

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月18日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05758

研究課題名(和文) 磁気的評価を用いたグラフェンおよびグラフェン誘導体の触媒活性の解明

研究課題名(英文) Magnetic evaluation of catalytic activity of graphene and its derivatives

研究代表者

高井 和之 (TAKAI, Kazuyuki)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：80334514

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンおよびその誘導体である酸化グラフェンについて局在スピン磁性と化学構造の相関を調べたところ、官能基に依存した特異なグラフェンの局在磁性を発見し、これは官能基に依存してグラフェン格子の位相幾何学的特徴が変調されるためであることが分かった。これらの磁性評価の結果にもとづき、化学活性な局在状態を生じる水酸基を導入したグラフェンを触媒として用いて芳香族アミンの酸化カップリングによるイミン合成反応を行い、多数の反応条件における収率と磁気測定の結果を合わせて系統的な解析を行ったところ、反応機構においては反応途中に取り込まれる窒素の存在も触媒活性に大きな影響を与えていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェン触媒に対する磁性による電子状態の評価とRaman分光、赤外分光による構造の評価を併せ用いる本研究課題の実施により、反応に関わる電子状態と構造的要因および不純物に関わる寄与を切り分けて議論できるようになり、これまで未解明であったグラフェン自体の触媒活性のメカニズムが明らかになった。これにより、十分な触媒活性を持つ炭素材料を設計するための指針が確立されたため、軽量かつ資源枯渇や環境負荷の問題が少ない次世代の触媒であるグラフェン触媒が実用化され自動車やモバイルPC向け電源用の燃料電池などへ応用されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Correlation between spin magnetism and chemical structure is investigated for graphene and its derivatives. We found novel Functional group-dependent spin magnetism in graphene, where the localized spin states emerges depending on the topological modification of graphene lattice by attaching functional group. Based on the magnetic evaluation results, large numbers of run for an oxidative coupling reaction of aromatic amine was performed with graphene catalyst with hydroxy groups. By statistical analyzing, of the reaction yield and structural and magnetic evaluations, we clarified that nitrogen atoms incorporated into graphene catalysts also plays an important role for the catalytic activities.

研究分野：物性物理化学

キーワード：グラフェン 触媒 イミン合成反応 局在スピン磁性 化学修飾

1. 研究開始当初の背景

グラフェンの特異な電子物性はグラフェンの蜂の巣格子が持つ幾何学的特徴に強く依存しているが、端の導入や異種物質との反応を用いた化学修飾により蜂の巣格子に対して幾何学的変調を加えるとグラフェンに局在磁性電子状態が現れる。こうした特徴が注目され、グラフェンの単離成功直後には、主に基礎物理および電子デバイス応用への興味を中心に研究が進展してきた。一方、本研究の開始当初はグラフェンの化学反応性に関する研究が始まりつつある状態にあり、特にグラフェンを触媒として適用する試みがいくつか報告されていた。しかしながらこれらの研究は単に収率を向上させるため、膨大な反応条件の検討に注力したものが多く、触媒であるグラフェンの評価がほとんど行われていないこともあり、触媒活性のメカニズムについての手がかりが全くと言っていいほど得られていない状態であった。この段階において、代表者は磁性などのグラフェンの電子物性に関する研究を通じて、グラフェン試料のさまざまな評価方法についても開発を行って来ていた。また、グラフェンに関わる化学反応性については磁性を利用して評価する手法を確立した。これらの研究経緯のもと、代表者はグラフェンおよび誘導体の磁性を担う局在電子状態が、縮合多環芳香族分子における反応性を電子状態の観点から決定するフロンティア軌道(HOMO, LUMO, SOMO)と同一の起源を持つことに注目し、グラフェンおよび誘導体の反応性の評価とメカニズムの解明を磁気的評価を用いて行うことを着想し、本研究を開始した。

