

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21237

研究課題名(和文)酸化グラフェン膜を用いた金属イオン選択膜の開発

研究課題名(英文)Production of metal ion separation membrane using graphene oxide

研究代表者

畠山 一翔(Hatakeyama, Kazuto)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：30773965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：天然グラファイトの酸化・剥離により安価に作製可能な酸化グラフェン(GO)は、高い機械的強度、ガスバリア性、プロトン伝導性など優れた特性を示し、将来を担う材料である。本研究では、GOから作製した自立膜を利用し、金属イオンの分離膜の開発を目指した。結果として、GO自立膜を通した銅イオンの透過速度を制御することに成功し、透過速度を決定する重要因子が層間隔であることを突き止めた。また、銅イオンと鉛イオンの混合液から、鉛イオンのみを取り出すことに成功し、その分離メカニズムもGO自立膜の層間隔の観点から説明できることを突き止めた。これらの結果は、GOを利用した分離膜研究において非常に重要な結果である。

研究成果の概要(英文)：Graphene oxide (GO) produced from natural graphite shows excellent mechanical, gas barrier, proton conducting properties. Because of these properties, GO is expected to be introduced into wild field. In this study, we try to produce a metal ion separation membrane using a GO freestanding membrane. As a result, we have successfully tuned the copper ion permeation rate through GO freestanding membrane and found that the layer distance is the key factor that determines ion permeation. Moreover, we achieved to separate lead ion from lead and copper ion mixed solution. The separation mechanism was also explained by layer distance. These results are an important step in the study of the ion permeation properties of GO membranes.

研究分野：ナノ材料

キーワード：酸化グラフェン イオン分離膜

### 1. 研究開始当初の背景

酸化グラフェン (GO) とその還元体 (rGO) は、グラフェンにはない多彩な機能 (電極触媒、発光、磁性、イオン伝導など) を有しており、様々な分野への応用が可能である。このため、世界中で活発に研究されており、2017年だけでも GO 関係の論文は 10000 件を超える。GO がここまで広く研究されるようになった最大の理由として、極めて安価な天然グラファイト (100 円/kg) から簡単な酸化手法により大量に合成が可能である点が上げられる。われわれは、様々な還元プロセスを用いることで、GO の機能性を変える研究を世界に先がけ成功させてきた。しかし、国内では GO の研究が世界と比較して遅れているのが現状であり、資源に乏しい日本でこそ、ありふれた元素からなる安価な GO を活発に研究する必要がある。

### 2. 研究の目的

近年、われわれが報告した GO の優れたプロトン伝導性が、燃料電池などの固体電解質として利用可能であることから盛んに研究されるようになった。われわれはさらに、様々な膜厚を有する GO 膜のプロトン伝導度を詳細に測定することにより、プロトンが GO 層間を移動していることをつきとめた。また、還元プロセスを用いた GO 層間隔の制御により、GO 膜のプロトン伝導は層間隔と強い相関関係があることを見出した。また、硫酸イオンを GO 層間にインターカレーションすることで、層間隔を広げること的成功し、これに伴いプロトン伝導が大幅に増加することを確認している。以上をまとめると、われわれは層間隔を制御することで、プロトン拡散速度をコントロールすることに成功したと言える。

本研究では、拡散速度を検討するイオン種を金属イオンにまで拡張し、最終的には GO 膜を用いた金属イオン選択膜の開発を目的とする。すでに、GO 膜をプロトンだけではなく、様々なイオンが透過できるという事実が報告されている。また、われわれは、GO 膜表面にスパッタした Ni、Cu、Ag 元素がイオン化することで GO 膜内に素早く拡散し、そのイオン拡散速度が還元度、金属イオン種により異なる現象を報告している。これらの事実から考えても、還元プロセスを適切に調節することで、金属イオンの浸透速度を制御できる可能性は高いと考えた。また、同じ還元度の rGO 膜でも、金属イオン種により拡散速度が異なる事実から、金属イオン種により透過速度にも差が生じることが期待され、この現象を利用した、金属イオン選択膜の作製も可能であると考えた。

