

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2008～2009
課題番号：20750166
研究課題名（和文） キセノンを用いた新規炭素材料の作製法の開発と細孔評価法の創製
研究課題名（英文） The use of xenon for synthesis of new carbon materials and analysis of microporous structure
研究代表者
後藤 和馬（GOTOH KAZUMA）
岡山大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号：20385975

研究成果の概要（和文）：

本研究により、キセノンを用いた無定型炭素材料内の細孔の解析法を確立した。また、キセノンを用いて炭素材料の表面の調製が行えることを示した。さらに、酸化黒鉛と金属錯体を原料として用いることにより、白金、パラジウム、ルテニウムの金属ナノ粒子がグラフェン表面に均一に分散した新しい多孔質グラフェン材料を作製することに成功し、特許出願した。この炭素材料は燃料電池の酸素還元触媒としての特性に優れるなどの特徴があることを示した。

研究成果の概要（英文）：

This research showed that pore structure of amorphous carbon can be evaluated using xenon and Xe NMR. Xenon also can be used for improvement of carbon surface. On the other hand, porous graphene materials having platinum, ruthenium or palladium nanoparticles on exfoliated graphene sheets were produced from graphite oxide and metal complexes. The research showed that the samples have catalytic activity for some reactions, for example, oxygen reduction reaction on full cell.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：固体物性化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：炭素，キセノン，アモルファス，細孔解析，酸化黒鉛

1. 研究開始当初の背景

本申請者は以前より、材料メーカーとも協力しながら炭素材料、電池材料についての物性研究を進めてきている。特に、大型機器向けリチウムイオン電池（ハイブリッド自動車用途など）として優れた負極材料であると注目されている難黒鉛化炭素（ハードカーボン；等方的構造を持つアモルファス炭素）をとりあげ、その構造解析等を行っている。

ハードカーボンはグラファイト層からなる部分と外部からのアクセスが困難な内側の細孔部からなるといわれているが、この内部細孔は窒素の吸着等温線測定などの測定方法では観測が困難であった。本研究実施者は、この細孔構造を明らかにするために、サンプルに時間をかけてキセノンを導入し、その吸着されたキセノンを固体核磁気共鳴法で検出することにより、細孔内の環境を調べる方法を考案した。

2. 研究の目的

本研究では、当初の一つ目の研究目的を(1)キセノン核の核磁気共鳴法(Xe NMR)を用いた炭素材料の細孔解析法を確立させることとした。また、キセノンガス雰囲気中でアモルファス炭素材料を作製することにより、比表面積が増大するなど炭素材料の表面構造が変化することを本研究開始前に発見していた。この発見はキセノンを用いた材料の表面調製という新たな可能性を示していた。そこで、二つ目の研究目的を(2)キセノンを用いた新規炭素材料合成の研究とした。具体的なアプローチとしてアモル

ファス炭素（ハードカーボン）と新規層状炭素化合物を取り上げて、研究を進めた。

当初の研究目的は上記の通りであったが、その後新規炭素材料の研究段階において、酸化黒鉛を出発物質とする新しい炭素化合物を開発することに成功した。そのため、新たに

(3)酸化黒鉛を出発物質とする新たな多孔質グラフェン材料の開発

も目的に加え、研究を遂行した。

3. 研究の方法

まず、キセノン雰囲気下での炭素の焼成の効果を見積もることを最優先に実験を行った。ハードカーボンの原料、焼成温度、焼成時間、キセノンガスの導入時間など、諸条件を変えてサンプルを作製した。できたサンプルについてX線回折(XRD)、示差熱分析(DTA)、走査型電子顕微鏡観察(SEM)や密度測定から炭素の骨格構造を明らかにし、窒素ガスをはじめとする吸着測定で表面性、細孔構造を明らかにした。また、キセノンガスを導入し、特に大きな細孔容積を有するサンプルについて¹²⁹Xe NMRスペクトルの測定を行った。大気圧の測定で概略をつかんだのち、有力なサンプルについてスペクトルの圧力依存を測定した。圧力依存によるスペクトルの変化から、キセノンの細孔への吸着挙動を解明した。

申請者は、本研究の遂行段階において、酸化黒鉛を出発物質とする新たな多孔質炭素材料の作製に成功した。この化合物は結晶構造を持たない炭素の一種ではあるが、炭素のグラフェン層が剥離することによって細孔が形成された炭素材料であった。この材料については細孔の形状が他のアモルファス炭