2. 研究の目的

巨大芳香族分子の極限であり、相対論的電子状態を有するグラフェンにおいて、端部位や酸素含有官能基に由来する局在磁性電子状態がグラフェンの電子授受に関わる反応性においても重要な役割を果たすことに注目し、磁性と触媒活性の相関を詳細に調べることによりグラフェンの触媒反応機構を明らかにすることを目的とする。これらを通して、希少元素を用いず、炭素や酸素などありふれた元素種で構成した新規触媒材料の開拓を目指す。

3. 研究の方法

- (1) 既報で広く採用されている過マンガン酸カリウムを用いる Hummers 法により、天然黒鉛を完全に酸化して酸化グラフェンを合成する。合成した完全酸化グラフェンを Ar 雰囲気下でのアニールにより還元して、酸化度の異なる様々な酸化グラフェン試料を合成する。
- (2) 合成した酸化グラフェンを XRD, SEM-EDX, 光電子分光(XPS)を用いて、酸化度および不純物の有無およびその定量を行う。
- (3) 酸化グラフェンを触媒に用いて、ベンジルアミンの酸化的カップリング反応をヘキサン溶媒で行う。
- (4) 反応後の反応液をヘキサン溶媒で希釈し、NMR, GC-MS により生成物の定量と副生成物の有無と定量を行い、酸化度の違いによる転化率、選択率、収率の違いを確認する。
- (5) さまざまな酸化度の酸化グラフェンについて ESR と静磁化率の測定を行い、局在スピン濃度、反磁性磁化率の見積もりを行う。また、ESR においてマンガンに固有な微細構造分裂および鉄などの遷移金属に特徴的な $g = 4$ 付近のピークの有無を確認し、不純物の定量を行う。
- (6) 磁性不純物を使用しない合成法である Brodie 法で完全酸化した酸化グラフェンを合成する。
- (7) Brodie 法で合成されたさまざまな酸化度の酸化グラフェンおよび、さまざまなサイズのナノグラフェンについて ICP, XPS, SEM-EDX の測定を行い組成や不純物含有量の評価を行う。
- (8) Hummers, Brodie 法で合成されたさまざまな酸化度の酸化グラフェンを触媒とし、ベンジルアミンのカップリング反応を実施する。得られた反応液について NMR, GC-MS の測定を行い生成物と副生成物の同定と定量を行い、それぞれ転化率、選択率、収率を求める。
- (9) Brodie 法で合成された酸化グラフェンおよび、ナノグラフェンについて、ESR と静磁化率の測定を行い、局在スピン濃度、反磁性磁化率の見積もりを行う。
- (10) 作製されたグラフェン触媒について FT-IR 分光, Raman 分光, XPS の測定を行い含有官能基や π 共役拡がりのサイズなど構造の情報を収集する。
- (11) 酸化グラフェンにおける酸素含有官能基の割合とスピン濃度との相関および、反磁性磁化率, Raman 分光で得られた π 共役の拡がりの大きさと反応物の芳香環の有無との関連から、構造的要因と電子状態の寄与の切り分けを試み、グラフェンの触媒活性に関する反応メカニズムのモデルを構築する。

4. 研究成果

1) グラフェンに導入した官能基に依存した局在磁性の発現

GO は過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いる Hummers 法, 塩素酸カリウムを酸化剤として用いる Brodie 法により合成し、それぞれ HGO, BGO とした。Brodie 法では初期結晶子サ

イズが比較的保たれることから、1回の酸化では完全酸化されないため、全ての試料について6回酸化処理を繰り返して合成を行った。FT-IR スペクトルは日本分光製 FT/IR6600 を用いて 500-4000 cm^{-1} で測定を行った。UV-vis は日本分光製 V-770 を用いて 200 - 700 nm の範囲で測定した。静磁化率は SQUID 磁束計を用いて温度 2 - 300 K、磁場 1 T で測定を行った。元素分析は JM10 MICRO CORDER を用いて行った。Raman スペクトルは Lab RAM-HR-Evolution を用いて励起波長 532 nm で測定を行った。

