

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25701013

研究課題名(和文) 超臨界流体プラズマを用いた二酸化炭素変換による光学機能性ナノグラフェン合成

研究課題名(英文) Functional nanographene synthesis from CO₂ using supercritical fluid plasma

研究代表者

筈居 高明 (Tomai, Takaaki)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：80583351

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、CO₂の還元による再資源化を最終目的とし、超臨界流体とプラズマを併用したCO₂からのナノカーボン量産プロセスの検討と、構造制御・分離されたグラフェンの量産システムの基盤科学・技術開発を行った。その結果、電界プラズマを利用したCO₂からのグラファイト系ナノカーボンが合成可能であること、有望な電気化学特性を示すジグザグエッジ導入グラフェンの効率的合成が可能であること、さらに、酸化度やシートサイズに応じたグラフェン構造分離がゲルクロマトグラフィ法の適用により可能であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, toward the recycling carbon dioxide, we investigated the nanocarbon production process from CO₂ using supercritical fluid and plasma, and developed the scalable structural control and separation processes for graphene. Through the studies, we achieved 1. graphitic nanocarbon production from CO₂ using supercritical fluid and plasma electrolysis, 2. efficient production of zigzag-edge-introduced graphene with promising electrochemical performance, and 3. scalable structural separation of graphene by gel chromatography.

研究分野：材料プロセス工学

キーワード：超臨界流体 プラズマ グラフェン 分離

1. 研究開始当初の背景

現代の化石燃料依存型社会において、エネルギーを利用した後の最終生成物がCO₂であり、これを還元し、再資源化(有用物質化)することは、現代社会において化学に課せられた至上命題である。この背景の下、我々は、超臨界流体プラズマという特異的な反応場を利用した、CO₂の還元による炭素材料合成に取り組んできた。これまでに、超臨界流体プラズマ反応場を利用することで、無触媒で超臨界CO₂から、グラフェンを基本構造とするナノカーボンを合成するという、平衡論から逸脱した物質合成が行えることを実証している[1]。

さらに我々は近年、高品位グラフェンを、原料グラファイトから大量合成することが可能な超臨界流体剥離法[2]を開発しており、前述の超臨界流体プラズマによるナノカーボン合成プロセスとこの剥離法を組み合わせると、連続的なCO₂からの高品質ナノグラフェン合成が実現する。

しかし、合成対象となるグラフェンは層数やエッジ、サイズまた付与される官能基の影響で物性が大きく変化することが知られており、グラフェンの構造制御による更なる高付加価値化、さらに構造分離プロセスが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、CO₂の還元による再資源化を最終目的とし、構造制御・分離されたグラフェンの量産システムの基盤科学・技術開発を目的とする。本成果は、持続可能社会におけるゼロエミッションの実現・カーボンエレクトロニクスの実現に貢献するものである。

3. 研究の方法

(1) プラズマ電解法を用いたCO₂変換によるナノカーボン合成

我々が過去に行ってきた超臨界プラズマ発生法では、プラズマの高反応性による電極の消耗を避ける事が出来ないという問題があった。電極の消耗は、電極間距離の拡大に直結し、定常的な電界の印加が不可能となるため、安定した量産型材料合成への展開は非常に困難である。

そこで本研究では、電気分解反応より発生した気泡内でプラズマを形成するプラズマ電解法に着目した。本手法では、気液界面と電極表面が実質的な電極となるために、電極の消耗によらず電界を常に一定とすることが出来る。プラズマ電解法を用いて、超臨界二酸化炭素-水二相共存系におけるプラズマの形成と、CO₂直接変換によるナノカーボン合成を試みる。

実験は Hastelloy製の電極・窓付き高压容器内で行う。高压容器内は、超臨界二酸化炭素-水二相共存系で満たす。プラズマ発生用電極が対極と併せて挿入し、炭酸水溶液に浸漬する。プラズマ発生用電極は、アルミナ絶縁管

