

# Development of a Facile Preparation Method of Metal Oxide Nanosheets Using Graphene Oxides as a Template

Sakae TAKENAKA\*, Hiroki ARITA, Kazuki KONAKA

(Received September 27, 2017)

Preparation of metal oxide nanosheets has been one of the most interesting topics in the field of materials chemistry since the discovery of graphene. We developed a facile method for the preparation of metal oxide nanosheets using graphene oxides as templates. Metal oxide precursors such as metal alkoxides and metal chlorides are stabilized on the surface of graphene oxides because oxygen-containing functional groups on the surfaces of graphene oxides work as anchoring sites for the metal oxide precursors. The composites of metal oxide nanosheets and reduced graphene oxides can be obtained by the treatment of graphene oxide with metal oxide precursors at 453 K in the autoclave. Free-standing metal oxide nanosheets can be also prepared by the calcination of the metal oxide nanosheet-reduced graphene oxide composites in air through the combustion of carbon atoms.

**Key words** : graphene oxide, metal oxide nanosheets, template, catalysts

**キーワード** : 酸化グラフェン, 金属酸化物ナノシート, 鋳型, 触媒

## 酸化グラフェンをテンプレートに利用した各種金属酸化物ナノシートの調製 法開発

竹中 壮\*, 在田 浩輝, 小中 一輝

### 1. はじめに

グラフェンの発見以来, 2次元化合物であるナノシートが注目されている. ナノシートとは平面方向の大きさが数十 nm から数 $\mu\text{m}$ にも及ぶのに対して, その厚さが数 nm しかない物質である. その特異な幾何学的構造に由来し, ナノシートはバルク材料と異なる電子状態を有することが見出され, 近年, 様々な機能性材料への応用が期待されている<sup>1,2)</sup>. 例えば触媒化学の分野において, 貴重な金属資源の使用量低減の観点からナノシートが注目されている<sup>3,4)</sup>. 金

属や金属酸化物上では, それらの表面でのみ触媒反応が進行する. 化学工業における触媒反応では, Pd, Pt, Rh, Ru に代表される高価な金属が触媒活性成分として頻りに利用される. そのためこれら金属を含む触媒材料をナノシート化できれば, 金属使用量低減に貢献できる. また球状ナノ粒子では複数の結晶面が露出するのに対して, ナノシートではある結晶面が優先的に露出することが多い. 金属および金属酸化物の触媒作用はそれらの結晶面に依存することが多いため, 金属および金属酸化物のナノシート化

\*Department of Science and Engineering, Doshisha University, Kyoto  
Telephone: +81-774-65-6563, E-mail: stakenak@mail.doshisha.ac.jp

は、触媒の高機能化にも貢献できる。さらに金属酸化物の触媒作用は格子酸素の易動度に依存する場合があります。ナノシート化による格子内の酸化物イオンの拡散速度の向上により、金属酸化物の触媒活性が向上する場合があります。そこで様々な金属、金属酸化物のナノシート化が検討されている。最も一般的な金属あるいは金属酸化物ナノシートの調製法はトップダウン的であり、例えば層状化合物の剥離によりナノシートが調製される<sup>5)</sup>。層状化合物を溶液に分散させ、超音波照射や保護剤添加により、層状化合物からナノシートが調製される。この方法により結晶性の高い金属酸化物ナノシートが調製されている。しかしこの方法では、層状構造を形成しない化合物はナノシート化できない。そこで、ボトムアップによる調製法、すなわち構成原子を2元配列させることによるナノシートの調製法が求められている。しかし原子やイオン種が自発的に2次元配列することは期待できない。そこでテンプレートを利用した金属および金属酸化物ナノシート調製が検討されている。例えば第4級アンモニウムやドデシル硫酸ナトリウムなどに代表される界面活性剤を水に溶解させると、両者の比に基づき球状やラメラ構造のミセルが形成される。このラメラ構造ミセルの水層部分を利用して、金属酸化物や金属水酸化物のナノシートが調製されている<sup>6)</sup>。しかしこの方法で得られた金属酸化物ナノシートには界面活性剤が含まれており、それらを除去するのは難しい。また界面活性剤には触媒に対して毒物質として作用する恐れのあるハロゲンや硫黄などが含まれていることもある。したがってテンプレートを利用して金属酸化物ナノシートを調製するには、除去が容易、あるいは触媒毒にならないテンプレートの選択が必要となる。