Fig. 1 に BGO, HGO の FTIR スペクトルを示す。それぞれのスペクトルではエポキシ基 (1047 cm^{-1})、ヒドロキシル基 ($1363, 1224 \text{ cm}^{-1}$)、カルボキシル基 (1728 cm^{-1})、カルボニル基 (1728 cm^{-1}) の存在が確認でき、酸化により酸素含有官能基が導入されていることがわかる。特に、HGO はヒドロキシル基を、BGO はエポキシ基をそれぞれ高い割合で含んでいることがわかる。この導入される官能基の違いが GO の構造や性質に影響を与えていると考えられる。HGO, BGO の UV-vis スペクトルにおける 230 nm 付近の吸収ピークは、C=C 結合の π - π^* 遷移に帰属され、 sp^2 炭素が小さな π 共役系として島状に存在していることを示す。グラフェンは π - π^* 遷移ピークを 258 nm に有し、酸化による π - π^* ピークの高エネルギーシフトは、 π 共役のサイズが小さくなるにしたがって π - π^* 状態間のエネルギーギャップが大きくなることに対応する。300 ~ 400 nm に広い肩部が見られ、 π 電子系の部分的な破壊によって生じる非結合状態に由来する n - π^* 遷移に対応している。BGO は 300 ~ 400 nm 付近の広いエネルギー領域で細かい特徴を示し、HGO は特徴が見られないことから HGO と BGO の官能基の違いは、主に HGO と BGO の E_F 付近の非結合状態の違いと関連していると推察される。静磁化率から求めた局在スピン濃度では HGO ($N_s = 2 \times 10^{19}$) は BGO ($N_s = 2 \times 10^{18}$) より高い値を示した。HGO は BGO に比べ強いスピン磁性を示すことがわかる。

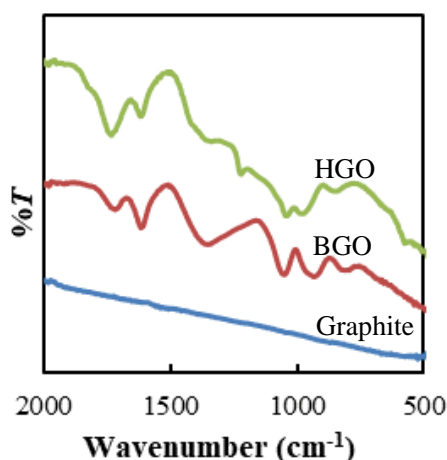


Fig. 1 FT-IR spectra of HGO and BGO

これらの結果から考察すると、エポキシ基はグラフェンの AB 副格子点の両者に同時に結合をするのに対し、ヒドロキシル基は AB 副格子点の一方にのみ結合するため、グラフェン面内で AB 副格子点の対称性が破れる。この対称性の破れは局所的な磁性を発現させる電子状態を π - π^* バンドの間に発生させるため、比較的高い割合でヒドロキシル基を含む HGO は BGO に比べ強いスピン磁性を示していると考えられる。これらのことから酸化グラフェンの持つ官能基の種類や量は酸化法に依存し、構造や電子状態に強く影響を与えていると言え、さらに触媒活性に重要なグラフェンに導入された局在状態の定量を磁気測定により可能であることを示した。これらの結果は Polyhedron 誌などにおいてすでに出版済みである。

