

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24年4月27日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760594

研究課題名（和文） 炭素材料の欠陥サイズと量の制御

研究課題名（英文） Controlling the size and quantity of defects on carbon materials

研究代表者

山田 泰弘 (YAMADA YASUHIRO)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90546780

研究成果の概要（和文）：

ナノカーボン材料を酸素やメタクロロ過安息香酸により酸化し、その後加熱することで空孔欠陥を導入した。この空孔欠陥のサイズの制御を行うためその欠陥構造の詳細を透過型電子顕微鏡やX線分光分析や量子化学計算により分析した。その結果、酸素との反応では250℃以下で酸化反応が進行しカルボニルやラクトンを経由して一酸化炭素や二酸化炭素として空孔欠陥を生成した。フラーレンのエポキシ化では、エポキシ基、カルボニル、ラクトンが生成し、これを加熱することによりエポキシ基やラクトンが減少し、カルボニルとカルベン（空孔欠陥）が残った。透過型電子顕微鏡でも空孔欠陥は確認されたが、欠陥が反応によって生成したものを証明することが今後の課題となっている。

研究成果の概要（英文）：

Vacancy defects were introduced by oxidizing nanocarbon materials with oxygen and m-chloroperoxybenzoic acid, followed by heat treatment. To control the size of the vacancy defect, the defect structure was analyzed in detail by transmission electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, and density functional theory's calculation. As a result, oxidation by oxygen proceeds even below 250 degree C, and carbon monoxide and carbon dioxide and vacancy defects were formed via carbonyl and lactone groups. By epoxidization of fullerene, epoxy, carbonyl, and lactone groups were formed. The amount of epoxy and lactone groups were reduced, and carbonyl and carbene were remained. Vacancy defects were observed using transmission electron microscope, but the proof that the vacancy defects were created by heat treatment is necessary in the future.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：炭素材料、グラフェン、欠陥、カーボンナノチューブ、フラーレン

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

これまでにカーボンナノチューブ、フラーレン、活性炭、炭素繊維を含む多種多様の炭素材料が合成されてきた。しかし、未だに炭素材料の基礎は未解決の問題が多く残されている。炭素材料の未解決の問題の根本には常に炭素材料の欠陥が関連しておりこの欠陥のサイズと欠陥量を制御することで様々な研究への波及が見込まれる。

2. 研究の目的

黒鉛やグラフェンやカーボンナノチューブやフラーレンに欠陥を導入し、その欠陥サイズと欠陥の構造を特定することを目的とする。

3. 研究の方法

黒鉛、グラフェン、カーボンナノチューブ、フラーレンを酸素との気相反応又はエポキシ化による液相反応で酸化し加熱により官能基を除去することで欠陥を導入し、欠陥サイズの制御と欠陥構造の特定を試みた。実験結果と同時進行で量子化学計算を行い、空孔欠陥の成長過程の理論的な解析を量子化学計算により行った。

4. 研究成果

(1) 酸素と黒鉛、カーボンナノチューブ、フラーレンの反応においては、250℃以下でも酸素との反応が進行していることを熱重量分析や熱電導度検出器—ガスクロマトグラフィーにより確認した(図1)。X線光電子分光分析、赤外分光分析、量子化学計算の結果よりカーボンナノチューブではラクトンが主に生成される。フラーレンでは、カルボニルが主に生成し、これを不活性雰囲気下で加熱するとラクトンへと変化しその後一酸化炭素または二酸化炭素となって空孔欠陥を生成することが分かった。220℃から250℃での酸素とグラフェンとの反応においては反応後に不活性雰囲気下で加熱したものを球面収差補正付透過型電子顕微鏡で観察し、空孔欠陥の存在が確認された(図2)。この空孔欠陥付近では、明視野像で明るい部分が確認されこれが残存酸素の可能性があると現在、これらがもともとグラフェンに存在する空孔欠陥かどうかの解析を進めている。単層カーボンナノチューブでは側面に大きな空孔欠陥が確認された(図3)。今後さらに条件を絞り、研究を行う必要がある。