内に挿入したPt線を採用し、チューブ先端部のみでPt線が電解液に露出するような構造をとる。電極間にDC電圧を印加し、プラズマ発生用電極表面に電流集中させ、強電界を印加することで電解プラズマを発生させる。さらに、電解プラズマにより電極上に堆積したカーボン物質をラマン分光法により評価する。

(2) ジグザグエッジ導入グラフェンの効率的な作製と電気化学的特性

近年、グラフェンの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グラファイトの侵食反応を利用したナノカッティング法がある。これはグラファイト表面に触媒金属微粒子を担持し、酸化又は還元雰囲気下で加熱することで、微粒子がグラファイト表面を結晶方位に従い、ジグザグエッジで構成されたトレンチを形成しながら侵食する事を利用したエッジ構造制御法である。しかし、ジグザググラフェンの作製のためには、剥離過程が必要であること、気体中の処理であるため大量合成には向かない、といったことが問題であった。

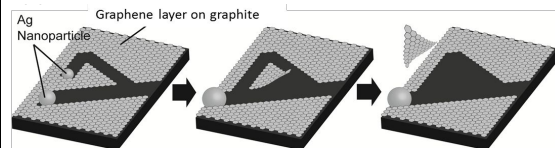


図1 ナノカッティング法と超臨界流体剥離法を組み合わせたジグザグエッジ導入グラフェンのワンポット合成の概念図

そこで、我々は高温、高压状態の水である超臨界水を反応場として上述のナノカッティングを行うことで、図1のようにグラフェンへの剥離を同時に進行させ、エッジ構造制御グラフェンのワンポット合成が可能になることを報告してきた[3]。本研究では、より効率的なジグザグエッジ導入グラフェンの合成とその電気化学的応用のために、超臨界水中のナノカッティングの条件の最適化と電気化学的特性の検証を行う。

ナノカッティングの条件の最適化では、グラファイト粉末と銀微粒子をエタノール中で混合し、その後乾燥させ原料とする。この時、グラファイト粉末と銀微粒子の混合重量比をそれぞれ、10:1、10:0.3、10:0.1とする。これらの原料と2 mLの水を容量が10 mLのバッチ型リアクター中に投入し、500度で各原料に対し10分、30分、60分間の超臨界水処理を行う。各試料をラマン分光法と走査型電子顕微鏡(SEM)観察によるエッジ構造観察を行う。

また、電気化学的特性の検証では、ジグザグエッジ導入グラフェンを電極としサイクリックボルタムメトリー(CV)測定を行う。

(3) ゲルクロマトグラフィを利用したグラフェンの構造分離

グラフェンは、優れた電気的特性や巨大な比表面積、エッジの特異な電気化学的活性などから化学センサや蓄電デバイスの電極材料としての応用が期待されている。グラフェンの特性は層数やエッジ状態によって異なるが、大量生産可能である既存のトップダウン手法ではそれらの作り分けは困難であるため、デバイス応用に際し、構造ごとの高効率分離手法が必要である。そこで本研究では、単一界面活性剤多段ゲルクロマトグラフィ法(SS-MUGEC法)が単層カーボンナノチューブ(CNT)のカイラリティ分離に有効であるという知見に着目し[4]、SS-MUGEC法によるグラフェン構造の分離を試みる。

界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムの2 wt%水溶液中にてカーボンナノファイバーを超音波処理により剥離し[5]、遠心分離後の上澄みを回収する。上澄みをグラフェン分散液として用い、SS-MUGEC法により構造分離を行う。カラムにはアリルデキストランゲルを充填し、複数のゲルカラムを垂直に連結する。最上段カラムにグラフェン分散液を加え、各カラムに吸着したグラフェンと、吸着せず流出したグラフェンとに分離・回収し、それぞれについてラマン散乱分光法を中心に構造を解析する。

4. 研究成果

(1) プラズマ電解法を用いたCO₂変換によるナノカーボン合成

プラズマ発生電極を陰極とした場合には、プラズマ発生に2000 V程度の高電圧が必要であったのに対し、陽極とした場合には300 V程度の電圧印加でプラズマの発生を確認した。この差は、プラズマ形成の前段階である電気化学的反応により発生するガス種が異なることに加え、実質的な電極となる気液界面と電極表面の電界による電子放出量が異なることに起因すると考えられる。