本研究では、グラフェンの酸化体である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の調製を試みた。酸化グラフェンはグラフェンの酸化体であり、その表面にエポキシ基などの含酸素官能基が多数存在する。これらの官能基を通じて酸化グラフェン上に金属酸化物前駆体を強く、かつ緻密に固定化できれば、酸化グラフェン上に金属酸化物ナノシートが生成するのではないかと考えた。

そこで本研究では、酸化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法を開発した。

## 2. 実験方法

酸化グラフェンはハマーズ法により調製した。金属酸化物ナノシートは以下の方法で調製した。まず酸化グラフェン粉末をシクロヘキサン中に分散させ、ここに金属アルコキシドを添加し、室温で数日間攪拌した。その後、固体試料を遠心分離法により回収し、シクロヘキサンで試料を洗浄した。得られた固体試料を再びシクロヘキサンに分散し、オートクレーブ中 180°Cで6時間加熱した。ここで得られた試料を  $MO_x/rGO$  (M; 金属種の種類, rGO; 還元型酸化グラフェン) と表記した。 $MO_x/rGO$  から還元型酸化グラフェンを除去する際には、試料を空気中で加熱し還元型酸化グラフェンを燃焼させた。

得られた試料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  $MO_x/rGO$  中に含まれる金属種の重量を求める際には熱重量分析 (TG) を利用した。 $MO_x/rGO$  を空気気流中室温から 650°Cまで加熱し、その際の重量変化により試料中に含まれる金属酸化物重量を見積もった。金属酸化物の結晶構造はX線回折 (XRD) により評価した。 $MO_x/rGO$  および金属酸化物ナノシートの厚さは原子間力顕微鏡 (AFM) により評価した。

## 3. 結果と考察

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、酸化グラフェン表面に金属酸化物前駆体を厚さ方向には薄く、平面方向には高密度に固定化しなければならない。まず Fe, Co および Ni の硝酸塩や塩化物塩の水溶液に酸化グラフェン粉末を浸漬し、これらの金属カチオンが酸化グラフェン上に固定化されるか確認した。酸化グラフェンを水溶液に浸漬後、得られた試料を水で洗浄し、乾燥後、試料中に含まれる金属量を TG で見積もった。その結果、いずれの金属塩を用いた場合にも、金属種の固定化量は 3 wt%以下と少な

った。また酸化グラフェンを燃焼除去した後に得られた試料の形状を SEM および TEM により観察したが、シート状の生成物は確認できなかった。酸化グラフェンを水溶液に浸漬した場合、水分子が酸化グラフェンの官能基と強く相互作用した結果、酸化グラフェン表面に金属カチオンが吸着しなかったものと思われる。

次に酸化グラフェン上の官能基と強く吸着しないと思われる非極性溶媒を用いて金属酸化ナノシート調製を試みた。具体的にはシクロヘキサンを溶媒に用い、ここに金属アルコキシドを溶解させ、酸化グラフェンを分散させた。金属アルコキシドを含むシクロヘキサンに浸漬させた直後に、酸化グラフェンは溶液中に分散しなかった。これは酸化グラフェン表面が親水性のためと思われる。しかし数日間室温で分散液を攪拌すると、酸化グラフェンが均一に分散した。酸化グラフェン上に金属アルコキシドが緻密に吸着することで酸化グラフェン表面が疎水性に変化した結果、酸化グラフェンがシクロヘキサン中に分散したものと思われる。つまりシクロヘキサン溶媒中では、金属アルコキシドが酸化グラフェン表面に高密度で固定化されたと思われる。

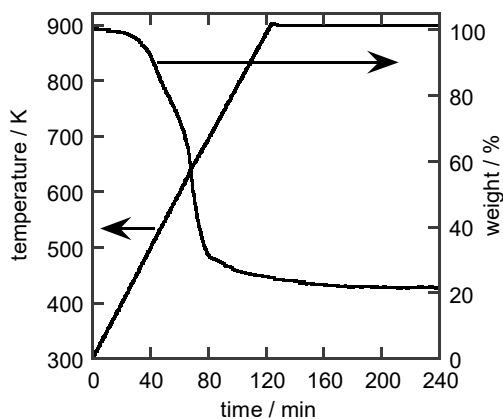


Fig. 1. TG profile for  $\text{VO}_x/\text{rGO}$ .

