

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656548

研究課題名(和文) ナノグラフェン磁性流体を利用した革新的レアメタル磁気回収プロセス

研究課題名(英文) Magnetic separation of minor metal by using nanographene magnetic fluid

研究代表者

本間 格 (Itaru, Honma)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90181560

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)：将来のレアメタル回収プロセスに資するグラフェン磁性流体の創製を最終目標とし、本研究では、磁性発現が提唱されるジグザグ端導入ナノグラフェンの効率的作製手法の開発を行った。ジグザグ端導入手法として知られるナノカッティング法を超臨界水環境下で進行させることで、触媒微粒子によるジグザグ端トレンチ形成(ナノカッティング)と、超臨界流体によるグラフェン剥離を重畳させた、ジグザグ端導入ナノグラフェンのワンポッド作製プロセスの構築に至った。本手法は従来の気相法と異なり、流体中に分散したグラファイト粉末への適用が可能であり、ジグザグ端導入ナノグラフェンの量産化に資するものである。

研究成果の概要(英文)：Zigzag-edge nanographene can be a promising magnetic material, which contributes to the magnetic separation and collection of minor metals. In this study, we developed a novel scalable production method of zigzag-edge-introduced nanographene by combination between anisotropic etching and supercritical fluid exfoliation.

We conducted anisotropic etching of graphite substrate/powder with catalytic nanoparticles in supercritical water. Anisotropic etching made a lot of trenches consisted of zigzag edges on graphite surface. Because of the exfoliation effect of supercritical fluid, graphene was isolated from the graphite simultaneously with the anisotropic etching. Finally, the multilayer graphene with zigzag edge was exfoliated from the anisotropically etched graphite surface.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：ナノグラフェン 超臨界流体 ジグザグエッジ

1. 研究開始当初の背景

近年、グラフェン量子細線のエレクトロニクス分野における応用が検討されるにつれ、そのエッジ状態により発現する特異な物性が大きな注目を集めている。グラフェンエッジは、ジグザグ端とアームチェア端の組み合わせで構成され、数 nm~数十 nm に広がり制限されたナノグラフェンにおいては、エッジ状態の違いで、電磁気的特性が一変する。つまり、エッジ状態のみの制御により、従来の材料系では考えられない大胆な物性制御が可能となる点において、ナノグラフェンは非常に興味深い系であると言える。

金属的・反磁性的な性質を持つベール面と異なり、ナノグラフェンではエッジにより下記のような特性が発現する。

1. 強磁性 (ジグザグ端)
2. 半導体性 (アームチェア端)

これまでに我々の研究グループでは、超臨界流体剥離法により、グラファイトから大量に高品質ナノグラフェンを剥離形成することに成功している。この手法は、従来の化学修飾剥離法、CVD 法、SiC 表面分解法などと比較して、高品位グラフェンの、バルクとしての大量合成が可能手法である。さらに、金属微粒子が特異的にグラフェンエッジに吸着・担持することを明らかにしている。

ナノグラフェンに金属微粒子が安定吸着・担持することが可能であるため、ナノグラフェンからジグザグ端のみを抽出し、磁性流体を作製することが出来れば、レアメタルの磁性選別・回収に応用できると考えられる。

2. 研究の目的

アームチェア端が半導体的性質かつ反磁性を示すことに対し、ジグザグ端はエッジ上に電子が局在化し半金属的性質かつ強磁性を示すことが知られている [K. Wakabayashi et al., New J. Phys., 2009, 11, 095016.]。

我々は、本研究を、近年需要が高まるレアメタル回収技術のシーズ研究として位置づけ、まず、ナノグラフェン磁性流体の実現可能性検証のため、ジグザグ端グラフェンの高効率作製を目的とした。

3. 研究の方法

図 1 にナノグラフェンの模式図とエッジ構造により発現する特徴をまとめた。ジグザグ端はアームチェア端に比べ活性が高いが熱力学的に不安定であるため、優先的に合成することは困難であり、実証報告例が僅少である。

これまでにエッジ構造制御に関して様々な研究が行われている。その一つとして金属微粒子によるナノカッティング法 [L. P. Biro, P. Lambin, Carbon, 2010, 48, 2677-2689.] がある。これは金属微粒子を担持したグラファイトを酸化又は還元雰囲気下で加熱することで金属微粒子がジグザ