2) GO 触媒の構造評価による触媒反応機構の解明

GO を酸性条件下で Graphite を過マンガン酸カリウムで酸化する Hummers 法で合成した。NaOH 水溶液に GO を分散させ 50 でデブリ除去したものを baGO とした。GO, baGO とともに ESR, ICP より確認したところ Mn 不純物は検出されなかった。また、baGO を 450 で真空加熱処理により還元を行ったものを rbaGO とした。アミンの酸化カップリング反応は、ベンジルアミンに触媒である GO 試料を入れ 60 で加熱しながら 24 時間攪拌し、*N*-ベンジリデンベンジルアミンを合成する反応を行った。コントロールとして GO, baGO を水に分散させて 60 で加熱処理を行ったものをそれぞれ wGO, wbaGO として用意した。生成物は GC-MS 測定を行い、GO 試料はエタノールで洗浄し真空乾燥後 XPS と FTIR により評価した。回収した GO 試料を用いて繰り返し反応を行い 1 回目, 2 回目, 3 回目に用いた GO 試料をそれぞれ -Pristine, -after₁, -after₂ とする。GC-MS はオープン温度 40 - 250 (アミンの酸化カップリング), 60 - 300 (水中合成), 昇温速度 10 /min で行い、ピフェニルを内部標準として収率を算出した。生成物の同定は GC-MS の分子イオンとフラグメントイオンにより行った。XPS 測定は X 線源 (Al K α = 1486.7 eV, 14kV, 200 W) を用いて測定した。FT-IR 測定は FT/IR-6600 を用いて ATR 法により

測定した。

Table 1 にそれぞれの GO 試料で O/C, N/C 比と生成物の GC 収率の結果を示す。1 回目の反応後, GO, baGO は O/C の値によると著しい還元を受けている。2 回目の反応の収率は GO では 1 回目とほぼ同じであるが, baGO では大幅に増加した。2 回目反応前後で GO, baGO の O/C はほぼ変化がなく, XPS の C1s, FTIR のスペクトルも類似していた。GO 試料中の酸素含有官能基還元によっても反応が進行することを考えると, 1 回目では GO 試料が酸化剤として作用し,

Table 1 O/C and N/C ratio by XPS and GC-Yield using various GO Samples as catalyst

GO sample	O/C	N/C	Yield (%)
GO-Pristine	0.60	0	21
GO-after	0.08	0.05	23
baGO-Pristine	0.44	0	13
baGO-after	0.09	0.05	39
wGO-Pristine	0.52	0	13
wGO-after	0.15	0.05	52
wbaGO-Pristine	0.41	0	14
wbaGO-after	0.11	0.04	57
rbaGO-Pristine	0.11	0	6
rbaGO-after	0.10	0.02	6
No catalyst	-	-	3

2 回目の反応では触媒として作用していると考えられ, 反応機構に差異があることが分かった。1 回目の反応後に GO 試料に導入されている N 原子が 2 回目における触媒活性に大きく寄与していると考えられる。実際, baGO-after とほぼ同様の酸素含有官能基量を持ち N 原子を持たない rbaGO-Pristine での収率は無触媒での反応と近い。また, 2 回目の収率も低いことから反応中における GO 試料への活性に寄与する N 原子の取り込みには酸素含有官能基の存在が重要であることがわかる。XPS より求めた 2 回目の反応後の GO 試料 100 mg あたりの窒素含有官能基の量と生成物の収率の関係を見ると, 特に Graphitic N (相関係数 0.92) と Oxidized N (相関係数 0.82) が多いほど収率が上昇する傾向が見られた。さらに, 2 回目の反応においても baGO は GO より収率が高く, デブリの除去が触媒反応において有利であることがわかる。

以上, 芳香族アミンカップリングによるイミン合成反応において, 触媒としての GO 試料の構造と反応性の評価を行い, GO 試料中の酸素含有官能基の量により反応機構が異なり, 触媒反応ではデブリの除去が有効であることがわかった。また, それぞれの反応性に関わる官能基の種類が示唆された。これらの結果は論文にとりまとめて, 一部は Carbon 誌などにおいて出版済みである。また残りは現在, 投稿中である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 14 件)

