

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03537

研究課題名(和文) 積層グラフェン構造体エッジを利用した環境感応 電子ナノ多孔体の創製と機能発現

研究課題名(英文) Fabrication of environment-sensitive Pi-electron nano-porous materials using stacked-graphene edges and its properties

研究代表者

林 卓哉 (HAYASHI, Takuya)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：80313831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンを基材にスプレーコーティングすることでグラフェンフレークが積み重なったグラフェン膜を形成し、塩水からの塩分除去や色素分離を85~96%の高除去率で行うことに成功した。従来予想されていたグラフェン面内の空孔だけではなく、グラフェン層間を分子がすり抜ける際に物質選択能を発揮していることが明らかになった。薬品酸化によりCSCNT内外のエッジ部を同時に露出させることを試みた。比表面積を測定したところ、未処理のCSCNTの4倍程度にまで広がっていた。また、触媒能を確認するために水素発生能力を検討した。その結果、グラフェンやこれまでのCSCNT材料などよりも優れた特性が得られた。

研究成果の概要(英文)：By spray coating the graphene/ graphene oxide flake, we prepared a filtration membrane for desalination and other separation. As a result, 85~96% desalination was achieved. It was found that not only the hole within the graphene, but also the edge space and interlayer space were crucial for the efficient atomic/ molecular separation. Oxidation of cup-stacked carbon nanotube resulted in the expansion of the interlayer spacings and cleavage of the tube, which enabled us to make the most of the internal graphene edge. It was found that the surface area increased up to 400% of the untreated nanotube.

研究分野：カーボンナノ材料

キーワード：グラフェン

### 1. 研究開始当初の背景

多孔質炭素材料の研究は世界で古くから行われ、実用化もされているが、これまでの材料は低結晶性の炭素が主体であった。本研究は高結晶性かつ、従来にない、積層グラフェン端に生じる活性電子面で囲まれた炭素細孔の形成と、その細孔構造に由来する特異な特性発現を狙う点で、これまでの多孔質炭素の概念とは異なり、独自性が高い。多孔質炭素材料は高い比表面積を有し、優れた分子吸着能や篩能を持つことから、古くから電気二重層キャパシタなどの電極材を始めとしたエネルギーデバイス、放射性物質の吸着回収、水・気体の浄化など非常に幅広く研究と応用展開が行われている、現代において必要不可欠な材料である。従来の多孔質炭素材料は低結晶性炭素が中心で、熱的、化学的安定性に欠けていた。また、安定性の高い高結晶性多孔質炭素材料では、炭素網面で細孔が形成されているため、活性度が低く、新たな機能を付与する余地が少なかった。本研究では炭素の結晶性と細孔活性度の両立を図るために、研究代表者らが見出し、応力等の外部環境により特性変化する積層グラフェンエッジで囲まれた環境感応電子ナノ細孔からなる、研究代表者らしか実現し得ない多孔質材料の創製を目指す。このようなグラフェンエッジの効果を利用した研究は世界的に皆無であり、オリジナルなものである。高活性な電子面で構成される電子ナノ細孔では、従来の炭素細孔内では実現できない革新的な化学的、電気的、光学的、そして磁気的機能の発現が期待できる。

### 2. 研究の目的

研究代表者らが見出した積層グラフェン端部に生じる特異な電子状態に発想を得た、環境感応電子ナノ細孔体を創製し、その構造機能解明を行う。本研究により、応力や雰囲気、電場等の環境に感応して従来とは異なる、興味深い化学、電気、光学、磁気的機能を発現するナノ細孔材料を実現する。予備実験により、環境感応電子ナノ細孔体は、従来のベーサル面主体の多孔質炭素材料では実現しえなかった、独自の空間活性を有することを示す結果をあらかじめ得ていた。独自の手法を駆使したナノ細孔構造特性制御と物理・化学特性解析を通じて環境感応ナノ空間科学を確立し、エネルギーデバイス材料、水・物質分離材料などへの可能性を切り拓く。期間内に電子ナノ細孔体の細孔制御を行い、構造機能を解明し、電気化学特性、吸着特性など、環境感応電子ナノ細孔の応力状態等と物質の相互作用の科学を明らかにする。予備実験により CSCNT を酸化処理して活性エッジを露出させたナノ細孔を形成、CSCNT にひずみによる応力が加わった状態でペレット化にも成功している。高い応力を

加えつつ、雰囲気変化、電気化学特性の測定を行う。また、計算機シミュレーションにより積層エッジ部に現れる電子面のグラフェン曲率に物性変化なども既に検討開始している。これらの経緯を踏まえて、研究期間内に以下のことを解明する。

