

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289304

研究課題名(和文) グラフェンをテンプレートに利用した金属酸化物ナノシートの調製

研究課題名(英文) Synthesis of metal oxide nanosheets using graphene as a template

研究代表者

竹中 壮 (Sakae, Takenaka)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：10302936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンの発見以来、2次元化合物の機能性材料への応用が期待されている。中でも金属酸化物は触媒、センサー、電解質、電極材料など様々な分野で利用されており、金属酸化物のナノシート化が検討されている。一般に金属酸化物ナノシートは、対応する層状の金属酸化物あるいは金属水酸化物の剥離により調製される。しかしこの方法では、層状化合物を形成できない金属酸化物はナノシート化できない。本課題ではグラフェンをテンプレートに用い金属酸化物ナノシートの調製を試みた。その結果、金属アルコキシドと酸化グラフェンを無水の有機溶媒中で処理することで、金属酸化物ナノシートが選択的に得られることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In general, metal oxide nanosheets have been prepared by exfoliation of layered metal oxides or metal hydroxides. Highly crystallized metal oxide nanosheets can be obtained by this exfoliation method, but types of metal oxide nanosheets thus obtained are limited because the method requires the layered compounds as starting materials. In the present study, we have developed the preparation method of metal oxide nanosheets by using graphene as a template. We demonstrated that metal oxide nanosheets were formed from the corresponding metal alkoxides and graphene oxide.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属酸化物 ナノシート グラフェン

## 1. 研究開始当初の背景

炭素から構成されるナノシートであるグラフェンの発見以来、2次元構造体、特に数原子層厚さのナノシートが注目されている。ナノシートは大きさが数 $\mu\text{m}$ にもなるのに対して、厚さが数 $\text{nm}$ と極めて構造の異方性が高い。よってナノシートは、その構造に由来する特異な物理・化学的特性を有する。本研究では、ナノシートの触媒への応用を想定しているが、ナノシートの構成原子のほとんどが表面に露出しているため、ナノシートを触媒に用いた場合、金属資源の使用量削減に貢献できる。また極めて薄い2次元構造であるため、比表面積が大きく、反応物および生成物の拡散が容易であるという特徴を有する。よって高機能触媒の開発が求められる現状を鑑みると、触媒のナノシート化は極めて重要な技術課題である。

本研究では金属酸化物のナノシート化に注目した。触媒化学で、金属酸化物は担体および活性成分としてあらゆる反応に利用される。金属酸化物ナノシートは、現在、トップダウン法である層状金属酸化物あるいは水酸化物の剥離により調製される。この方法により、結晶化度の高い金属酸化物ナノシートが調製される。しかし層状構造を有する金属酸化物は限定されるため、剥離法で調製可能な金属酸化物ナノシートの種類は限定される。そこでナノシート構成原子を2次元配列させるボトムアップ法による金属酸化物ナノシートの調製が期待される。しかし金属カチオンなどの金属酸化物ナノシート構成原子が自発的に2次元配列することは期待できない。そのため金属酸化物ナノシート調製には、通常、テンプレートが利用される。例えば4級アルキルアンモニウム塩に代表される界面活性剤は水中で層状のラメラ構造に配列し、層間には水分子が配列する。このラメラ構造を鋳型に利用して、水相部分に金属カチオンを溶解させることで金属酸化物ナノシートが生成する。しかしこの方法では、界面活性剤を除去し、金属酸化物ナノシートを単離することが難しい。また金属酸化物ナノシートを触媒として利用する場合、界面活性剤に含まれる成分が触媒毒として作用することも考えられる。そこで触媒毒成分を含まない、またナノシート形成後に容易に除去可能なテンプレートの利用が好ましい。

## 2. 研究の目的

本研究ではボトムアップによる金属酸化物ナノシートの調製法開発を目的に、グラフェンのテンプレートに応用する。グラフェンは炭素のナノシートであり、その大きさを数十 $\text{nm}$ から数十 $\mu\text{m}$ まで調整可能であるため、これをテンプレートに利用できればサイズの異なる金属酸化物ナノシートの調製が可能となる。またグラフェンにはSやClに代表される触媒毒として作用する成分を含まないため、調製した金属酸化物ナノシートを

