

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750135

 研究課題名（和文）ハイブリッド界面接合技術を基盤とした超分子リチウムイオン電池
 創製への挑戦

 研究課題名（英文）Fabrication of supramolecular Li-ion battery based on hybrid
 interface technology

研究代表者

遠藤 洋史 (ENDO HIROSHI)

東京理科大学・工学部・助教

研究者番号：90455270

研究成果の概要（和文）：高分子・界面化学からのアプローチによりグラフェンへの化学修飾や酸化チタン粒子、白金粒子との複合化、コロイド粒子を鋳型としたグラフェン多孔質構造の構築を行い、種々の構造体における特性評価を行った。グラフェンへのナノ粒子高密度担持に成功し、有用な触媒性能を見出すことに成功した。本技術を拡張することで、グラフェンのもつ潜在性能をさらに引き出すことが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Graphene, a one-atom layer of graphite, possesses a unique two-dimensional structure and excellent mechanical, thermal, and electrical properties. In this study, we prepared reduced GO/TiO₂ nanocomposite with photocatalytic ability using polymer modified GO, 3D-microporous structure using core-shell PS particle /GO composite for electrochemical capacitor and dendritic-Pt catalysts on rGO (reduced graphene oxide) catalyst support for high-performance PEFC.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：グラフェン、触媒、酸化チタン、白金ナノ粒子、キャパシタ

1. 研究開始当初の背景

再生エネルギーの有効利用やCO₂排出、地球温暖化抑止といった環境低負荷の観点から省エネ・グリーン社会の実現に向けたキーデバイスとして、燃料電池(PEFC)や大容量キャパシタの高性能化が求められている。貯蔵媒体の容量向上やフレキシブル性が、システムの高効率化・多目的性の鍵をにぎっていることから、①精密なナノ構造制御を適用すること、②結晶性活物質の充填率を高めること、③電解質との接触面積が大きな自立性電極材を設計することが必要となる。しかしながら、現在利用されている材料、特に高電圧・高密度エネルギーが得られるグラファイト系負極電極材のほとんどはバルク材の炭化によって製造されているため、製造時の制御因子が少なく、精密な構造制御までには至っていない。

部材や構造制御法を含めた新たな設計指針が喫緊の課題といえる。

2. 研究の目的

上記の課題を克服すべく本申請研究では高分子・界面化学からのアプローチによりグラフェンへの化学修飾を主体とした分散制御や種々のナノ粒子とのハイブリッド化技術の探索・検討を目的とした。またハイブリッド体の触媒能やキャパシタ性能を検討することで従来のグラフェン材料・デバイスとの差異・特性を見いだすことを目指した。

3. 研究の方法

(1)酸化グラフェン(GO)ナノシートの合成

GOの合成は既往の modified Hummers 法に従い酸化処理を行い、超音波処理を経て得た。

酸化処理に伴うエポキシ基(COC)、水酸基(COH)、カルボニル基(CO)、そしてカルボン酸基(COOH)といった酸素官能基生成や層間距離の拡大は赤外分光(IR)や X 線回折(XRD)測定から、また AFM 測定にて形状を確認した(図 1)。

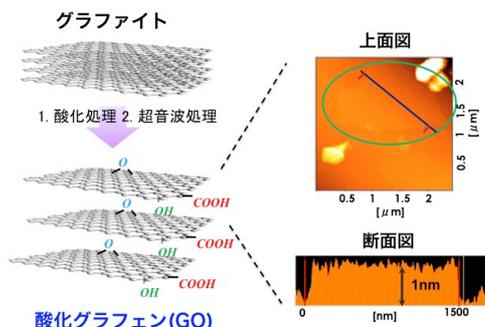


図 1 : 酸化グラフェン(GO)の作製スキームと AFM 像(上面図において丸で囲った部分に GO が単離)

(2) 酸化チタン担持能を有する高分子修飾グラフェンの合成

GO に開始剤として 2-bromoisobutryl bromide を求核置換反応により導入後、2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA)モノマーを用いて原子移動ラジカル重合(ATRP)法により GO-PDMAEMA を合成した。続いて GO-PDMAEMA の水/エタノール分散溶液に tetra-n-butyl titanate(TnBT)を添加して PDMAEMA 鎖に酸化チタンを高密度に生成・吸着させた GO-PDMAEMA/TiO₂を得た。最後に窒素雰囲気下で 550 °C に加熱処理することで PDMAEMA 鎖を除去した(図 2)。この時、チタン結晶構造および GO から電子移動度の高い還元体(RGO)への変性が同時に進行する。得られた複合体(RGO/TiO₂)をメチレンブルー(MB)水溶液に分散後、UV 照射の経過時間に対して MB の分解過程を UV-vis 測定することで光触媒活性を評価した。