どちらの場合においても、プラズマ発生後の電極表面において、カーボン物質の堆積が確認された。生成されたカーボンのラマンスペクトルでは、1600cm⁻¹付近のグラファイト結晶特有のGバンドに加え、1300cm⁻¹付近のグラファイト結晶中の欠陥に由来するDバンドが観察された。陰極をプラズマ発生電極とした場合には、これらのピークがブロードニングしていることから、結晶性の低いアモルファスカーボンのみが堆積したものと考えられる。一方でプラズマ発生電極を陽極とした場合には、Gバンドの形状がシャープであること、2700cm⁻¹付近にグラファイト結晶特有の2Dバンドが確認されたことから、アモルファスカーボンに加えて、高結晶性のグラファイト様のカーボンが堆積したものと結論づけた。本系においては、二酸化炭素以外に炭素源は存在しておらず、プラズマの高反応性により、水中に溶存した二酸化炭素が

還元され、電極表面に堆積したものと考えられる。

(2) ジグザグエッジ導入グラフェンの効率的な作製と電気化学的特性

グラフェンのラマンスペクトルにおいては、エッジに起因するピークは主に1350cm⁻¹のDバンドと1620cm⁻¹のD'バンドの2つのピークが挙げられる。これらの中でDバンドはアームチェアエッジで活性であり、ジグザグエッジでは不活性である[6]。それに対してD'バンドは両方のエッジで活性であるため2つのバンドの強度比I_D/I_{D'}を比較することで、ジグザグエッジの導入を判断した。

表1 グラファイトと銀微粒子の比が異なる各試料の各処理時間におけるI_D/I_{D'}の平均値

process time	10:0.1	10:0.3	10:1
10 min	3.75	3.70	3.97
30 min	3.67	3.43	3.73
60 min	4.02	4.10	3.76

表1に各試料のRaman分光におけるI_D/I_{D'}の平均値を示す。この結果から、60分超臨界水処理した試料では30分処理した試料に比べジグザグエッジの導入率が低下していたことが確認された。また、グラファイトと銀微粒子の比が10:0.3で30分間処理した試料が最もジグザグエッジの導入率が大きいことが確認された。

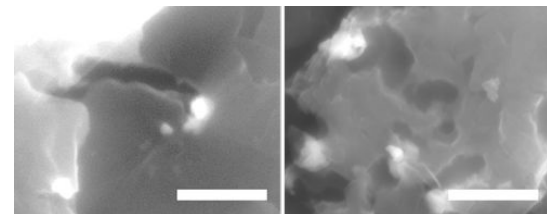


図2 超臨界水処理後のグラファイト粉末表面のSEM像 (a) 異方性カッティングによるトレンチ形成 (b) ランダムカッティングによるトレンチ形成 (スケールバー1 μm)

図2に走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果を示す。図2(a)に示す様に、グラファイト表面でナノカッティングによる異方性のあるトレンチ形成が起こっている様子が確認できた。しかし、(b)に示す様に銀微粒子同士が融合し、ランダムにカッティングしている様子も同時に観察された。銀微粒子同士が融合し、微粒子の形状・サイズが変化することでナノカッティングの異方性が失われたものと考えられる。

長時間の処理もしくは、銀粒子が多すぎるとジグザグエッジの導入量が減少する。しかし、担持量が少なすぎるとカッティングの効率が下がるため、適切な担持量の選択が重要であることが分かる。