- i) 所望の細孔サイズ・密度・表面積の電子ナノ細孔を形成する手法の確立。
- ii) i)で得られた試料に関して収差補正透過型電子顕微鏡観察、EELS、XPS、Raman、比表面積測定など、材料学的評価を行う。また計算機シミュレーションと合わせて電子細孔サイズ、電子の張り出しなど、電子ナノ細孔の応力・雰囲気特性、電子特性、化学特性などの構造と機能を評価し、細孔に環境感応性を付与する手法を明らかにする。
- iii) 上記知見を元に細孔サイズ・機能制御された環境感応電子ナノ細孔を有する多孔質材料を作製する。異種元素ドーピングによる新機能特性発現も試みる。電子ナノ細孔内部での反応性、電気化学特性、物質分離特性、化学修飾性などを実験的に評価し、電子ナノ細孔と物質の物理化学的な相互作用を解明する。

### 3. 研究の方法

カップ積層型カーボンナノチューブ(CSCNT)を用いて細孔サイズや特性の異なる電子ナノ細孔を有した構造体を得る。そのために CSCNT の表面状態や太さ、または繊維長といった形状制御を行う。薬品酸化や空気酸化、プラズマ処理により CSCNT 表面エッジ部の活性化処理を行う。繊維長をボールミリングや超遠心分離により数 10 $\mu$ m から数 10nm の範囲で調整してナノ空間サイズ制御を行う。これらを分散した液体を吸引濾過して電子ナノ細孔で構成されたシートを作製する。多様な形態の電子ナノ細孔体を電極材料として電気二重層キャパシタやリチウムイオン二次電池を構成し、応力や雰囲気が変化した中でのナノ空間内電子の状態とエネルギー貯蔵特性の関係を明らかにする。また、細孔サイズ、膜厚の異なる電子ナノ細孔膜を利用して海水、かん水等のイオン分離や金属錯体溶液からの金属イオン分離の特性を検討し、電子ナノ細孔と物質の相互作用を明らかにする。

### 4. 研究成果

グラフェンを基材にスプレーコーティングすることでグラフェンフレークが積み重なったグラフェン膜を形成し、塩水からの塩分除去や色素分離を 85~96%の高除去率で行うことに成功した。スプレーコーティングによる膜形成はメートル単位の大面積化が容易である点で従来法より優れている。また、従来予想されていたグラフェン面内の空孔だけではなく、グラフェン層間を分子がすり抜ける際に物質選択能を発揮していることが

明らかになった(図 1)。

Pt 触媒を CSCNT に担持した試料の熱処理による Pt 粒径肥大の抑制効果を検討した(図 2)。

薬品酸化により CSCNT を切開する処理を行うことで、内外のエッジ部を同時に露出させることを試みた。TEM,SEM 観察による構造解析の結果、繊維軸に沿って切開されたものや、カップ層間が倍以上に広がった構造が得られた。比表面積を測定したところ、未処理の CSCNT の 4 倍程度にまで広がっていた。これを分散した液体を吸引濾過して比表面積を最大化した 電子ナノ細孔で構成されたシートを作製した。得られた局在 電子ナノ空間の構造解析を行って原材料の形状と、得られる 電子空間の関係を検討した。用いた装置は SEM、収差補正 TEM(EELS)、XPS、Raman、であった。これらの分析により局在 電子空間構造を形成できているかを実験的に確認し、 電子がナノ空間内にどのように分布するか併せて確認した。また、触媒能を確認するために水素発生能力を検討した。その結果、グラフェンやこれまでの CSCNT 材料などよりも優れた特性が得られた(図 3, 4)。

また、グラフェン空間に Si ナノ粒子を分散した試料を電極として LIB を構成し、優れた特性を得た(図 5)。



図 1 グラフェン/酸化グラフェン複合膜を使用した海水淡水化膜の概念図。グラフェンエッジ構造で構成された細孔の効果により、最高で 96%の塩分を除去できた。

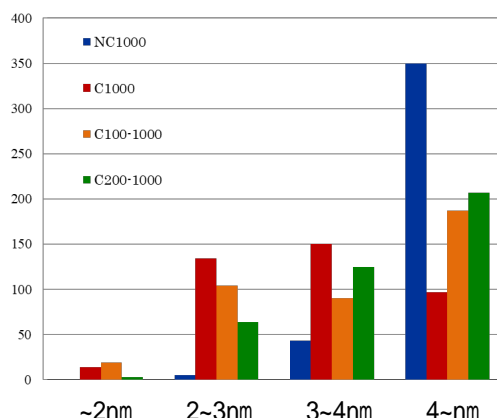


図 2 カップ積層型カーボンナノチューブ上の Pt ナノ粒子の樹脂被覆による直径肥大抑制効果。青が被覆無しで、それ以外は被覆条件の異なるものである。被覆無しでの粒子径の中央値は 5.83nm で、最適条件での被覆時は 3.31nm であった。このことから樹脂被覆による粒径肥大抑制が効果的に行われたことが分かった。

