

2A02

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

(¹ 岡山大学院自然科学, ² 阪大博物館, ³ 阪大院理, ⁴ エア・ウォーター)

後藤和馬¹, 上田貴洋^{2,3}, 江口太郎^{2,3}, 塩見仁郎⁴, 早川聡¹, 山本賢治¹, 石田祐之¹

<序論>

アモルファスカーボン的一种である難黒鉛化炭素(ハードカーボン)は平均比重が $1.4\sim 1.7\text{ g cm}^{-3}$ であり、黒鉛の 2.26 g cm^{-3} より小さいことから、炭素内に隙間(孤立細孔: closed pore)のある構造が古くから示唆されている(Fig. 1)。この細孔は炭素材料が活性炭やリチウムイオン二次電池負極材料などとして利用される際に、その特性に大きな影響を及ぼしていることが知られている。しかしながらその構造にはいまだに不明な点が多く、最近ではその構造が中性子散乱^[1]や磁気共鳴などの手法でも推定されている。我々は以前ハードカーボン内に吸蔵されたリチウムの状態を ^7Li NMR によって解析した^[2]。また、キセノンを細孔物質に吸着させて Xe NMR を測定することにより、細孔径や構造を評価できる Xe NMR ポロシメトリーを用い、炭素サンプルについて ^{129}Xe NMR 測定^[3]を行うなどしてハードカーボン内の細孔構造を明らかにしてきた。一昨年の分子構造総合討論会において、すでに焼成された炭素材料にキセノンを 500°C にて吸着させることにより、 1 nm 以下のサイズの細孔内に存在するキセノン原子の ^{129}Xe NMR 信号を得ることができることを報告したが、その強度は弱く、数万回の NMR 信号の積算が必要であった。

本研究においては、不活性ガス下で焼成することでハードカーボンになるフェノール樹脂を用いた。フェノール樹脂をキセノンガス中で焼成してハードカーボンを作製したサンプルについて Xe NMR 測定を行ったところ、既存の方法に比較して飛躍的に NMR 信号強度を増大させることができた。また、本方法を用い、フェノール樹脂焼成炭の焼成温度を変えたサンプルについて Xe NMR 測定を行い、焼成温度による細孔構造の変化を観測した。

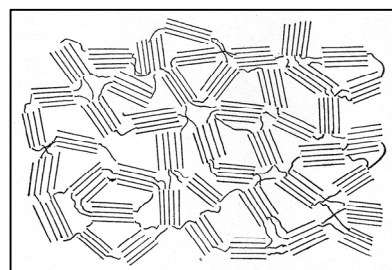


Figure 1. Franklin による
難黒鉛化炭素の構造モデル

<実験>

炭素前駆体として、粒子径の異なる 2 種類の予備焼成済みの球状フェノール樹脂(サンプル A: "Bellpearl R100" 平均粒径 $1\ \mu\text{m}$, および サンプル B: "Bellpearl R700" 平均粒径 $15\ \mu\text{m}$, エア・ウォーター(株))を用いた。炭素前駆体サンプルを Xe ガス雰囲気下に置き、 $1000^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ で焼成した。比較のために窒素ガス雰囲気下において焼成したサンプルも作製した。サンプルについては BET 法比表面積および窒素ガス吸着等温線を測定した。炭素の構造を調べるために粉末 X 線回折測定を行い、FE-SEM にてサンプルの形状を観察した。また、Varian INOVA300 分光計および Bruker DSX200 分光計を用いて ^{129}Xe の固体 NMR 測定を室温にて行った。

<結果・考察>

Table 1 に原料および焼成済サンプルの比表面積を示す。どちらも 1000°C から 1200°C の間で比表面積が $1/10$ 以下に減少し、この温度領域において炭素の細孔構造に大きな変化が起きることがわ

かった。しかしながら、XRD パターンおよび FE-SEM による観察からは特にこの温度領域で大きな炭素骨格構造の変化は観測されず、炭素骨格には大きな変化がないものの細孔が閉じていくことが示唆された。また、吸着等温線測定においては、窒素ガスの吸着が平衡に達するのに非常に時間がかかり、正確な測定を行うことができなかった。

Figure 2 および 3 にキセノン大気下で焼成した炭素サンプル A,B の Xe NMR スペクトルを示す。図のように、1000 回程程度の積算で十分な S/N 比の信号が得られ、飛躍的な信号強度の増大に成功した。サンプル A においては、信号の化学シフト値は 100 ppm 程度でほぼ一定であり、1000°C 以上の焼成において信号強度は減少し始め、1200°C において消失した。この信号はマイクロ孔サイズ (~2 nm) 細孔に存在するキセノンの信号に帰属できた。一方炭素サンプル B においては、サンプル A と同様に

1000°C 以下で信号が観測され、1200°C 以上において完全に消失したが、化学シフト値は 118 ppm から 82 ppm へと変化した。これは炭素の骨格構造がほぼ同じであるにもかかわらず、サンプルの平均粒子径の違いによってキセノンの感じる平均細孔径が増大したことを示している。フェノール樹脂は、焼成時に周囲のキセノン原子を取り込みながら炭素化していくため、真空中や窒素ガスなど他の大気下で焼成した場合と表面性に違いが生じ、キセノンの吸着・脱離されやすい(表面)構造になっ

たこと、また、このような内部細孔に吸蔵したキセノンは速やかに外部のキセノンと交換するために平均細孔径が増大するため、より内部細孔の少ない炭素サンプル B のほうが NMR スペクトルに大きな影響が現れたこと、などが考えられる。その他、比較のために真空中で焼成した炭素サンプルなどについての測定も行っており、発表当日に述べる予定である。

参考文献

- [1] M. Nagao et al., *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A914-A919.
- [2] K. Gotoh, M. Maeda, H. Ishida et al., *J. Power Sources*, **162** (2006) 1322-1328.
- [3] K. Gotoh, T. Ueda, H. Ishida et al., *J. Phys. Chem. Sol.*, **69** (2008) 147-152.

Table 1 サンプルの BET 比表面積

sample	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² g ⁻¹)
resin A	- (600°C 予備焼成済)	366
carbon A	1000	306
carbon A	1200	15
resin B	- (600°C 予備焼成済)	15
carbon B	1000	18
carbon B	1200	<1

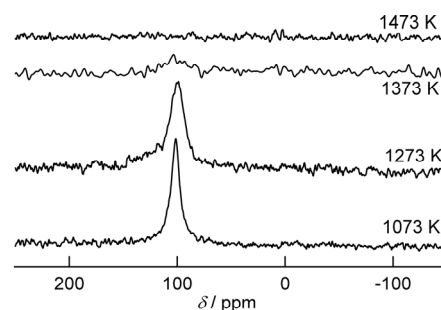


Figure 2. キセノンガス中 800~1200°C で焼成した炭素サンプル A の ¹²⁹Xe NMR スペクトル

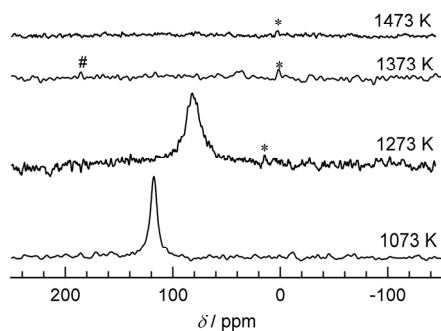


Figure 3. キセノンガス中 800~1200°C で焼成した炭素サンプル B の ¹²⁹Xe NMR スペクトル