

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05411

研究課題名(和文)酸化グラフェンの2次元プロトン伝導:機構解明と燃料電池応用

研究課題名(英文)2D Proton conduction in graphene oxide: mechanism and applications

研究代表者

谷口 貴章 (Takaaki, Taniguchi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：50583415

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文): 酸化グラフェンを固体電解質、還元型酸化グラフェンを電極としたオール酸化グラフェンスーパーキャパシタの開発に成功した。酸化グラフェンナノシート層間への硫酸イオンの挿入によりプロトン伝導度を向上させ、かつ電気化学反応により電極の疑似容量を向上させた既存GOSCは約10倍の容量特性(1.24 mWhcm⁻³)を示した。また、酸素官能基とプロトンとの相互作用を理解するため、酸化グラフェン官能基のpH依存性について詳細に検討し、pHに依存したエポキシ基の可逆的開閉反応を見出した。この新反応はプロトンがエポキシ上で非局在化することで高プロトン伝導性が発現することを示唆する。

研究成果の概要(英文): We have succeeded in the fabrication of all graphene oxide super-capacitors based on graphene oxide electrolyte and reduced graphene oxide electrodes. We have enhanced the device performance by insertion of sulphonic ions into graphene oxide layer to enhance the proton conductivity and by electrochemical treatments to provide pseudo-capacitance. These treatments enhanced capacitance characteristics about 10 times ((1.24 mWhcm⁻³) in comparison with a conventional graphene oxide supercapacitor. Besides, we have discovered reversible epoxide opening/closing reactions in GO upon alkaline and acid treatments, respectively, under ambient conditions. We suggest that unique properties of GO including stability of the carbocation and fast proton migration on the surfaces enable the unusual pH-driven epoxide ring opening/closing reactions, which can well-explain high proton conductivities in graphene oxide.

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化グラフェン プロトン伝導 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

グラフェンの酸化物の酸化グラフェン(GO)は一枚のナノシートに多彩な官能基や欠陥を有している特異な物質である(図1)。GOは安価な天然グラファイト(約1円/1g)の酸化・剥離により簡単・大量に合成できる。さらに還元したrGOではグラフェン中のような sp^2 ドメインを生成させることで電気伝導度を飛躍的に増加させることも可能である。例えば、我々はGOの光還元とフォトマスクを用いた導電性パターンングを世界で初めて報告している。さらに高キャパシタンス、高触媒活性を見だし、官能基や還元度と機能性の関係について明らかにしてきた。

一方、未還元の“GO自身”も興味深い材料であることが明らかになりつつある。例えば、申請者はGOの高いプロトン伝導性 [10^{-3} S/cm] を発見し、GOシートの層数にプロトン伝導度が強く依存することも見出した。さらに、酸化グラフェン膜の層間に SO_4^{2-} を挿入することで、ナフイオン電解質をも超える高速プロトン伝導 ($\sim 10^{-1}$ S/cm) を実現した。その他、遷移金属イオンの高速拡散現象を見出し、還元度制御により室温で高いプロトン伝導度 (10^{-4} S/cm) と高い電子伝導度 (10^{-4} S/cm) の両方を有した室温混合伝導体の開発にも成功した。近年、他の研究グループでもGO膜の高いガス遮蔽性、高い水透過性、並びに選択的イオン透過性など特筆すべき新発見が続いている。このようにグローバルな研究・開発競争の中、申請者らはグラフェン化学の基礎・応用研究において上記の研究成果を挙げてきた。

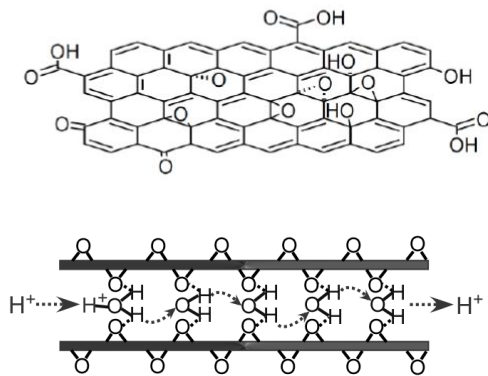


図1. 酸化グラフェンの構造モデル図とプロトン伝導メカニズム

2. 研究の目的

本研究では我々が世界に先駆けて発見し、学术界/産業界から大きく注目されているGOプロトン伝導の機能発現機構を解明し、GOをプロトン伝導体とした酸化グラフェン燃料電池“Graphene Oxide Fuel Cell, GOFC”や酸化グラフェンスーパーキャパシタ“Graphene Oxide Super Capacitor, GOSC”を開発することを目的とした。実用化されている固体高分子型燃料電池(Polymer