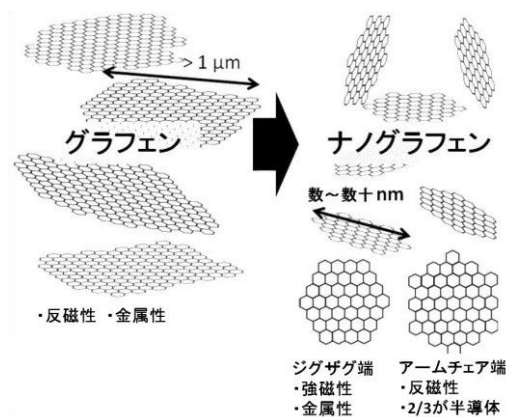


図 1 グラフェンとナノグラフェン

グエッジで構成された溝を作製しながら侵食する事を利用したジグザグ端導入法である(図 2)。しかし、ジグザググラフェンの作製の為には、後続する剥離過程が必要である、気体中の表面処理であるため大量合成に向かないといった問題があった。

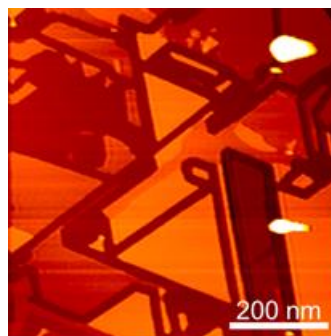


図 2 ナノカッティングされた HOPG 表面の AFM 像

そこで我々は、超臨界流体中で処理することによりこれらの解決を図った。超臨界流体とは物質固有の臨界温度、圧力以上の状態であり、液体並の密度と気体並の拡散性を併せもつ。特に水の超臨界状態である超臨界水は酸素との併用により強力な酸化反応場として機能する。またグラファイトを超臨界流体中で処理することでグラファイト層間に流体が侵入し、グラフェンへと剥離することが過去の研究 [D. Rangappa et al., Chem. Eur. J., 2010, 16, 6488-6494.] から明らかになっている(図 3)。

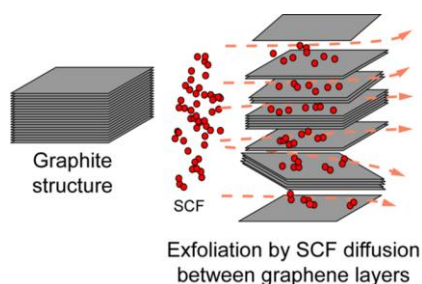


図 3 超臨界流体剥離法の模式図

超臨界流体は高い分散力を持つため、粉末試料を凝集なく、全方向から均一に処理することも可能である。

本研究では、超臨界水中で前述のナノカッティングを行い、同時に剥離過程を進行させることでジグザググラフェンのワンステップ合成を試みた。実験は、解析の容易なモデル系として、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板から開始し、その後、グラファイト粉末への本手法の適用に展開した。酸化雰囲気中でナノカッティングが起こることが知られている銀の微粒子を担持させ超臨界ナノカッティング処理を行った。

4. 研究成果

処理後の試料をSEMで観察したところ、ナノカッティングにより作成された溝を確認でき、その角度分布を調べたところ 60 度と 120 度にピークが確認され、この手法においても異方性のあるカッティングが行われていることが確認できた(図4)。

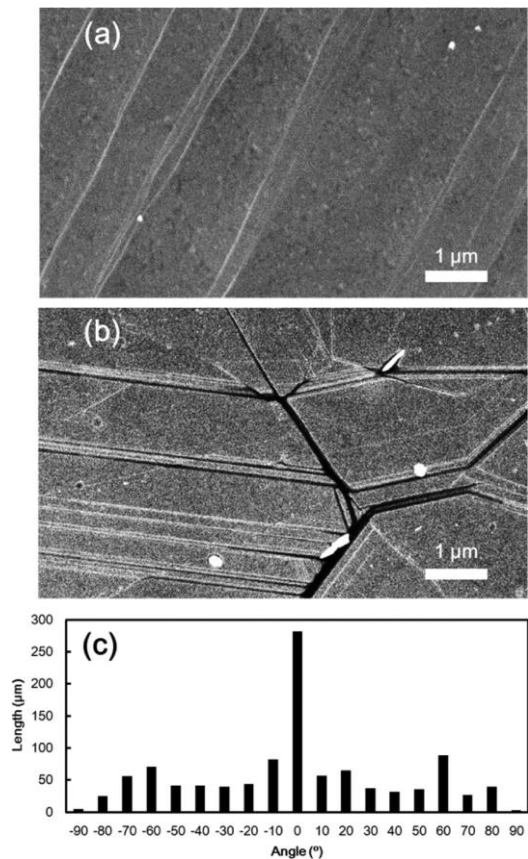


図4 超臨界流体ナノカッティング前後の HOPG 基板表面((a)処理前, (b)処理後)と形成された溝の角度分布

また、AFM 観察を行いグラフェンが剥離した後および途中の様子が観察され剥離の同時進行を確認することができた(図5)。剥離した後のグラフェンをTEM観察し、そのエッジがジグザグエッジで主に構成されていることが確認することができた(図6)。

