

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22459

研究課題名(和文) 極微量ヘテロ元素種を定性・定量分析可能な超高温・高感度昇温脱離分析装置の開発

研究課題名(英文) Development of a high-temperature, high-sensitivity temperature-programmed desorption system for qualitative and quantitative analysis of heteroatoms

研究代表者

吉井 丈晴 (Yoshii, Takeharu)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：70882489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：昇温脱離法(TPD)は試料の化学的性質を明らかにすることが可能な分析ツールである。本研究では超高温・高感度なTPD測定システムの確立に成功し、窒素含有炭素材料の定性・定量同時分析を実現した。窒素含有量が微量である場合においても分析が可能であり、本法はXPSやCHN元素分析といった従来法を補完する新規分析手法であるといえる。対象材料は窒素含有炭素に限定されず、今後様々な材料中における微量ヘテロ元素種の新規分析手法としてさらなる展開が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した超高温・高感度なTPD測定システムは、窒素含有炭素材料の定性・定量同時分析を実現し、窒素含有量が微量である場合においても分析が可能である。分析対象とした窒素含有炭素材料は、燃料電池の白金に代わる新規酸素還元触媒として期待されている。本手法により触媒中における窒素種の真の導入形態を解明することができれば、触媒性能向上に大きく貢献することが期待される。

また、炭素材料中の微量不純物は黒鉛電極の品質低下に大きな影響を及ぼしている。本手法を通して微量不純物元素種の動態に関する理解が深まれば、産業界への幅広い波及効果が期待される。

研究成果の概要(英文)：Temperature-programmed desorption (TPD) is an analytical method that can reveal the chemical properties of samples. In this study, we succeeded in establishing an ultra-high temperature and high-sensitivity TPD measurement system and achieved simultaneous qualitative and quantitative analysis of nitrogen-containing carbon materials. This method is applicable even to trace amounts of nitrogen content, and is a novel analytical method that complements conventional methods such as XPS and CHN elemental analysis. The target materials are not limited to nitrogen-containing carbons, and further development is expected as a new analytical method for trace amounts of heteroatoms in various materials.

研究分野：触媒化学

キーワード：昇温脱離法 ヘテロ元素 窒素含有炭素材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素材料中に窒素や硫黄といったヘテロ元素を導入すると、電子状態などの物性が大きく変化することから広く注目されている(*Carbon*, 132, 104, 2018)。窒素をドーブした炭素材料中には様々な形態の窒素種が混在している。窒素種の分析には従来CHN元素分析およびX線光電子分光分析(XPS)が用いられてきたが、両者とも測定精度は0.1 wt%程度が限界であり、また後者は表面分析でありバルクの情報を得ることができない。窒素含有炭素材料は燃料電池のカソード電極反応(酸素還元反応)に活性を示すことから盛んに研究がなされているが、窒素種の詳細な分析はこれら従来手法では困難なため、活性発現機構ははまだ議論の対象となっている(*Science*, 351, 361, 2016)。よって、炭素材料中の窒素種を詳細に分析可能な、新規手法の確立が求められている。

昇温脱離分析(TPD, Temperature Programmed Desorption)は試料を加熱し、脱離した化学種を質量分析計により同定する分析法であり、試料の化学的性質を明らかにすることができる。従来のTPD装置においては最高加熱測定温度が1200 °C程度であったが、京谷らは近年、誘導加熱を利用して1800 °Cまでの加熱測定が可能で高感度な新規TPD装置を開発した。本解析法により、黒鉛からのppmオーダーの脱離水素の全定量に初めて成功し、「炭素エッジサイトの化学」が大きく進展した(*Carbon*, 80, 135, 2014)。この高温・高感度なTPD法による材料解析にはまだ多大な可能性が秘められており、さらなる改良によって種々の元素・材料への展開、さらには産業界への波及効果が期待される。上述の炭素材料中窒素種の分析においても、TPD法は従来法の欠点を補完する有望な手段であるといえる。しかし、炭素中の窒素原子(特にグラファイト型窒素)は脱離温度が非常に高く、既存のTPD装置では分析が不可能であった。

2. 研究の目的

本研究では、超高温・高感度で分析可能なTPD装置の機能拡張により、従来の測定手法では解析不能であった極微量ヘテロ元素種の定性・定量分析を実現することを目的とした。特に、炭素材料中の窒素種を分析対象とし、窒素種の脱離挙動の詳細な解析を試みた。