### 3. 研究の方法

図 1 に GO 自立膜の作製法の模式図を示す。GO 自立膜はハマーズ法により作製した GO 分散液を吸引濾過することで用意した。得ら

れた GO 自立膜は膜厚が約 18  $\mu\text{m}$  で、高い配向性を有していた (図 1c)。GO 自立膜の層間隔は、熱処理および硫酸イオンのインターカレーションの 2 つの手法で制御した。熱還元は、GO 膜を 100、120、140、160  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間処理することで行った。硫酸イオンをインターカレートした GO 自立膜 (sGO 自立膜) は、2 ml の GO 分散液 (5 g/l) に希硫酸 (0.36 mol/l) を 0.1 ml および 0.15 ml 混合した溶液を吸引ろ過することで作製した。続いて、得られた GO、rGO、sGO 自立膜により隔てられた 2 つの区画に、純水と様々な金属イオンを含有する溶液を満し、1 日放置した後、純水側の溶液を回収した。回収した溶液の金属イオン濃度を ICP-MS を用い評価し、各金属イオンの透過速度を算出した。金属イオン種としては銅イオン (II)、鉛イオン (II)、鉄 (III) イオンを用いた。また、GO、rGO、sGO 自立膜についてキャラクタリゼーション (XRD、XPS など) を行い、層間隔、酸素官能基含有量を評価した。得られた結果は透過速度と比較検討し、イオンの透過速度を決める重要因子を調査した。

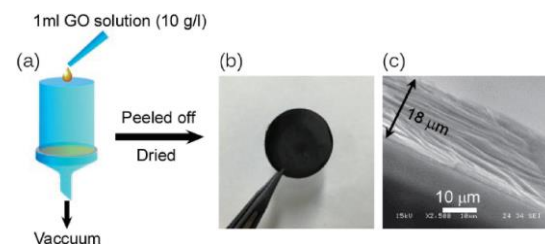


図 1. (a) 吸引ろ過による GO 自立膜作製のイラスト図、(b) 得られた GO 自立膜の光学写真、(c) 得られた GO 自立膜の断面 SEM 像

### 4. 研究成果

#### 4.1. 銅イオンの透過速度制御

図 1a に作製した GO、rGO、sGO 自立膜の XRD パターンを示す。層間制御を行う前の GO 自立膜の層間隔は 0.81 nm であった。rGO 自立膜においては、還元温度に伴い層間隔は減少していき、160  $^{\circ}\text{C}$  の熱処理で層間隔は 0.66 nm まで減少した。一方で、sGO 自立膜においては、硫酸の添加量に伴い層間隔が拡大していき、0.98 nm まで層間隔を広げることができた。以上の結果から、熱処理温度と硫酸の添加量を調節することで、GO 膜の層間隔を 0.66 nm から 0.98 nm までコントロールできたと言える。図 1b には GO、rGO、sGO 自立膜の C1s XPS スペクトルを示す。熱処理温度に依存して、酸素官能基由来のピーク (-COOH, C=O, C-O-C, C-OH) が減少することが確認できた。sGO 自立膜においても、硫酸の添加量増加とともに、酸素官能基の減少が確認された。

これら層間隔をコントロールした GO 膜を用いて銅イオンの透過実験を図 3a に示したように行った。図 3b には熱処理温度に対する銅イオン透過速度をプロットした結果を示す。熱処理温度の増加とともに透過速度が

