

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月20日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651116

研究課題名（和文）金属ナノシートの作製と特性評価

研究課題名（英文）Preparation and Characterization of Nanosheets

研究代表者

鯉沼 陸央 (KOINUMA MICHIO)

熊本大学・大学院自然科学研究部・講師

研究者番号：70284742

研究成果の概要（和文）：光素子や触媒として有効に作用する酸化銀ナノシートを作製することに成功した。カルボニル基が両端に存在するドデカン二酸を作製時に混合することで、単純な溶液反応によって、ラメラ構造を有する層状酸化銀が形成された。また、酸化グラフェンの還元方法によって、表面に存在する酸素官能基の種類が大きく変化することをXPS（X線光電子分光法）で詳細に検討し、電気化学還元処理をした材料は、非常に高い電気化学キャパシター特性を示した。

研究成果の概要（英文）：We succeeded in preparing the silver oxide nanosheet which acted effectively as photonic devices and photocatalysts. The layered silver oxide which had lamellar structure was formed of the simple solution process because dodecanedioic acid in which carbonyl groups existed in both end was used as a mold. We analyzed reduced graphene oxide (rGO) and reduced graphite oxide (rGtO) by X-ray photoelectron spectroscopy. The rGO and rGtO were prepared by photochemical, electrochemical, hydrazine, and thermal reduction of graphene oxide (GO) and graphite oxide (GtO).

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノシート、酸化銀、層状構造、酸化グラフェン、X線光電子分光法、電気化学キャパシター

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属の構造をナノサイズに規制する研究は、2002年にJ. E. Hutchisonらが金原子10個程度で構成されるナノ粒子を報告して以来、盛んにおこなわれるようになってきたが、その多くは、Au, Pt, Ag, Cuなどの微粒子に関するものである。ここ数年、1次元構造を有する金属ナノワイヤーの作製報告や、2次元構造で厚さが数10nmのナノプレートを作成した例も報告され始めている。さらには、立方体のフレーム構造だけを有し

たナノ微粒子の報告もある。しかしながら、厚さが原子レベルの金属ナノシートを作製できた報告例は存在しない。そこで、本研究では、銀および銅の金属ナノシートの作製を目指すものである。

(2) また、酸化グラフェンは、様々な特性を有していることが知られており、我々は、これまでに、単純な装置を用いて酸化グラフェンナノシートの水素雰囲気化において光還元できることを報告している。したがって、酸化グラフェンの構造や表面組成を厳密に検討することは極めて有用である。

2. 研究の目的

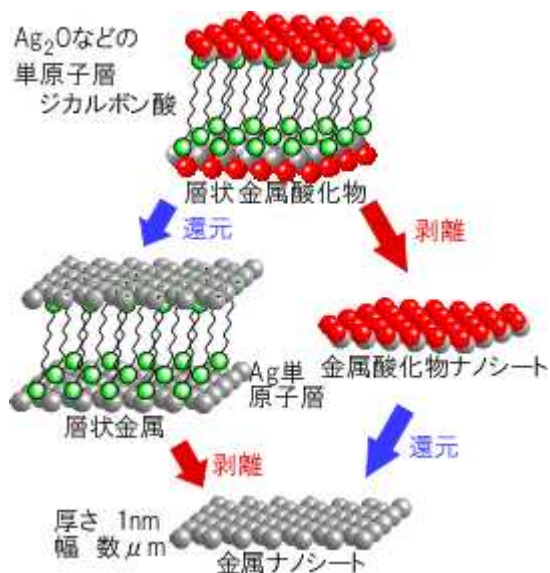
(1) 金属微粒子の作製には、金属の成長・凝集を抑制するためのチオール基を有する分子の存在が不可欠である。そのため、金属の成長方向が抑制され、2次元的な成長を選択的に行わせることは困難であった。そこで本研究では、直接、2次元金属ナノ粒子を作製するのではなく、我々が新規に作製方法を見出した金属酸化物ナノシート (Ag_2O , CuO など) を還元させることによって、厚さが1 nm程度の金属ナノシートの作製を目指すことである。

(2) 酸化グラフェンについては、その電気化学的特性を評価し、表面構造、表面組成と電気化学特性の関連性を見出し、非常に高性能で作用する電気化学キャパシターの開発を目指すものである。特に、酸化グラフェンの特性は、表面に存在する酸素官能基や炭素の結合状態が大きく影響することが示唆されており、その情報を正確に得る手法を発見することは、今後の酸化グラフェンの研究に対して非常に大きな寄与をもたらすものと期待できる。

