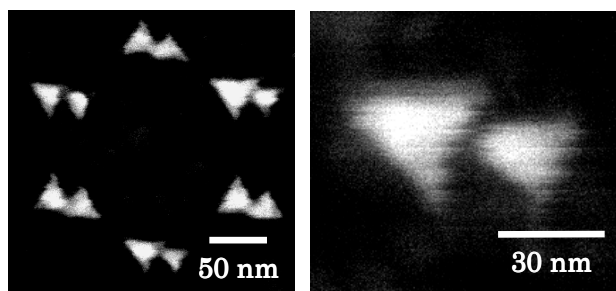


図 1. Au ナノダイマー規則配列構造の SEM 像。

た。SWNT 分散液を基板上に滴下、乾燥し、入射直線偏光ならびに円偏光に対する単一 SWNT の SERS スペクトルを測定した。ラマン測定は励起光波長  $\lambda = 785 \text{ nm}$  ( $E_{\text{Laser}} = 1.58 \text{ eV}$ )、強度  $I = 0.3 \text{ mW/cm}^2$ 、露光時間  $t = 1 \text{ s}$  にて測定した。得られた SERS スペクトルについては観測された各種振動バンドの強度、形状の変化について入射偏光の種類ならびに方位に対する依存性を検討した。

### 【結果と考察】

直線偏光照射時における SERS スペクトルを図 2(a)に示す。得られた SERS スペクトルには SWNT 特有の直径方位振動 RBM (Radial Breathing Mode,  $\omega = 100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ )、炭素鎖間の欠陥構造により誘起される振動バンド D-band (Disorder band,  $\omega = 1250 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ )、グラファイト特有の振動バンド G-band (Graphite band,  $\omega = 1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) に帰属される明瞭なラマンシグナルが観測されている。その直径と周辺環境に依存した振動数、半値幅を示す RBM のピークは単一の SWNT について SERS スペクトルが得られたことを示唆している。また図 2(b)に示したように、RBM, G-band の SERS シグナル強度  $I$  の入射直線偏光方位依存性は Au ナノダイマー間に局在するプラズモン共鳴の電場強度から理論的に予測される応答を示している。このこ

とはAuナノダイマー間に局在するプラズモン電場がSWNTの局所的なラマンモードを選択的に増強していることを示している。

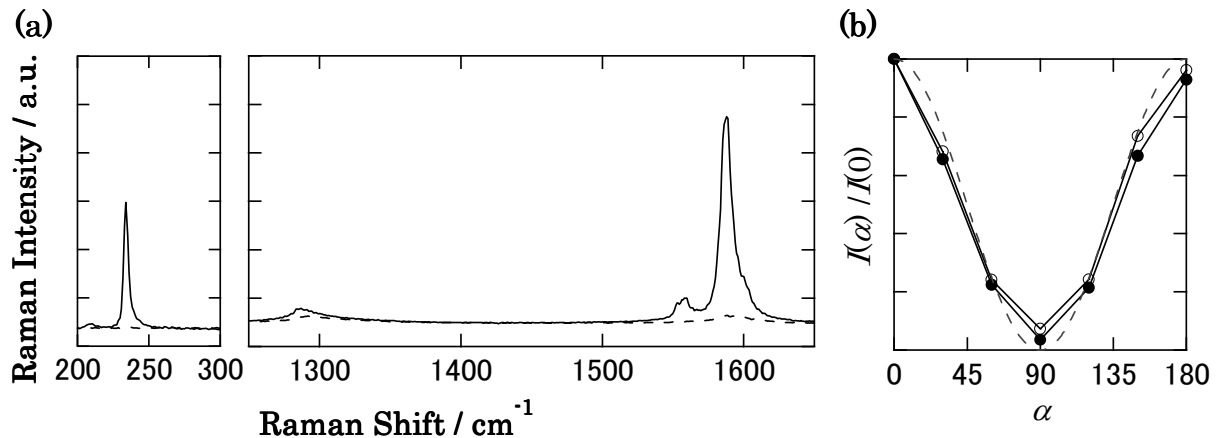


図2. (a) 単一 SWNT の SERS スペクトル：Au ダイマー構造の長軸に対して入射直線偏光の方位が平行（実線,  $\alpha = 0^\circ$ ）、垂直（破線,  $\alpha = 90^\circ$ ）、(b) SERS シグナル強度の入射直線偏光方位依存性：RBM (●)、G-band (○)、理論計算（破線）。

金属ダイマー構造に円偏光が照射された際、ダイマーのギャップ部において旋光方位に依存した局所電場が形成されることが予測されている。そこで、SWNTが存在するAuナノダイマーに対して右円偏光ならびに左円偏光を照射し、円偏光 SERS 測定を行った。得られた SERS スペクトルについて各入射円偏光に対する SERS シグナル強度、G-band スペクトル形状を比較すると、サイトごとに異なる振動強度変化、形状変化が観測された（図3）。G-band のスペクトル形状は SWNT が構成する  $A_{1g}$ 、 $E_{1g}$ 、 $E_{2g}$  対称の振動の数と SERS シグナル強度の違いにより規定される。振動数は SWNT の直径に、SERS シグナル強度は SWNT のカイラリティと局在プラズモン電場による分極の方向に依存して決まる。得られた SERS スペクトルからは波数の変化は観測されておらず、各対称性の振動モードの SERS シグナル強度比の変化が観測された。従って、円偏光照射により Au ナノダイマー間の局在プラズモン電場の方位が変化、それによる SWNT の異方的な分極、励起が示唆される。本研究では入射円偏光の旋光性による局在プラズモン共鳴の制御、それに伴う SERS スペクトルの変化の解析による微小領域における SWNT の評価が可能であることが実験的に証明されたものと考えている。

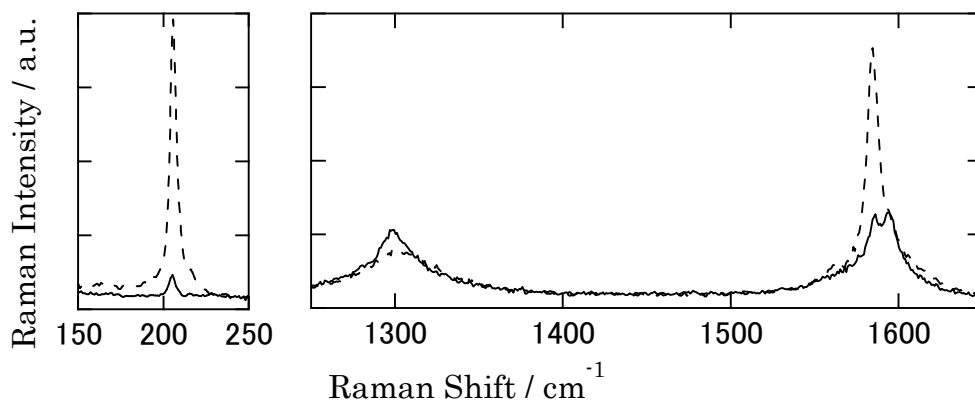


図3. 単一 SWNT の円偏光 SERS スペクトル：右円偏光（実線）、左円偏光（破線）。

## 2D14 Nanopatterning with Molecules at a Liquid-Solid Interface: From Structure to Function

(Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven)  
Steven De Feyter

Self-assembly of molecules on surfaces is a key bottom-up approach for nanopatterning those surfaces. The liquid-solid interface provides a very versatile environment for supporting (multicomponent) self-assembly into complex architectures. Scanning tunneling microscopy is the technique of choice to investigate those self-assembled patterns. In this contribution, we highlight various aspects of liquid-solid assisted self-assembly of molecules, ranging from dynamics and the formation of nanoporous surfaces, to induction of chirality and reactivity. A few representative publications are listed below.

