

構造制御されたボトムアップ型
ナノ炭素材料の開発とその応用

2021年2月

千葉大学大学院 融合理工学府

先進理化学専攻 共生応用化学コース

郷田 隼

(千葉大学審査学位論文)

構造制御されたボトムアップ型
ナノ炭素材料の開発とその応用

2021年2月

千葉大学大学院 融合理工学府

先進理化学専攻 共生応用化学コース

郷田 隼

目次

概要.....	1
第1章 緒言	
第1節 炭素材料の課題.....	2
第1項 炭素材料とその局所構造.....	2
第2項 炭素材料の構造解析.....	4
第3項 炭素材料の製造方法.....	5
第2節 本論文の目的（工業生産性と構造制御の両立）.....	7
第3節 本論の着目点.....	9
第1項 エッジ構造の制御.....	9
第2項 ヘテロ元素を含む官能基の構造制御.....	10
第3項 炭素材料の用途開発.....	11
第2章 エッジ構造を制御したナノ炭素材料	
第1節 背景と目的.....	14
第2節 実験.....	16
第1項 反応分子動力学計算（ReaxFF）.....	16
第2項 前駆体分子合成と炭素材料の調製.....	17
第3項 分析手法およびスペクトルシミュレーション.....	20
第3節 結果と考察.....	22
第1項 ReaxFFによる前駆体選択.....	22
第2項 拡散反射法赤外吸収分光（DRIFT） & X線光電子分光（XPS）.....	28
第4節 本章の結論.....	32
第3章 フロログルシノールから合成された可溶性炭素材料の検討	
第1節 背景と目的.....	33
第2節 実験.....	36
第1項 サンプル調製、溶解性評価および、分析手法.....	36

第2項	計算 (反応およびスペクトルシミュレーション)	37
第3節	結果と考察	39
第1項	熱重量・示差熱分析 (TG-DTA)	39
第2項	溶解性・分散性と分子量	41
第3項	元素分析	44
第4項	固体 ^{13}C -核磁気共鳴分析 (Solid-state ^{13}C -NMR)	45
第5項	DRIFT	49
第6項	Raman 分光	52
第7項	XPS	55
第8項	ReaxFF	58
第9項	X線回折 (XRD)	59
第10項	推定構造	61
第4節	本章の結論	63
第4章	可溶性炭素材料の触媒使用による炭素化の促進	
第1節	背景と目的	64
第2節	実験	66
第1項	サンプル調製および分析方法	66
第3節	結果と考察	67
第1項	サンプル外観	67
第2項	Raman 分光	68
第3項	XPS	71
第4項	DRIFT	75
第5項	TG-DTA	77
第6項	Solid-state ^{13}C -NMR	78
第7項	溶解性の確認	81

第8項 推定メカニズム.....	81
第4節 本章の結論.....	83
第5章 構造制御された炭素材料の応用	
第1節 エッジに窒素元素を導入した炭素材料のガスセンサへの応用.....	84
第1項 目的.....	84
第2項 実験と考察.....	84
第2節 酸素官能基を利用した高耐熱可溶性抗酸化剤用途.....	86
第1項 目的.....	86
第2項 実験と考察.....	86
第3節 可溶性炭素材料を利用したカーボンコート技術.....	90
第1項 目的.....	90
第2項 本技術のコーティング手法と導電性・潤滑性評価.....	90
第6章 総括.....	95
参考文献.....	97
外部発表.....	108
投稿論文.....	108
学会発表.....	109
特許出願.....	109
謝辞.....	112

概要

高機能性炭素材料を創出する上で、高い工業生産性・工業応用性追求が重要となる。本研究では炭素材料の機能を担う局所構造の解析・制御と共に、アベイラビリティのある前駆体原料を選択し、大量生産可能なプロセス開発、応用開発を行った。

まず機能を担う構造として、エッジ構造の制御に着目した。前駆体に反応性の高いエチニル基、ビニル基を導入することでエッジ構造が耐えられる温度まで炭素化温度を低下させることができ、エッジ構造が炭素材料中に多く維持された材料を開発した。さらに窒素原子を有するエッジ構造を制御することで二酸化炭素ガスに対するセンシング能を有する材料を創出した。

次に、炭素材料は溶解性や分散性に乏しいものが多く、他材料との複合化が困難であるため、炭素材料に可溶性を付与することが重要である。そこで可溶性の機能を担う構造として酸素官能基の制御に着目した。前駆体として工業的に入手しやすいフロログルシノールを採用した。フロログルシノールは高反応性のフェノール性 OH 基を有するため低温で炭素化する。各種分析と計算・シミュレーションを組み合わせることで溶解性に寄与する構造を推定したところ、OH 基とともにエーテル構造やフラン構造が炭素材料の溶解性に寄与することがわかった。さらなる高炭素化のためにヘテロポリ酸触媒を使用し、フロログルシノールのエーテル化や、フラン環化の促進を試みたところ、リンタングステン酸が高い触媒能を有することがわかった。また、工業的な応用として、可溶性および耐熱性を有する抗酸化剤用途を検討した。従来の抗酸化剤は熱に弱いものが多かったが、本研究の可溶性炭素材料は高い耐熱性を有する抗酸化剤として機能することがわかった。さらに可溶性を活かし、無機粒子に対して液相によるカーボンコート法を提案した。フロログルシノールを利用することで従来法と異なり、低コストで簡便にコート出来る手法を見出した。カーボンコートにより無機粒子に対し導電性や潤滑性を付与できることを示した。

第1章 緒言

第1節 炭素材料の課題

第1項 炭素材料とその局所構造

近年、ナノ炭素材料として、グラフェン^{1,2}、カーボンナノチューブ (CNT) ^{3,4}、フラーレン^{5,6}等が注目を浴びており、盛んに研究開発が進められている。また、活性炭やカーボンブラックといった炭素材料は、すでに工業生産されている。これら炭素材料は、その高い表面積、電気伝導性、熱伝導性、潤滑性等の特性を持ち、分離膜・吸着剤⁷、キャパシタ⁸、電極⁹、樹脂強化フィラー¹⁰、触媒担体¹¹、センサ¹²、放熱添加剤¹³、潤滑添加剤¹⁴等への様々な実用上の用途開発がなされている。

これらの炭素材料の魅力的な機能は、炭素材料中の特定の局所構造が寄与していると考えられる。例えば、金属への配位力をもつようなヘテロ元素エッジ構造や、特定の分子に相互作用しセンシングする官能基等が想定されるが、もし、このような局所構造を正確に把握し、また炭素材料中に多く存在させることができれば、より機能向上につながると考えられる。しかしながら、これまでの分析手法では局所構造の正確な把握は困難であった。そのためより詳細な推定のためには、種々の分析手法を組み合わせ、さらに計算化学を用いた解析が重要となる。個々では一長一短のある分析でも多面的に分析を行うことで、より確度の高い議論が可能となる。また、得られた炭素材料を分析するだけでなく、炭素材料の前駆体化合物を用いて炭素化反応のシミュレーションを行うことや、そのシミュレーションで得られた構造や、前駆体分子の反応性から考えられるモデル分子を用いてスペクトルシミュレーションを行うことで、より精度の高い構造の推定が可能となる (図 1)。

特性に寄与する局所構造が推定されれば、その構造をより炭素材料中に維持できる前駆体化合物の開発が可能となる。その構造を炭素材料中に多く残す原料と製法、つまり構造が制御された炭素材料の製造方法が確立されれば、より高機能な炭素材料が提供できると考えられる。



図 1 炭素材料中の機能を担う構造解明の重要性

第2項 炭素材料の構造解析

前述したような炭素材料が持つ様々な特徴や機能は、その局所構造に由来すると考えられる。炭素材料の基本構造となる六角網面の他に、これまでに解析されてきた炭素材料の局所構造として、①エッジ、②5,7員環、③空孔欠陥、④炭素骨格に付加している官能基、⑤ヘテロ元素ドーピング（炭素骨格の炭素原子がヘテロ原子で置き換わったもの）に大別され、その組み合わせやサイズは多種多様である（図2）。一般的に炭素材料中にはこれら構造が複雑に存在し、そのことが構造解析を困難にさせている要因である。



図2 炭素材料中に存在し得る構造

これまでに当研究室でも、炭素材料の詳細解析の対象として、酸化黒鉛¹⁵、酸素と反応したグラフェン¹⁶、エポキシ化フラーレン¹⁷、炭素繊維のためのピッチ¹⁸、ダイヤモンド¹⁹および、ジグザグまたはアームチェアエッジ²⁰のような種々の炭素材料の詳細な分析を報告してきた。これらの結果は X 線光電子分光法 (XPS)、赤外分光法 (IR)、およびラマン分光法の実験的なスペクトル解析と元素分析、さらに、モデル構造からのシミュレーションとを組み合わせることで、炭素材料の構造を詳細に解析することができる。モデル分子はランダムな分子ではなく、前駆体や中間体として存在すると考えられる分子を想定あるいはシミュレーションすることで設定する。前述した通り、種々の分析方法を組み合わせることと、

分析の対象として様々な炭素材料を用い、場合によりシミュレーションを行うことで、データを蓄積し、将来的にあらゆる炭素材料の解析と創造に貢献できると考えられる。

本論文では、これまでのように XPS、IR、およびラマン分光法だけでは本論文で重要となる C-OH 基と C-O-C 基およびフラン構造の結合状態を明らかにすることが難しいことがわかったため、酸素官能基を含む炭素材料をより精密に分析するために、核磁気共鳴（実測の NMR およびスペクトルシミュレーション）を用いる。まずは炭素材料の機能を担う構造を理解することで、次のステップとして、その機能を担う構造をいかに炭素材料中に維持させるための前駆体検討や、製造プロセス検討につなげることが可能となる。

第 3 項 炭素材料の製造方法

炭素材料の製造方法には大きく分けて、バルクの材料を加工するトップダウン型の製造方法と、原料から組み上げていくボトムアップ型の製造方法がある。代表的な例としてグラフェンは、トップダウンによるアプローチとボトムアップによるアプローチが盛んに研究されている。まずトップダウンではグラフェンの積層体である黒鉛を原料とし、層構造を剥離して単層のグラフェンを合成する手法である。この剥離手法にも、物理的、化学的、電気化学的手法²¹がある。物理的手法には超音波²²、ホモジナイザー処理²等があり、化学的手法には黒鉛層間化合物²³を経由した剥離がある、特に酸化的剥離で得られたものは酸化グラフェンと呼ばれる²⁴。物理的な手法では高品質な原料黒鉛を用いることで、得られるグラフェンの構造も欠陥が少ないものとなるが、本質的に剥離の効率が悪く、単層まで剥離させることが困難である。化学的手法は液相反応であり大量合成に向くが、得られたグラフェンは酸化等の反応で構造が壊れ複雑なものになる。また基本的に黒鉛は化学的に安定なため、剥離には高反応性で危険な、例えば強酸や強酸化剤のような試薬を用いる必要がある。電気化学的な剥離は比較的欠陥が少なく単層剥離が可能であるが、大量生産に向いていない。次にボトムアップ型の製造方法では原料として有機ガス²⁵や小分子²⁶を用い、触媒基板上に製膜する化学気相成長法（CVD）が主に用いられている。触媒能の高い銅やニッケル基板を用いることで、非常に欠陥の少ないグラフェンが得られる。しかしながら、特定の基板上にしか製膜できないといった制約や、基板に 1 枚ずつ作製するので大量生産には向いていない。

その他炭素材料では、代表的なものとして前述したカーボンブラックや炭素繊維（PAN系およびピッチ系）がボトムアップ型、特に有機物の炭素化により合成できるため、大量生産に向いており、研究・工業化が進められている。カーボンブラックは石油やアセチレンを炭素化することで、微細かつ、高い導電性を有する炭素材料となる。また、活性炭はヤシ殻や石炭等の天然物を炭素化（ボトムアップ型）した後、賦活すること（賦活工程はトップダウン型の工程）で高い表面積を有する炭素材料となる。これらはすでに工業化され広く一般的に利用されている。炭素材料（特にグラフェン様物質）の製造方法としては、トップダウン型製造は上述した通り、多くの問題があるため、ボトムアップ型で単純な原料・プロセスを用いて製造することが求められているが、これまでは大量生産と共に、高い構造制御を両立したプロセスは存在しなかった。つまり、今後は、いかに高品質（=高い構造制御）なものを単純な原料・プロセスを用いて製造することができるかが重要となる（図3）。

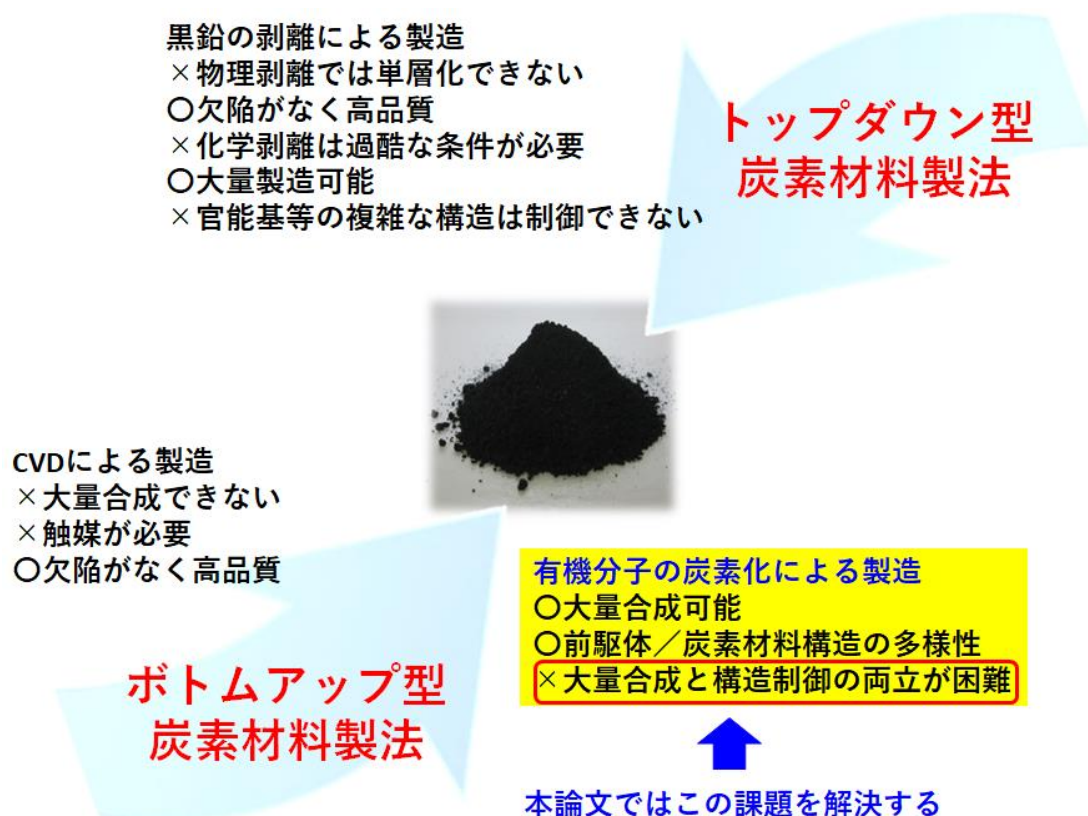


図3 ボトムアップ型炭素材料製法における有機分子の炭素化による製造方法の重要性

第2節 本論文の目的（工業生産性と構造制御の両立）

構造が制御された炭素材料の製造方法において、高い構造制御率（目的とする構造が、得られた炭素材料中にどの程度維持されているか）を持つことは重要であるが、それと同時に、低コストで高い生産性を有することが重要である。これまでに開発されてきた高構造制御炭素材料（例えばグラフェン、CNT）は、CVDにより触媒能を有する基材上に高純度のガスを使用し、高温条件で気相成長される^{4,25}。これらの手法は高品質な炭素材料の製造に重点を置いているため、基本的にコストは度外視されている。近年、プロセスを改良し、コスト低減に向けた検討も行われているが、本質的に大幅な低価格化は困難である²⁷。一方、活性炭やカーボンブラックといったバルクの炭素材料ではコストが重視され、大量生産されているが、本論文で扱うような構造制御は基本的に重要視されていない。

これからの高機能性炭素材料の製造方法としてはコスト、つまり工業生産性と、構造制御を両立した炭素材料の製造方法を開発していくことに大きな意義がある。さらに、構造が制御され、工業生産性にも優位な製法が確立されることと同様に、それらを使用した用途開発（工業的応用）も重要である。本論文では、基礎研究の側面が強い炭素材料の構造解析と共に、工業化を視野に入れた製造方法と工業的応用に関する材料開発を行う（図4）。

本論文では、構造制御を志向する局所構造として、①反応性・相互作用性を有する炭素材料エッジの制御、②溶解性に着目した酸素官能基の制御を念頭に、工業生産性を志向したボトムアップ型の製法を組み合わせた開発を論じる。さらに開発した炭素材料を用いて、(1) ガスセンサ、(2) 抗酸化剤、(3) カーボンコート技術（導電性付与、潤滑性付与用途）の応用検討を行った。

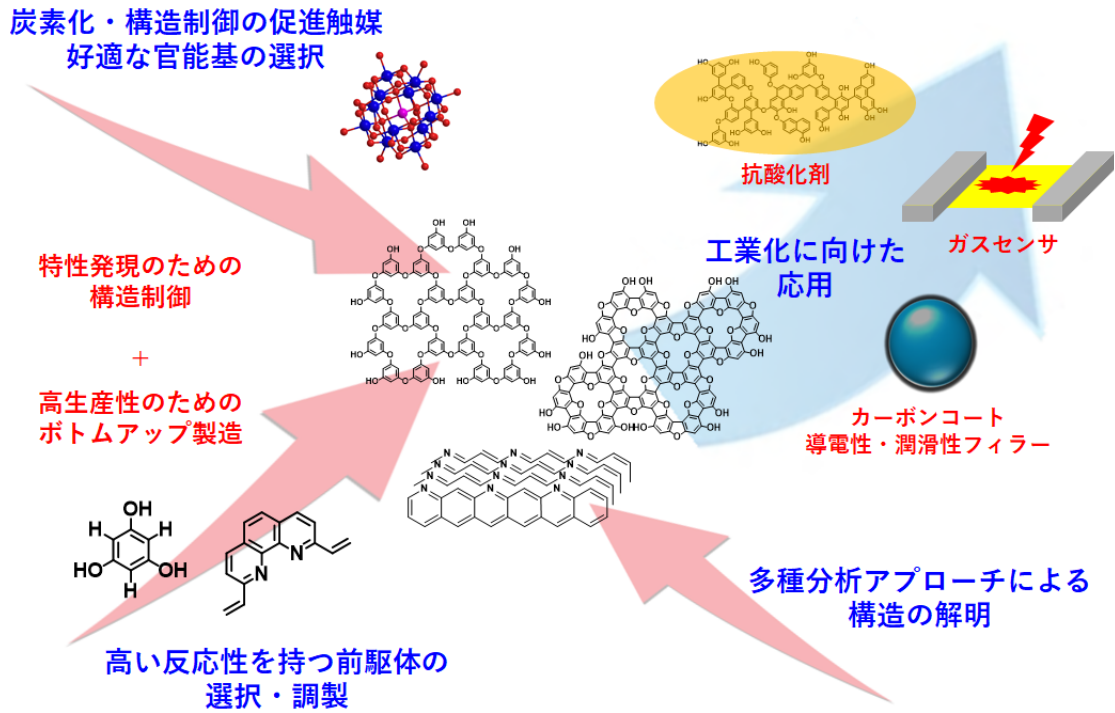


図 4 本論文の目的：構造制御された炭素材料のボトムアップ型合成と用途開発

第3節 本論の着目点

第1項 エッジ構造の制御

炭素材料のエッジ構造は、バルクの炭素材料ではその相対的な存在量は小さいが、炭素材料自身のサイズが小さくなるにつれて相対的な存在量が大きくなり、炭素材料の特性に大きく影響してくる。エッジ構造を多く有するナノ炭素材料として、グラフェンナノリボン (GNR) が知られている。従来から CNT を酸化的手法で開環・開裂させる手法が盛んに研究されているが、用いる CNT の直径や、カイラリティの違いにより開裂したエッジも多種多様になるという問題があった²⁸。近年ではより構造制御に特化した手法として、低分子化合物からのボトムアップ法により、かなりの精度でアームチェアエッジを構造制御できる手法が見出された²⁹。しかしながら、化合物の設計が複雑であり、工業化を考える上では低コストでの提供は不可能に近い。ボトムアップ型の炭素材料は理想的には前駆体化合物の構造が壊れることなく分子間で縮合し炭素化することが求められるが、一般的な炭素化温度では構造を維持させることが難しい。解決策としては大きく分けて2種類ある。1つ目の手法は、前駆体化合物に炭素化温度に耐えることのできる構造を選択する方法である³⁰。しかしながら、安定な構造は単純な構造（例えば縮合芳香族炭化水素）が多く、機能発現の観点から、種々の官能基やヘテロ元素を導入したい場合は、反応性が高く炭素化温度に耐えることのできないものが多い。また、今回のようなエッジ構造を炭素材料中に残すことを考えた場合、エッジの種類によっては反応性が高く、これも同様に炭素化温度に耐えることができないと考えられる。そこで2つ目の手法として、前駆体の炭素化温度を下げることで、つまり、炭素材料中に残したいエッジ構造とは別に反応性の高い構造を導入することである。維持したい構造の分解温度よりも低温で炭素化するような官能基の設計・導入を行うことで、維持したい構造をそのままに炭素化することが可能となる。

これまでの先行研究において、低温で炭素化する反応性官能基を有する低分子化合物から出発して炭素材料のジグザグエッジおよびアームチェアエッジの構造制御に着目したものがいくつか存在する^{31,32,33}。これら先行例は低温で炭素化する反応性官能基としてブロモ基を選択している。有機合成分野でハロゲン基は芳香族化合物同士のカップリング反応において広く利用されており、単純加熱によるカップリングや触媒反応によるカップリングが従来から報告されている。これら炭素材料の先行例では基板の触媒効果や、別途 Ni 触媒

を用いて炭素化している。両者ともにエッジ構造（ジグザグおよびアームチェアエッジ）をそれぞれ良好に維持し、かつ GNR の幅も制御されている。しかしながら、前者はエピタキシャル成長させた清浄な金基板等を用いる必要があることや、蒸着プロセスが必要となり、大量合成に向かない。後者は有機反応的な液相合成であり大量生産に向くが、触媒に用いた Ni 成分が炭素材料中に残り、致命的な不純物となってしまっている。また、原料の大量入手・合成も困難である。

以上のことから、反応性の基板等の担体や不純物となる触媒も必要ない炭素化（前駆体同士のカップリング反応）が可能な前駆体を開発することが重要となる。

第 2 項 ヘテロ元素を含む官能基の構造制御

酸素原子および窒素原子は炭素原子に次いで広く有機化合物の骨格を形成する元素であり、炭素材料中に存在することで、他材料や他分子との相互作用を発現する。このようなヘテロ元素ドーピング炭素材料のトップダウン型製法として、炭素材料にヘテロ元素を後から導入（ドーピング）する手法も種々検討された^{34,35}。これらはグラファイト、グラフェン、CNT などの炭素材料に酸素、窒素の他、ホウ素、硫黄、リン、ハロゲン等の原子がドーピングされている。ドーピング方法としては、アンモニアプラズマをグラフェンに作用させて窒素ドーピングするもの³⁶、ハロゲンガス雰囲気下、ボールミルによるメカノケミカル法でドーピングするもの³⁷、炭素材料と共にドーパントとなる元素を有するホウ酸、アルキルチオール、アルキルリン酸等を熱分解させドーピングするもの³⁸等が挙げられる。しかしながら、これら手法では狙った位置や、構造を選択的に形成できるものではなく、ドーピングにより構造制御を志向した方法はこれまで検討されていない。

一方、ボトムアップ型の製法として、これまでに酸素官能基を有する分子、窒素官能基を有する分子の炭素化が検討されてきた。例えば、含酸素ポリマーであるレゾルシノール樹脂を炭素化したもの³⁹、含窒素化合物であるメラミンを炭素化したものが挙げられる⁴⁰。しかしながら、これらは特に官能基の構造制御について検討したわけではなく、単純に得られた炭素材料の物性を評価したり、炭素化温度の違いによる特性変化を示したにすぎず、本研究のように、前駆体の構造を炭素材料中に厳密に維持させることに関しては言及されていない。

い。さらに、炭素材料としては sp^2 炭素骨格（芳香族骨格）の形成が要求されるが、用いる原料が例えば先行例のようなポリマーであると、 sp^3 炭素がそもそも多く、炭素化しにくいことも課題として挙げられる。窒素グラフェン様材料をボトムアップにより構造制御した例として、ヘキサアミノベンゼンとトリキノイルを脱水反応させたもの⁴¹、1,3,5-トリシアノベンゼンもしくは 2,4,6-トリシアノ-1,3,5-トリアジンを塩化亜鉛触媒下で環化反応させたものがある^{42,43}。これらは非常にきれいなグラフェン様構造を形成し、高い半導体特性や酸素還元活性を示すことが述べられている。しかしながら、原料のアベイラビリティが低く、また、シアン化合物のような高毒性なものや、ニトロ化合物のような爆発性の高いものが必要である等、工業生産に向かない。後者も過剰量の塩化亜鉛触媒が必要であり、致命的な不純物となる。

以上のことから、工業化を志向した場合はアベイラビリティが高く、安全かつクリーンな原料・プロセスが必須となる。

第3項 炭素材料の用途開発

本論文では、各章で得られた特徴ある炭素材料を実際に種々の用途で評価し、工業的な応用を提案する。まず第2章で得られた窒素原子を有するエッジ構造をガスのセンシングに利用した。ガスセンサとして使用する場合は特定の分子のみ標的にする必要がある。これまでも、例えばグラフェンを用いた高感度ガスセンサが種々検討されてきた^{44,45}。しかしながら、単純なグラフェンは様々な分子に対して感度を有するため、たとえ高感度であってもあらゆる分子に反応してしまうのであっては実使用ができない。そのためにはセンシングを阻害する他の構造は炭素材料中に存在させないことが必要であり、本論文のような構造制御が重要となる。窒素原子を有するエッジで構造制御された炭素材料を用いて、二酸化炭素に対して選択性を有するセンサの開発を検討した。

次に第3,4章で得られた可溶性含酸素炭素材料の、豊富に存在する酸素官能基（特にフェノール性 OH 基）の抗酸化性を利用し、可溶かつ耐熱性に優れた抗酸化剤を検討した。これまでにフェノール性 OH 基の高い還元力を利用した抗酸化剤用途が広く研究・開発されており⁴⁶、中でもフェノール性 OH 基を多く有する天然物として、ビタミン C⁴⁷、ポリフェ

ノール⁴⁸が抗酸化剤として、オイル添加剤、食品添加物等、日常的に利用されている。ただし、これら抗酸化剤は熱に対して不安定である^{49,50}。また、合成低分子抗酸化剤として広く利用されている 2-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール (BHT)、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール (BHA)、2-t-ブチルヒドロキノン (TBHQ) では低分子であるがゆえに高温で揮発してしまう問題があった。本論文の可溶性炭素材料は、炭素材料としての安定性 (高耐熱性) がこのような抗酸化剤の欠点克服に期待できる。さらに、可溶であるために対象となる易酸化体の中に均一に溶解させることが可能になり、高い抗酸化性を発揮できると考えられる。

最後に可溶性を活かした用途として、他の材料表面にカーボンコートする用途を提案した。これまでの先行例でもコーティング方法は種々存在するが、例えば、単純に無機材料と有機化合物を混合焼成し無機材料表面を炭素被覆する成膜方法^{51,52}、化学気相成長法による気相製膜方法⁵³、酸化グラフェンを用いた液相製膜方法^{54,55,56}、無機材料に有機分子を結合させた後、炭素化製膜する方法^{57,58}等が挙げられる。これらの手法にはメリットおよびデメリットが存在すると考えられる。単純に無機材料と有機化合物を混合焼成し無機材料表面を炭素被覆する成膜方法 (混合焼成法) では、工程が単純であり、工業的にも有利であると考えられるが、余分な炭素成分を除去するという工程がなく、また焼成により無機材料と強固に結合したり、不溶化することで、除去自体が困難であると考えられる。次に化学気相成長法による気相製膜方法 (CVD 法) は、無機材料に対し、原料ガス流量、温度等の条件を整えることで、均一にかつ狙った膜厚の炭素コートが可能である。ただし、気相反応であり、微粒子粉体のように細かく複雑な構造の無機材料では粒子同士の接触する部分や、陰になる部分にコートすることが困難であると考えられる。次に酸化グラフェンや有機分子を用いて液相でコートする手法は均一にコート出来る一方、無機材料の表面前処理が必要であったり、酸化グラフェンが無機材料に対し大きすぎたりする。有機分子による被覆では特定の結合を形成させるための前処理や、高コストな有機分子かつ汎用でない材料が必要となる。そのため簡便で均一にかつ工業的に優位な液相によるカーボンコート技術が求められている (図 5)。

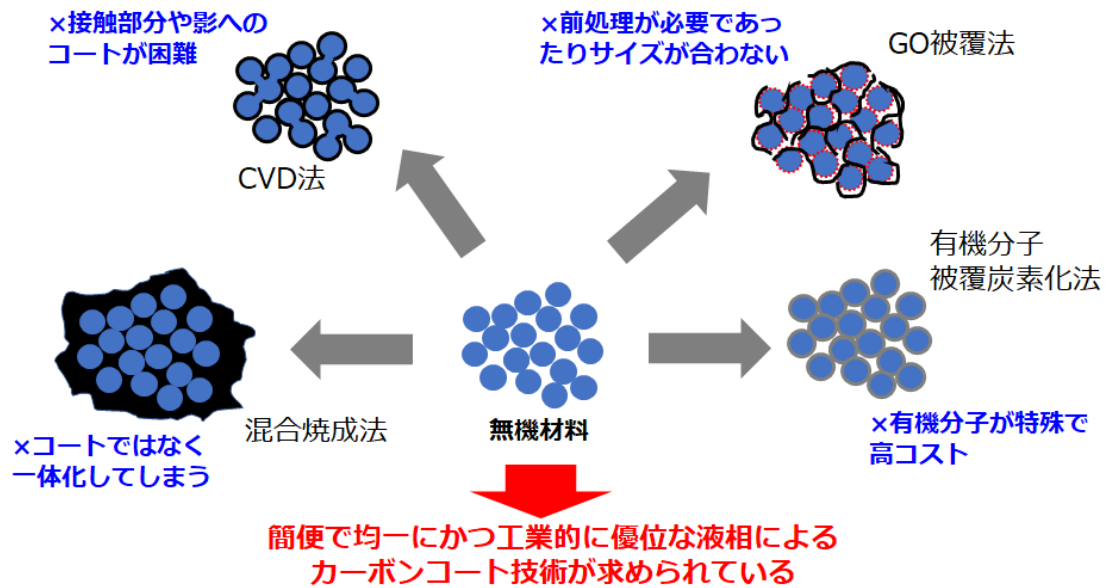


図 5 既存のカーボンコート法の課題

本研究の可溶性炭素材料は、豊富な酸素官能基が他の材料表面、例えば無機粒子表面と結合したり、強く相互作用することで簡便に複合化（コーティング）でき、さらに、余分な炭素部分は容易に溶媒洗浄により除去できる。そのためカーボンコートを液相プロセスで行うことが可能となる。液相コートであれば、対象が複雑な形状であっても、気相コートのように影ができたりせず、接触している部分に対しても隅々までコートでき、また、最表面以外の余分な炭素成分は洗浄により除去されるので、非常に薄く均一にコートすることが可能となる。

第2章 エッジ構造を制御したナノ炭素材料⁵⁹

第1節 背景と目的

前述の通り、炭素材料は電極、触媒担体、触媒、吸着剤、およびガスセンサに適用されている。特にこれらの用途では、ジグザグエッジ構造および1,10-フェナントロリン様構造が、それらの性能に重要な役割を果たすことが知られている⁶⁰。また、テトラセン様ジグザグエッジは容易に水素化されることが知られており、その能力は水素貯蔵として利用することができる⁶¹。さらに、種々の官能基はアームチェアエッジよりもジグザグエッジ上に高濃度で導入することができることも知られている⁶²。また1,10-フェナントロリン様構造は、窒素原子が効率よく金属イオンを配位し、吸着させることができる⁶³。

様々な用途での性能を向上させるためには、エッジの構造をコントロールし、かつエッジ量を高濃度で存在させることが重要となる。これまでにエッジ構造が制御された例として、グラフェンナノリボンのエッジ構造³¹、ヘテロ元素⁶⁴や空孔⁶⁵（空孔も見方によればエッジと見られる）を導入したグラフェンを、金のような金属基板上で合成した例がある。これらのアプローチは高い構造制御という観点からは有望であるが、ナノ炭素材料を得るためにはこれらの金属基板を除去する必要がある、この除去には高いコストが必要であることや、取り除けなかった金属が炭素材料中に残存し、炭素材料の特性に悪影響が出る可能性がある。さらに、これらの中でも特にジグザグエッジを有する前駆体化合物は本質的に反応性が高く、これら手法を用いてジグザグエッジの構造を制御した炭素材料の報告は非常に少ない⁶⁶。そのためエッジを利用した様々な応用のためには、よりよい構造制御手法が求められている。もちろん、金属基板を用いない研究も報告されているが^{41,67}、これらの合成法は低コスト化に向けて非常に重要な研究であるが、まだ開始されて間もない。これらの研究において最も重要になるのは適切な前駆体の選択である。しかしながら、数多くある前駆体候補を炭素化し、構造を解析しているのでは時間がかかりすぎ、現実的ではない。

近年、芳香族化合物や炭素材料に対する分光学や^{68,69}、熱分解^{70,71,72}に関する計算機解析が急速に発展してきた。ただし、例えば炭素材料のIRおよびXPSスペクトルシミュレーションと遷移状態の計算は、それらの複雑な構造を決定するために報告されているが、これらの計算もまだまだ困難で時間がかかってしまう^{17,19}。また同様に反応力場(ReaxFF⁷³)

を用いた分子動力学 (MD) シミュレーションが炭素化過程の解析に利用されてきている。MD シミュレーションを利用することで、より優れた前駆体を予測することができると考えられるが、これまでに MD シミュレーションを炭素材料の前駆体を短時間でスクリーニングするためのツールとしては利用されていなかった。

そこで本研究では、ReaxFF を用いた MD シミュレーションにより、ジグザグやアームチェアエッジなどのエッジ構造を制御するための炭素材料前駆体を選択する独自方法を開発した。この手法により、低温で反応 (重合) 開始する置換基としてエチニル基もしくはビニル基を前駆体化合物に導入することで構造制御が可能であることが示唆された (図 6)。実際に選択した前駆体を合成・炭素化し、拡散反射赤外フーリエ変換 (DRIFT) スペクトルの実験結果と DFT 計算を用いた IR スペクトルのシミュレーションを用いた解析により、炭素材料中に所望のエッジ構造が制御されていることを実証した。