3. 研究の方法

(1) 図1のように種々の金属酸化物ナノシートを前駆体とした2次元異方性金属ナノシートを作製し、その化学的・物理的特性を評価する。

図1 金属ナノシートの作製方法



2次元異方性を壊さずに金属酸化物ナノシートを還元させ、厚さが原子レベルの金属ナノシートを作製することが、本研究の最も重要な課題である。同様の2次元異方性を有する酸化グラフェンナノシートを水素雰囲気化において光還元させることができた手法を用いて、金属酸化物ナノシートの還元を試

みる予定である。

なお、単に金属酸化物ナノシートを還元して金属ナノシートを得る方法では、還元時にナノシートの構造を保っていることが困難である場合も考えられるので、層間にジカルボン酸が架橋された状態で還元処理を行い、その後の剥離処理で金属ナノシートを得る方法も試みる。

(2) 酸化グラフェンは、Hummers法を用いて作製した。作製した酸化グラフェンを種々の方法、熱還元、光還元、電気化学還元、化学還元で還元し、還元した試料の表面組成をX線光電子分光法(XPS)で評価した。また、それらの試料の電気化学キャパシター特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 溶液中の反応によって、層間にドデカン二酸を含んだ、層状酸化銀粉末を作製することができた。この反応は、溶液のpHに非常に影響を受け、pHが9よりも小さい場合には、ドデカン二酸銀化合物が生成し、pHが12よりも大きくなると、酸化銀微粒子が生成することがわかった。

作製した層状酸化銀粉末をメタノール中で処理すると、酸化銀ナノシートが生成した。図2は、メタノール中で作製した酸化銀ナノシートのTEM観測像および電子線回折パターンである。ナノシートのサイズは数 μm 程度であり、複数のシートが積み重なった構造であった。また、六方晶系 Ag_2O の $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に対応する回折点が明確に得られ、シート表面は $\langle 0001 \rangle$ 配向を示していたことから、観測されたナノシートは c 軸配向性を持った六方晶系 Ag_2O の単結晶で構成されていることが分かった。さらに、メタノールで剥離した場合、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ などの回折点の1/3の間隔にも明確な回折点が存在していることが分かった。

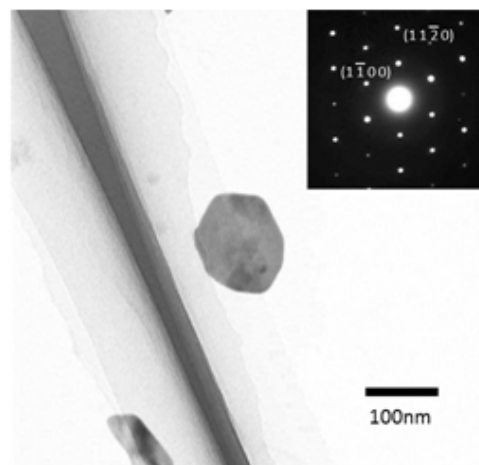
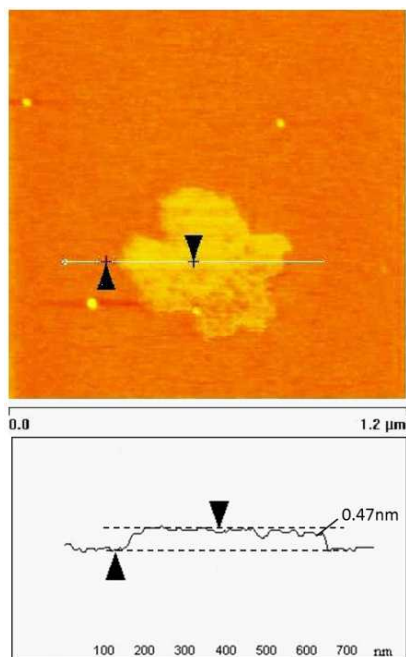


図2 メタノール剥離の酸化銀ナノシートのTEM写真と電子線回折パターン

また、AFM 像からこのナノシートの厚さは、約 2.8 nm であり、これは、層間にドデカン二酸がインターカレートした 2 層が 1 組の状況で存在していることがわかった。

一方、純水を用いて剥離を行うと、図 3 の AFM に示すように、ナノシートの厚さが約 0.4 nm であり、この厚さは、酸化銀ナノシートの 1 枚の厚さにほぼ対応している。