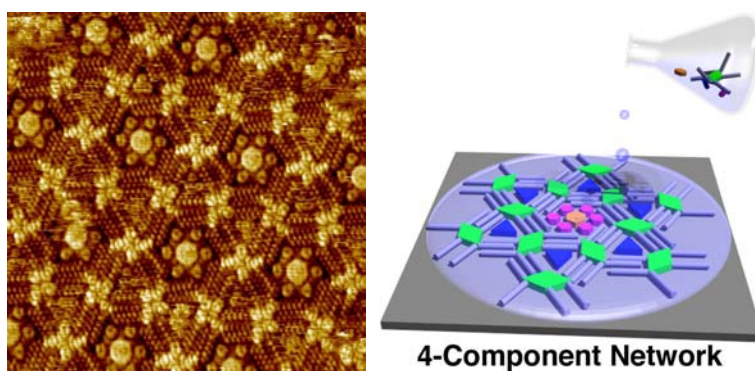


Figure: Multicomponent molecular self-assembly at a liquid-solid interface

### References

Furukawa, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2831

Tahara, K.; Lei, S.; Mössinger, D.; Kozuma, H.; Inukai, K.; Van der Auweraer, M.; De

Schryver, F. C.; Höger, S.; Tobe Y.; De Feyter, S. *Chem. Commun.*, 2008, 3897

Lei, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 2964; Okuhata, S.; Lei, S.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 40, 7353; Elemans, J. A. A. W.; Lei, S.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 40, 7298;

Katsonis, N.; Xu, H.; Haak, R. M.; Kudernac, T.; Tomovic, Z.; George, S.; Van der Auweraer, M.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; Feringa, B. L.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4997;

Xu, H.; Minoia, A.; Tomović, Z.; Lazzaroni, R.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J.; De Feyter, S. *ACS Nano*, 2009, 3, 1016.

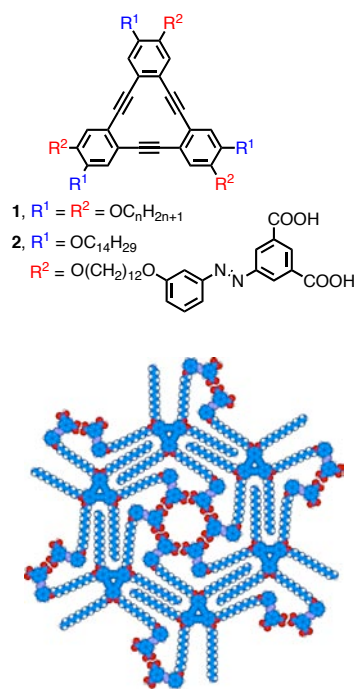
## 2D16

アゾベンゼン部位を含むデヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体の多孔性二次元ネットワーク: 空孔へのゲスト吸着に及ぼすアゾベンゼン部位の影響  
(阪大院基礎工<sup>1</sup>, KU Leuven<sup>2</sup>) ○田原一邦<sup>1</sup>, 犬飼晃司<sup>1</sup>, Jinne Adisoejoso<sup>2</sup>, Steven De Feyter<sup>2</sup>, 戸部義人<sup>1</sup>

最近、固体表面において分子の自己集合により形成される二次元分子ネットワークにおける化学反応の制御を目的とした研究が盛んになされている。中でも、フォトクロミック分子の表面やその近傍における異性化反応の走査型トンネル顕微鏡 (STM) による観察や、異性化反応を利用した分子ネットワーク構造のスイッチングに関する研究に注目が集まっている。例えば、超高真空下においては、光照射<sup>1</sup>、STM 探針からのトンネル電子の注入<sup>2</sup>または電場による表面でのアゾベンゼンの異性化<sup>3</sup>の STM 観察に関する研究などが報告されている。また、固液界面ではアゾベンゼン誘導体を用いて、異性化に伴うネットワークの構造変化に関する報告がなされている<sup>4</sup>。今回我々は、アゾベンゼン部位の光異性化に伴う構造変化を利用した多孔性ネットワークの空孔サイズ制御とゲスト共吸着に与える影響について調査を行った。その結果、アゾベンゼン部位の光異性化に伴いネットワークの一部の空孔サイズが変化し、吸着されるゲスト分子の数が増えることが明らかになったので以下報告する。

ネットワークの構成分子として六つの長鎖アルコキシ基を有するデヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体 **1** を選択した。この分子は有機溶媒/グラファイトの界面において多孔性のハニカム構造を形成することが分かっている<sup>5</sup>。なお、このときアルコキシ基の鎖長を変化させることで、空孔のサイズを制御することも明らかにしている。この DBA に直鎖のアルコキシ基と末端にアゾベンゼン部位を含むアルコキシ基を交互に導入した分子は、アゾベンゼン部位を空孔中央に配向しながらハニカム構造を形成すると考えた。また、アゾベンゼン部位の吸着状態を安定化させるために、アゾベンゼン部位に二つのカルボキシ基を導入することとした。以上の設計に基づき、アゾベンゼン部位を三つ含む DBA 誘導体 **2** を合成した。合成した **2** の 1-オクタン酸溶液により光異性化挙動について調査したところ、313 nm の紫外光を照射すると 8 分以内で光定常状態に達し、そのときの *cis* 体の割合は 57%であった。

全ての STM 観察は 1-オクタン酸/グラファイト界面にて行った。図 1 a に **2** の *trans* 体が形成する自己集合体の STM 像を示す。一部で構造の特定できない部分が存在するものの、ハニカム構造の形成が確認された。なお、このときアゾベンゼン部位は空孔に吸着され水素結合により環状構造を安定に形成していることが明らかとなった。一方、あらかじめ紫外光を照射し、光定常状態に達している **2** を用いて同様の実験を行ったところ、構造の特定できない領域が多く存在し、一部でのみハニカム構造の形成が観察された。なお、ハニカム構造の空孔に着目すると、全てのアゾベンゼン部位が表面において確認された。そのため、*cis* 体を含む **2** は表面で凝集体を形成するか溶液中に存在しており、*trans* 体のみがハニカム構造を形成したと考えられる。



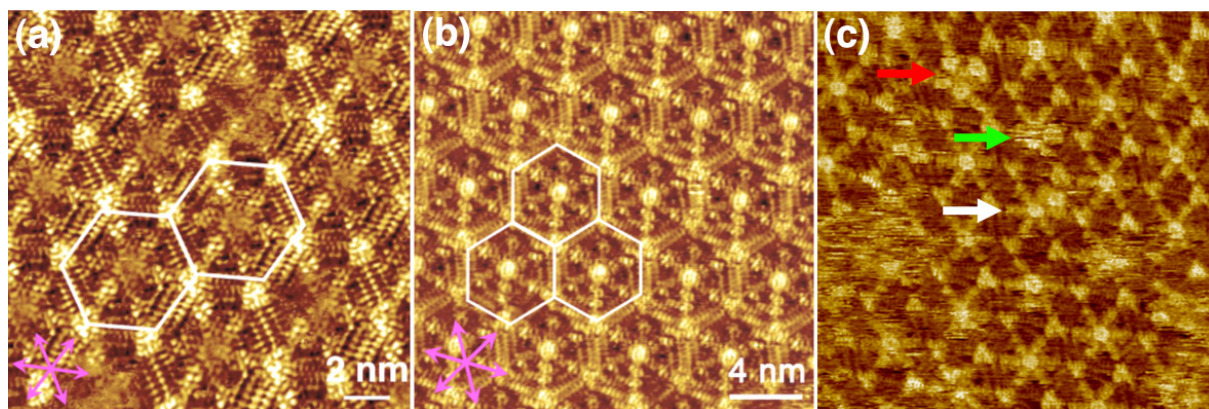


Figure 1. (a) An STM image of a monolayer of *trans*-**2**. (b) An STM image of a monolayer of a mixture of *trans*-**2** and coronene. (c) An STM image of a monolayer of a mixture of **2** and coronene after irradiation of UV light (320 nm) for 10 min. The red, white, and green arrows indicate four adsorbed coronenes, two adsorbed coronenes, and fuzzy pore, respectively.

