

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420774

研究課題名(和文)新規層剥離法の開発と得られたナノシートの再構築による新規多孔体及び薄膜材料の創製

研究課題名(英文) Synthesis of new porous materials and thin films through delamination of layered materials and reconstruction of nanosheets

研究代表者

荻野 勲 (Ogino, Isao)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：60625581

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、層状化合物の新規層剥離法創出と、得られたナノシートの再構築を通して、新しい触媒・吸着剤・電極材料などの開発を行うことを目的にした。本研究の実施により、今後の研究活動の基盤となる以下の成果が得られた。

1. 水の急速な相変化を利用した方法により、シート径の大きな酸化グラフェンを得た。2. 酸化グラフェン乾燥体を短時間マイクロ波処理することで、欠陥密度が極めて低く、かつ純度の高いグラフェン系炭素材料を得た。3. Mg/Al系層状複水酸化物から得られるナノシート分散液を急速に凍結させることで、ナノファイバー状物質を得た。また、この物質が固体塩基触媒として有効に機能することを示した。

研究成果の概要(英文)：This research aimed to synthesis new porous materials and thin films, which will be potentially used as catalysts, adsorbents, and electrode materials, through delamination of layered materials and reconstruction of resultant nanosheets. Several important results were obtained as listed below:

1. Graphene-like materials with large lateral sizes were successfully obtained through a new delamination method that relies on fast phase change of slurry containing dispersed graphene oxides. 2. High purity graphene-like materials with low defect sites were obtained by microwave-driven annealing of graphene oxides. 3. Nanofiborous solid acid-base materials were obtained by fast freezing of aqueous dispersions containing Mg/Al double hydroxide nanosheets.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 反応工学 反応・分離 ナノシート 触媒 吸着剤

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物、複水酸化物そして炭素のナノシートはバルク材料には見られない特異な機能を示し、触媒や蓄電材料などの分野への応用が期待されている。こうしたナノシートは層状化合物を層剥離することで得られることが多い。層剥離には、材料に応じて異なる手法が用いられるが、それぞれ克服すべき課題があり、ナノシートの潜在能力が十分に発揮されなかったり、効率的なナノシート合成が難しいなどの問題があった。

2. 研究の目的

本研究では、新しい層剥離法を開発し、これを用いて層状化合物からナノシートを得、次いで得られたナノシートを再構築させ3次元多孔体を合成することを通して、新しい触媒、吸着剤、そして蓄電材料の開発を行うことを目指して研究を実施した。

3. 研究の方法

(1) 炭素系ナノシートの開発

酸化グラファイトの調製

酸化グラファイトは、鱗片状黒鉛を Hummers 法を用いて酸化することによって得た。また、得られた材料を粉末 X 線回折 (PXRD)、X 線光電子分光 (XPS)、元素分析、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて分析することで、目的の酸化グラファイトが得られたことを確認した。

酸化グラファイトの層剥離と酸化グラフェン分散液の調製

酸化グラファイトを 2 mg mL^{-1} の濃度で懸濁させた溶液を PP チューブに入れた後、液体窒素中で急速に凍結させ、その後 60 の湯浴中で融解させた。これを数回繰返した。最後に溶液を遠心分離し、その上澄み液を回収することで、酸化グラファイト分散液を得た。また、比較試料として、上記と同じ濃度に調節した酸化グラファイト懸濁液を 30 分間超音波処理し層剥離を行ったものも調製した。層剥離処理によって得られた酸化グラフェン分散液は、それぞれ凍結乾燥装置を用いて乾燥した。

酸化グラファイトの熱処理

酸化グラファイトを窒素気流下 1000 で処理することでグラフェン系炭素材料とした。

グラフェン系炭素材料のマイクロ波処理

石英製反応器に得られたグラフェン系炭素材料を充填し、アルゴンを流通させながらマイクロ波を照射した。処理前後の材料のラマン分光測定を行うことで、欠陥密度の解析を行った。また、元素分析、XPS 測定により炭素濃度、残留表面官能基の分析を行った。また、試料の電気伝導度測定も行った。