- 1) V. Osipov, D. Boukhvalov, K. Takai, Non-chelate noncovalent bonding of copper atoms on the nitrogen containing sites of hydrogenated diamond surface, *Mendeleev Communications*, in press (2019). (査読有)
- 2) V. Yu. Osipov, S. Abbasi Zargaleh, F. Treussart, K. Takai, N. M. Romanov, F. M. Shakhov, and A. Baldycheva, Nitrogen impurities and fluorescent nitrogen-vacancy centers in detonation nanodiamonds: identification and distinct features, *J. Opt. Technology*, 86, 1-8 (2019). (査読有) 10.1364/JOT.86.000001
- 3) K. V. Bogdanov, M. V. Zhukovskaya, V. Yu. Osipov, E. V. Ushakova, M. A. Baranov, K. Takai, A. Rampersaud, and A. V. Baranov, Highly intensive emission of the NV- centers in synthetic HPHT microdiamonds at low nitrogen doping, *APL Materials*, 6, 086104 (2018). (査読有) 10.1063/1.5045535
- 4) D. Volgina, E. Stepanidenko, T. K. Kormilina, S. A. Cherevkov, A. Dubavik, M. A. Baranov, A. P. Litvin, A. V. Fedorov, A. V. Baranov, K. Takai, P. S. Samokhvalov, I. R. Nabiev, and E. V. Ushakova, Study of the Optical Properties of CdZnSe/ZnS-Quantum Dot-Au-Nanoparticle Complexes, *Optics and Spectroscopy*, 124, 494-500 (2018). (査読有) 10.1134/S0030400X18040185
- 5) K. Savaram, M. Li, K. Tajima, K. Takai, T. Hayashi, G. Hall, E. Garfunkel, V. Osipov, and H. He, Dry Microwave Heating Enables Scalable Fabrication of Pristine Holey Graphene Nanoplatelets and Their Catalysis in Reductive Hydrogen Atom Transfer Reactions, *Carbon*, 139, 861-871 (2018). (査読有) 10.1016/j.carbon.2018.07.047
- 6) V. Yu. Osipov, N. M. Romanov, F. M. Shakhov, and K. Takai, Identifying quasi-free and bound nitrate

- ions on the surfaces of diamond nanoparticles by IR and x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Opt. Tech.*, 85, 122-129 (2018). (査読有) 10.1364/JOT.85.000122
- 7) J. Ko, J. Li, A. Suzuki, K. Takai, W. Ko, Reduction of 2-nitrophenol using a hybrid C-Ni nanocomposite as a catalyst, *Micro and Nano Letters*, 13, 1310-1314 (2018). (査読有) 10.1049/mnl.2018.0171
 - 8) N. M. Romanov, V. Yu. Osipov, K. Takai, H. Touhara, and Y. Hattori, Infrared spectroscopic study to determine thermal resistance of the functionalized surface of a detonation nanodiamond, *J. Opt. Tech.*, 84, 654-657 (2017). (査読有) 10.1364/JOT.84.000654
 - 9) H. Nishihara, K. Imai, H. Itoi, K. Nomura, K. Takai, T. Kyotani, Formation mechanism of zeolite-templated carbons, *Tanso*, 280, 169-174 (2017). (査読有) 10.7209/tanso.2017.169
 - 10) F. Shakhov, A. Abyzov, and K. Takai, Boron doped diamond synthesized from detonation nanodiamond in a C-O-H fluid at high pressure and high temperature, *J. Solid State. Chem.*, 256, 72-92 (2017). (査読有) 10.1016/j.jssc.2017.08.009
 - 11) K. Tajima, T. Isaka, T. Yamashina, Y. Ohta, Y. Matsuo and K. Takai, Functional group dependence of spin magnetism in graphene oxide, *Polyhedron*, 136, 155-158 (2017). (査読有) 10.1016/j.poly.2017.03.031
 - 12) F. Shakhov, A. Abyzov, S. Kidalov, A. Krasilin, E. Lähderanta, V. Lebedev, D. Shamshur, K. Takai, Boron-doped diamond synthesized at high-pressure and high-temperature with metal catalyst, *J. Phys. Chem. Solids*, 103, 224-237 (2017). (査読有) 10.1016/j.jpcs.2016.11.020
 - 13) D. Boukhalov, V. Osipov, A. Shames, T. Hayashi, K. Takai, T. Enoki, Charge transfer and weak bonding between molecular oxygen and graphene zigzag edges at low temperatures, *Carbon*, 107, 800-810 (2016). (査読有) 10.1016/j.carbon.2016.06.020
 - 14) K. Bogdanov, V. Osipov, M. Zhukovskaya, C. Jentgens, F. Treussart, T. Hayashi, K. Takai, A. Fedorov, A. Baranov, Size-dependent Raman and SiV-center luminescence in polycrystalline nanodiamonds produced by shock wave synthesis, *RSC Advances*, 6, 51783-51790 (2016). (査読有) 10.1039/C6RA09317E