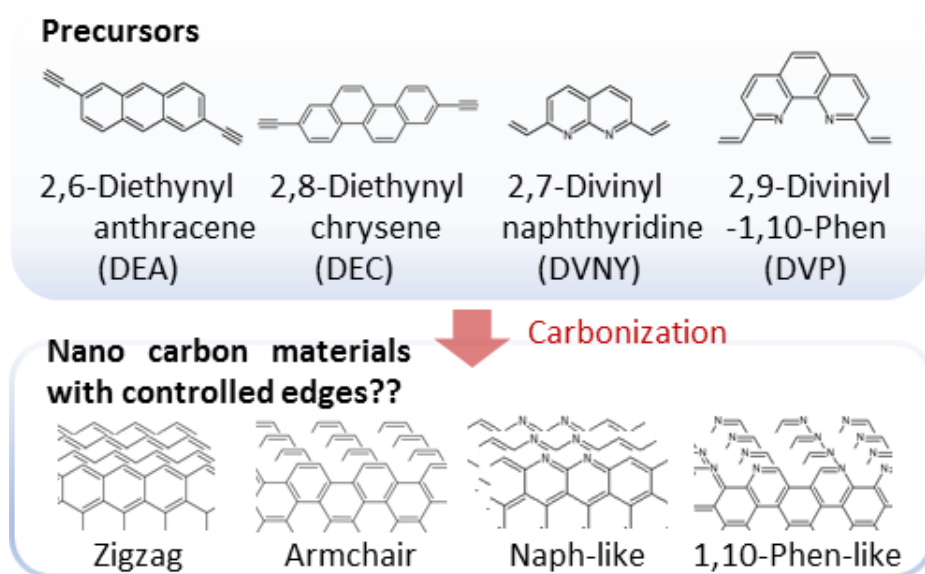


図 6 本章のコンセプト: 反応性置換基を有する、ジグザグまたはアームチェアエッジ型の前駆体 (炭素原子のみ、またはヘテロ原子含む) を用いることで炭素化し、得られた炭素材料の構造を制御する

第2節 実験

第1項 反応分子動力学計算 (ReaxFF)

分子の反応性とエッジ構造の維持状態を推定するための MD シミュレーションは、まず図 7 に示す様々なエッジ構造や反応性置換基を持つ芳香族化合物を、ADF ソフトウェアを用いて、 $3.5 \times 3.5 \times 3.5 \text{ nm}^3$ の空間にこれらの化合物 100 分子をランダムに配置させ、炭素化過程をシミュレーションするために ReaxFF を用いて、これらの化合物を 0 から 1500、2000、2500 および 3000 K まで 10 K (dT) の加熱速度で昇温し、各温度に保持した (窒素を含まない分子の場合は「CHO.ff」、窒素を含む分子の場合は「HCONSB.ff」を使用し、メソッドは Velocity Verlet+Berendsen、時間ステップ: 0.25 fs を使用した)。CHO.ff は炭化水素の酸化を計算して得られる力場⁷⁴であり、HCONSB.ff はアンモニアボランの脱水素と燃焼を計算して得られる力場⁷⁵である。

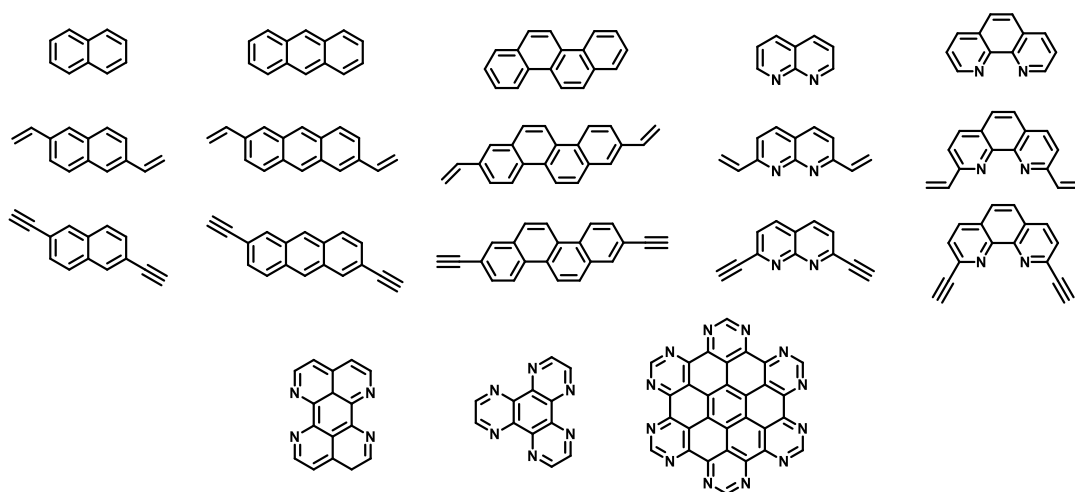


図 7 シミュレーションに用いたモデル化合物

ReaxFF での炭素化後の構造制御率は式 1 で算出した。これは ReaxFF による炭素化過程で、100 分子中 50 分子が反応した段階で、シミュレーションを止め、その反応した 50 分子の構造中の、それぞれの分子の活性部位の残存率を示す。後述するが、本章で採用した分子は図 8 に示す 4 種の化合物で、これらはシミュレーションによって最も構造制御率が高く、かつ合成可能な分子と見積もられた構造である。それらの活性部位はアントラセンの

9,10 位、クリセンの 4,5,10,11 位、1,8-ナフチリジンの 1,8 位、1,10-フェナントロリンの 1,10 位である。これらはエッジが制御された活性部位の比較用として選択した。

Structural control from ReaxFF [%]

$$= \frac{N (\text{Molecules with remained active sites})}{N (\text{Molecules of reacted precursors})} \times 100 \quad (\text{式1})$$

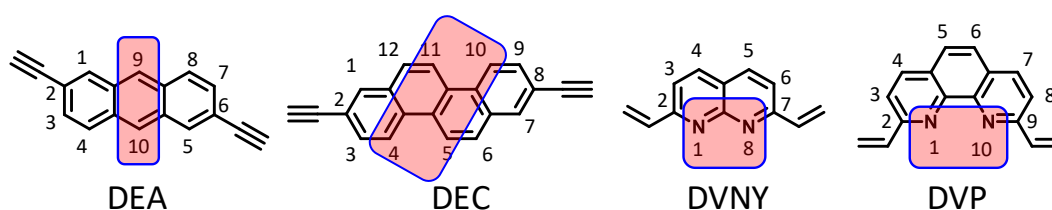


図 8 本章で採用・合成した前駆体化合物と、それらの活性部位（エッジ構造）

第 2 項 前駆体分子合成と炭素材料の調製

エッジの特徴を比較するために、図 8 で示した通り、ジグザグエッジを有する前駆体である 2,6-ジエチルアントラセン (DEA)、アームチェアエッジを有する前駆体である 2,8-ジエチルクリセン (DEC)、ジグザグエッジおよびピリジン窒素を有する前駆体である 2,7-ジビニル-1,8-ナフチリジン (DVNY)、並びにアームチェアエッジおよびピリジン窒素を有する前駆体である 2,9-ジビニル-1,10-フェナントロリン (DVP) を合成した。以下に詳細な実験条件を示す。

<DEA の合成>

2,6-ジブromoアントラセン（東京化成工業製、5.0 g）、ヨウ化銅 (I)（富士フィルム和光純薬製、0.5 g）、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム (II) ジクロリド（東京化成工業製、0.5 g）を 3 口丸底フラスコに投入し、室温で真空排気、窒素置換の操作を 3 回繰り返して脱酸素操作を行った。そこへ脱水テトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬製、125 ml）を加え、マグネチックスターラーで攪拌した。次にトリメチルシリルアセチレン

(東京化成工業製、10 ml) およびジイソプロピルアミン (東京化成工業製、25 ml) を加え 60°C で 7 時間反応させた。反応後、エバポレーターを用いて、テトラヒドロフランを除いた後、残分をそのままシリカゲルカラムクロマトグラフィー (関東化学社製球状シリカゲル、63-210 μ m、展開溶媒はクロロホルム、富士フイルム和光純薬製) により銅、パラジウムを除去した。金属分を除去した液は再びエバポレーターを用いて、クロロホルムを除いた後、メタノール/テトラヒドロフラン (富士フイルム和光純薬製、1:1, 100 ml) に溶かしマグネチックスターラーで攪拌しながら炭酸カリウム (富士フイルム和光純薬製、3.0 g) を加え、50°C で 30 分間反応させた。反応後、反応液を多量のイオン交換水中に投入し、クロロホルムで抽出し、有機層を 3 回水洗した。得られた有機層を硫酸ナトリウムで脱水した後、エバポレーターを用いて、クロロホルムを除いた。残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒はヘキサン) により精製することで、1.2 g の DEA を得た。

DEA (yield 36 %): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3.22 (s, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.94 (d, 2H), 8.18 (s, 2H), 8.34 (s, 2H)

<DEC の合成>

DEC は DEA と同様の操作により合成した。原料は 2,6-ジブromoアントラセンの代わりにクリセン-2,8-ジイル-ビス(トリフルオロメタンスルホネート) (ウシオケミックス提供)、を用い、DEC の精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒はクロロホルム) により精製することで、2.1 g の DEC を得た。

DEC (yield 79 %): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3.23 (s, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.97 (d, 2H), 8.16 (s, 2H), 8.70 (t, 4H)

<DVNY の合成>

2,7-ジクロロ-1,8-ナフチリジン (シグマアルドリッチ製、1 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (0.4 g) を 3 口丸底フラスコに投入し、室温で真空排気、

窒素置換の操作を3回繰り返して脱酸素操作を行った。そこへトルエン (35 ml)、トリブチルビニルすず (東京化成工業製、3 ml) を加え 110°C で 7 時間反応させた。反応後、エバポレーターを用いて、トルエンを除いた後、残分をそのままシリカゲルカラムクロマトグラフィ (シリカゲルに炭酸カリウムを 10:1 で混合したものをいい、展開溶媒はヘキサン/アセトン 10:1、すべて富士フィルム和光純薬製) により精製することで 0.15g の DVNY を得た。

DVNY (yield 17 %): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 5.71 (d, 2H), 6.45 (d, 2H), 7.08 (q, 2H), 7.60 (d, 2H), 8.09 (d, 2H)

<DVP の合成>

DVP は DVNY と同様の操作により合成した。原料は 2,7-ジクロロ-1,8-ナフチリジンの代わりに 2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン (東京化成工業製) を用いることで、0.2 g の DVP を得た。

DVP (yield 22 %): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 5.72 (d, 2H), 6.36 (d, 2H), 7.29 (q, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.86 (d, 2H), 8.21 (d, 2H)

<炭素材料の調製>

一端を閉じたガラス管にそれぞれ前駆体を入れ、50°C で真空乾燥した後、真空状態でアンブル封入を行った。それぞれのアンブルを 473 または 773 K で 1 時間加熱することで、炭素材料を調製した。

第3項 分析手法およびスペクトルシミュレーション

得られたサンプルは元素分析 (CE-440F Exeter Analytical, Inc.)、DRIFT 分光法 (FT/IR-4200, JASCO) および XPS (MgK α :10 mA、10 kV、40 eV、Axis Ultra D1d、島津製作所) を用いて分析した。

まず DEA および DEC の構造制御率を DRIFT 結果より推定した。DRIFT ではエッジの sp²C-H 振動において、エッジ構造により SOLO、DUO、TRIO、QUATRO に分類できる (図 9) ⁶⁹。

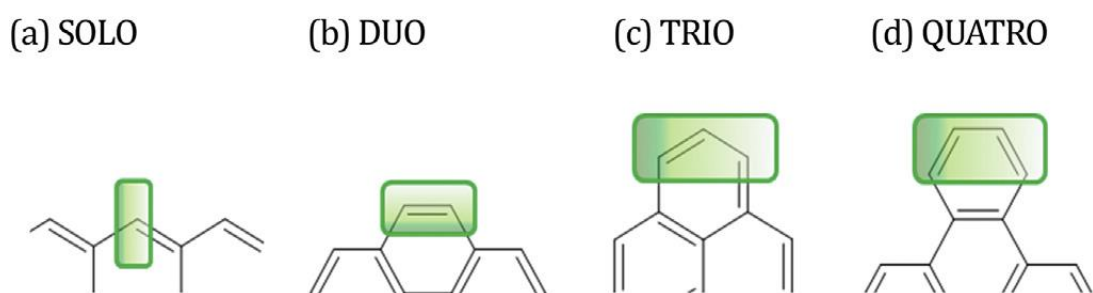


図 9 エッジの sp²C-H の分類。緑色で示した部分がそれぞれ (a) SOLO (910-860 cm⁻¹、(b) DUO (860-800 cm⁻¹)、(c) TRIO (810-750 cm⁻¹)、(d) QUATRO (770-720 cm⁻¹)

DRIFT スペクトルから計算される構造制御率は式 2 で定義した。つまり SOLO および DUO のピーク面積を 473 および 773 K での熱処理の前後で比較することによって得られた。ただし、SOLO および DUO のピーク面積は式 3 で定義した。これは TRIO、QUATRO および帰属できないピークの影響を排除するためである。この SOLO の領域はアントラセン様ジグザグ端とグラフェン様ジグザグ端の両方を含む。同様に、DUO の領域にはクリセン状のアームチェアエッジとグラフェン状のアームチェアエッジの両方が含まれる。

Structural control from **DRIFT spectra** [%]

$$= \frac{\text{Areal \% (either SOLO or DUO at either 473 or 773 K)}}{\text{Areal \% (either SOLO or DUO at room temperature)}} \times 100 \quad (\text{式2})$$

Areal % (either SOLO or DUO from DRIFT spectrum)

$$= \frac{\text{Area (either SOLO or DUO)}}{\text{Area (SOLO + DUO)}} \times 100 \quad (\text{式3})$$

次に DVNY および DVP の構造制御率は XPS 結果より推定した。窒素原子周りの構造制御率については N1s XPS から得られたスペクトルより、我々の以前の研究と同様に式 4 のように定義した⁶⁷。ただし、この定義は簡易的なものである。例えば、今回、重要となる 1,10-フェナントロリン窒素や 1,8-ナフチリジン窒素と単純なピリジニック窒素は分離して定義することができない。厳密には金属イオンの配位を利用した分析が必要であるが^{76,77}、今回はもとの原料構造からどの程度維持されているかの確認のためであるので、この点は考慮せずに簡易な定義とした。

Structural control from N1s XPS spectra [%]

$$= \frac{\text{Area (one functional group at 773 K)}}{\text{Area (all functional groups at 773 K)}} \times 100 \quad (\text{式4})$$

DRIFT および XPS のシミュレーションについては、原料分子および二量体分子をモデル分子として使用し、Gaussian09⁷⁸を用いて DFT (b3lyp/6-31g (d) integral = grid = ultrafine) 計算を行った。まず DRIFT シミュレーションでは半値幅を 11.8 cm⁻¹ とし、スケールリングファクターを 0.96 とした。さらに 650-1000 cm⁻¹ の範囲では+20 cm⁻¹、2700-3500 cm⁻¹ の範囲では-40 cm⁻¹ の補正を行った。これらのスケールリングファクターおよび補正は、様々な芳香族化合物の計算スペクトルと実験スペクトルを比較したこれまでの当研究室での知見に基づいている^{15,17,19,67,79,80,81,82}。

第3節 結果と考察

第1項 ReaxFFによる前駆体選択



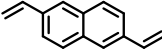
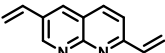
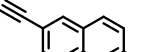
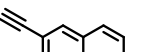
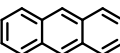
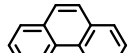
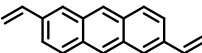
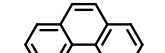
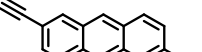
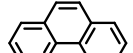
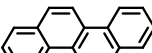
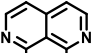
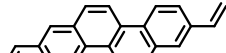
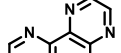
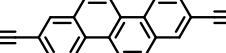
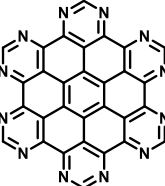
まず、反応性官能基の有無、種類の比較のための ReaxFF シミュレーションに用いた化合物、結果を表 1-1、1-2 に示した。また、これらの結果の中で合成可能であり、かつ最も構造制御率の高かった 4 種のサンプルについては異なる温度での ReaxFF シミュレーション結果を表 2 に示した。この計算に使用した温度は、第 2 章-第 2 項<炭素材料の調製>で行った実験と比較して、高温 (1500 K 以上) であるが、これは計算時間を短縮するためである。基本的に、反応性または熱的に不安定な官能基のない前駆体は、3000 K で反応するが、シミュレーションの結果から、水素ラジカルがガスとして形成され、カップリング反応 (図 10 および 11) と共に熱分解が進行した。これは形成された水素ラジカルが前駆体または多量体を攻撃し熱分解が主に進行したためと推定できる。エチニル基やビニル基などの反応性官能基を有するものと有さないものを比較すると、反応性官能基を有するものが効果的であった。また前駆体の H/N の元素モル比率が減少すると、活性部位あたりの構造制御率は増加した (表 1-2)。これは、もとの前駆体に水素原子 (すなわち C-H 構造) が少ないと、熱処理により生成する水素ラジカルも減少し、熱分解が抑制されたからである。前駆体中の水素の割合の低減は、構造制御を改善するための重要な要素の 1 つであることを示している。さらに、従来の研究でもエチニル基をもつ Ni ポルフィリンが 873 K での炭素化後に前駆体の構造を保持することがわかっている⁸²。この研究における ReaxFF の結果として、前駆体構造中に水素分子があっても、エチニル基の効果により少数の水素ラジカルしか形成せず、さらにエチニル基の三重結合は熱的に安定していたため、エチニル基が構造制御率を向上するために働いていると考えられる。ナフチリジン (表 1-1 の Entry10-12) とフェナントロリン (表 1 の Entry13-15) でも、構造制御率はエチニル基を有する前駆体が有さないものよりもはるかに高かったが、含窒素芳香族化合物ではエチニル基の導入が合成的に難しかったため、合成可能であったビニル基を採用した。シミュレーション結果はビニル基の導入も構造制御に効果的であることを示している。したがって、DEA、DEC、DVNY、DVP の 4 つの化合物の分析に焦点を当てた。

これら 4 つの化合物から調製した炭素材料の構造を調べるために、1500 から 3000 K までの加熱シミュレーションを、反応率が 50%に達した後も継続した。これは、反応した

前駆体分子の数が 50%以上(転化率 50%以上)になったことを意味する(図 10 および 11)。また 6 個未満の炭素分子を有する小分子は、炭素化を促進し、前駆体をガス化させてしまうため系から除去して議論した⁷²。まず DEA と DEC では、ReaxFF を用いた加熱シミュレーション後、図 8 で説明した DEA と DEC の活性部位はほとんど維持されていた(表 2)。初期段階ではエチニル基はほとんど互いに反応した。しかし、一部のエチニル基はアントラセンまたはクリセン自身と反応した(図 10)。例えば、DEC の 1 位がエチニル基(図 10b)と反応し、DEC 中の SOLO 様エッジが反応している。これは後述する DUO 様エッジの割合が増加した DRIFT スペクトルの結果から説明できる(図 12b)。一方、DVNY と DVP では、エチレン、HCN、アンモニア、水素などの小分子が多量に発生したが、その活性部位(図 8)の維持はされていた(図 11)。ただし、DEA と DEC に比べるとその値は小さい。DVNY のビニル基はビニル基同士の反応よりもナフチリジン環の炭素との反応が優位であった。DVP も同様にビニル基同士よりも、ビニル基とフェナントロリン環の 5 位との反応が優位であった(図 11)。

これらの結果から、炭素化における構造制御は 2 つの要因があると考えられる。まず、1 つ目は前駆体中の水素原子(C-H 構造)の割合である。例えば、H/N の比が減少すると、活性部位に対する構造制御率は上がることから、これは構造制御において加熱により発生する水素ラジカルガスが最も悪影響していると考えられる。この水素ラジカルガスは前駆体や、反応した多量体を攻撃し、分解してしまう。2 つ目の要因は前駆体分子のエッジ構造が他の前駆体分子前駆体のエッジ構造が他の分子と反応しないように保護することである。前駆体に反応性官能基を導入することにより、前駆体の不必要な位置での反応を回避することができる。例えば、アントラセンの構造制御の割合は、2 つのビニル基を導入することによって 16%から 34%に増加した。2 つのエチニル基を導入することにより、比率はさらに 80%に増加した。同様に、フェナントロリンの構造制御の割合は 2 つのビニル基の導入により 14%から 46%に増加した。2 つのエチニル基を導入することにより、比率はさらに 88%に増加した。

表 1-1 ReaxFF により種々の前駆体化合物を 3000 K でシミュレーションされた構造制御率

Entry	Structure	Structural control [%]	Entry	Structure	H/N	Structural control [%]
1		20 (184 ps)*	10		-.**	-.**
2		28 (84 ps)*	11		5.0	32 (85 ps)*
3		66 (21 ps)*	12		3.0	48 (42 ps)*
4		16 (127 ps)*	13		4.0	14 (254 ps)*
5		34 (60 ps)*	14		6.0	46 (76 ps)*
6		80 (18 ps)*	15		4.0	88 (47 ps)*
7		10 (124 ps)*	16		2.0	30 (278 ps)*
8		40 (49 ps)*	17		1.0	18 (389 ps)*
9		76 (17 ps)*	18		0.5	4 (300 ps)*

* Time spent to reach conversion of 50%

** These values cannot be revealed for some reasons.

表 1-2 ReaxFF により種々の前駆体化合物を 3000 K でシミュレーションされた各活性部位の構造制御率

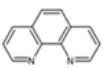
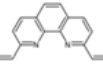
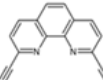
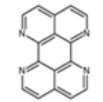
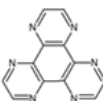

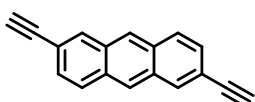
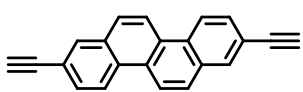
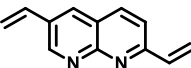
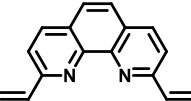
Entry	Structure	H/N	Structural control per active site
13		4.0	14
14		6.0	46
15		4.0	88
16		2.0	46
17		1.0	35
18		0.5	68

表 2 ReaxFF によりシミュレーションされた構造制御率

Precursors	Structural control obtained from ReaxFF at each temp. [%]		
	3000 K	2000 K	1500 K
DEA 	80 (18 ps) ^a	94 (26 ps) ^a	98 (125 ps) ^a
DEC 	76 (17 ps) ^a	84 (42 ps) ^a	92 (69 ps) ^a
DVNY 	32 (85 ps) ^a	N.A. ^b	N.A. ^b
DVP 	46 (76 ps) ^a	N.A. ^b	N.A. ^b

a Time spent to reach conversion of 50%

b These could not be obtained because of the low reactivity.

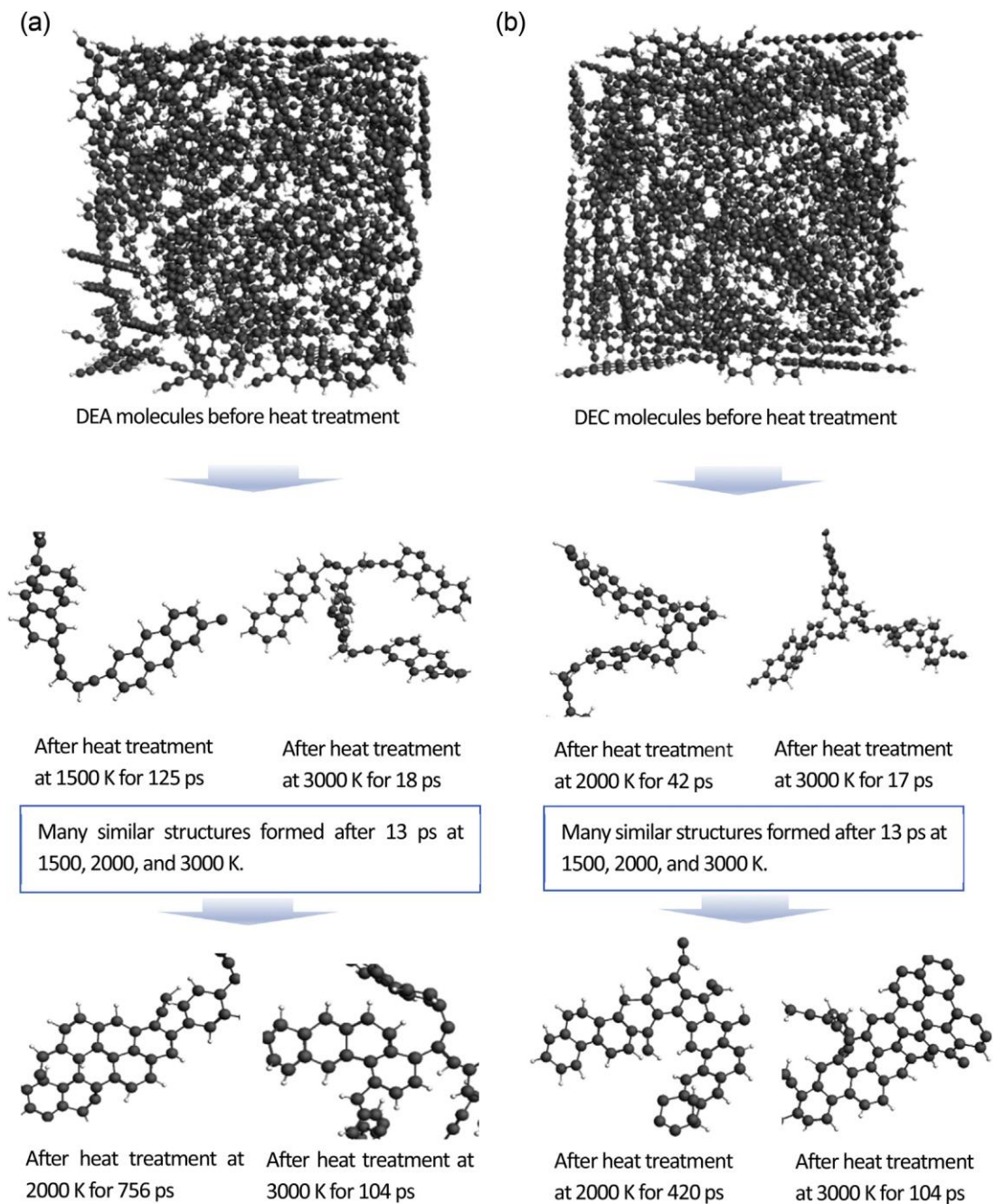


図 10 ReaxFF シミュレーション：1500-3000 K での加熱前後の DEA および DEC の構造 (a) DEA (b) DEC。最初の矢印の上にある構造は熱処理前の構造、最初の矢印の下の構造は反応開始時の代表的な構造、二番目の矢印の下の構造はさらに反応が進んだ構造。黒球：炭素原子、白球：水素原子

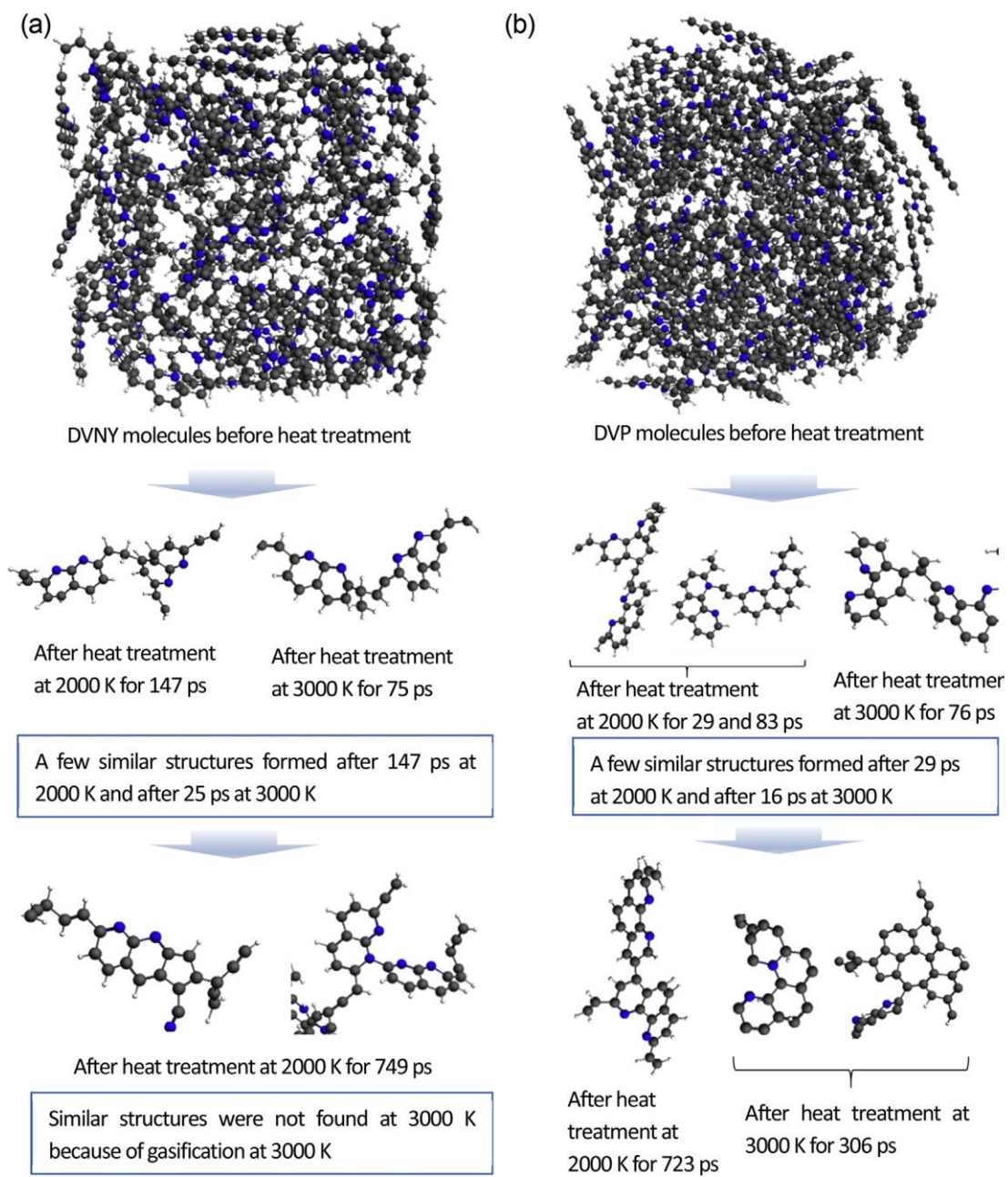


図 11 ReaxFF シミュレーション：2000-3000 K での加熱前後の DVNY および DVP の構造 (a) DVNY (b) DVP。最初の矢印の上にある構造は熱処理前の構造、最初の矢印の下の構造は反応開始時の代表的な構造、二番目の矢印の下の構造はさらに反応が進んだ構造。黒球：炭素原子、白球：水素原子、青球：窒素原子

第 2 項 拡散反射法赤外吸収分光 (DRIFT) & X 線光電子分光 (XPS)

図 9 に示した通り IR 分析ではエッジを、SOLO (910-860 cm^{-1})、DUO (860-800 cm^{-1})、TRIO (810-750 cm^{-1})、QUATRO (770-720 cm^{-1}) に分離することができる。そこで、図 12 に 473 K および 773 K で加熱した DEA および DEC の実験で得られた DRIFT スペクトル、試料の外観、元素分析データ、ならびに DEA および DEC とその二量体の IR スペクトルシミュレーションを示す。DEA と DEC の色は、それぞれ 473 K でオレンジと茶色から暗褐色に、773 K で黒色に変化した。これは DEA と DEC が 773 K で炭素化したことを示す。まず原料 DEA は 875 と 910 cm^{-1} に SOLO のピークと、805 cm^{-1} に DUO を示し、アントラセンは SOLO と QUATRO に由来するピークを示した。473 K では、DEA の 910 cm^{-1} の SOLO ピークは二量体形成のため 902 cm^{-1} にシフトし、DUO に由来する 795 と 815 cm^{-1} のピークが出現した。773 K で DEA スペクトルのピークの FWHM は増加したが、エッジである SOLO の割合は 100% のままであった。ジグザグ端は反応性で、炭素化時に消失しやすい傾向があることはよく知られているが、DEA のジグザグ端は炭素化後も残存していた。

次に、DEA の実験 DRIFT スペクトルの面積から計算した構造制御率は 100% で、ビニル基を有するアントラセンの 73% や、無置換のアントラセンの 44% よりもはるかに高く、これは ReaxFF の結果と同じ傾向であった。次に、原料 DEC は 807 と 823 cm^{-1} に DUO のピークを示した。DEC は 893 cm^{-1} で SOLO 様の端部を含んでいたが、エチニル基の存在のためにクリセンとは異なり QUATRO を含んでいなかった。473 K では、DEC 二量体の形成により 880 cm^{-1} にピークが現れた。773 K では、DEC のスペクトルにおけるピークの FWHM は増加したが、エッジである DUO の構造制御率は維持された。DEA の SOLO および DEC の DUO が維持された理由の一つは、473 K 以下の温度で前駆体同士が反応できることである。一般的に、ジグザグ端のような活性端サイトは、熱処理の際にジグザグ端の数を減少させることによって相互に反応し、二量体および、より大きな分子を形成する傾向があった。したがって、エッジを介しての二量化を避けるために SOLO または DUO 以外の位置を架橋することが必須である。つまり、本研究のような反応活性の高い置換基を導入することが重要となる。以上の結果から、官能基の効果でジグザグおよびアームチェアに富む炭素材料が調製されたことを実証できた。

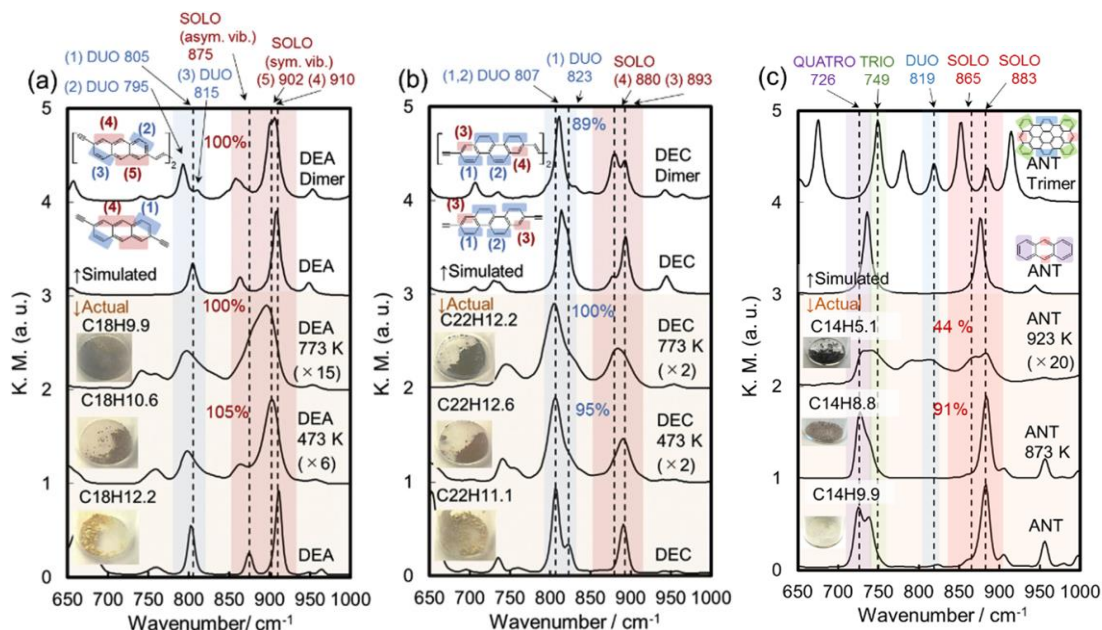


図 12 473 および 773 K で加熱した DEA (a) および DEC (b) の DRIFT スペクトル、DEA および DEC 単量体&二量体のシミュレーション DRIFT スペクトル、および構造制御率、ガラスバイアル中の試料外観、元素分析データ。比較として同様に 873 および 973 K で加熱したアントラセン (c) の DRIFT スペクトルも示した