そこで得られた試料に含まれる金属種の重量を TG により分析した。Fig. 1 には酸化グラフェンと  $\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$  から調製した  $\text{VO}_x/\text{rGO}$  の TG の結果を示した。なお図には示していないが、 $\text{MO}_x/\text{rGO}$  を赤外吸収分光法 (FT-IR) により分析したところ、試料中

では酸化グラフェンの含酸素官能基のほとんどは除去されており、還元型酸化グラフェンとして存在していることが分かった。 $\text{MO}_x/\text{rGO}$  調製時に、試料をオートクレーブ内で  $180^\circ\text{C}$  に加熱しており、その際に酸化グラフェンが還元され、含酸素官能基が消失したと考えられる。

Fig. 1 から明らかなように、 $\text{VO}_x/\text{rGO}$  を空气中  $200^\circ\text{C}$  以上に加熱すると試料重量が徐々に減少し、 $500^\circ\text{C}$  以上では重量が一定になった。これは  $\text{VO}_x/\text{rGO}$  に含まれる炭素分が  $200\sim 500^\circ\text{C}$  程度の加熱で燃焼除去され、バナジウム酸化物が残存したためと思われる。図には示していないが、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  から調製した  $\text{TiO}_x/\text{rGO}$  でも 24 wt% のチタン酸化物が試料に含まれていることを確認した。このように金属アルコキシドを溶解させたシクロヘキサン中に酸化グラフェンを分散させると、酸化グラフェン表面に金属種を高密度で固定化できる。

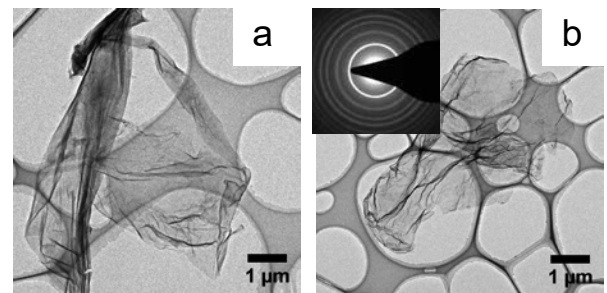


Fig. 2. TEM images for  $\text{TiO}_x/\text{rGO}$  (a) and  $\text{TiO}_2$  nanosheets (b).

Fig. 2 には  $\text{TiO}_x/\text{rGO}$  と、これを空气中  $500^\circ\text{C}$  で加熱することで得た試料の TEM 像を示した。なお  $\text{TiO}_x/\text{rGO}$  は黒色であったが、空气中  $500^\circ\text{C}$  で加熱した後に試料は白色になった。よって空气中  $500^\circ\text{C}$  で  $\text{TiO}_x/\text{rGO}$  を加熱することで、試料中の炭素は燃焼除去され、チタン酸化物 ( $\text{TiO}_2$ ) になったと考えられる。 $\text{TiO}_x/\text{rGO}$  中には 24 wt% のチタン酸化物が含まれているにも拘わらず、Fig. 2(a) に示した  $\text{TiO}_x/\text{rGO}$  の TEM 像では、粒子状の物質は確認されず、試料の形状はシート状であった。よって  $\text{TiO}_x/\text{rGO}$  では、還元型酸化グラフェン上にチタン酸化物種が原子状で分布していると考えられる。この  $\text{TiO}_x/\text{rGO}$  を空気

中 500°C に加熱しても, Fig. 2(b) に示したように, 試料はシート構造であった. この試料の TEM 像のコントラストは薄く, かつ比較的均一であることから, シートの厚さは極めて薄く, また均一であることが予想される. またこの試料の TEM 像を測定する際に電子線回折像を測定したが, 多結晶アナターゼ TiO<sub>2</sub> の回折線と一致した (Fig. 2(b)). したがって TiO<sub>x</sub>/rGO を空气中で加熱することで, 還元型酸化グラフェンが燃焼除去され, 多結晶のアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> から構成されるナノシートが生成したといえる.

