

新しいナノ金属内包炭素の要となる黒鉛層間化合物の研究
Study of new graphite intercalation compounds:
the key for novel carbon materials including metal nano-particles

岡山大学

後藤 和馬

Graduate School of Natural Science & Technology, Okayama University
Kazuma GOTOH

派遣期間：2009年7月1日～2010年1月14日

July 1, 2009 - January 14, 2010

研究機関：Inorganic Chemistry Group, Department of Chemistry,
Oregon State University,

研究指導者：Prof. Michael M. Lerner

Mesoporous carbon having gold or silver nanoparticles on exfoliated graphene sheets were produced from graphite oxide (GO) and metal complexes. The Au included carbon was made by heating of the graphite intercalation compound (GIC) including $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ in nitrogen gas atmosphere. Sample having Ag was producible by heating GIC including $[\text{Ag}(\text{imH})_2]\text{NO}_3$ complex. The particle sizes of gold and silver were 0.5 - 8 nm. The silver-containing sample showed catalytic activity for oxygen reduction. It shows that the Ag sample is promising electrode catalysts for fuel cells such as direct methanol fuel cells (DMFCs).

A study of new graphite intercalation compounds was also done. Some new donor-type ternary GICs were produced. The donor-type GICs were made from alkali metal, organic amine molecules and graphite. We observed that a few of the donor-type GIC samples had amorphous structure. The construction process of the GICs was reversible, i.e., the graphite could have layer structure again by desorption of intercalated amine molecules. On the other hand, some acceptor-type GIC samples were produced from fluoride molecules and graphite. The GIC had fluoride ions on the surface of graphene sheets. The content of the fluoride ions was higher with having

longer reaction time for the GIC's synthesis.

研究目的

近年、「金属ナノ粒子」が触媒として優れた特性を持つことが示され、ナノ粒子を含む炭素材料が大きな注目を浴びてきている。我々は最近、新しい「貴金属ナノ粒子を含む多孔質炭素材料」を黒鉛素材から作製することに成功している。この新材料は白金やルテニウム、パラジウムなどのナノ粒子（0.5 ～ 5 nm 程度）が炭素の薄膜（グラフェン）上に均一、高密度に分散しており、新しい形状のナノ細孔材料として物性化学の面で注目される。また燃料電池や水素吸蔵など、触媒や吸着材料としての高いポテンシャルも秘めていることが確認されるなど、様々な応用への可能性を持つ材料として大きく期待されている。本研究では、（1）新たな金属ナノ粒子含有グラフェンからなる多孔質炭素材料を開発することを一つの研究目的とした。

上記のような新しい炭素材料は黒鉛の層間に分子がサンドイッチ状に挟まれた「黒鉛層間化合物」を出発物質とし、これを熱処理することで作製される。よって、さらなる新しい材料開発を進めていくにおいて、基となる黒鉛層間化合物に関する構造や電氣的、磁氣的な基礎物性のより深い理解が必要となる。そこで本研究では第二の研究目的として（2）黒鉛層間化合物の基礎的研究を通して黒鉛素材に関する物性、および構造の理解を深めることを目指し、研究を行った。

研究内容・結果

（1）本研究では、金のビピリジル錯体および銀のイミダゾリウム錯体を強酸で酸化した黒鉛層間にイオン交換で導入し、不活性ガス中で熱処理をすることにより、金または銀のナノ粒子が炭素（グラフェン）表面に均一に存在するサンプルを作製することに成功した。 $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ 錯体および $[\text{Ag}(\text{imH})_2]\text{NO}_3$ 錯体をそれぞれテトラクロロ金（III）酸ナトリウムおよび硝酸銀から既存の文献に従い合成した。酸化黒鉛は黒鉛粉末を Brodie 法にて酸化することにより作製した。酸化黒鉛を超音波下で水中に分散させ、 $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ 錯体を加えてからアンモニア水溶液で $\text{pH} = 9 \sim 10$ とし、24 時間攪拌を続け、イオン交換させた。濾過により得られた層間化合物を窒素ガス流通下において $573 \sim 773 \text{ K}$ の温度で熱処理することにより、金含有サンプルを得た。同様に酸化黒鉛を分散させた水に $[\text{Ag}(\text{imH})_2]\text{NO}_3$ を加えた後に NaOH 水溶液で $\text{pH} = 10$ とし、24 時間攪拌、その後窒素ガス流通下にて熱処理することで、銀含有サンプルを得た。熱処理には、(a) 1 時間以上かけて炉を昇温させる方法、および (b) あらかじめ熱された電気炉にサンプルを導入する方法、の 2 つを試行し、生成サンプルの違いを確認した。