図 13 は、473 K および 773 K で加熱した DVNY および DVP の N1s XPS スペクトル、外観および元素分析データ、並びにシミュレートした N1s XPS スペクトルを示す。773 K で、DVNY は 48% の構造制御率を示したが、DVP は 77 % を示した。DVP と 1,10-フェナントロリン間の構造制御率は互いに近かったが、773 K での DVP の色は黒色であった。一方、1,10-フェナントロリンの色は 773 K で茶色であったことから (図 14) 、DVP は 773 K で炭素化したが、1,10-フェナントロリンは炭素化しなかったことが示された。アミン (NR₃) は DVNY と DVP の両方で 773 K で生成した。ベーサル N は DVP で 773 K で生成した。アミン (NR₃) とベーサル N の生成は ReaxFF の結果として予測された。DVNY と DVP のようなビニル化合物を DEA と DEC のようなエチニル化合物と比較すると、ビニル化合物の構造制御率はエチニル化合物のそれより低く、ReaxFF で得られた構造制御率と相関した。本研究では、含窒素芳香族ではエチニル化合物を合成することはできなかったが、エチニル基の導入は窒素含有炭素材料の構造制御をより向上するはずである。なぜなら、

ReaxFF の結果ならびに DEA および DEC の結果はエチニル基の存在が高い割合の構造制御を示すことを示しているからである。

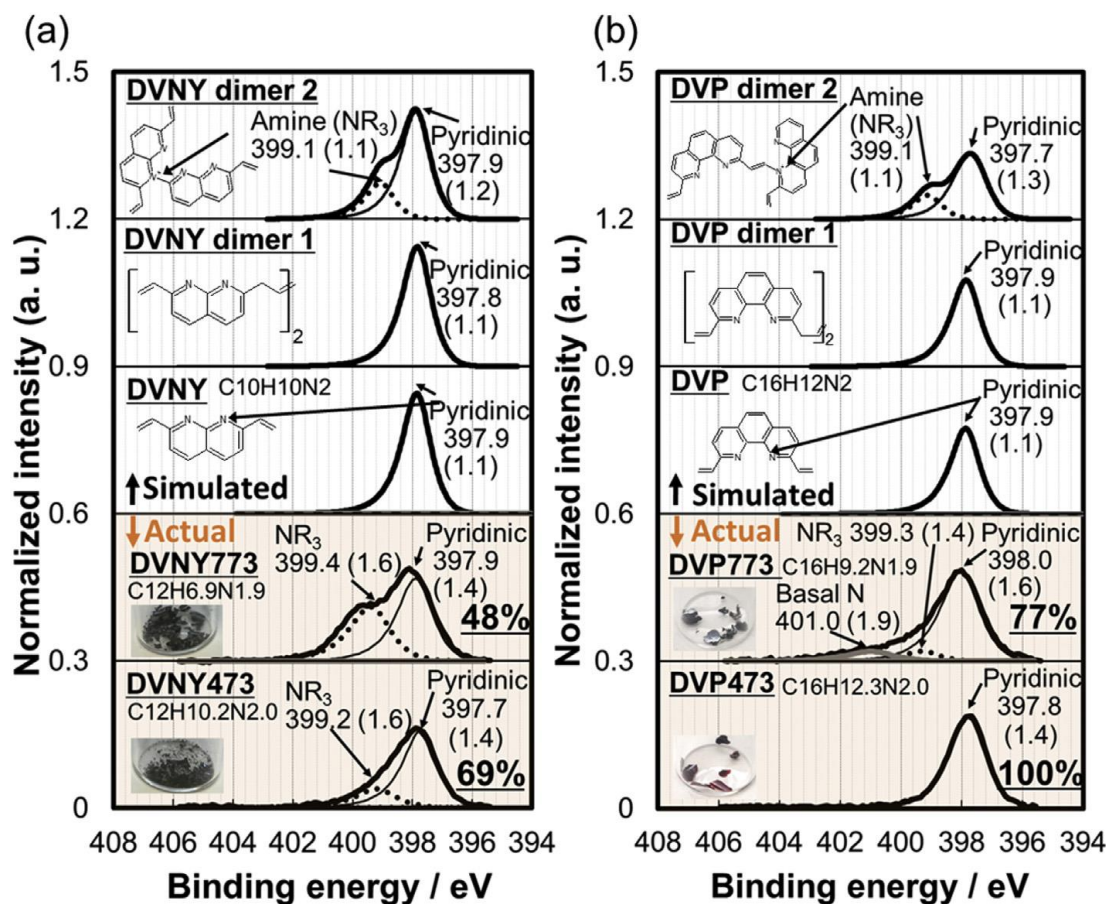


図 13 473 および 773 K で加熱した DVNY および DVP の N1s XPS スペクトル、DVP および DVP 二量体のシミュレーション N1s XPS スペクトル、および構造制御率、ガラスバイアル中の試料外観、元素分析データ。合成した DVP と DVNY は低融点のため分析できなかった。官能基以下の数は各ピークの結合エネルギーと FWHM

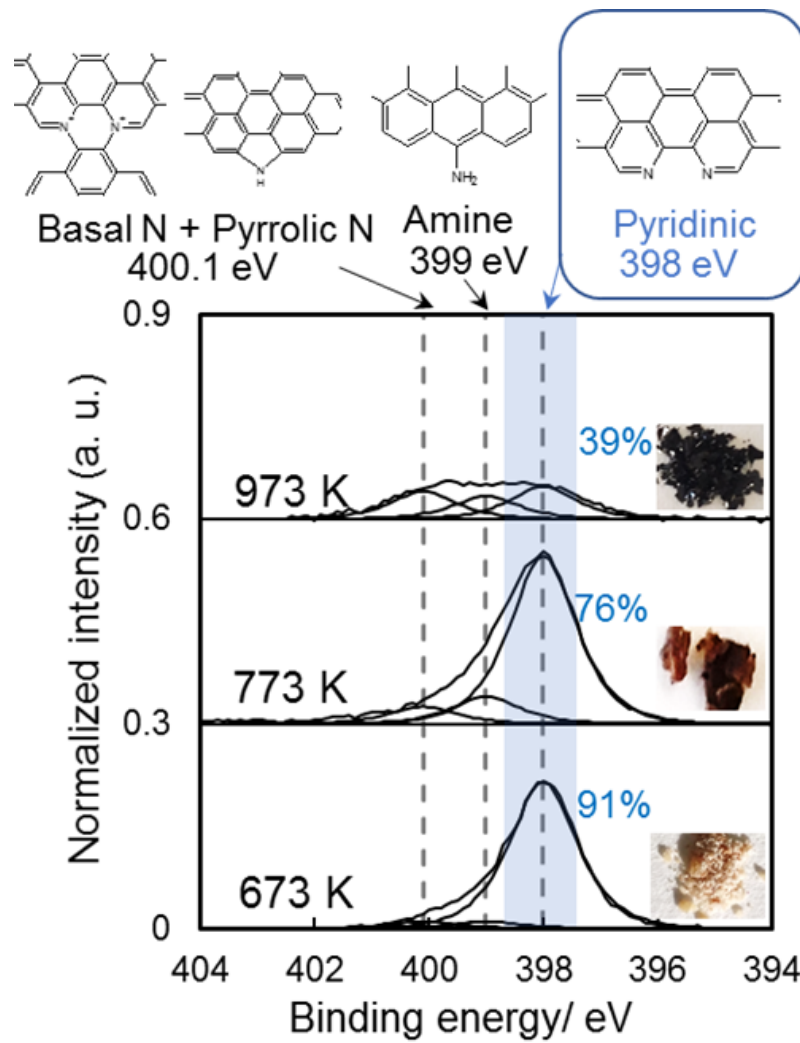


図 14 673-973 K で加熱した 1,10-フェナントロリンの N1s XPS スペクトルと加熱後の外観像

第4節 本章の結論

本研究では、種々の化合物の加熱後の状態を MD シミュレーションし、炭素化後でも前駆体のエッジ構造を維持できる最も可能性の高い前駆体を選択した。前駆体中の H/N 比が減少すると、前駆体中の活性サイトは加熱後も維持される傾向があった。これは、熱処理時に生成した水素ラジカルによって攻撃される熱分解を抑制するためであり、水素の少ない前駆体が炭素材料のエッジ構造を制御するのに好ましいことを示している。また、エチニル基やビニル基のような反応性官能基の導入は、それらの官能基が低温で架橋し、炭素化温度を低下させ、活性部位での分解反応を回避するので炭素材料の構造を制御するのに有効であった。実際の実験ではシミュレーションにより高い構造制御率が期待でき、かつ合成可能である DEA、DEC、DVNY、DVP の 4 つの前駆体を選択した。これらの前駆体を 773 K で炭素化すると、XPS スペクトルおよび DRIFT スペクトルから、DEA や DEC では前駆体のエッジ部の構造は実際に良く維持され、DVNY や DVP でも比較的高く維持された。

ただし、本研究の欠点として、炭素化温度を下げるために導入したエチニル基、ビニル基が、得られた炭素材料中にも大きな割合で存在することである。本研究ではエッジ等の構造にのみ注目し、それ以外の部位（エチニル、ビニル基）は排除して分析したが、実際に応用する場合にはこの部分も考慮する必要がある。そのため、反応活性官能基を用いることは重要であるが、その反応活性官能基が得られた炭素材料の不純物構造とならないような官能基の選択が求められる。この解決については次章の研究で検討する。

第3章 フロログルシノールから合成された可溶性炭素材料の検討⁸³

第1節 背景と目的

近年、注目されているグラフェン、CNT、フラーレンのようなナノ炭素材料や、広く工業化されている活性炭やカーボンブラックであっても、これらの炭素材料は一般に炭素含有率が高く、不溶性で分散性が低い。例えば、NMPのような溶媒に対する炭素材料の溶解性と分散性を向上させることは、炭素材料と他材料を複合化するような用途の開発において必須である。溶解度および分散性を改善するために、(1) 炭素材料の官能基化^{84,85}、(2) 分散剤の添加^{86,87}、および(3) 糖類、デンプン、および他の化合物などの酸素原子を有する前駆体の炭素化^{88,89,90}という3つのアプローチが考えられる。1番目のアプローチである官能基化は、グラフェンの大量生産法としての酸化グラファイト合成や、液体またはマトリックス中への分散法としてのカーボンナノチューブの官能基化が長年研究されてきた。しかしながら、これらのプロセスは、一般に炭素材料の合成、官能基化、および官能化によって生成される不要な化学物質の除去などの複数の工程を含む。さらに、一般的に様々な官能基が導入されており、解析は非常に複雑であり、官能基の構造制御は困難である¹⁵。2番目のアプローチである分散剤の追加では、炭素材料の種類に応じて分散剤の分子構造を設計する必要があることと、分散剤自身が不純物となり特性に影響してしまう可能性がある。3番目のアプローチでの、前駆体としての酸素原子を持つ安価な化合物の利用は、安価な炭素材料を製造するための手法として有用である。ただし、これまでに溶解性や分散性の向上を目的とした検討は非常に少ない。この3番目のアプローチは、溶解度と分散性に関連する酸素含有率を向上させる点で最も有望である。しかしながら、報告されている前駆体のほとんどは、複雑な構造の炭素材料を形成する樹脂や天然物であり、より構造制御された炭素材料を得るためには、対称性の高い単純な構造の前駆体を利用する必要がある。

フロログルシノール (PG) は、3つの対称性ヒドロキシル基を持ち、酸素含有率も高い(図15)。PGは安価であり、これまでも炭素材料の前駆体として利用されてきたが、一般的にPG以外の前駆体と混合し、一緒に炭素化されている⁹¹。理想的な条件下では、PG

中のヒドロキシル基は互いに脱水し、エーテルとベンゼン環がヒドロキシル基 (図 15b) と共に残るはずであり、さらなる熱処理は C=C 結合 (図 15c) の形成を促進するはずである。これにより、PG (図 15d) から酸素含有量の多い高溶解性炭素材料を調製することができる。しかし、酸素官能基といっても、種々の結合状態を有する官能基の存在のため、酸素含有炭素材料の構造を解析することは一般的に困難である。高溶解性を発現する酸素官能基の推定のためにも酸素官能基の厳密な分析が必要となる。



図 15 熱処理後の PG および理想的な脱水および炭素化生成物の構造。(a) PG の構造と外観、(b) PG473 の外観と理想的な脱水構造、(c) PG523 の外観と理想的な炭素化構造、(d) PG 573 の NMP 溶液 (1 重量%)

当研究室ではすでに、酸化黒鉛¹⁵、酸素と反応したグラフェン¹⁶、エポキシ化フラーレン^{17,92}、炭素繊維のための酸化ピッチ¹⁸、ダイヤモンド¹⁹および酸化ジグザグおよびアームチェアエッジ²⁰のような種々の酸素含有炭素材料の詳細な分析を報告した。これらの結果は、XPS、IR、Raman 分光法および元素分析と、スペクトルのシミュレーションとを組み合わせ

せることによって炭素材料の構造を詳細に特性化できることを示した。しかし、XPS、IR、および Raman 分光法では C-OH 基と C-O-C 基の結合状態を明らかにすることが難しい。特に酸素を含む炭素材料をより精密に分析するためには、計算と組み合わせた NMR が不可欠であるため、本論文では NMR 分析も組み合わせた。

さらに本研究では、PG を開放系で熱分解することにより可溶性炭素材料を合成した。閉鎖（高圧）系を必要としないことは、大量生産の観点から不可欠である。低温（573~673 K）で調製した可溶性炭素材料の構造を、XPS、IR、Raman、NMR、紫外-可視分光法（UV-Vis）、元素分析、および計算を用いて精密に解析し、溶解性を発現している官能基の推定を行った。

第2節 実験

第1項 サンプル調製、溶解性評価および、分析手法

炭素材料の前駆体候補として PG (東京化成工業 (株) [99.0% (HPLC)])、シアヌル酸 (東京化成工業 (株) [98.0% (GC)])、トリメシン酸 (東京化成工業 (株) [98.0% (T)])、メラミン (東京化成工業 (株) [98.0% (HPLC) (T)])を精製せずに選択したが、シアヌル酸、トリメシン酸、メラミンは熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) の分析にのみ使用した (図 16)。PG は石英ボートを用いて窒素流下で 573-873 K で 2 時間管状炉内で加熱した。例えば、573 K で加熱した PG のサンプル名を PG 573 と略記し、得られた炭素材料は粉碎した。このような単純な加熱を採用することで高生産性炭素材料の調製が可能となる。

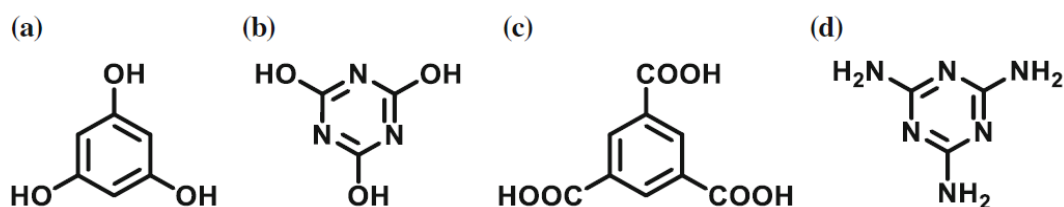


図 16 TG-DTA 分析の前駆体候補として用いた化合物 (a) PG、(b) シアヌル酸、(c) トリメシン酸、(d) メラミン

PG573-PG673 の溶解度は N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、アセトン、テトラヒドロフラン、2-プロパノール、クロロホルムおよび水を用い、各種溶媒中 0.1 mg/ml となるよう試料を混合し、2 時間超音波処理した。超音波処理後、混合物を 4800 G で 30 分間遠心分離し、溶解性・分散性は溶液を遠心分離した後、沈殿物の有無により溶解性を判断した。

非加熱および熱処理した PG をそれぞれ、元素分析 (Exeter Analytical, Inc, CE-440F) DRIFT (JASCO Corp., FT/IR-4200)、Raman (励起波長 784 nm= JASCON RS-4500, 534 nm=JASCO Corp., NRS-3100)、XRD (SmartLab, Rigaku Corp.)、固体 ^{13}C -NMR (^{13}C -DD/MAS-NMR, flip angle: 45 deg. relaxation delay: 60 s. Rotation speed of sample tubes: 12 kHz. cumulative number: 3000 times., Avance 400DPX, Bruker Corp.)、XPS (AlKa, JPS-9000 MX JEOL Corp)、UV-Vis (JASCO Corp., UV-3100)、走査電子顕微鏡 (SEM、

JSM-7600F, JEOL Corp.)、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC、HLC-8220 GPC、東ソー (株))。TG-DTA (日立ハイテック (株) TG/DTA 6200)、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積分析を行った。

第 2 項 計算 (反応およびスペクトルシミュレーション)

PG を加熱することで生成されると推定されるモデル分子を用いて、Raman や IR、XPS、NMR スペクトルのシミュレーションを行った。用いたモデル分子を図 17 に示した。出発原料の「PG」、3 個の PG と水素結合を持つ 2 個の水分子の「PG_H bonded」、1 つのケトンと 2 つのヒドロキシル基を持つ「one keto + two OH」、3 つのケトンを持つ「three keto」、脱水反応により生成する「dehydrated」、脱水と C=C カップリングにより生成する「dibenzofuran like」、ヒドロキシル基を有する炭素同士が C=C カップリングした「C-C coupled」、脱水と C=C カップリングの組み合わせの「one dehydrated + one C-C coupled」と「two dehydrated + one C-C coupled」、分解により生成する「two OH + two sp³CH」、C=C カップリング後の脱水により生成する「dehydrated + dibenzofuran like」、C=C カップリングとケトンを含む「keto form」、分解した「decomposed」、これらを組み合わせた「mixed」である。

これらのモデル分子を Gaussian 09 (b3lyp/6-31gd)⁷⁸ を用いて構造最適化し、それぞれの最適構造における各種分析シミュレーションを行った。XPS では pop=full gfprint と当研究室で開発したソフトを使用し、¹³C-NMR では gauge-independent atomic orbital (GIAO) for ¹³C-NMR を使用し^{93,94,95}、Raman および IR では freq=Raman を適用した。また ¹³C-NMR のケミカルシフト 198 ppm の遮蔽値を適用し、IR における非調和振動は Gaussian16⁹⁶を用いて計算した。

MD シミュレーションは 50 個の PG 分子を 20x20x20 nm³ の空間にランダムに配置し、計算ソフトとして、ReaxFF の ADF パッケージ (2016) 中のビルダーであるロンドン分散力力場補正 : dispersion/CHONSSi-1g.ff⁹⁷、メソッド : velocity Verlet + Berendsen、分子間距離 : 2.5 Å を適用し、0 から 2500 K まで 10 K/回の加熱速度で 0.25 fs の時間ステップで加熱した。

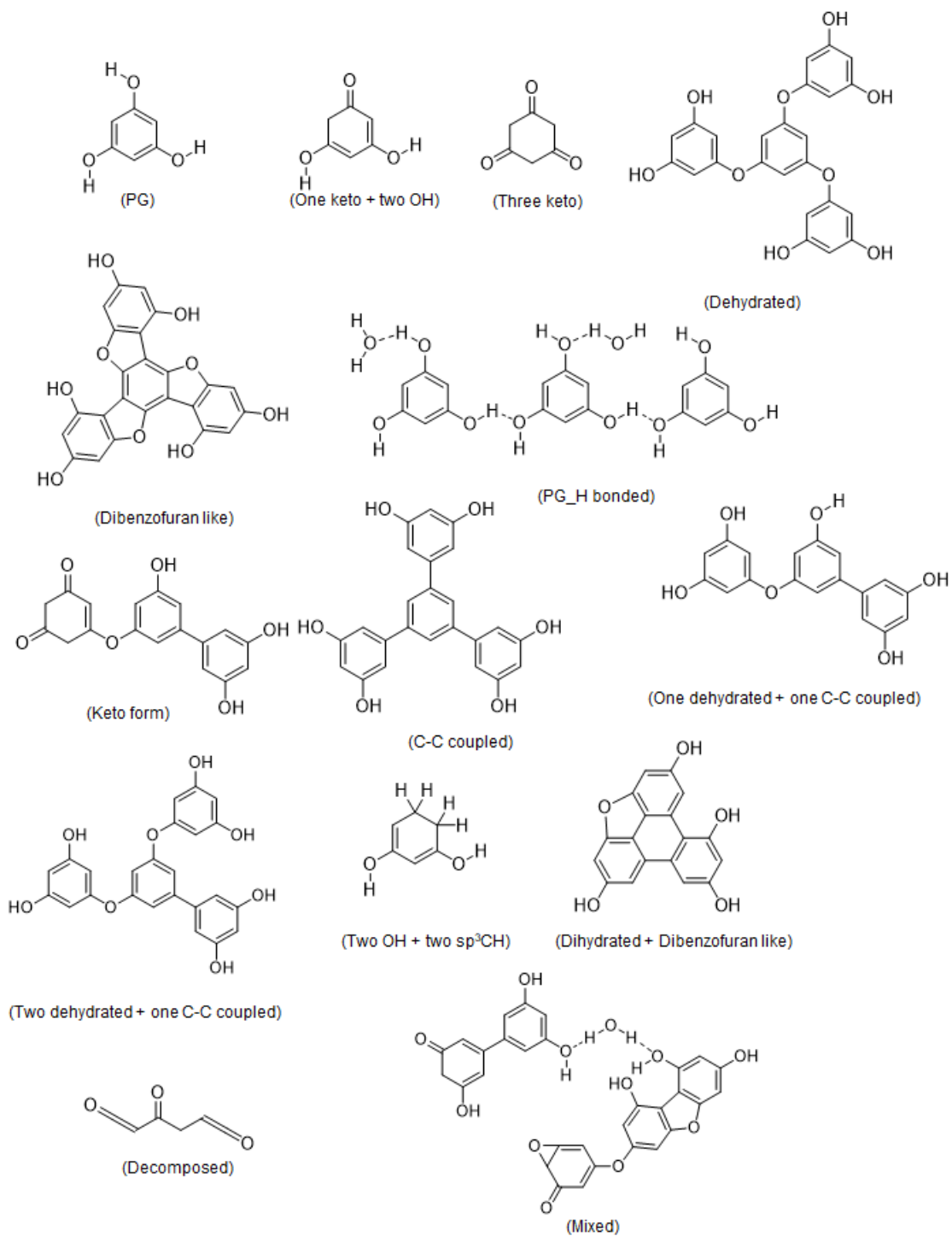


図 17 シミュレーションに用いたモデル分子

第3節 結果と考察

第1項 熱重量・示差熱分析 (TG-DTA)

PG、シアヌル酸、トリメシン酸、メラミンの4つの化合物のTG-DTA結果を図18aに示した。他の低分子化合物に比べPGは非常に高い炭素化率(773 Kで49 wt.%の炭素材料が残っている)を示した。以前の研究で示されたように、シアヌル酸⁹⁸とメラミン⁹⁹は熱処理で気化し残留しなかったが、トリメシン酸は14 wt.%が773 Kであっても炭素化し残留した。このPGの開放系での高い炭素化率は工業的大量生産に期待できる。

PGの加熱挙動を詳しく見ると、融点は493 Kであり、重量減少は523 K以上で始まった。PGのTG曲線は543および563 Kで変曲点を有し、523から623 Kまでの反応はDTAの結果としての発熱反応であった。623 K以上の温度領域ではPGの重量減少は緩やかであり、発熱も減少した。気化に由来する明確な吸熱ピークは確認されず、493 Kの融解による吸熱ピークの直後に発熱反応が始まったことが示唆された。これらの結果は、熱処理PGの高収率の理由が、気化せず効率的に分子間反応が進行したことに由来する。この高い反応性はPGがケト・エノール互変異性を起こす特異な化合物であることに由来すると考えられる(図18c)。PGはこの互変異性により、芳香族性が弱まり反応性が上がることで、また、生じたカルボニル炭素が求電子性であり、他のPGのOHと反応性を有し、分子間縮合(脱水反応)が起こりやすいと考えられる。

次に、PGとPG573のTG-DTAを比較した(図18b)。PGの融点のピークはPG573では観察されず、PGはPG573中で未反応のPGを残すことなく完全に反応したことを示した。また、PG573は一般的なポリマーの熱安定性よりもはるかに高い熱分解開始温度630 Kの特徴を持つ。従って、想定される応用の一つとして、炭素化PGは従来の熱的に安定なポリマーの代替として利用できる可能性がある。

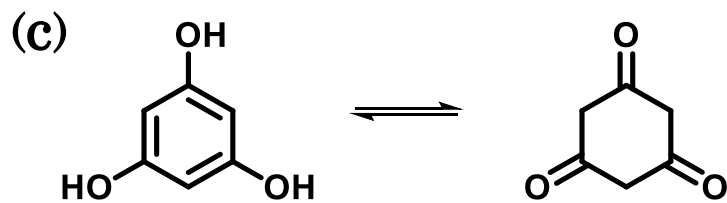
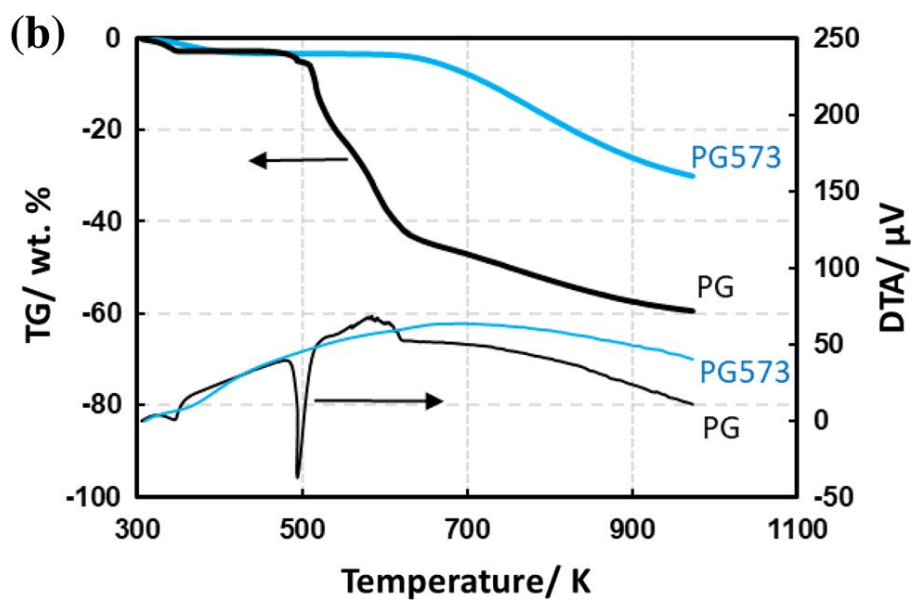
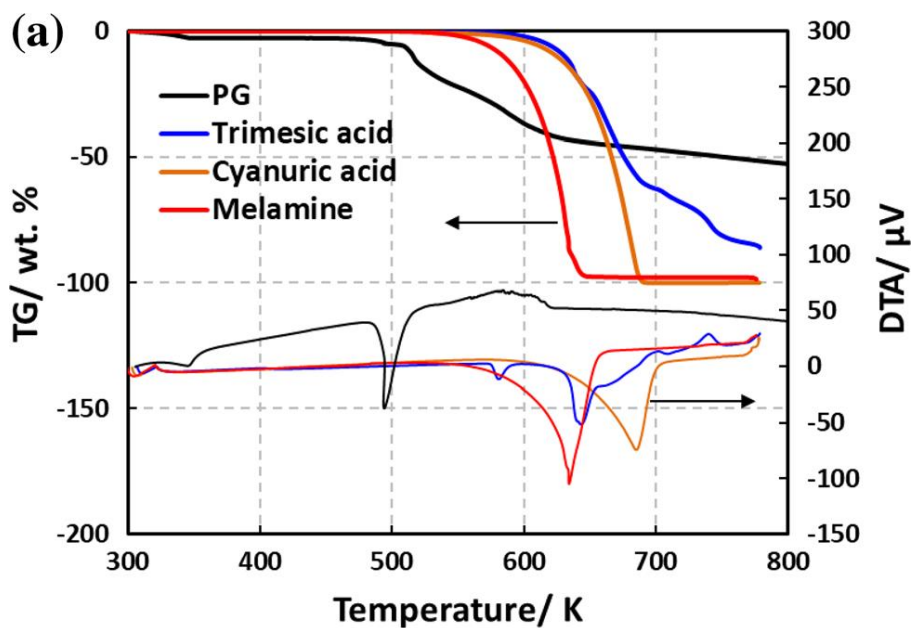


図 18 TG-DTA 分析結果。(a) 4 種の化合物の TG および DTA 曲線図、(b) PG および PG573 の TG および DTA 曲線図。それぞれ窒素雰囲気下。(c) PG のケト・エノール互変異性

第2項 溶解性・分散性と分子量

炭素化した PG (PG573-673) の NMP に対する溶解性・分散性評価結果を示した (図 19)。図 19a および b は、遠心分離の前後の比較を示す。PG 573 は NMP および DMF には遠心分離後も沈殿がなく、完全に溶解したが、アセトンおよびテトラヒドロフランには部分的に溶解し、2-プロパノール、クロロホルムおよび水には溶解しなかった。PG 593 と PG 623 は部分的に NMP に溶解し、上澄みの色は褐色であり、部分的に不溶性の固体が各容器の底に残った。これらの固体は可溶性ではなく分散性固体であった。PG 673 の上澄みは無色で完全に不溶性であった。後述するように、ラマン分析において PG573 は G バンドの存在から十分に炭素化していることわかり、そのため“可溶性炭素材料”であるといえる。PG573 は NMP に対して 30 g/100g-NMP 以上の溶解度を示した。PG は低温 (573 K) での加熱により可溶性炭素材料を調製する最良の前駆体であった。図 19c は UV-Vis 吸収スペクトルを示す。300~800 nm の長波長領域の吸収強度は、熱処理温度が高くなると強くなることが観察された。

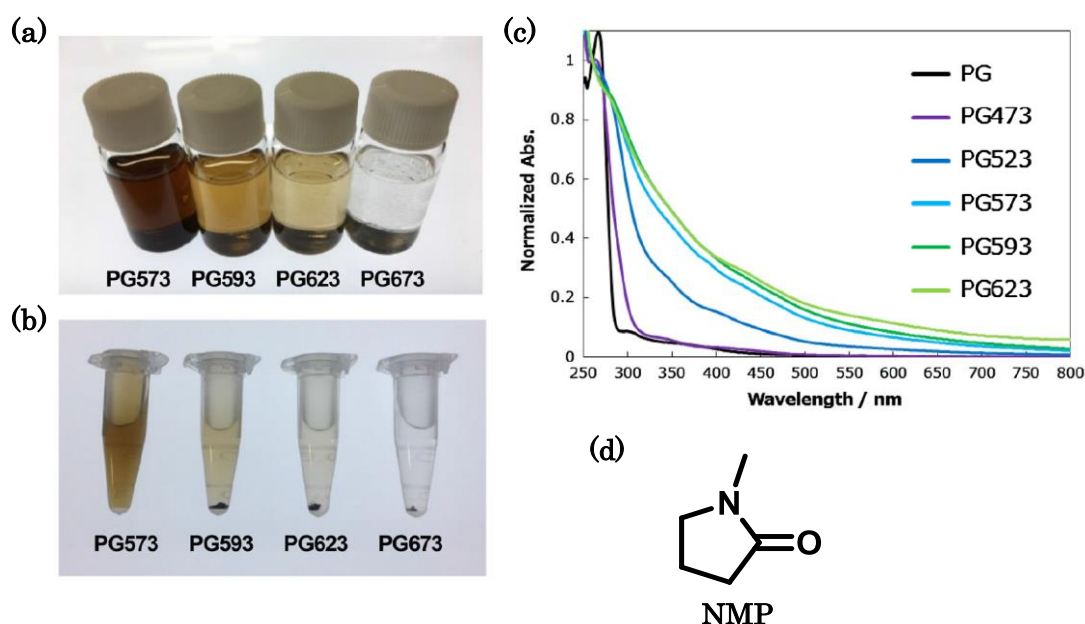


図 19 PG573-673 の溶解性評価と UV-Vis スペクトル。(a) PG573-673 を濃度 0.1 mg/ml となるように NMP に混合したときの外観、(b) 混合液を遠心分離した後の様子、(c) 混合液の UV-Vis スペクトル (260 nm の吸光度で規格化)、(d) NMP の構造

次に、可溶性炭素材料の分子量を評価するために、PG573 の DMF 溶液と、PG593 の DMF 可溶部を用いて GPC により分子量を分析した (表 3) 。 PG 623 および PG 673 は DMF への溶解度が低いため、これらは分析出来なかった。 DMF に完全に溶解した PG 573 の最大分子量 (Mmax) は 32 万であったが、593K でさらに熱処理すると分子量は 120 万に増加した。つまり PG から得られる可溶性炭素材料は最大分子量 120 万であると言える。これ以上の分子量になると溶解できなくなると推定された。これら炭素材料が dendrimer のように球形であると仮定すると、PG593 の可溶性部分は最大で 12 nm 程度の直径を有すると考えられる¹⁰⁰。しかしながら、BET 分析による比表面積は PG573 では検出限界以下、PG773 でも 4.7 m²/g と非常に小さい値であった。SEM 観察の結果 (図 20) からも、PG から得られる炭素材料の表面は平滑であり、細孔は生成していないと考えられる。

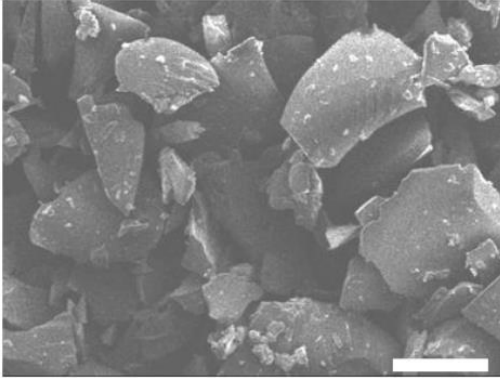
表 3 PG573 と PG593 の可溶部の GPC 分析結果

Sample name	Mn	Mw	Mw/Mn	M _{max}
PG	—	—	—	126 ^a
PG573	13,600	39,000	2.9	320,000
PG593	19,000	120,000	6.4	1,200,000

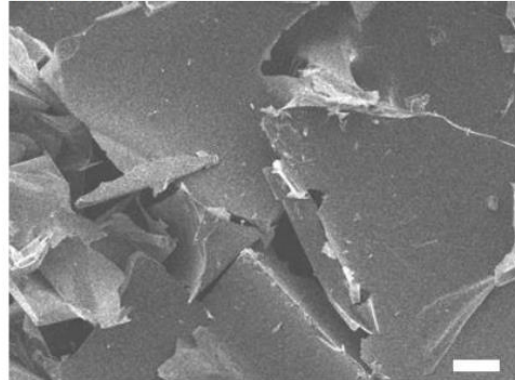
Molecular weights were obtained by adjusting with the values of polystyrene