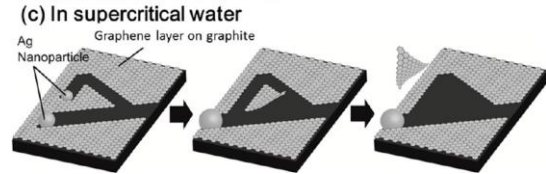
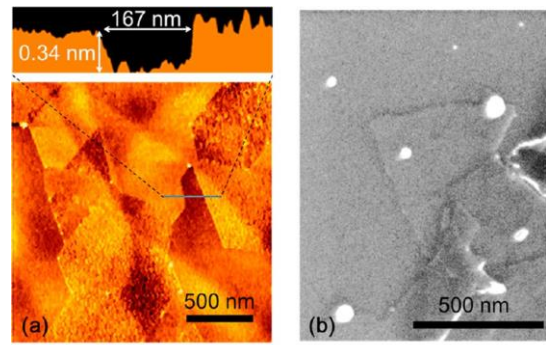


図5 (a)ジグザググラフェン剥離後の基板表面, (b)剥離したグラフェンのSEM像, (c)超臨界流体中におけるナノカッティングと剥離同時進行の概念図

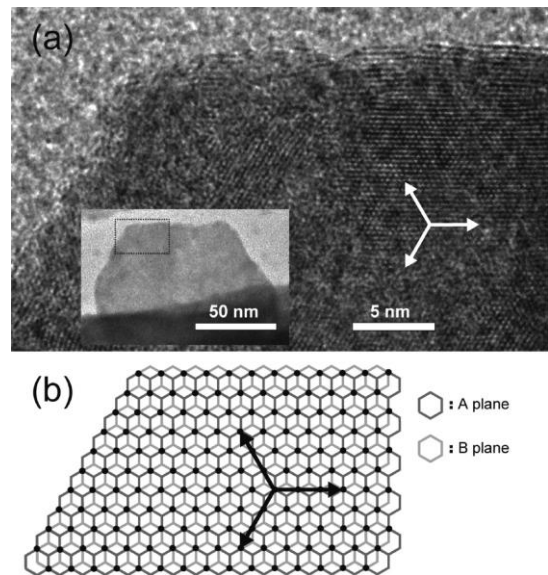


図6 (a)本研究により作製されたジグザググラフェンの高分解能 TEM 像と(b)それに対応する原子配置

以上より、超臨界水中でのナノカッティング反応の進行によるジグザグ端の導入と、同時剥離が可能であり、ジグザグ端導入グラフェンがワンステップで合成可能であることが実証された。

さらに本手法を、グラファイト粉末に適用した結果、HOPG 基板と同様に、ジグザグ端の効率的導入と剥離プロセスの進行が可能であることが示された(図7(a), (b))。