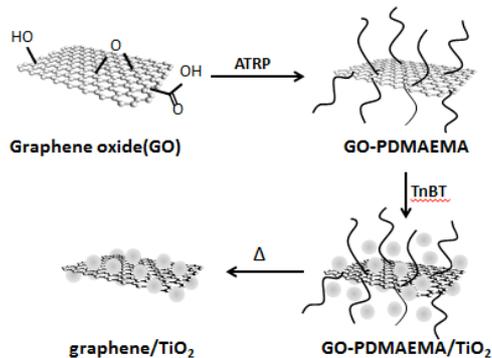


図 2 : PDMAEMA 修飾による TiO₂ 担持スキーム

(3) 多孔質グラフェンキャパシタの作製

GO と懸濁重合法により合成したポリスチレン (PS) 粒子 (粒径: 500 nm) を水中、室温下で 24 h 攪拌して粒子表面に GO が被覆された張り子状 (コア-シェル構造) の PS/GO 複合体を得た。この PS/GO を導電性高分子である PEDOT-PSS と混合し、基板の上にキャスト、乾燥後、テンプレートである PS をトルエンに浸漬して除去した (図 3(a))。得られる 3 次元多孔体は、PS が除去された PEDOT-PSS 母材空隙壁面に GO が張り付いた特異な構造をしている。また、サイクリックボルタンメトリー (CV) により電気化学的挙動を調べた。

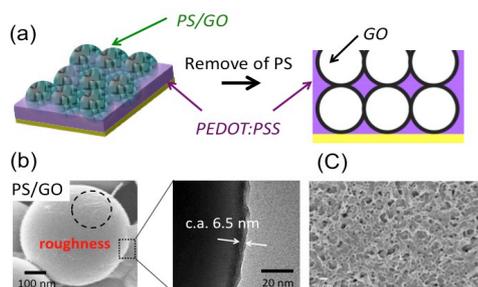


図 3 : (a)多孔質グラフェン構造の作製スキーム、(b) PS/GO および(c)多孔質構造体の SEM 画像

(4) 高性能 PEFC を指向した白金ナノ粒子との融合

GO 分散液にヒドラジンおよびアンモニア水を所定量加え、加熱攪拌 (95 °C, 1 h) して RGO を得た。一方、 dendritic白金ナノ粒子は白金前駆体 (K₂PtCl₄) に分散安定剤として水溶性高分子のポリビニルピロリドン (PVP)、還元剤としてアスコルビン酸を順次加え、室温下で 60min 反応させて合成した。両者を重量比 1:1 の割合で混合し D-Pt/RGO 複合体を作製した。得られた複合体の触媒評価は回転リングディスク電極装置 (RRDE) を用いて、酸素還元反応 (ORR) によって得られる電流密度 (j_d) と立ち上がり電位 (E_{on}) から評価した。

4. 研究成果

(1) GO ナノシートの特性評価

AFM 測定の結果、大きさが約 1 μm² で膜厚が約 1 nm (GO₂~3 層分) の断片として取り出すことができた。GO へ化学修飾する際には溶媒の選択、すなわち GO の溶媒分散性も重要なファクターとなる。前述したように GO 表面には種々の酸素官能基が生成されるため、幅広い極性溶媒に分散できることが確かめられた(図 4)。

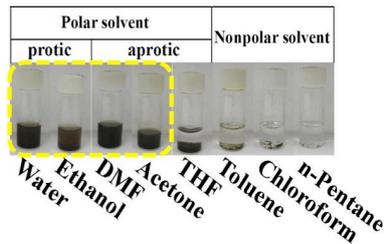


図4：各溶媒におけるGOの分散性評価

(2) 酸化チタン担持グラフェンの特性評価

TiO₂ 担持前後における表面形態を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察した結果、GO-PDMAEMA では表面が滑らかであったのに対し(図 5(a))、GO-PDMAEMA/TiO₂ においては表面に粗い凹凸が出現した(図 5(b))。高分子鎖部において酸化チタンが良好に生成したと言える。さらに、加熱処理前後の状態を X 線散乱(XRD)および X 線光電子分光法(XPS)により比較した。処理前では結晶構造がアモルファス状態であったが、処理後では光触媒活性の高いアナターゼ型へと転位していることが分かった。またグラフェンの酸素含有基の減少・消失から、還元体へ同時進行できたことが分かった。光触媒活性評価の結果、TnBT 濃度 3.0%付近で作製した複合体が最も高い触媒活性を示した。