図 3 純水中で剥離した酸化銀ナノシート



の AFM 像

酸化銀ナノシートを電気泳動法で、電極基盤に固定し、電池特性を測定した。作製した A 酸化銀ナノシート電極を用いてサイクリックボルタンメトリーの測定を行ったところ、酸化電位は 0.35V、還元電位は 0.07V であった。この値は市販の酸化銀の酸化還元電位と非常に近い値であった。

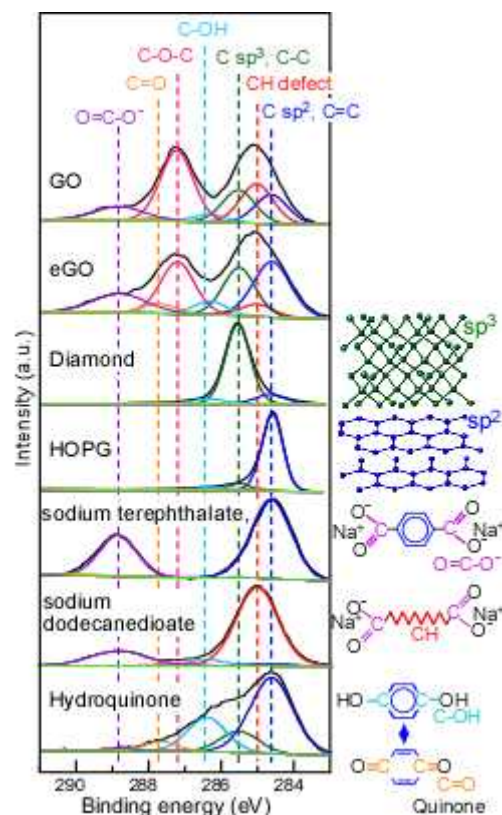
対極を亜鉛板、参照電極を Ag/AgCl 電極、作用極に酸化銀ナノシートを付着させた ITO ガラスを用いて充放電の測定を行ったところ、充放電特性の存在を示す特有の曲線が得られた。得られた充放電曲線から Ag₂O ナノシート単位重量当たりの充電容量および放電容量を算出したところ、充電容量は 1.7×10^2 F/g、放電容量は 2.1×10^2 F/g となった。以上の電気的特性の測定結果から Ag₂O ナノシートが酸化銀電池の正電極として使用可能であることが判明した。

以上の結果から、ドデカン二酸が層状構造物質の作製に対して新たな有機分子材料として利用できることを見出し、その結果、酸化銀ナノシートの合成に成功した。

(2) X線光電子分光法(XPS)を用いて、酸化グラフェンの表面組成を厳密に決定するこ

とに成功した。図 4 は、種々の炭素化合物の XPS 測定の結果である。

図 4 酸化グラフェンと種々の標準炭素化合物の XPS スペクトル



ダイヤモンドから sp^3 混成軌道のピーク位置を、グラファイトから sp^2 混成軌道のピーク位置を決定した。 sp^2 混成軌道とカルボニル基 ($O=C-O^-$) から構成されるテレフタル酸からカルボニル基のピーク位置を求めた。次にアルキル鎖 (CH) とカルボニル基 ($O=C-O^-$) から成るドデカン二酸のスペクトルから CH 基のピーク位置を決定した。最後にキノンからヒドロキシル基 (C-OH) とカルボニル基 (C=O) のピーク位置を決定した。これらの結果をまとめると C1s スペクトルのそれぞれのピーク位置は、 sp^2 (C=C) が 284.6 eV, CH (欠陥) が 285.0 eV, sp^3 (C-C) が 285.5 eV, ヒドロキシル基 (C-OH) が 286.4 eV, エポキシ基 (C-O-C) が 287.2 eV, カルボニル基 (C=O) が 287.7 eV, カルボキシル基 ($O=C-O^-$) が 288.8 eV と決定できた。このピーク分離の方法は、我々が作製した酸化グラフェンのみならず、ほとんどの炭素化合物に適用可能である。