^aTheoretical value

(a) 573 K



(b) 673 K



(c) 873 K

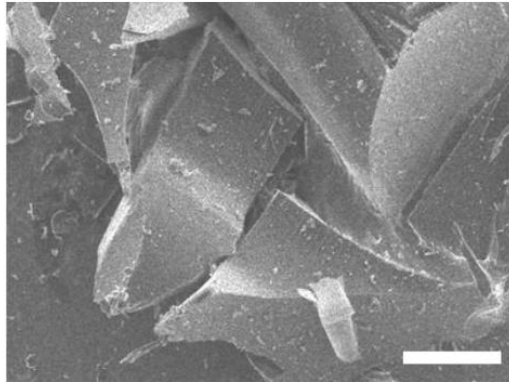











図 20 PG573 (a) 、 673 (b) 、 873 (c) の SEM 像 (スケールバーは 50 μ m)

第3項 元素分析

PG および PG473-873 の元素分析結果を表 4 に示した。まず、PG の実測酸素量は理論値よりもはるかに大きいこれは吸着水によるものと考えられる。573-623 K では CHO 量に大きな変化はなかったが、前述の通りこの温度領域では明らかに溶解性が変化した。このことから元素比に大きな変化はないが官能基が変化し、溶解性に影響を与えると考えられる。673 K で HO の組成比は原料の PG ($C_6H_6O_3$) の約半分になっており、ほとんどすべての OH 基が脱水反応を起こしていると考えられる。表 4 には炭素化後の重量と仕込み原料の重量の比を炭素化収率と定義して記載した。可溶性炭素材料 (PG 573) は、開放系において PG から 63% の高収率で得られた。この高収率は、後述の分析で説明するように PG 分子間の効率的な縮合のために達成されたと考えられる。

表 4 PG および PG473-873 の元素分析と炭素化収率および外観

Sample name	Compositions/atom%			Composition formula (C was fixed as 6)	Yield / % ^{b)}	Appearance
	C	H	O			
PG ^{a)}	40	40	20	$C_6H_6O_3$	-	
PG	35	34	31	$C_6H_{5.8}O_{5.3}$	-	
PG473	38	44	19	$C_6H_{6.9}O_{3.0}$	93	
PG523	48	36	16	$C_6H_{4.5}O_{2.0}$	78	
PG573	54	32	15	$C_6H_{3.5}O_{1.7}$	63	
PG593	55	31	14	$C_6H_{3.4}O_{1.5}$	62	
PG623	55	31	14	$C_6H_{3.4}O_{1.5}$	60	
PG673	58	28	14	$C_6H_{2.9}O_{1.4}$	56	
PG773	66	24	10	$C_6H_{2.2}O_{0.9}$	46	
PG873	74	21	5	$C_6H_{1.7}O_{0.4}$	43	

^{a)}Theoretical value

^{b)}Yield is equal to 100 times "weight after heat treatment" divided by "weight before heat treatment"

第 4 項 固体 ^{13}C -核磁気共鳴分析 (Solid-state ^{13}C -NMR)

図 21 (a) に PG と PG473-PG873 の ^{13}C -NMR スペクトルの実験結果を示す。炭素材料中の酸素を含む官能基の帰属は報告されているが (表 5) ^{101,102,103,104}、純粋な PG を炭素化したときの酸素を含む官能基の帰属は報告されていないので、本研究では、図 21 (b) のようにモデル分子の計算から NMR スペクトルを計算した。これまでに報告された帰属は文献によって異なっていたが、これはおそらく前駆体が異なるためである。したがって、本研究で計算された位置とよく一致する報告された帰属のみを表 5 にまとめている。PG のスペクトルは、 $\text{sp}^2\text{C-H}$ および $\text{sp}^2\text{C-OH}$ について、それぞれ 96 および 160 ppm の炭素原子の 2 つの結合状態を示した。PG の実験ピークは水素結合の影響のため、計算ピークよりわずかに広がった。NMR 解析の結果として簡単にまとめた反応経路を図 21 (c) に示す。C=C 結合の形成は、新たに形成された C=C に隣接する C-H の化学シフトに影響を与え、低磁場側 (96→104→129 ppm) にシフトした。熱処理時の詳細な変化を以下に説明する。

473 K では、160 ppm の $\text{sp}^2\text{C-OH}$ のピークが 155 ppm にシフトしたが、これはジベンゾフラン構造の環状エーテルに由来する。104 および 112 ppm のピークは、非環状エーテル、ジベンゾフラン環状エーテル、および C=C カップリングの生成に起因していた。ジベンゾフラン構造の存在は、155 ppm にピークが存在することによっても確認されたが、C=C カップリングの存在に起因する 152 ppm のピークは観察されなかった。すなわち、473 K で脱水反応とジベンゾフラン構造の形成を確認した。次に、523 K 以上では、160 ppm の $\text{sp}^2\text{C-OH}$ のピークはよりジベンゾフラン構造の環状エーテルに由来する 155 ppm にシフトした。ReaxFF における PG の炭素化機構の計算結果からも環状エーテルを有するジベンゾフラン構造を見いだせることから、473 K 以上ではジベンゾフラン構造が存在することが推定される。523 K では $\text{sp}^2\text{C-OH}$ のピークも 96 から 104 ppm にシフトし、これは PG 分子間の脱水によるエーテル形成の影響を受けた $\text{sp}^2\text{C-OH}$ に対応するものである。136 ppm の小さなピークはおそらくビフェニル様構造の C=C 結合に対応し、C=C カップリングが進行したことを示している。また、35 ppm のピークは sp^3CH_2 に対応し、23 ppm のピークは sp^3CH_2 や C=O に結合する C-H または CH_3 である。573 K 以上では、カルボニル基に対応する 182 ppm が出現した。さらに 573 K 以上で加熱すると、芳香環の増加に対応して 122 と 129 ppm のピーク強度が増加した。これは sp^2 炭素原子が構造中で増加する

ことを意味する。573 K 以上で加熱すると、152 ppm の C=C に対応するピークの相対強度も増加した。

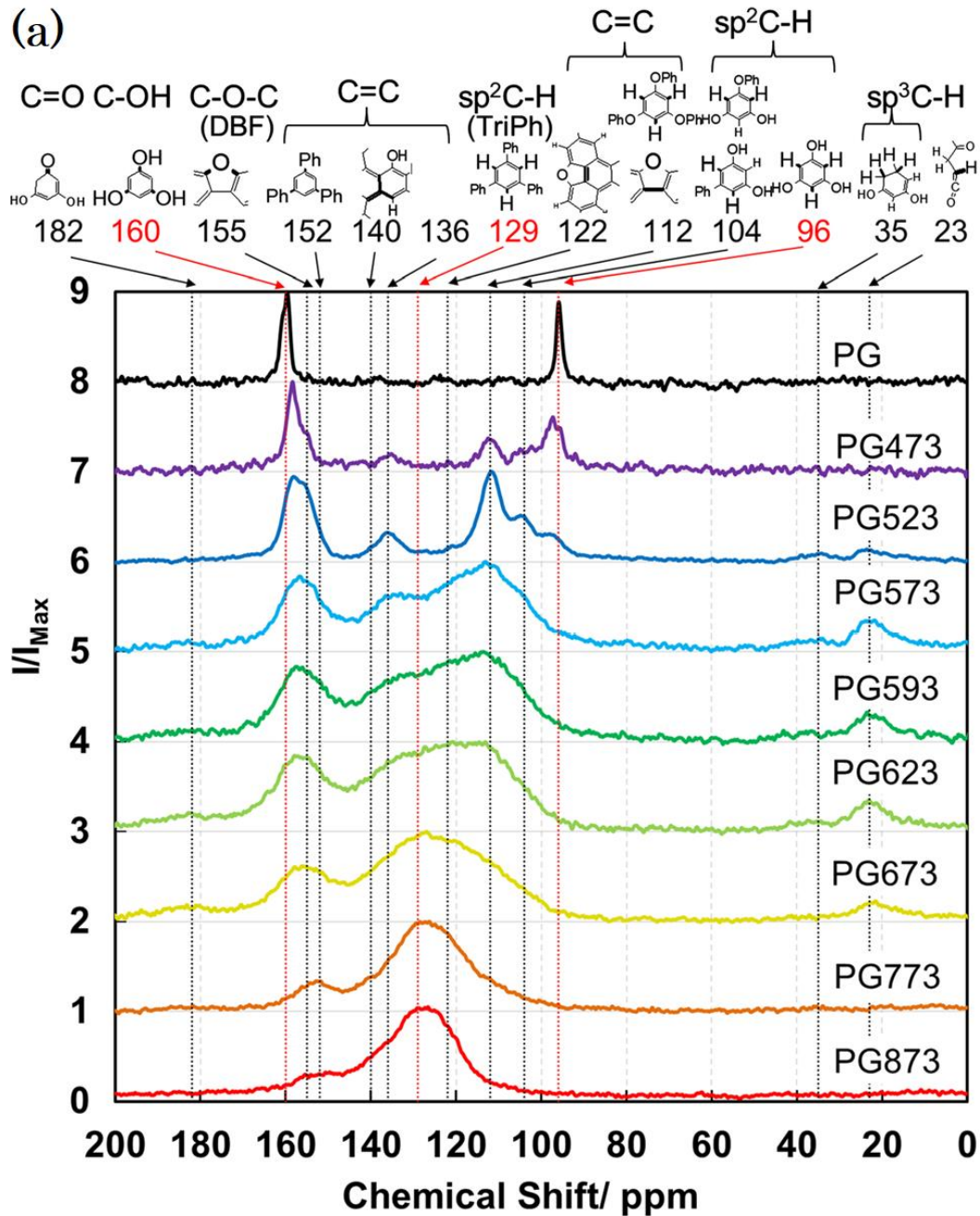


図 21 ^{13}C -NMR 分析結果。(a) PG および PG473-873 の実験的スペクトル、(b) モデル分子を用いたスペクトルシミュレーション、(c) 結果から推定される反応機構とケミカルシフト

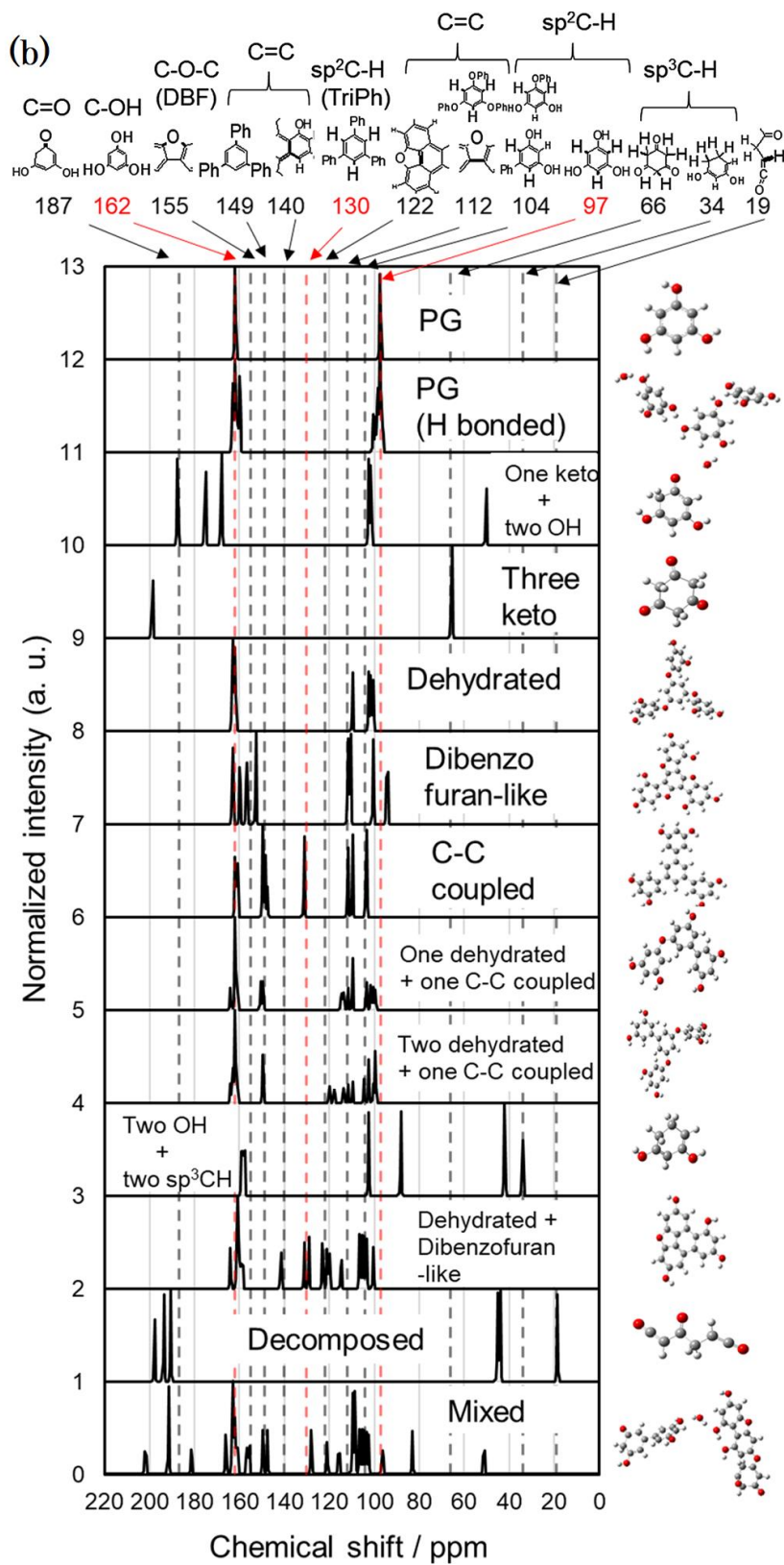


図 21 続き

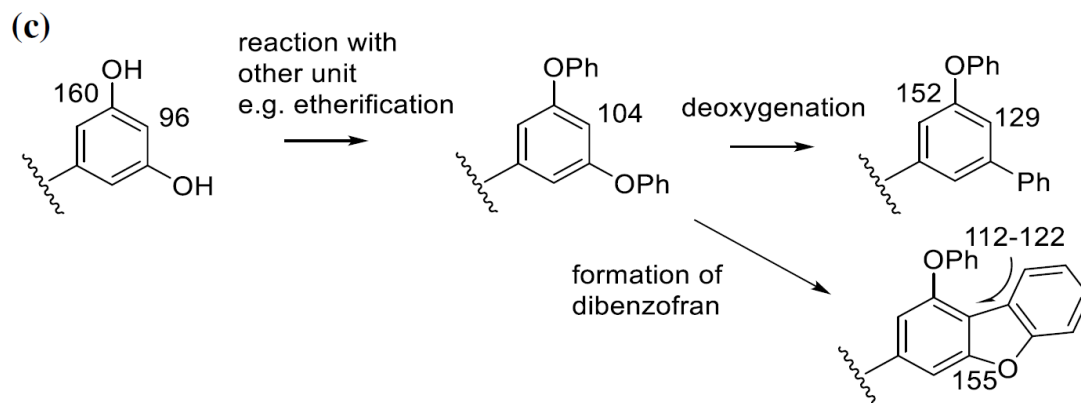


図 21 続き

表 5 炭素材料の ^{13}C -NMR におけるケミカルシフト

Peak positions	Reported assignments	References
20–40	–CH ₂ –	101,102
100	C–H in PG	103
107	<u>C</u> –R in PG–R (C–H in PG was replaced with C–R)	103
100–120	Aromatic C near oxygen defects	104
120–140	Aromatic 5 and 6 member rings and olefins	104
140–150	Ether bonded in furans and carbon in nonoxygenated rings	104
150–160	Aromatic linked ethers	104
160–180	Carboxylic/lactone/ester	104
185–210	Carbonyl	104

第5項 DRIFT

実験による DRIFT 分析結果 (図 22) と IR スペクトルの計算結果 (図 23) を示す。NMR スペクトルの計算と同じモデル分子を IR スペクトルの計算にも用いた。523 K では、PG の C-H 変角振動に起因する 817 cm^{-1} のピークは、脱水および C=C 結合によるエーテルの形成のため、 850 cm^{-1} にシフトした。 996 および 1047 cm^{-1} に新たに形成されたピークも、それぞれ脱水による C=C 結合およびエーテルの形成に起因する。また、C=C の quadrant 伸縮振動に起因する 1620 cm^{-1} のピークは、C-OH、C-H 等の官能基の脱離と C=C の生成により 1600 cm^{-1} にシフトしたが、このピークは、炭素化反応が進むにつれてピーク位置が低くシフトするなど、ラマンスペクトルの G バンドと同様の傾向を示すことが報告されている²⁰。593 K では、 1047 cm^{-1} のエーテル基と $3350\sim 3480\text{ cm}^{-1}$ の OH 基に由来するピークが減少していることが分かる。593 K では得られた炭素材料の溶解度が低下しているため、エーテル基およびまたは OH 基が溶媒への溶解度に影響すると考えられる。NMR の結果、原料 PG には $\text{sp}^3\text{C-H}$ は検出されなかったが、DRIFT では PG および PG473 に $\text{sp}^3\text{C-H}$ に由来する可能性のある 2500 から 3000 cm^{-1} の間にいくつかのピークが観察された。この付近のピークは、倍音として説明されている例がある¹⁰⁵。本研究におけるこれらのピークは計算の結果、倍音に由来するものではないと考えられたが帰属困難であった。しかしながら、PG523-623 の NMR の結果からは $\text{sp}^3\text{C-H}$ は明らかに存在していたので、シミュレーションと併せて考えると PG523-623 の 2861 および 2928 cm^{-1} のピークは $\text{sp}^3\text{C-H}$ 由来であると考えられる。673 K では、 850 cm^{-1} のピークは C=C に由来する 884 cm^{-1} のピークの形成のために広がった。同じ温度で、 1600 cm^{-1} のピークはさらに 1580 cm^{-1} にシフトするが、これは炭素材料に特徴的な C=C 結合の形成に起因する。773 K では 850 cm^{-1} のピークは 817 cm^{-1} にシフトした。773 K では、PG 分子間で水素結合を持つ OH に由来する 3350 および 3480 cm^{-1} のピークが完全に無くなった。これは NMR の結果とも一致する。

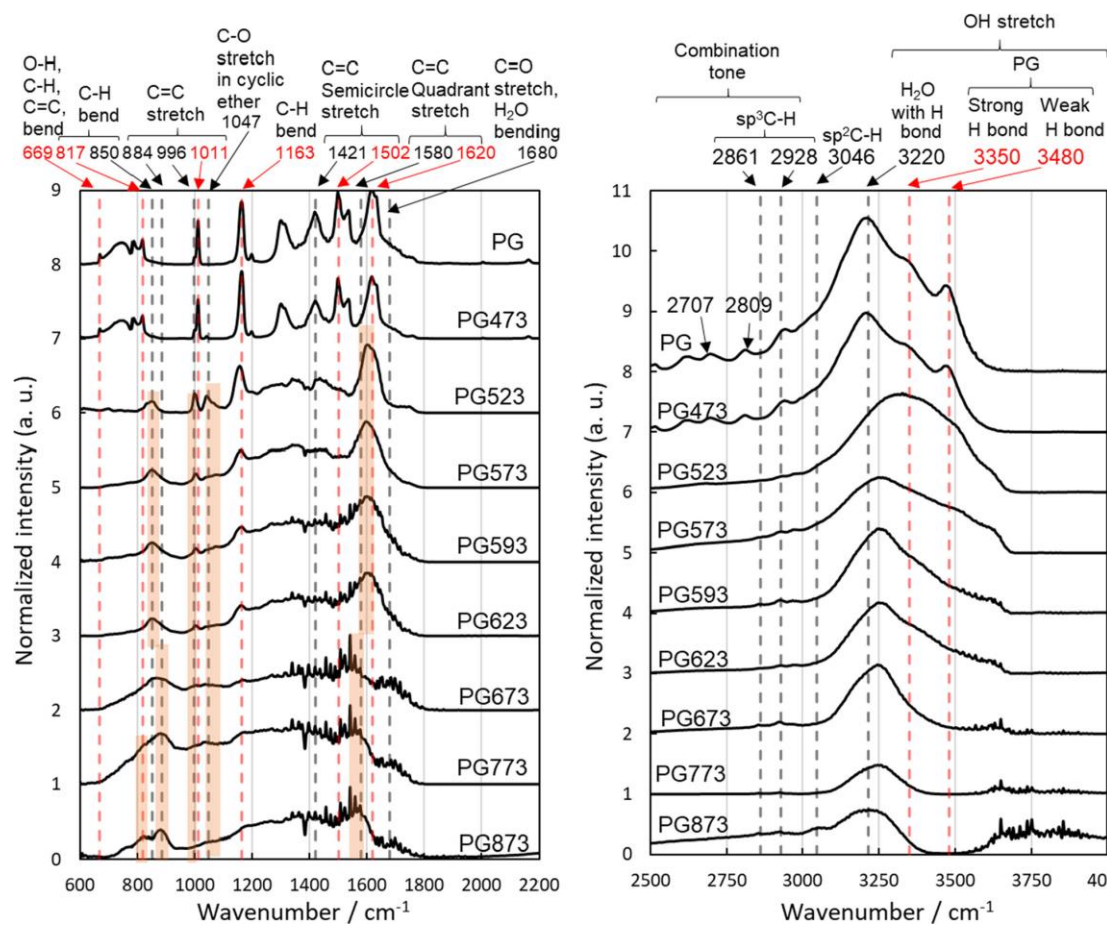


図 22 PG および PG473-873 の DRIFT 分析結果

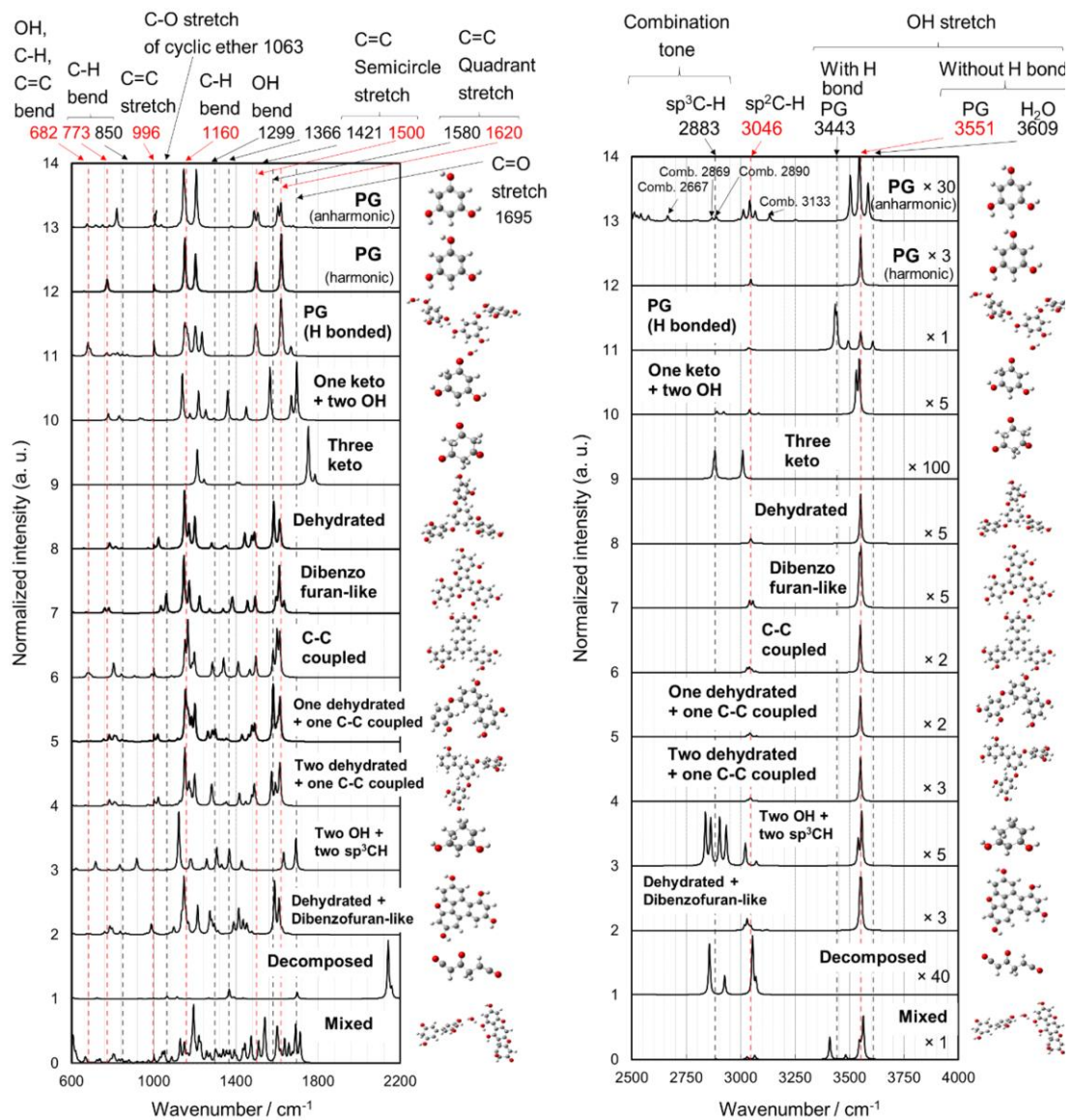


図 23 各モデル分子の IR スペクトルシミュレーション結果

第6項 Raman 分光

図 24 および 25 は、それぞれ PG および PG573-873 の実験ラマンスペクトルとラマンスペクトルの計算結果を示す。一般に、 1350 cm^{-1} のピークはいわゆる D バンドであり、これは C=C の semicircle 伸縮に対応し、炭素材料における欠陥の存在を示す^{20,106}。C=C の quadrant 伸縮に対応する 1590 cm^{-1} のピークは、炭素材料または少数の水素を有する芳香族化合物の $\text{sp}^2\text{C}=\text{C}$ の quadrant 伸縮に由来する。この C=C quadrant 伸縮振動は G バンド (1500 から 1600 cm^{-1}) と D' バンド (1600 から 1650 cm^{-1}) に分けられ、特に D' バンドは炭素材料の欠陥に関係している^{20,106}。 2638 、 2958 、 3209 cm^{-1} に確認されるピークはそれぞれ 2D (もしくは G')、G+D、2G バンドと呼ばれている^{107,108,109}。

573 K でも G および D バンドが観察され、C=C カップリング反応 (いわゆる炭素化反応) が十分に進行したことが示された。温度が 573 から 873 K に上昇すると、欠陥の指標として一般的に用いられる G/D 比は 1.4 (PG573) から 1.6 (PG873) に上昇し、欠陥が減少することを示した。XPS の結果からわかるように、酸素原子の数は減少し、C=C 結合は増加した。したがって、炭素構造中の酸素原子の存在に由来する欠陥成分の数は減少し、G/D 比はわずかに増加したと考えられる。

計算により推定された PG の C-OH および C-H 位置での C=C のブリージングモードに由来する 595 および 986 cm^{-1} のピークは加熱により消失した。 986 cm^{-1} のピークは、「dehydrated」または「C-C coupled」でも存在し、 595 cm^{-1} のピークは、官能基を C-OH から C=O に変えた「one keto+two OH」または「three keto」にも存在した。573 K で熱処理したサンプルではこれらのピークは消失したことから、C-OH の隣の C-H 基が異なる構造に変化したことが示された。つまり、「dibenzo furan-like」と「dehydrated+dibenzofuran-like」の結果からもジベンゾフラン構造の形成が 986 cm^{-1} のピーク強度を著しく弱めた。加えて、C=C に由来する 1630 cm^{-1} (「PG」) のピークトップは「dehydrated」および「C-C coupled」を確認すると 1591 cm^{-1} にシフトした。したがって、PG の加熱により脱水、C=C カップリング、ジベンゾフラン構造の形成がおこると考えられる。573 K 以上で熱処理すると、C=C の semicircle 伸縮に由来する 1371 cm^{-1} の相対ピーク強度が減少し、 1200 - 1300 cm^{-1} のような他のピークが増加した。 1200 - 1300 cm^{-1} でのピークの増加は、スペクト

ル計算の結果、ジベンゾフラン構造と C-C 結合の形成に対応する。したがって、Raman 分光の結果から、脱水と C=C カップリングの形成、つまり、ジベンゾフラン構造の形成が進行すると考えられる。

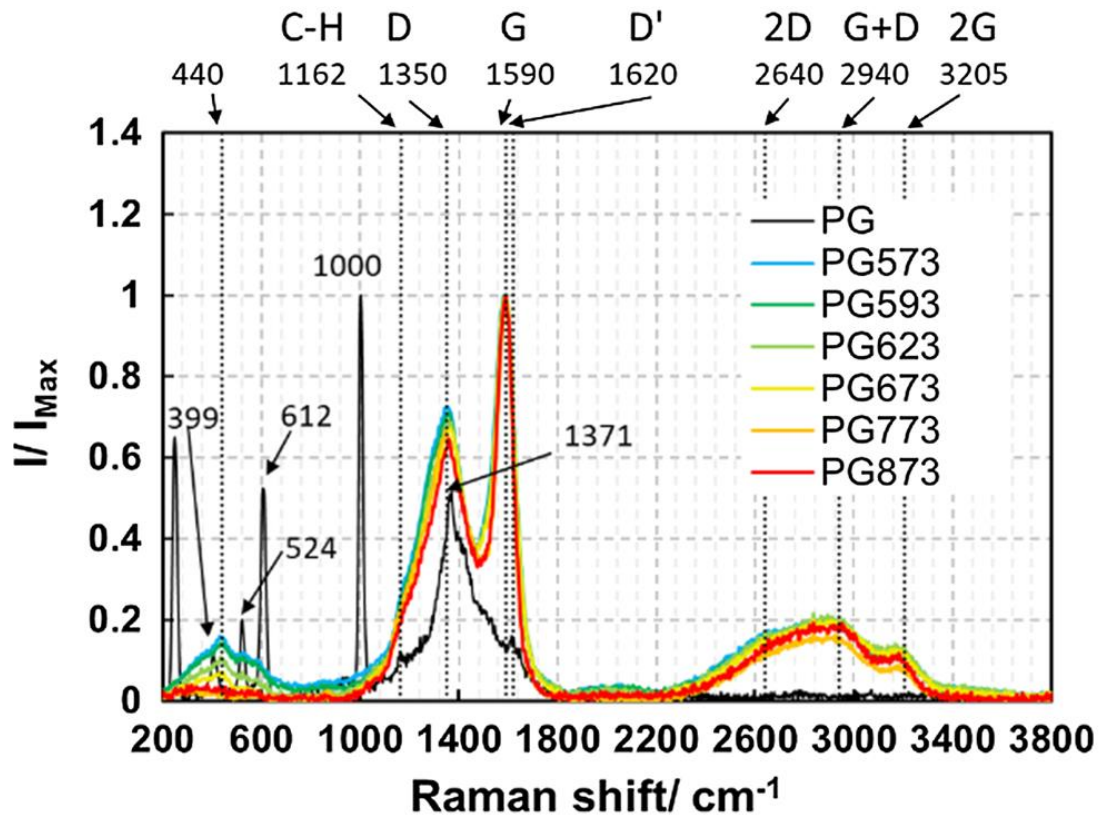


図 24 PG および PG573-873 の Raman 分析結果

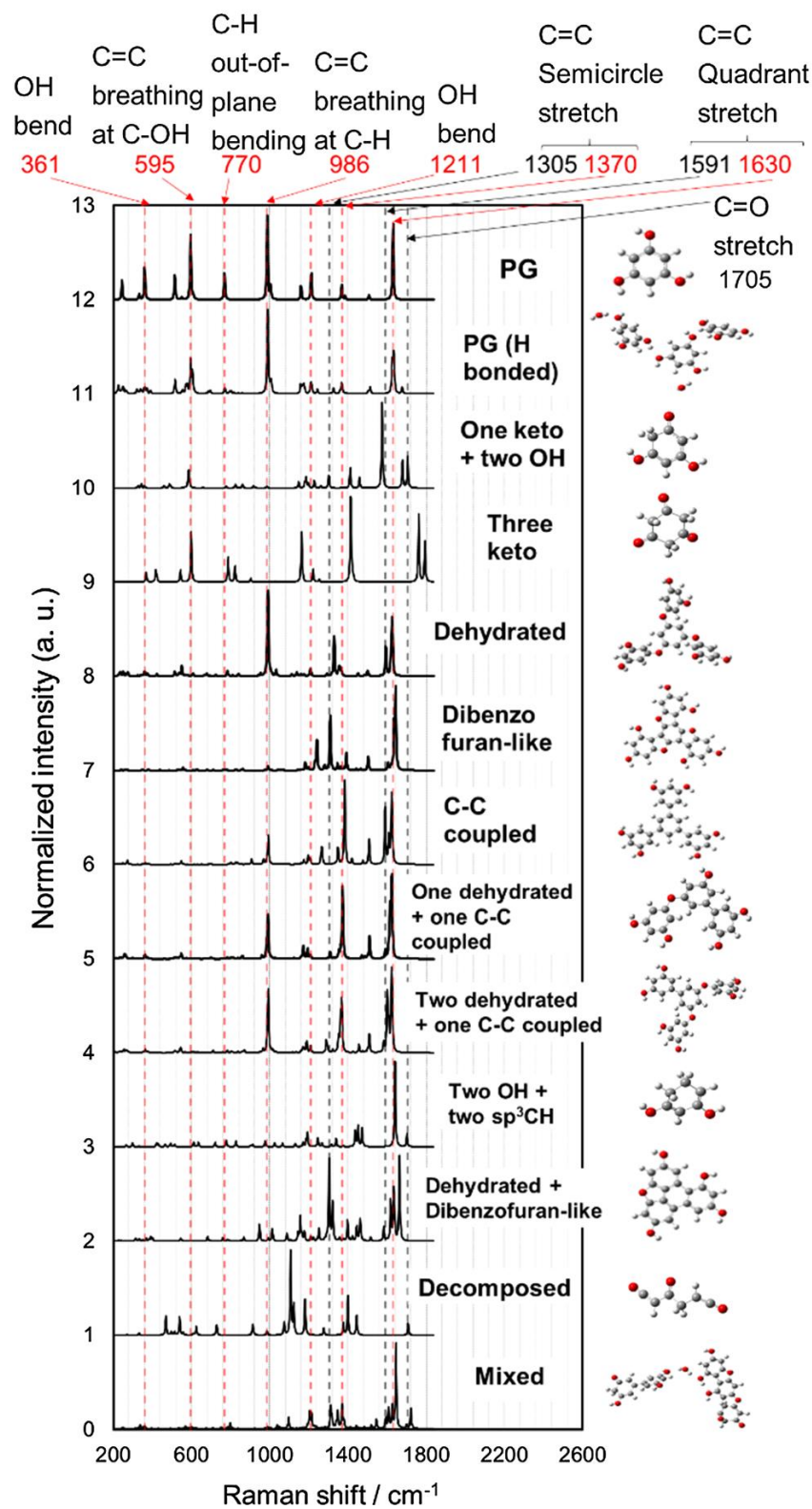


図 25 各モデル分子の Raman スペクトルシミュレーション結果

第7項 XPS

図 26 および 27 は、PG および PG 573-PG 673 の実験で得られた C1s および O1s XPS スペクトル、ならびに C1s および O1s XPS スペクトルシミュレーションを示す。C=C の実験ピークは位置を 284.3 eV に補正し、この補正した分を O1s に適用することにより計算結果と比較した^{15,17}。C1s および O1s スペクトルから、285.6 eV および 532.7 eV の C-OH 基の割合は、温度が 573 K 以上で減少し、284.3 eV の C=C 結合が明瞭に生成した。水素結合のない C-OH と非環状 C-O-C のピーク位置は、C1s および O1s スペクトルで互いに近く、環状エーテルのピーク位置は水素結合のある C-OH のピーク位置に近かった。したがって、エーテルおよび OH の個々の割合は明らかではなかったが、¹³C-NMR の結果から OH 基に関しては 573 K ではほとんど消失し、エーテルに変換された。また、DRIFT でも 3480 cm⁻¹での OH 振動に起因するピークは 673 K で完全に消失した。したがって、532 eV および 533.7 eV でのピークは、それぞれのほとんどが非環状エーテルおよび環状エーテルに対応すると考えられる。573 K 以上の温度で加熱したサンプルを比較すると、XPS スペクトルから決定できる官能基の割合においては優位な差はなかったが、高温なほどラクトン様構造 (529.4 eV および ¹³CNMR での 182 ppm のピーク) が、おそらく形成されたと考えられる。673 K で、PG はほとんど不溶性になったため、特に OH 基は予想通り溶解性に大きな影響を与える。また C=O 結合の形成から、脱水以外の副反応および、C=C の形成が温度上昇と共に起こることがわかった。より構造的に制御された酸素含有炭素材料を調製するためには、脱水反応および C=C の形成以外の副反応を抑制する必要がある。

