

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26288026

研究課題名(和文) グラフェンハイブリッドに基づいた協奏的多重機能創発

研究課題名(英文) Development of Synchronized Multi Functions Based on Graphene Hybrid

研究代表者

速水 真也 (Hayami, Shinya)

熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・教授

研究者番号：30321912

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、興味深いユニークな物性が発現する酸化グラフェン(GO)とその還元体である(rGO)を金属錯体とハイブリッド化させることにより、GO-金属錯体ハイブリッドならびにrGO-金属錯体ハイブリッドの創製を行った。rGOの前駆体であるGOは高いプロトン伝導性を示し、またGOを種々に還元したrGOは、p型半導体あるいはn型半導体の性質さらには強磁性的特性を示すことを明らかにした。さらに半導体であるグラフェンを光照射することにより水を分解する光触媒としての性質も見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we succeeded to develop GO-metal complex hybrids and rGO-metal complex hybrids with hybridizing graphene oxide (GO) and its reduced form (rGO), which have interesting unique properties. It was revealed that GO which is a precursor of rGO shows high proton conductivity and that rGO in which GO is variously reduced exhibits properties of p type semiconductor or n type semiconductor. We have also found the property as a photocatalyst that decomposes water by light irradiation for rGO.

研究分野：機能性材料

キーワード：酸化グラフェン ハイブリッド プロトン伝導 半導体

1. 研究開始当初の背景

安価な酸化グラフェン(GO)を還元して有名なグラフェンを作ろうとする試みが数多くなされたが、得られた還元体(rGO)は、グラフェンに似て非なるものであった。rGOは残留した酸素官能基や欠陥のため、グラフェンが持つ大きな電子移動度を示さなかった。一方、GOやrGO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している(図1)。

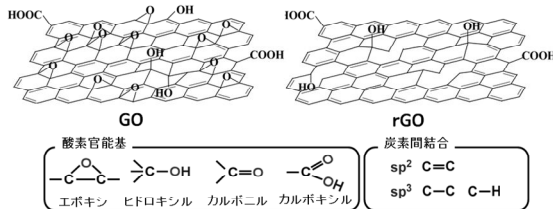


図1 GOおよびrGOの構造

安価な天然グラファイトを用いて多量合成可能なGOについては、急速に世界中で活発に研究が行われているにもかかわらず、本格的に研究しているのは国内で我々のグループだけである。GOやrGOの官能基や欠陥と機能性の関係は未だ明確でないが、我々のこれまでの研究において、GOのプロトン伝導性、rGOの磁気特性、半導体特性および光触媒能について明らかにしてきた。一方、金属錯体も様々な機能発現が可能であり、磁性、伝導性、触媒、ガス吸蔵、センサー、薬理作用など幅広く研究されている。申請者はこれまで動的電子状態(スピנקロスオーバー、磁性体、原子価異性、混合原子価など)の双安定性を利用した相転移化合物あるいは光誘起相転移化合物の研究を行ってきた。本研究はGOとrGOの官能基や欠陥と機能の関係を明らかにし、GO-金属錯体およびその還元体であるrGO-金属錯体のハイブリッド化合物において高機能材料を開発することにある。

2. 研究の目的

酸化グラフェン(GO)は、もともとグラフェン(rGO)を得る過程で得られる中間化合物であったが、このGOの非常に高いプロトン伝導性に着目し、燃料電池の固体電解質への応用が可能であることが分かった。またGOの還元によってrGOが得られるが、ヒドラジンによる化学還元を行えばp型、紫外線による光還元を行えばn型半導体特性を有するrGOを調達することができる。rGOのp型、n型の半導体特性の制御が可能になれば、炭素材料のみを用いたpn接合を実現することができ、太陽電池の開発へとつながると考えられる。さらにrGOを水中で紫外線照射すると、光触媒による水の分解が起こり水素の発生が起こり、またグラフェンの分解に伴い二酸化炭素が生成することが分かった。またrGOは還元の際、多数の欠陥が生じて、エッジのジグザグ構造の局在スピンの強磁性的