3. 研究の方法

上述の目的達成に向けて、2020年度は真空高温TPD装置の立ち上げを行い、不純物を含む炭素材料についてTPDによる分析を検討した。誘導加熱時の高温耐久性を検討することで、炭素試料に適した試料台材料を選定し、新規TPD装置の製作を行った。また、窒素含有炭素材料について真空高温TPD測定を行い、窒素種が種々の含窒素ガスとしてそれぞれ異なる温度域で脱離することを見出した。

2021年度はこれをベースに種々の炭素試料について測定を行うとともに、他のキャラクタリゼーション手法やDFT計算と組み合わせることで測定結果の詳細な解析を試みた。まず、特定の温度まで熱処理したサンプルについて、CHN元素分析およびXPS測定結果と突き合わせることで、窒素由来の全てのガスを定量できていることを確認した。さらに、XPS測定結果をピーク分離し、窒素導入形態ごとに定量分析することで含窒素ガスの由来を詳細に特定した。これに対してさらに、DFT計算を用いて脱離挙動のシミュレーションを行った。また、窒素含有量が微量のサンプルについても測定対象として検討し、従来法よりも高精度な定性・定量分析法としての確立を目指した。

4. 研究成果

TPD測定に先立ち、モデルとなる窒素含有炭素材料の合成を行った。Al₂O₃ナノ粒子テンプレート上にCH₃CNを化学蒸着し、その後フッ酸を用いてテンプレートを除去することにより、窒素種を含むメソポーラスカーボンを得た。この際、メソ細孔の壁面は約1層のグラフェンシートから構成されており、TPDの結果は表面敏感なXPS分析の結果と一致する。TPD測定は、高真空下で室温から2100 °Cまで昇温して測定した。TPD測定の結果をFig. 1に示す。なお、ここでは窒素を含むガスの放出パターンのみを示している。

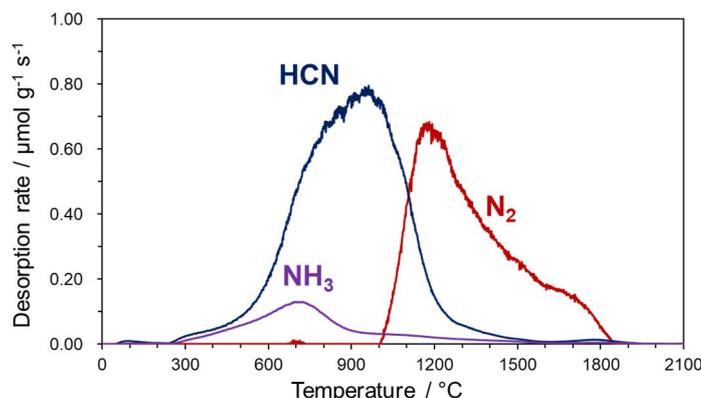


Fig. 1 TPD profile of N-containing mesoporous carbon for NH₃, HCN, and N₂.

300-1800 °Cの広い温度範囲において、NH₃, HCN, N₂といった窒素含有ガスの脱離が観察された。脱離したガスの総量から計算した窒素含有量は7.9 wt%であり、CHN分析(8.0 wt%)およびXPS分析(8.5 wt%)とほぼ一致することが確認された。すなわち、本法により窒素種を全量分析することが可能であることが示された。

次に、TPD分析の結果をXPS分析の結果と比較した。熱処理前の試料のXPSスペクトルは、グラファイト型窒素、ピロジン型窒素、ピロール型窒素の3成分でフィッティングされた。1000 °Cで熱処理した試料では、グラファイト型窒素の量はほとんど変化せず、ピロジン型窒素、ピロール型窒素は減少していた。さらに1400 °Cで熱処理すると、窒素量は全体的に減少し、ピロール型窒素は消失した。TPD測定では1400 °C付近でNH₃が完全に脱離したことから、NH₃は試料中のピロール型窒素の脱離に起因すると考えられた。一方、1400 °C以上の高温で脱離したN₂はグラファイト型窒素に起因することがわかった。詳細な分析から、ピロール型窒素は300-1200 °Cの温度範囲でNH₃とHCNとして脱離し、ピロジン型窒素は1000 °C付近でHCNとN₂として脱離すると結論づけられた。熱的に安定なグラファイト型窒素は、1200 °C以上の高温域でN₂として脱離した。DFTによりフラグメンテーションの過程をシミュレーションすると、TPDの実験結果をよく説明し、上述の熱分解過程の割り当てを支持する結果が得られた。以上の結果から、TPD測定により各窒素種が定量できることが示された。