高機能性触媒として利用できる可能性が高い。さらに金属酸化物ナノシートと導電性のグラフェンが複合化されているため、電極触媒やキャパシターに代表される電極材料として複合材料を利用できる。そこで本研究では、グラフェンをベースとした炭素のナノシートをテンプレートに利用した金属酸化物ナノシートの調製法を開発した。

## 3. 研究の方法

グラフェンの表面は化学的に不活性であるため、グラフェンを溶媒に分散させるのは困難である。したがって一般的な湿式法による金属酸化物調製にグラフェンを利用しにくい。そこで本研究では、グラフェン表面が水酸基やカルボキシル基に代表される含酸素官能基で修飾された酸化グラフェンをテンプレートとして利用した。酸化グラフェンは、グラファイトを酸化剤で酸化(ハマーズ法)、その後剥離することで調製した。金属酸化物ナノシートの調製法は、以下に示す研究成果内で述べる。調製した金属酸化物ナノシートの形状は、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した。また試料の厚さは原子間力顕微鏡(AFM)により見積もった。

## 4. 研究成果

酸化グラフェンをテンプレートに利用して金属酸化物ナノシートを調製するには、酸化グラフェン上に金属種を高密度で固定化しなければならない。そこで酸化グラフェンを水中に分散し、分散液に金属アルコキシド、例えばジルコニウムテトラブトキシドを加えた。その結果、酸化グラフェンは水中によく分散し、ジルコニウムブトキシドが効率よく加水分解され、酸化ジルコニウムが酸化グラフェン上に担持された。しかし酸化ジルコニウムの形状は球状粒子であり、シート形状の酸化ジルコニウムは得られなかった。この方法では調製系内に大量の水が存在したために、金属アルコキシドが速やかに加水分解され、粒子状の金属酸化物が酸化グラフェン上に析出したと思われる。一方金属アルコキシドの代わりに、遷移金属の無機塩、例えば硝酸ニッケル、塩化ニッケルを利用し、これらの水溶液に酸化グラフェンを分散し、酸化グラフェン上への金属カチオンの固定化を試みた。しかしこれら遷移金属の無機塩の水溶液を用いた場合、酸化グラフェン上への金属種の固定化量は極めて少なかった。

金属アルコキシドを金属酸化物ナノシートの前駆体として利用する場合、金属アルコキシドは速やかに加水分解され粒子状酸化物を形成するため、ナノシート調製系内にほとんど水を含まないことが望ましい。これまで酸化グラフェンの水分散液をナノシート調製に利用したが、この分散液の水を蒸発させ、乾燥した酸化グラフェンを利用した。図1には乾燥した酸化グラフェンのSEM像を示

した。乾燥した酸化グラフェンでは、酸化グラフェンの各シートが規則的に積層していることが分かる。

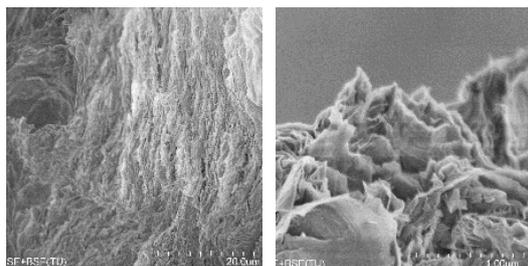


図 1. 酸化グラフェンの SEM 像.