に相互作用して室温で磁気ヒステリシスを観測することにも成功している(図2)。

またGOは様々な酸素官能基を有しており負に帯電しているため、カチオン性の物質とハイブリッドを

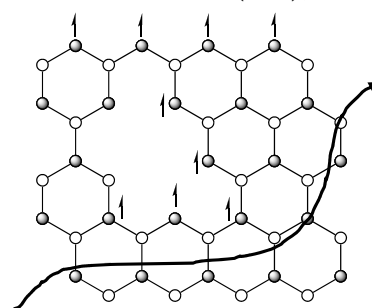


図2 rGOの局在スピンと伝導性。

形成する。すなわちプロトンやカチオン性有機物、アルカリ金属、遷移金属、希土類などの金属イオン、さらにはカチオン性の金属錯体ともハイブリッドを形成する。GOあるいはrGOが直接配

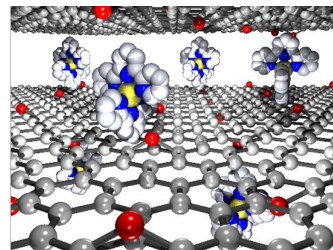


図3 GOやrGOナノシートと金属錯体とのハイブリッド

位子として金属イオンに配位することによって金属錯体の新たな方向性も視野に入れ、様々なGOおよびrGOのハイブリッドが可能である。さらにGOの酸素官能基を化学修飾し配位子を結合させ、得られたGO-Lに金属イオンを作用させることでGO-L-金属錯体ハイブリッドを構築できる。

このようなGOハイブリッドの多機能性プロトン伝導体、さらにその還元体であるrGOハイブリッドの半導体特性や磁気特性に基づいた多機能性を視野に入れ、本研究ではGOとrGOの官能基や欠陥と機能の関係について(i)GOのプロトン伝導性、rGOの半導体特性および磁気特性を明らかにし、これら単体の特異的な化学的性質を最大限に活用しつつ(ii)GOおよびrGOハイブリッド化合物を用いることによるプロトン伝導性、半導体特性および磁気特性のさらなる性能の向上、金属イオンや金属錯体の機能性に基づいた多機能性材料として開発することを目指している。

3. 研究の方法

酸化グラフェン(GO)とその還元体であるグラフェン(rGO)の官能基、欠陥と機能性の関係を明らかにし、GO、rGOおよびGOハイブリッド、rGOハイブリッドの機能創発を行う。まずGO、rGOに関して作製方法およびその条件を変化させることで官能基や欠陥の量を変化させ、プロトン伝導性や半導体特性あるいは磁気特性や磁気抵抗などの物性評価を行う。次に金属イオンや金属錯体によるGOハイブリッド、rGOハイブリッドを合成し、プロトン伝導性や半導体特性、磁気特性

や磁気抵抗といった機能性の向上やハイブリッド化による多機能化を目指す。また全期間を通して、第一原理計算を行い、理論的裏付けや予測などを行い、XPS、TEM、AFMなどで官能基と欠陥の結合状態や量などを常にチェックし、機能評価などの研究結果にフィードバックする。

4. 研究成果

グラファイト粉末の酸化は、Hummers法と呼ばれている手法で行った。その酸化グラファイトを超音波などを用いて水中で単層剝離することでGO薄膜を得ることができる。またrGOは、GOを還元して得ることができる。その還元手法としてヒドラジンをを用いた化学的還元、紫外線照射による光還元および電気化学的還元を行い、それぞれの特性を調べGOではプロトン伝導性の違い、rGOでは半導体特性の違いを明らかにすることができた。

GOのプロトン伝導について調べた結果、およそ $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ のプロトン伝導性を室温で示した。したがってGOは非常に大きなプロトン伝導性を示すことが分かり、また緩やかな湿度依存性に応答したプロトン伝導性も示した(図4)。

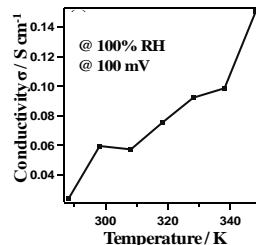


図4 GOのプロトン伝導性。

またGOは電子絶縁体であるのに対して、その還元体であるrGOは電子伝導性を示す。そこで、楕形電極や4端子電極に酸化度や還元法などが異なったGO、rGOサンプルに対して、直流抵抗を含めたインピーダンス測定を行い、電子(またはホール)伝導度とプロトン伝導を測定し、GOやrGOの酸化度、官能基、欠陥の状態との関係を検討を行った。ヒドラジン還元したrGOと光還元したrGOのKFM測定を行うことで、ヒドラジン還元したrGOがp型、光還元したrGOがn型の半導体特性を示すことを見出した(図5)。

