

## 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 4 月 30 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560667

研究課題名（和文） 金属石炭を出発物質に用いた機能性材料の開発

研究課題名（英文） Development of functional materials by using metal naphthenes as a starting compound

研究代表者

熊田 伸弘 (KUMADA NOBUHIRO)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授

研究者番号：90161702

研究成果の概要（和文）：

本研究では機能性酸化物粒子を合成するための出発物質として金属石炭を用いた水熱反応によって以下の結果をえることができた。鉄ナフテンを水熱反応の原料としたところ中空粒子の鉄酸化物(マグネタイト)を合成することに成功した。また、コバルトナフテンを用いた水熱反応ではナノシート状の水酸化コバルトが生成し、さらにこれを酢酸水溶液によって水熱処理することで、リング状のスピネル型酸化コバルトが生成することを見出した。また、金属石炭と有機物の混合物からグラファイト-金属微粒子複合体も合成することができた。

研究成果の概要（英文）：

Hydrothermal reaction by using metal-naphthenates as one of the starting compounds could produce transition metal oxides with unique particle morphology as follows. Hollow magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) spheres were synthesized successfully via a template-free hydrothermal reaction using Fe-naphthenate and LiOH as the starting compounds. The starting material,  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  prepared by hydrothermal reaction was calcinated at different temperatures from 300 to 800°C in air and  $\text{LiCoO}_2$  particles with various sizes were obtained. Hexagonal cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanorings over a size range from 100 nm to 1  $\mu\text{m}$  consisting of cubic nanocrystals were obtained via a hydrothermal method using as-prepared  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  nanosheets as the precursors. A probable mechanism of formation of the hexagonal  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorings is proposed on the basis of time-dependent experimental results. Metal-dispersed porous carbon was prepared from phenolic or furan resin mixed with Co or Ni naphthenate. The porous carbons prepared from phenolic or furan resin with Co or Ni naphthenate have specific surface area of approx. 400  $\text{m}^2/\text{g}$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：セラミックス、複合材料、水熱合成、金属石炭

## 1. 研究開始当初の背景

金属石鹸は滑沢剤、離型剤および製紙・金属加工用潤滑剤などに応用されており、身近な製品としては自動車用ゴムタイヤ内のスチールベルトに塗布されている。このような金属石鹸の機能性材料の合成への応用としては、MOCVDなどの気相反応から薄膜を作製する際の出発物質への応用が研究されており、反応性や膜の特性などの点において有機金属アルコキシドを用いた場合との比較が行われている。金属石鹸と金属アルコキシドとの相違は金属と炭素間の化学結合の有無であり、気相反応の場合にはより反応性の高い金属アルコキシドの方が有利であると一般的には考えられている。本研究では反応性の低い金属石鹸を用いて、その有機成分を積極的に利用することで機能性材料を作製しようとするものであり、これまでにこのように金属石鹸を機能性材料の合成の出発物質に用いる試みはほとんど行われておらず、新しい試みであると考えている。

また、研究グループではこれまでに水熱反応を使った新化合物の探索、ソフト化学的手法による無機-有機複合体の合成およびメソ多孔体の合成やその吸着特性などの研究に取り組んできている。このような研究の過程で金属石鹸を用いた水熱反応によって中空粒子状のマグネタイトを合成できることを見出し、水-油系での水熱反応によって金属酸化物の粒子形態の制御の可能性を調査するために本研究を開始している。さらに高比表面積を有するグラファイトによるガス吸着の研究の過程において、金属石鹸中の有機成分を利用してそれをグラファイト化することで、ナノ金属粒子が高分散したグラファイトが生成することを見出した。このような現象を利用してガス吸着能に優れた金属グラファイト複合体の合成に関する研究も開始している。これとは逆にグラファイトが高分散した金属酸化物粒子を作製することができれば、二次電池の電極材に有効であると考えられ、そのような複合体の作製についての研究も計画している。

## 2. 研究の目的

金属石鹸は長鎖脂肪酸の金属塩の総称であり、一般に非極性有機溶剤への溶解性や樹脂との相溶性がよいことから、合成樹脂・錠剤製造時の滑沢剤や離型剤、製紙・金属加工用潤滑剤およびゴム工業用打ち粉などに応用されている。最近、申請者らは金属石鹸の一つである鉄ナフテンを水熱反応の原料としたところ中空粒子の鉄酸化物(マグネタイト)を合成することに成功した。また、樹脂と金属石鹸を混合したものを加熱してカーボンを生成させることで、ナノサイズの

