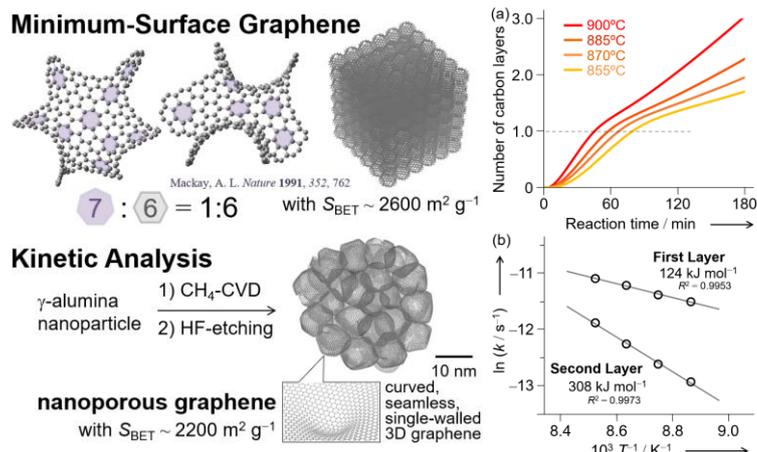


負の曲率を担持させた規則性 3 次元グラフェン材料は、1992 年に Mackay らがその存在を提案^[1]して以来、実現されていません。その理由の一つに、合成上の困難さが挙げられます。たとえば、ゼオライトを鋳型にした化学気相成長 (chemical vapor deposition, CVD) により調製した炭素材料 (zeolite-templated carbon, ZTC) が報告されています。^[2] この ZTC では、鋳型のゼオライトの構造規則性を反映した 1.2 nm 毎の周期構造を XRD により確認することができますが、ラマン分光法や脱ガス分析から得られる情報からは、「グラフェン」というよりも欠陥を多く含むアモルファス炭素と考えられます。他方、酸化マグネシウム (MgO) などの酸化物を鋳型に CVD を行うと、高品質の 3 次元グラフェンを与えることが報告されています。^[3] 申請者らは、酸化物ナノ粒子への CVD の炭素源として化学的に安定なメタン (CH₄) を用いることで、高品質グラフェン材料を得ています。^[4] ZTC の様な構造規則性と、MgO 鋳型炭素のような高品質のグラフェンを両立する材料が CH₄-CVD で合成できれば「最小曲面多孔質炭素材料」が実現しうのですが、現段階では高温での CVD に耐えうる構造規則性鋳型は皆無でした。そこで、CVD 反応性向上により反応温度を低減することで、理想的な 3 次元グラフェン材料が実現しうのではないかと考えました。この目的のため、酸化物鋳型の一つであるアルミナナノ粒子に対する CH₄-CVD の速度論解析をおこなうことで反応制御に必要な因子の特定を行いました。その結果、以下の事柄を明らかにしました。



- A) CH₄-CVD反応はCH₄が酸化物ナノ粒子表面を活性化し表面酸素欠陥を与えたのち進行する。
- B) 生じた活性欠陥表面におけるCH₄-CVD反応が、遷移金属を使わずとも進行することを実験化学および計算化学的に明らかにした。具体的には反応速度論解析を行うことで、CH₄-CVD反応速度はCH₄分圧に擬一次であり、CH₄-CVD反応の見かけの活性化エネルギーが124 kJ mol⁻¹と求まった。この値は、計算化学より求めたCH₄の初期解離吸着過程における見かけ上の活性化エネルギー (E[‡] = 120 kJ mol⁻¹) と非常に良い一致を示した。
- C) CH₄が酸化物ナノ粒子表面において連続的プロトン移動により反応活性に富む表面メチレン種 (Al=CH₂*)を与えたのち、こがれ二量化による炭素-炭素結合形成および引き続く後続反応により炭素化へと繋がる。
- D) 炭素化過程全体の律速過程はCH₄の初期解離吸着であり、電子密度解析より、ルイス酸-塩基機構によるプロトン移動が進行することが裏付けられた。
- E) 上述の触媒能のため、酸化物ナノ粒子表面での炭素化反応（見かけの活性化エネルギー = 124 kJ mol⁻¹）は、被覆済みの炭素膜上での炭素化反応（見かけの活性化エネルギー = 308 kJ mol⁻¹）に比べて2倍以上速く、これにより単層のグラフェンを速度論的に作り分けることが可能になることを明らかにした。

以上、酸化物ナノ粒子を鋳型としたナノグラフェン合成において**遷移金属触媒を使うことなくメタン分子が活性化されることを実験・計算の両面から示すことに成功**しました。本研究により「高温でメタンと反応することによる酸素欠陥生成」が反応の鍵であること、および「化学的に安定なメタンの活性化がプロトン移動により促進される」ことを明らかにしました。本研究成果は、**英国王立化学会のフラッグシップジャーナルである *Chemical Science* 誌に掲載されています**。^[5] 表面欠陥を与えるための表面化学修飾を行うことで、ナノ多孔性を有する鋳型材料上でのCH₄-CVDの（プロトン移動を律速過程とする）反応速度を向上させ、これにより高品質の単層多孔性グラフェン合成が可能になると考えます。また、反応性の向上は同時に反応温度低下を可能とし、これにより理想的な三次元規則炭素材料の合成に弾みがつくと考えます。

引用文献: [1] H. Terrones & A. L. Mackay, *Nature* **1991**, 352, 762–763; [2] T. Kyotani, *et al. Chemical Communications* **2000**, 2365–2366; [3] M. Inagaki, *et al. Carbon* **2004**, 42, 3153–3158; [4] M. Yamamoto, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, 13, 38613–38622; [5] M. Yamamoto, *et al. Chemical Science* **2022**, in press; DOI: 10.1039/d1sc06578e