素と全く異っていたために、XRDや窒素ガスによる吸着等温線、透過型電子顕微鏡観察 (TEM) の測定などにより、その構造を調べた。そのほかにも、当初の研究予定として、新規炭素材料における各種金属の導入による触媒効果の測定を行うことを計画していた。本研究では、得られたグラフェン材料のいくつかのサンプルについて、酸素還元触媒としての特性をサイクリックボルタンメトリヤ対流ボルタンメトリヤなどの方法により測定した。

4. 研究成果

石油系原料や樹脂系原料など、多くの種類の前駆体から作製されたハードカーボンについて実験を行った結果、ハードカーボン前駆体である樹脂をキセノンガス中で焼成することによって、通常の窒素ガス下で作製した標準的なサンプルと比較して比表面積が大きく、表面性が異なる材料ができることがはっきりと解明された。このようにして作製されたハードカーボンにキセノンを吸着させ、石油ピッチやフェノール樹脂を前駆体とする複数のハードカーボンについてキセノン測定を行うことにより、焼成温度の上昇に伴うハードカーボン内の細孔構造の変化を明らかにした。本研究により、活性炭の細孔など、今まで外側とつながった「開孔」と呼ばれる部分の細孔の解析のみに用いられてきたキセノンの核磁気共鳴法が、一部の「閉孔」にも適応でき、その細孔の大きさや表面についての情報が得られることを示すことができた。

また、新規の多孔質グラフェン材料においても、酸化黒鉛と金属錯体を原料として用いることにより、白金、パラジウム、ルテニウムの金属ナノ粒子がグラフェン表面に均一に分散した材料を作製することに成功し、こ

れについて特許出願した。この炭素は燃料電池の酸素還元触媒特性に優れるなどの特徴があることをすでに出版された論文にて報告したが、さらなる触媒特性が見込まれるため、今後もこの材料についての評価、研究を進める予定である。

以上のように、本研究においては、キセノンを用いた炭素材料の解析や表面の調製という当初の目的を達成しただけでなく、産業利用にも期待される新規炭素材料の開発にも成功した。

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)

[雑誌論文] (計 19 件)

(全て査読あり)

1) **Two solid phases of pyrimidin-1-ium hydrogen chloranilate monohydrate determined at 225 and 120 K**

K. Gotoh, T. Asaji and H. Ishida
Acta Cryst., **C66**, o114-o118 (2010).

2) **The use of graphite oxide to produce mesoporous carbon supporting Pt, Ru, or Pd nanoparticles**

K. Gotoh, K. Kawabata E. Fujii, K. Morishige, T. Kinumoto, Y. Miyazaki and H. Ishida
Carbon, **47**, 2120-2124 (2009).

3) **Pore structure of hard carbon made from phenolic resin studied by ¹²⁹Xe NMR**

K. Gotoh, T. Ueda, T. Eguchi, K. Kawabata,

K. Yamamoto, Y. Murakami, S. Hayakawa and H. Ishida

Bull. Chem. Soc. Jpn., **82**, 1232-1239 (2009).

4) Hydrogen-bonded structures of the isomeric compounds of quinoline with 2-chloro-5-nitrobenzoic acid, 3-chloro-2-nitrobenzoic acid, 4-chloro-2-nitrobenzoic acid and 5-chloro-2-nitrobenzoic acid

K. Gotoh and H. Ishida

Acta Cryst., **C65**, o535-o538 (2009).

5) Hydrogen-bonded structures of the isomeric 2-, 3- and 4-carbamoylpyridinium hydrogen chloranilates

K. Gotoh, H. Nagoshi and H. Ishida

Acta Cryst., **C65**, o273-o277 (2009).

6) Hydrogen bonding in 1,2-diazine-chloranilic acid (2/1) and 1,4-diazine-chloranilic acid (2/1) determined at 110 K

K. Gotoh, T. Asaji and H. Ishida

Acta Cryst., **C64**, o550-o553 (2008).

7) Observation of micropores in hard-carbon using ^{129}Xe NMR porosimetry

K. Gotoh, T. Ueda, H. Omi, T. Eguchi, M. Maeda, M. Miyahara, A. Nagai and H. Ishida

J. Phys. Chem. Sol., **69**, 147-152 (2008).

ほか12件、合計19件

[学会発表] (計12件)

1) 金および銀ナノ粒子を担持するグラフェンの作製

後藤和馬, 山本亜季, 衣本太郎, 藤井英司, 大久保貴広, 石田祐之

2010年3月26日, 日本化学会第90春季年会, 2PC-094, 大阪(近畿大)

2) クロラニル酸-1, 3-ジアジン(1/1)塩-水和物および(1/2)塩の結晶構造と相転移

後藤和馬, 浅地哲夫, 石田祐之

2010年3月26日, 日本化学会第90春季年会, 1PB-041, 大阪(近畿大)

3) Pore Structure of Hard Carbon for anodes of lithium ion batteries studied by ^{129}Xe NMR

K. Gotoh, T. Ueda, T. Eguchi, K. Kawabata and H. Ishida

8-10 June 2009, XeMat 2009 (the 4th International Symposium on Xenon NMR of Materials), Ruka, Finland.