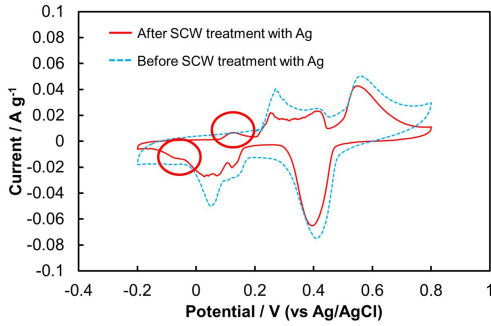


図3 超臨界水処理前後の銀微粒子担持グラファイト粉末の硫酸水溶液中でのCV測定結果

次に、銀微粒子をグラファイト粉末に担持させたのみの試料と、その後超臨界水処理を施し、ジグザグエッジを導入した試料のCV測定結果を図3に示す。銀を担持させたのみの試料においては銀に由来する酸化還元挙動が観測されるが、超臨界処理後の試料においては、それに加えて、新たな酸化還元挙動が観測された(図3中赤丸)。これはグラフェンの含酸素官能基や銀に由来する酸化還元挙動とも異なる電位で見られることから銀微粒子にエッチングされたエッジに起因する酸化還元挙動だと考えられる。さらにDFT計算などからこの酸化還元挙動は、ジグザグエッジでのプロトン吸脱着反応に由来することが示唆されている。エッジ状態制御による電気化学的充放電容量の付与は、電池・キャパシタ電極材料として利用した際のエネルギー密度向上に寄与すると考えられる。

(3)ゲルクロマトグラフィを利用したグラフェンの構造分離

ゲルクロマトグラフィを用いたCNT構造分離に関する過去の報告によれば、ゲルカラムへの吸着優先度は、ベール面への界面活性剤の吸着密度に依存するとされており[5]、さらに界面活性剤の吸着密度は、CNTの酸化状態に依存することが示唆されている[7,8]。

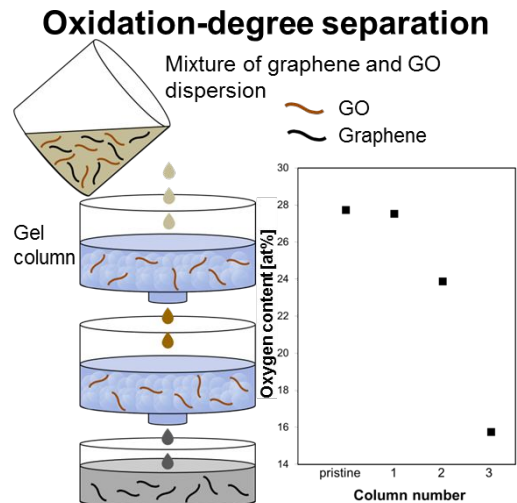


図4 ゲルクロマトグラフィを用いた酸化グラフェンとグラフェンの分離

グラフェンにおいても界面活性剤の吸着が酸化により阻害されるという報告がなされているため[9]、酸化グラフェン(GO)と超音波剥離グラフェンの混合物に対し、ゲルクロマトグラフィ操作を行い、グラフェンへのゲルクロマトグラフィの適用可能性を検証した。図4に透過カラム段数の増加に対して、得られるグラフェンサンプルの酸素含有量の変化を示す。カラム投入前のサンプルと比較し、カラム段数の増加するにつれて酸素含有量が減少していく様子が見て取れる。ラマン分光法による解析においても、同様にカラム段数の増加に伴い、酸化グラフェン比率が減少していくことが示唆されていることから、ゲルクロマトグラフィはグラフェンの構造分離に有用であることが確認された。次にグラフェンのみの分散液を投入し、ゲルクロマトグラフィにより構造分離した結果を示す。図5にカラム1段目と10段目を通過したグラフェンの代表的なAFM像を示す。AFMより各段通過グラフェンの平均シートサイズを算出したところ、1段通過後は57nmであったが10段通過後は142nmであり、カラム通過に伴いグラフェンのシートサイズが増加していると確認された。