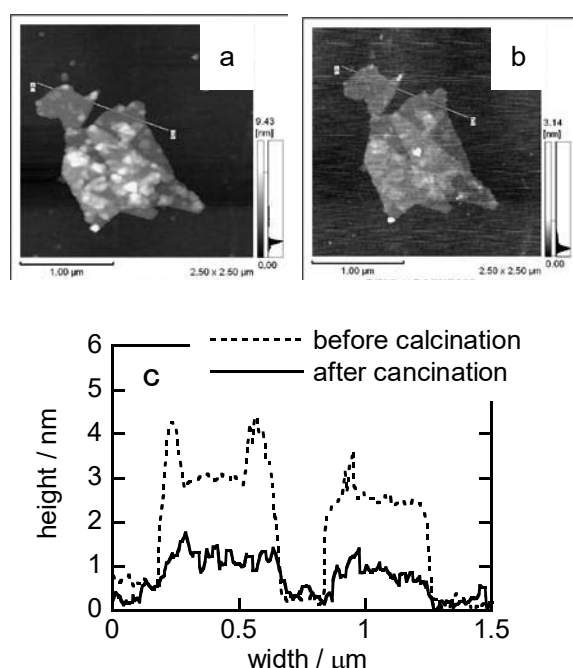


Fig. 3. AFM images for TiO<sub>x</sub>/rGO (a) and TiO<sub>2</sub> nanosheets (b), and height profiles for both samples (c).

Fig. 3 には TiO<sub>x</sub>/rGO および TiO<sub>2</sub> ナノシートの AFM 像と, 両試料の高さ分布を示した. なおこれら AFM 像は, TiO<sub>x</sub>/rGO を分散させたエタノールを Si 基板に滴下後, 乾燥させて Fig. 3 (a) を測定し, その後 Si 基板を空气中 500°C で加熱することで TiO<sub>x</sub>/rGO から還元型酸化グラフェンを燃焼除去し, Fig. 3 (a) と同じ箇所を Fig. 3 (b) として測定した. Fig. 3 (a) から TiO<sub>x</sub>/rGO はシート構造であり, その厚さは 3 nm 程度と極めて薄いことが分かる. この TiO<sub>x</sub>/rGO から還元型酸化グラフェンを燃焼除去したが, Fig. 3 (b) から明らかなように, 試料の形状お

よび平面方向の大きさはほとんど変化せず, 高さのみが 3 nm から 1 nm に減少した. したがって TiO<sub>x</sub>/rGO は厚さ 2 nm 程度の還元型酸化グラフェンと, 厚さ 1 nm 程度の TiO<sub>2</sub> ナノシートから構成されていたといえる.

チタン酸化物中の Ti—O 結合が 0.2 nm 程度であり, TiO<sub>2</sub> が八面体 TiO<sub>6</sub> ユニットから構成されていることを考慮すると, ここで得られた厚さ 1 nm 程度の TiO<sub>2</sub> ナノシートは, TiO<sub>6</sub> ユニット 2 層分の厚さであると考えられる. TiO<sub>x</sub>/rGO では, 還元型酸化グラフェンテンプレートの両面に TiO<sub>6</sub> ユニット一層のみから構成される TiO<sub>2</sub> ナノシートが存在しており, 還元型酸化グラフェンが燃焼除去されることで厚さ方向に TiO<sub>6</sub> ユニット 2 つ分の TiO<sub>2</sub> ナノシートが生成したと考えられる.