金属粒子が高分散したグラファイトを合成することができた。さらにリチウム二次電池の正極材である  $\text{LiFePO}_4$  を金属石鹸の水熱反応によって合成でき、反応と同時に粒子表面に有機成分が吸着していることから適当な熱処理によりグラファイトとの複合化が容易であると考えている。以上のように金属石鹸を用いることで酸化物粒子の形態制御あるいは酸化物や金属とグラファイトとの複合化を容易に行うことができることから、金属石鹸を用いた新しい機能性材料の合成およびその応用展開を図ることが本研究の目的である。本研究のグラフィックアブストラクトを図1に示した。

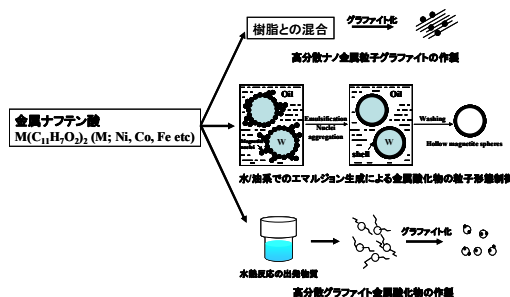


図1 本研究における概念図

## 3. 研究の方法

金属石鹸を出発物質に用いて、①マグネタイト中空粒子の合成、② $\text{LiCoO}_2$ の合成、③ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ナノリングの合成、④NiおよびCoが分散した多孔性カーボンの合成を試みた。

### (1) マグネタイト中空粒子の合成

5%の鉄ナフテンを含むキシレン溶液 15mL と  $\text{LiOH}$  (5 ~ 20 mol/dm<sup>3</sup>) 水溶液をオートクレーブに入れ、120 - 210°Cの温度範囲で水熱反応を行った。反応後はエタノールを用いて洗浄し、60°Cで乾燥した。生成物は粉末 X 線回折図形を用いて同定し、粒子形態は SEM を用いて観察した。

### (2) $\text{LiCoO}_2$ の合成

6%のコバルトナフテンを含むキシレン溶液 15mL と  $\text{LiOH}$  (15 mol/dm<sup>3</sup>) 水溶液をオートクレーブに入れ、160°Cで 10 時間水熱反応を行うことによって板状の  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  を合成した。 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\text{LiNO}_3$  をモル比で 1:1 に混合し、300~800°Cで 6 時間焼成して  $\text{LiCoO}_2$  を合成した。生成物は粉末 X 線回折図形を用いて同定し、粒子形態は SEM を用いて観察した。

### (3) $\text{Co}_3\text{O}_4$ ナノリングの合成

コバルトナフテンの水熱処理によって合成した板状の  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  を出発物質とした。 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 、酢酸 (6 mol/dm<sup>3</sup>) 0.12mL と蒸留水 20mL をオートクレーブに入れ 160°Cで 1-30 時間水熱処理した。生成物は粉末 X 線回折図

形を用いて同定し、粒子形態はSEMを用いて観察した。

#### (4) Ni および Co が分散した多孔性カーボンの合成

カーボン源にはフェノールおよびフルフリルアルコールを用い、金属源にはコバルトナフテン、ニッケルナフテンナフテン、ニッケル硝酸塩およびコバルト硝酸塩を用いた。フェノール樹脂の場合には3倍モルのホルムアルデヒドと等モルのオクチルアミンを含むフェノール溶液に金属源をフェノールに対して0.01、0.1および1.0倍モルになるように加え、60°Cで6時間加熱後に240°Cで24時間加熱して重合した。フルフリルアルコールの場合には金属源を0.01倍モルフルフリルアルコールに加え、80°Cで24時間加熱後に150°Cで24時間加熱して重合した。炭素化は窒素気流中で800°C、1時間加熱することで行い、賦活化は窒素気流中で900°C、6時間加熱することで行った。合成した試料はC-nMで表記する。Cはフェノール樹脂はP、フラン樹脂はFで、nは金属のモル濃度で、Mはニッケルナフテンおよびコバルトナフテンの場合にはNiおよびCoで、硝酸の場合にはNi<sup>Nit</sup>およびCo<sup>Nit</sup>とした。生成物は粉末X線回折図形を用いて同定し、多孔性炭素はTEMを用いて観察した。また、比表面積は液体窒素温度での窒素の吸着によって測定し、炭素の化学状態はラマン分光によって調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) マグネタイト中空粒子の合成

15mol/dm<sup>3</sup>のLiOH水溶液を用い、反応温度が120°Cにおいて図2に示すような中空状のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を合成することができた。反応温度が高くなると中空粒子は生成しなかった。また、LiOHの濃度が15mol/dm<sup>3</sup>より低い時には析出しなかったり、中空状の粒子が少なかった。