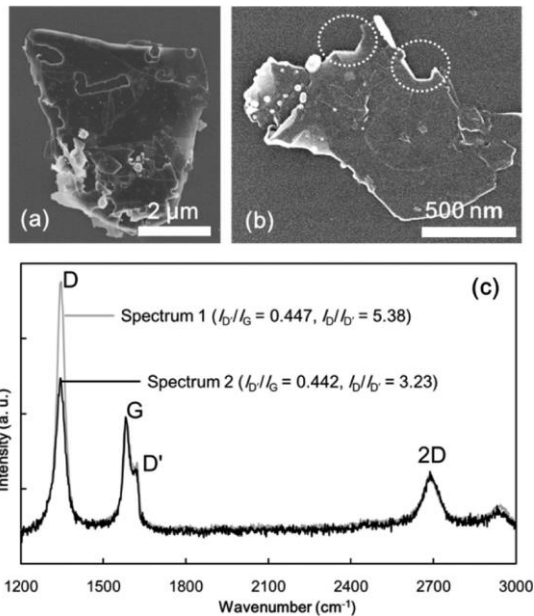


図7 (a, b) ジグザグ端の導入された多層グラフェンのSEM像と(c)代表的なラマンスペクトル

この時、銀微粒子とグラファイト粉末の重量比、処理時間、処理温度、超臨界水の密度を変化させ最適条件の検討も同時に行った。処理後の試料はラマン分光法によりジグザグエッジの導入率を推算している。グラフェンのRamanスペクトルにおいて1350 cm⁻¹にみられるDバンドはジグザグエッジでは不活性でアームチアエッジのみで活性であり、1620 cm⁻¹にみられるD'バンドは両方のエッジ活性があるためその相対強度比($I_D/I_{D'}$)によりジグザグエッジの導入量を推算することができる。ジグザグ端の導入比率が異なることで、Dバンド強度のみが大きく変化する様子が図7(c)から見て取れる。

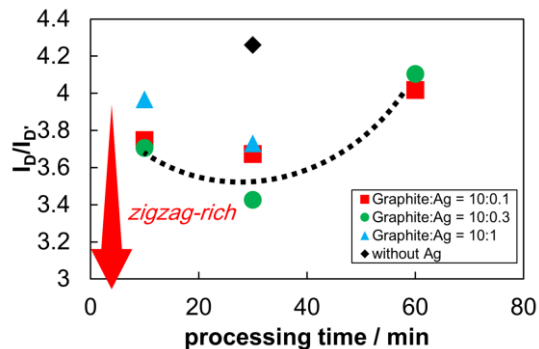


図8 各処理条件における試料の $I_D/I_{D'}$

ラマン分光法による解析の結果(図8)、銀微粒子の増加に伴いカッティング開始点が増えるが、カッティング中の銀微粒子同士の癒合により溝の異方性が失われること、また処理時間の増加にも同様な効果があり、それぞれに最適値が存在することが確認された。温度依存性は高温では反応速度が上昇するため、ジグザグ端の導入率が上昇する。

これらの検討結果から導かれた最適なプ

ロセスパラメータで処理した試料は分離精製前の段階でもジグザグエッジの平均導入率が少なくとも40%以上であることがRaman分光法の結果から試算され、著臨界ナノカッティングを用いたバルク処理により、ジグザグ端導入グラフェンの高効率作製が可能であること示された。

以上、本研究により、ジグザグ端導入グラフェンの超臨界流体を用いた量産化手法を新たに開拓した。

また、これまでにプリミティブなデータではあるが、ナノカッティングにより導入されたジグザグ端が、貴金属クラスターの優先的担持サイトとなること、超臨界流体ナノカッティングを行った試料は、超臨界流体剥離のみ行った試料に比べ、低温条件で一桁程度大きい磁化を持つことが、それぞれ本研究において、実験的に示唆されている。今後、本手法により作製されたサンプルから、ジグザグ端導入比率の高いグラフェンの抽出操作を行うことで、より高い磁化を持つグラフェンバルクを得ることが可能であり、本成果はグラフェン磁性流体とそれを用いたレアメタル回収技術の実現可能性を大きく高めたものであると結論付けられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

1) Takaaki Tomai, Naoki Tamura, Itaru Honma “One-step production of anisotropically etched graphene using supercritical water” ACS Macro Letters, 8,2013, 794-798.

[学会発表] (計5件)

1) Takaaki Tomai, Naoki Tamura, Itaru Honma “Nanographene production and its functionalization using supercritical fluid” 14th European Meeting on Supercritical Fluids, 2014.5.18-21, マルセイユ, フランス.

2) 田村直貴, 菅居高明, 本間格 “超臨界水ナノカッティングによるエッジ制御グラフェン作製の高効率化” 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.17-20, 相模原.

3) 田村直貴, 菅居高明, 本間格 “超臨界水ナノカッティングによるエッジ制御グラフェンの直接作製” 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.27-30, 厚木.

4) Naoki Tamura, Takaaki Tomai, Itaru Honma “Facile production of edge-controlled graphene by crystallographic etching in supercritical water” 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2012.11.25-30, ボストン, 米国.

5) 菅居高明、田村直貴、本間格

“超臨界水を用いたグラファイトの異方性ナノカッティングとエッジ制御グラフェンの作製”

化学工学会第44回秋季大会

2012.9.19-21, 仙台.

6. 研究組織

(1)研究代表者

本間 格 (HONMA ITARU)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90181560

(2)研究分担者

菅居 高明 (TOMAI TAKAAKI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80583351