electrolyte Fuel Cell PEFC)では電解質にナフイオン(10cm×10cm、厚さ0.05mmで5000円)が用いられ高価であり高湿度でしか作動しない。安価且つ高性能なGOFCやGOSCの成功は電気化学分野に大きなイノベーションをもたらすと期待できる。本研究ではGOにおけるプロトン伝導のメカニズムの解明及び、電気化学デバイスへの応用を目的とした。

3. 研究の方法

a) サンプル作製

GOはハマーズ法を用いて合成した。得られた分散液をラングミュア・プロジェクト法及び、滴下乾燥法を用いてくし形電極上にプロトン伝導固体電解質膜を形成し、電気化学測定を行った。

b) 酸/アルカリ処理: GO水分散液のpHを $3 \rightarrow 11 \rightarrow 3 \rightarrow 11$ と酸処理とアルカリ処理の繰り返しにより変化させた。各pH調整段階で得られるGO分散液と、これらを濾過して得られるGO膜の構造を解析した。

c) XPSによる官能基の定量分析

C1s XPSの分析による酸素官能基(COC, CO, COH, COOH)、炭素結合(C=C, C-C)、CH結合の完全解析を行った。その他、ラマン散乱測定、AFM観察、SEM観察、 ^{13}C SSNMRを行った。

4. 研究成果

1. GOSCの開発

酸化グラフェンを固体電解質、還元型酸化グラフェンを電極としたオール酸化グラフェンスーパーキャパシタの開発に成功した。作製手法はまず酸化グラフェン膜(膜厚数10 μ m)を酸化グラフェン分散液の濾過により作製する。さらに、両面に対し紫外光照射を施すことにより膜表面は還元された電子伝導性還元体、内部は紫外光と未反応の酸化グラフェン膜(プロトン伝導体)からなる電極電解質一体型(MEA構造)のスーパーキャパシタ構造を作製した。光照射により還元された表面層は光吸収が大きいため、光化学反応は表面に限定される。実際、この酸化グラフェンMEAはスーパーキャパシタとして機能することも確認した。本手法で得られるスーパーキャパシタのエネルギー密度: 1.1×10^{-4} Wh、出力密度: 0.12 W cm^{-3} であった。また、印加電圧が1.5V以上の場合、酸化グラフェン官能基のレドックス反応も見られ、このMEAは電池として機能することを明らかにした。レドックス反応の起源についてヒドロキシル基とカルボニル基の変換反応である可能性が高い。

次に、新たに開発したGOSCについてキャパシタ性能の向上を目指した。ここではGOナノシート層間への硫酸イオンの挿入によりプロトン伝導度を向上させ、かつ電気化学反応により酸素官能基を電極rGO層に導入することにより、疑似キャパシタ容量増加を狙った。これらの処理を行ったGOSCは約

10 倍の容量特性 (1.24 mWh cm^{-2}) を示した。さらに、このデバイスを折り曲げて、容量特性は変化しないことを確認し、フレキシブルな高容量スーパーキャパシタとして機能することを見出した。