次に、*trans* 体の **2** とコロネンをあらかじめ混合した溶液を用いて同様の実験を行った。その結果、ハニカム構造の全ての空孔に一分子のコロネンが吸着されることが分かった (図 1b)。なお、光定常状態のサンプルを用いて同様の実験を行ったが、ハニカム構造の空孔におけるコロネンの吸着数に変化は見られなかった。

続いて、固液界面において形成される二次元分子ネットワークに対する光照射を行った。1-オクタン酸/グラファイト界面において *trans* 体の **2** が形成する自己集合体に対し、320 nm の紫外光を 10 分間照射した後、コロネンの 1-オクタン酸溶液を表面に滴下した。その結果、非常に興味深いことに一部の空孔に 2～4 個のコロネンが吸着されることが分かった (図 1c)。また、同時にぼやけた空孔も観察された。吸着されたコロネンの数について、数枚の STM 画像から統計的に分析したところ Table 1 に示す結果が得られた。このことから、アゾベンゼン部位の *cis* 体への異性化に伴い空孔のサイズが拡大し、吸着されたコロネンの数が増加したと考えられる。さらに、上記の 320 nm の光を照射した後の試料に対し 400～420 nm の光を照射したところ、空孔に吸着されたコロネンの数が減少した。これは、*trans* 体への異性化が進行したことを示している。

Table 1. Number of adsorbed coronene molecules at the pore.

| number of coronene | <i>trans</i> - <b>2</b> | after irradiation (320 nm) | after irradiation (400 nm) |
|--------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1                  | 100%                    | 73%                        | 92%                        |
| 2                  | 0%                      | 16%                        | 3%                         |
| 3                  | 0%                      | 3%                         | 0%                         |
| 4                  | 0%                      | 0.2%                       | 0%                         |
| Fuzzy              | 0%                      | 7.5%                       | 5%                         |

以上のように、アゾベンゼン部位の光異性化を利用することにより、固液界面において形成される多孔性分子ネットワークの空孔サイズを変化させることを明らかにした。

## References

- 1) Tegeder, P. et al. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 85.
- 2) Morgenstern, K. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 603.
- 3) Hecht, S.; Grill, L. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14446.
- 4) De Schryver, F. C. et al. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19636.
- 5) De Feyter, S.; Tobe, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16613.



## 電気化学ナノ空間に特有な現象とその計測

(FC-Cubic<sup>1</sup>,産総研<sup>2</sup>,名工大<sup>3</sup>) ○八木一三<sup>1,2</sup>、林 灯<sup>3</sup>、君島堅一<sup>1</sup>、野村 芳<sup>1</sup>、太田鳴海<sup>1</sup>

## 【緒言】

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒についての研究開発では、カソード触媒に重点が置かれている。その理由としては、PEFC におけるエネルギーロスの大部分を占めるものが、酸素還元反応 (ORR) の活性化過電圧に依るという点であり、耐久性の面からも酸化雰囲気にも晒されるカソード触媒の劣化が著しいことも挙げられる。また、反応中に水が生じるカソード触媒層では、生成した水の排出が滞ると、フラッディングが起り、物質移動抵抗が大きくなってしまいうため、水管理も重要な研究課題である。技術研究組合 FC-Cubic・触媒研究グループでは、一貫してカソード触媒における ORR 機構の解明と触媒性能向上を目指して研究を実施している。特に後者に関しては、従来、触媒を担持したカーボンブラック (CB) 粉体をナフィオンアイオノマーと混練して形成する触媒層 (ガス拡散電極) における現象を理解するためのモデル触媒担体として、ナノ構造を規制したカーボン担体材料を開発し、様々な検討を行っている。メソポーラス材料は、その粒子内部にメソ細孔を有し、大きな表面積を確保できるため、設計次第では有用なガス拡散電極材料になると考えられる。特にメソポーラスカーボン (MC) は導電性が高く、疎水性の薄い壁で仕切られたチャンネルを有しており、水管理にも有用であろう。しかしながら、初期の研究では、メソポーラスシリカ (MSi) を鋳型として合成された転写材料を対象としており、細孔径が 2~4 nm と制限され、触媒金属ナノ粒子やナフィオンアイオノマーの分散体のサイズと同等もしくはそれ以下の空間しか利用できず、メソ細孔内に三相界面を構築することが難しかった。そこで、我々は界面活性剤を鋳型とするソフトテンプレート法により約 10 nm の細孔を有する MC 担体を合成し、メソ細孔内に白金ナノ粒子を高分散担持する方法を確立した。得られた Pt/MC 触媒 (図 1) をカーボンロッド電極表面に固定し、薄膜を形成することで、Pt/MC モデル触媒の電気化学特性や電極触媒能を評価する過程で、ナノ空間に特有な現象を見出した。



図 1 Pt/MC 触媒

## 【実験方法】

合成した MC 担体は、鋳型として用いる界面活性剤のサイズによってポア径やポア構造を制御できるが、主として直径 8 nm 程度のポアが 3次元構造を形成しているものを用いた。触媒担持は、含浸法を用いているが、溶媒と白金前駆体、そして担持する際の担体の状態を選定することで平均粒径や分布を制御できるようになってきている。例えば、塩化白金酸を前駆体とし、アセトン溶媒で含浸すると、触媒断面を暗視野 STEM により観察した像 (図 2) に示すように、ポア内外に平均粒径 1.3 nm の Pt ナノ粒子を担持できている。電気化学評価は、カーボンロッド電極上に一定の Pt 量になるように触媒を固定した後、アイオノマーとしてナフィオン分散液をキャストすることによって調製した。このようにして調製した試料電極の ORR 活性を回転ディスク電極法により評価した。チャンネル内へのナフィオンの浸入長は、メソ細孔を有するカーボン自立膜を試料として *ex situ* XPS による深さ方向分析により評価した。

## 【結果および考察】

MCを担体とすることで、いくつかの興味深い結果が得られている[1-5]が、特に重要と考えられるのは、アイオノマーであるナフィオンのメソ細孔内への浸透性が、電極触媒活性を大きく左右することであろう。ナフィオン添加時の分散溶媒を変えると、明確な活性の差が観測される。この事実は、メソ細孔へのナフィオンの浸透深さにより、反応に寄与できるメソ細孔内のPtナノ粒子数が制御されていることを示唆している。実際、メソ細孔へのナフィオン浸入長を実験的に評価するために、MC自立膜や、同等のメソ細孔を有するカーボンエアロゲル自立膜を合成することも進め、XPS深さ分析により、ナフィオン浸入長が分散媒に強く依存することを明らかにしている。また、メソ細孔内に十分にナフィオンを浸透できた系では、水素発生は促進されるにもかかわらず、酸素発生が抑制されることもわかってきた。メソ細孔壁とナフィオン主鎖がいずれも疎水性であることから、メソ細孔内に存在できる水の活量が制限されたために、構造由来の反応選択性が発現したと考えることもできる。これについては、メソ細孔内に存在する水の状態を評価することが急務であろう。このような特性がナノ反応空間のサイズに依存するのか、空間の環境が影響するのかは定かではないため、サイズや組成の異なるメソポーラス材料における評価も必要と考えられる。

## 【参考文献】

- [1] A. Hayashi, H. Notsu, K. Kimijima, J. Miyamoto and I. Yagi, *Electrochim. Acta*, **53**, 6117-6125 (2008)
- [2] A. Hayashi, K. Kimijima, J. Miyamoto and I. Yagi, *Chem. Lett.*, **38** (4), 346-347 (2009)
- [3] A. Hayashi, K. Kimijima, J. Miyamoto and I. Yagi, *J. Phys. Chem. C*, **113** (28), 12149-12153 (2009)
- [4] K. Kimijima, A. Hayashi and I. Yagi, *Chem. Comm.*, 5809-5811 (2008)
- [5] I. Yagi, A. Hayashi, K. Kimijima, H. Notsu, N. Ohta and A. Yamaguchi, *Electrochemistry*, **78** (2), 105-113 (2010) [Headline Article]

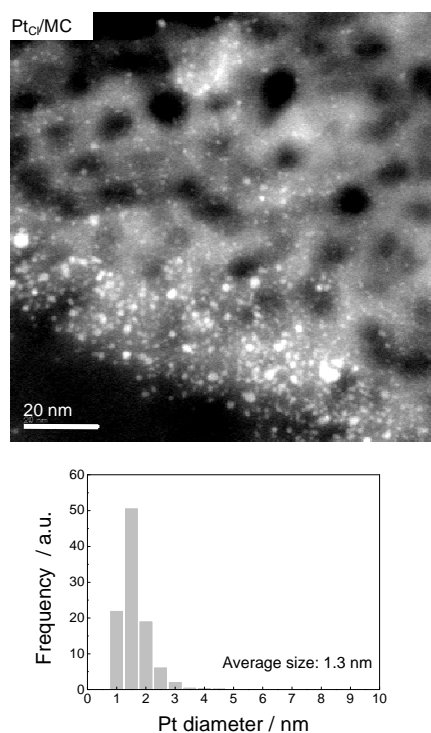


図2 MC担体に塩化白金酸を前駆体としてPt担持を行った試料の断面暗視野STEM像(a)とその粒径分布(b)。暗視野STEMの場合、白い輝点がPt粒子に、薄いグレー部分がカーボン壁に、そして暗い部分がポアに、それぞれ対応する。