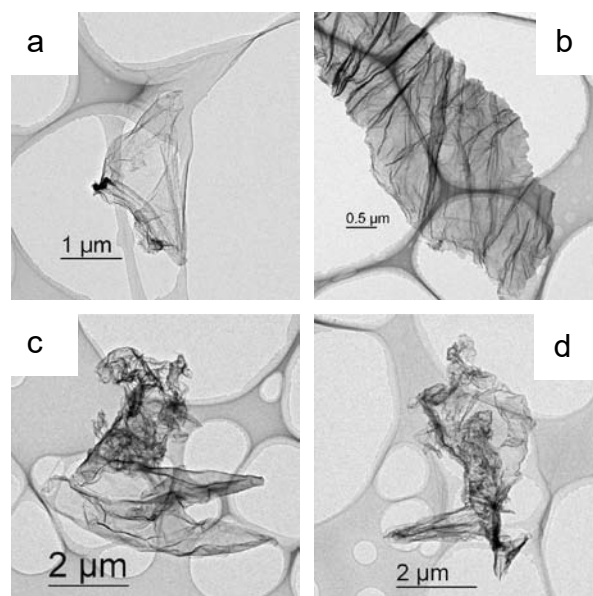


Fig. 4. TEM images for metal oxide nanosheets obtained by calcination of SiO<sub>x</sub>/rGO (a), ZrO<sub>x</sub>/rGO (b), NbO<sub>x</sub>/rGO (c) and TaO<sub>x</sub>/rGO (d) in air.

Fig. 4 には, 酸化グラフェンをテンプレートに利用して, シクロヘキサンに溶解させた Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, Nb(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>5</sub> および Ta(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>5</sub> から調製した金属酸化物ナノシートの TEM 像を示した. 各試料ともテンプレートである酸化グラフェンを 550°C で燃焼除去した後の試料である. いずれの試料

の形状もシート状であり、その大きさは数 $\mu\text{m}$ であることが確認できる。また試料の TEM 像のコントラストから、試料は極めて薄く、またその厚さも均一であることが予想される。Fig. 5 には  $\text{ZrO}_2$  ナノシートと  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノシートの XRD パターンを示した。いずれのナノシートの XRD パターンでも、ブロードではあるが回折線が確認できた。 $\text{ZrO}_2$  ナノシートに関してはテトラゴナル  $\text{ZrO}_2$  に、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノシートは T 型  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  に帰属できた。一方結果を示していないが、 $\text{SiO}_2$  ナノシートおよび  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ナノシートの XRD パターンでは回折線が確認できず、両酸化物の構造は非晶質であることが分かった。以上の結果より、酸化グラフェンをテンプレートに利用し、シクロヘキサンに溶解させた金属アルコキシドから、それに相当する金属酸化物のナノシートと還元型酸化グラフェンの複合体が調製できるといえる。またこれらの複合体を空气中で加熱し、還元型酸化グラフェンを燃焼除去することで、金属酸化物ナノシートを単離できる。

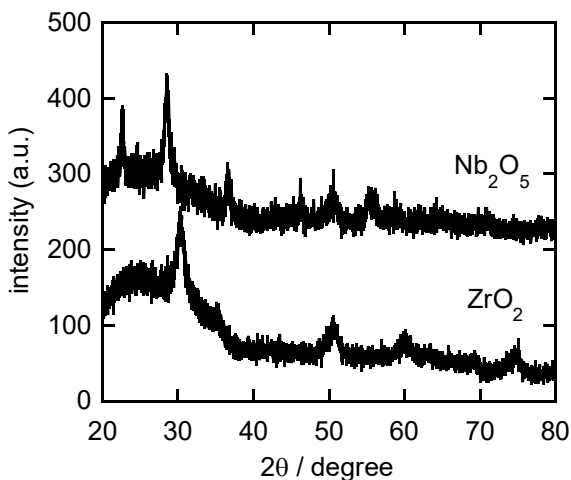


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{ZrO}_2$  nanosheets and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosheets.

