



# ナノ多孔性グラフェンモノリスの炭素構造

金子克美

信州大学環境・エネルギー材料科学研究所

## 1. 測定実施日

2015年1月14日 14時30分–18時30分 (1シフト) , BL8S3

2015年2月13日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL8S3

## 2. 概要

ナノ細孔性グラフェンモノリスは環境・エネルギー素材として重要な各種細孔性カーボンの標準物質となりえるものであり、ナノグラフェンから細孔構造を立ち上げたボトムアップタイプの細孔体でもある。細孔としてはミクロ細孔、メソ細孔およびマクロ細孔を有している。これらの細孔構造の制御を試み、それに関連して、ナノグラフェンの骨格構造と細孔の開孔および閉孔状態を、気体吸着、X線回折、シンクロトロン光X線小角散乱およびラマン分光法などで検討した。

## 3. 背景と研究目的

単層カーボンナノチューブおよびグラフェンは物質構成炭素原子がすべて表面にある表面性固体とも呼ぶべき物質であり、これらをユニットとして3次元的な高次構造化により新たな機能性物質をボトムアップで創製できる可能性がある。ナノグラフェンは数nmから数十nmのナノスケールグラフェンであり、氷成長を利用すると、細孔壁がナノグラフェンでマクロ細孔からミクロ細孔を有するモノリス細孔体が創製でき、その表面積も  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  に近い(1)。この物質のナノレベルの細孔構造の解析は気体吸着法で実施するが(2)、同時にX線小角散乱法によってナノグラフェン壁の構造とその高次化構造を明らかにする必要がある。また、将来的な応用性を考えると、このグラフェンモノリスの細孔構造の安定性を調べる必要がある。このために分子間力の強い水蒸気吸着時に構造が変化するか否かを、X線小角散乱から検討した。

#### 4. 実験内容

グラファイトを硫酸とリン酸にて処理後、 $\text{KMnO}_4$ にて酸処理して酸化グラフェンコロイドにする。その後、洗浄して中和コロイド分散系とする。それをを用いて氷の一方方向成長を利用して酸化グラフェンモノリスを作成した。それを 573K にて乾燥後に加熱してグラフェンモノリスとし、KOH 賦活により、マイクロ細孔、メソ細孔、マクロ細孔を有し、表面積が  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上のグラフェンモノリスを創製した。これらのグラフェンモノリスについて 77 K での窒素吸着ならびに 87K でのアルゴン吸着を測定し、密度汎関数法などで細孔構造解析を行った。これらグラフェンモノリスについてラマン分光測定およびシンクロトロン X 線小角散乱測定(あいちシンクロトロン光センター、BL8S3)などを実施した。水蒸気吸着時の X 線小角散乱については、無機塩の飽和水溶液を用いて、所定の相対湿度下で、 $25^\circ\text{C}$  にて1週間水蒸気を吸着させてから、散乱測定を行った。

#### 5. 結果および考察

図1にはグラファイトと KOH 量を変えて賦活した細孔性グラフェンモノリスの 77 K における窒素吸着等温線を示す。これによると KOH 量が多いほど窒素吸着量が大きくなっている。この等温線はマイクロ細孔とメソ細孔が共存していることを示している。マクロ細孔は走査電子顕微鏡により観察できる。

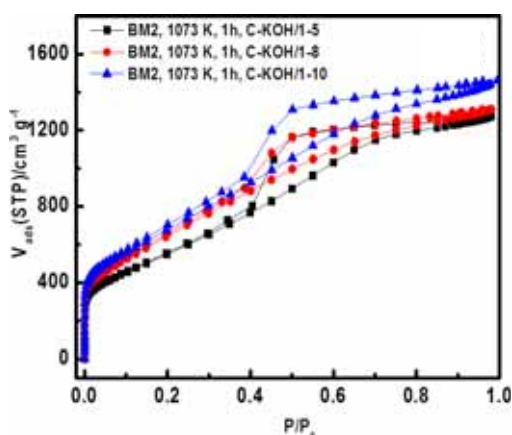


Fig.1. カーボンと KOH の重量比を 1:5、1:8、1:10 と変えて 1073 K で KOH 賦活して得られたグラフェンモノリスの 77 K での窒素吸着等温線