## 固液界面における立方体型 Pt ナノ微粒子の実構造変化の AFM 観測

(千葉大院・工) 星 永宏・菊地広晃・中村将志・後藤千絵

**【序】** 燃料電池の電極触媒には Pt ナノ微粒子が使用されている。空気極での Pt ナノ微粒子の溶解・凝集が燃料電池の性能低下の原因となっており、溶解・凝集しにくい Pt ナノ微粒子の開発が重要である。

Ptの溶解には酸化皮膜の生成が関与していると考えられる<sup>1</sup>。酸化皮膜の生成電位は、Ptの表面構造に依存する<sup>2</sup>。したがって、表面構造を規制した構造規制ナノ微粒子を用いれば、溶解・凝集しにくいナノ微粒子を開発できる可能性がある。

今回は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、立方体型 Pt ナノ微粒子(図 1)の溶解機構を電気化学環境下でその場測定した。立方体型 Pt ナノ微粒子の溶解機構は、担持基板により大きく異なる。

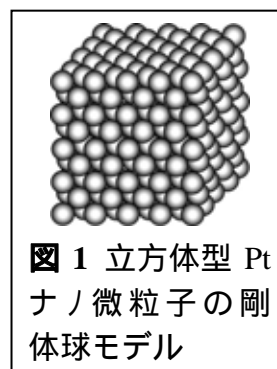


図 1 立方体型 Pt ナノ微粒子の剛体球モデル

**【実験】** 塩化白金酸カリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウムをモル比 1 : 1 : 1 で混合した水溶液を調製し、塩化白金酸イオンを H<sub>2</sub> ガスで還元して立方体型 Pt ナノ微粒子を作製した<sup>3</sup>。

AFM にはアジレント社製の PicoSPM を使用し、水の粘性による共振ピークの鈍りを改善するために Q コントローラーを用いた。電解液には空気を飽和した 0.1 M 過塩素酸ナトリウム、参照極には飽和 Ag/AgCl を用いた。

**【結果と考察】** 図 2 に作製した立方体型 Pt ナノ微粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。平均粒子径は  $9.3 \pm 0.1$  nm、立方体の収率は 64.8%であった。

<Pt基板上> Pt基板上に担持した立方体型Ptナノ微粒子のAFM像を図3に示す。0.2~1.1 Vでは、高さが約 10 nm、幅が約 30 nmのAFM像が観測されている。幅がTEMで測定したサイズよりも大きいのは、カンチレバー先端の直径(20 nm)分だけ、ナノ微粒子が大きく観測されるためである(Tip Convolution Effect)<sup>4</sup>。カンチレバー先端の直径を補正すると、10 nmサイズの立方体となる。

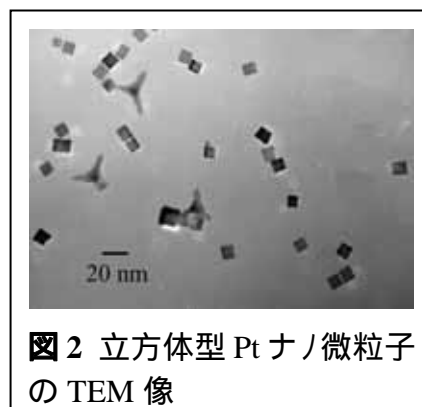


図 2 立方体型 Pt ナノ微粒子の TEM 像

電位が酸素発生の手前の 1.2 Vになると、立方体の高さが  $1.2 \pm 0.7$  nm増加するが、幅は変化しない。ボルタモグラムによると、1.2 VはPt酸化物が大量に生成する電位である。また、1.2 VからPt酸化物が完全に還元される-0.4 Vに電位に戻すと、ナノ微粒子の高さは元に戻る。これらの結果から、生成したPt酸化物がナノ微粒子の奥に潜り込んで高さが増加したと考えられる<sup>5</sup>。

電位が 1.3 V になると、立方体の上面テラスから溶解が進んで高さのみが減少する。

1.5 V ではナノ粒子の形状は完全に崩れる。

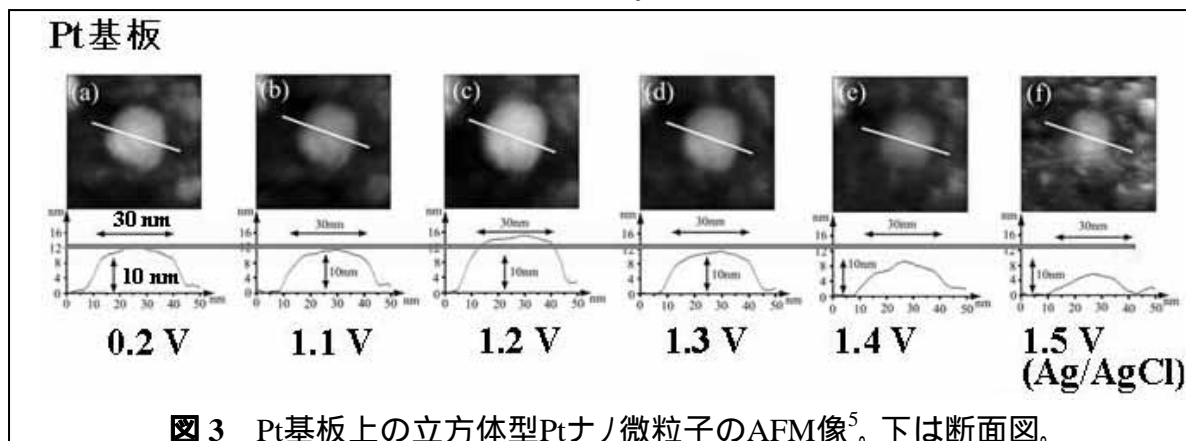


図3 Pt基板上的立方体型Ptナノ粒子のAFM像<sup>5</sup>。下は断面図。

<C基板上> 図4に炭素基板上に担持した立方体型Ptナノ粒子のAFM像を示す。0.1~0.8 Vまでは、約10 nmサイズの立方体の形状を保っているが、0.9 Vになると高さが約1 nm増加する。1.2 V以上の電位になると、Pt基板上とは異なり、高さはほとんど変化せず、ナノ粒子の幅が減少する。このことは、C基板上では、立方体型Ptナノ粒子は側面から溶解していることを示す。

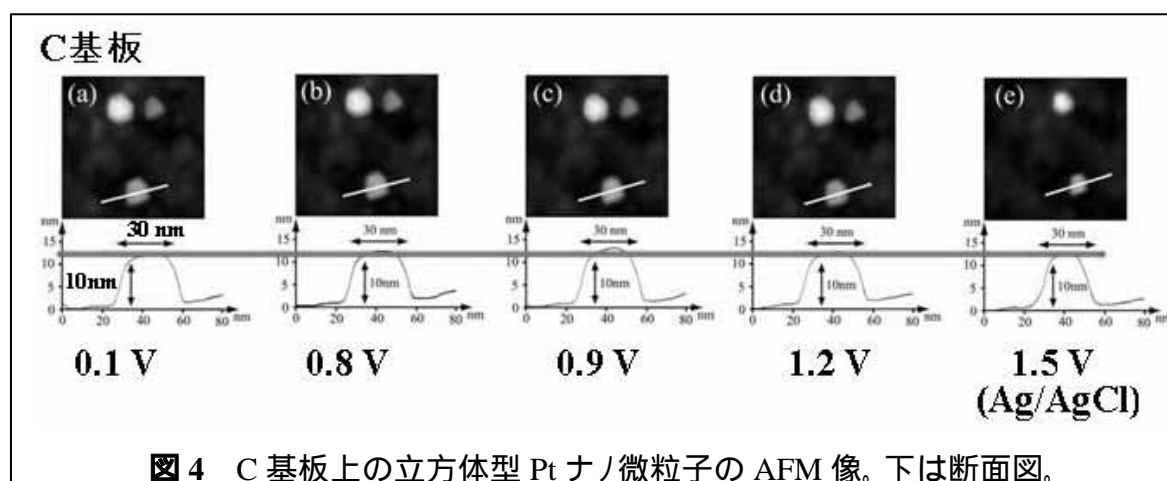


図4 C基板上の立方体型Ptナノ粒子のAFM像。下は断面図。

Pt基板上とC基板上では、立方体型Ptナノ粒子の溶解機構が大きく異なる。Pt基板の場合、高電位では基板のPtも溶解するため、ナノ粒子の側面周辺のPtイオンが高濃度となるのに対し、C基板からはPtイオンが溶出しないので、ナノ粒子の側面周辺のPtイオン濃度が低いことが影響していると考えられる。