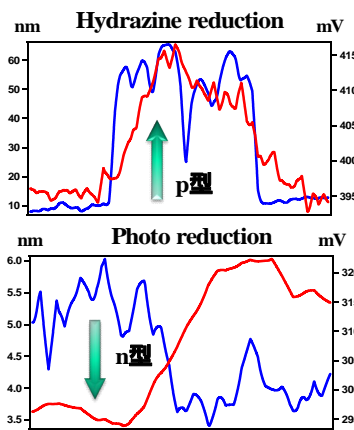


図5 異なる還元法によりrGOの半導体特性

さらにこれらを混ぜ合わせることでより良好なダイオード特性の発現を観測することに成功した。したが

って様々な条件下でのGOの還元で得られるrGOの半導体特性の制御あるいはその他の化学的還元や電気化学還元を用いることにより半導体特性の制御を試みた。またpn接合によるダイオード特性についても評価を行った。

GOはグラファイトを酸化して合成するため、グラフェン表面に酸素原子や水酸基あるいはカルボキシル基が付加して負に帯電しており、様々なカチオン性の物質と複合体を形成する。すなわち水素イオンやアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類などのイオンとハイブリッド化合物を形成させることができる。またカチオン性の機能性有機化合物や機能性金属錯体カチオンとのハイブリッド化では、磁性体や伝導体などとの複合化が可能である。これらの酸化グラフェン複合体は、酸化グラフェン水溶液にハイブリッド化させる物質の水溶液やアルコール溶液を加えるだけでハイブリッド化合物を形成することができ、容易にナノシートとして分散させることができる。酸化グラフェンハイブリッド化合物において、プロトン伝導性の向上と付加的な多機能性、例えば磁性や伝導性あるいは誘電性などの機能性を発現する。そこでGO-金属イオンやGO-金属錯体のハイブリッドを静電的な相互作用により容易にハイブリッドを合成し、これらのGOにおけるプロトン伝導や発光特性と金属イオンや金属錯体における磁性、伝導性、誘電性、発光特性などをハイブリッドさせることにより多重機能性を協奏的に発現させることができる。またここで得られたGOハイブリッドをヒドラジンをを用いた化学的還元、紫外線照射による光還元および電気化学的還元することにより、rGOハイブリッドを得ることが

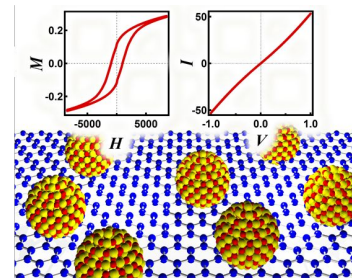


図6 rGO-CoOハイブリッドの強磁性-伝導特性

できる。例えばGO- Co^{2+} とのハイブリッドでは、還元後rGO- CoO のハイブリッドが形成され伝導性と磁性を併せ持つ非常に稀な物性を発現することに成功した(図6)。

rGOは伝導性や強磁性を示すため、金属イオンや金属錯体との協奏的多重機能性を発現させることに成功したといえる。

グラファイトを酸化することで作製されるGOナノシートは、そのナノシート表面に多数の酸素官能基(エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基など)を有しており、 sp^3 のドメインが広がり、マイナスの電荷を帯びている。したがって多層で積層させた時の層間距離は 9 \AA 程度と広がっている。一方で還元後の酸化グラフェン還元体(rGO)は、

酸素官能基のほとんどが脱離し、 sp^2 のドメインが広がり、電気伝導性が生じる。結果として - 相互作用が働いて層間は 3 \AA 程度に縮まると、層間に圧力効果が観測されるようになることが期待できる。還元手法として、熱還元を用いれば熱還元温度により、還元度をコントロールすることができるため、圧力を制御することができる。圧力を測定するディテクターとして相転移化合物(スピントロスコオーバー(SCO)磁性体、誘電体、伝導体)に着目した。相転移化合物は、相転移に伴う相転移温度を示すが、その相転移温度は圧力にも依存する。例えばSCO化合物は圧力に依存し、圧力を増加させるとSCO温度も上昇する。したがって、このような圧力に依存した

相転移温度から層間の圧力を見積もることに成功し、そのほかの様々な物質をインターカレートすることで、圧力下での物性発現およびナノコンプレッサーの開発に成功した(図7)。