[学会発表](計 80 件)

- 1) Kazuyuki Takai, Taichi Umehara, Yasushi Ishiguro, Effect of High gate-voltage application on the molecular adsorption on Graphene, APS March meeting, 4-8, March, 2019, Boston Convention and Exhibition Center, Boston, USA.
- 2) Yoshinori Obata, Koichi Kusakabe, Gagus Ketut Sunnardianto, Toshiaki Enoki, Isao Maruyama, Tomoaki Nishimura, Kazuyuki Takai, Hydrogen adsorption on atomic vacancies in Epitaxial graphene toward Hydrogen storage, APS March meeting, 4-8, March, 2019, Boston Convention and Exhibition Center, Boston, USA.
- 3) Kosuke Nakamura, Hiroki Yoshimoto, Tomoaki Nishimura, Kazuyuki Takai, Tuning structure and electron transport properties of Graphene by chemical modification using Ion-beam irradiation, APS March meeting, 4-8, March, 2019, Boston Convention and Exhibition Center, Boston, USA.
- 4) V. Osipov, S. Abbasi Zargaleh, F. Treussart, K. Takai, F. Shakhov, A. Baldycheva, Photoluminescence from NV- centers in 5 nm detonation nanodiamonds: identification and large sensitivity to magnetic field Smart NanoMaterials 2018 (SNAIA2018), 10-13, December 2018, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Paris, France.
- 5) Kazuyuki Takai, Interactions at the Interfaces of Graphene, 第45回炭素材料学会年会, 5-7, December, 2018, 名古屋工業大学, 名古屋市, 愛知県. [Keynote]
- 6) Kosuke Nakamura, Tomoaki Nishimura, Kazuyuki Takai, Tuning graphene structures and electronic properties by Ion beam irradiation, APS March meeting, 5-9, March, 2018, Los Angeles Convention Center, Los Angeles, USA.
- 7) Yoshinori Obata, Kazuyuki Takai, Hydrogen termination of defects in graphene, APS March meeting, 5-9, March, 2018, Los Angeles Convention Center, Los Angeles, USA.
- 8) Kazuyuki Takai, Kentaro Tajima, Takuya Isaka, Tomoki Yamashina, Yoshiaki Matsuo, Spin magnetism induced by chemical tuning of topology in Graphene, APS March meeting, 5-9, March, 2018, Los Angeles Convention Center, Los Angeles, USA.
- 9) K. Takai, Host-Guest Interactions in Graphene, 25th POLYCHAR 2017, 9-13, October, 2017, Putra World Trade Center, Kuala Lumpur, Malaysia [Invited].
- 10) Kentaro Tajima, Takuya Isaka, Tomoki Yamashina, Yutaka Ohta, Yoshiaki Matsuo and Kazuyuki Takai, Functional group dependence of Spin magnetism of Graphene Oxide, 25th POLYCHAR 2017, 9-13, October, 2017, Putra World Trade Center, Kuala Lumpur, Malaysia.
- 11) Fedor Shakhov, Andrey Abyzov, and Kazuyuki Takai, Boron doped diamond synthesized from detonation nanodiamond in a C-O-H fluid at high pressure and high temperature, 55th EHPRG 2017, 3-8, September, 2017, Adam Mickiewicz University, Poznan, Poland.
- 12) Nikolai Romanov, Vladimir Osipov, Kazuyuki Takai, Hidekazu Touhara, Yoshiyuki Hattori, Infrared