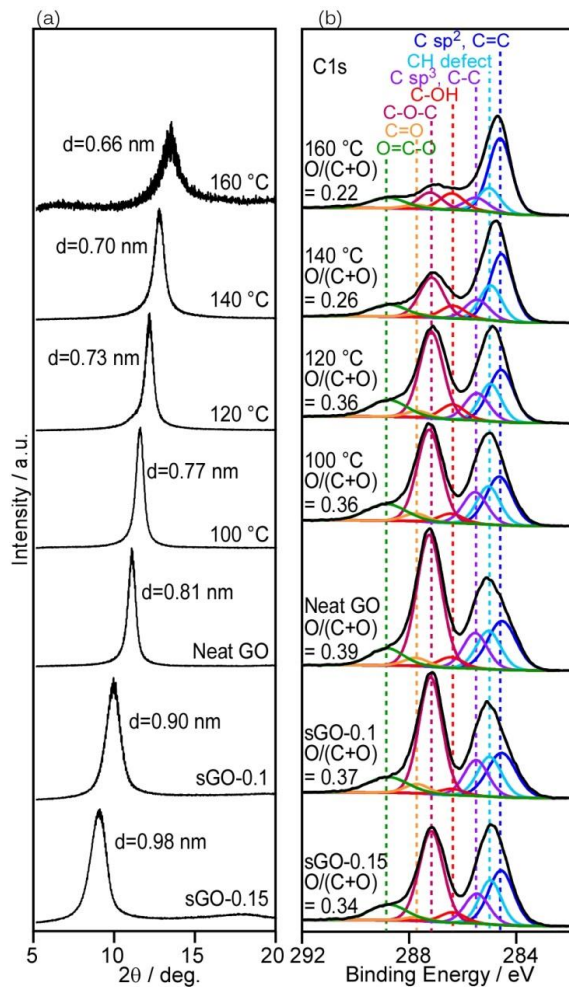


図 2. GO、rGO、sGO 自立膜の(a)XRD パターン、(b)C1s XPS スペクトル

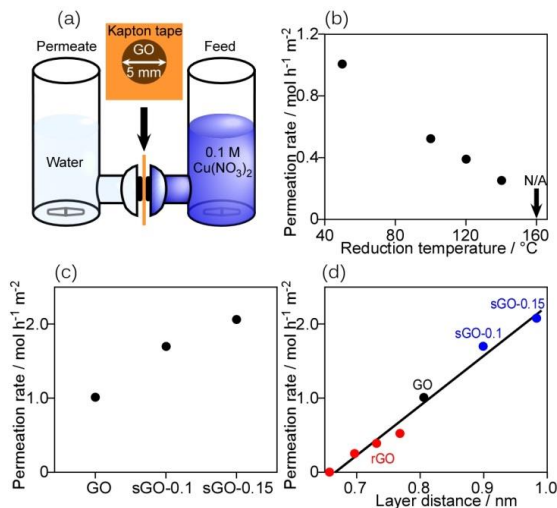


図 3. (a)GO 自立膜を通した銅イオンの透過試験イラスト図、(b)rGO 自立膜の熱処理温度と透過速度の関係、(c)sGO 自立膜の硫酸添加量と透過速度の関係、(d)層間隔と透過速度の関係

減少していることが示された。160 °Cの熱処理を行った rGO 自立膜を用いた場合、純粋側の銅イオンの濃度が測定装置の限界値を下回り、銅イオン透過の大部分をブロックできたことを示す。一方で、図 3c に示された硫酸添加量と銅イオン透過速度の関係では、硫酸の添加量増加とともに、透過速度が増加することが示された。希硫酸を 0.15 ml 添加し作製した sGO 自立膜を用いた場合、銅イオンの透過速度はほぼ 2 倍になった。結果として、銅イオンの透過速度を 0–2 mol h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> の範囲で正確に制御することに成功したと言える。図 3c には、自立膜の層間隔に対して銅イオンの透過速度をプロットしたグラフを示す。図から明らかであるように、層間隔と銅イオンの透過速度には直線関係があることが確認された。また、層間隔以外のファクター(酸素量など)とイオンの透過速度についても関係性を調査したが、密接な関係を見出すことはできなかった。すなわち、イオンの透過速度は層間隔により決定されると言える。イオンの透過速度をここまで正確に制御し、透過速度決定における重要因子を見出した報告は少なく、本研究結果は非常に重要であると言える。

#### 4.2. 多種金属イオンの透過

鉛イオン、鉄(III)イオンにおいて、GO 自立膜の透過速度を調査した。図 4 はその結果を示している。銅イオン、鉛イオン、鉄(III)イオンの GO 膜を通した透過速度は、鉛イオン > 銅イオン > 鉄(III)イオンの順に大きいことが確認できた。この透過速度の大小は、金属イオンの水和半径である鉄(III)イオン (0.475 nm) > 銅イオン (0.419 nm) > 鉛イオン (0.401 nm) の順序と反対の関係にあり、イオンの水和半径も透過速度を決める重要なファクターであることが予測される。