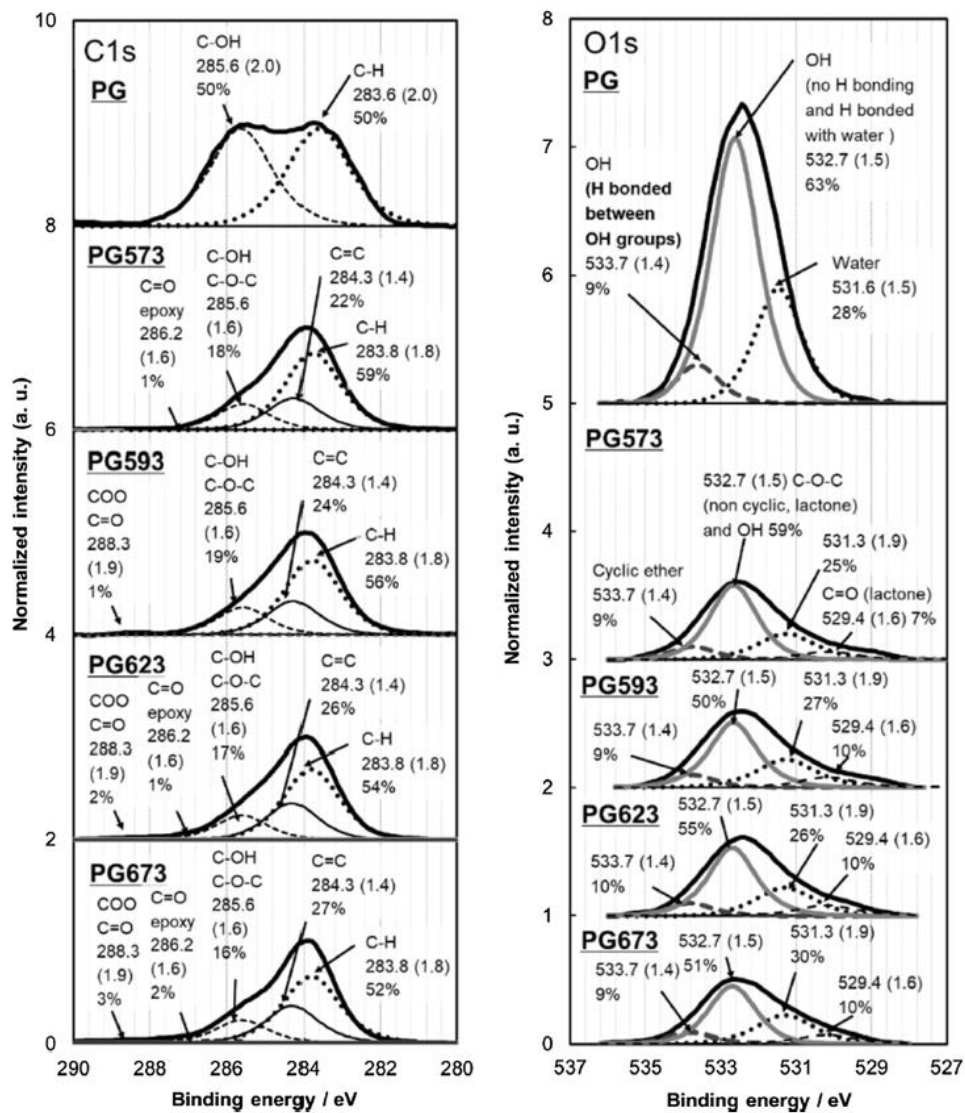


図 26 PG および PG573-673 の C1s と O1s XPS の分析結果

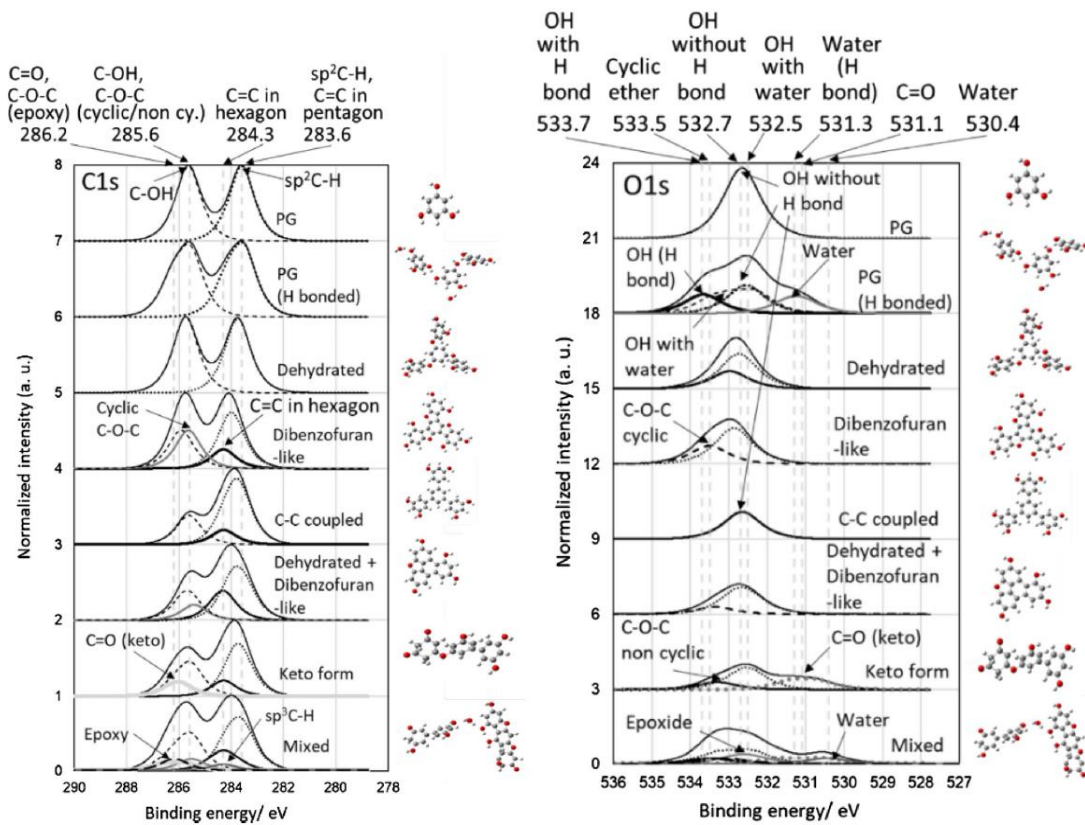


図 27 各モデル分子の C1s と O1s XPS のスペクトルシミュレーション結果

第 8 項 ReaxFF

図 28 に ReaxFF による PG の炭素化反応の生成物推定結果を示す。ReaxFF により 2500 K で加熱した PG の構造を図 28b、c に示す。30 および 60 ps では、脱水による構造 (b2、c1、c4、c5)、ジベンゾフラン構造 (c1) および分解による構造や 5 員環 (b3、c2、c5、c6) が確認できた。 ^{13}C -NMR および DRIFT から 473 K 以上の加熱でジベンゾフラン構造が確認できた。分解によるモデルとして想定した分子も ReaxFF において確認できた。これらに加え、ReaxFF ではエポキシド構造の生成が示唆されたが、この構造は実際には不安定であることから他の構造に変化したと考えられる (例えば ^{13}C -NMR において観察されなかった)。

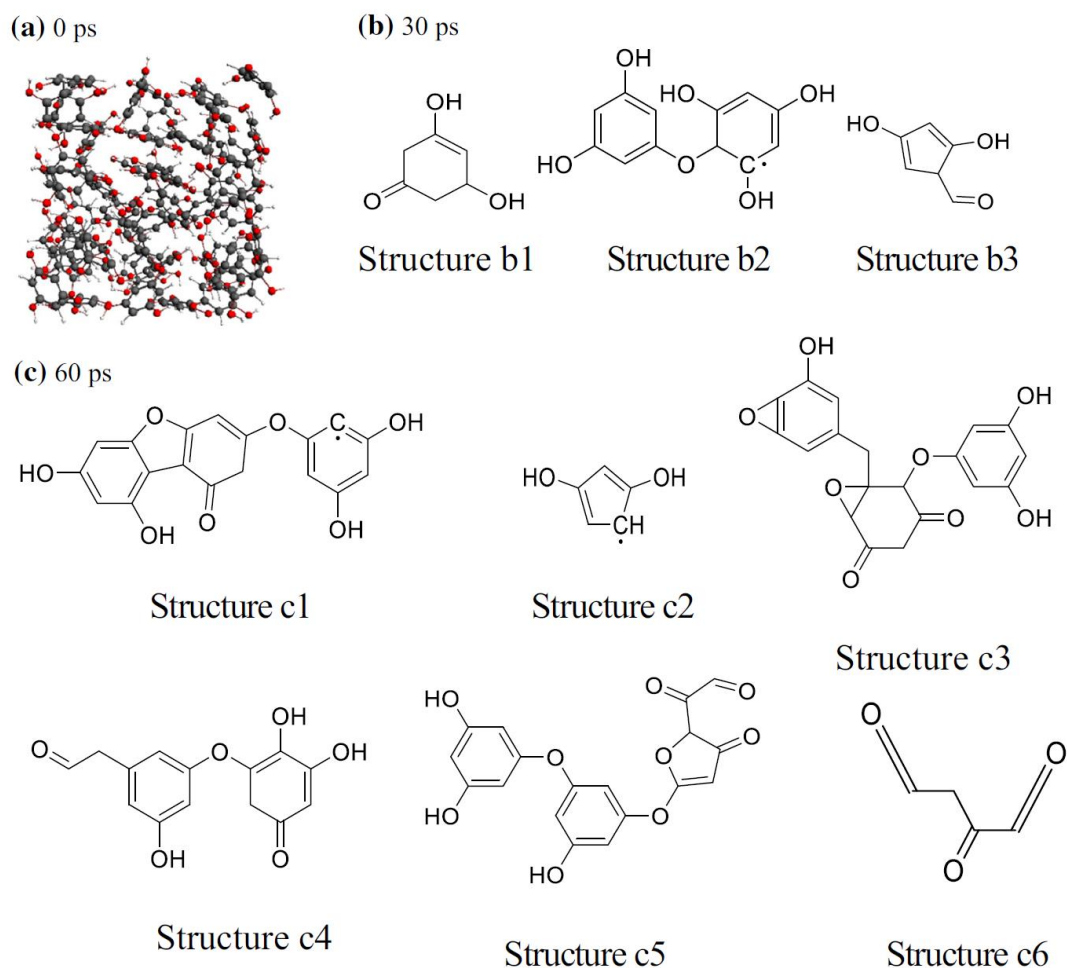


図 28 ReaxFF による PG の加熱シミュレーション (a) シミュレーション前 (b) , (c) 加熱後の代表的な構造 (30 ps および 60 ps)

第9項 X線回折 (XRD)

図 29 に PG および PG473-873 の XRD パターンを示す。PG473 の XRD パターンは原料 PG と類似していたが、 ^{13}C -NMR ではジベンゾフラン構造の生成を示したことから、一部構造が変化したことが XRD パターンを変化させたと考えられる。523 K 以上では炭素化が進行し、炭素材料に特徴的な (002) と (10) に由来する回折ピークが出現した。これは PG 523 K の色が黒いことを説明できる。523 K では炭素化に加えて、 16.3° 、 20.5° 、 26.3° および 28.5° のような種々の新しいピークが種々の程度で出現した。523 K での PG の熱処理が非晶質架橋構造よりもむしろ層状構造を形成するという興味深い結果を示した。層状構造は、それ自体が構造的に制御されたことを意味する。この制御された構造は PG 523 の ^{13}C -NMR と DRIFT の比較的鋭いピークからも説明できる。(002) ピークトップで決定した炭素層間距離は 623 K までは 3.818 \AA (23.3°) から 3.520 \AA (25.3°) に減少したが、それより高温では逆に 3.858 \AA (23.1°) まで増加した。炭化水素の熱分解によって得られたグラファイトの (002) の層間距離は 3.365 \AA と報告されている¹¹⁰。従って、炭素化 PG は 573 と 673 K の間で一度比較的規則的な構造になったと推定されるが、773 K 以上のさらなる熱処理では、酸素官能基の分解に伴うガス発生により層間が乱され、アモルファス性を増加させたと考えられる。この結果は、元素分析において 773 K 以上で酸素比が急激に減少していることと一致している。

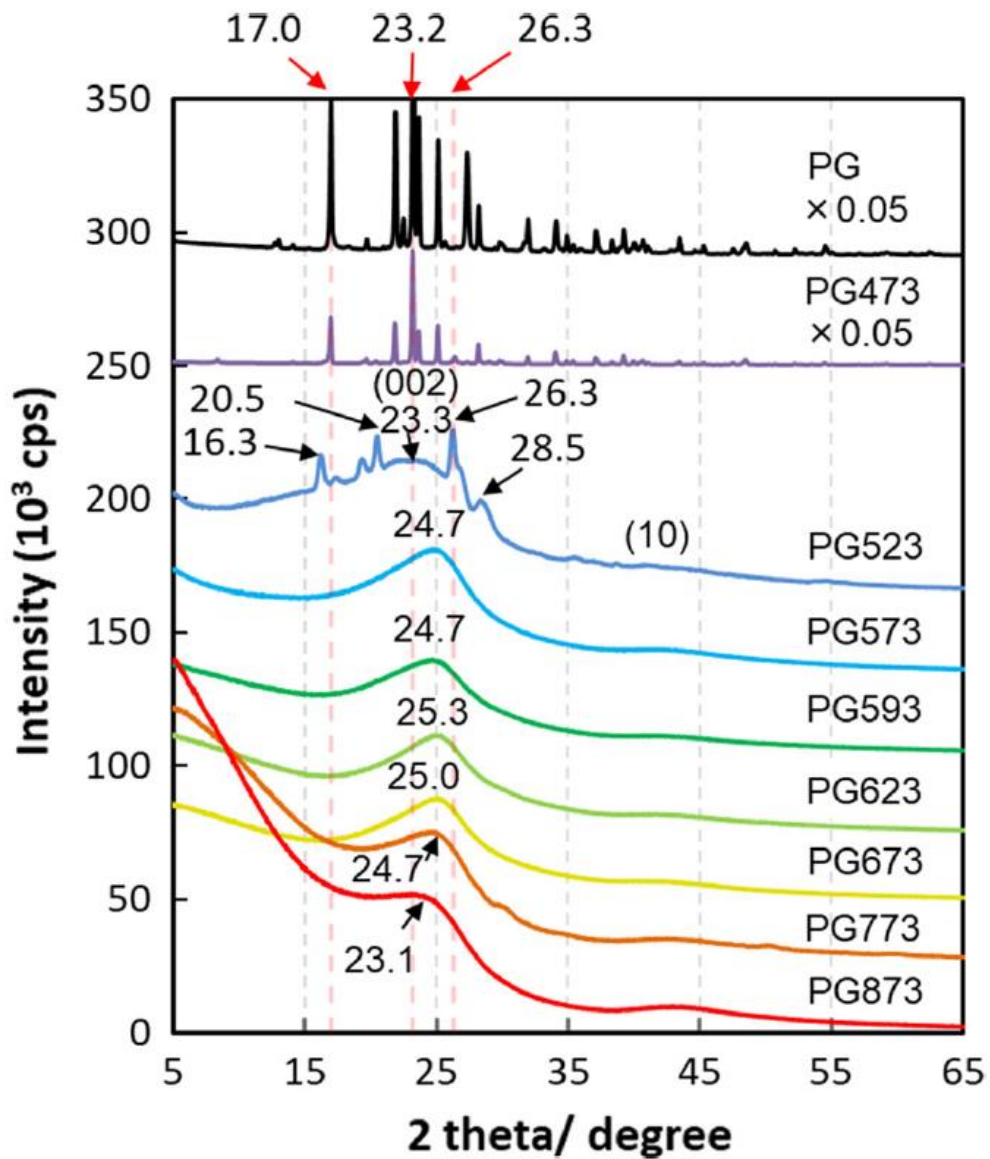
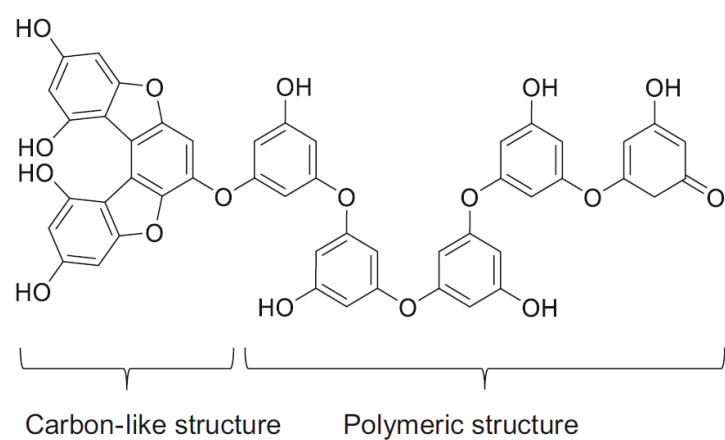


図 29 PG および PG473-873 の XRD 分析結果

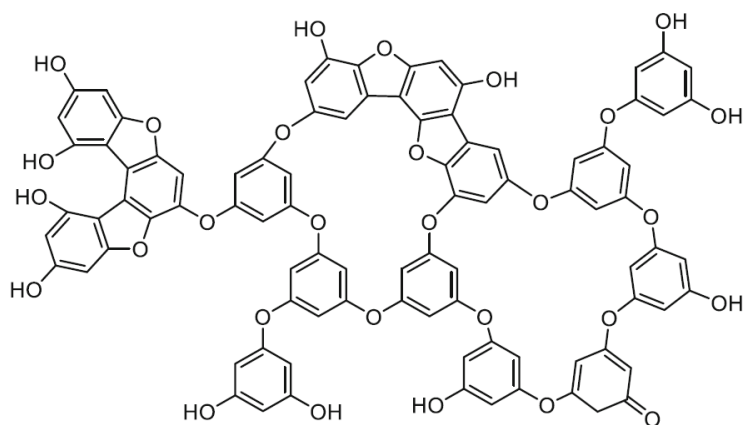
第10項 推定構造

種々の解析に基づき、523 や 573、773 K における炭素化後の推定構造をそれぞれ図 30a-c に示した。473 K 以上で脱水反応が開始し、ジベンゾフラン様構造の形成が進行することが ^{13}C -NMR および ReaxFF の結果からわかった。523 K 以上では、白色から黒色にサンプルの色調が変化し、また炭素材料に特徴的な XRD の (002) パターンが観察されたことから、元素分析での H や O の含有量が高いものの、523 K 以上で加熱したサンプルは炭素材料と考えられる。ただし、523 K では炭素材料とはいえ、ポリマーに近く、このことが XRD で観察される PG523 の鋭いピークに関連する可能性がある。573 K 以下では ^{13}C -NMR および DRIFT から多くの OH 基が残存していることが分かる。また、非環状エーテルが豊富な PG573 においても良好な溶解性を示すことから、OH 基と非環状エーテル構造が溶解性に大きく寄与していると考えられる。さらに、573 K ではクラウンエーテル様構造が形成された。これが 673 K 以上のさらなる熱処理によりクラウンエーテル様芳香族構造を有するジベンゾフラン様構造を生成し、溶解度を低下させたと考えられる。

(a) PG523 unit ($C_6H_{4.5}O_{2.0}$)



(b) PG573 unit ($C_6H_{3.5}O_{1.7}$)



(c) PG773 unit ($C_6H_{2.2}O_{0.9}$)

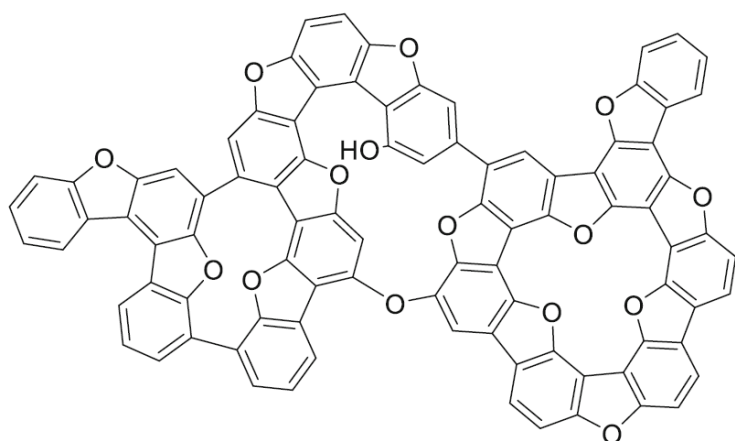


図 30 各種分析から推定された PG523, PG573 および PG773 の単位構造

第4節 本章の結論

ヘテロ原子を含み、3回対称に置換基を有する4種の前駆体（PG、シアヌル酸、トリメシン酸およびメラミン）を評価したところ、PGは最も低い炭素化温度と最も高い収率を開放系で示した。この開放系での加熱は商業化を目指す大量生産に必須である。573 Kで炭素化したPGは溶媒に完全に溶解した。この高い溶解性は均一に混合した複合材料を製造するためにも必須である。PGの加熱温度の上昇と共に、炭素化PGの溶解性と分散性は徐々に減少し、最終的に673 Kで不溶性になった。炭素化PGの高い溶解性の理由は、炭素化後のヒドロキシルと非環状エーテル基の存在であった。573 K以下では主に縮合が脱水反応により進行した。温度が673 Kを超えると、ジベンゾフラン様構造が生成すると共に、C-C結合が増加し、炭素材料中の酸素含有量が減少したため不溶性になった。このように、可溶性炭素材料の高収率 one-step 合成を達成できた。

第4章 可溶性炭素材料の触媒使用による炭素化の促進¹¹¹

第1節 背景と目的

第3章で述べたように、高性能炭素材料として PG から合成した可溶性炭素材料を報告した。PG は酸素含有官能基の存在により炭素化後でも高い溶解性と分散性を示す。PG 中のヒドロキシ基は脱水部位として作用し、エーテル構造を形成し、溶解性に寄与する。エーテル結合に隣接する C-H 基は互いに結合してフラン環中の C=C 結合を形成し、さらなる炭素化が進行すると考えられる。ただし PG の炭素化は 573 K までは可溶性を発現する構造で制御されていたが、それ以上の温度では脱酸素を伴い、さらなる炭素化（特にフラン化）の構造制御は達成できなかった。言い換えると、PG を単独加熱した後、エーテル化は進行するが、その後のフランへの環化は比較的進行しにくく脱酸素化しやすい。従って、さらなる炭素化（ここではフラン環化）を促進する触媒の研究が必須である。エーテル化とそれに続くフラン環化の両方を進行させれば、より高い官能基制御と耐熱性を有する可溶性・可分散性炭素材料が得られる。

これまでの研究では、硫酸などの強酸が炭素化を促進する触媒として広く用いられてきた¹¹²。強酸であるヘテロポリ酸（HPAs）もエーテル化と C=C カップリングに用いられている^{113,114,115}。しかしながら、硫酸は沸点が低く危険性があり、様々な官能基と反応する能力があるため、高温での炭素化には適していない¹¹⁶。一方、HPA は耐熱性で高い可溶性を示す固体触媒であるため、高温反応に適した触媒である¹¹⁷。したがって、HPA はヒドロキシル基を有する化合物の炭素化に有効であると考えられるが、このような例はこれまでに検討されていない。将来の工業化のために、得られた炭素材料からの HPA の除去は重要であるが、HPA が水に高い溶解性を持つため水洗により容易に除去可能である。除去された HPA は再度炭素化のための触媒としてリサイクル使用できる^{118,119}。異なる元素を有するいくつかの HPA が工業的に広く利用可能であり、それらは酸強度および酸化力において異なる特性を持つ。そのため HPA の選択が炭素材料の構造制御に影響するため重要である。本研究では、5種類の HPA を使い、分析と密度汎関数理論計算により構造を解析することにより、PG の炭素化に対する HPA の触媒としての有効性を明らかにした（図 31）。

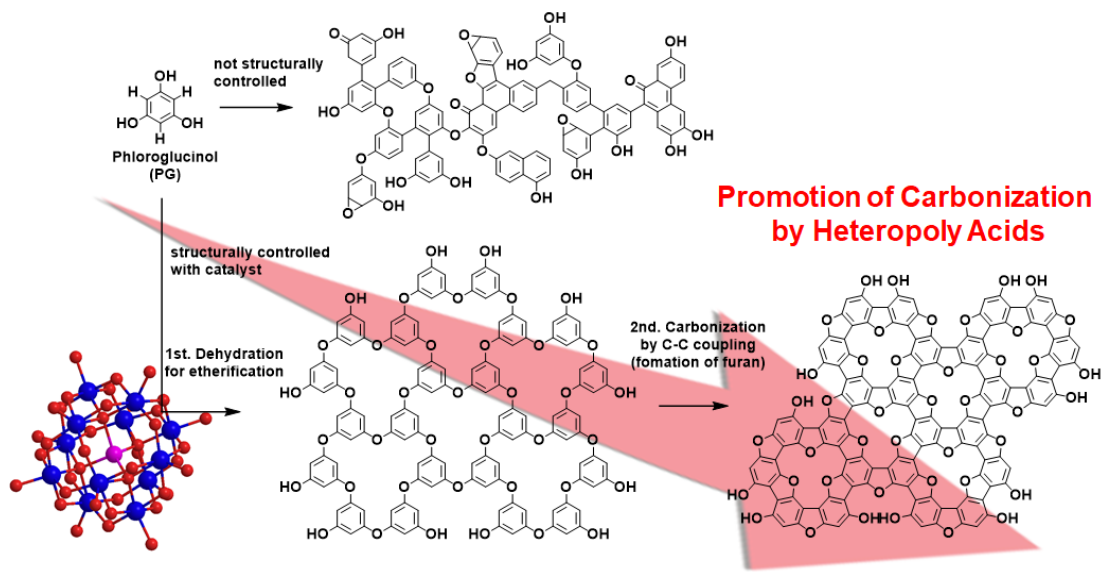


図 31 本章の目標：HPA の効果による PG の高炭素化と構造制御の両立

第2節 実験

第1項 サンプル調製および分析方法

HPA として、リントングストモリブデン酸（日本新金属製、HPW_{Mo}）、リンバナドモリブデン酸（日本新金属製、HPV_{Mo}）、ケイトングステン酸（日本新金属製、HSiW）、リンモリブデン酸（富士フイルム和光純薬製、HP_{Mo}）、およびリントングステン酸（富士フイルム和光純薬製、HPW）をそれぞれ、PG（東京化学工業 >99.0%（HPLC））と純粋水中で HPA:PG の重量比が 4:1 となるように、超音波処理により混合した。混合後乾燥し、得られた粉末を石英セルに真空封入し、各温度で 1 時間加熱した（サンプル表記は PG-HPA_{XXX}。HPA はそれぞれの HPA 名、XXX は加熱温度 K）。それぞれ 523 K で加熱して分析を行い、その中でも構造制御状態の良い HPW と HSiW に関しては 573、623、673 K で加熱したサンプルも調製した。また、比較のため、窒素雰囲気中で加熱した PG のデータは第3章の PG523 や PG573、PG623、PG673 を採用した。
















各サンプルの分析は、Raman（励起波長 784 nm= JASCO NRS-4500, 534 nm= JASCO Corp., NRS-3100）、固体 ¹³C-NMR（¹³C-DD/MAS-NMR, flip angle: 45 deg. relaxation delay: 60 s. Rotation speed of sample tubes: 12 kHz. cumulative number: 3000 times., Avance 400DPX, Bruker Corp.）、XPS（AlK_α, JPS-9000 MX JEOL Corp）、TG-DTA（日立ハイテック（株）TG/DTA 6200）を用いて分析した。各スペクトルのシミュレーションは第3章と同様に行った。試料の溶解性は N-メチルピロリドン（NMP）中 7.5 mg/ml の濃度で混合、超音波処理し、不溶分および上澄みの色により確認した。

第3節 結果と考察

第1項 サンプル外観

1) 523 K で加熱した HPA (HPA523)、2) 熱処理を行っていない PG と HPA の混合物 (PG-HPA)、3) 523 K で加熱した PG と HPA の混合物 (PG-HPA523)、の3種類の試料の外観を表6に示した。PG-HPV_{Mo}、PG-HSiW および PG-HPW では 523 K での熱処理前に HPA の色を受け継いだが、PG-HPM_o および PG-HPM_o では黒色になり、PG-HPV_{Mo} もやや黒色化している。PG-HSiW および PG-HPW では PG の色を継承していた。PG-HPA523 はすべて黒色になり、523 K で十分な炭素化反応が進行したことを示している。後述するように、Raman 分析においても炭素材料に特有の G および D バンドが確認できたことから炭素化が進行したと言える。

表6 サンプル外観。原料の HPA を加熱したもの (HPA523)、PG と HPA を混合したもの (PG-HPA)、混合して 523 K で加熱したもの (PG-HPA523)

	HPW _{Mo}	HPV _{Mo}	HSiW	HPM _o	HPW
HPA523					
PG-HPA					
PG-HPA523					

第 2 項 Raman 分光

PG-HPA523 および PG573 のラマンスペクトルおよび面積比をそれぞれ図 32 および表 7 に示す。PG523 の Raman スペクトルはサンプルからの強い蛍光のために得られなかった。その代わり、Raman 分析が可能であった PG573 と比較した。観測されたピークとして、まず、グラファイトや他の炭素材料で観測される、炭素材料特有の **quadrant** 伸縮振動に起因する G バンドと、欠陥、エッジ、官能基、非六角環などのアモルファス構造の存在下で観測される **quadrant** 伸縮振動に起因する D' バンドが観測された²⁰。本研究で強い D' バンドが確認されたことは 6 員環の周囲に 5 員環や酸素を含む官能基が存在するためであると考えられる。

次に、 1520 cm^{-1} のピークに関して、これまでの報告により、いくつかのタイプの欠陥に由来して出現すると考えられている。第 1 の可能性は黒鉛層、特に (002) 面の形成不良に伴う格子間欠陥である¹²⁰。しかしながら、詳しい官能基構造は不明である。第 2 の可能性は、Breit-Wigner-Fano (BWF) であり、これは金属性 CNT の特徴的なピークであるが、この材料は、カーボンナノチューブではないためこの可能性はない¹⁰⁵。第 3 の可能性は、炭素化の初期段階におけるジベンゾフランやビフェニルの生成のような C=C の生成である。第 4 の可能性は、(1) 5 員環の whole-ring stretch、(2) 5 員環の half-ring stretch、および (3) 6 員環の周りにコランヌレンのような歪んだ 5 員環を有する C=C の quadrant stretch である¹²¹。計算によって示唆されるように、 1520 cm^{-1} のピークはカップリング反応、特に周辺部の酸素含有官能基との C=C 結合の形成に由来する。さらに、フラン環が前述した 5 員環として考えられることからフラン環化による構造のゆがみも原因の 1 つである。次に、 $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ のブロードなピークは欠陥や官能基のようなアモルファス構造の存在下での **semicircle stretch** に起因し、D バンドと呼ばれている。本研究のような多くの酸素官能基の存在下ではそのピークは非常に複雑になる。D バンドは大きく 3 種類の欠陥によって分離された。1 つ目が 1310 cm^{-1} にあるピークで、脱水反応によって形成された C=C の **semicircle stretch** に由来し (D1)、2 つ目が 1346 cm^{-1} にあるピークで、エッジに由来する (D2)。3 つ目が 1390 cm^{-1} にあるピークで、分子間で新しく形成された C=C カップリングに由来する **semicircle stretch** である (D3)。次に 1200 cm^{-1} のピークは未反応の OH 基および C-H の伸縮振動であると考えられる。PG573 は 1200 cm^{-1} 大きなピークを示し、573

K での高温処理にもかかわらず、HPA を用いるものよりも多くの未反応部位を残した。HPA はより低温の 523 K であっても、これら未反応部位の量が少ないことから、炭素化触媒（脱水および、C=C カップリング触媒）として有効であると言える。

ここで、5 種類の異なる HPA を用いたサンプルで比較すると、PG-HPW523 が最も 1200、1310、1390 および 1520 cm^{-1} でのピーク強度およびピーク面積を減少させた。これは、HPW が最も OH と CH を消費させ、脱水縮合とそれに続くフラン環化を加速し、歪の少ないフラン環構造を有する、つまり平面フラン環構造を形成するためである。さらに、より炭素化が進行したにもかかわらず、大きな D' バンドを有するという事は、豊富なフラン環構造が存在することを示唆し、HPW の使用がより多くのフラン環を有する炭素材料を提供する最も効果的な方法であることを示している。また、HPW は Mo、V 等の酸化力を有する元素^{122,123}を持たないため OH 基の脱水と続く C=C カップリング（フラン環形成）を効果的に触媒し、分解を抑制したと考えられる。