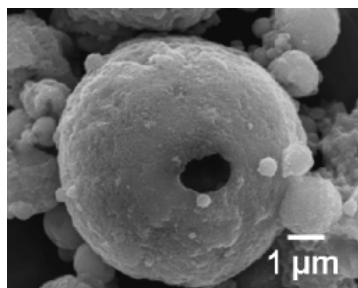
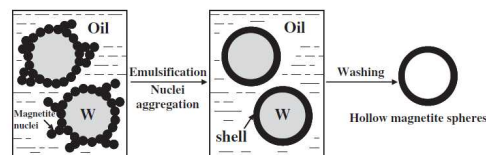


図2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中空粒子のSEM写真

逆に15mol/dm<sup>3</sup>より高い時にも中空状の粒子は生成しなかった。LiOHの代わりにNaOHあるいはKOHを用いた場合には中空状の粒子

は合成できなかった。中空粒子状のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の比表面積は68.3cm<sup>2</sup>/gであった。このような中空粒子は狭い水熱条件下でしかされな

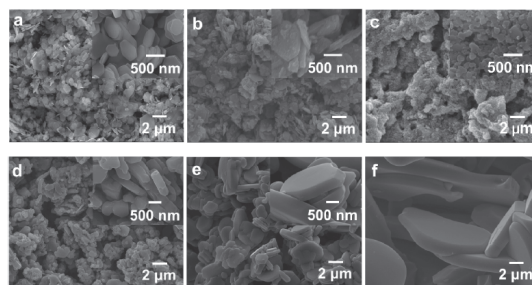


ったことから図3に示すような水中での油成分のエマルジョンによって形成されたと考えられた。

図3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中空粒子の生成機構

#### (2) LiCoO<sub>2</sub>の合成

コバルトナフテンを用いた水熱反応では直接LiCoO<sub>2</sub>を合成することはできなかった。しかし、コバルトナフテンの水熱処理によって生成した板状のβ-Co(OH)<sub>2</sub>を出発物質としてLiNO<sub>3</sub>と加熱することによって、通常反応より低温である500°CでLiCoO<sub>2</sub>を合成することができた。また、800°Cで加熱することによって図4のfに示すような板状のLiCoO<sub>2</sub>を合成することができた。市販されている粒状のβ-Co(OH)<sub>2</sub>を出発物質に用いた場合には



このような形態のLiCoO<sub>2</sub>を合成することはできず、出発物質の形態に依存していると考えられた。

図4 LiCoO<sub>2</sub>のSEM写真、a 300°C、b 400°C、c 500°C、d 600°C、e 700°C、f 800°Cでの生成物

#### (3) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノリングの合成

コバルトナフテンの水熱処理によって生成した六角板状のβ-Co(OH)<sub>2</sub>を出発物質として酢酸水溶液中160°Cで水熱反応を行うことによって、図5に示すようなリング状のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を合成することができた。このナノリングはCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の微結晶が集積して形成されていた。これは六角板状のβ-Co(OH)<sub>2</sub>を出発物質に用いることで図6に示すように内部から酢酸によってエッチングされ、さらに結晶化が進行することでリング状の集合体が形成されたと考えられた。

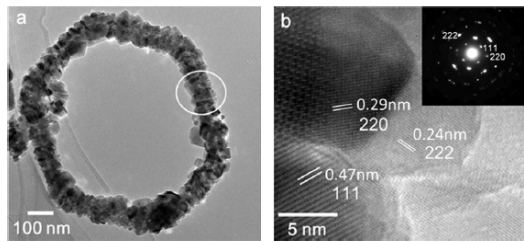


図5 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノリングのSEM写真

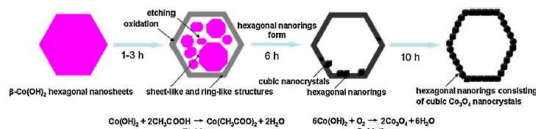


図6 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノリングの生成機構

#### (4)Ni および Co が分散した多孔性カーボンの合成

フェノールあるいはフラン樹脂とコバルトあるいはニッケルナフテンを混合させ、それからカーボン化を行うことによって金属粒子が高分散した多孔性カーボンを合成することができた。図7に金属粒子が高分散した多孔性カーボンのTEM写真を示す。フェノールと金属ナフテンを用いた場合にはナフテン酸によって三次元的なネットワークを形成する傾向にあり、それをカーボン化することで金属ナノ粒子が高分散したメソ孔が形成すると考えられた。フェノール樹脂と金属ナフテンから合成した試料の金属粒子の大きさは硝酸塩を用いた場合よりも小さく、特にニッケルの場合は約10nmであった。コバルトナフテンの場合には低温でグラファイト化を促進し、約800℃でグラファイト化した。多孔性カーボンの比表面積は約400m<sup>2</sup>/gであった。金属ナフテンは非晶質カーボンのメソ孔形成に有効であった。図8に多孔構造の模式図を示す。