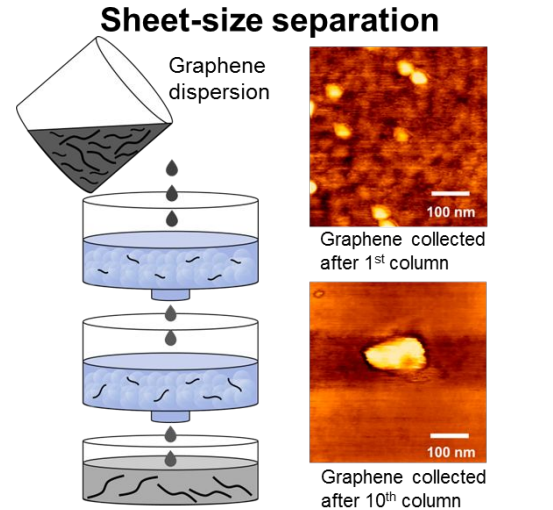


図5 ゲルクロマトグラフィを用いたグラフェンのサイズ分離

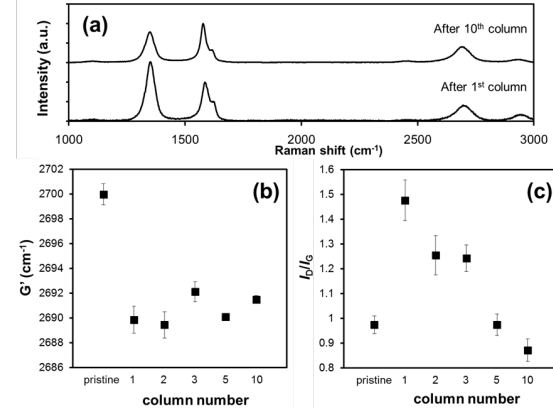


図6 ゲルクロマトグラフィにより分離されたグラフェンのラマンスペクトル(a)と透過カラム段数によるGバンドの波数変化(b)とGバンド、Dバンドのピーク強度比変化

また、図 6 に示すラマンスペクトルからも、透過カラム段数の増加によるエッジ密度減少(シートサイズ増大)の傾向が確認された。前述のように、ゲルへの吸着優先度の差異はグラフェンへの界面活性剤の吸着密度に起因しており、吸着密度は酸素含有量に影響を受けていると考えられる。酸化処理を施していないグラフェンにおいても、エッジ部位では若干の酸素官能基が導入されることが知られており[9]、シートサイズの小さなグラフェンが、ゲルへの高い吸着優先度を示し、シートサイズ分離に繋がったと考えられる。以上より、本研究では、構造制御・分離されたグラフェンの量産システムの基盤科学・技術開発を行った。その結果、有望な電気化学特性を示すジグザグエッジ導入グラフェンの効率的合成が可能であること、さらに、酸化度やシートサイズに応じたグラフェン構造分離がゲルクロマトグラフィ法の適用により可能であることを見出した。今後、超臨界流体プラズマによるナノグラファイト合成プロセスと、剥離・ナノカッピング併用によるジグザグエッジ導入グラフェンへの転化(高付加価値化)プロセス、さらには、ゲルクロマトグラフィによる構造分離プロセスを接続することで、連続的なCO₂の再資源化が実現し、持続可能社会構築に貢献できることが期待される。

引用文献

- [1] T. Tomai *et al.* *J. Supercritical Fluids*, 41 (2007) 404.
- [2] T. Tomai *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 100 (2012) 233110.
- [3] T. Tomai *et al.* *ACS Macro Lett.* 2 (2013) 794.
- [4] H. Liu *et al.* *Nat. Commun.* 2 (2011) 309.
- [5] J.N. Coleman, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 14.
- [6] L.G. Cancado, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 247401.
- [7] A. Hirano, *et al.* *ChemNanoMat* 2 (2016) 911.
- [8] X. We, *et al.* *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 10705.
- [9] A.J. Glover, *et al.* *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 20080.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

1. Takaaki Tomai, Sunichi Ishiguro, Yuta Nakayasu, Naoki Tamura, Itaru Honma, Structure-based selective adsorption of graphene on a gel surface: Towards improving the quality of graphene nanosheets, *Langmuir* (査読有)(掲載決定) DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00254

〔学会発表〕(計16件)