**【謝辞】** 本研究は、NEDO・固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発/要素技術開発/低白金化技術の委託を受けて実施された。

### 【文献】

1. R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1523 (2003).
2. S. Motoo, N. Furuya, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* **91**, 457 (1987).
3. M. Yamada, S. Kon, M. Miyake, *Chem. Lett.* **34**, 1050 (2005).
4. D. Fujita, H. Itoh, S. Ichimura, T. Kurosawa, *Nanotech.* **18**, 084002 (2007).
5. H. Kikuchi, W. Ouchida, M. Nakamura, C. Goto, M. Yamada, N. Hoshi, *Electrochem. Commun.* **12**, 544 (2010).

## 原子間力顕微鏡による酸化グラファイトの形状加工

(東工大院・理工) ○藤井 慎太郎, 榎 敏明

### 【序】

ナノカーボン材料の一つとしてカーボンナノチューブやフラーレンと並び、ナノサイズのグラフェンつまりナノグラフェンが注目を浴びている。カーボンナノチューブやフラーレンは閉じた $\pi$ 電子ネットワークを持つのに対して、ナノグラフェンは端を持つ開いた $\pi$ 電子ネットワークを持つとすることができる。このため、その端の効果によりナノグラフェンでは幾何学的構造に依存して、系の電子物性が変化することが期待される。このため、ナノグラフェンの大きさや構造の制御が期待されているが、未だ挑戦的な課題である。本研究では原子間顕微鏡技術を利用し酸化グラフェンを切り分けることで、サイズのより小さなナノグラフェンの作製を試みたので報告する。

### 【実験】

Hummers 法[文献 1]に従って、黒鉛粉末を濃硫酸中、過マンガン酸カリウムで酸化し反応物を濾過後、塩酸水溶液と純水で洗浄、乾燥させることで酸化グラファイトを作製した。その酸化グラファイトを純水中に懸濁させ、遠心分離後、上澄みを HOPG 基板に滴下することで酸化グラフェンシートを基板上に固定した。顕微鏡観察は超高真空下、市販の装置 (Omicron, VT-AFM) とカンチレバー (MikroMasch, NSC11 及び Nanosensors, PPP-NCHR) を用い、周波数変調方式で行った。酸化グラフェンシートの形状加工は、顕微鏡探針をシートに点接触させることで行った。

## 【結果と考察】

図 1 に、形状加工前後の酸化グラフェンシートの原子間力顕微鏡地形像を示す。酸化によりグラフェン面内の一部の  $sp^2$  炭素が  $sp^3$  炭素に変換され、面内の平面性が失われている様子が観察されているが、一定間隔 (5-10nm) で並んだ凹凸構造は直線状の酸化構造を示唆していると考えられる [文献 2]。シートの形状加工は、このような周期的な凹凸構造を持つシートと探針を点接触させることで行った (図 1 (A))。シートの切断は凹凸構造に沿って進み、サイズより小さなシートが作製された (画像右下、図 1 (B))。切断は酸化構造 (酸化された  $sp^3$  炭素由来の構造ひずみ) に沿って起こったと解釈することができる。詳細は当日議論したい。

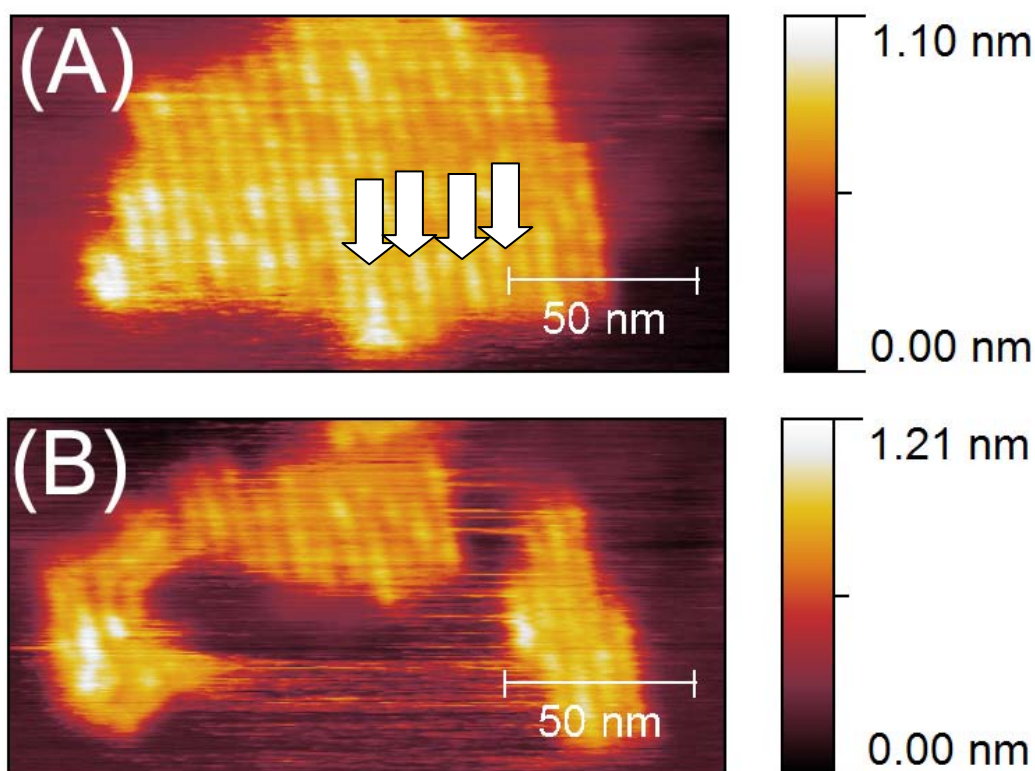


図 1. 単層酸化グラフェンシートの周波数制御原子間力顕微鏡像 (A) 点接触前 (B) 点接触後。点接触は矢印で示した位置で行われた。

## 【文献】

- [1] Hummers, W. S. & Offeman, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339.
- [2] Fujii, S. & Enoki, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 10034.