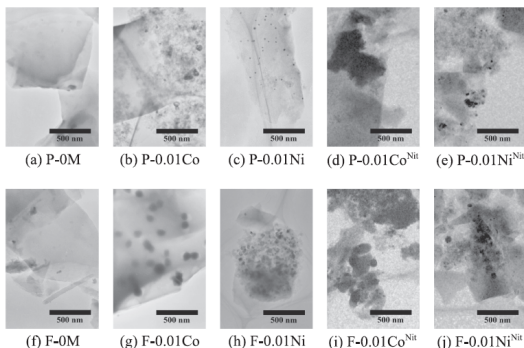


図7 金属粒子が高分散した多孔性カーボンのTEM写真

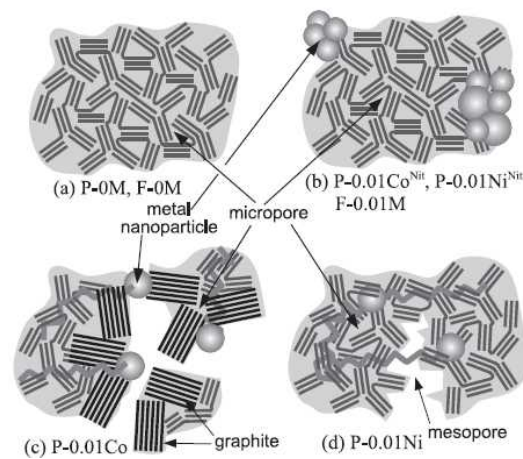


図8 多孔構造の模式図

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① T. Takei, S. Inoue, Q. Dong, N. Kumada, Y. Yonesaki, N. Kinomura, Preparation of Co and Ni dispersed porous carbon from metal naphthenate-phenolic and fran resin hybrid, J. Ceram. Soc. Japan, 119, 2011, 470-476. DOI:doi:10.2109/jcersj2.119.470
- ② Q. Dong, N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, Cobalt Oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanorings prepared from hexagonal  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  nanosheets, Mater. Res. Bull., 46, 2011, 1156-1162.
- ③ Q. Dong, N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, Synthesis of LiCoO<sub>2</sub> via a facile hydrothermal-assisted route, J. Ceram. Soc. Japan, 119, 2011, 538-540.
- ④ DOI:http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.119.538 DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbul.2011.04.016Q. Dong, N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, Preparation and Characterization of Hollow Magnetite Spheres via a Template-Free Route, J. Ceram. Soc. Japan, 118, 2010, 272-277. DOI:http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.118.272

[学会発表] (計4件)

- ① N. Kumada, Q. Dong, A. Miura, T. Takei, Preparation of M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M=Fe, Co) Particles by Using Iron and Cobalt Naphthenate by Hydrothermal Reaction, 4<sup>th</sup>. International Conference on Ceramics, 2012/7/14, Chicago USA.
- ② T. Takei, S. Inoue, Q. Dong, A. Miura, Y. Yonesaki, N. Kumada, N. Kinomura, Metal Dispersed Porous Carbon from Hybridized Phenolic and Fran Resins with Co and Ni

Naphthenates, The 2nd International Symposium on Hybrid Materials and Processing, 2011/10/28, Busan Korea

- ③ Q. Dong, N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, Synthesis of  $M_3O_4$  (M=Fe, Co) Particles by Using Iron and Cobalt Naphthenate under Hydrothermal Conditions, 12th Conference of the European Ceramic Society, 2011/6/21, Stockholm Sweden.
- ④ Q. Dong, N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, Template Free Synthesis of Hollow Iron Oxide Microspheres under Hydrothermal Conditions, The 2nd International Solvothermal & Hydrothermal Association Conference, 2010/7/28, Beijing China.

[その他]

ホームページ等

<http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/ccst/laboratories/kumada-lab/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

熊田 伸弘 (KUMADA NOBUHIRO)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授

研究者番号：90161702

### (2) 研究分担者

武井 貴弘 (TAKEI TAKAHIRO)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：50324182

米崎 功記 (YONESAKI YOSHINORI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・助教

研究者番号：20377592

### (3) 連携研究者

なし