この試料で吸着量最大のものの細孔効果を除き去して求めた表面積は  $2150 \text{ m}^2/\text{g}$  である。図2には細孔場効果除去(Subtracting Pore Effect)法による表面積が  $1800 \text{ m}^2/\text{g}$  のグラフェンモノリスの TEM 像と写真を示す。ここで見るように数 cm のモノリスの作製が可能である。このモノリスを形成しているカーボンは大変薄いシート状物質からなっ

ており、1~2 枚のグラフェンが細孔壁を形成していることを示している。

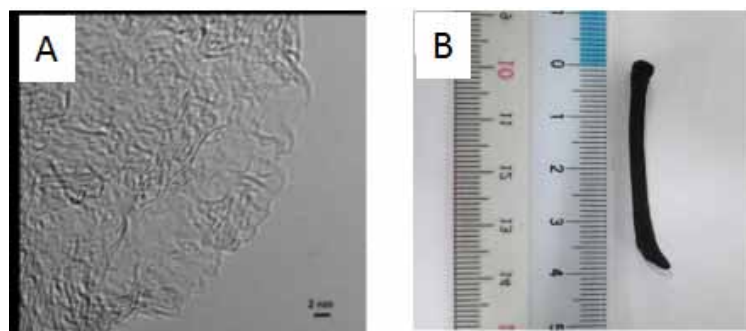


Fig. 2 . カーボンと KOH の混合比率 1:10 の条件で KOH 賦活して得られた細孔性グラフェンモノリスの高分解能電子顕微鏡写真(A)と光学顕微鏡像(B)

X線小角散乱については小角領域で大きな散乱がみられ、散乱パラメーターとともに散乱強度が激減した。検討した領域には特別なピークは見られなかった。散乱体の概要の知見を得るために Guinier プロットを図3のようにとった。直線的とみなせるので、慣性半径を求めた。Guinier プロットからの慣性半径(球形近似を採用)が水蒸気吸着によってどのように変わるかを検討したものが、図4である。これによると水蒸気吸着がなしに比べて、相対湿度とともに慣性半径がわずかに減少する。相対湿度が 80%を超えると急激に減少する。これによると水蒸気吸着が相対湿度 80%以上で急激に起こることがわかる。また、水蒸気吸着の脱着方向の測定、乾燥後の測定によってグラフェンモノリスの細孔構造の安定性の知見が得られると期待している。従来、我々は Ornstein-Zernike(OZ) プロットによって、細孔内の吸着水蒸気による密度揺動を求め、細孔内の水蒸気構造に関する知見を得てきたが、今回の X線小角散乱データについては OZ プロットを得ることができず、目的を遂げることができなかった。