## 多孔性錯体を用いた結晶接合による細孔機能の統合

(京大院・工<sup>1</sup>, ERATO 北川統合細孔プロジェクト<sup>2</sup>, 高輝度光科学研究センター<sup>3</sup>)

○平井 健二<sup>1</sup>, 古川 修平<sup>2</sup>, 坂田 修身<sup>3</sup>, 北川 進<sup>1,2</sup>

### 【緒言】

各種物質分離を効率的に行うことを可能とする多孔性材料は、環境問題、エネルギー問題の解決において非常に重要な物質群の一つである。特に金属イオンと有機配位子から構成される多孔性金属錯体は、高い規則性と空隙率を有する新しい多孔性材料として近年高い注目を集めている。金属イオンと架橋配位子によって構築される多孔性金属錯体は一つの骨格構造を基にして、配位子、金属イオンを系統的に置き換えることが可能であり、細孔の形状、細孔表面を設計することが可能である。そのため同形の骨格構造を有しているながら、吸着、分離、触媒活性をはじめとする細孔機能が大きく異なる例が数多く報告されている。本研究では同形の多孔性金属錯体を用いてエピタキシャル成長によってコア/シェル型結晶の合成を行い、細孔機能の統合を行った。コア結晶には高い貯蔵量を有する細孔を用い、その外側を細孔サイズの小さなシェル結晶で覆うことによってサイズ選択性を有する貯蔵型細孔の構築を行い、アルカン異性体の選択性と貯蔵量の検討を行った。

### 【結果と考察】

本研究では金属イオンと二種類の配位子から構成される  $[\text{Zn}_2(\text{dicarboxylate})_2(\text{N-ligand})]_n$  を用いた (図 1)。複合化はコア結晶となる単結晶を合成した後、同型の骨格構造を有するシェル結晶をエピタキシャル成長させることによって行った。

まず  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$  (1) (bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) の単結晶を水熱合成法により合成した。得られた単結晶をシェル結晶  $[\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})]_n$  (2) (adc = 9,10-anthracenedicarboxylate) の構成要素の入った溶液の中に浸漬し、再び水熱合成を行った。合成後、共焦点レーザー顕微鏡によってコア結晶 1 の全面をシェル結晶 2 が覆ったコア/シェル型結晶が観察された (図 2)。さらに顕微赤外分光、顕微レーザーラマン分光、NMR、X線回折測定により、シェル結晶 2 がコア結晶 1 の表面にエピタキシャル成長していることが明らかとなった。

この複合結晶 (1/2) を炭素数 16 の直鎖アルカン hexadecane と分岐鎖異性体 2,2,4,4,6,8,8-heptametylnonane の吸着実験を行うことによってサイズ選択性と貯蔵量の検討を行った。それぞれのアルカン溶媒に浸漬後、結晶内部のラマンスペ

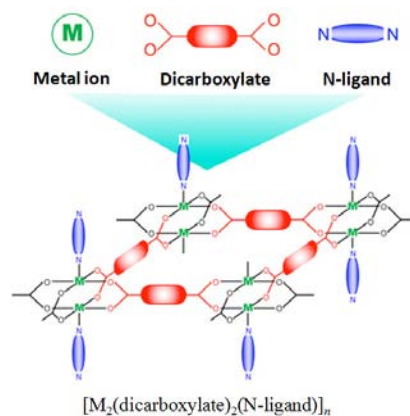


図 1. 骨格構造

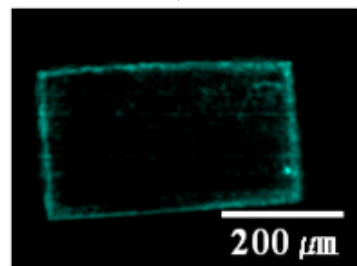


図 2. 共焦点レーザー顕微鏡像

クトルを測定することによって **1/2** は hexadecane のみを吸着可能であることが明らかになった。また hexadecane と 2,2,4,4,6,8,8-heptametylnonane 混合溶媒からも選択的に hexadecane のみを選択的に抽出可能であることが明らかになった (図 3)。さらに熱重量測定による重量減少を基にアルカン吸蔵量の検討を行った結果、**1/2** は **1** 由来の高い貯蔵量を保持していることが確認された (図 4)。**1** と **2** は同型の骨格構造を有しているがシンプルな配位子 bdc を用いた **1** は吸蔵量が高く、かさ高い配位子 adc を用いた **2** は細孔サイズが小さいため大きな分子を吸着することは出来ない。そのためシェル結晶 **2** がフィルターとして機能し、コア結晶 **1** で高い貯蔵量を得ることによってアルカン分子の選択貯蔵を可能としたと考えられる。

一般に多孔性材料を用いて高い貯蔵量を得るためには高い空隙率が必要であり、大きな細孔が必要である。一方でサイズ選択性を発現するためには細孔サイズが小さい必要があり、この二つの相反する機能を単一のフレームワークに導入するのは原理的に困難である。本研究では細孔サイズの異なる多孔性配位高分子を階層化することによって単一のフレームワークでは共存させることが困難な“貯蔵”と“サイズ選択性”を一つの複合結晶内に集積し、サイズ選択性を有する貯蔵材料を開発することに成功した (図 5) [3]。

#### 【参考文献】

- [1] S. Furukawa, K. Hirai, O. Sakata, S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1766-1770  
 [2] S. Furukawa, K. Hirai, O. Sakata, S. Kitagawa *et al.*, *Chem. Commun.*, **2009**, 5097-5099  
 [3] K. Hirai, S. Furukawa, O. Sakata, S. Kitagawa *et al.*, *to be submitted*

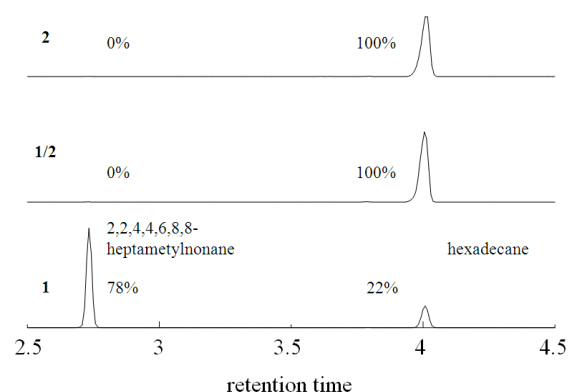


図 3. アルカン分子の選択性

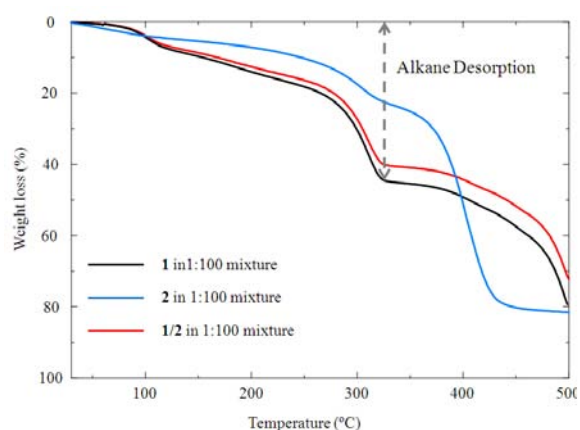


図 4. 熱重量測定による貯蔵量の比較

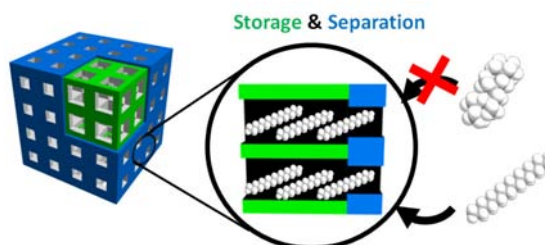


図 5. アルカン分子の選択貯蔵



【緒言】 活性炭への水吸着は McBain 等の研究以来活発になされている。<sup>1</sup> 活性炭等の細孔中への水吸着現象は表面への水の濡れとは大きく異なっており、特に疎水性細孔中への水吸着は通常分子吸着とは異なるメカニズムで吸着されていると考えられる。すなわち、疎水性ナノ細孔中での水吸着ヒステリシス現象はケルビン式などで表される毛管凝縮理論では説明できず、新しい概念を取り入れる必要がある。我々はこれまで、疎水性ナノ細孔中での水吸着挙動を解明する試みを行ってきた。<sup>2</sup> 比較的規則的な疎水性ナノ細孔を多量に有する活性炭素繊維(ACF)を用いて水吸着を測定すると平均細孔径が 0.7 nm の ACF だと明瞭な水吸着ヒステリシスがみられないが、1.1 nm の平均細孔径を有する ACF の場合は明瞭な水吸着ヒステリシスが観測される。本研究ではこの水吸着ヒステリシス現象を明らかにするために、*in situ* 小角 X 線散乱 (SAXS)、及び分子シミュレーションにより水のナノ構造解析、動的構造変化を調べた。