1. Sunichi Ishiguro, Takaaki Tomai, Naoki Tamura, Yuta Nakayasu, Itaru Honma, "Structural Selective Adsorption of

- Graphene Nanosheets on the Gel Surface", International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology (isCEBT2017), 2017.4.25, Tohoku University, Sendai, Japan
2. 石黒駿一, 菅居高明, 田村直貴, 中安祐太, 本間格, "ゲルクロマトグラフィを用いたグラフェンの構造による分離", 化学工学会第82年会, 2017.3.6~8, 芝浦工業大学豊洲キャンパス(東京都江東区)
3. Sunichi Ishiguro, Takaaki Tomai, Yuta Nakayasu, Naoki Tamura, Itaru Honma, "Sheet size separation of graphene nanosheets by gel chromatography", 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2016.11.27~12.2, Boston, USA
4. 石黒駿一, 菅居高明, 中安祐太, 田村直貴, 本間格, "ゲルクロマトグラフィを用いたグラフェンのサイズによる分離", 第51回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2016.9.7~9, 北海道立道民活動センターかでる(北海道札幌市)
5. 菅居高明, 「若手研究者による化学工学の最新技術」に関する講演会, "高温・高圧流体を利用したナノシート材料作製", 2016.3.7, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)
6. Takaaki Tomai, Yusuke Okamura, Itaru Honma, "Graphene synthesis by hydrothermal cathodic reduction", 5th INTERNATIONAL SOLVOTHERMAL AND HYDROTHERMAL ASSOCIATION CONFERENCE (ISHA2016), 2016.1.17~20, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan
7. Yusuke Okamura, Takaaki Tomai, Itaru Honma, "Bottom-up synthesis mono-layer graphene by hydrothermal electrolysis", Pacificchem, 2015.12.15~20, Honolulu, Hawaii, USA
8. 田村直貴, 菅居高明, 本間格, "ジグザグエッジ導入グラフェンの電気化学的物性", 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015.3.17~20, 東海大学(神奈川県平塚市)
9. 田村直貴, 菅居高明, 本間格, "超臨界水中における触媒酸化反応を利用したエッジ制御グラフェン作製の高効率化", 化学工学会第46回秋季大会, 2014.9.17~19, 九州大学(福岡県福岡市)
10. 岡村優介, 菅居高明, 本間格, "プラズマ電解法を用いたCO₂変換によるナノカーボン合成", 化学工学会第46回秋季大会, 2014.9.17~19, 九州大学(福岡県福岡市)
11. Naoki Tamura, Takaaki Tomai, Itaru Honma, "Fabrication of edge-controlled nanographene by nanocutting under supercritical water condition", International Symposium on Chemical-Environmental-

- Biomedical Technology (isCEBT),
2014.9.10 ~ 14, Chang Gung, Taiwan
12. Takaaki Tomai, Nobuto Oka, Naoki Tamura, Itaru Honma, "High-throughput production of graphene using supercritical fluid for energy application", 248th ACS National Meeting & Exposition, 2014.8.10 ~ 14, San Francisco, USA
 13. Takaaki Tomai, Naoki Tamura, Itaru Honma, "Nanographene production and its functionalization using supercritical fluid", 14th European Meeting on Supercritical Fluids, 2014.4.18 ~ 21, Marseille, France
 14. 筈居高明 "グラフェンの蓄電デバイス応用と超臨界流体を用いたグラフェン量産化技術", グラフェンコンソーシアム第4回研究講演会, 2014.2.25, 大阪府大阪市
 15. Takaaki Tomai, Itaru Honma, "Mass Production of high-quality nanographene using circulating supercritical fluid treatment system", 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2013.12.1 ~ 6, Boston, USA
 16. Takaaki Tomai, "High-throughput production of functionalized graphene: Toward the application of energy devices", IEEE NMDC 2013, 2013.10.6 ~ 9, Taipei, Taiwan

6. 研究組織

(1)研究代表者

筈居 高明 (TOMAI, Takaaki)
東北大学・多元物質科学研究所・講師
研究者番号: 8 0 5 8 3 3 5 1

(4)研究協力者

田村 直貴 (TAMURA, Naoki)
東北大学・環境科学研究科・
博士後期課程

岡村 優介 (OKAMURA Yusuke)
東北大学・環境科学研究科・
博士前期課程

石黒 駿一 (ISHIGURO, Shunichi)
東北大学・環境科学研究科・
博士前期課程