- absorption studies and thermal resistance of the fluorinated surface of detonation nanodiamond, Advanced Carbon Nanostructures ACNS2017, 3-7, July, 2017, St Petersburg Academic University, St Petersburg, Russia.
- 13) Toshiaki Enoki, Jun-ichi Takashiro, a Yasuhiko Kudo, Satoshi Kaneko, Kazuyuki Takai, Takafumi Ishii, Takashi Kyotani, Manabu Kiguchi, Heat treatment induced change in the electronic and magnetic structures of edge states in nanographene, Advanced Carbon Nanostructures ACNS2017, 3-7, July, 2017, St Petersburg Academic University, St Petersburg, Russia.
 - 14) Kentaro Tajima, Takuya Isaka, Tomoki Yamashina, Yutaka Ohta, Yoshiaki Matsuo, Kazuyuki Takai, Spectroscopic Investigation on Structure of Graphene Oxide, 2016, MRS FALL MEETING&EXHIBIT, November 27 - December 2, 2016, Hynes Convention Center, Boston, USA.
 - 15) Takuya Isaka, Kentaro Tajima, Tomoki Yamashina, Yutaka Ohta, Kazuyuki Takai, Evaluation of Graphene Oxide Catalyst Regarding Organic Reaction in Aqueous Media, 2016, MRS FALL MEETING&EXHIBIT, November 27 - December 2, 2016, Hynes Convention Center, Boston, USA.
 - 16) Akira Suzuki, Kazuyuki Takai, Host-Guest interactions between nanographene host and magnetic guest molecule, 2016, MRS FALL MEETING&EXHIBIT, November 27 - December 2, 2016, Hynes Convention Center, Boston, USA.
 - 17) Daisuke Suzuki, Kazuyuki Takai, Electrochemical Interaction at the Interface between Graphene and Electrolyte, 2016, MRS FALL MEETING&EXHIBIT, November 27 - December 2, 2016, Hynes Convention Center, Boston, USA.
 - 18) Kazuyuki Takai, Akinori Izumiya, Daisuke Suzuki, Taichi Umehara, Controlling of charge injection kinetics by Molecular proximity effect on Graphene, 2016 MRS FALL MEETING&EXHIBIT, November 27 - December 2, 2016, Hynes Convention Center, Boston, USA.
 - 19) Kentaro Tajima, Takuya Isaka, Tomoki Yamashina, Yutaka Ohta, Yoshiaki Matsuo and Kazuyuki Takai, Magnetic and Structural Evaluation of Graphene Oxide, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, 4-8, September, 2016, Sendai International Center, Sendai, Miyagi.
 - 20) Akira Suzuki, Kazuyuki Takai, Host-Guest interactions between nanographene host and magnetic guest molecule, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, 4-8, September, 2016, Sendai International Center, Sendai, Miyagi.
 - 21) Satomi Nishijima, Asataro Yamada, Kazuyuki Takai, NOx magnetism in activated carbon as nano-graphene host material, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, 4-8, September, 2016, Sendai International Center, Sendai, Miyagi.
 - 22) Kazuyuki Takai, Host-Guest Interactions in Graphene, 3rd International Graphene Forum, 14 - 16, April 2016, Tsinghua University, Shenzhen, China. [**Invited**]

(他, 58件)

〔図書〕(計 1 件)

- 1) 稲垣道夫, 高井和之, 辻村清也, 「炭素材料科学の進展」第6章グラフェンが教えてくれたこと, 日本学術振興会 117 委員会編, 196 (177-190) (2018)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 自己触媒能を有する炭素系水素貯蔵材料、その製造方法、その化合物を用いる水素の吸蔵方法及び水素の放出方法、及び水素吸蔵用デバイス

発明者: 草部浩一, スナルディアト・ガグス, 榎敏明, 丸山勲, 高井和之

権利者: 大阪大学, 福岡工業大学, 法政大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-169558, PCT/JP2017/031325

出願年: 2016年8月31, 2018年8月31

国内外の別: 国内・国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://takai lab.ws.hosei.ac.jp/>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。