図 5 に、様々な還元法 (熱還元、化学【ヒドラジン】還元、光還元、電気化学還元) で還元した酸化グラフェンの XPS スペクトルを示す。

熱還元および化学 (ヒドラジン) 還元では、還元によって sp^2 結合が復活しているのに対して、電気化学還元では CH あるいは欠陥が

多く存在するようになった。これらの結果は、還元方法によって、酸化グラフェンの炭素官能基を制御できることを示している。

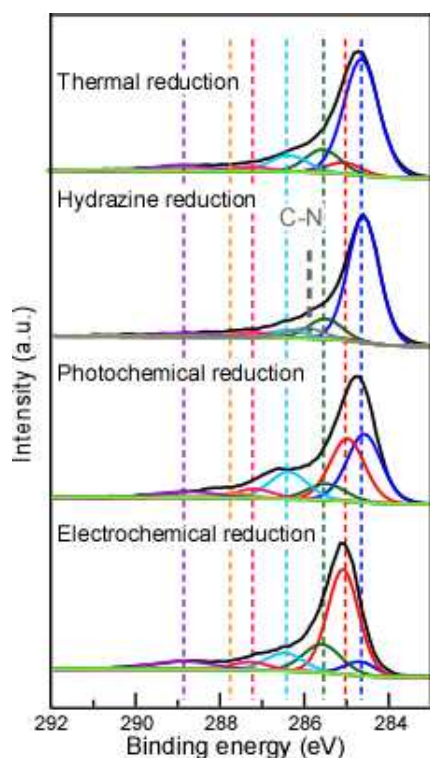


図5 種々の還元法によって、作製した還元酸化グラフェンのXPSスペクトル

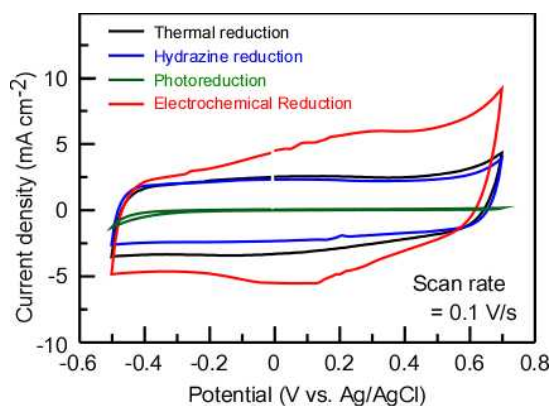


図6 種々の還元法で作製した酸化グラフェンの電気化学キャパシター特性

図6に示すように、電気化学還元処理を行った電極は、他の還元法に比べて非常に大きな電気化学キャパシター特性を示した。これは、表面に存在するCH基が非常に効率よく電気化学二重層を形成することによるものである。

以上の結果から、XPSによって炭素の官能基の種類を厳密に検討し、電気化学キャパシターとして高い効率を示す電極の作製に

成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① Yasumichi Matsumoto, Hikaru Tateishia, Michio Koinuma, Yuki Kamei, Chikako Ogata, Kengo Gezuhara, Kazuto Hatakeyama, Shinya Hayami, Takaaki Taniguchi, Asami Funatsu, Electrolytic Graphene Oxide and its Electrochemical Properties, J. Electroanal. Chem., 査読有, 2013, 印刷中
- ② Michio Koinuma, Hikaru Tateishi, Kazuto Hatakeyama, Shinsuke Miyamoto, Chikako Ogata, Asami Funatsu, Takaaki Taniguchi, and Yasumichi Matsumoto, Analysis of Reduced Graphene Oxides by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electrochemical Capacitance, Chem. Lett., 査読有, 2013, 印刷中
- ③ Michio Koinuma, Chikako Ogata, Yuki Kamei, Kazuto Hatakeyama, Hikaru Tateishi, Yusuke Watanabe, Takaaki Taniguchi, Kengo Gezuhara, Shinya Hayami, Asami Funatsu, et al., Photochemical Engineering of Graphene Oxide Nanosheets, J. Phys. Chem. C, 査読有, 2012, 116 巻, pp. 19822-19827. DOI: 10.1021/jp305403r

〔学会発表〕(計4件)

- ① 鯉沼陸央、元田龍一、岡澤祐輝、白井友梨、松本泰道、溶液反応による酸化ナノシートの作製、電気化学会創立80周年記念大会、2013. 3. 29、東北大学(仙台)
- ② 鯉沼陸央、元田龍一、松本泰道、酸化銀ナノシートの作製と電気化学特性、電気化学会第79回大会、2012. 3. 29、アクトシティ浜松(浜松)
- ③ 鯉沼陸央、岡澤祐輝、松本泰道、溶液プロセスによる誘電体酸化ナノシートの作製、2011年電気化学会秋季大会、2011. 9. 10、朱鷺メッセ(新潟)
- ④ 元田龍一、松本泰道、鯉沼陸央、谷口貴章、溶液プロセスによる誘電体酸化ナノシートの作製、2011年電気化学会秋季大会、2011. 9. 10、朱鷺メッセ(新潟)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鯉沼 陸央 (KOINUMA MICHIO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・講師

研究者番号：70284742