さらに、窒素の含有量が非常に少ない試料に対してTPD分析を行った。その結果、10ppm (0.001 wt%)のオーダーの高い定量精度を示した。一方、XPSやCHN元素分析では0.1 wt%が検出下限であり、TPD分析が従来法よりも高感度で窒素種を分析できることが示された。

以上のように、本研究では高温真空TPD測定法の開発を通して、炭素材料中の窒素種の分析を試みた。本研究で開発したTPD分析法は、従来法よりも高感度で窒素種の定性・定量分析を行うことが可能であり、ヘテロ元素分析の有望な新手法であるといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsui Yusaku, Yamada Tetsuya, Suzuki Sayaka, Yoshii Takeharu, Nishihara Hiroto, Teshima Katsuya	4. 巻 4
2. 論文標題 One-Step Fabrication of Homogeneous Ta ₃ N ₅ Crystal Photoanodes Using TaF ₅ Evaporation Supply for Photoelectrochemical Water Splitting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2690 ~ 2695
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.0c03231	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sunahiro Shogo, Nomura Keita, Goto Shunsuke, Kanamaru Kazuya, Tang Rui, Yamamoto Masanori, Yoshii Takeharu, N. Kondo Junko, Zhao Qi, Ghulam Nabi Azeem, Crespo-Otero Rachel, Di Tommaso Devis, Kyotani Takashi, Nishihara Hiroto	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of graphene mesosponge <i>via</i> catalytic methane decomposition on magnesium oxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 14296 ~ 14308
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1TA02326H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Chida Koki, Yoshii Takeharu, Takahashi Kazuma, Yamamoto Masanori, Kanamaru Kazuya, Ohwada Mao, Deerattrakul Varisara, Maruyama Jun, Kamiya Kazuhide, Hayasaka Yuichiro, Inoue Masataka, Tani Fumito, Nishihara Hiroto	4. 巻 57
2. 論文標題 Force-responsive ordered carbonaceous frameworks synthesized from Ni-porphyrin	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6007 ~ 6010
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CC01618K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Maruyama Jun, Maruyama Shohei, Kashiwagi Yukiyasu, Watanabe Mitsuru, Shinagawa Tsutomu, Nagaoka Toru, Tamai Toshiyuki, Ryu Naoya, Matsuo Koichi, Ohwada Mao, Chida Koki, Yoshii Takeharu, Nishihara Hiroto, Tani Fumito, Uyama Hiroshi	4. 巻 14
2. 論文標題 Helically aligned fused carbon hollow nanospheres with chiral discrimination ability	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 3748 ~ 3757
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1NR07971A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshii Takeharu, Chida Koki, Nishihara Hiroto, Tani Fumito	4. 巻 58
2. 論文標題 Ordered carbonaceous frameworks: a new class of carbon materials with molecular-level design	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3578 ~ 3590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC07228E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計25件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 千田晃生, 高橋和馬, 山本雅納, 吉井丈晴, 神谷和秀, 丸山純, 谷文都, 西原洋知
2. 発表標題 ポルフィリン類を前駆体とした規則性炭素構造体の調製
3. 学会等名 高分子・ハイブリッド材料研究センター 2020 PHyM シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山部咲知, 吉井丈晴, 野村啓太, 西原洋知
2. 発表標題 電解液に接触した柔軟グラフェン多孔体の変形に伴う電荷移動
3. 学会等名 高分子・ハイブリッド材料研究センター 2020 PHyM シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千田晃生, 高橋和馬, 山本雅納, 吉井丈晴, 神谷和秀, 丸山純, 谷文都, 西原洋知
2. 発表標題 有機金属錯体を前駆体とする規則性ポーラスカーボンの調製
3. 学会等名 第20回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千田晃生, 高橋和馬, 金丸和也, 山本雅納, 吉井丈晴, 丸山純, 井上真隆, 谷文都, 西原洋知
2. 発表標題 ポルフィリンの炭素化により合成される規則性多孔質炭素の比表面積向上と金属種拡張
3. 学会等名 炭素材料第117委員会第336回委員会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田晃生, 吉井丈晴, 金丸和也, 丸山純, 神谷和秀, 井上真隆, 谷文都, 西原洋知
2. 発表標題 有機金属錯体の炭素化による規則性多孔質炭素の調製
3. 学会等名 CREST「革新的反応」第4回領域会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川銀河, 吉井丈晴, 西原洋知
2. 発表標題 窒素ドーブ炭素材料における昇温脱離法を利用した新規分析手法の開発
3. 学会等名 第23回先端研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田晃生, 金丸和也, 吉井丈晴, 丸山純, 井上真隆, 谷文都, 西原洋知