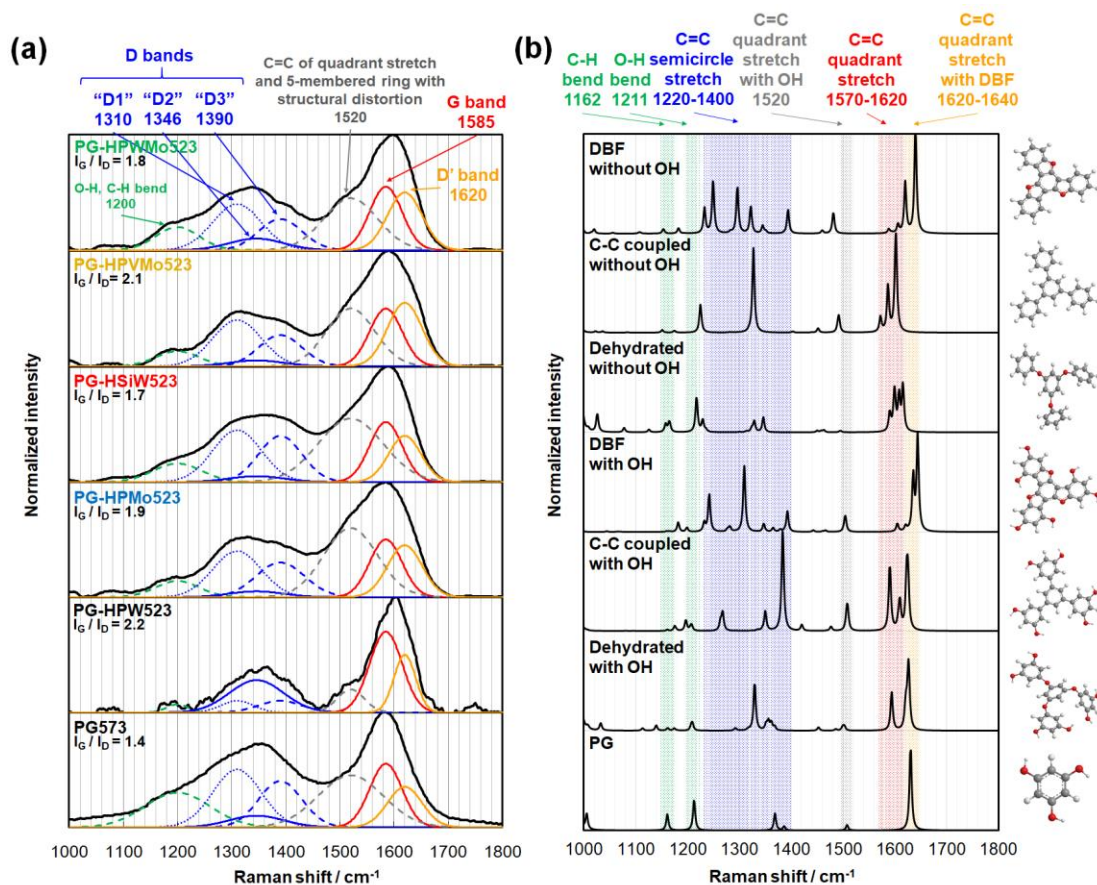


図 32 (a) 各サンプルのラマン分析結果、および (b) モデル分子のシミュレーション結果

表 7 各サンプルの Raman 分析より計算されたピーク面積

Sample name	Peak area / %						
	O-H, C-H bend	D band D1	D band D2	D band D3	C=C ¹⁾ 5 MR ²⁾	G band	D' band
PG-HPWMo523	8.3	18.6	5.2	11.2	23.2	17.0	16.5
PG-HPVMo523	5.7	19.6	2.7	11.8	24.6	16.4	19.2
PG-HSiW523	6.8	19.0	2.3	15.0	31.0	14.6	11.3
PG-HPMo523	5.7	18.2	2.5	13.6	30.3	15.2	14.5
PG-HPW523	2.4	5.1	24.0	6.8	8.6	36.0	17.1
PG573	15.5	19.4	4.3	13.8	23.2	14.2	9.6

1) C=C of quadrant stretch during the early stage of carbonization

2) 5MR is C=C in a five-membered ring with structural distortion

第3項 XPS

各サンプルの C1s XPS スペクトルおよび結合状態の割合を、図 33 および 34、表 8 および表 9 に示す。ピークは C-H、C=C、C-O-C/C-OH、C=O/エポキシ、COO に分離した。HPA を使用した場合と PG のみの場合を比較すると、HPA の存在下で C-H が消費され、C=C 結合が増加することを示し、より炭素化が進行したことを示している。そこで、C=C 結合の割合を炭素化度と定義した。PG-HPA523 の炭素化度は 573 K または、それ以上の温度で炭素化した PG のそれよりはるかに高く (PG573、PG623、および PG673)、これは HPA が 523 K の低温であっても炭素化を促進することを示している。

次に、全酸素官能基中のエーテル構造と OH 基の割合を構造制御率として定義した (第 3 章と同様)。エーテル構造とヒドロキシル基は炭素材料の溶解度に寄与し、より高い溶解度のためには炭素材料中にそれらの多くを残すことが重要なためである。また、C=O、エポキシ、COO は分解により生成する官能基であるため、炭素材料の構造制御率は分解反応が小さい場合に高くなる。HPA の中で、PG-HPW523 や PG-HPMo523、PG-HSiW523 が、比較的高い構造制御率 (それぞれ 64.3、64.8、60.4%) に加えて、高い炭素化度を示した。一般に、Mo および V 原子を有する HPA の酸化力は、Mo または V 原子を有しない HPA の酸化力よりも高いことが知られている¹²²。したがって、HPVMo と HPVMo の存在下では炭素化と共に酸化分解が進行し、構造制御速度の低下をもたらしたと考えられる¹²²。HPMo は同様に Mo を含むが、PG-HPMo 523 は PG-HPW523 の構造制御率と同じくらい高かった。しかし、PG-HPMo523 中のエーテル結合および C-OH の割合は PG-HPW523 のそれより低かった。おそらく HPMo の酸化力のために酸素官能基が酸化し COO が増えたことや、ガスとして系外に除かれたと考えられる。そのため見かけ上、高い構造制御率を維持すると考えられる。ただし、酸素原子の絶対量は、HPA 自体にも酸素原子が豊富なため分析できなかった。

XPS から、PG-HPW523 と PG-HSiW523 は高い構造制御率を示し、後述する TG-DTA 分析からも、これらの試料が空気中で高耐熱性であることを示した。より詳細な構造を解析するため、異なる調製温度での PG-HPW と PG-HSiW の C1s XPS スペクトルを比較した。構造制御率は温度の上昇と共に減少した (図 34 および表 9)。573 K で比較すると、2 つ

の PG-HPA の炭素化度は PG573 (22%) よりもはるかに高く、PG は HPW や HSiW の存在下で良好に炭素化が進行することを示した。エーテルと OH 基のピーク位置が近接しすぎているため、XPS のみでは本研究で期待されるフラン構造の割合を決定することは困難であるが、C1s XPS 分析により、HPW の存在下では C=C の比率が高く、かつ酸素官能基の比率も触媒を用いない PG と比較して高いことが示されたことから、HPW がフラン環化と炭素化を最も促進すると推定された。XPS の結果からは、HPW が炭素化、特にフラン環化を最も効果的に促進する触媒であると言える。

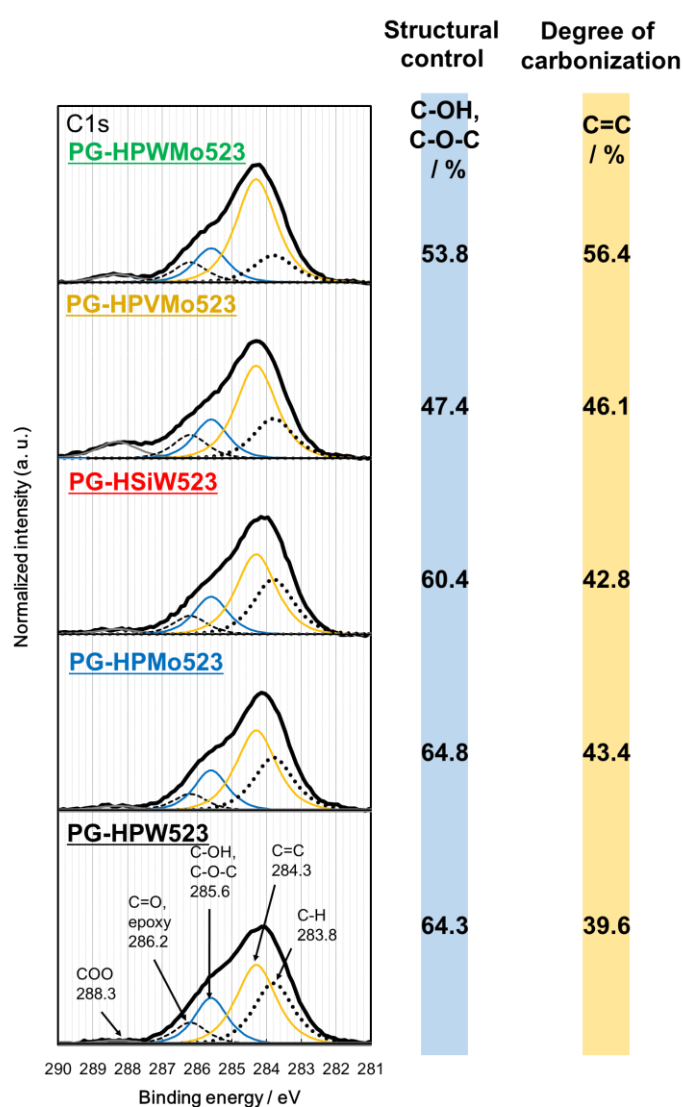


図 33 各サンプルの 523 K での C1s XPS 分析結果。数値は構造制御率と炭素化度

表 8 各サンプルの C1s XPS 分析より計算されたピーク面積

Sample name	Peak area* /%				Structural control of C-OH, C-O-C /%	Degree of carbonization C=C /%
	COO	C=O epoxy	C-OH C-O-C	C-H		
PG-HPWMo523	4.2	9.2	15.6	14.6	53.8	56.4
PG-HPVMo523	8.2	9.8	16.2	19.7	47.4	46.1
PG-HSiW523	2.8	8.3	16.9	29.2	60.4	42.8
PG-HPMo523	2.4	7.5	18.2	28.5	64.8	43.4
PG-HPW523	1.8	8.9	19.3	30.4	64.3	39.6
PG573	0	1	18	59	94.7	22

*Total peak area (%) includes "COO", "C=O/epoxy", "C-OH/C-O-C", "C-H", and "C=C".

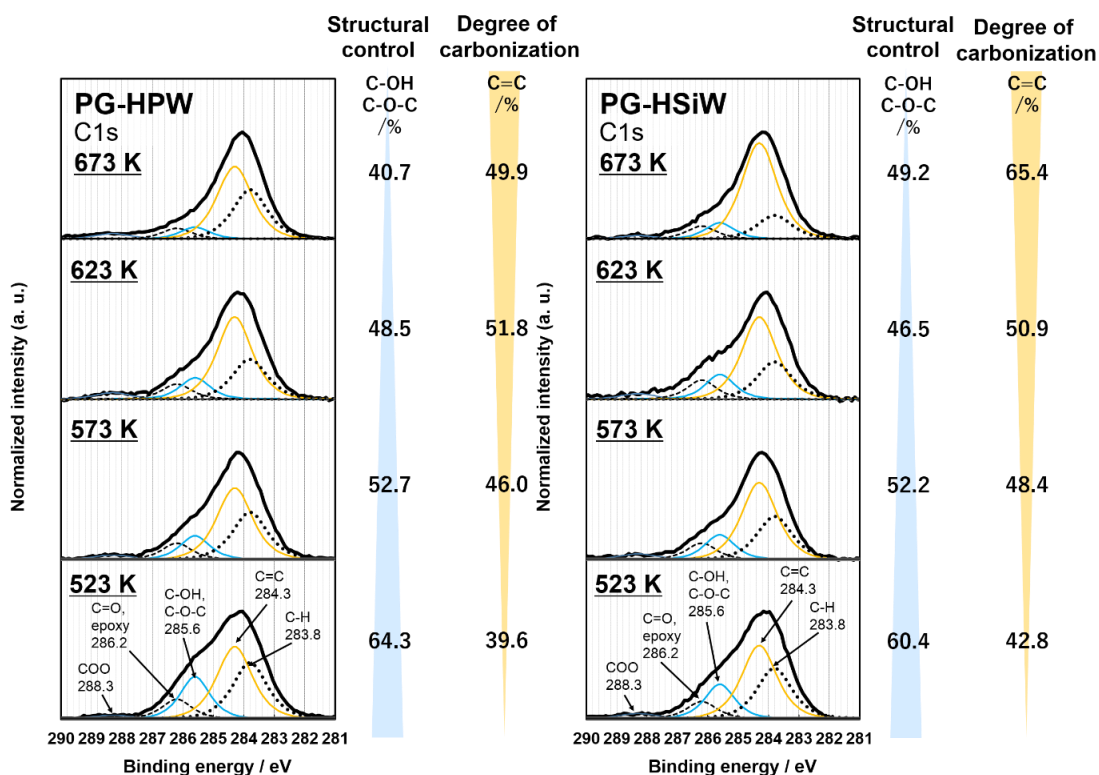


図 34 異なる温度で加熱した PG-HPW および PG-HSiW の C1s XPS 分析結果。数値は構造制御率と炭素化度

表 9 異なる温度で加熱した PG-HPW や PG-HSiW、PG の C1s XPS 分析より計算されたピーク面積

Sample name	Peak area* /%				Structural control of C-OH, C-O-C /%	Degree of carbonization C=C /%
	COO	C=O epoxy	C-OH C-O-C	C-H		
PG-HPW523	1.8	8.9	19.3	30.4	64.3	39.6
PG-HPW573	2.8	8.6	12.7	29.9	52.7	46.0
PG-HPW623	4.1	7.9	11.3	24.9	48.5	51.8
PG-HPW673	3.7	6.2	6.8	33.5	40.7	49.9
PG-HSiW523	2.8	8.3	16.9	29.2	60.4	42.8
PG-HSiW573	3.4	8.5	13	26.7	52.2	48.4
PG-HSiW623	4.7	10.0	12.8	23.0	46.5	50.9
PG-HSiW673	2.2	7.3	9.2	15.9	49.2	65.4
PG573	0	1	18	59	94.7	22
PG623	2	1	17	54	85.0	26
PG673	3	2	16	52	76.2	27

*Total peak area (%) includes "COO", "C=O/epoxy", "C-OH/C-O-C", "C-H", and "C=C".

第4項 DRIFT

図 35 は、PG や PG523、PG573、PG-HPA523 の DRIFT スペクトルを示した。PG-HPA は 523 K で良好に脱水し、OH に由来する 1299 cm^{-1} のピーク強度は同じ温度で単独加熱した PG523 のピークに比べて小さくなった。PG523 の OH に由来する 1299 cm^{-1} のピークの周りは PG-HPA523 よりブロードであり、種々の結合状態を有する C-OH 基が PG523 中に残存していることを示した。さらに C-H に由来する 1163 cm^{-1} におけるピークの相対強度は、PG-HPA523 が PG523 と比較して低く、より高い炭素化が進行することを示した。炭素材料と芳香族化合物に特徴的な C=C の quadrant stretch である 1600 cm^{-1} 付近のピークを確認すると、PG-HPA523 は PG523 よりも半値幅が小さく、得られた炭素材料が少数の結合状態を持つことを示している。計算の結果、酸素原子のない C=C 結合は 1580 cm^{-1} にピークを持つが、ジベンゾフラン (DBF) 構造は 1580 cm^{-1} にピークを持たないことがわかった。PG-HPA523 は、 1580 cm^{-1} ピークがないため、主に DBF 構造を含んでいると考えられるが、PG523 および PG573 は、 1580 cm^{-1} にもショルダーピークがあり、より DBF 構造以外の構造を含むことを示した。これは後述する NMR 解析によっても、DBF 構造が主構造であり、矛盾がないことがわかった。一方、PG523 および PG573 は、 1580 cm^{-1} にピークが存在するため、酸素原子を含まない C=C 結合を有する。また PG なしで 523 K に加熱した HPA でも 1620 cm^{-1} にピークを示したが、その強度は小さかった。したがって、これらのピークのほとんどは炭素成分の存在に関係していると結論に至った。このように、HPA 存在下での PG の炭素化は、Raman、XPS および IR 分析の上述の結果から示唆されるように、主にフラン環形成を介して進行する。さらに PG-HPVMO523、PG-HSiW523 および PG-HPMo523 では、 $\text{sp}^3\text{C-H}$ に由来する 2900 cm^{-1} 付近のピークが観測され酸化分解反応が起こったことを示唆する。 $\text{sp}^3\text{C-H}$ に由来する 2900 cm^{-1} 付近のピークは PG523 および PG573 でも確認できた。PG-HPW 523 では $\text{sp}^3\text{C-H}$ に由来する 2900 cm^{-1} 付近のピークは確認できないことから、分解反応を抑制していると考えられる。PG-HPW523 における 1740 cm^{-1} のピークは、C=O の可能性が考えられるが、後述する NMR 分析によって観察されなかったため、C=O ではないと言える。おそらく芳香族化合物のスペクトルにおいて一般的に観察される結合音だと考えられる¹²⁴。3000 cm^{-1} 以上の OH 伸縮振動は HPA の酸素によって妨害され、議論はできないが、後述する $^{13}\text{C-NMR}$ により議論する。

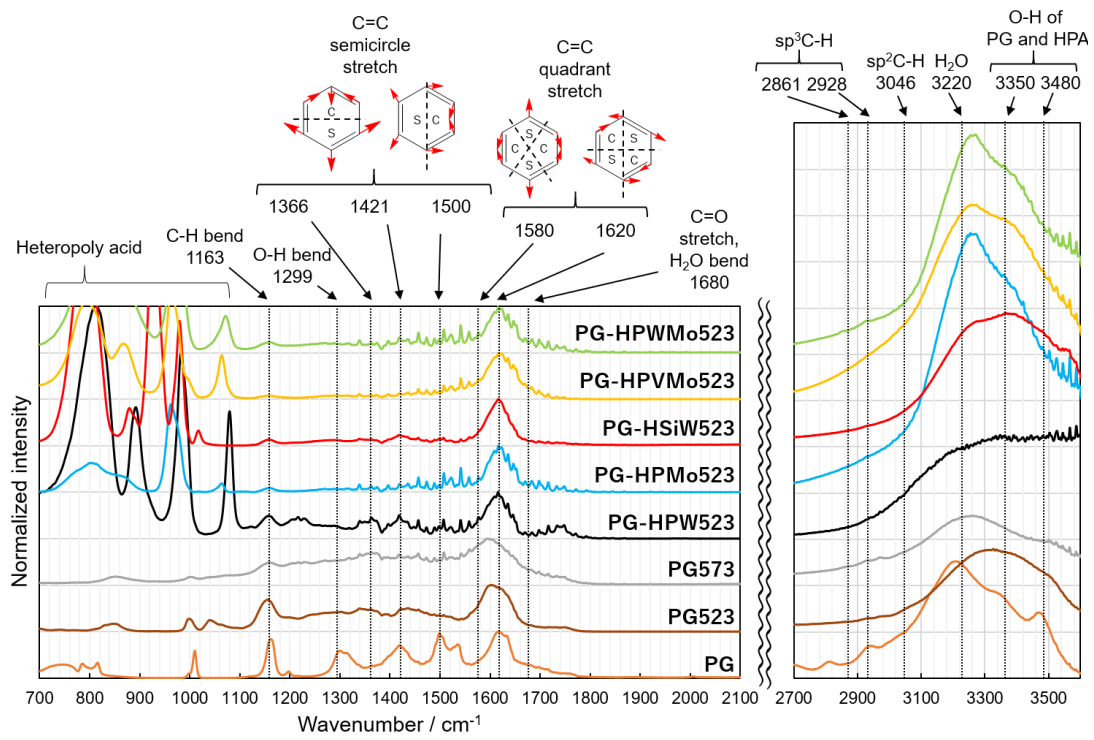


図 35 各サンプルの 523 K での DRIFT 分析結果と PG での結果

第5項 TG-DTA

図 36 は、大気中の PG-HPA 523 および HPA 単独の TG-DTA の結果を示す。393 K までの重量減少は吸着水の蒸発によるもので、500 K までの重量減少は強い相互作用を持つ水の蒸発によるものである¹²⁵。PG-HVMo523、PG-HSiW523、PG-HPW523 の分解は 650 K 付近で開始し、これら 3 サンプルでは開始温度には触媒間の差はなかった。しかしながら、PG-HVMo523 の重量減少は急激であり、これら 3 サンプルの中でも PG-HVMo523 がより酸化性が高いことを示唆した。発熱ピーク温度は PG-HVMo523、PG-HSiW523、PG-HPW523 でそれぞれ、715、698、715 K であった。PG-HWPMo523 と PG-HPMo523 は 500 K 程度の低温から大きな重量損失を示した。PG-HPWMo523 と PG-HPMo523 の発熱ピークはそれぞれ 671 と 644 K であった。PG573 の重量損失は PG-HVMo523、PG-HSiW523、PG-HPW523 と同等であった。TG-DTA 分析の結果からも PG-HPW523 は空气中で最も熱的に安定であった。すなわち、炭素化触媒として HPW を用いることにより、炭素化は 523 K で進行し、構造はフラン環のようなより安定な構造に制御された。

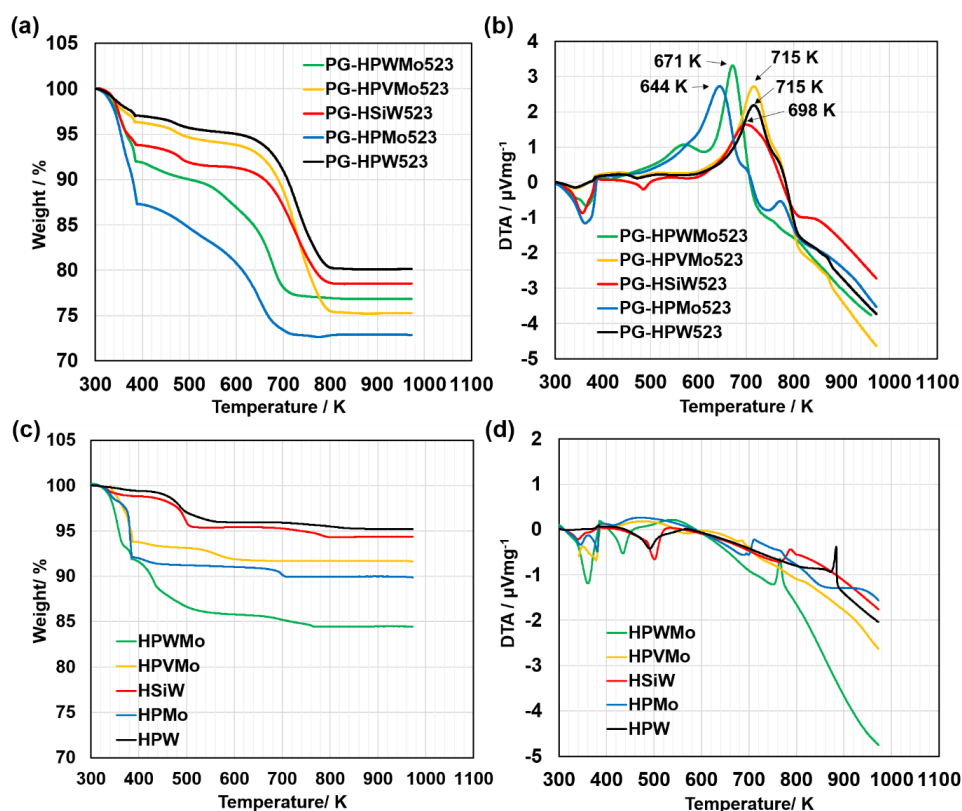


図 36 各サンプルおよび原料 HPA の TG-DTA 分析結果

第6項 Solid-state ^{13}C -NMR

図 37 は、HPW および HSiW の存在下、523、573 および 673 K で炭素化した PG および PG 単独の ^{13}C -NMR スペクトルの実験結果を示している。523 K では、それぞれ PG 中の C-OH (160 ppm) および C-H (96 ppm) のピークは明らかに減少し、エーテルによる 112-122 および 155 ppm のピークが形成された。PG 単独、PG-HPW、PG-HSiW におけるフラン構造の形成を示した。155 ppm のピークトップを比較すると、PG-HPW523 と PG-HSiW523 のピークは PG523 のピークよりも明らかに高く、PG-HPW523 と PG-HSiW523 ではより多くのフラン様構造が形成されたことを示した。さらに、129-149 ppm のピークは C=C 結合の形成に起因しており、これは炭素化の程度が HPA 非存在下よりも (PG523)、HPA の存在下 (PG-HPW523 および PG-HSiW523) でより高いことを示した。つまり、HPA の効果により、523 K の加熱で、PG が酸素官能基を維持しながら炭素化が促進された。より詳細に見ると、PG-HSiW523 では、100-108 ppm のピーク、すなわち、OH 基を有する $\text{sp}^2\text{C-H}$ の存在を示すピークが他より大きく、炭素化は OH 基を維持しながら進行したと考えられる。しかしながら、PG-HSiW523 では 23 ppm の $\text{sp}^3\text{C-H}$ ピークと 180 ppm の C=O ピークが観測され、523 K において複数の分解反応が起きたことを示している。PG-HPW523 は分解に関連するピークは無視できる程度であり、PG523 や PG-HPW523、PG-HSiW523 の中で最も構造的に制御された炭素材料であることを示唆している。

HPA の 573 K では、2 つの PG-HPA573 のフラン構造による 155 ppm でのピーク強度は PG573 のピーク強度より大きかった。また、573 K での 3 つのサンプルの中で、DBF 構造の C=C に由来する 112 ppm でのピーク強度は HPW の存在下で最大であり、最も半値幅が狭かった。このことはフラン環化が主な反応であることを示唆している。さらに、分解によって生じた $\text{sp}^3\text{C-H}$ 由来の 23 ppm のピークも無視できるほどであった。PG-HPW523 において、DRIFT 分析で示唆された C=O のピークは NMR では観測されないことから C=O は存在せず、HPW の存在下での分解は小さいと言える。HPA なしの PG573 ではより多くの $\text{sp}^3\text{C-H}$ が分解により生成した。PG 573 では DBF 由来の 155 ppm 由来のピーク強度は小さく、129-149 と 23 ppm のピーク強度が大きかった。この結果から、エーテル化は PG のみの熱処理でも進行するが、続くフラン環化は効率的に進行せず、脱酸素原子による分解をもたらすことが示唆される。XPS 分析では表面情報のみが解析可能で、フラン中の C-OH

と C-O-C の存在を区別することはできないが、NMR からは全体の平均データが得られ、さらにフラン中の C-OH と C-O-C の存在を区別することができる。言い換えれば、NMR からの情報をもとに考えると、HPA の使用が分解を抑制し、フラン環構造の制御に繋がると言える。673 K では、酸素官能基のない C=C のピークが全てのサンプルで支配的になった。しかし、HPA の存在下では、フランおよびエーテル構造の存在に関連した 155 および 112-122 ppm のピーク強度は、単独で加熱した PG のそれらよりも強く、フラン構造が 673 K で炭素化した後でも維持されたことを示している。また 100-108 ppm の酸素原子に隣接する sp^2 C-H および OH 基のピークは、673 K でもなお存在し、未反応 OH の存在を示した。したがって、フラン環化反応は、全ての OH 基の脱水が完了する前に、HPA の存在下で起こると考えられる。

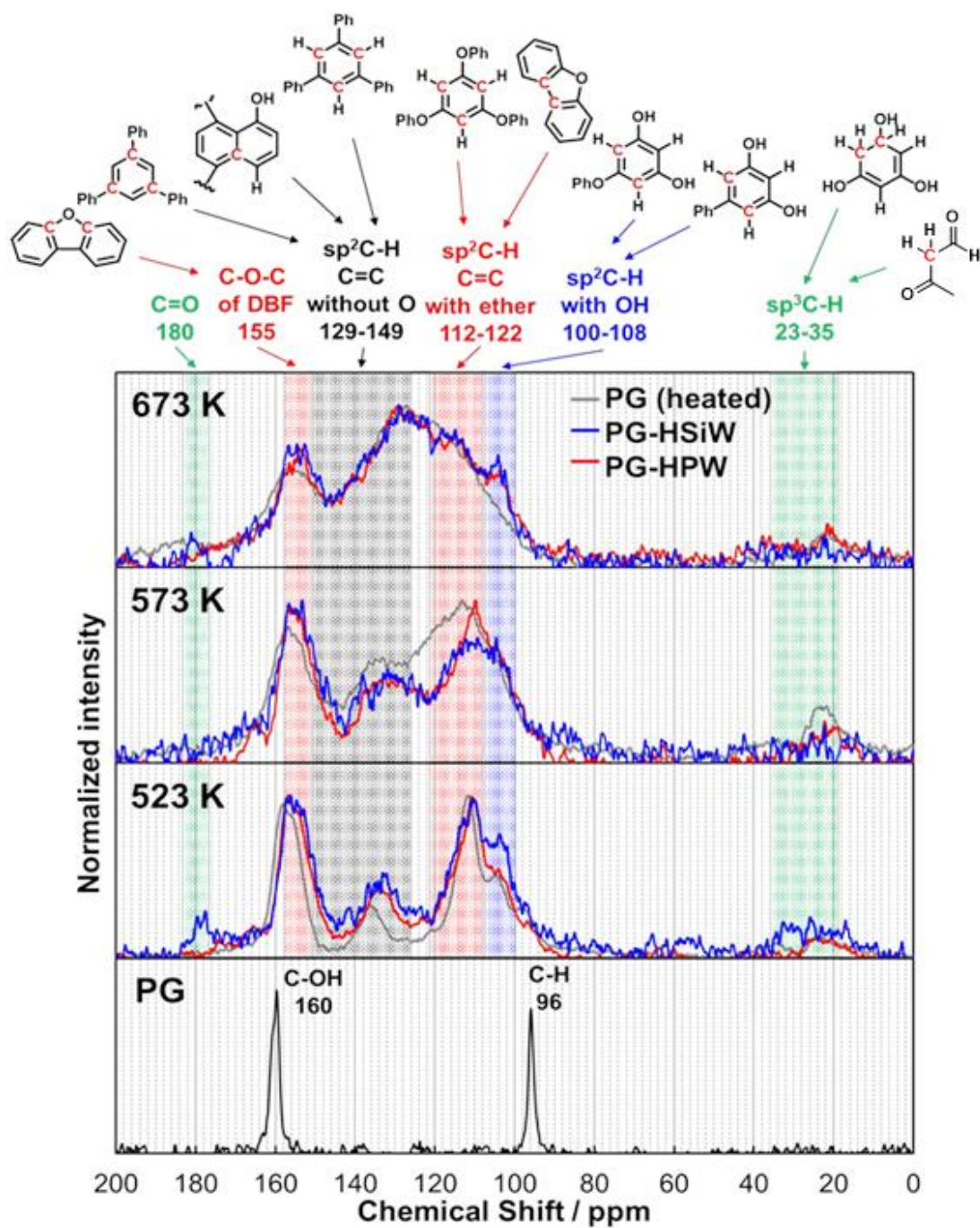


図 37 PG や PG-HPW、PG-HSiW の ^{13}C -NMR 分析結果

第7項 溶解性の確認

種々の分析から、HPW が PG に対して高炭素化と構造制御を両立する最も効果的な触媒であり、次に HSiW が有効であることがわかった。そこで溶解性を確認すると（図 38）、PG-HPW523、PG-HPW573、PG-HSiW523、PG-HSiW573 は NMP に完全に溶解し、PG-HPW593、PG-HPW623、PG-HSiW593、PG-HSiW623 は分散性を示した。特に、PG-HPW623 は PG-HSiW623 および PG623 よりも高い分散性を示した。このことから HPW の使用がより高い炭素化度と分散性を両立させる触媒であると言える。

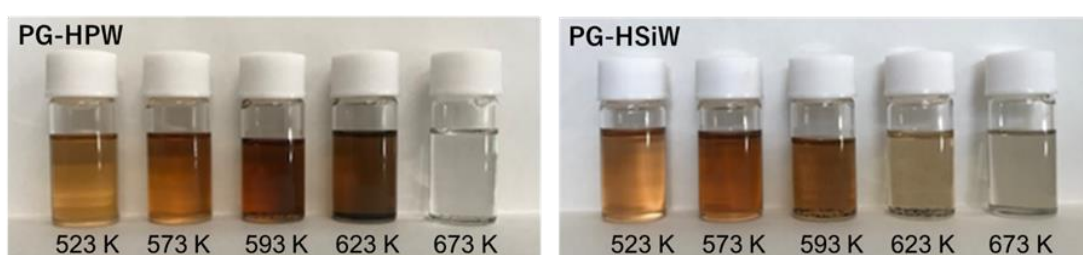


図 38 PG-HPW や PG-HSiW の各温度での溶解性・分散性評価結果

第8項 推定メカニズム

種々の分析から判断して、HPW が PG の炭素化に最も有効な HPA であり、特に溶解性と分散性に有効な脱水とフラン環化が進行する。前章で述べた通り、PG は単独加熱でも脱水反応およびフラン環化が進行するが、HPA の強酸により、PG のケトン体のカルボニル炭素の吸電子性がより強くなり、反応が促進されると考えられる（図 39a）。HPW_{Mo} および HPV_{Mo} については、XPS 分析によれば、PG-HPW_{Mo}523 および PG-HPV_{Mo}523 は他よりも C=O、エポキシおよび COO の比率が高いことから、HPW_{Mo} および HPV_{Mo} の酸化力（HPA 中の酸素原子を相手に渡す能力）が高く、ベンゼン環構造の一部が酸化されていると考えられる。PG-HPV_{Mo}523 の DRIFT では sp³C-H は確認できなかった。一般的に、ベンゼン環の酸化は sp³C-H、C=O、エポキシおよび COO を生成するが、PG-HPV_{Mo}523 中に生成した sp³C-H も C=O および COO に酸化される。酸化されなかった sp³C-H が PG-HPW_{Mo}523 では確認されたことから、HPV_{Mo} が最も高い酸化力を持ち、HPW_{Mo} がそれ

に続くことが示唆される。HSiW と HPMo について、XPS 分析で PG-HSiW523 と PG-HPMo523 が PG-HPW523 より高い C=C の割合と PG-HPW523 より低い C-O-C の割合を有することを示した。これは、HSiW と HPMo が C=C カップリングと脱水を共に促進することを示唆している。PG 中の C-OH の理想的な脱水は続くフラン環の形成をもたらすが、HSiW と HPMo は HPW と比較して直接 C=C を形成しやすいと考えられる。つまり、HPW の強い酸性度と低い酸化力が脱水反応・フラン環化を触媒し、C=C カップリングと酸化を抑制すると考えられる (図 39b)。言い換えれば、耐熱性があり、酸化力のない強酸触媒が PG の炭素化に有効であると考えられる。

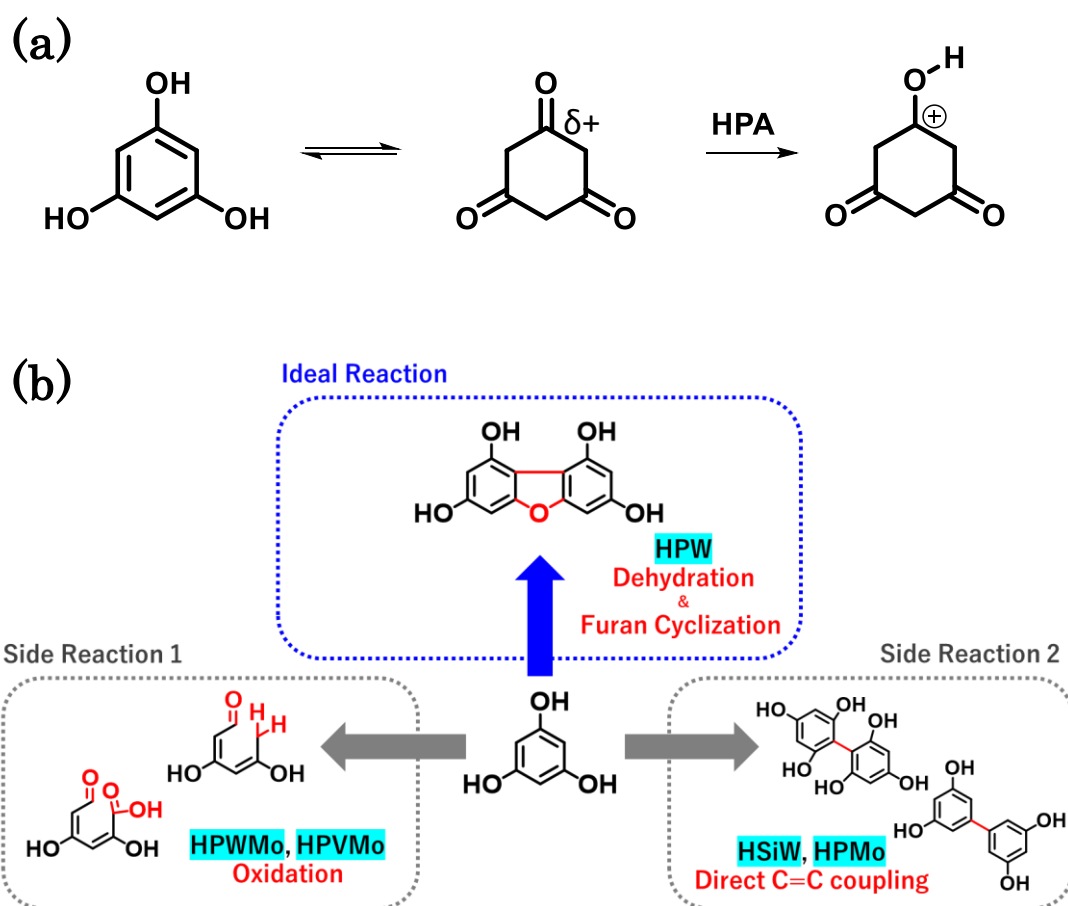


図 39 HPA 触媒を用いた PG の炭素化のメカニズム。(a)HPA の脱水触媒機構、(b)理想的な反応経路と副反応経路

第4節 本章の結論

PGの炭素化はHPAを用いることで523 Kの低温でも促進され、573 および 623 Kの高温でも、溶解性および分散性に寄与する酸素官能基、特にフラン、エーテルおよびヒドロキシル構造が維持された。Mo または V を含む HPA は炭素化と同時に酸化分解し、その構造制御は困難であった。一方、HPW または HSiW のいずれかで炭素化した PG は空气中で耐熱性が高く、高構造制御と高炭素化を達成した。HPA の中で、HPW は特に炭素化と構造制御に有効である。HPW は 523 K で PG を炭素化でき、炭素化はフラン環の形成を促進する。さらに、HPW は酸化性元素 (Mo および V) を含まず、副反応を抑制する。NMP 中の PG-HPW623 の分散性は NMP 中の PG623 の分散性よりも高く、PG-HPW623 の高い分散性は炭素化度が高いにも関わらず多くの酸素官能基が残存したためと考えられる。種々の分析は、フラン環が PG-HPA に対して 523-673 K で維持されることを示唆する。特に、高耐熱性のフラン環を有する PG-HPW523 は NMP に高い溶解度を示した。