(2) Mg/Al 系複水酸化物ナノシートからナノ

ファイバー調製

層間アニオンのイオン交換と層剥離

既報に従って、エタノール中で Mg/Al 系層状複水酸化物 (ハイドロタルサイト) の層間アニオンをイセチオン酸アニオンに交換した。アニオン交換後の粉末を水に分散させ、攪拌することで層剥離を行った。イオン交換前後の試料の元素分析ならびに PXRD 測定を行い、イオン交換がなされたことを確認した。

ナノファイバー化

得られたナノシート分散水溶液を PP チューブに入れ、液体窒素中で凍結させた後、凍結乾燥した。

触媒反応評価

反応評価として、回分式反応器を用いてベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルの Knoevenagel 縮合反応を 298 K で行った。生成物は、ガスクロマトグラフィーを用いて分析した。

(3) 層状ゼオライト前駆体から有機構造規定剤を抽出する方法の開発

層状ゼオライト前駆体の合成

既報に従い、水酸化トリメチルアダマンチルアンモニウムとヘキサメチレンイミンを有機構造規定剤として、純シリカ MWW 型モレキュラーシーブの合成を行った。

有機構造規定剤の抽出

層状ゼオライト前駆体を密閉容器中で、*N,N*-ジメチルホルムアミドもしくはエチレングリコール単体、またはこれらを種々の割合で混合した溶剤とともに 150 で 1 から 4 日間加熱した。材料の分析として、元素分析、熱重量分析、PXRD、固体 NMR 測定を行った。

4. 研究成果

(1) 酸化グラファイトの層剥離

酸化グラファイトの層剥離には、通常、超音波処理が用いられるが、層剥離処理に伴い、シートの細片化が起こるという問題がある。これは電気伝導性の高い大きなグラフェンシートを得るといった観点からは好ましくない。そこで、酸化グラファイトを懸濁させた液を急速に凍結そして融解させる操作を繰り返すことで、シートの微細化を抑制しながら層剥離し、酸化グラフェン分散液を得ることができた。例えば、平均粒子径 $60 \mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛を Hummers 法で酸化し、1 時間の超音波処理を行った試料と急速な凍結・融解処理を行った試料の DLS 測定を行った所、超音波による層剥離と比較して約 10 倍大きなシート径に相当する酸化グラフェンが得られたことが示唆された (図 1)。

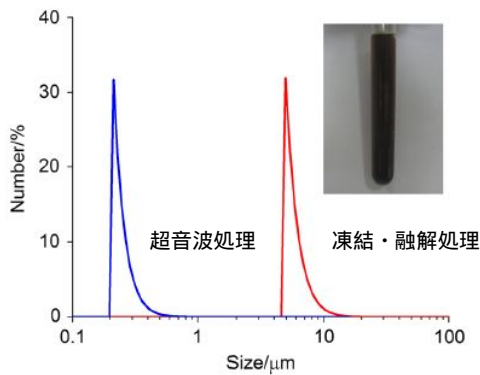


図 1. 各層剥離処理によって得られた酸化グラフェン分散液の DLS 測定結果

(2) マイクロ波処理によるグラフェン系炭素材料の低欠陥化

(1)で得られた酸化グラフェン分散液を凍結乾燥し、その後、不活性雰囲気下 1000 で熱処理することで多孔質グラフェン系炭素材料を得た。多孔質グラフェン系炭素材料は、電極材料などへの利用が検討されているが、酸化処理によって生成した欠陥が還元後も多数残存し、電気伝導性や耐久性の面から課題がある。本研究の実施により、1000 の熱処理で得られる多孔質グラフェン系炭素材料のかさ密度を調節し、マイクロ波を照射することで低欠陥化が効率的に進行することを見出した。また、この技術の特許申請を行った。