【実験・分子シミュレーション】平均細孔径 0.7, 0.9, 1.1 nm の ACF (ACF0.7, ACF0.9, ACF1.1) の 303 K における水吸着等温線を測定した。その中で、明瞭な水吸着ヒステリシスを持たない ACF0.7 と持つ ACF1.1 に対して、水吸着した ACF の *in situ* SAXS 測定 (30 kV, 20 mA, 3600 s 積算) し、Ornstein-Zernike 理論を用いて相対密度揺らぎを求めた。また、実験で求めた密度揺らぎを密度揺らぎ構造解析シミュレーションと比較することにより、水の集合構造解析を行った。また、統計力学的 Canonical Monte Carlo シミュレーション、分子動力学シミュレーションにより、吸着水分子の安定構造・ダイナミクスを検討した。分子シミュレーションで用いたモデルは水分子間相互作用には TIP-5P ポテンシャルモデルを用い、水・炭素ナノ細孔間の相互作用には Steele ポテンシャルモデルを用いた。<sup>3,4</sup>

【結果】 ACF0.7 では明瞭な水吸着ヒステリシスは観測されないが、ACF0.9 ではわずかな水吸着ヒステリシスがみられ、ACF1.1 では著しい水吸着ヒステリシスがみられる。また、規則性のメソポーラスシリカの場合も水吸着ヒステリシスの細孔径依存性がみられている。<sup>5</sup> これら水吸着ヒステリシスの機構を解明するために、水を吸着させた ACF1.1 と ACF0.7 に対し、*in situ* SAXS 測定を行い、吸着構造解析を行った。SAXS を Ornstein-Zernike 解析を行うことにより、水充填率に対する相対密度揺らぎを得ることができる。(Fig. 1(a)) Fig. 1(b)は充填率が 0.4 でのナノ細孔中での水吸着構造をそれぞれ上から順にナノクラスター、モノレイヤー、均一分散、ナノクラスター会合モノレイヤー構造を仮定している。これらの構造モデルから相対密度揺らぎを求めると、細孔径 0.7 nm のとき、ナノクラスター: 1.0、モノレイヤー: 0.6、均一分散: 0.5 となる。(ナノクラスター会合モノレイヤーは細孔径が狭すぎ

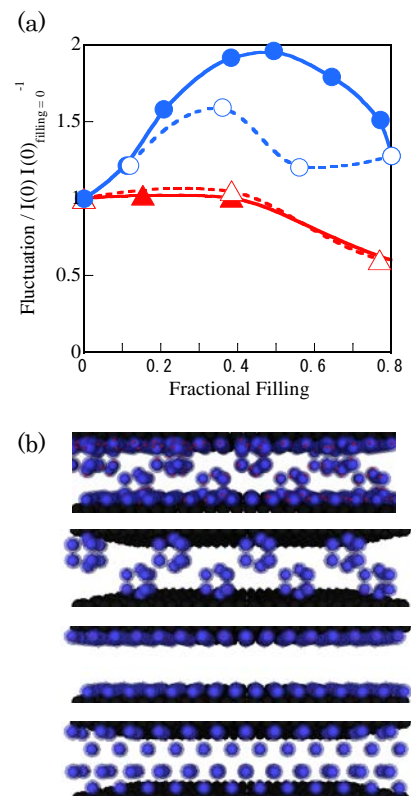


Fig. 1 相対密度揺らぎ(a)と吸着構造モデル(b). ●: ACF1.1 and ▲: ACF0.7

るために形成できない。) 細孔径 1.1 nm のとき、ナノクラスターは 1.8、モノレイヤー : 0.6、均一分散 : 0.5、ナノクラスター会合モノレイヤー : 1.3 となる。これを実験から得られた相対密度揺らぎと比較すると、ACF0.7 は吸脱着過程ともにナノクラスターを形成していることがわかるが、ACF1.1 では吸着過程ではナノクラスター、脱着過程ではなノクラスター会合モノレイヤーを形成していることがわかる。すなわち、水吸着ヒステリシスは吸脱着過程においてナノ細孔中水分子が異なる構造形成をしているために発現することが明らかとなった。

次に、なぜ水分子が吸脱着過程で異なる構造をとるのかを吸着構造の安定性・構造変化からその原因を検討した。Canonical Monte Carlo シミュレーションによって配向最適化された吸着構造モデル (Fig. 1(b)) の安定化エネルギーを求めた。(Fig. 2) 細孔径 0.7 nm のとき、ナノクラスター構造がどの充填率においても最安定であるが、細孔径 1.1 nm では最安定構造が充填率に応じて変化する。充填率 0.4 まではナノクラスターが最安定であるが、充填率 0.4~0.65 ではモノレイヤー、充填率 0.65 以上では均一分散モデルが最安定となる。これらの構造変化が起きるかどうかをナノクラスター、モノレイヤー、均一分散構造間の構造変化のダイナミクスを検討した。充填率 0.2 のときはナノクラスターが最安定構造となる。このとき、モノレイヤー、均一分散モデルからの動的構造変化をみると、均一分散モデルでは 1ps で既にナノクラスターが形成されるのに対し、モノレイヤーでは 3ps 以上の時間を有することが明らかとなった。すなわち、モノレイヤー、ナノクラスター間の構造変化は動的に抑制されていることが示唆される。この動的構造変化抑制機構を考慮に入れると、細孔径 1.1 nm での水吸着構造は吸着過程では充填率 0.8 までナノクラスター構造であり、その後均一分散構造に移る。一方、脱着過程では充填率 0.8 で均一分散構造からモノレイヤーに移る。これは SAXS から得られた構造とも一致する。疎水性ナノ空間中での水吸着ヒステリシス現象は動的な構造変化抑制により、発現しているといえる。

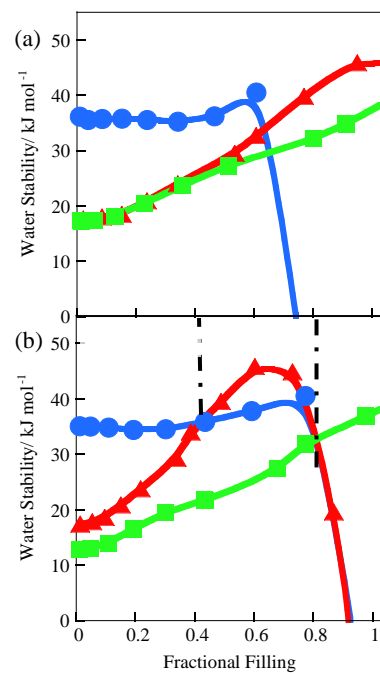


Fig. 2 構造モデルの安定化エネルギー (a: 細孔径 0.7 nm, b: 細孔径 1.1 nm) ●: ナノクラスター、▲: モノレイヤー、■: 均一分散モデル。

1. J. W. McBain, J. L. Porter, and R. F. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 2294.
2. T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1560, *Chem. Euro. J.* **2005**, 11, 4890.
3. M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8910.
4. Steele, W. A. *Surf. Sci.* **1973**, 36, 317-352.
5. S. Inagaki and Y. Fukushima, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 21, 667.

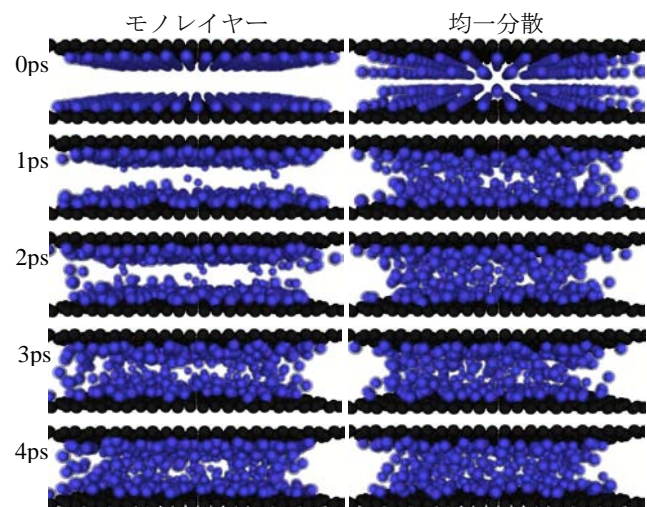


Fig. 3 分子動力学シミュレーションのスナップショット

## スリット型ナノ細孔中における塩化カルシウム水溶液の構造

(千葉大院理<sup>1</sup>、信州大<sup>2</sup>)