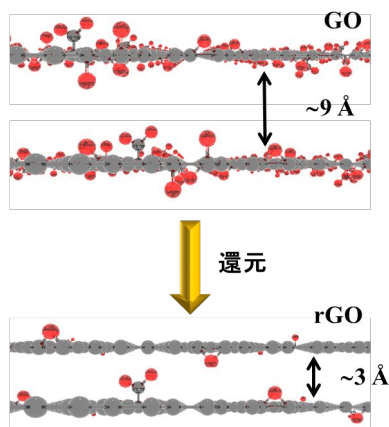


図7 GOから作製したGO膜を還元することで層間に圧力効果が生じる

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 20 件) 全て査読有

1. N. N. Rabin, M. R. Karim, Md. S. Islam, H. Ohmagari, N. Kameda, Y. Shudo, R. Ohtani, M. Nakamura, S. Hayami, Oxidation Route Dependent Proton Conductivities of Oxidized Fullerenes, *New J. Chem.*, 41, 14708-14712 (2017). DOI: 10.1039/C7NJ02964K
2. M. S. Islam, M. R. Karim, N. N. Rabin, R. Ohtani, M. Nakamura, S. Hayami, Oxygen functionalized porous carbon as single phase mixed electron/proton conductor and capacitance properties, *Chem. Lett.*, 46(12), 1828-1831(2017). DOI: 10.1246/cl.170677
3. Y. Sekimoto, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, L. F. Lindoy, S. Hayami, Tuneable pressure effects in graphene oxide layers, *Sci. Rep.*, 7, 12159 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-12444-x
4. H. Takehira, M. S. Islam, M. R. Karim, Y. Shudo, R. Ohtani, L. F. Lindoy, T. Taniguchi,

M. Osada, S. Hayami, Photoreduction Dependent p- and n-Type Semiconducting Field-Effect Transistor Properties in Undoped Reduced Graphene Oxide, *ChemistrySelect*, 2, 6941-6944 (2017). DOI: 10.1002/slct.201701509

5. Y. Shudo, M. S. Islam, M. R. Karim, N. N. Rabin, K. Wakata, R. Ohtani, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, Development of an all solid state battery incorporating graphene oxide as proton conductor, *Global challenges*, 1, 1700054 (2017). DOI: 10.1002/gch2.201700054
6. M. Tsutsumi, M. S. Islam, M. R. Karim, N. N. Rabin, R. Ohtani, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, Tri-functional OER, HER and ORR Electrocatalyst Electrodes from In Situ Metal-Nitrogen Co-doped Oxidized Graphite Rods, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 90, 950-954 (2017). DOI: 10.1246/bcsj.20170102
7. M. R. Karim, M. S. Islam, N. N. Rabin, H. Takehira, K. Wakata, M. Nakamura, R. Ohtani, K. Toda, S. Hayami, Interlayer Void Space as the Key Semipermeable Site for Sieving Molecules and Leaking Ions in Graphene Oxide Filter, *Chemistry Select.*, 2, 4248-4254 (2017). DOI: 10.1002/slct.201700503
8. K. Wakata, M. S. Islam, M. R. Karim, K. Hatakeyama, N. N. Rabin, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, S. Hayami, Role of hydrophilic groups in acid intercalated graphene oxide as a superionic conductor, *RSC Advances*, 2017, 7, 21901-21905 (2017). DOI: 10.1039/C7RA01634D
9. M. R. Karim, K. Hatakeyama, M. Koinuma, S. Hayami, Proton conductors produced by chemical modifications of carbon allotropes, perovskites and metal organic frameworks, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 7243-7256 (2017). DOI: 10.1039/C6TA10923C
10. M. R. Karim, S. Islam, N. N. Rabin, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, S. Hayami, Proton Conductivity of Graphene Oxide on Aging, *Aust. J. Chem.*, 70(5), 642-645 (2017). DOI: org/10.1071/CH16557
11. K. Wakata, M. R. Karim, M. S. Islam, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, S. Hayami, Superionic Conductivity in hybrid of 3-hydroxypropanesulfonic Acid and Graphene Oxide, *Chem. Asian J.*, 12, 194-197 (2017). DOI: 10.1002/asia.201601488
12. M. S. Islam, M. R. Karim, S. Islam, J. Kim, N. N. rabin, R. Ohtani, M. Nakamura, S. Hayami, In Situ Generation of Silicon Oxycarbide Phases on Reduced Graphene Oxide for Li-Ion Battery Anode, *Chemistry*

