

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600076

研究課題名(和文)ラジカル制御による酸化グラフェン室温強磁性体・室温超伝導体の創出

研究課題名(英文)Development of graphene oxide based room temperature ferromagnets and superconductors by radical manipulation

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化グラフェンの還元により、室温強磁性体と室温超伝導体を創出することを本研究の狙いとした。酸化グラフェンの局所構造とマイクロ構造は還元手法により異なり、磁性も還元手法に依存することを明らかにした。この中で、光還元を行った場合は、炭素欠陥と部分的水素終端により強磁性を示すことを見出した。電気化学酸化還元グラフェンについては、還元によりラジカルが消滅し、再酸化によりラジカルが生成する、可逆的な反応を見出した。室温超伝導については達成することができなかったが、酸化グラフェン電気化学還元における巨大磁気抵抗の可能性と大疑似キャパシタンス容量を見出した。

研究成果の概要(英文)： This study have focused on development of new room-temperature ferromagnets and superconductors based on reduced graphene oxide. The reduced graphene oxides by electrochemical, thermal, photo, chemical, and hydrothermal approach yielded various graphene oxides with different local- and micro-structures to show magnetic properties depending on the reduction methods. In particular, photo-reduced graphene oxide have carbon vacancies with partial hydrogen terminations, which gave ferromagnetic properties. We also found that electrochemical reduction removed carbon radicals, while re-oxidation gave carbon radicals, where these reactions were reversible. Although we could not archive to find out the room-temperature superconductivities in our samples, we revealed potential of giant magneto-resistance and large pseudo-capacitance in electrochemically reduced graphene oxide.

研究分野：無機材料化学

キーワード：グラフェン 酸化グラフェン 強磁性 超伝導

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンの酸化物、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り、そのため様々な化学的機能性を示す。我々はこれまで、GOの高プロトン伝導、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。我々はGOを光還元することで室温強磁性が発現することも報告している。さらにGOをアルカリ処理することで、もともと反磁性のGOが強磁性化し、それを酸処理すれば反磁性に戻ることを見出した。この新現象は局在スピン源となるラジカル種がpHに依存して生成/消滅することに由来すると解釈できる。このことはGO磁性体では化学反応により磁性をスイッチングできることを示しており、外部応答性を利用した新規な磁気センサーや磁気メモリーの創出を期待させる。また、最近、グラファイトを水処理するとC-H結合等の官能基生成により微小領域で室温超伝導状態となるという驚くべき実験結果が報告された。したがって、GOの官能基制御により室温超伝導材料をも創出できる可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究でGOをベースとした新規な室温強磁性体と超伝導体の創製を目指した。そのため、種々の手法で化学的処理したGOを合成し、組成、構造、磁化測定により磁性を発現させる官能基・欠陥を実験的に明らかにすることを第一の目的とした。さらに、第一原理計算を用いて、磁性発現メカニズムを理論的に解明することも目的の一つとした。

### 3. 研究の方法

#### a) サンプル作製

光還元: GO水分散液に対し、窒素通気下でXeランプを照射した。照射時間を変化させることにより、酸化度を調整した。

酸/アルカリ処理: GO水分散液のpHを3→11→3→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。

#### b) 磁性評価

GO膜の磁性(磁場依存性と温度依存性)はSQUIDで測定した。磁化測定では超伝導状態による完全反磁性が起きるかもチェックした。

#### c) XPSによる官能基の定量分析

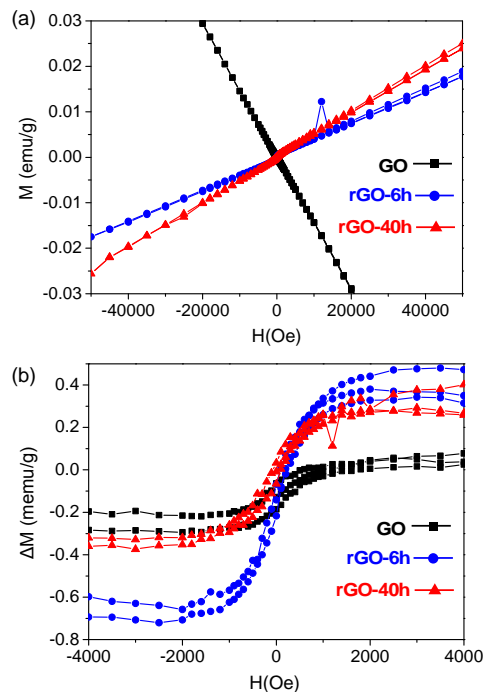
C1s XPSの分析による酸素官能基(COC, CO, COH, COOH)、炭素結合(C=C, C-C)、CH結合の完全解析を行った。