例えば、かさ密度を 0.080 g cm^{-3} から 0.001 g cm^{-3} に低下させたものに 5 分間マイクロ波を照射したもののラマン測定を行うと、欠陥に由来する 1350 cm^{-1} 付近の D バンドの相対強度が著しく減少した(図 2)。これは短時間のマイクロ波処理によって低欠陥化が効率的に進行したことを示唆している。

今後、(1)と(2)処理の組み合わせにより物

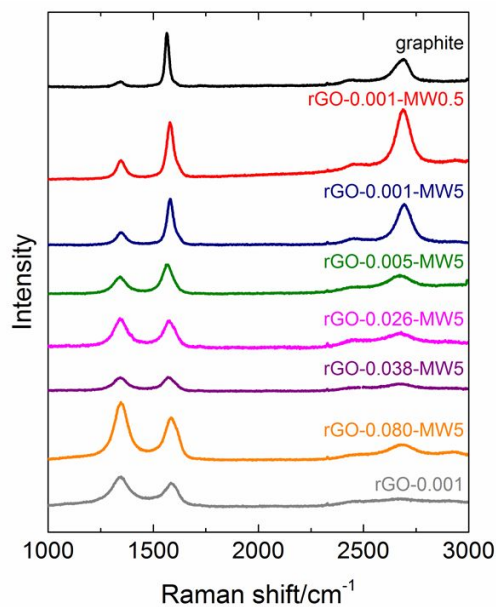


図 2. マイクロ波処理(MW)前後のグラフェン系炭素材料のラマンスペクトル

性が制御された一連の材料を作製し、触媒担体や電極材料への利用を検討する予定である。

(3) Mg/Al 系層状複水酸化物の層剥離によって得られたナノシートのファイバー化

Mg/Al 系層状複水酸化物は、固体塩基触媒や吸着剤への応用が期待されている材料である。金属水酸化物層の層間に存在する炭酸イオンをイセチオン酸でアニオン交換することで水に分散するナノシートが得られることが報告されている。しかし、この溶液を乾燥させ焼成しても低比表面積を有する酸化物しか得られない。本研究の実施により、得られた水分散ナノシートを急速に凍結させることで、長さ数十 μm 、径数百 nm のナノファイバーが得られることを見出した(図 3)。また、ナノファイバー化前後の試料を焼成し、Mg/Al 複合酸化物へとしたものへの CO_2 吸着測定を行った所、ナノファイバー型の材料は、低相対圧部で比較的高い CO_2 吸着容量をしめし、この材料には CO_2 との相互作用が強いサイトが存在することが示唆された。また、これらの材料をベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルを原料とした Knoevenagel 縮合反応で評価した所、ナノファイバー化によって約 1.7 倍の初期活性向上が見られた。今後、本材料を高温で作用する CO_2 吸着剤として応用することを検討する。

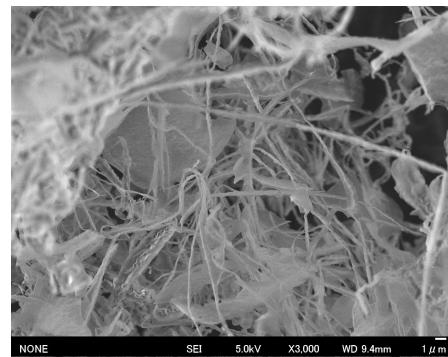


図 3. Mg/Al 系複合水酸化物ナノファイバーの電子顕微鏡写真

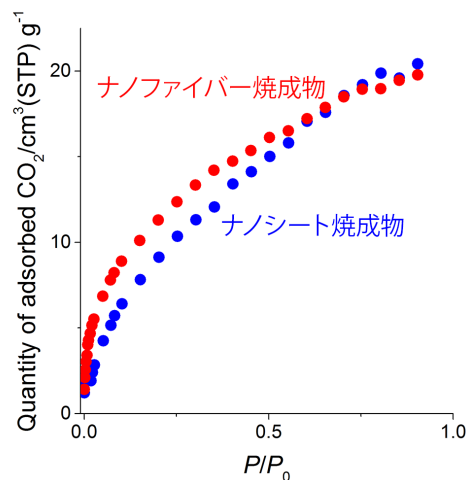


図 4. 調製した複合酸化物の CO_2 吸着等温線 (298 K)