図2の空孔欠陥がどのような過程で生成するかを量子化学計算により求めた。酸素1分子とグラフェンとが反応する場合、吸熱反応

であり、ベール面との反応性は低い(図3)。そのため現在、酸素分子が2分子以上存在する場合や、欠陥がもともと存在するグラフェンと酸素分子とを反応させた場合の反応過程について計算を進めている。

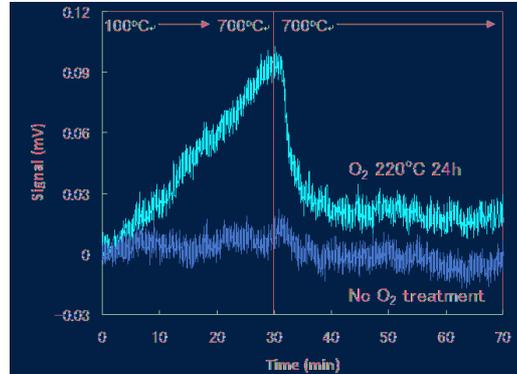


図1 酸化された黒鉛から放出される熱分解ガスの熱電導度検出器による定量分析結果。(100℃まで昇温し、その後は700℃で温度を保持。)

明るい部分 空孔欠陥

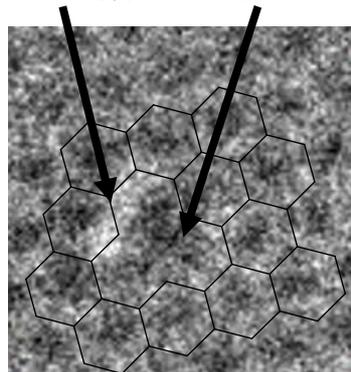


図2 グラフェン上の原子サイズの空孔欠陥 (TEM像上にモデル構造を图示)

空孔欠陥

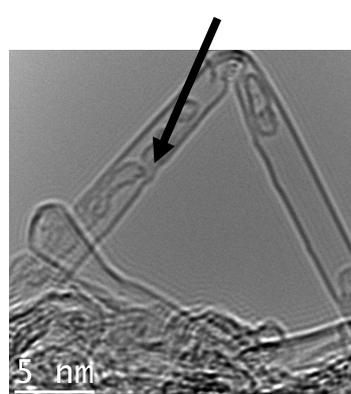


図3 ナノチューブ上のナノサイズの空孔欠陥

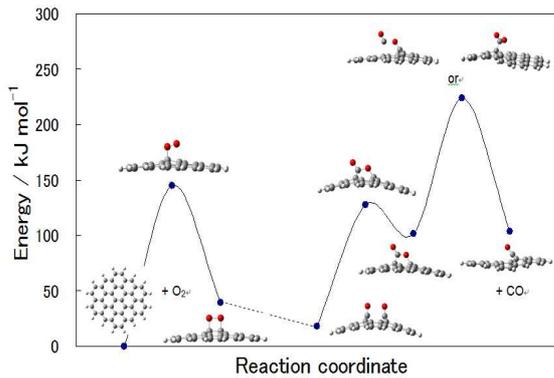


図4 酸素1分子とグラフェンとの反応過程

(2) エポキシ化による空孔欠陥の導入についてはフラーレンのみを行い、X線分光分析や赤外分光分析で解析を行った。フラーレンのエポキシ化では、エポキシ基のみならずカルボニルまたはラクトンも生成していることが明らかとなった(図5)。これを加熱するとエポキシ基やラクトンは減少し主に空孔欠陥に存在するカルベンとカルボニル基が残った。

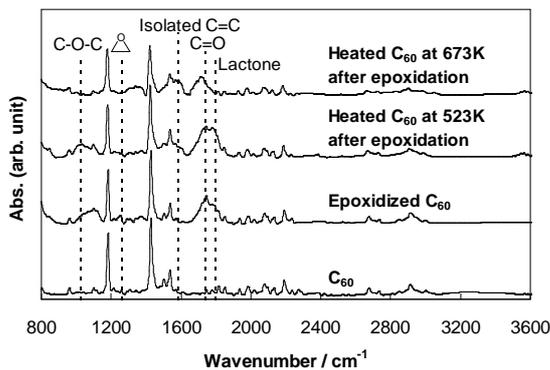


図5 エポキシ化したフラーレンとエポキシ化した後523Kと673Kで加熱したフラーレンの拡散反射スペクトル

この反応機構を量子化学計算で求めたところ、エポキシ基が1つや2つの場合より3つ存在していたほうが加熱により反応が進行しやすいことがわかった(表1、2、図6、7)。エポキシ基3個を加熱した場合、ラクトン-エーテル構造(3Hと3I)を経由し、COやCO₂が生成されるが、エネルギー的にCO₂がCOより生成されやすい。そして、実際に分解されるガスをガスクロマトグラフィーにより分析したところCOやCO₂が1:2の割合で検出された。