金属アルコキシドの溶媒としてシクロヘキサンを利用した。ジルコニウム酸化物を例にして具体的なナノシート調製法を以下に示す。テフロン製容器にシクロヘキサンを加え、ここにジルコニウムテトラブトキシドと乾燥した酸化グラフェン粉末を加え、これらを室温で攪拌した。その結果、攪拌直後には酸化グラフェンは液中に分散しなかった。これは溶媒であるシクロヘキサンが疎水性であるのに対して、酸化グラフェン表面は含酸素官能基由来の親水性であるからである。しかし数日間分散液を攪拌したところ、酸化グラフェンがシクロヘキサン中に分散した。これは酸化グラフェン表面が疎水性になったことを意味している。今回の場合、酸化グラフェン上の官能基にジルコニウムテトラブトキシドが吸着し、これにより酸化グラフェン表面が疎水性になり、酸化グラフェンがシクロヘキサンに分散するようになったことが予想される。そこで酸化グラフェン上に吸着したジルコニウムブトキシドの加水分解を促進するために、試料をシクロヘキサンで洗浄し、未反応のジルコニウムテトラブトキシドを系内から除去した後、分散液をオートクレーブ内、180°Cで6時間加熱した。この際に得られた試料の TEM 像を図 2 に示した。

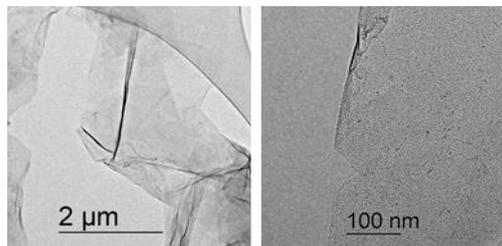


図 2. ジルコニウム酸化物を固定化した酸化グラフェンの TEM 像.

TEM 像内に極めて薄いナノシート構造体が観測できるものの、粒子状物質は見られなかった。そこで熱重量分析装置を利用してこの試料を空气中で 650°Cまで加熱し、酸化グラフェンを燃焼除去した。その結果、400°Cあたりから試料の重量が激しく減少し、450°Cあたりで一定となり、その値は初期値の 30%程度であった。また加熱前の試料は黒色であっ

たが、加熱後には白色に変化した。この結果は試料を空气中で加熱することで酸化グラフェンが燃焼除去されたことを示唆している。したがって図 2 に示したシート状物質には 30wt%程度のジルコニウム酸化物が含まれていると考えられる。図 3 には空气中 450°Cで酸化グラフェンを燃焼除去した後に得られた試料 TEM 像を示した。

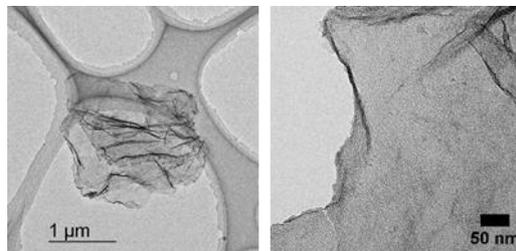


図 3. ジルコニウム酸化物ナノシートの TEM 像.

TEM 像から明らかなように、試料中から酸化グラフェンを燃焼除去したにも拘わらず、試料の形状はシート状であり、試料の大きさも数 μm と大きく、その大きさはグラフェン燃焼除去前と同程度であった。また TEM 像での試料のコントラストより、試料厚さは極めて薄いことが予想される。したがって、乾燥酸化グラフェンとジルコニウムテトラブトキシドからジルコニア酸化物と酸化グラフェンから構成される複合体が生成し、酸化グラフェンを燃焼除去することでジルコニウム酸化物ナノシートが生成したといえる。

ジルコニウム酸化物ナノシートの厚さを AFM により見積もった。まず酸化グラフェン除去前の試料を Si 基板上に固定し AFM 像を測定し、その後、試料が固定された Si 基板を空气中 450°Cで加熱することで試料から酸化グラフェンを燃焼除去し、再びグラフェン燃焼除去前に測定したのと同じ箇所を AFM で測定した。その結果を図 4 に示した。

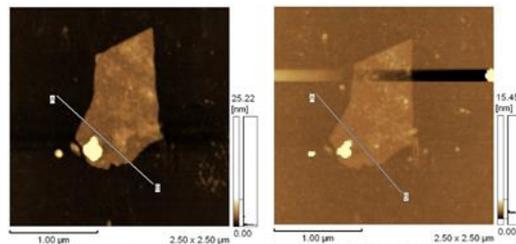


図 4. グラフェン燃焼除去前 (左) と除去後 (右) のジルコニウム酸化物試料の AFM 像.