第5章 構造制御された炭素材料の応用 59,83,126

第1節 エッジに窒素元素を導入した炭素材料のガスセンサへの応用

第1項 目的

第2章で述べたように、含窒素炭素材料はガスセンサとの応用が期待されている。特にこれらの用途では、ジグザグエッジ構造および1,10-フェナントロリン様構造が、それらの性能に重要な役割を果たすことが知られている。本節では、第2章で合成した含窒素炭素材料の二酸化炭素ガスセンサとしての評価を実施し、二酸化炭素ガスセンサとしての応用可否を確認した。

第2項 実験と考察

導電助剤である単層カーボンナノチューブ (10 mg) に2,9-ジビニル-1,10-フェナントロリン(DVP)を28 mgまたは、比較のための窒素を含まない2,8-ジエチニルクリセン(DEC)を28 mgずつ溶かした2-プロパノールを少しずつ滴下し含浸した。60°Cで1時間真空乾燥した後、得られた混合物をアンプル管中で673 Kで窒素中1時間加熱した。その後、真空下413 Kで低分子成分を除去した後、得られた粉体1 mgを2 mlの2-プロパノール中で超音波分散し、評価用のすずドーパ酸化インジウム(ITO)ギャップ対向電極(電極幅2 mm, ギャップ2 μ m)管にドロップキャストし、常温真空乾燥した。窒素雰囲気グローブボックス中で電極間の抵抗値を、キーサイト製デジタルマルチメータ34461Aを用いて測定しながら、サンプルに50 ml/minの窒素ガスフローをした。経過時間0.5分後から30秒おきに200-1000 ppmの二酸化炭素を含む窒素ガスに切り替えて、電極間のサンプルの抵抗変化率をモニターした。また、比較のDECは1000 ppmの二酸化炭素を含む窒素ガスを経過時間0.5、2.5分時に30秒ずつ2回切り替えて抵抗変化率をモニターした。

結果を図40に示した。二酸化炭素濃度1000 ppmにおいて、窒素官能基で構造制御された炭素材料の抵抗変化率は0.086%であり(図40a)、窒素を含まない炭素材料(図40b、0.015%)に比べて6倍程度感度が高いことが分かる。窒素官能基で構造制御された炭素材料の窒素原子周りの負電荷が二酸化炭素を効率よく吸着したため、炭素材料自体の抵抗変化が鋭敏になったと考えられる。

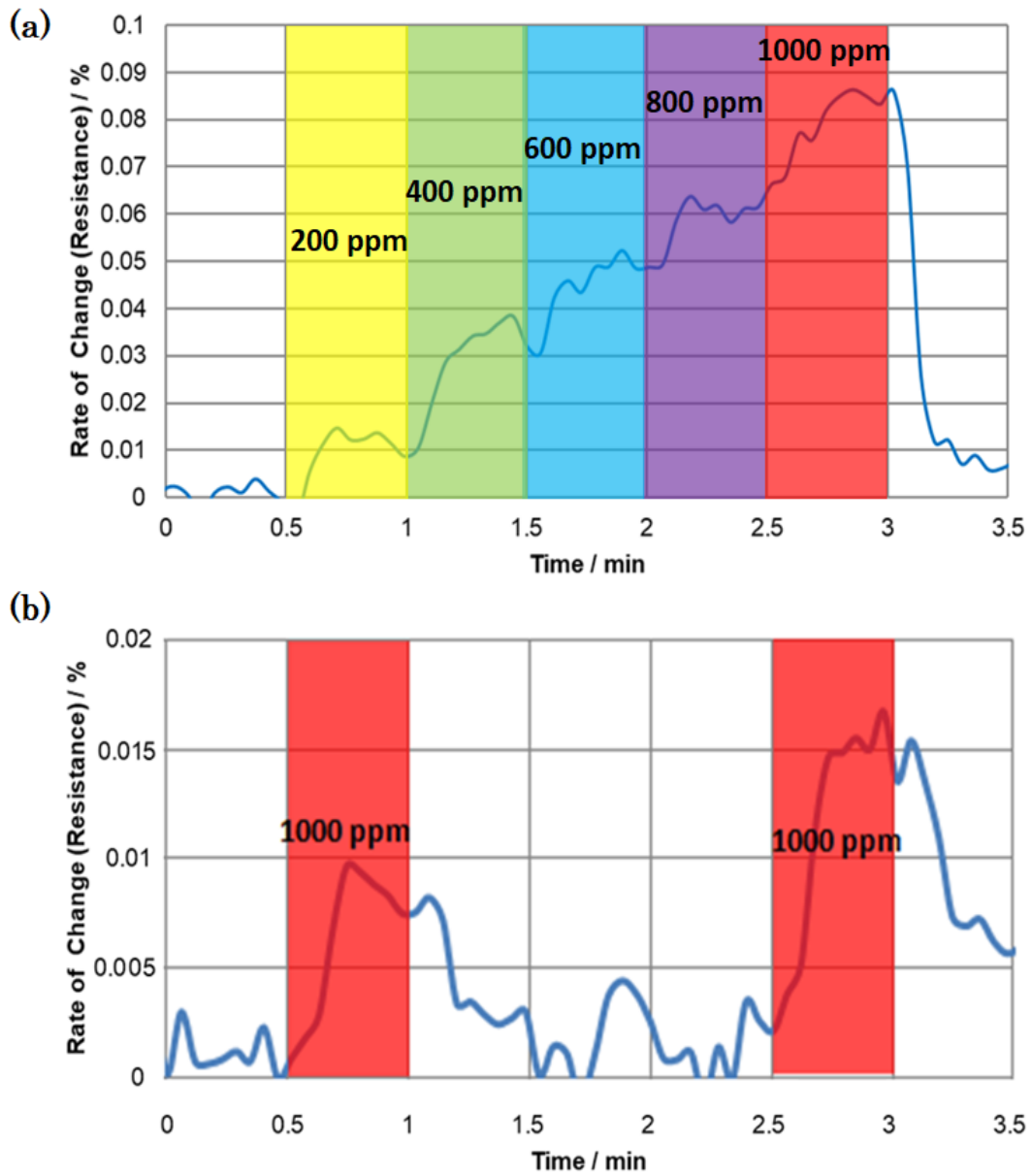


図 40 二酸化炭素ガスセンサ評価。(a) DVP を用いたセンサ評価結果、(b) DEC を用いたセンサ評価結果

第2節 酸素官能基を利用した高耐熱可溶性抗酸化剤用途

第1項 目的

第3章で合成した可溶性炭素材料は 573 K という高温で処理していながら、得られた炭素材料中には豊富にフェノール性 OH 基が残存していることがわかった。言い換えると、これら残存するフェノール性 OH 基は 573 K でも存在し高耐熱性を示す。フェノール性 OH 基の用途として抗酸化剤用途が挙げられる。抗酸化剤にはフェノール系の他、リン系、アミン系、硫黄系などがあり、この中でもフェノール系酸化防止剤が最も広く使用されている (図 41a)。しかしながら、フェノール系酸化防止剤単独では耐熱性が低かったり、二次酸化を起こし黄変するといった問題があった。二次酸化を防止する目的では、リン系、硫黄系の酸化防止剤を併用することが多い¹²⁷。耐熱性に関しては、骨格の設計が重要であり、様々な骨格を持つフェノール性 OH 基含有化合物の開発が進められてきた。本論文の可溶性炭素材料は可溶であると同時に 573 K 以上の高い耐熱性を有することから、高耐熱性の抗酸化剤として応用可能であることを確認した。

第2項 実験と考察

まず、可溶性炭素材料 PG573 の抗酸化力を確かめるために、疑似活性酸素種である 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) のフリーラジカルを除去することによって評価した¹²⁸。DPPH ラジカルは波長 520 nm 付近に吸収があり、ラジカルが消失するとピークが消失するため、抗酸化性能は UV-Vis 吸収分光法で分析した。操作は 1 mg の DPPH を 20 ml のアセトンに溶解し、そこへ PG または PG573 のいずれかを 10 mg 溶液に添加した。添加後、軽く振とうした直後に UV-Vis 分光法 (UV-3100、Shimadzu Corp.) によって分析した。

図 41b はラジカル消去前後の UV-Vis 吸収スペクトルの結果を示している。DPPH のみの溶液は、517 nm にピークを示した。原料である PG を添加した溶液は、依然 DPPH のピークを示したため、PG はラジカル消去能が低い。PG573 を添加した溶液は添加後すぐに色に変化し、UV-Vis における DPPH ピークが完全に消失していることからラジカル消去能が高いと言える。PG はフェノール性 OH のみを有しており共鳴構造がとれないが、

PG573 はフラン構造とオルトまたはパラ置換フェノール性 OH を有し、ラジカルをトラップした状態の構造が共鳴構造をとり、ラジカルを安定させると考えられる (図 41c)。そのため、PG573 が原料の PG よりも高い抗酸化性を示したと考えられる。さらに、PG573 は芳香族であるフラン環の効果により、アルキル基を有する BHT 等と比べてもさらにラジカルが安定しやすく、より抗酸化性に優れた材料となると考えられる。

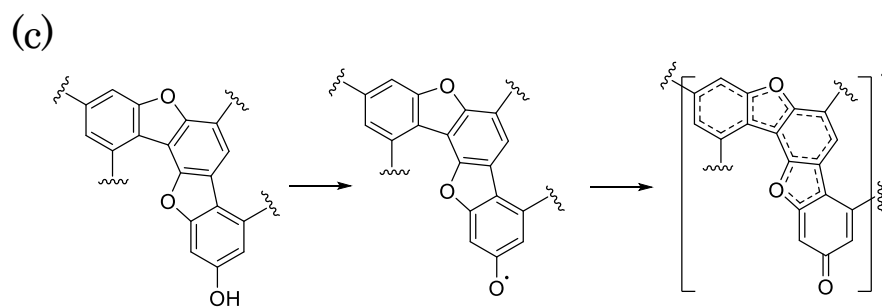
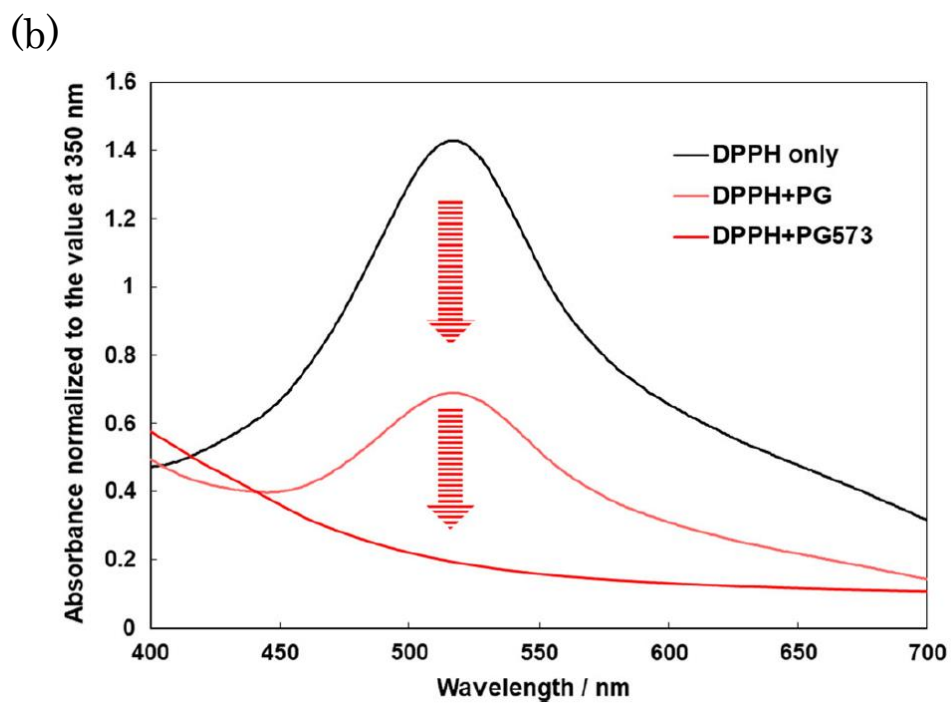
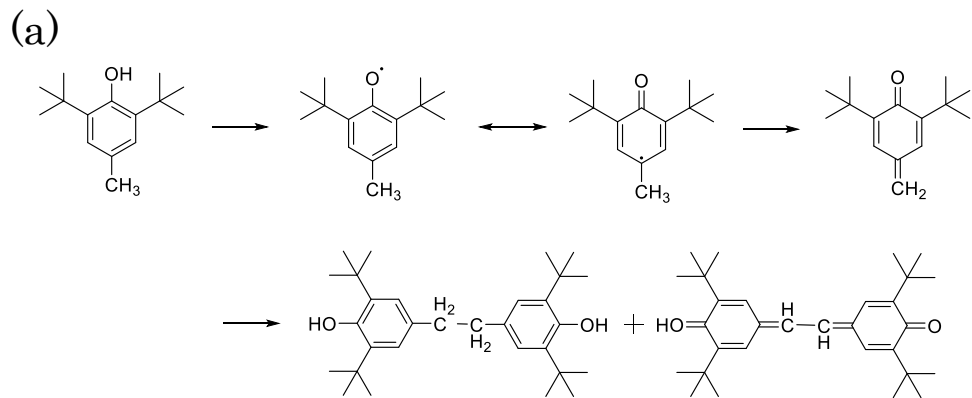


図 41 可溶性炭素材料の抗酸化性評価。(a) 既存抗酸化剤 (例: BHT) のラジカル安定化の模式図、(b) UV-Vis スペクトル、(c) 本論文の抗酸化剤の局所構造におけるラジカル安定化の模式図。芳香族環が共鳴構造をとり安定化する

次に、耐熱性を確かめるために、第 3 章の PG573 を用いて空気雰囲気下 TG-DTA 分析を行った (図 42)。その結果、PG573 の分解開始温度 (重量減少開始温度) は約 580 K であり、空気中であっても高い耐熱性があることがわかった。一方、ビタミン C は 383 K 以下で分解し、合成抗酸化剤として広く利用されている BHT、BHA、TBHQ では 383 K までに分解または揮発してしまい、この温度で抗酸化効果を発揮することができない⁴⁹。つまり PG573 は可溶性であり、他の材料への混合が容易であり、かつ高耐熱性を有する抗酸化剤としての利用が期待できると考えられる。

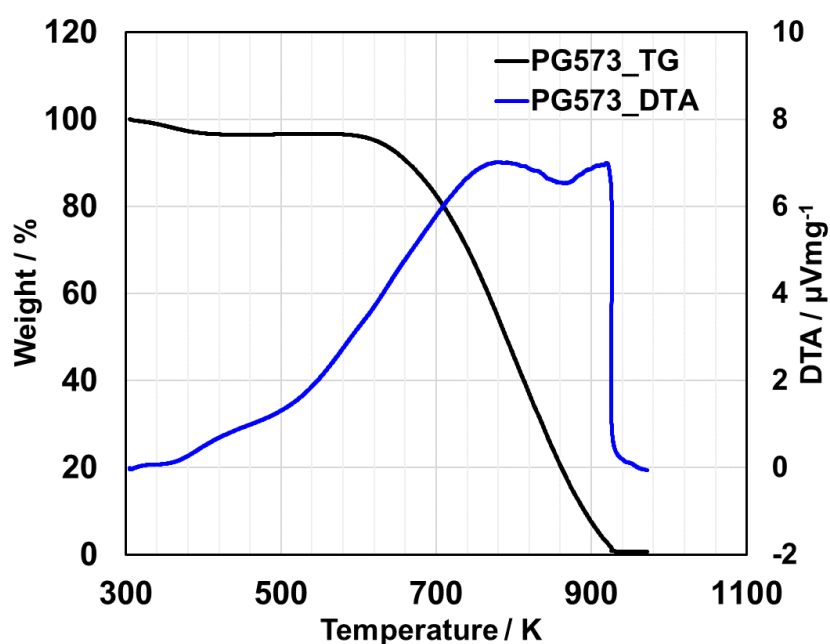


図 42 可溶性炭素材料 PG573 の空気雰囲気下での TG-DTA 分析結果

(昇温速度は 10 K/min)

第3節 可溶性炭素材料を利用したカーボンコート技術

第1項 目的

第1章で述べたように、様々な無機材料に対して炭素材料で被覆（カーボンコート）することは無機材料に対して導電性、潤滑性等を付与する観点から種々検討されている。そこで、第3章で達成された可溶性炭素材料を利用し、無機材料に液相で均一にカーボンコートできる手法を検討した。PGは加熱によって573 K程度の低温で炭素化し、その構造は種々の状態のOH基およびエーテル基を有する。そのため、これら酸素官能基が無機材料と強固に相互作用、または結合を形成し、表面カーボンコートできると考えられる。さらに、相互作用や結合していない余分な炭素材料に関しては可溶性を活かして液相で除去が可能であると考えられる。

第2項 本技術のコーティング手法と導電性・潤滑性評価

シリカ粒子（日本触媒株式会社製、直径190 nm）とPGを、重量比10:1で混合し、窒素雰囲気573 Kで2時間一緒に加熱した。熱処理後、試料をN,N-ジメチルホルムアミドで洗浄し、余分な炭素成分を取り除いた。除去精製後、粒子をさらに炭素化するために窒素雰囲気下973 Kで2時間加熱し、カーボンコートシリカ粒子を得た。得られた粒子をTG-DTA分析により炭素量を測定し、コート厚を計算した。

得られたカーボンコートシリカ粒子および、原料の非カーボンコートシリカ粒子の粉体導電率を、粉体抵抗測定システム（MCP-PD-51、三菱ケミカルアナリティック株式会社）により、粉体サンプル中の空隙の影響を確認・排除するために12.7-63.7 MPaの加圧下で測定した。また、それぞれの粒子を、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGD）に5 wt.%の濃度で混合し、超音波処理によって分散体を得た。得られた各粒子分散体の潤滑性は、静動摩擦試験機（TL201、Trinity-Lab Inc.）によって測定した。

まず、得られたカーボンコートシリカおよび原料シリカ粒子の外観およびSEM観察像を図43に示した。コート前後の状態を比較すると、粉末の色が白から黒に変化し、炭素成分が存在していたことがわかる。さらに、SEM像は、シリカ粒子の粒子サイズと形状がコーティング前後で変化しないことを示している。これは、粒子表面が非常に薄い炭素膜で均一

にコーティングされていることを示唆している。次に、TG-DTA 分析から、原料シリカ粒子はほぼ重量減少ないことから、カーボンコートシリカ粒子の重量減少分 1.39 wt.%は表面に存在する炭素と推定された (図 44)。アモルファスカーボンとしてカーボン層の密度を 2.0 g/cm^3 と仮定すると、平均カーボン厚さは、シリカ粒子の粒子サイズと密度から計算して、約 0.5 nm と推定される。以上の結果から、可溶性炭素材料を使用することで、有機溶媒によりシリカナノ粒子の表面と結合または相互作用しなかった余分な炭素成分を除去することができ、無機材料表面に非常に薄くかつ均一なコーティングが可能である。このことを次に実証する。

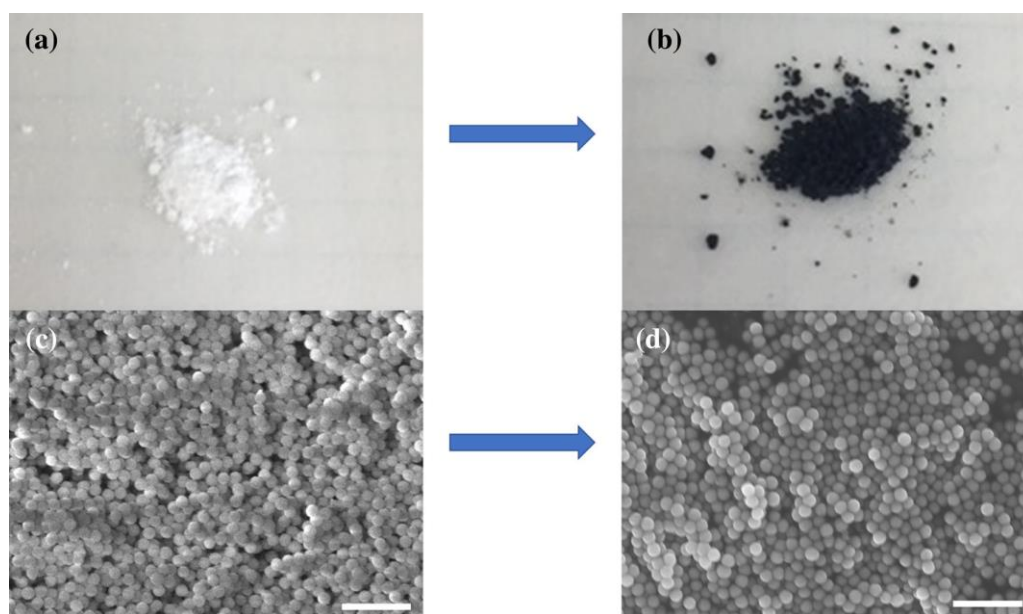


図 43 カーボンコートシリカおよび原料シリカ粒子の外観および、SEM 観察像 (a)、(c) は原料シリカ粒子の外観および SEM 像、(b)、(d) はカーボンコートシリカ粒子の外観および SEM 像 (スケールバーは $1 \mu\text{m}$)

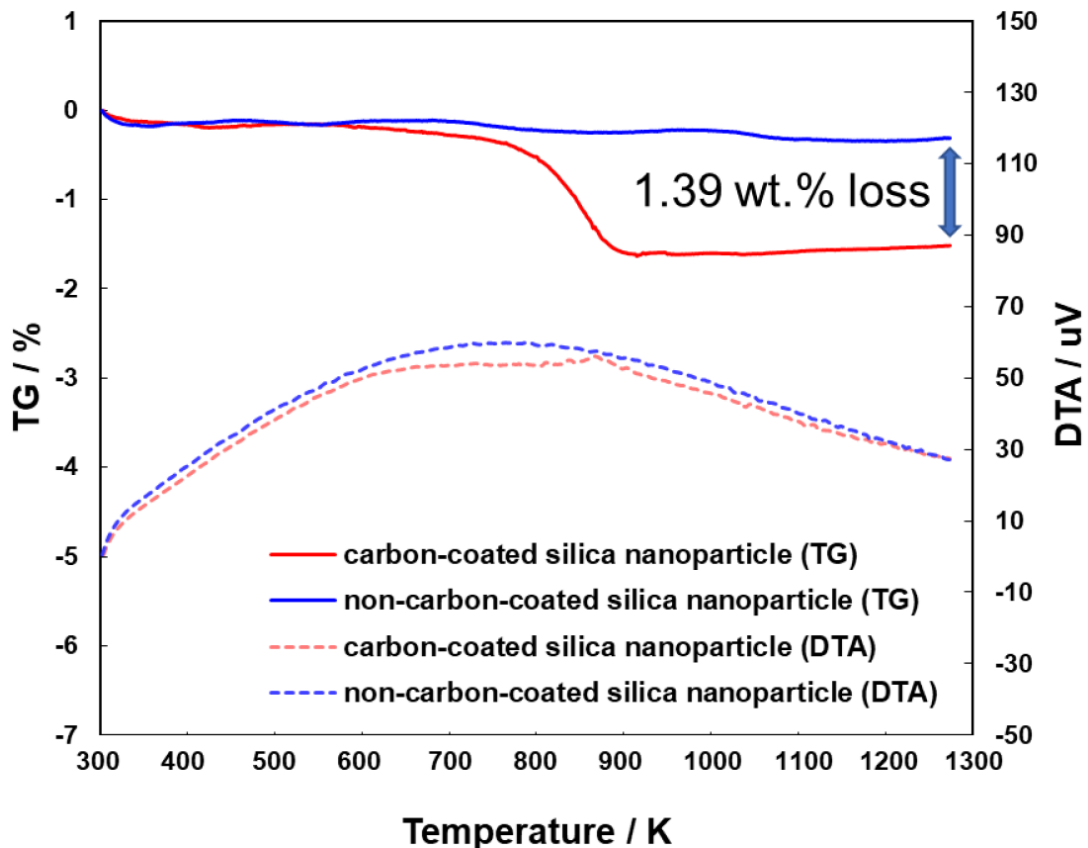


図 44 カーボンコートシリカおよび原料シリカ粒子の TG-DTA 分析結果

次に、得られた粉末の粉体導電率の結果を図 45 に示した。コーティングの前後の導電率を比較すると、 10^6 倍以上向上していることがわかった。これらの結果から、炭素層は約 0.5 nm と非常に薄い炭素コート層であっても、そのコート層は均一に被覆されているため、粒子同士が良好に電氣的接触できると考えられる。次に、図 46 に、分散体の潤滑性評価結果を示した。その結果、原料シリカの平均動摩擦係数は 0.12 程度であったが、カーボンコートシリカ粒子の平均動摩擦係数は 0.06 まで減少した。カーボンコートによりシリカ粒子の潤滑性が向上することがわかった。本手法を用いることで、無機材料に対し炭素材料を均一にコート可能となり、導電性の向上と、表面摩擦を効果的に低減した。

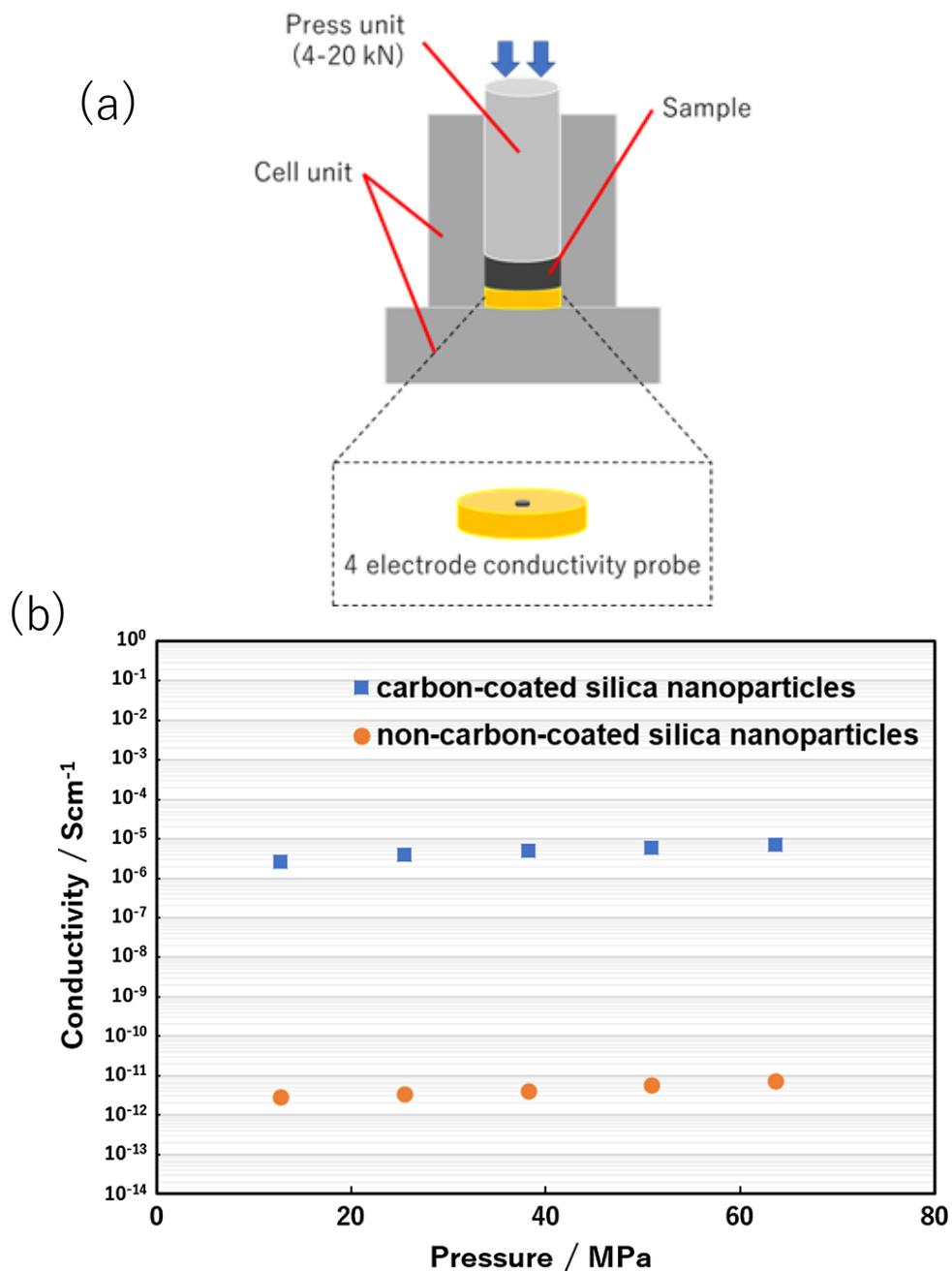


図 45 MCP-PD-51 の概略図とカーボンコート前後のシリカ粒子の導電性評価 (a) MCP-PD-51 の概略図 (圧力ユニットと 4 端子電極プローブを備えたセルユニットの間に粉末サンプルを挟んで圧力をかけ、導電率を測定。サンプルサイズ:20 mmφ、サンプル重さ:0.7 g、荷重:4-20 kN (圧力 12.7-63.7MPa に相当)。(b) カーボンコート前後のシリカ粒子の導電性評価

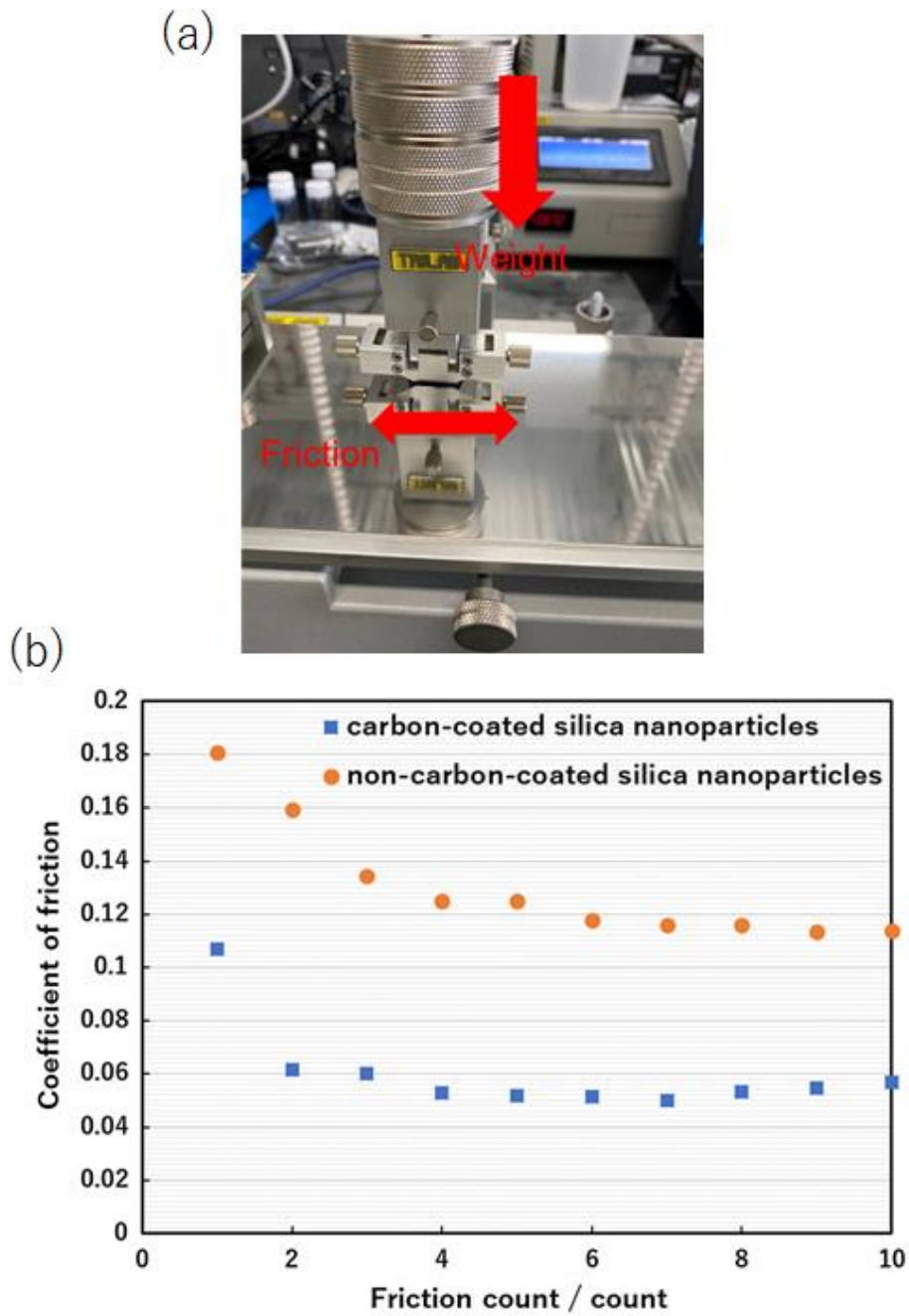


図 46 (a) TL201 の摺動部。接触面積:1 cm x 1 cm、荷重: 400 g、摺動距離: 10 mm、摺動速度: 10 mm/s、摺動回数: 10 回。(b) カーボンコートされたシリカ粒子とされていないシリカ粒子の潤滑性評価