X線光電子分光分析でこれらを測定したところ、IRや量子化学計算の結果と同様にラク

トンやカルボニル基などの含酸素官能基や空孔欠陥の存在が確認できた。

また、フラーレンはファンデルワールス力により結晶構造を形成しているものの、エポキシ化した後に加熱して熱分解を行ったフラーレンのBET比表面積は、0.1m²g⁻¹以下から65m²g⁻¹へと増加した。これらの結果より、エポキシ化したフラーレンを加熱することにより空孔欠陥が導入されたことがわかる。

以上より、本研究では、ナノカーボン材料に空孔欠陥を導入し、この構造を分光分析より明らかにすることに成功した。今後の課題として顕微鏡で空孔欠陥を観察しこれらの空孔欠陥が実際に反応により生成したものかどうかを特定する必要がある。また、さらなる量子化学計算を進め、空孔欠陥の生成の起源についてさらに詳細に調べる必要がある。

表1 Possible structures of 2 epoxy groups on C₆₀ and decomposed structures of the epoxidized C₆₀ and their relative energies (in kJ mol⁻¹).

2A	2B	2C	2D	2E
0	8.2	13.0	31.7	45.5
2F	3G	3H	3I	3J
80.0	-171.9	183.0	35.1	160.7
3K	3L	3M	3N	3O
67.0	218.0	-35.5	22.2	-19.1

表2 Possible structures of 3 epoxy groups on C₆₀ and decomposed structures of the epoxidized C₆₀ and their relative energies (in kJ mol⁻¹).

3A	3B	3C	3D	3E
0	8.2	13.0	31.7	45.5
3F	3G	3H	3I	3J
80.0	-171.9	183.0	35.1	160.7
3K	3L	3M	3N	3O
67.0	218.0	-35.5	22.2	-19.1

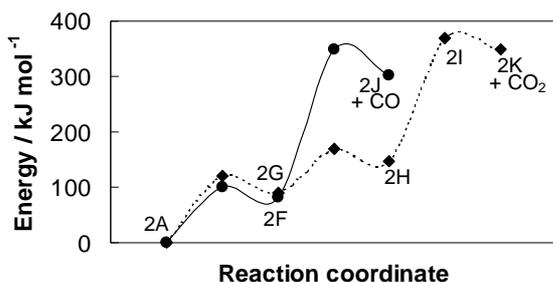


図6 フラーレン上に2つのエポキシ基がある場合の熱分解過程。

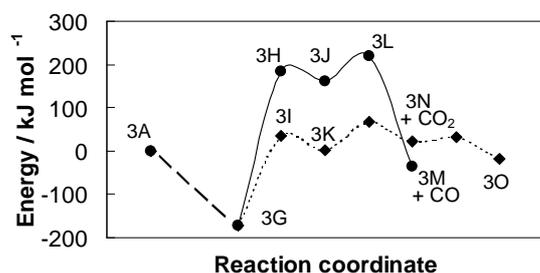


図7 フラーレン上にエポキシ基が3つある場合の熱分解過程。

(2) 研究分担者 ()

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ()

研究者番号 :

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)

[学会発表] (計2件)

- ① J. Kim, Y. Yamada, T. Sodesawa, S. Sato, "Introducing defects on fullerene through epoxidation", Carbon 2011, East China University of Science and Technology, Shanghai, China, July 25 2011.
- ② 室田和成、山田泰弘、袖澤利昭、佐藤智司、ナノカーボンにおける欠陥制御、3C07、第37回炭素材料学会年、姫路、姫路市市民会館、2010年12月3日

[その他]

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/~y-yamada/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 泰弘 (YAMADA YASUHIRO)
 千葉大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号 : 90546780