(4) 層状ゼオライト前駆体からの有機構造規定剤抽出

ゼオライト層状前駆体は、数 nm 程度のシリケート層と結晶化に用いられる有機構造規定剤が交互に積み重なった構造を有している。この前駆体を焼成すると従来から用いられている3次元ゼオライトが得られる。一方、層間に金属酸化物のピラーを導入したり、層を剥離することで結晶内に存在する活性点へのアクセス性を向上させた触媒が得られることが知られている。しかし、層同士の結びつきが強く、層剥離には層自体を部分的に破壊する程の過酷な条件が必要であるという問題がある。本研究では、有機構造規定剤が層同士を強く結びつけている点に着目し、2種類の有機溶剤を組合せた新しい抽出法の開発を行った。その結果、DMFとEGを混合させた溶剤を用いることで効率的に構造規程剤が抽出できることがわかった。また抽出機構を固体NMR分析などにより明らかにした。

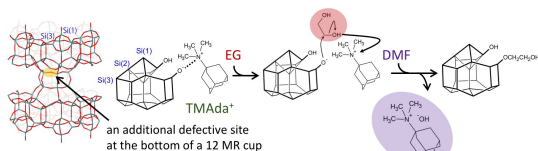


図 5. 混合溶剤による MWW 型層状ゼオライト前駆体からの構造規程剤の抽出機構

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 12 件)

I. Ogino, Y. Yokoyama, S. Iwamura, S. R. Mukai “Exfoliation of Graphite Oxide in Water without Sonication: Bridging Length Scales from Nanosheets to Macroscopic Materials,” Chem. Mater. 査読有, 26, 2014, 3334-3339.

I. Ogino, Y. Yokoyama, S. R. Mukai “Sonication-Free Exfoliation of Graphite Oxide via Rapid Phase Change of Water,” Top. Catal. 58, 2015, 522-528.

I. Ogino, Y. Suzuki, S. R. Mukai “Tuning the Pore Structure and Surface Properties of Carbon-Based Acid Catalysts for Liquid-Phase Reactions,” ACS Catal. 5, 2015, 4951-4958.

〔学会発表〕(計 26 件)

I. Ogino, Y. Yokoyama, S. Iwamura, S. R. Mukai “Synthesis of Graphene Oxide via Sonication-Free Exfoliation of Graphite Oxide,” 2014 AIChE Annual Meeting, November 16-21, 2014, Atlanta, USA.

I. Ogino, S. Kudo, S. R. Mukai “Synthesis of Mg/Al Double Hydroxide

Nanoscrolls from Hydrotalcite,” International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, June 28-July 2, 2015, Sapporo, Japan.

I. Ogino, T. Shirobe, S. R. Mukai “A Mixed-Solvent Approach to Delaminate Layered Zeolitic Precursors,” November 13-18, 2016, San Francisco, USA.

〔図書〕(計 件)
該当なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 低欠陥化グラフェン系炭素材料及びその製造方法

発明者: 向井紳, 荻野勲, 岩村振一郎, 深澤剛

権利者: 北海道大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-236019

出願年月日: 平成 28 年 12 月 5 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等 該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荻野 勲 (ISAO OGINO)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 60625581

(2) 研究分担者

該当なし ()

研究者番号:

(3) 連携研究者

該当なし ()

研究者番号:

(4) 研究協力者

該当なし ()