グラフェン燃焼除去前後に試料の形状は変化していないことが AFM 像から確認できる。よってグラフェン燃焼除去前後で観察した試料は同じナノシートである。この試料の高さであるが、AFM 像から酸化グラフェン除去後に薄くなっている様子が確認できる。そこで AFM 像に示した実線部の試料の高さ分布を求めた。その結果を図 5 に示した。

グラフェン除去前に試料厚さは 7 ~8 nm 程度であったが、燃焼除去後に 1 nm 程度まで減少していることが分かる。

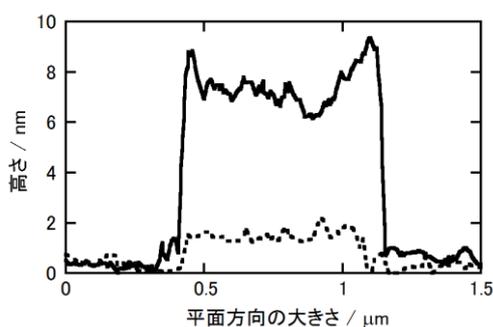


図 5. グラフェン燃焼除去前（実線）と除去後（点線）のジルコニウム酸化物試料の高さ分布。

以上の結果より、酸化グラフェンとジルコニウムテトラブトキシドから調製した試料は、厚さ 6 nm 程度の酸化グラフェンの両面に厚さ 0.5 nm 程度のジルコニア酸化物ナノシートが固定化されており、酸化グラフェン燃焼除去中に酸化グラフェン両面のジルコニウム酸化物ナノシートから厚さ 1 nm のジルコニウム酸化物ナノシートが生成したと考えられる。ジルコニウム酸化物クラスターの Zr-O の結合距離が 0.2 nm 程度であるから、グラフェン燃焼除去前の試料では、酸化グラフェン上に単原子厚さのジルコニウム酸化物ナノシートが存在し、グラフェン除去後に Zr カチオンが 2 原子厚さで存在するジルコニウム酸化物ナノシートが生成したと考えられる。

ジルコニウム酸化物以外にも、本法により多くの金属酸化物のナノシート化に成功した。チタニウムテトラブトキシドからチタン酸化物ナノシートが、ニオブペンタブトキシドからニオブ酸化物ナノシートが、テトラエトキシシランからシリカナノシートが、タンタルペンタエトキシドからタンタル酸化物ナノシートが、スズテトラブトキシドからスズ酸化物ナノシートの調製に成功した。

上述したように、シクロヘキサン中に乾燥した酸化グラフェンと金属アルコキシドを分散させ、これらをオートクレーブ内で加熱することで酸化グラフェンと金属酸化物ナノシートから構成される複合体が生成し、これらを空气中 400°C 以上で加熱することで、金属酸化物ナノシートを単離することができた。この調製法での金属酸化物ナノシート生成機構を検討するために、試料の各段階での赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果、シクロヘキサン中で酸化グラフェンと金属アルコキシドを攪拌した後に得られた試料では、酸化グラフェン上のエポキシ基、カルボニル基、水酸基などの含酸素官能基の存在が確認できたが、この試料をオートクレーブ内、180°C で処理すると酸化グラフェン上の

含酸素官能基によるピークが大きく減少した。またテンプレートに使用した乾燥状態の酸化グラフェンの赤外線吸収スペクトルおよび熱重量分析の結果から、この試料は多くの水分子を含んでいることが分かった。よって本法により金属酸化物ナノシートの生成機構を以下のように考えた。乾燥した酸化グラフェンは、先に示したように積層構造を有しており、酸化グラフェンの層間には水分子が含まれる。この酸化グラフェン積層体と金属アルコキシドを含むシクロヘキサンを室温で攪拌することで、酸化グラフェン上の官能基に金属アルコキシドが固定化される。これにより酸化グラフェン表面は疎水性になるため、酸化グラフェン積層凝集体から数層の酸化グラフェンが剥離される。この時、酸化グラフェン積層体の層間に存在する水分子がシクロヘキサン中に拡散し、これらの水分子は酸化グラフェン上に吸着した金属アルコキシドの加水分解に利用される。また試料をオートクレーブ内で 180°C に加熱すると、酸化グラフェンが還元型酸化グラフェンに還元されるため、この還元により水が生成することが予想される。この水も金属アルコキシドの加水分解に寄与したと思われる。ここまでの段階で、還元型酸化グラフェンテンプレートの両面に金属アルコキシドの単原子層から形成された金属酸化物ナノシートが析出する。この試料を空气中で加熱することで、試料内の還元型酸化グラフェンが燃焼除去され、金属酸化物ナノシートが生成する。この方法ではあらゆる種類の金属酸化物をボトムアップによりナノシート化できる。今後は本法で調製した金属酸化物ナノシートを各種触媒反応に応用し、ナノシート構造が有利に働く触媒系を探索したいと考えている。