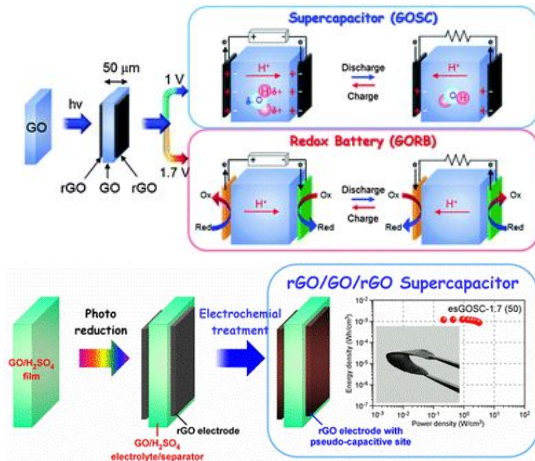


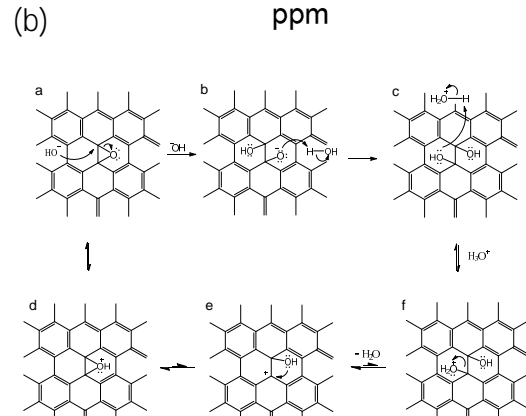
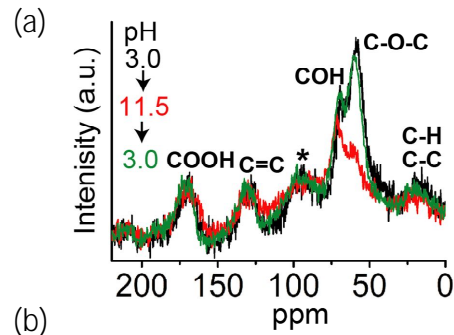
図 2. GOSC の作製プロセス及び、反応電位に依存した電極反応 (上図)、硫酸イオンの添加と電気化学処理による性能向上 (下図). GOSC はフレキシブルであり、折り曲げててもその性能は変化しない。

2. プロトン伝導メカニズムの解明

酸化グラフェンのプロトン伝導度は、表面エポキシ基が主に寄与していると考えている。一方で分子について言えば、エポキシ基は不安定であり、特に酸性下では開環藩王により、水酸基が生成する。ここでは、なぜエポキシ基が GO 上で安定化されるか、またエポキシ基とプロトン伝導との相互作用を理解するために、GO 官能基の pH 依存性について詳細に検討した。まず、 ^{13}C NMR, C1s XPS, FT-IR スペクトル解析により pH に依存した酸素官能基の化学結合状態を評価した。図 3 a に未処理の酸化グラフェン、アルカリ処理後、アルカリ 酸処理後の ^{13}C SSNMR スペクトルを示す。60ppm ピーク (エポキシ基) に対する 70ppm ピーク (ヒドロキシル基) の相対強度はアルカリ処理により減少し、酸処理に増加する。同様の変化が C1s XPS, IR 測定でも検出された。

ラマンスペクトルにおける G バンドと D バンドの相対的強度がアルカリ、酸処理によりほとんど変化しない。一方で、G バンドのピークトップ位置がアルカリ処理により 20cm^{-1} 程度低波数側にシフトし、ピーク半値幅が大きくなる。さらに続いて酸処理することにより G バンドのピーク位置、ピーク幅とも初期状態へと戻る。可逆的なラマンスペクトルの変化は室温下でのアルカリ処理において酸化グラフェンは還元されないことを意味する。真空条件下でこれらの GO 膜の電子伝導

図 3. (a) pH 増減に伴う ^{13}C SSNMR スペクトルスペクトルの変化. *ピークはラクツール



に対応すると考えられる。(b) 図 5.pH に依存したエポキシリング開閉反応モデル

度を測定したところ未処理、アルカリ処理、アルカリ処理→酸処理した膜はいずれも電子絶縁体であり、伝導度は 10^{-9}S/cm 程度である。したがって、アルカリ処理により酸化グラフェン中の π 電子がシート全体に非局在化されるわけではない。

可逆的なエポキシ生成反応の反応モデルを図 3 b に示す。その詳細については割愛するが、酸化グラフェン上のカルボカチオンが比較的安定であること、Pinacol reaction を起こすための転移性官能基が存在しないこと、並びに酸化グラフェン上でプロトンが非局在化されることがエポキシ開閉反応の肝となる。またアルカリ条件下、 80°C で熱処理した場合、エポキシの開環反応により生成したジオールが分解、あるいはエッジ部に拡散し、 CO_2 とカルボキシル基が生成される。アルカリ性で熱処理された酸化グラフェン上にはジオールが存在しないため、続いて溶液を酸性に戻しても、エポキシ基は再生成しない。以上、酸化グラフェンの反応性はその二次元性から分子と大きく異なることが明らかとなったとなり、エポキシ基の可逆の開閉反応はプロトンがエポキシ上で非局在化することを強く支持する。つまり、エポキシ基はプロトンのホッピングサイトとして機能し、GO における高プロトン伝導性が発現することを強く示唆する。