- Select*, 1, 6429-6433 (2016). DOI: 10.1002/slct.201601363
13. M. R. karim, M. S. Islam, K. Hatakeyama, M. Nakamura, R. Ohtani, M. Koinuma, S. Hayami, Effect of Interlayer Distance and Oxygen Content on Proton Conductivity of Graphite Oxide, *J. Phys. Chem. C*, 120, 21976-21982 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06301
 14. M. S. Islam, M. R. Karim, K. Hatakeyama, H. Takehira, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, S. Hayami, Thermally Stable Super Ionic Conductor from Carbon Sphere Oxide, *Chem. Asian J.*, 11, 2322-2327 (2016). DOI: 10.1002/asia.201600835
 15. Y. Murashima, M. R. Karim, R. Furue, T. Matsui, H. Takehira, K. Wakata, K. Toda, R. Ohtani, M. Nakamura, S. Hayami, Reduced Graphene Oxide-Transition Metal Hybrids as p-Type Semiconductors for Acetaldehyde Sensing, *Inorg. Chem. Front.*, 3, 842-848 (2016). DOI: 10.1039/C6QI00058D
 16. T. Matsui, M. R. Karim, H. Takehira, M. Nakamura, R. Ohtani, M. Koinuma, S. Hayami, Photocurrent Generation of Graphene Oxide Hybrid with Ru(II) Complex, *Chem. Lett.*, 45, 365-367 (2016). DOI: org/10.1246/cl.151123
 17. K. Hatakeyama, C. Ogata, M. Koinuma, T. Taniguchi, S. Hayami, K. Kuroiwa, Y. Matsumoto, Coal Oxide as a Thermally Robust Carbon-Based Proton Conductor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(41), 23041-23046 (2015). DOI: 10.1021/acsami.5b06470
 18. K. Hatakeyama, Md. S. Islam, M. Koinuma, C. Ogata, T. Taniguchi, A. Funatsu, T. Kida, S. Hayami, Y. Matsumoto, Super proton/electron mixed conduction in graphene oxide hybrids by intercalating sulfate ions, *J. Mater. Chem. A*, 3, 20892-20895 (2015). DOI: 10.1039/C5TA05653E
 19. Y. Murashima, M. R. Karim, N. Saigo, H. Takehira, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, L. F. Lindoy, K. Kuroiwa, S. Hayami, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Hybrids with Spin Crossover Iron(III) Complexes, *Inorg. Chem. Front.*, 2, 886-892 (2015). DOI: 10.1039/C5QI00097A
 20. Y. Murashima, R. Ohtani, T. Matsui, H. Takehira, R. Yokota, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, Coexistence of Electrical Conductivity and Ferromagnetism in a Hybrid Material Formed from Reduced Graphene Oxide and Manganese Oxide, *Dalton Trans.*, 44, 5049-5052 (2015). DOI: 10.1039/C5DT00299K

〔学会発表〕(計 5 件)

1. S. Hayami, ACCC2016, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Hybrids, Melbourne, 2017.7.23-28.
2. S. Hayami, Seminar in Duke University, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Hybrids, Durham, 2017.3.3.
3. S. Hayami, Seminar in University of Valencia, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Hybrids, Valencia, 2017.2.3.
4. S. Hayami, ICMM2016, Graphene Oxide Hybrids with spin crossover compounds, Sendai, 2016.9.4-8.
5. S. Hayami, 8th ISNSC, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Hybrids, Brisbane, 2016.8.14-17.

〔図書〕(計 2 件)

1. K. Hatakeyama, S. Hayami, Y. Matsumoto, Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials (T. Nakato et al. Eds.), Springer, Graphene Oxide based Electrochemical System, 331-346 (2017).
2. 畠山一翔, 竹平 裕, 村島祐介, 速水真也, 酸化グラフェンの機能と応用, 松本泰道 監修 シーエムシー出版, 酸化グラフェンのプロトン伝導と電気伝導, 101-135 (2016).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: グラフェン及び化学修飾グラフェンの製造方法

発明者: 真下 茂、速水真也、竹平 裕

権利者: 真下 茂、速水真也、竹平 裕

種類: 特許

番号: 特願 2016-119006

出願年月日: 平成 28 年 6 月 15 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/~hayami/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

速水 真也 (HAYAMI, Shinya)

熊本大学・大学院先端科学研究部・教授

研究者番号: 30321912

(3)連携研究者

松田 真生 (MATSUDA, Masaki)

熊本大学・大学院先端科学研究部・教授

研究者番号: 80376649

(4)研究協力者

黒岩 敬太 (KUROIWA, Keita)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：70336006