### 4. 研究成果

#### 光還元による酸化グラフェンの強磁性化:

図1aに室温条件で測定された未還元の酸化

グラフェン、6時間、40時間光還元された酸化グラフェン還元体の磁場-磁化曲線を示す。未還元の酸化グラフェンは反磁性を示し、一方で、光還元-酸化グラフェンは常磁性を示す。6時間から40時間に還元時間を増加させることにより、常磁性シグナルも増加する。したがって、還元時間の増加に伴い、より多くの電子スピンの酸化グラフェン中に生成したといえる。また、磁化-磁場曲線から反磁性、常磁性による直線成分を除去した場合、微弱ながら強磁性シグナルが観察された(図1b)。常磁性シグナルと同様に還元により、強磁性シグナル強度も増加した。ただし、40時間に還元時間を増加させた場合、飽和磁化がむしろ減少する。この原因は不明であるが、欠陥濃度が増加しすぎるとスピン間の強磁性相互作用が減少することを示唆する。また、磁化率の温度依存性についての測定も行ったが、超伝導転移を示唆するような反磁性転移はいかなる印加磁場、温度範囲で見られな



かった。

図1. (a) 室温下で測定された未処理酸化グラフェン、光還元酸化グラフェンの磁場-磁化曲線。(b) (a)から直線成分を除去した後の磁化(M)

XPS解析の結果、光還元によりエポキシ基が分解し、C-Hや炭素欠陥が生成することが示唆された。したがって、ダングリングボンド(ラジカル)を有した炭素欠陥構造が我々のサンプルにも存在する可能性がある。TEM観察でも光還元rGOは炭素欠陥を含んだ非常に乱れた構造を有することを明らかにした。40時間光還元によりRamanスペクトルのDバンド/Gバンド強度比が1.5倍程度増加するが、このような欠陥構造の生成によるものであると考えられる。

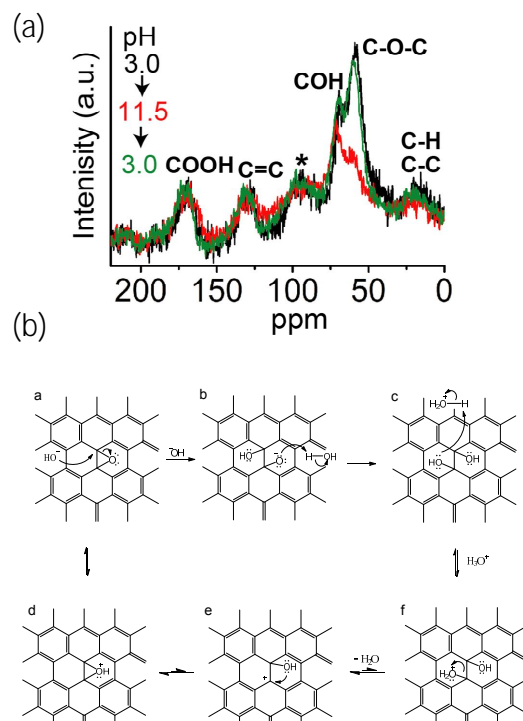
第一原理計算をもちいて、C-H 結合及び炭素欠陥が酸化グラフェン中の  $sp^2$  ナノドメインの光学・磁気特性に与える影響について検討した。CH 結合や炭素空孔欠陥を導入した場合、ミッドギャップ準位(singly occupied molecular orbital, SOMO)が最高占有状態 (highest occupied  $\pi$  states, HOPSS)と最高占有状態 (lowest unoccupied  $\pi$  states, LUPSs)中に導入され、さらに水素化された構造の場合、SOMO 状態は占有状態のアップスピンと非占有のダウンスピン状態に分離することを明らかにした。部分電荷密度を計算することにより、SOMO は欠陥に局在することが明らかとなった。水素化された構造ではアップスピン電荷は水素化サイトに局在しており、ナノドメイン全体としてダウンスピン電荷を上回っている。計算結果と実験結果から、光還元により水素化されたベール面と炭素欠陥サイトが生成され、磁性が変化すると矛盾なく解釈できる。以上、光還元により CH 欠陥由来の局在スピンの導入され、その一部が強磁性化することを実験と理論計算から見出した。

