

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656478

研究課題名(和文)凍結剥離法によって得られた機能性ナノシートの再構築による新規多孔体の創成

研究課題名(英文) Synthesis of new porous materials via reconstruction of functional nanosheets obtained by freeze-thaw exfoliation method

研究代表者

向井 紳 (Mukai, Shin)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70243045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：凍結・融解に伴う水の相変化を利用した新しい層剥離法を開発し、層状化合物から層剥離により機能性ナノシート材料を効率的に得ること、また得られたナノシートを水の相変化を利用して再構築して機能性材料を合成することを目的として研究を実施した。

(1) 迅速な凍結・融解操作により、酸化グラファイトから高収率で酸化グラフェン(ナノシート)分散溶液を得ることに成功した。(2) 氷晶をテンプレートとして得られた酸化グラフェンから八ニカム状モノリス体の調製に成功した。

研究成果の概要(英文)：This research aims to develop a new exfoliation method that relies on phase-change of water and can exfoliate layered materials to obtain nanosheets. The research also aims to reconstruct the resultant nanosheets into functional materials via phase-change of water. (1) We have successfully exfoliated graphite oxide in water to obtain dispersed graphene oxide nanosheets with high efficiency via rapid freezing-thawing cycle of the solution. (2) We have also succeeded in the reconstruction of the resultant graphene oxide into a 3D macroporous monolith using ice crystals as the template.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：化学工学 反応・分離工学 触媒 ナノシート

### 1. 研究開始当初の背景

金属水酸化物やグラファイトなどの層状化合物を層剥離することによって得られるナノシートは、吸着剤、触媒さらには電子材料など様々な分野への応用が期待されている。層状化合物の層剥離には、概して多量の活性剤が必要であり、また短時間で十分な収率を得るために超音波処理を施す必要があった。しかし、超音波処理などの過酷な剥離処理は、ナノシートそのものにダメージを与え、微細化を促進する。そして、微細化によりナノシートの本来の機能が損なわれてしまう。そこで、より温和な条件で効率的に層剥離を達成できる手法の確立が望まれていた。

### 2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、我々は、水が凍結する際の特異な現象を利用し、層状化合物の新しい層剥離法を確立することを本研究の目的とした。また氷をテンプレートに用い、ナノシートの再構築による機能性材料開発を行うことを目的とした。本研究の特徴は、水の相変化に伴う現象を機能性材料合成に用いている点である。非常にシンプルな手法であるため、工業スケールへのスケールアップが比較的容易であると期待できる。

### 3. 研究の方法

層状化合物として、MgとAlを主成分とする層状複水酸化物(ハイドロタルサイト類似化合物)、そして酸化グラファイトを採用した。前者は、固体酸塩基触媒として広く用いられている。また後者は、蓄電材料であるグラフェン系炭素の前駆体として、また固体触媒として期待されており盛んに研究が行われている。以下それぞれの層状化合物に分けて説明する。

#### (1) ハイドロタルサイト類似化合物

最初にハイドロタルサイト類似化合物の合成を行い、その層間に含まれる炭酸イオンを種々の親水性有機化合物により置き換えることを試みた。得られた材料は、粉末X線回折装置、測定などの各種分析機器を用いて分析し、親水性有機化合物の層状化合物の層間への挿入が行われているかどうかを確かめた。次に、層間への挿入が成功した材料を凍結・解凍させることにより層剥離を試みた。

#### (2) 酸化グラファイト

最初にグラファイトをHummers法によって酸化し、得られた酸化グラファイトを各種分析法により分析した。また、比較用に従来法(超音波)を用いて酸化グラファイトの層剥離を実施し、新・旧の層剥離法で得られた酸化グラフェンの違いを比較した。酸化グラファイト系については、新手法による層剥離に成功したので、得られたナノシート(酸化グラフェン)の再構築による機能性材料調製についても検討した。

### 4. 研究成果

ハイドロタルサイトと酸化グラファイトの各物質に分けて以下記述する。

#### (1) ハイドロタルサイト類似化合物

合成したハイドロタルサイト類似化合物を酒石酸、リンゴ酸、クエン酸などのアニオン性化合物を含む水溶液に懸濁させ、層間のアニオン交換を試みた。アニオン交換条件を種々変え検討を行った結果、これら有機化合物の層間への挿入に成功した。