4) 酸化黒鉛から作製されるRuおよびPdナノ粒子を持つ多孔質炭素

後藤和馬, 宮崎由希, 川端浩二, 藤井英司, 衣本太郎, 石田祐之

2009年3月27日, 日本化学会第89春季年会, 1PB-064, 船橋(日本大)

5) 貴金属を含有する酸化グラファイト多孔触媒材料

後藤和馬, 石田祐之, 宮崎由希, 池田祥子, 川端浩二, 藤井英司, 森重国光, 衣本太郎

2009年2月6日, 第13回岡山リサーチパーク研究・展示発表会, 49, 岡山(テクノサポート岡山)

6) 酸化グラファイトを用いた白金ナノ粒子を含む多孔質炭素材料の開発

後藤和馬, 森重國光, 川端浩二, 藤井英司, 河田卓也, 石田祐之

2008年12月3日, 第35回炭素材料学会年会, 1P19, 筑波(筑波大)

7) ^{129}Xe NMR ポロシメトリーによるフェノール樹脂焼成炭の構造解析

後藤和馬, 上田貴広, 江口太郎, 塩見仁郎, 早川聡, 山本賢治, 石田祐之

2008年9月25日, 第2回分子科学討論会2008, 2A02, 福岡(福岡国際会議場)

8) 短い水素結合を持つキノリン-クロロニトロ安息香酸系化合物の結晶構造

後藤和馬, 石田祐之

2008年9月24日, 第2回分子科学討論会2008, 1P009, 福岡(福岡国際会議場)

9) Porous Graphite oxide containing Pt nanoparticles

K. Gotoh, K. Morishige, K. Kawabata, T. Kawata and H. Ishida

19 July 2008, Post Conference on Carbon 2008, Kyoto, Japan.

10) 室温付近でのAgMFIによるXe特異吸着

鳥越裕恵, 森俊謙, 田中大士, 大久保貴広, 後藤和馬, 石田祐之, 黒田泰重

2008年9月8日, 第61回コロイドおよび界面化学討論会, 2F06, 福岡(九州大)

11) MFI ゼオライト中の一価銅イオンの特異性-室温でのXe吸着の観点から-

鳥越裕恵, 森俊謙, 大久保貴広, 小林久芳, 後藤和馬, 石田祐之, 黒田泰重

2008年9月23日, 触媒討論会, 名古屋(名

古屋大)

他1件 合計 12件

[図書] (計2件)

1) A. Nagai, K. Shimizu, M. Maeda, K. Gotoh Chapter 22 "A novel hard-carbon optimized to large size lithium-ion secondary batteries"

Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies, M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa Eds., Springer (2009)

2) K. Gotoh, A. Nagai

Chapter 4 "Studies of Isolated Pores in Non-Graphitizable Carbon by Solid-State NMR"

Amorphous Materials: Research, Technology and Applications, J. R. Telle, N. A. Pearlstine Eds., Nova Science (2009)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

1) 名称: 多孔質炭素材料およびその製造方法ならびに燃料電池

発明者: 後藤和馬, 石田祐之, 藤井英司, 川端浩二

権利者: 国立大学法人岡山大学, 岡山県

種類: 特許

番号: 特願2008-331221

出願年月日: 2008年12月25日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://chem.okayama-u.av.jp/~solid/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 和馬 (GOTOH KAZUMA)
岡山大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号：20385975

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

石田 祐之 (ISHIDA HIROYUKI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：70193331

上田 貴洋 (UEDA TAKAHIRO)
大阪大学総合学術博物館・准教授

川端 浩二 (KAWABATA KOJI)
岡山県工業技術センター・研究員

藤井 英司 (FUJII EIJI)
岡山県工業技術センター・研究員

森重 国光 (MORISHIGE KUNIMITSU)
岡山理科大学理学部・教授

早川 聡 (HAYAKAWA SATISHI)
岡山大学大学院自然科学研究科・准教授

衣本太郎 (KINUMOTO TARO)
大分大学工学部・助教