## 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 2 件）

1. Preparation of metal oxide nanofilms using graphene oxide as a template, S. Takenaka, S. Miyake, S. Uwai, H. Matsune and M. Kishida, J. Phys. Chem. C, Vol. 119, pp. 12445-12454 (2015). (査読有)
2. Modification of carbon nanotube surfaces with precious metal and transition metal oxide nanoparticles using thin silica layers, S. Takenaka, D. Mikami, E. Tanabe, H. Matsune and M. Kishida, Appl. Catal. A: Gen., Vol. 492, pp. 60-67 (2015). (査読有)

〔学会発表〕（計 9 件）

1. 竹中 壮, ナノスケール炭素をコアに利用した被覆層による触媒調製, 第 118 回触媒討論会, 平成 28 年 9 月 22 日, 岩手大学 (岩手県・盛岡市).

2. 竹中 壮, 金属酸化物被覆層を利用した金属触媒の高機能化, 日本化学会 高知地区化学講演会 (招待講演), 平成 27 年 12 月 14 日, 高知大学 (高知県・高知市).
3. 井田 涼, 竹中 壮, 中谷憲人, 松根英樹, 岸田昌浩, 金属酸化物ナノシート担持 Pt ナノ粒子触媒の調製, 第 45 回石油・石油化学討論会, 平成 27 年 11 月 5 日, ウィンクあいち (愛知県・名古屋市).
4. 中谷憲人, 竹中 壮, 松根英樹, 岸田昌浩, 酸化グラフェンをテンプレートに用いた Pt ナノフィルムの調製, 第 116 回触媒討論会, 平成 27 年 9 月 16 日, 三重大学 (三重県・津市).
5. 三宅修平, 竹中 壮, 松根英樹, 岸田昌浩, グラフェンをテンプレートに用いた金属酸化物ナノシートの調製, 第 116 回触媒討論会, 平成 27 年 9 月 16 日, 三重大学 (三重県・津市).
6. 三宅修平, 上井俊亮, 竹中 壮, 松根英樹, 岸田昌浩, 酸化グラフェンをテンプレートに用いた金属アルコキシドからの金属酸化物ナノシートの調製, 第 114 回触媒討論会, 平成 26 年 9 月 27 日, 広島大学 (広島県・東広島市).
7. 上井俊亮, 竹中 壮, 松根英樹, 岸田昌浩, 高分散酸化マンガンとグラフェンから成る複合体の調製, 第 114 回触媒討論会, 平成 26 年 9 月 26 日, 広島大学 (広島県・東広島市).
8. 竹中 壮, 金属酸化物層を利用したナノスケール炭素の高機能化, 岡山大学異分野融合研究育成支援事業 シンポジウム, 酸化グラフェン-無機・有機・高分子複合材料の合成と用途開拓 (招待講演), 平成 26 年 8 月 18 日, 岡山大学 (岡山県・岡山市).
9. 竹中 壮, 金属酸化物とナノスケール炭素から成る高機能触媒, 第 35 回触媒学会若手会 (招待講演), 平成 26 年 8 月 7 日, 熱川ハイツ (静岡県・賀茂郡東伊豆町).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹中 壮 (TAKENAKA SAKAE)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号: 10302936