

# 酸化グラフェンの官能基・分散性と触媒活性との相関

鈴木, 陸 / SUZUKI, Riku

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030658>

## 酸化グラフェンの官能基・分散性と触媒活性との相関

CORRELATION BETWEEN CATALYTIC ACTIVITY  
AND FUNCTIONAL GROUPS, DISPERSIBILITY OF GRAPHENE OXIDE

鈴木陸

Riku SUZUKI

指導教員 高井和之

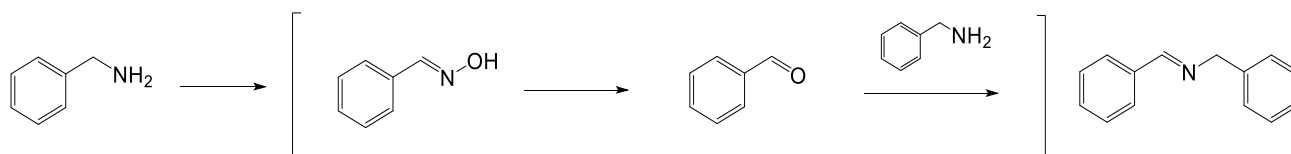
法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

In this study, three kinds of graphene oxide (HGO, BGO and IGO) were synthesized by Brodie, Hummers and Periodate methods respectively, and the correlation between their chemical structure and chemical activity was evaluated. Quantitative analysis of oxygen-containing functional groups was performed by the Boehm titration. HGO and IGO were suggested to have more functional groups than BGO. To evaluate the chemical activity of GOs, an amine oxidation coupling reaction to obtain N-Benzylidenebenzylamine from Benzylamine was carried out with adding HGO, BGO and IGO as catalysts. BGO consisting of mainly epoxide exhibits lower catalytic activity, suggesting that oxidation ability of GOs depend on the functional group introduced into graphene.

**Key Words** : graphene oxide, chemical structure, catalytic activity

## 1. 緒言

酸化グラフェン (GO : Graphene Oxide) は、グラフェンにカルボキシ基、エポキシ基、ヒドロキシ基など様々な酸素含有官能基を含む材料である。一般に炭素材料中では、酸素含有官能基は主に酸性官能基として存在する [1]。GO には、過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いた Hummers 法 [2] で合成された HGO、塩素酸カリウムを酸化剤として用いた Brodie 法 [3] で合成された BGO、過ヨウ素酸ナトリウムを酸化剤として用いた Periodate 法で合成された IGO の 3 種類がある。先行研究により、酸化剤の違いに依存して GO は含有されている酸素官能基の割合が異なり HGO はカルボキシ基、ヒドロキシ基が多く、BGO はエポキシ基が多いことがわかっている [4]。エポキシ基が導入される場合、グラフェンの AB 副格子点の対称性は保たれるが、ヒドロキシ基、カルボキシ基が導入される場合、グラフェンの AB 副格子点の対称性が破れることから局在磁性を発現させる電子状態がフェルミエネルギー ( $E_F$ ) に現れるため、グラフェンの酸化方法が触媒活性に影響を与えると予想される。GO は有機合成反応、例えば活性酸素が Benzylamine の酸化を促すことでカップリングを起こし、N-Benzylidenebenzylamine を生成する反応における触媒としても期待されている [5] (Scheme 1)。



Scheme 1 Oxidative coupling reaction of Benzylamine

本研究では、Boehm 滴定法により各 GO の酸性官能基量を正確に測定し、DLS で凝集状態の評価を行った。また、芳香族アミンの酸化カップリング反応における、GO の化学構造と触媒活性との相関を調査した結果を報告する。

## 2. 実験

## 2.1 GO の合成

HGO を濃硫酸と過マンガン酸カリウムを使用して酸化する Hummers 法、BGO を発煙硝酸と塩素酸カリウムで酸化する Brodie 法、IGO を過ヨウ素酸ナトリウムで酸化する Periodate 法でそれぞれ合成した。

## 2.2 XRD

XRD 測定 (smartLab, Rigaku) は粉末の GO 試料について  $3 - 100^\circ$  の範囲で  $\text{CuK}\alpha$  線を用いて  $IS = 1/6$  の条件で測定を行った。

## 2.3 Boehm 滴定法

100 mg の HGO、BGO および IGO を、 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 、22 mL の NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  および  $\text{NaHCO}_3$  に加え、2 days 静置し、遠心分離後 (10500 rpm, 2 h)、吸引ろ過で得られた上澄み液に  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  の HCl を滴下して酸塩基滴定を行った。