○小嶋夏子<sup>1</sup>、大場友則<sup>1</sup>、加納博文<sup>1</sup>、金子克美<sup>1,2</sup>

### 【緒言】

ナノ細孔中に分子あるいはイオンを導入すると、バルクの液体および気体状態とは異なる構造を取ることが知られている<sup>1)</sup>。特にナノ細孔中におけるイオン溶液の構造を理解することは、近年新規エネルギーデバイスとして盛んに研究されている電気二重層キャパシタの性能向上や、生物の機能調節に関わる生体内イオン輸送機構の理解等につながる重要な研究課題である。

イオン溶液のバルクの構造は、X線回折や中性子回折等の実験により多くの研究がなされている<sup>2)</sup>。また、RbBr水溶液を疎水性カーボンナノ細孔中に導入するとRb<sup>+</sup>の水和数がバルクの水和数に比べて20%減少することがX線吸収端微細構造の結果から示されている<sup>3)</sup>。しかし、ナノ細孔中におけるイオンの水和構造は十分解明されておらず、カルシウムやナトリウム、カリウムなど生体内で重要な働きをするイオンは信頼性の高い結果を得ることが困難である。分子シミュレーションを用いると、これらイオンの水和構造を解析することが可能である。本研究では、生体内イオンとして重要なCa<sup>2+</sup>のカーボンスリットナノ細孔中における水和構造を分子シミュレーションを用いて解析した<sup>4)</sup>。

### 【計算条件】

カノニカルモンテカルロシミュレーションを用いてナノ細孔中のCaCl<sub>2</sub>水溶液の構造を得た。細孔径の範囲は0.5-1.0 nm、CaCl<sub>2</sub>水溶液は濃度1.0 mol dm<sup>-3</sup>、温度303 K、計算回数は1×10<sup>7</sup> steps 行った。イオンと水分子の相互作用はLennard-Jonesポテンシャルとクーロンポテンシャルを用いた。クーロン力は長距離に及ぶ強い相互作用が働くため、Ewald法により補正を行った。イオンのパラメーターはCaCl<sub>2</sub>結晶の格子エンタルピーより決定し、水分子はTIP5Pポテンシャルモデル<sup>5)</sup>を用いた。細孔壁と吸着粒子間の相互作用はSteeleポテンシャルモデル<sup>6)</sup>を用いた。また、比較のためバルクも同様の条件で計算した。

### 【結果と考察】

CaCl<sub>2</sub>水溶液の構造をみるために動径分布解析を行った。水分子内のO-O間、O-H間の動径分布関数をみると、バルク、細孔内とも同じ位置にピークが存在した。したがって、1.0 mol dm<sup>-3</sup> CaCl<sub>2</sub>水溶液の水分子間の構造は細孔径の違いによる変化はないと考えられる。しかし、Ca<sup>2+</sup>-O間の動径分布関数をみると、細孔径が小さくなるにつれてピークの位置が近距離側にシフトし、形状も鋭くなった。このことから、細孔径が狭くなると水分子はCa<sup>2+</sup>に強く引き付けられると言える。さらに、Ca<sup>2+</sup>に配位した水分子のO-O間の動径分布関数をみると(Fig.1)、バルクや細孔径1.0 nmではピークが0.30 nmと0.47 nmに現れたのに対し、細孔径0.5 nmではピークが0.28 nm、0.40 nm、0.49 nmと3つ現れた。Fig.2より、バルクや細孔径1.0 nmでは水和殻を形成している。最初のピークは隣り合った水分子に起因し、2つ目のピークはほぼCa<sup>2+</sup>を挟んで対角線上にある、水分子を1つ挟んだ隣の水分子に起因する。一方、細孔径0.5 nmでは水和構造が平面状になり、隣り合った水分子間の距離がバルクや細孔径1.0 nmにくらべて短くなっている。そのため、最初のピークが0.02 nm近距離側にシフトし、水分子を1つ挟んだ隣の水分子に起因するピークが0.40 nmに現れる。さらにCa<sup>2+</sup>を挟んで対角線上にある水分子に由来するピークが0.49 nmに現れる。

$\text{Ca}^{2+}$  の水和数に着目すると(Fig.3)、細孔径0.6-1.0 nmでは7.5と一定値をとり、バルクでの値6.9よりも若干多くなった。また、 $\text{Ca}^{2+}$  に対する $\text{Cl}^-$ の配位数をみると、細孔内では0.6となり、バルクの値1.1の半分になった。このことから、細孔内においてイオンはイオン対を形成するよりも、水和構造を形成した方がより安定であるということが示唆される。しかし、細孔径0.5 nmで水和数が5.4と大きく減少した。これは、細孔が狭くなると水分子の配位できる空間が制約されるためである。以上のことから、制約された空間でより多くの水分子が配位するため、狭い細孔内では $\text{Ca}^{2+}$ 周辺の水分子がより秩序だった構造をとると考えられる。

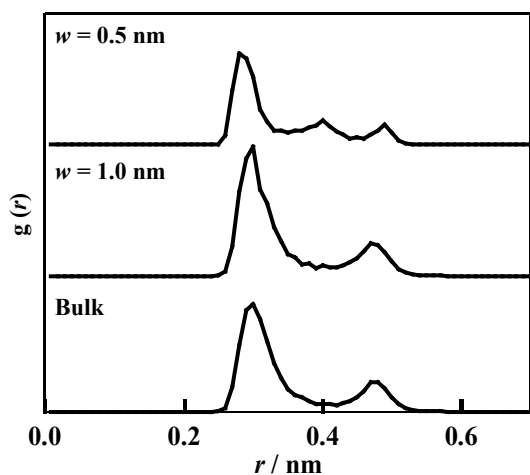


Fig.1  $\text{Ca}^{2+}$ に配位した水分子のO-O間の動径分布関数

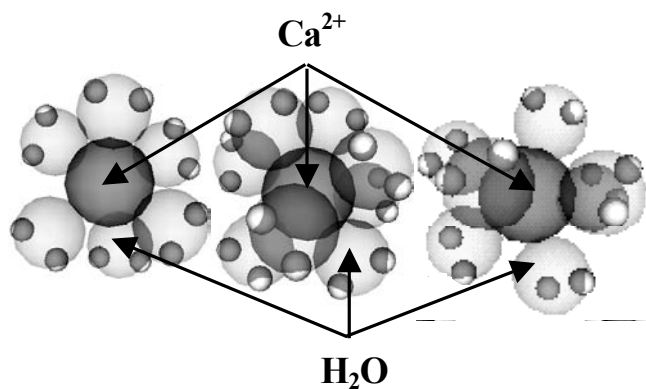


Fig.2  $\text{Ca}^{2+}$ の水和構造

左:細孔径0.5 nm, 中:細孔径1.0 nm, 右:バルク

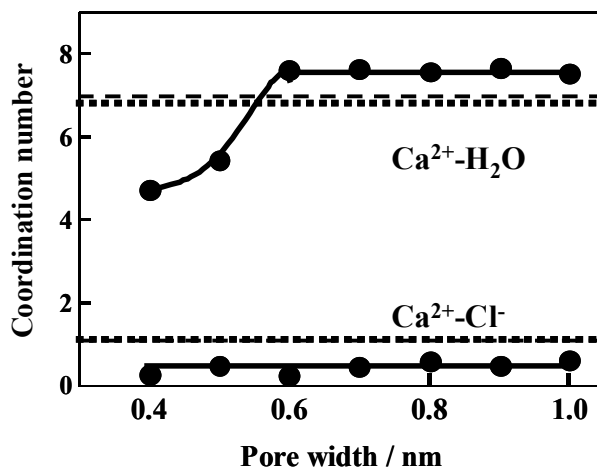


Fig.3  $\text{Ca}^{2+}$ の細孔径に対する配位数

破線はバルクにおける値を表す

#### 【参考文献】

- 1) Kaneko, K.; Ohba, T.; Ohkubo, T.; Utsumi, S.; Kanoh, H.; Yudasaka, M.; Iijima, S. *Adsorption* **2005**, *11*, 21.
- 2) Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1983**, *93*, 1157.
- 3) Ohkubo, T.; Konishi, T.; Hattori, Y.; Kanoh, H.; Fujikawa, T.; Kaneko, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11860.
- 4) Ohba, T.; Kojima, N.; Kanoh, H.; Kaneko, K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12622.
- 5) Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 8910.
- 6) Steele, W. A. *Surf. Sci.* **1973**, *36*, 317.