

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

(千葉大院・理) ○大場 友則

Penetration Mechanism of Molecules via Graphene Gate

(Chiba Univ.) ○Tomonori Ohba

【序】 グラフェンは古くから知られた物質であるが、Geim、Novoselov らによって単離に成功し、その後最も注目される物質の一つとなった。¹ このグラフェンは炭素の六角網面によって構成された 0.34 nm の厚さを持つ原子シートである。よって、究極的に薄いシートとして考えることができる。よって、グラフェンを分子分離膜として利用することができれば、0.34 nm 輸送されるだけで分子を分離できる薄膜として利用できる。近年、電解液中イオンを分離するためにグラフェンを用いたレが報告されてきている。^{2,3} また、グラフェン類似物質である酸化グラフェンを用いた気体分子分離の報告がなされているが、⁴ 気体分子分離においてはほとんどが分子シミュレーションによるものであり、実験的な報告はなされていない。⁵ 我々はこれまでグラフェンやカーボンナノチューブの分子挙動に関する研究を行ってきており、本研究ではカーボンナノホーンのグラフェン壁にピコメートルオーダーで制御されたゲートを導入することで気体の分子分離を評価するとともに、その分子挙動の解明に取り組んだ。^{6,7}

【実験】 カーボンナノホーンは単層グラフェンが巻かれた構造をしており、カーボンナノチューブに似た構造である。また、その内部ナノ空間は完全に閉ざされており、分子が中に入ることはできない。⁸ しかしながら、400°C 酸素雰囲気中で部分酸化処理を行うことで、分子が内部に入ることができる。⁹ ここでは酸化処理時間を 15、30、60、540 分と変えることで異なるサイズの分子透過ゲートを開けることができると考えた。サンプル名をそれぞれ CNH15、CNH30、CNH60、CNH540、とし、オリジナルサンプルを CNH0 とした。この酸化処理による構造変化を熱重量測定 (O₂ 雰囲気、10°C/min、DTG-60AH、Shimadzu)、透過型電子顕微鏡観察 (120 keV、JEM-2100F、JEOL)、X 線光電子分光測定 (Mg K α radiation 10 kV, 10 mA、JPS-9010MX)、ラマン散乱測定 (532 nm laser、NRS-3100、JASCO) により調べた。導入したゲートサイズは吸着測定を基にした分子プローブ法により求めた。吸着等温線測定は自作の装置、および市販の装置 (Autosorb-1、Quantachrome) によって測定した。測定前処理として 150°C で 2 時間以上前処理を行った。

【結果】 部分酸化処理による構造変化は透過型電子顕微鏡観察からは CNH540 以外はみられなかった。CNH540 は先端部が酸化によりなくなっており、内部に入るための空間は 2 nm 程度以上である。また、酸化の程度も極めて低いことが明らかとなった。このため、CNH15、CNH30、CNH60 は分

子分離ゲートを有した可能性のあるサンプルとして今後検討する。

導入したゲートが分子サイズよりも大きければ、ゲートを通過し、内部に吸着できるのに対し、ゲートが小さいときはゲートを通過できないため、内部への分子吸着として認識できない。この原理を用いた分子プローブ法によってゲートサイズを見積もった(図 a)。これにより、ゲートサイズは CNH15、CNH30、CNH60 で 0.31 ± 0.02 、 0.37 ± 0.02 、 >0.5 nm であることが明らかとなった。これらのサンプルに対しメタンと二酸化炭素の透過性を測定し、その選択性を計算した(図 b)。CNH60 による選択性は 1 倍(メタンと二酸化炭素のどちらも通過)に対し、CNH30 (0.37 nm ゲート)では数倍の選択率があった。これは吸着分離による選択性と同程度であるが、0.34 nm 厚のゲートを通過するだけで、高い選択性がみられたといえる。CNH15 (0.31 nm ゲート)では 20–40 倍の選択性がみられ、極めて高い選択性を示した。すなわち、ゲートの導入によって、サブナノメートル厚のグラフェンがメートル厚の膜と同程度の高い選択分離能を有することが示唆された。

【謝辞】 カーボンナノホーンを提供いただいた産業技術総合研究所飯島澄男博士、湯田坂雅子博士に御礼申し上げます。

1. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat Mater* **2007**, 6, (3), 183-91.
2. O'Hern, S. C.; Stewart, C. A.; Boutilier, M. S.; Idrobo, J.-C.; Bhaviripudi, S.; Das, S. K.; Kong, J.; Laoui, T.; Atieh, M.; Karnik, R. *ACS Nano* **2012**, 6, (11), 10130-10138.
3. O'Hern, S. C.; Boutilier, M. S.; Idrobo, J.-C.; Song, Y.; Kong, J.; Laoui, T.; Atieh, M.; Karnik, R. *Nano Lett.* **2014**, 14, (3), 1234-1241.
4. Kim, H. W.; Yoon, H. W.; Yoon, S.-M.; Yoo, B. M.; Ahn, B. K.; Cho, Y. H.; Shin, H. J.; Yang, H.; Paik, U.; Kwon, S. *Science* **2013**, 342, (6154), 91-95.
5. Sun, C.; Boutilier, M. S.; Au, H.; Poesio, P.; Bai, B.; Karnik, R.; Hadjiconstantinou, N. G. *Langmuir* **2013**, 30, (2), 675-82.
6. Ohba, T. *ACS Nano* **2014**, 8, (11), 11313-11319.
7. Ohba, T. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, (16), 8855-8862.
8. Murata, K.; Kaneko, K.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 331, (1), 14-20.
9. Ohba, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K. *Chem. Lett.* **2011**, 40, (10), 1089-1091.

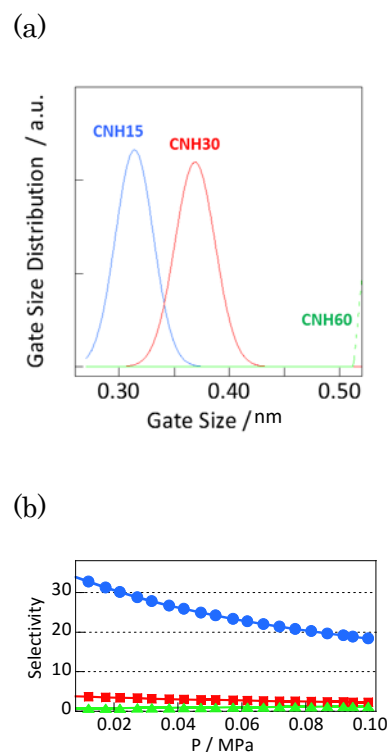


図 a. ゲートサイズ分布。 b. メタンに対する二酸化炭素の選択性。 ● : CNH15、▲ : CNH30、■ : CNH60。