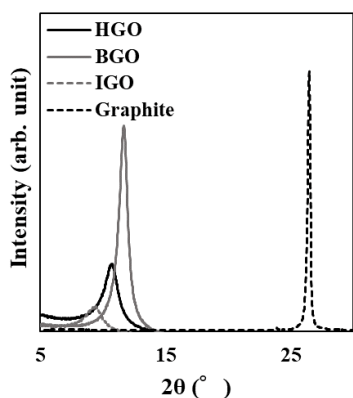


Fig. 1 XRD profiles of GOs and Graphite

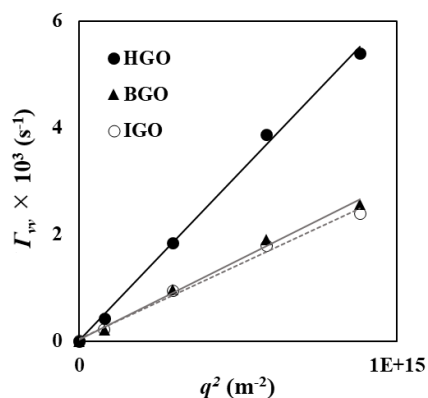


Fig. 3  $\Gamma$  versus  $q^2$  plot of GOs dispersions

## 2.4 DLS

**BGO** および **HGO** を超純水中で超音波分散して遠心分離し、上澄み液を分散液として得た。**IGO** をアンモニア溶液を数滴加えた超純水中で超音波分散して遠心分離し、上澄み液を分散液として得た。得られた分散液を DLS (大塚電子社製 DLS-7000) で測定した。測定条件はレーザー波長 488 nm を使用し、25 °C で散乱角  $\theta = 30 - 120^\circ$  で測定した。

## 2.5 触媒反応 (アミンの酸化カップリング反応)

アミンの酸化カップリング反応は、Benzylamine に触媒として GO 試料 (33 mg mL<sup>-1</sup>) を入れ、20 min 超音波処理 (Bransonic M1800-J) 後、60 °C で加熱しながら 24 h 攪拌し、N-Benzylidenebenzylamine を合成する反応を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 GO の結晶性

Fig. 1 に各 GO と Graphite の XRD の回折パターンを示す。Graphite の (002) ピークは 26.46° に見られ層間距離は 0.34 nm と求められた。それに対して GO の (001) ピークは **HGO**, **BGO**, **IGO** についてそれぞれ 10.68°, 11.64°, 9.40° に見られ、層間距離が 0.83 nm, 0.76 nm, 0.94 nm と大きく増加したことから、**IGO**, **HGO**, **BGO** の順により多くの酸素含有官能基が導入されていることが示された。

### 3.2 GO の官能基量の評価

Fig. 2 の Boehm 滴定の結果より、酸素含有官能基量は **HGO** が約 7 mEq g<sup>-1</sup>, **BGO** が約 6 mEq g<sup>-1</sup>, **IGO** が約 8 mEq g<sup>-1</sup> と求められた。これは、XRD の結果と一致している。

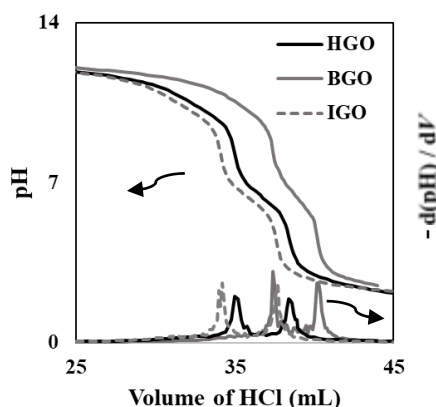


Fig. 2 Boehm titration curve of GOs

Table 1 GC yield of N- Benzylidenebenzylamine using GOs

Catalyst	GC-Yield
	N-Benzylidenebenzylamine (%)
<b>HGO</b>	14
<b>BGO</b>	21
<b>IGO</b>	10

### 3.3 GO の粒径

Fig. 3 に DLS により得られた緩和率  $\Gamma$  と散乱ベクトル  $q$  のプロットを示す。プロットの勾配は拡散並進係数に対応しており、**HGO**, **BGO**, **IGO** の粒径はそれぞれ 39 nm, 84 nm, 89 nm と求められた。

### 3.4 Benzylamine の酸化カップリング反応

Table 1 に、**HGO**, **BGO**, **IGO** を添加した場合における、N-Benzylidenebenzylamine の合成反応の GC 収率を示す。各 GO ごとに GC 収率は変わっており、酸化方法に依存することが示唆された。**HGO** は高い収率を示し、カルボキシ基やエッジ部分、欠陥が触媒作用に効果的に寄与すると考えられる。

## 4. 結言

XRD 測定により GO の層間が広がっており酸化されていることが確認できた。Boehm 滴定法により **HGO**, **BGO**, **IGO** の総酸性官能基量はそれぞれ約 7 mEq g<sup>-1</sup>, 約 6 mEq g<sup>-1</sup>, 約 8 mEq g<sup>-1</sup> と決定できた。アミンの酸化カップリング反応では **HGO** は高い収率を示し、これは粒径が小さいことと総酸性官能基量が多くカルボキシ基の割合が高いためフェルミ準位でより局在化した状態を持っているためであると考えられる。

### 参考文献

- [1] H. P. Boehm *et al.*, *Carbon*, **40**, 145-149, (2002).
- [2] D.C. Marcano *et al.*, *ACS Nano*, **4**, 4806-4814 (2010).
- [3] B.C. Brodie, *Phil. Trans. R., Soc. Lond.*, **149**, 249-259 (1859).
- [4] K. Tajima *et al.*, *Polyhedron*, **136**, 155 (2017).
- [5] Hongwei He *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 31844-31850 (2019).