サンプルについて透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行ったところ、金、または銀の金属ナノ粒子がグラフェン上に均一に分散していることが確認された。急速に温度を上げた熱処理(b)のサンプルの方がより比表面積が大きく（ $500 \sim 600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 程度）、ナノ粒子のサイズ

もより均一（0.5nm～8nm 程度）であるという傾向がみられた（Fig 1）。長時間の熱処理により、剥離したグラフェンの一部が再癒着し、また金属ナノ粒子のサイズも成長したためと考えられる。

銀ナノ粒子を含むサンプルについて電極を作製し、1 M水酸化カリウム水溶液中でリニアスイープボルタモグラムを測定したところ、酸素の存在下において還元反応を示した。このことから、本サンプルは燃料電池における酸素還元触媒として期待できることがわかった。

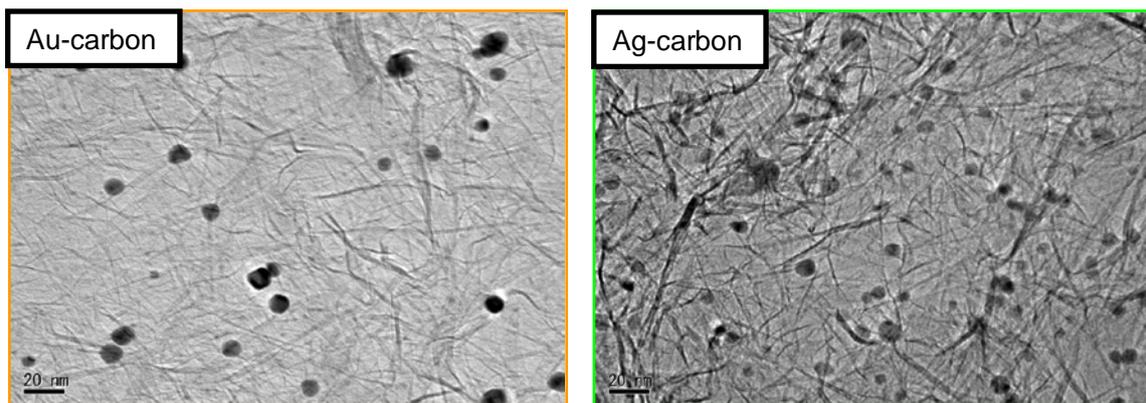


Figure 1. TEM images of Au or Ag included carbon samples made by rapid heating (b).

（2）派遣先の研究室にて、黒鉛層間化合物の合成に取り組み、いくつかの新規黒鉛化合物の作製に成功した。具体的には電子供与型（ドナー型）黒鉛化合物、電子受容型（アクセプター型）黒鉛化合物の両方を取りあげ、新規化合物作製と構造解析の研究を進めた。ドナー型の黒鉛化合物として、アルカリ金属、アルキルアミン分子、そして黒鉛からなる三元系黒鉛層間化合物を取りあげ、新規化合物の作製を試みた。その結果、いくつかの化合物において、アミン分子のインターカレート（層間への挿入）と共に、黒鉛の層状構造が乱れ、無定形型の構造となる黒鉛化合物があることをX線回折測定から見出した。この化合物はアミンの分解と共に再び可逆的に層状構造を取り戻すという特徴があり、アミン分子の吸蔵状態が非常に興味深い。この化合物については、帰国後より詳細な構造や電子状態の解析を進める予定である。

一方、アクセプター型の化合物としては、フッ化物分子と黒鉛からなる化合物を取り上げた。分子のインターカレーション反応の時間を変化させることにより黒鉛層へのフッ素原子の付加反応が進むことが明らかになった。このフッ化物の状態を調べるために、今後 ^{19}F 核の核磁気共鳴法などの手段を用いた解析を進めていくことを計画している。