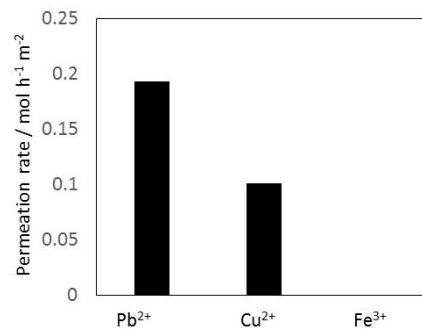


図 4. GO 自立膜を通した銅イオン、鉛イオン、鉄(III)イオンの透過速度

銅イオンと鉛イオンの 2 種混合溶液を用いた透過試験も実施した。結果を図 5 に示す。鉛イオンは単一イオン溶液を用いた試験と同程度の速度で GO 膜を透過するが、銅イオンの透過速度は 2 種混合溶液を用いた場合非常に小さく、140 °C で熱還元し層間隔を狭めた GO 膜を通した透過速度(図 3)と同程度であった。この銅イオンの透過速度は、鉛イオ

ンと比較して1桁以上も遅く、この差を利用することで混合溶液から2つのイオン種をある程度分離することが可能であると言える。

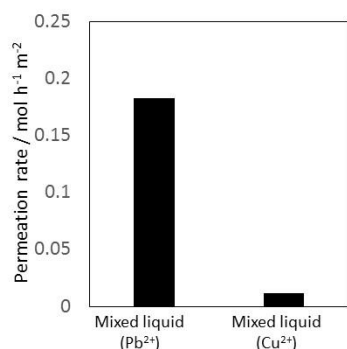


図 5. GO 自立膜を通した鉛イオンと銅イオン混合溶液中の鉛イオンおよび銅イオンの透過速度

2 種混合溶液中での透過速度の差について、層間隔の観点から検討を行った。図 6 に金属イオンを含有する溶液に浸した後の GO 自立膜の XRD パターンを示す。金属イオン溶液に浸した GO 自立膜の層間隔は浸す金属イオン種により異なっており、その層間隔の大きさは、鉄(III)イオン>銅イオン>鉛イオンの順に大きかった。これはイオンの水和半径の大きさの順序と同じであり、水和半径に応じて層間隔が変化したと考えられる。銅イオンと鉛イオンの 2 種混合溶液に浸した GO 自立膜の層間隔では、鉛イオン含有溶液に浸した時とほぼ同等の層間隔になっていた。また、この層間隔は 140 °C で熱処理した rGO 自立膜を銅イオン含有溶液に浸したものとほぼ一致した。以上の結果から、2 種混合溶液中でのイオンの透過挙動も層間隔により説明することが可能であると言える。この結果は、イオンの分離性能を層間隔を制御することで自在に操作できることを示しており、GO を利用した分離膜研究において非常に重要な結果であると言える。

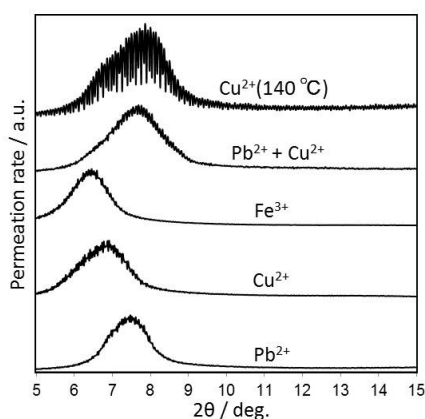


図 6. 銅イオン、鉛イオン、鉄(III)イオン含有溶液に浸した GO 自立膜、鉛イオンと鉄(III)イオン混合溶液に浸した GO 自立膜、銅イオン含有溶液に浸した 140 °C 熱処理した rGO 自立膜の XRD パターン