#### 酸アルカリ処理による酸素官能基変化：

酸アルカリ処理により GO の磁性は反磁性、強磁性に可逆的に変化する。ここでは、その際に起きる化学反応について以下詳細に検討し、反応モデルを構築した。まず、 $^{13}\text{C}$  NMR,  $\text{C}1\text{s}$  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 2a 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  $^{13}\text{C}$  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  $\text{C}1\text{s}$  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  $20\text{cm}^{-1}$  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  $10^{-9}\text{S/cm}$  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  $\pi$  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 1b 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

図 2. (a) pH 増減に伴う  $^{13}\text{C}$  SSNMR スペクトルスペクトルの変化。\*ピークはラクト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

なる。またアルカリ条件下、 $80^\circ\text{C}$  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、 $\text{CO}_2$  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。ただし、上記モデルでは GO 磁性の pH 依存性を直接説明することはできない。したがって、中間体として存在する炭素ラジカルが何らかの機構で、準安定化、不安定化する可能性がある。実際、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り、その基礎は確立されていない。エポキシ基の開閉反応は GO の物理的・化学的性質を理解するために新規かつ重要なコンセプトとなるであろう。

その他、超伝導化を目指して、上記以外の様々な還元法(電気化学還元、水熱還元、化学還元、熱還元)を試したが、超伝導の兆候は見られなかった。本研究を通して、GO の室温強磁性化については前進したと言えるが、超伝導化については引き続き挑戦が必要である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

1. 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)
2. 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)
  3. 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).
  4. K. Matsuzaki, T. Taniguchi, T. Y. Matsumoto, and M. Hara, "Effects of gas molecules on an ultraviolet photodetector with a single-layer titania nanosheet", *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 033104 (2015)
  5. K. Hatakeyama, M. S. Islam, M. Koinuma, C. Ogata, T. Taniguchi, A. Funatsu, T. Kida, S. Hayami, and Y. Matsumoto, "Super proton/electron mixed conduction in graphene oxide hybrids by intercalating sulfate 9ons", *J. Mater. Chem. A*, **3**, 20892-20895 (2015)
  6. T. Taniguchi, H. Yokoi, M. Nagamine, H. Tateishia, A. Funatsu, K. Hatakeyama, C. Ogata, M. Ichida, H. Ando, M. Koinuma, and Y. Matsumoto, "Correlated optical and magnetic properties in photoreduced graphene oxide", *J. Phys. Chem. C*, **118**, 28258-28265 (2014).
  7. K. Hatakeyama, H. Tateishi, T. Taniguchi, M. Koinuma, T. Kida, S. Hayami, H. Yokoi, and Y. Matsumoto, "Tunable graphene oxide proton/electron mixed conductor that functions at room temperature", *Chem. Mater.*, **26**, 5598-5604 (2014)
  8. K. Hatakeyama, M. R. Karim, C. Ogata, H. Tateishi, T. Taniguchi, M. Koinuma, S. Hayami, and Y. Matsumoto, "Optimization of proton conductivity in graphene oxide by filling sulfate ions", *Chem. Commun.*, **50**, 14527-14530 (2014).

〔学会発表〕(計5件)

1. 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.
2. T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, "A pH-driven, Reversible Oxygen Function Arrangement in Graphene Oxide", 6th Recent Progress on Graphene Research, Taipei, 2014年9月21日.

3. 谷口貴章, "GOの化学と溶液プロセスによるデバイス作製", 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 鹿児島, 2014年9月9日.
4. T. Taniguchi, "Engineering luminescent and magnetic properties of graphene oxide by photochemical Reactions", International union of materials research societies-the IUMRS international conference in Asia, 福岡, 2014年5月27日.
5. 横井裕之, 谷口貴章, 鯉沼陸央, 松本泰道, "酸化グラフェンの発光機構", 日本物理学会第69回年次大会, 神奈川, 2014年3月30日.

〔図書〕(計1件)

1. 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

(2) 研究分担者

横井 裕之 (YOKOI HIROYUKI)

熊本大学大学院・自然科学研究科・准教授  
研究者番号: 50358305