一般に金属アルコキシドは水との反応性が高く、空气中、室温でも直ちに加水分解されるため、金属酸化物前駆体として扱いにくい。さらに金属アルコキシドとして利用できる金属種の種類も多くはない。したがって金属アルコキシド以外の金属酸化物前駆体から金属酸化物ナノシートが調製できれば、本法により様々な金属酸化物ナノシートを調製できる。

そこで種々の溶媒に金属塩を溶解させ、ここに酸化グラフェンを分散させ、それらをオートクレーブ内  $180^\circ\text{C}$  に加熱することで、金属酸化物ナノシートの調製を試みた。Fig. 6 には金属酸化物ナノシートが調製できた一例を示す。Fig. 6(a)には鉄(III)アセチルアセトナート ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) をエタノールに溶解させ、ここに GO を添加することで調製した  $\text{FeO}_x/\text{rGO}$  の TEM 像を示した。 $\text{FeO}_x/\text{rGO}$  中に含まれる Fe 種の重量を TG により見積もったところ、15 wt% 程度の鉄酸化物種が含まれていることが分かった。しかし Fig. 6(a) に示した TEM 像に粒子状化合物は確認できず、 $\text{FeO}_x/\text{rGO}$  の形状はナノシート状であった。したがって  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  から調製した  $\text{FeO}_x/\text{rGO}$  でも、還元型酸化グラフェン上に鉄酸化物種が原子状で固定化されていると予想される。そこで  $\text{FeO}_x/\text{rGO}$  を空气中  $500^\circ\text{C}$  に加熱することでテンプレートを燃焼除去し、ここで得られた試料を TEM により観察した。その TEM 像を Fig. 6 (b) に示した。TEM 像から明らかなように、試料の形状はナノシート構造であることが分かる。またここで得られた試料を XRD により分析した。その結果を Fig. 7 に示した。 $\text{FeO}_x/\text{rGO}$  を焼成することで生成したナノシートの XRD パターンでは、回折線はブロードではあるが、それらのピーク位置は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と一致した。先に示したように水溶媒を用いて鉄酸化物から構成されるナノシートの調製を試みたが、酸化グラフェン上に鉄種を固定化できなかった。エタノール溶媒を用いることで  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノシートが調製できたことから、鉄酸化物前駆体を酸化グラフェンに固定化するには溶媒の選択が重要であるといえる。

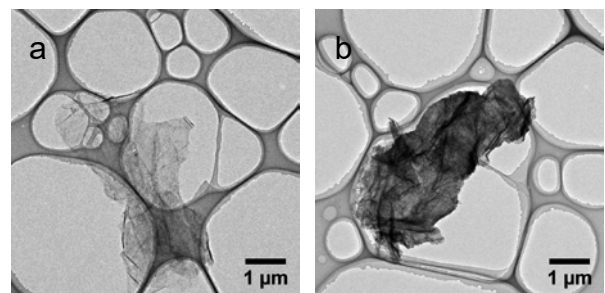


Fig. 6. TEM images for  $\text{FeO}_x/\text{rGO}$  (a) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanosheets (b).

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノシート以外にも、 $\text{CeO}_2$  ナノシートの調製にも成功した。 $\text{CeO}_2$  は触媒担体に利用され、ナノシート化による高比表面積化は興味深い<sup>7)</sup>。Fig. 8 には、エタノールに溶かした  $\text{Ce(III)}$  アセチルアセトナートから調製した  $\text{CeO}_x/\text{rGO}$  を、空气中  $450^\circ\text{C}$  で焼成することにより得た試料の TEM 像を示した。TEM 像から、大きさが  $2\sim 3\ \mu\text{m}$  程度のナノシートが確認できる。また Fig. 8(b) からこれらナノシートは小さな粒子が 2 次元方向に凝集することで形成されていることが分かる。またこのナノシートの XRD パターンを測定したところ、Fig. 7 に示したようにブロードな回折線が確認でき、これらのピーク位置は蛍石型  $\text{CeO}_2$  と一致した。このように酸化グラフェンをテンプレートに利用することで、金属アルコキシド以外の酸化前駆体からも金属酸化物ナノシートの調製が可能である。