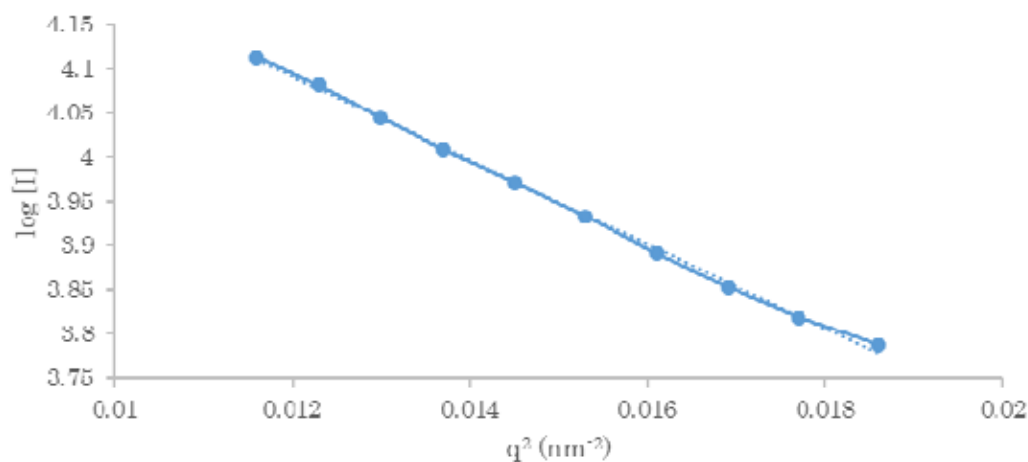


Fig.3 . 水蒸気吸着なしのグラフェンモノリスの Guinier プロット

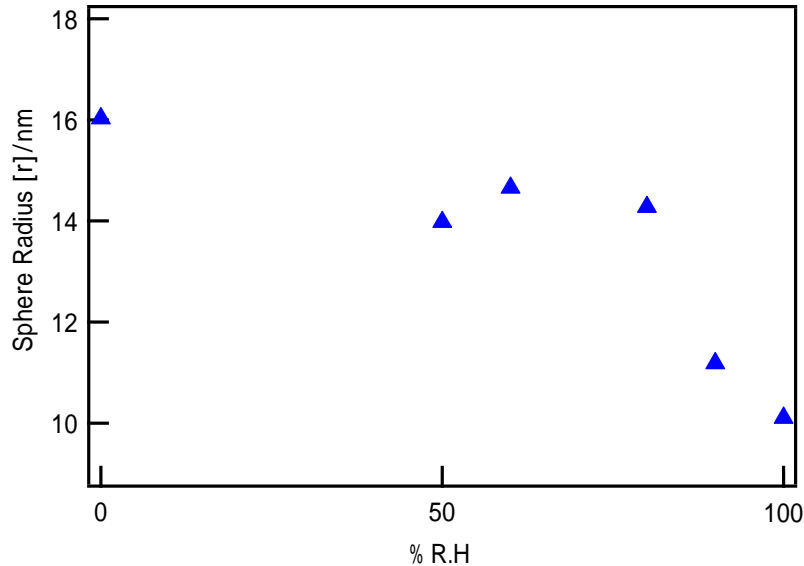


Fig.4. Guinier の慣性半径の水蒸気の相対湿度による変化

## 6. 今後の課題

グラフェンモノリスの構造をより明確にするには、物理的圧縮処理などによって、意図的に細孔構造を変えながら、気体吸着法および X 線小角散乱などを適用すると、より明確な理解がえられると考えられる。また、X 線小角散乱については、Guinier プロットだけでなく、さらに各種の解析を進める必要がある。特に今回の測定値への適用ができなかった OZ プロットは、目的とする細孔内水蒸気の構造に関する知見がえられるので、再現性を含めて更なる検討が必要である。ミクロ細孔には閉孔もあるとみられるので、X 線小角散乱の解析を進めて閉孔界面を含む全表面積を評価して、開孔を求める気体吸着法と比較する必要がある。更にグラフェンモノリスのカーボン骨格構造を解明するにはリバースモンテカルロ法を適用してゆく必要もある。疎水性カーボンと水蒸気との相互作用は本質的に重要な課題でもあり、X 線小角散乱実験をより綿密に進めることを検討したい。

## 7. 参考文献

- 1) Activation routes for high surface-area graphene monoliths from graphene oxide colloids, S. Wang, F. Tristan, D. Minami, T. Fujimori, R. Cruz-Silva, M. Terrones, K. Takeuchi, K. Teshima, F. Rodríguez-Reinoso, M. Endo, K. Kaneko, *Carbon*, **76**, 220-231 (2014)
- 2) Comparative pore structure analysis of highly porous graphene monoliths treated at different temperatures with adsorption of N<sub>2</sub> at 77.4 K and of Ar at 87.3 K and 77.4 K, S. Wang, D. Minami, K. Kaneko, *Micro. Meso. Mater.* 209, 72-78 (2015)
- 3) Aqueous nanosilica-dispersant for carbon nanotube, T. Matsuda, D. Minami, F. Khoerunnisa, M. Sunaga, M. Nakamura, S. Utsumi, T. Itoh, T. Fujimori, T. Hayashi, Y. Hattori, M. Endo, H. Isobe, H. Onodera, K. Kaneko, *Langmuir*, **31**, 3194–3202 (2015)
- 4) Graphitic nanopores: Water capture in carbon cuboids, K. Kaneko, *Nature Chem.* **7**, 194-196 (2015).