#### (2) 酸化グラファイト

最初にHummers法を用いて天然黒鉛の酸化処理を行った。得られた酸化物を粉末X線回折測定装置などを用いて分析し、報告されている酸化グラファイトと同様のものが得られていることを確認した。次に、得られた酸化グラファイトを含む懸濁水溶液を入れたPPチューブ(図1パネルA)を液体窒素中に浸漬させることで、溶液の凍結を行った(図1パネルB)。溶液が完全に凍結したことを確認した後、333Kに設定した温浴中で解凍し、さらに遠心分離器を用いて固液分離した。その結果、図1パネルCに示すように上澄み液が若干着色し、酸化グラファイトの層剥離と剥離された酸化グラフェンの分散が示唆された。さらに、凍結・解凍・遠心分離を計6回繰り返すと上澄み液の色は徐々に濃くなり、層剥離の進行とそれに伴う酸化グラフェン濃度の増加が示唆された(図1パネルD-F)。剥離の進行とそれに伴う酸化グラフェン濃度の上昇は、UV-visを用いた測定によっても確認されており、さらに凍結・解凍・遠心分離サイクルを6回繰り返すと、重量割合で約80%の酸化グラフェン収率が得られることがわかった。

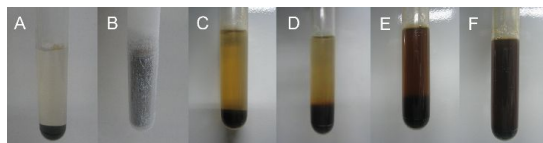


図1.凍結・解凍処理による酸化グラファイトの層剥離:(A)凍結前,(B)凍結後,(C)解凍・遠心分離後,(D)凍結・解凍・遠心分離サイクル2回後,(E)サイクル3回後,(F)サイクル6回後

6回サイクルを繰り返した後の上澄み液をサンプリングし、マイカ基板上に分散、乾燥したのちAFMを用いて分析したところ、厚み約1nmのナノシートが観測され、層剥離により単層の酸化グラフェンが得られたことが確認された(図2)。またこのシート径は、約4μmであり、原料として用いたグラファイト平板粒子の平均粒子径とほぼ同等であることがわかった。一方、同じバッチの酸化グラファイトを水溶液に懸濁させ、超音波を30分かけて層剥離して得られた酸化グラフェンのAFM分析を行った所、微細

化されたナノシートが観察された。以上のことから、凍結・解凍処理によってナノシートの細片化を抑えたまま層剥離が達成できることが示唆された。

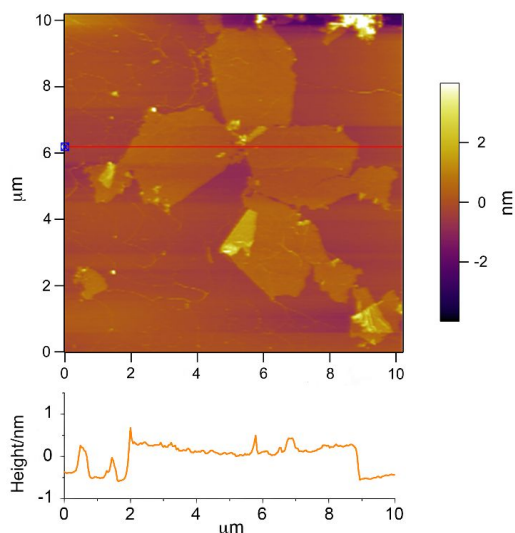


図2．凍結・融解操作によって得られた酸化グラフェンのAFM像(上部)と高さ情報(下部)

凍結・解凍操作によって得られた酸化グラフェンの懸濁水溶液を入れたPPチューブを液体窒素中に毎時6cmの速度一方向に挿入し、その後凍結乾燥することで、酸化グラフェンの再構築によるモノリス体の調製を試みた。その結果、図3のように径約10μmのマクロ孔を有し、黄金色をしたモノリス体を得られることが分かった。モノリス壁はシート状の形状を有しており、酸化グラフェンが幾層か重なることで形成されているものと考えられる。本モノリス体を窒素気流下1273Kで熱処理することにより、グラフェン系炭素材料からなるモノリス体を得ることができることも確認している。