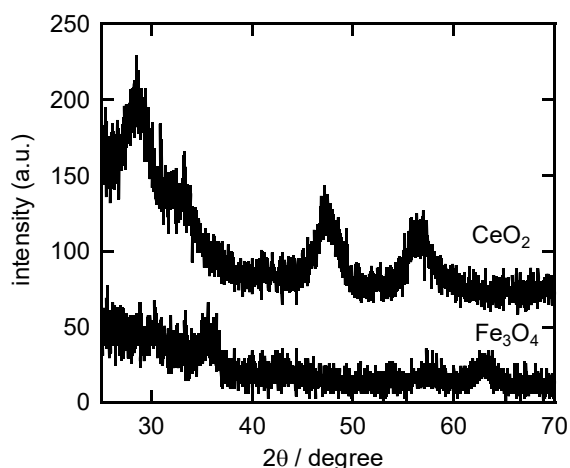


Fig. 7. XRD patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanosheets and  $\text{CeO}_2$  nanosheets.

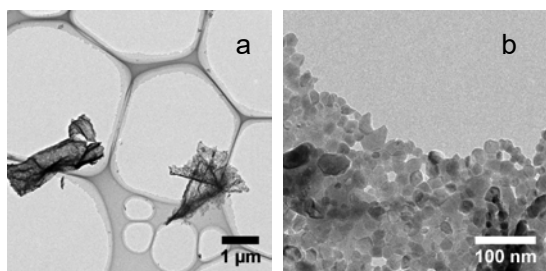


Fig. 8. TEM images for  $\text{CeO}_2$  nanosheets.

#### 4. まとめ

本研究ではボトムアップ法での金属酸化物ナノシート調製法の開発を目的に、酸化グラフェン(GO)をテンプレートに用いて各種金属酸化物ナノシートの調製を試みた。その結果、シクロヘキサン中に金属アルコキシドを溶解させ、ここに酸化グラフェンを分散し、オートクレーブ内で  $180^\circ\text{C}$  に加熱することで、金属酸化物ナノシートと還元型酸化グラフェンから構成される複合体の調製に成功した。またこの試料から還元型酸化グラフェンを燃焼除去することで、金属酸化物ナノシートを単離することができた。さらに金属アルコキシド以外の金属酸化前駆体、たとえば金属アセチルアセトナート錯体を用い、アルコールなどを溶媒として、ここに酸化グラフェンを分散させることで、金属酸化物ナノシートを調製することができた。数原子層厚さの金属酸化物ナノシートはバルクの酸化物に比べ、比表面積が大きく、また特異な電子構造を有することが予想されるため、触媒、センサーなどへの応用が期待される。また金属酸化物ナノシートと還元型酸化グラフェンの複合体では、還元型酸化グラフェンが電子伝導性を有していることから電極材料への応用が期待される。今後は調製した金属酸化物ナノシート材料の触媒作用および電極触媒作用を明らかにする予定である。

本研究の一部は同志社大学ハリス理化学研究所研究助成金の援助により行った。

#### 参考文献

- 1) S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, "Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene", *ACS Nano*, **7**, 2898-2926 (2013).
- 2) O. V. Yazyev, Y. P. Chen, "Polycrystalline Graphene and Other Two-Dimensional Materials", *Nature Nanotech.*, **9**, 755-767 (2014).
- 3) L. Wang, T. Sasaki, "Titanium Oxide Nanosheets: Graphene Analogues with Versatile Functionalities", *Chem. Rev.*, **114**, 9455-9486 (2014).
- 4) S. Ida, T. Ishihara, "Recent Progress in Two-Dimensional

- Oxide Photocatalysts for Water Splitting”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2533-2542 (2014).
- 5) V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, “Liquid Exfoliation of Layered Materials”, *Science*, **340**, 1420 (2013).
  - 6) J. S. Son, X. Wen, J. Joo, J. Chae, S. Back, K. Park, J. H. Kim, K. An, J. H. Yu, S. G. Kwon, S. Choi, Z. Wang, Y. Kim, Y. Kuk, R. Hoffmann, T. Hyeon, “Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4nm Thick CdSe Nanosheets”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6861-6864 (2009).
  - 7) T. Yu, B. Lim, Y. Xia, “Aqueous-Phase Synthesis of Single-Crystal Ceria Nanosheets”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4484-4487 (2010).