〔雑誌論文〕(計 8 件)

1. E. Verveniotis, Y. Okawa, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Taniguchi, M. Osada, C. Joachim, and M. Aono,

- “Self-Sensitization and Photo-Polymerization of Diacetylene Molecules Self-Assembled on a Hexagonal-Boron Nitride Nanosheet”, *Polymers*, **10**, 1-9, (2018). 査読有
2. M.S. Khan, H.J. Kim, T. Taniguchi, Y. Ebina, T. Sasaki, and M. Osada, “Layer-by-layer engineering of two-dimensional perovskite nanosheets for tailored microwave dielectrics”, *Appl. Phys. Exp.*, **10**, 091501-1-091501-3, (2017). 査読有
 3. C. Ogata, R. Kurogi, K. Awaya, K. Hatakeyama, T. Taniguchi, M. Koinuma, and Y. Matsumoto, “All-Graphene Oxide Flexible Solid-State Supercapacitors with Enhanced Electrochemical Performance”, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **9**, 26151-26160, (2017). 査読有
 4. H. Takehira, M.S. Islam, M.R. Karim, Y. Shudo, R. Ohtani, L.F. Lindoy, T. Taniguchi, M. Osada, and S. Hayami, “Photoreduction Dependent p- and n-Type Semiconducting Field-Effect Transistor Properties in Undoped Reduced Graphene Oxide”, *Chem. Select*, **2**, 6941-6944 (2017) 査読有
 5. C. Ogata, R. Kurogi, K. Hatakeyama, T. Taniguchi, M. Koinuma, and Y. Matsumoto, “All-graphene oxide device with tunable supercapacitor and battery behaviour by the working voltage”, *Chem. Commun.*, **52**, 3919-3922 (2016). 査読有
 6. N. Saitou, Y. Hirano, M. Sawada, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Taniguchi, Y. Matsumoto, M. Hara, “Magnetic proximity effects between single-layer Mn-doped titania nanosheets and Fe overlayers”, *J. Phys. Soc. Jap.*, **85**, 035002-1, -35002-2, (2016). 査読有
 7. T. Taniguchi, S. Kurihara, H. Tateishia, K. Hatakeyama, M. Koinumaa, H. Yokoi, M. Hara, H. Ishikawa, and Y. Matsumoto “pH-driven, reversible epoxy ring opening/closing in graphene oxide”, *Carbon*, **84**, 560-566, (2015). 査読有
 8. K. Hatakeyama, C. Ogata, M. Koinuma, T. Taniguchi, S. Hayami, K. Kuroiwa, and Y. Matsumoto, “Coal oxide as a thermally robust carbon-based proton conductor”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 23041-23046, (2015). 査読有

〔学会発表〕(計5件)

1. 谷口貴章, “無機ナノシートの生物模倣集積による高次機能材料の創製” 粉体粉末冶金協会平成29年度春季大会, 東京, 2017年05月31日.
2. 谷口貴章, 長田実, 畠山一翔, 松本泰道,

“Engineering Functon Groups in Graphene Oxide”, ICYRAM2016, Bangalore, 2016年12月13日.

3. 谷口貴章, 長田実, 畠山一翔, 松本泰道, “Engineering Functon Groups in Graphene Oxide”, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conferenc, 京都, 2016年11月10日.
4. 谷口貴章, 畠山一翔, 緒方盟子, 鯉沼陸央, 松本泰道第, “酸化グラフェン膜のプロトン伝導と電気化学デバイスへの応用”, 25回日本MRS年次大会, 横浜, 2016年12月9日.
5. 谷口貴章, “酸化グラフェン官能基の可逆的・非可逆的制御”, 第5回酸化グラフェンシンポジウム, 岡山, 2015年5月27日.

〔図書〕(計1件) 2015/12/08 - 2015/12/10
谷口貴章、速水真也、松本泰道: “酸化グラフェン” ナノ空間材料ハンドブック, 411-421 (2016)

6. 研究組織

(1)研究代表者

谷口 貴章 (TANIGUCHI TAKAAKI)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・
主任研究員
研究者番号: 50583415