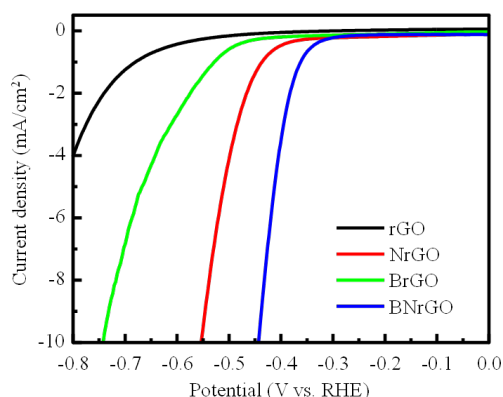


図 3 還元した酸化グラフェンペレット、窒素ドープ、ホウ素ドープ、窒素ホウ素共ドープした試料の触媒活性評価結果。異種元素ドープにより触媒活性が向上することが明らかになった。これにより窒素とホウ素の添加がグラフェンエッジ部等に及ぼす影響が明らかになった。

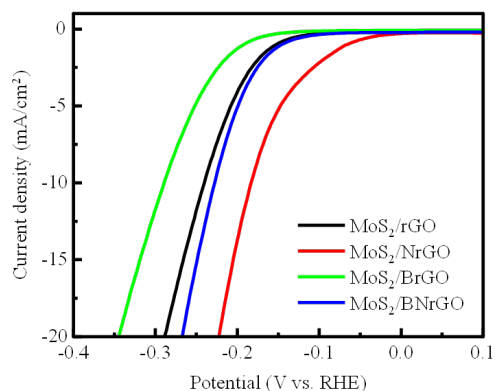


図 4 上記試料と二硫化モリブデンを複合化した試料での触媒活性評価結果。複合化することで大幅に触媒活性が向上することが分かった。また、添加元素と二硫化モリブデンの相互作用が元素種によって異なることが計算機シミュレーションにより明らかになった。

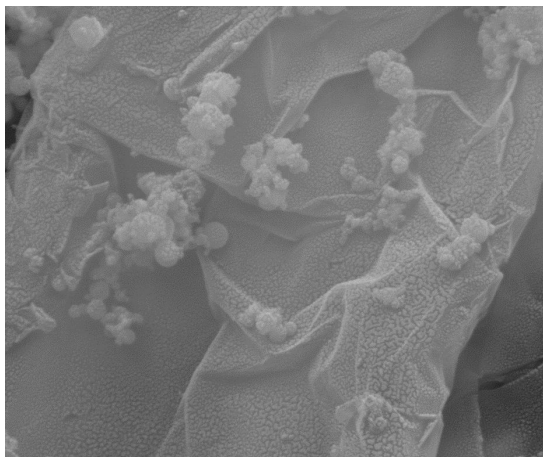


図 5 ソルボサーマル法で作製したグラフェンと Si の複合構造体の SEM 写真。電気化学測定の結果、Si 単体時と比較してサイクル特性が大幅に向上したことから、グラフェン空間が有効に活用されたことが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1)Morelos-Gomez Aaron、Cruz-Silva Rodolfo、Muramatsu Hiroyuki、Ortiz-Medina Josue、Araki Takumi、Fukuyo Tomoyuki、Tejima Syogo、Takeuchi Kenji、Hayashi Takuya、Terrones Mauricio、Endo Morinobu、Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes、Nature Nanotechnology 12, 1083-1088, 2017、査読あり

DOI: 10.1038/nnano.2017.160

〔学会発表〕(計 7 件)

(1)鷓飼宗典、林卓哉、村松寛之、Hummers 法による CSCNT の短尺化、情報通信学会信越支部大会、2017 年

(2)藤野文範、大城順己、林卓哉、村松寛之、ソルボサーマル還元法によるグラフェンに担持させたシリコンのリチウムイオン二次電池負極特性評価、情報通信学会信越支部大会、2017 年

(3)小泉拓真、勝呂博、横川泰貴、鷓飼宗典、村松寛之、林卓哉、カップ積層型カーボンナノチューブに担持させた白金粒子に樹脂系材料による被膜法が与える影響、情報通信学会信越支部大会、2017 年

(4)勝呂博、梶浦良紀、田中義也、小泉

拓真、村松寛之、林卓哉、GNR@CNT 生成シミュレーションにおける CNT の直径の長さ、情報通信学会信越支部大会、2016 年

(5)梶浦良紀、田中義也、村松寛之、林卓哉、窒素およびホウ素を共ドーブしたグラフェンを用いた水素発生反応、情報通信学会信越支部大会、2016 年

(6)高橋昌宏、姜天水、早坂祥、稲田剛基、中西誠、村松寛之、林卓哉、熱処理を施した窒素ドーブカーボンナノチューブを用いた透明導電膜の特性評価、情報通信学会信越支部大会、2016 年

(7)小泉拓真、梶浦良紀、田中義也、勝呂博、村松寛之、林卓哉、カップ積層型カーボンナノチューブに担持させた白金粒子に樹脂系材料による被膜法が与える影響、情報通信学会信越支部大会、2016 年

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

林卓哉 (HAYASHI, Takuya)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：80313831

### (2)研究分担者

村松寛之 (MURAMATSU, Hiroyuki)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：70509984