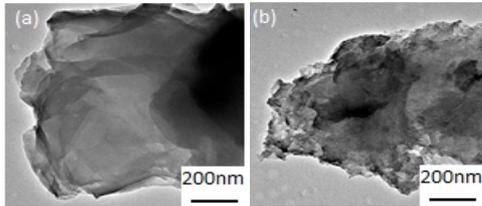


図5：TiO₂ 担持前後の TEM 画像

(3) 多孔質グラフェンの特性評価

PS/GO は PS 粒子単体と比較して表面が粗くなっており、表面に GO が吸着していることがわかった(図 3(b))。粒子表面上に吸着している GO の厚さは透過型電子顕微鏡 (TEM) より約 6 nm (約 20 層に相当) であった。鋳型粒子除去後においても、シェル部分に GO が積層状態を維持して残存していることが確認できた。3 次元多孔体の構造最適化を行うために PS/GO:PEDOT-PSS の配合比を種々変えたところ、濃度比が PS/GO:PEDOT-PSS = 1:0.1 (vol %) の時に最も表面積が大きい多孔構造体を得られることが分かった(図 3(c))。また CV 測定を行った結果においても、上記の濃度比の場合に波形が最も大きくなったことから、多孔空隙率が電極特性に大きく寄与していることが分かった。

(4) 白金ナノ粒子担持グラフェンの特性評価

図 6 に dendrimer 状白金ナノ粒子(a)および D-Pt/RGO 複合体(b)の TEM 像を示す。平均粒径は数十 nm でありマリモのような dendrimer 構造体をしていった。グラフェンへ担持後もバルクと同様の構造体を維持しており、比較的均一に吸着していることが分かった。また対流ボルタモグラムの結果から(図 7)、担持後は電位 (E_{on}) が 0.80 V から 0.95 V へと 20 % 向上し、電流密度 (j_d) も 0.50 mA/cm²V から 1.75 mA/cm²V へと 250 % もの劇的な向上を示した。これは電子伝導性が高いグラフェンに担持することによって、常にグラフェンから白金への電子授受が起るため反応が促進したと考えられる。

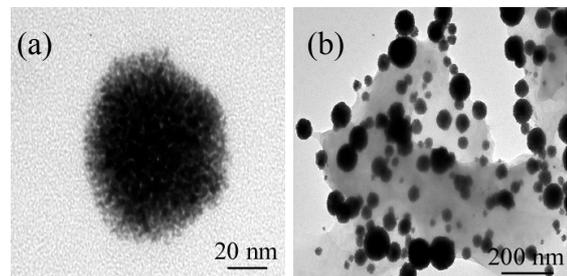


図6：dendrimer 状白金ナノ粒子(a)および D-Pt/RGO 複合体(b)の TEM 画像

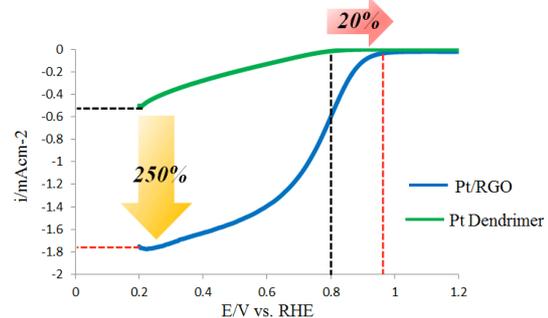


図7：dendrimer 状白金ナノ粒子(緑)および D-Pt/RGO 複合体(青)の対流ボルタモグラム

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 2 件)

(1) 遠藤洋史、河野文彦、金杉友成、河合武司 “ポリイオンコンプレックス型高分子修飾グラフェンフィルムを利用したフレキシブル成形加工” 表面科学 *in press* (2013) 査読有

(2) F. Delbecq, H. Endo, F. Kono, A. Kikuchi, T. Kawai “Incorporation of graphene into photopolymerizable hydrogels of N-acyl

glutnamides: Rheological and swelling behavior study of soft nanocomposite materials” *Polymer*, 54, 1064–1071 (2013) 査読有

〔学会発表〕(計 21 件)