第6章 総括

本論文第2章ではまず、炭素材料の機能化のために、機能を発現する官能基や構造の詳細な解析・制御に注目した。機能を発現する官能基や構造として炭素材料のエッジ構造に着目し、ジグザグエッジやアームチェアエッジ、ヘテロ元素として窒素原子の有無も検討した。反応性の高いジグザグエッジやヘテロポリ酸を炭素材料中に維持させるために、より高い反応性の置換基（本検討の場合はビニル基やエチニル基）を前駆体化合物に導入することで、炭素化温度を下げ、効果的に構造制御できる手法を見出した。エッジ構造やヘテロ元素で構造制御された炭素材料の応用としてガスセンサ用途の検討を行い、予想通り構造制御による高い感度を発揮できることを確認した。ただし、本章のような高反応性置換基の導入は本質的に炭素材料の不純物構造となってしまうことから、不純物構造とならない高反応性の置換基が求められる。

第3章では、不純物構造とならない高反応性置換基としてフェノール性 OH 基に着目し、高い対称性を有する PG を検討した。PG は同様に高反応性を有し、低温で炭素化した。さらに反応性置換基である OH 基は得られた炭素材料中でも一部が残り、反応した部分はエーテルとして豊富に炭素材料中に残った。この維持された酸素官能基の効果で可溶炭素材料となることを見出した。さらに高反応性置換基である OH 基はエチニル基等と異なり、溶解性に寄与する官能基として機能する。そのため高反応性置換基が炭素化後に不純物構造とならない炭素材料が達成された。この高い溶解性の工業的応用として、高耐熱性抗酸化剤と液相カーボンコート技術を提案した。特に本カーボンコート技術は従来の手法で挙げられていた課題を克服し、低コストで均一なカーボンコート手法を提供できる。ただし、炭素化の観点からは PG をより高炭素化のために高温処理すると、エーテル構造は脱酸素し、不溶化する問題があった。

第4章では、上記の課題を解決するべく、より高温でも含酸素官能基を維持させるためにエーテル化反応、フラン化反応を促進するための触媒としてヘテロポリ酸に着目した。ヘテロポリ酸は高温でも安定な強酸性触媒であり、フェノール性 OH 基同士のエーテル化反応と、続く C=C カップリングによるフラン環化を促進した。フラン環は含酸素官能基でありながら高耐熱性を有することから、第3章で問題であった、高温での脱酸素化を抑制す

ることが可能であった。本研究を通じ、工業的にアベイラビリティのある PG を用い、触媒としてリサイクル可能なヘテロポリ酸を触媒に用いることで、ボトムアッププロセスによる高溶解性・分散性含酸素炭素材料の合成手法を提案することができた。

最後に第 5 章では、本論文で開発された材料を用いて、①エッジの窒素原子を利用したセンサ用途、②豊富な酸素官能基を利用した高耐熱抗酸化用途、③酸素官能基の強い相互作用と可溶性を利用した、無機粒子へのカーボンコート技術（導電性および潤滑性付与用途）の 3 つの工業的応用について提案し、実証した。

本論文で論じた一連の研究を通して、当初の目的であった「工業生産性と構造制御を両立した炭素材料の製造方法」を開発し、さらに、工業的応用に関しても提案を行うことができた。

参考文献

- ¹ Geim AK, Novoselov KS (2007) The rise of graphene. *Nat Mater* 6:183-191
- ² Paton KR, Varrla E, Backes C, Smith RJ, Khan U, O'Neill A, Boland C, Lotya M, Istrate OM, King P, Higgins T, Barwish S, May P, Puczkarski P, Ahmed I, Moebius M, Pettersson H, Long E, Coelho J, O'Brien SE, McGuire EK, Sanchez BM, Duesberg GS, McEvoy N, Pennycook TJ, Downing C, Crossley A, Nicolosi V, Coleman JN (2014) Scalable production of large quantities of defect free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat Mater* 13:624-630
- ³ Iijima S (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354:56-58
- ⁴ Flahaut E, Bacsá R, Peigney A, Laurent C (2003) Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chem Commun* 2003:1442-1443
- ⁵ Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE (1985) C₆₀: buckminsterfullerene. *Nature* 318:162-163
- ⁶ McEwen CN, McKay RG, Larsen BS (1992) C₆₀ as a radical sponge. *J Am Chem Soc* 114:4412-4414
- ⁷ Sircar S, Golden TC, Rao MB (1996) Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon* 34:1-12
- ⁸ Gamby J, Taberna PL, Simon P, Fauvarque JF, Chesneau M (2001) Studies and characterizations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J Power Sources* 101:109-116
- ⁹ Gonzalez JS, Garcia AM, Franco MFA, Serrano VG (2005) Electrical conductivity of carbon blacks under compression. *Carbon* 43:741-747
- ¹⁰ Fukahori Y (2005) New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers. *J Appl Polym Sci* 95:60-67
- ¹¹ Serp P, Figueiredo JL (2008) Carbon materials for catalysis. John Wiley & Sons, Inc.
- ¹² Yuan W, Shi G, (2013) Graphene-based gas sensors. *J Mater Chem A* 1:10078-10091
- ¹³ Yu A, Ramesh P, Itkis ME, Bekyaroba E, Haddon RC (2007) Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials. *J Phys Chem C* 111:7565-7569
- ¹⁴ Berman D, Erdemir A, Sumant AV (2013) Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces. *Carbon* 54:454-459

- ¹⁵ Yamada Y, Yasuda H, Murota K, Nakamura M, Sodesawa T, Sato S (2013) Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy. *J Mater Sci* 48:8171-8198
- ¹⁶ Yamada Y, Murota K, Fujita R, Kim J, Watanabe A, Nakamura M, Sato S, Hata K, Ercius P, Ciston J, Song CY, Kim K, Regan W, Gannett W, Zettl A (2014) Subnanometer vacancy defects introduced on graphene by oxygen gas. *J Am Chem Soc* 136:2232-2235
- ¹⁷ Kim J, Yamada Y, Suzuki Y, Ciston J, Sato S (2014) Pyrolysis of epoxidized fullerenes analyzed by spectroscopies. *J Phys Chem C* 118:7076-7084
- ¹⁸ Senda T, Yamada Y, Morimoto M, Nono N, Sogabe T, Kubo S, Sato S (2019) Analyses of oxidation process for isotropic pitch-based carbon fiber using model compounds. *Carbon* 142:311-326
- ¹⁹ Fujimoto A, Yamada Y, Koinuma M, Sato S (2016) Origins of sp^3C peaks in $C1s$ X-ray photoelectron spectra of carbon materials. *Anal Chem* 88:6110-6114
- ²⁰ Yamada Y, Kawai M, Yorimitsu H, Otsuka S, Takanashi M, Sato S (2018) Carbon materials with zigzag and armchair edges. *ACS Appl Mater Interfaces* 10:40710-40739
- ²¹ Su CY, Lu AY, Xu Y, Chen FR, Khlobystov N, Li LJ (2011) High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS Nano* 5:2332-2339
- ²² Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe FM, Sun Z, De S, McGovern IT, Holland B, Byrne M, Gun'ko YK, Boland JJ, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari AC, Coleman JN (2008) High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotechnol* 3:563-568
- ²³ Viculis LM, Mack JJ, Mayer OM, Hahn HT, Kaner RB (2005) Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *J Mater Chem* 15:974-978
- ²⁴ Hummers WS Jr, Offeman RE (1958) Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc* 80:1339-1339
- ²⁵ Plutnar J, Pumera M, Sofer Z (2018) The chemistry of CVD graphene. *J Mater Chem* 6:6082-6101
- ²⁶ Somani PR, Somani SP, Umeno M (2006) Planer nano-graphenes from camphor by CVD. *Chem Phys Lett* 430:56-59
- ²⁷ Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park JS, Zheng Y, Balakrishnen J, Le T, Kim HR, Song YI, Kim YJ, Kim KS, Özyilmaz B, Ahn JH, Hong BH, Iijima S (2010) Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol* 5:574-578

- ²⁸ Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiv A, Prince BK, Tour JM (2009) Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* 458:872-876
- ²⁹ Yano Y, Mitoma N, Matsushima K, Wang F, Matsui K, Takakura A, Miyauchi Y, Ito H, Itami K (2019) Living annulative π -extension polymerization for graphene nanoribbon synthesis. *Nature* 571:387-392
- ³⁰ Mukherjee J, Sarofim AF, Longwell JP (1994) Polycyclic aromatic hydrocarbons from the high-temperature pyrolysis of pyrene. *Combust Flame* 96:191-200
- ³¹ Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Btaun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen AP, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R (2010) Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature* 466:470-473
- ³² Vo TH, Shekhirev M, Kunkel DA, Orange F, Guinel MJF, Enders A, Siniskii A (2014) Bottom-up solution synthesis of narrow nitrogen-doped graphene nanoribbons. *Chem Commun* 50:4172-4174
- ³³ Chen Z, Zhang W, Palma CA, Rizzini AL, Liu B, Abbas A, Richter N, Martini L, Wang XY, Cavani N, Lu H, Mishra N, Coletti C, Berger R, Klappenberger F, Kläui M, Candini A, Affronte M, Zhou C, Renzi VD, Pennino UD, Barth JV, Räder HJ, Narita A, Müllen K (2016) Synthesis of graphene nanoribbons by ambient-pressure chemical vapor deposition and device integration. *J Am Chem Soc* 138:15488-15496
- ³⁴ Hu C, Dai L (2019) Doping of carbon materials for metal-free electrocatalysis. *Adv Mater* 31:1804672
- ³⁵ Guo D, Shibuya R, Akiba C, Saji S, Kondo T, Nakamura J (2016) Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science* 351:361-365
- ³⁶ Lin YC, Lin CY, Chiu PW (2010) Controllable graphene N-doping with ammonia plasma. *Appl Phys Lett* 96:133110-133111
- ³⁷ Jeon IY, Choi HJ, Choi M, Seo JM, Jung SM, Kim MJ, Zhang S, Zhang L, Xia Z, Dai L, Park N, Baek JB (2013) Facile, scalable synthesis of edge-halogenated graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Sci Rep* 3:1810
- ³⁸ Qu K, Zheng Y, Zhang X, Davey K, Dai S, Qiao SZ (2017) Promotion of electrocatalytic hydrogen evolution reaction on nitrogen-doped carbon nanosheets with secondary heteroatoms. *ACS Nano* 11:7293-7300

- ³⁹ Wen ZB, Qu QT, Gao Q, Zheng XW, Hu ZH, Wu YP, Liu YF, Wang XJ (2009) An activated carbon with high capacitance from carbonization of a resorcinol-formaldehyde resin. *Electrochem Commun* 11:715-718
- ⁴⁰ Hulicova D, Yamashita J, Soneda Y, Hatori S, Kodama M (2005) Supercapacitors prepared from melamine-based carbon. *Chem Mater* 17:1241-1247
- ⁴¹ Mahmood J, Lee EK, Jung M, Shin D, Jeon IY, Jung SM, Choi HJ, Seo JM, Bae SY, Sohn SD, Park N, Oh JH, Shin HJ, Baek JB (2015) Nitrogenated holey two-dimensional structures. *Nat Commun* 6:6486
- ⁴² Katekomol P, Roeser J, Bojdys M, Weber J, Thomas A (2013) Covalent triazine frameworks prepared from 1,3,5-tricyanobenzene. *Chem Mater* 25:1542-1548
- ⁴³ Liu L, Xia Y, Zhang J (2014) Design and synthesis of nitrogen-rich carbonaceous two-dimensional polymer. *RSC Adv* 4:59102-59105
- ⁴⁴ Wang T, Huang D, Yang Z, Xu S, He G, Li X, Hu N, Yin G, He D, Zhang L (2016) A review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications. *Nano-Micro Lett* 8:95-119
- ⁴⁵ Yoon HJ, Jun DH, Yang JH, Zhou Z, Yang SS, Cheng MMC (2011) Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. *Sens Actuators B Chem* 157:310-313
- ⁴⁶ Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G (1997) Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci* 2:152-159
- ⁴⁷ Yen GC, Duh PD, Tsai HL (2002) Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid. *Food Chem* 79:307-313
- ⁴⁸ Perron NR, Brumaghim JL (2009) A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding. *Cell Biochem Biophys* 53:75-100
- ⁴⁹ Santos NA, Corderio AMTM, Damasceno SS, Aguiar RT, Rosenhaim R, Filho JRC, Santos IMG, Maia AS, Souza AG (2012) Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. *Fuel* 97:638-643
- ⁵⁰ Vernin G, Chakib S, Rogadheva SM, Obretenov TD, Parkanyi C (1998) Thermal decomposition of ascorbic acid. *Carbohydr Res* 305:1-15
- ⁵¹ Jeong S, Bresser D, Buchholz D, Winter M, Passerini (2013) Carbon coated lithium sulfide particles for lithium battery cathodes. *J Power Sources* 235:220-225
- ⁵² Zhang WM, Wu XL, Hu JS, Guo YG (2008) Carbon coated Fe₃O₄ nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries. *Adv Funct Mater* 18:3941-3946

- ⁵³ Nishihara H, Simura T, Kobayashi S, Nomura K, Berenguer R, Ito M, Uchimura M, Iden H, Arihara K, Ohma A, Hayasaki Y, Kyotani T (2016) Oxidation-resistant and elastic mesoporous carbon with single-layer graphene walls. *Adv Funct Mater* 26:6418-6427
- ⁵⁴ Niu Z, Liu L, Zhang L, Shao Q, Zhou W, Chen X, Xie S (2014) A universal strategy to prepare functional porous graphene hybrid architectures. *Adv Mater* 26:3681-3687
- ⁵⁵ Wang H, Yang Y, Liang Y, Yanguang TR, Jackson A, Cui, Dai H (2011) Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability. *Nano Lett* 11:2644-2647
- ⁵⁶ Fang L, Wu C, Qian R, Xie L, Yang K, Jiang P (2014) Nano-micro structure of functionalized boron nitride and aluminum oxide for epoxy composites with enhanced thermal conductivity and breakdown strength. *RSC Adv* 4:21010-21017
- ⁵⁷ Nishihara H, Fukura Y, Inde K, Tsuji K, Takeushi M, Kyotani T (2008) Carbon-coated mesoporous silica with hydrophobicity and electrical conductivity. *Carbon* 46:48-53
- ⁵⁸ Kwon T, Noshihara H, Fukura Y, Inde K, Setoyama N, Fukushima Y, Kyotani T (2010) Carbon-coated mesoporous silica as an electrode material. *Microporous Mesoporous Mater* 132:421-427
- ⁵⁹ Yamada Y, Gohda S, Abe K, Togo T, Shimano N, Sasaki T, Tanaka H, Ono H, Ohba T, Kubo S, Ohkubo T, Sato S (2017) Carbon materials with controlled edge structures. *Carbon* 122:694-701
- ⁶⁰ Tanabe T, Yamada Y, Kim J, Koinuma M, Kubo S, Shimano N, Sato S (2016) Knoevenagel condensation using nitrogen-doped carbon catalysts. *Carbon* 109:208-220
- ⁶¹ Tamai K, Nakamizo M (1984) Carbonization processes of some aromatic hydrocarbons. -infrared spectroscopic studies-. *Tanso* 116:30-34
- ⁶² Kim J, Yamada Y, Fujita R, Sato S (2015) Bromination of graphene with pentagonal, hexagonal zigzag and armchair, and heptagonal edges. *J Mater Sci* 50:5183-5190
- ⁶³ Mukherjee S, Desai AV, More YD, Inamdar AI, Ghosh DK (2016) A bifunctional metal organic framework: striking CO₂ selective sorption features along with guest-induced tuning of luminescence. *ChemPlusChem* 81:702-707
- ⁶⁴ Bieri M, Blankenburg Kivala SM, Pignedoli CA, Ruffieux P, Müllen K, Fasel R (2011) Surface-supported 2D heterotriangulene polymers. *Chem Commun* 47:10239-10241

- ⁶⁵ Bieri M, Treier M, Cai J, Ait-Mansour K, Ruffieux P, Gröning, Kastler M, Rieger R, Feng X, Müllen K, Fasel R (2009) Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. *Chem Commun* 45:6919-6921
- ⁶⁶ Ruffieux P, Wang S, Yang B, Sanchez-Sanchez C, Liu J, Dienel T, Talirz L, Shinde P, Pignedoli CA, Passerone D, Dumslaff T, Feng X, Müllen K, Fasel R (2016) On surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature* 531:489-492
- ⁶⁷ Yamada Y, Matsuo S, Abe K, Kubo S, Sato S (2016) Selective doping of nitrogen into carbon materials without catalysts. *J Mater Sci* 51:8900-8915
- ⁶⁸ Acik M, Lee G, Mattevi C, Chhowalla M, Cho K, Chabal YJ (2010) Unusual infrared absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat Mater* 9:840-845
- ⁶⁹ Tommasini M, Lucotti A, Alfe M, Ciajolo A, Zerbi G (2016) Fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in infrared absorption spectroscopy. *Spectrochim Acta A* 152:134-148
- ⁷⁰ Jiang D, Van Duin ACT, Goddard III WA, Dai S (2009) Simulating the initial stage of phenolic resin carbonization via the ReaxFF reactive force field. *J Phys Chem A* 113:6891-6894
- ⁷¹ Nielson KD, Van Duin ACT, Oxgaard J, Deng WQ, Goddard III WA (2005) Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotube. *J Phys Chem A* 109:493-499
- ⁷² Saha B, Schat GC (2012) Carbonization in polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers studied by ReaxFF molecular dynamics simulations. *J Phys Chem B* 116:4684-4692
- ⁷³ Van Duin ACT, Dasgupta S, Lorant F, Goddard III WA (2001) ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *J Phys Chem A* 105:9396-9409
- ⁷⁴ Chenoweth K, Van Duin ACT, Goddard WA (2008) ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *J Phys Chem A* 112:1040-1053
- ⁷⁵ Weismiller MR, Van Duin ACT, Lee J, Yetter RA (2010) ReaxFF reactive force field development and applications for molecular dynamics simulations of ammonia borane dehydrogenation and combustion. *J Phys Chem A* 114:5485-5492
- ⁷⁶ Yamada Y, Suzuki Y, Yasuda H, Uchizawa S, Hirose-Takai K, Sato Y, Suenaga K, Sato S (2014) Functionalized graphene sheets coordinating metal cations. *Carbon* 75:81-94

- ⁷⁷ Yamada Y, Miyauchi M, Kim J, Takai KH, Sato Y, Suenaga K, Ohba T, Sodesawa T, Sato S (2011) Exfoliated graphene ligands stabilizing copper cations. *Carbon* 49:3375-3378
- ⁷⁸ Gaussian 09, Revision A.02, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A, Bloino J, Janesko BG, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian HP, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Williams-Young D, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski VG, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery Jr JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi C, Cossi JM, Millam JM, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Farkas O, Foresman JB, Fox DJ, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016
- ⁷⁹ Yamada Y, Kim J, Matsuo S, Sato S (2014) Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. *Carbon* 70:59-74
- ⁸⁰ Kim J, Yamada Y, Kawai M, Tanabe T, Sato S (2015) Spectral change of simulated X-ray photoelectron spectroscopy from graphene to fullerene. *J Mater Sci* 50:6739-6747
- ⁸¹ Yamada Y, Sato S (2015) Structural analysis of carbon materials by X-ray photoelectron spectroscopy using computational chemistry. *Tanso* 269:181-189
- ⁸² Nishihara H, Hirota T, Matsuura K, Ohwada M, Hoshino N, Akutagawa T, Hoguchi T, Jinnai H, Koseki Y, Kasai H, Matsuo Y, Maruyama J, Hayasaka Y, Konaka H, Yamada Y, Yamaguchi S, Kamiya K, Kamimura T, Nobukuni H, Tani F (2017) Synthesis of ordered carbonaceous frameworks from organic crystals. *Nat Commun* 8:109
- ⁸³ Gohda S, Yamada Y, Murata M, Saito M, Kanazawa S, Ono H, Sato S (2020) Bottom-up synthesis of highly soluble carbon materials. *J Mater* 55:11808-11828
- ⁸⁴ Liang F, Beach JM, Rai PK, Guo W, Hauge RH, Pasquali M, Smalley RE, Billups WE (2006) Highly exfoliated water-soluble single-walled carbon nanotubes. *Chem Mater* 18:1520-1524
- ⁸⁵ Tasis D, Tagmatarchis N, Georgakilas V, Prato M (2003) Soluble carbon nanotubes. *Chem Eur J* 9:4000-4008
- ⁸⁶ Zhang W, Chen M, Gong X, Diao G (2013) Universal water soluble cyclodextrin polymer-carbon nanomaterials with supramolecular recognition. *Carbon* 61:154-163

- ⁸⁷ Vaisman L, Wagner HD, Marom G (2006) The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv Colloid Interfaces Sci* 128:37-46
- ⁸⁸ Fellingner TP, White RJ, Titirici MM, Antonietti M (2012) Borax-mediated formation of carbon aerogels from glucose. *Adv Funct Mater* 22:3254-3260
- ⁸⁹ Sevilla M, Fuertes AB (2009) Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chem Eur J* 15:4195-4203
- ⁹⁰ Ahmed GHG, Laiñõ RB, Calzoñ JAG, Garcí'a MED (2016) Facile synthesis of water-soluble carbon nano-onions under alkaline conditions. *Beilstein J Nanotechnol* 7:758-766
- ⁹¹ Inomata K, Otake Y (2012) Activation-free preparation of porous carbon by carbonizing phenolic resin containing pore-forming substance. *Energy Procedia* 14:626-631
- ⁹² Kim J, Yamada Y, Sato S (2014) Oxygen migration and selective CO and CO₂ formation from epoxidized fullerenes. *J Phys Chem C* 118:7085-7093
- ⁹³ McWeeny R (1962) Perturbation theory for the Fock-Dirac density matrix. *Phys Rev* 126:1028-1034
- ⁹⁴ Ditchfield R (1974) Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. *Mol Phys* 27:789-807
- ⁹⁵ Wolinski K, Hilton JF, Pulay P (1990) Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *J Am Chem Soc* 112:8251-8260
- ⁹⁶ Gaussian 16, Revision C.01, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR et al Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016
- ⁹⁷ Liu L, Liu Y, Zybin SV, Sun H, Goddard WA III (2011) ReaxFF-lg: Correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials. *J Phys Chem A* 115:11016-11022
- ⁹⁸ Stradella L, Argentero M (1993) A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA. *Thermochim Acta* 219:315-323
- ⁹⁹ Wu ZY, Xu SL, Yan QQ, Chen ZQ, Ding YW, Li C, Liang HW, Yu SH (2018) Transition metal-assisted carbonization of small organic molecules toward functional carbon materials. *Sci Adv* 4:eaat0788

- ¹⁰⁰ Tomalia DA, Naylor AM, Goddaed WA III (1990) Starburst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter. *Angew Chem Int Ed* 29:138-175
- ¹⁰¹ Szczurek A, Amaral-Labat G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A (2011) The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: carbon aerogels. *Carbon* 49:2773-2784
- ¹⁰² Wang Z, Opembe N, Kobayashi T, Nelson NC, Pruski M (2018) Quantitative atomic-scale structure characterization of ordered mesoporous carbon materials by solid state NMR. *Carbon* 131:102-110
- ¹⁰³ Beda A, Taberna PL, Simon P, Ghimbeu CM (2018) Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries. *Carbon* 139:248-257
- ¹⁰⁴ Smith MW, Helms G, McEwen JS, Garcia-Perez M (2017) Effect of pyrolysis temperature on aromatic cluster size of cellulose char by quantitative multi cross-polarization ¹³C NMR with long range dipolar dephasing. *Carbon* 116:210-222
- ¹⁰⁵ Colthup N, Daly LH, Wiberley SE (1975) Introduction to infrared and Raman spectroscopy, 2nd edn. Academic Press Inc., Cambridge
- ¹⁰⁶ Eckmann A, Felten A, Mishchenko A, Britnell L, Krupke R, Novoselov KS, Casiraghi C (2012) Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett* 12:3925-3930
- ¹⁰⁷ Malard LM, Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS (2009) Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep* 473:51-87
- ¹⁰⁸ Nemanich RJ, Solin SA (1979) First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Phys Rev B* 20:392-401
- ¹⁰⁹ Heller EJ, Yang Y, Kocia L, Chen W, Fang S, Borunda M, Kaxiras E (2016) Theory of graphene Raman scattering. *ACS Nano* 10:2803-2818
- ¹¹⁰ Barnakov CN (2015) X-ray diffraction analysis of the crystal structures of different graphites. *Solid Fuel Chem* 49:25-29
- ¹¹¹ Gohda S, Saito M, Yamada Y, Kanazawa S, Ono H, Sato S (2021) Carbonization of phloroglucinol promoted by heteropoly acids. *J Mater Sci* 56:2944-2960
- ¹¹² Kim DY, Nishiyama Y, Wada M, Kuga S (2001) High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation. *Cellulose* 8:29-33
- ¹¹³ Sun Y, Huang Y, Li M, Lu J, Jin N, Fan B (2018) Synthesis of cyclic ethers by cyclodehydration of 1,n-diols using heteropoly acids as catalysts. *Royal Soc Open Sci* 5:180740

- ¹¹⁴ Alharbi W, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV (2015) Dehydration of methanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: the relationship between reaction rate and catalyst acid strength. *ACS Catal* 5:7186-7193
- ¹¹⁵ Izumi Y, Natsume N, Takamine H, Tamaoki I, Urabe K (1989) Silica-supported heteropoly acid catalyst for liquid-phase Friedel-Crafts reactions. *Bull Chem Soc Jpn* 62:2159-2162
- ¹¹⁶ Ma X, Li P, Ma TX, Chu GW, Luo Y, Zou HK, Sun B, Chen JF (2019) Study on phenol sulfonation by concentrated sulfuric acid: Kinetics and process optimization. *Chem Eng Sci* 202:15-25
- ¹¹⁷ Liu JF, Yi PG, Qi YS (2001) Efficient homogeneous catalysis of heteropoly acid and its characterization through etherifications of alcohol. *J Mol Catal A Chem* 170:109-115
- ¹¹⁸ Sato S, Furuta H, Sodesawa T, Nozaki F (1993) Cyclotrimerization of aliphatic aldehydes catalysed by Keggin-type heteropoly acids and concomitant phase separation. *J Chem Soc Perkin Trans 2*:385-390
- ¹¹⁹ Sato S, Sakurai C, Furuta H, Sodesawa T, Nozaki F (1991) A heteropoly acid catalyst and its convenient, recyclable application to liquid-phase cyclotrimerization of propionaldehyde. *J Chem Soc Chem Commun* 1991:1327-1328
- ¹²⁰ Rouzaud JN, Oberlin A, Beny-BasseZ C (1983) Carbon films: structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy). *Thin Sol Films* 8:75-96
- ¹²¹ Diana N, Yamada Y Gohda S, Ono H, Kubo S, Sato S (2021) Carbon materials with high pentagon density. *J Mater Sci* 56:2912-2943
- ¹²² Altenau JJ, Pope MT, Prados RA, So H (1975) Models for heteropoly blues. Degrees of valence trapping in vanadium(IV)- and molybdenum(V)-substituted Keggin anions. *Inorg Chem* 14:417-421
- ¹²³ Izumi Y, Matsuo K, Urabe K (1983) Efficient homogeneous acid catalysis of heteropoly acid and its characterization through ether cleavage reactions. *J Mol Catal* 18:299-314
- ¹²⁴ Yamada Y, Masaki S, Sato S (2020) Brominated positions on graphene nanoribbon analyzed by infrared spectroscopy. *J Mater Sci* 55:10522-10542
- ¹²⁵ Misono M, Mizuno N, Katamura K, Kasai A, Konishi Y, Sakata K, Okumura T, Yoneda Y (1982) Catalysis by heteropoly compounds. III. The structure and properties of 12-heteropolyacids of molybdenum and tungsten ($H_3PMO_{12-x}W_xO_{40}$) and their salts pertinent to heterogeneous catalysis. *Bull Chem Soc Jpn* 55:400-406

- ¹²⁶ Khan SM, Kitayama H, Yamada Y, Gohda S, Ono H, Umeda D, Abe K, Hata K, Ohba T (2018) High CO₂ sensitivity and reversibility on nitrogen-containing polymer by remarkable CO₂ adsorption on nitrogen sites. *J Phys Chem C* 122:24143-24149
- ¹²⁷ 山口哲夫、福田加奈子 (1995) 「高分子材料の安定性<熱安定性>」、日本ゴム協会誌、68 巻、p318-326
- ¹²⁸ Molyneux P (2004) The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarin J Sci Technol* 26:211-219

外部発表

投稿論文

1. Y. Yamada, **S. Gohda**, K. Abe, T. Togo, N. Shimano, T. Sasaki, H. Tanaka, H. Ono, T. Ohba, S. Kubo, T. Ohkubo, S. Sato. “Carbon materials with controlled edge structures”, Carbon 122 (2017) 694-701
2. **S. Gohda**, Y. Yamada, M. Murata, M. Saito, S. Kanazawa, H. Ono, S. Sato. “Bottom-up synthesis of highly soluble carbon materials”, J. Mater. Sci. 55 (2020) 11808-11828
3. **S. Gohda**, M. Saito, Y. Yamada, S. Kanazawa, H. Ono, S. Sato. “Carbonization of phloroglucinol promoted by heteropoly acids”, J. Mater. Sci. 56 (2021) 2944-2960

投稿論文（参考）

1. M. Handayani, **S. Gohda**, D. Tanaka, T. Ogawa. “Design and synthesis of perpendicularly connected metal porphyrin-imide dyads for two-terminal wired single molecular diodes” Chem. Eur. J. 20 (2014) 7655-7664
2. S. M. Khan, H. Kitayama, Y. Yamada, **S. Gohda**, H. Ono, D. Umeda, K. Abe, K. Hata, T. Ohba. “High CO₂ sensitivity and reversibility on nitrogen-containing polymer by remarkable CO₂ adsorption on nitrogen sites”, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 24143-24149
3. T. Miyata, **S. Gohda**, T. Fujii, H. Ono, H. Itoh, Y. Nishina, K. Kashimura. “Pure electric and magnetic fields applied to reduced graphene oxide for defect repair and oxygen removal”, Carbon 171 (2021) 10-15
4. N. Diana, Y. Yamada, **S. Gohda**, H. Ono, S. Kubo, S. Sato. “Carbon Materials with High Pentagon Density”, J. Mater. Sci. 56 (2021) 2912-2943

学会発表

1. 郷田隼、小野博信、村田昌駿、齋藤誠仁、山田泰弘、「フロログルシノールから合成された可溶性炭素材料とその構造解析」、第 45 回炭素材料学会年会、名古屋工業大学、2018 年 12 月、ポスター発表
2. 郷田隼、小野博信、山田泰弘、「フロログルシノールからボトムアップ合成された含酸素炭素材料」、第 12 回酸化グラフェン研究会、熊本大学、2019 年 6 月、ポスター発表
3. 郷田隼、小野博信、山田泰弘、「フロログルシノールから合成された可溶性炭素材料の構造解析と応用」、第 46 回炭素材料学会年会、岡山大学、2019 年 11 月、口頭発表
4. S. Gohda, H. Ono, Y. Yamada. “Highly soluble oxygen-containing carbon materials prepared from phloroglucinol”, ICMSET2020, Kyoto, Japan, October. 2020, oral presentation (online)

特許出願

1. 小野博信、郷田隼、田尻浩三、「グラファイト膜の製造方法」、特許 6516570 号
2. 郷田隼、小野博信、「グラファイト膜の製造方法」、特許 6655998 号
3. 郷田隼、小野博信、「グラファイト膜の製造方法」、特開 2017-171517
4. 山田泰弘、佐藤智司、大場友則、島野紀道、藤郷貴章、梅田大地、阿部功幹、郷田隼、小野博信、「炭素材料の製造方法」、特開 2018-203555
5. 郷田隼、「炭素材料、および、炭素材料含有液」、特開 2019-85297
6. 郷田隼、「炭素材料の製造方法」、特開 2019-85298
7. 山田泰弘、村田昌駿、齋藤誠仁、佐藤智司、郷田隼、小野博信、「高く構造制御された有機無機複合体」、特開 2020-70227

8. 山田泰弘、村田昌駿、齋藤誠仁、佐藤智司、郷田隼、小野博信、「高く構造制御された有機無機複合体」、特開 2020-70228
9. 郷田隼、小野博信、「グラファイト膜の製造方法」、特開 2020-73451
10. 山田泰弘、ノルアマリナディアナビンティナサルッディン、郷田隼、小野博信、「炭素材料膜およびその製造方法」、特開 2020-83692
11. 山田泰弘、村田昌駿、齋藤誠仁、佐藤智司、郷田隼、小野博信、「可溶性有機無機複合体」、特開 2020-122132
12. 山田泰弘、村田昌駿、齋藤誠仁、佐藤智司、郷田隼、小野博信、「炭素材料含有化合物の製造方法」、特願 2018-172449
13. 郷田隼、「炭素材料の製造方法、炭素材料、および炭素材料組成物」、特開 2020-132489
14. 水野弘行、郷田隼、「無機固体酸化物」、特願 2019-084406
15. 郷田隼、山田泰弘、「炭素材料、炭素材料の製造方法、炭素材料組成物、および潤滑性向上剤」、特願 2019-104931
16. 郷田隼、山田泰弘、「抗酸化剤および抗酸化剤用炭素材料の製造方法」、特願 2019-104934
17. 郷田隼、「炭素材料含有材料の製造方法」、特願 2019-189167
18. 山田泰弘、金澤脩平、郷田隼、「炭素材料の製造方法および炭素材料」、特願 2019-214644
19. 山田泰弘、村田昌駿、齋藤誠仁、佐藤智司、郷田隼、小野博信、「炭素材料の製造方法、炭素材料、炭素材料含有材料の製造方法、炭素材料含有材料、および有機無機複合体」、特願 2019-219340
20. 郷田隼、「潤滑性フィラーおよび潤滑性組成物」、特願 2020-142365
21. 山田泰弘、長岡洋斗、郷田隼、「フラン環を選択的に導入した含酸素炭素材料の製造方法」、特願 2020-067150

22. 山田泰弘、佐藤颯斗、**郷田隼**、「ベーサル窒素を選択的に導入した含窒素炭素材料およびその製造方法」、特願 2020-067151
23. 山田泰弘、川合峻平、田口大晟、大坪尚人、**郷田隼**、「ピリジニック窒素を選択的に導入した含窒素炭素材料およびその製造方法」、特願 2020-195781
24. Y. Yamada, M. Murata, M. Saito, S. Sato, **S. Gohda**, H. Ono, “Carbon matter-containing material production method, carbon matter-containing materials, and soluble organic-inorganic composite”, WO2020/054833

謝辞

本研究を行うにあたり、日頃からご指導頂きました千葉大学工学研究院山田泰弘准教授、佐藤智司教授に心から感謝致します。社会人ドクターとして通常の学生とは異なる状況の私にもご丁寧な指導いただけまして、企業研究とは異なるアカデミック研究活動の基礎となる様々な経験をさせて頂きました。

また研究をサポートいただきました学生さん、企業内での研究を学位取得のためにお認めいただきました株式会社日本触媒の上司の方々にも心から感謝致します。

千葉大学工学研究院町田基教授、岸川圭希教授、一國伸之教授には大変お忙しい中、学位審査をお引き受けいただきまして大変感謝致します。

原料試薬を提供いただいたウシオケミックス株式会社様、日本新金属株式会社様に心から感謝致します。

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のご支援 (grant number: 16101400-0 および 16101401-0) および、日本学術振興会の科学研究費助成事業 (JP18K04833) の助成も受けたものであり、重ねて感謝致します。