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- 1) T. Goto, K. Hatakeyama (8 番目), 他 13 名 “Thermally conductive tough flexible elastomers as composite of slide-ring materials and surface modified boron nitride particles via plasma in solution” *Applied Physics Letters*, 112, 101901 (2018). 査読あり
- 2) K. Hatakeyama (1 番目), 他 7 名 “The Effect of Layer Distance and Oxygen Content for Tuning Ion Permeation through Graphene Oxide Membrane” *Chemistry Letters*, 47, 292-295 (2018). 査読あり
- 3) K. Hatakeyama, K. Awaya, M. Koinuma, Y. Shimizu, Y. Hakuta, Y. Matsumoto “Production of Water-Dispersible Reduced Graphene Oxide without Stabilizers using Liquid-Phase Photoreduction” *Soft Matter*, 13, 8353-8356 (2017). 査読あり
- 4) K. Wakata, K. Hatakeyama (4 番目), (他 8 名) “Role of hydrophilic groups in acid intercalated graphene oxide as a superionic conductor” *RSC Advances*, 7, 21901-21905 (2017). 査読あり
- 5) C. Ogata, K. Hatakeyama (4 番目), 他 5 名 “All-Graphene Oxide Flexible Solid-State Supercapacitors with Enhanced Electrochemical Performance” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 26151-26160 (2017). 査読あり
- 6) K. Awaya, K. Hatakeyama, M. Koinuma, Y. Matsumoto “Surface State Change Effects of Electrochemically Oxidized/Reduced Glassy Carbon on Electrochemical Capacitance” *Chemistry Letters*, 46, 1030-1032 (2017). 査読あり
- 7) A. Miyamoto, K. Hatakeyama (4 番目), 他 5 名 “Solid Electrolyte Gas Sensor Based on a Proton-Conducting Graphene Oxide Membrane” *ACS Omega*, 2, 2994-3001 (2017). 査読あり
- 8) M. R. Karim, K. Hatakeyama, M. Koinuma, S. Hayami “Proton Conductors Produced by Chemical Modifications of Carbon Allotropes, Perovskites and Metal Organic Frameworks” *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 7243-7256 (2017). 査読あり
- 9) C. Ogata, K. Hatakeyama (3 番目), 他 4 名 “All-graphene oxide device with tunable supercapacitor and battery

behaviour by the working voltage”  
Chemical Communications, 52,  
3919-3922 (2016). 査読あり

- 10) A. Miyamoto, K. Hatakeyama (3 番  
目), 他 5 名 “Electrochemical  
Detection of Hydrogen using  
Two-Dimensional Carbon Nanosheets”  
ECS Transactions, 75(16), 39-45  
(2016). 査読あり

[学会発表] (計 5 件)

- 1) 畠山一翔、栗屋恵介、鯉沼陸央、清水禎  
樹、伯田幸也、松本泰道「pH 調整光還元  
による水への高分散還元酸化グラフェン  
の作製」グラフェン・酸化グラフェン  
合同シンポジウム、東京、2017 年 12 月
- 2) K. Hatakeyama、(他 3 名) “The Factor of  
Ion Permeation through Graphene Oxide  
Membrane” RPGR2017, Singapore  
September 2017.
- 3) 第 7 回酸化グラフェンシンポジウム  
畠山一翔「酸化グラフェン膜のイオン透  
過特性」第 8 回酸化グラフェンシンポジ  
ウム(招待講演)、熊本、2017 年 6 月
- 4) 畠山一翔、谷口貴章、鯉沼陸央、速水真  
也、松本泰道「高いプロトン伝導性と熱  
安定性を有した石炭酸化物」第 6 回酸化  
グラフェンシンポジウム、福岡、2017  
年 6 月
- 5) K. Hatakeyama, (他 4  
名) ” Proton/Electron Mixed  
Conducting Property of Graphene  
Oxide” RPGR2016, Korea, September  
2016.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

畠山一翔 (Hatakeyama Kazuto)  
産業技術総合研究所・材料・化学領域・研  
究員  
研究者番号：30773965

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし

## (4) 研究協力者

廣瀬恭典 (Hirose Kyosuke)  
熊本大学・学生  
松本泰道 (Matsumoto Yasumichi)  
熊本大学・理事  
鯉沼陸央 (Koinuma Michio)  
熊本大学・准教授  
谷口貴章 (Taniguchi Takaaki)  
物質材料研究機構・主任研究員