- (1) 遠藤洋史・河野文彦・金杉友成・河合武司「機能性高分子修飾グラフェンナノシートによるフレキシブル成形加工」第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学 (2013 年 03 月 27-30 日)
- (2) 河野文彦・金杉友成・遠藤洋史・河合武司「高分子修飾型グラフェン含有フレキシブルゲル薄膜の作製と物性評価」第 24 回高分子ゲル研究討論会, 東京大学 (2013 年 1 月 16 日-17 日)
- (3) 金杉友成・河野文彦・遠藤洋史・河合武司「高分子修飾を利用した高密度酸化チタン担持グラフェンナノシートの作製」日本油化学会フレッシュマンサミット TOKYO 2012, 東京海洋大学 (2012 年 11 月 28 日)
- (4) 河野文彦・金杉友成・遠藤洋史・河合武司「グラフェン含有ポリイオンコンプレックス薄膜の作製」第 32 回表面科学学術講演会, 東北大学 (2012 年 11 月 20-22 日)
- (5) 猿橋友斗・河野文彦・遠藤洋史・河合武司「グラフェンナノシートと異形貴金属ナノ粒子との複合化」第 32 回表面科学学術講演会, 東北大学 (2012 年 11 月 20-22 日)
- (6) 金杉友成・河野文彦・遠藤洋史・河合武司「高分子修飾を利用した高密度酸化チタン担持グラフェンナノシートの開発」第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京工業大学 大岡山キャンパス (2012 年 10 月 14-17 日)
- (7) 河野和正・河野文彦・遠藤洋史・河合武司「グラフェン被覆コロイド粒子の集積制御による多孔質型キャパシタ電極開発」第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京工業大学 大岡山キャンパス (2012 年 10 月 14-17 日)
- (8) 河野和正・河野文彦・遠藤洋史・河合武司「グラフェン被覆コロイド粒子の集積制御法の確立」第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学 (2012 年 9 月 19-21 日)
- (9) 猿橋友斗・河野文彦・遠藤洋史・河合武司「グラフェンプラットフォーム上における貴金属ラズベリー粒子のナノ形態制御」第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学 (2012 年 9 月 19-21 日)
- (10) 河野文彦・横山貴博・金杉友成・遠藤洋史・河合武司「機能性ポリマー担持グラフェン材料の開発」第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学 (2012 年 9 月 19-21 日)
- (11) F. Kono, H. Endo, T. Kawai 「Surface functionalization of graphene oxide toward solid acid catalyst」 IUPAC World Polymer Congress (macro2012), VirginiaTech, Blacksburg, USA (2012 年 6 月 24 日-29 日)

- (12) 遠藤洋史・デルベック フレデリック・河野文彦・水野貴博・河合武司「グラフェン表面の先進ナノ加工 I-超分子ゲル融合によるフレキシブルコンポジット化」第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜 (2012 年 5 月 29 日-31 日)
- (13) 遠藤洋史・水野貴博・河合武司「グラフェン表面の先進ナノ加工 II-液-液界面場における酸化チタンとのハイブリッド機能化」第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜 (2012 年 5 月 29 日-31 日)
- (14) 遠藤洋史・河野文彦・水野貴博・河合武司「グラフェン表面の先進ナノ加工 III-スルホ基導入による固体酸触媒への展開」第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜 (2012 年 5 月 29 日-31 日)
- (15) 遠藤洋史・河野和正・河野文彦・河合武司「グラフェン表面の先進ナノ加工 IV-コロイド粒子を鋳型とした多孔体構築」第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜 (2012 年 5 月 29 日-31 日)
- (16) 河野和正・水野貴博・河野文彦・遠藤洋史・河合武司「グラフェン被覆コロイド粒子の集積制御と機能化」日本化学会第 92 春季年会, 慶応義塾大学 (2012 年 3 月 26 日)
- (17) 遠藤洋史・河野和正・水野貴博・河野文彦・河合武司「Functional Accumulation of Colloid Particle and Chemical Modified Graphene」第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜開港記念会館 (2011 年 12 月 21 日)
- (18) 遠藤洋史・河野和正・水野貴博・河野文彦・河合武司「高性能シャボン電池開発に向けた自立性コロイド粒子膜と修飾グラフェンの機能集積」第 60 回高分子討論会, 岡山大学 (2011 年 9 月 30 日)
- (19) 遠藤洋史・河野文彦・水野貴博・河野和正・河合武司「ポリマー鎖担持フレキシブルグラフェンの作製と物性解析」第 60 回高分子討論会, 岡山大学 (2011 年 9 月 28 日)
- (20) 遠藤洋史・河野文彦・水野貴博・河合武司「自在修飾グラフェンナノシートの設計および展開」第 60 回高分子学会年次大会, 大阪国際会議場 (2011 年 5 月 25 日)
- (21) 遠藤洋史「精密界面接合技術を基盤としたフレキシブルリチウム電池開発に向けて」電子情報部会講演会(依頼講演), 新化学技術推進協会・東京 (2011 年 5 月 19 日)

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 遠藤洋史・河合武司 触媒の設計・反応制御事例集 “グラフェンへの化学修飾による触媒性能の向上” 技術情報協会出版, 230-234 (2013)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 1 件)

名称：ゲル化剤、それを用いた金属ナノ粒子
の製造方法及びグラフェンの製造方法
発明者：遠藤洋史・河合武司・デルベック フ
レデリック
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2012-110082 号
出願年月日：2012 年 5 月 11 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.tus.ac.jp/fac_grad/p/index.p
hp?636b](http://www.tus.ac.jp/fac_grad/p/index.php?636b)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤 洋史 (ENDO HIROSHI)
東京理科大学・工学部・助教
研究者番号：90455270