2. 発表標題 ポルフィリンの炭素化による機械的柔軟性を有した規則性炭素構造体の調製
3. 学会等名 第58回炭素材料夏季セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Wei Yu, Takeharu Yoshii, Rui Tang, Zheng-Ze Pan, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Graphene Mesosponge Cathode with Few Edge Sites and High Surface Area for Lithium-Oxygen Batteries
3. 学会等名 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉井丈晴
2. 発表標題 炭素材料の特性を活かした機能性触媒の開発
3. 学会等名 化学工学会東北支部 第29回東北支部若手の会セミナー/第26回東北ジョイント夏季セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉井丈晴, 西川銀河, 西原洋知
2. 発表標題 真空昇温脱離法による窒素ドーパカーボンの分析
3. 学会等名 炭素材料第117委員会 第339回委員会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Koki Chida, Takeharu Yoshii, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Synthesis of ordered carbonaceous frameworks from metal porphyrins
3. 学会等名 2021 International Conference on Materials Science and Engineering (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川銀河, 吉井丈晴, 西原洋知
2. 発表標題 昇温脱離法による炭素材料中の窒素種の定量・定性分析
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田晃生, 吉井丈晴, 日吉範人, 伊藤徹二, 神谷和秀, 井上真隆, 谷文都, 西原洋知 (4/
2. 発表標題 二元分子結晶より得られる単核CoおよびCu含有規則性ポーラスカーボンの調製
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田晃生, 吉井丈晴, 西原洋知
2. 発表標題 新規多孔体炭素の調製
3. 学会等名 東北大学サステイナビリティスタディコンソーシアム 企業フォーラム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeharu Yoshii, Koki Chida, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Synthesis of single-site metal species immobilized in ordered carbonaceous frameworks from metalloporphyrins
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (18JKSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千田 晃生, 吉井 丈晴, 日吉 範人, 伊藤 徹二, 神谷 和秀, 井上 真隆, 谷 文都, 西原 洋知
2. 発表標題 異種の単核金属を含有した規則性ポラスカーボンアロイの調製
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 唐 睿, 西川 銀河, 吉井 丈晴, 京谷 隆, 西原 洋知
2. 発表標題 Simultaneous enhancement of capacitance and electrochemical stability in 3D-graphene
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川 銀河, 吉井 丈晴, 西原 洋知
2. 発表標題 昇温脱離法による炭素材料中の窒素種の高感度定性・定量分析
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yu Wei, 吉井 丈晴, 唐 睿, 潘 鄭澤, 西岡 季穂, 中西 周次, 西原 洋知
2. 発表標題 Topological defect-rich and edge site-free graphene mesosponge cathode for the lithium-oxygen battery
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山部 咲知, 吉井 丈晴, 野村 啓太, 伊藤 仁, 塚田 佳子, 西原 洋知
2. 発表標題 柔軟な多孔質炭素材料の圧縮による新規発電機構
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeharu Yoshii, Koki Chida, Hiroto Nishihara, Fumito Tani
2. 発表標題 Ordered carbonaceous frameworks: A new class of metal/carbon materials based on atomic design
3. 学会等名 AtomDeC 1st International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Wei Yu, Takeharu Yoshii, Kiho Nishioka, Rui Tang, Zheng-Ze Pan, Shuji Nakanishi, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 Defect Engineering in Cathode Carbon Materials for Li-air Batteries
3. 学会等名 AtomDeC 1st International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ginga Nishikawa, Takeharu Yoshii, Hiroto Nishihara
2. 発表標題 TPD: New analytical method for N-doped Carbon
3. 学会等名 AtomDeC 1st International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山部咲知, 吉井丈晴, 野村啓太, 伊藤仁, 塚田佳子, 西原洋知
2. 発表標題 単層グラフェン多孔体の圧縮変形を用いた新規発電機構の検討
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉井丈晴, 千田晃生, 日吉範人, 伊藤徹二, 神谷和秀, 井上真隆, 谷文都, 西原洋知
2. 発表標題 金属ポルフィリン錯体を前駆体とした規則性多孔質炭素材料の調製と電極触媒応用
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 山下 弘巳, 吉田 寿雄, 田中 庸裕	4. 発行年 2022年
2. 出版社 講談社	5. 総ページ数 304
3. 書名 固体表面キャラクタリゼーション 機能性材料・ナノマテリアルのためのスペクトロスコーピー	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 特許権	発明者 塚田佳子, 伊藤仁, 西原洋知, 吉井丈晴, 山部咲知	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-186594	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------