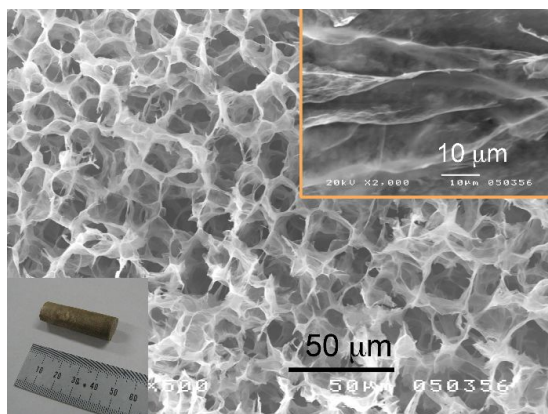


図3．酸化グラフェンの再構築により得られたモノリス体のSEM像と外観写真(左下)

このように、酸化グラフェン系において、新しい層剥離法の開発と得られたナノシートの再構築に成功した。

## 5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

Isao Ogino, Yuya Yokoyama, Shinichiro Iwamura, Shin R. Mukai, "Exfoliation of Graphite Oxide in Water without Sonication: Bridging Length Scales from Nanosheets to Macroscopic Materials" Chem. Mater., 2014, 査読有 DOI: 10.1021/cm501305c

〔学会発表〕(計 7件)

横山裕也, 荻野勲, 向井紳: "酸化グラフェンの新規調製法" 第40回炭素材料学会, 京都教育文化センター, 京都市, 平成25年12月5日

Isao Ogino, Daiki Andoh, Yoshitaka Satoh, Shinichiro Iwamura, Shin R. Mukai: "Synthesis of a Non-Conventional Monolithic Catalyst for Continuous Flow Reaction Systems" 247th ACS National Meeting & Exposition, (2014/3/19), Dallas, USA  
Yoshitaka Satoh, Yuichiro Miura, Isao Ogino, Shin R. Mukai: "Synthesis of Silica Microhoneycomb Including Nafion Nanoparticles via the Ice Templating Method" ZMPC2012, (2012/7/29), Hiroshima, Japan  
Kazuhiro Murakami, Seiichiro Yoshida, Masatoshi Hashimoto, Isao Ogino, Shin R. Mukai: "Synthesis of Silica Microhoneycomb-Immobilized Heteropoly Acid Catalyst for Liquid-Phase Esterification Reaction" 10th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, (2012/11/8), Kyoto, Japan

Isao Ogino, Yuki Miyoshi, Yoshitaka Satoh, Shin R. Mukai: "Strengthening on Monolithic Silica with Microhoneycombs Synthesized Using Ice Templating Method" The 6th International Conference on Multi-Functional Materials and Applications, (2012/11/23), Daejeon, Korea

Yoshitaka Satoh, Isao Ogino, Shin R. Mukai: "Tuning the Hierarchical Pore Structure of Monolithic Silica Having Honeycomb Structure via the Ice Templating Method" The 6th International Conference on Multi-Functional Materials and Applications, (2012/11/23) Daejeon, Korea

Kazuhiro Murakami, Seiichiro Yoshida, Masatoshi Hashimoto, Isao Ogino, Shin

Mukai: "Utilization of Heteropoly Acid Supported by Silica Microhoneycomb in a Flow System" The 6th International Conference on Multi-Functional Materials and Applications, (2012/11/23), Daejeon, Korea

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称:新規酸化グラフェンの製造法

発明者:向井紳,荻野勲,横山裕也

権利者:北海道大学

種類:特許

番号:特願 2013- 79572

出願年月日:平成 2 5 年 4 月 5 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://mde-cp.eng.hokudai.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

向井 紳 (MUKAI, Shin R.)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 70243045

### (2)研究分担者

荻野 勲 (OGINO, Isao)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60625581