

令和元年6月10日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13985

研究課題名（和文）オールカーボン太陽電池および燃料電池を指向した新規化学修飾グラフェン材料開発

研究課題名（英文）Development of novel chemically modified graphene materials for all-carbon solar cells and fuel cells

研究代表者

船津 麻美（Funatsu, Asami）

熊本大学・大学院先端科学研究部（理）・助教

研究者番号：00758956

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、すべてがグラフェン誘導体からなるオールカーボンを目指した各種デバイス（太陽電池、燃料電池、スーパーキャパシタ等）を指向した材料開発を目的とした。これを達成するために、まず酸化グラフェンの確認から開始し、GOの性能を上回る材料を展開するために、表面修飾による表面電荷制御、新しいナノシートの合成し、これらに成功した。さらに、それぞれを組み合わせた新しい材料の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

資源の少ない日本で、身の回りにある材料（炭素）を基本素材として、デバイスを構成できる可能性を秘めたオールカーボンを目指していることに社会的意義があり、それを果たせるための材料の種類や用途を広げるために、材料の解析および新しい修飾、様々な種類の材料への展開方法を構築するという点で、新規性があり、学術的にも意義があるということができる。

研究成果の概要（英文）：In this research, we aimed at development of materials using all carbon which consists of graphene derivatives for various devices (solar cell, fuel cell, supercapacitor, etc.) .

We succeeded in surface charge control by surface modification, synthesis of new nanosheets, and so on, in order to develop materials that exceed the performance of GO. Furthermore, we succeeded in developing new materials combining each.

研究分野：無機材料

キーワード：ナノシート 酸化グラフェン 無機材料 表面修飾 表面分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) 酸化グラフェンとは

酸化グラフェン(GO)は、表面に様々な官能基や欠陥を有している特異な物質である。GOは、安価な天然グラフェンとの酸化および剥離により簡単・大量に合成できる。さらに、グラフェン骨格に様々な酸素官能基を付加した構造を持つため、高いプロトン伝導性を示す。

### (2) 還元型グラフェン(rGO)とは

GOを還元したrGOは、その還元手法(熱・化学・電気化学・光等)により電子電導度の制御ができることが確認できている。そのため、これらの特性を活かした燃料電池や太陽電池といったデバイス化への糸口が見出されつつある。

### (3) 表面修飾法

GOは、高比表面積(約2600m<sup>2</sup>/g)を持ち、様々な官能基を有し、上記したように安価であるため様々な用途における担体として非常に使いやすい担体である。そこで、申請者らは、以前の研究においてGO表面のカルボキシル基に酵素タンパク質をアミド結合により固定化することより、トリプシン等の酵素の固定化に成功している。

## 2. 研究の目的

本研究では、すべてがグラフェン誘導体からなるオールカーボンを目指した各種デバイス(太陽電池、燃料電池、スーパーキャパシタ等)を指向した材料開発を行う。GOは、グラフェン骨格に様々な酸素官能基を付加した構造を持つため、高いプロトン伝導性を示し、更にGOを還元したrGOは、その還元手法(熱・化学・電気化学・光等)により電子電導度の制御ができることが確認できている。そのため、これらの特性を活かした燃料電池や太陽電池といったデバイス化への糸口が見出されつつある。しかしながら実際のデバイス開発のためには、単純なGOおよびrGOだけでは不十分であり、更なる機能構造が不可欠である。そこで、これらを達成するために様々な機能性分子、酵素などを用いた化学修飾グラフェン、多種類からなるヘテロ化酸化グラフェンを合成し、将来のデバイス化を見越した材料の提案(図1: 赤枠内が今回の研究ターゲット)を目的とする。

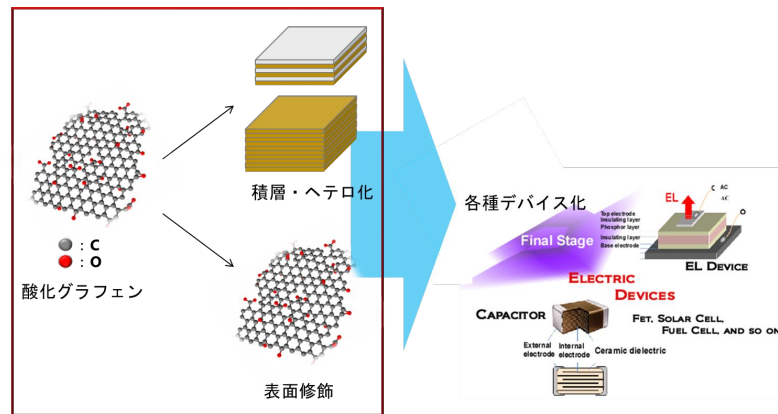


図1 研究展開イメージ

## 3. 研究の方法

### (1) ナノシートの設計と調整

#### 酸化グラフェンの合成

酸化グラフェンは、modified Hummers法を用い合成した。これらの成膜については、滴下法、Langmuir-Blodgett(LB)法、交互吸着(LbL)法を用い実施した。得られた酸化グラフェンは、各種物性(表面形状、組成、不純物、吸光度)を測定した。表面観察においては、原子間力顕微鏡による観察、SEM観察等を用い実施した。

#### その他ナノシート

酸化グラフェンとの積層用及び、比較用として数種類の酸化物/水酸化物ナノシートを固相法、溶液合成法を用い合成した。

### (2) 表面修飾法の検討

酸化グラフェンは、種々の官能基(カルボキシル基、エポキシ基、OH基等)を有する材料である。そのため、この官能基のカルボキシル基に活性エステル化法により修飾を検討した。

### (3) 積層化・複合化検討

得られた酸化グラフェンは、表面修飾GO、その他ナノシートを用い積層化・複合化を検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノシートの設計と調整

##### 酸化グラフェンの合成及び評価

合成した酸化グラフェンの表面観察像を図2に示した。これより1nm程度の厚みを持つ二次元

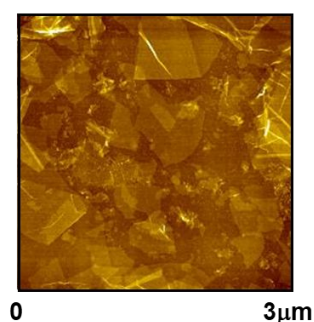


図2 酸化グラフェンのAFM観察像

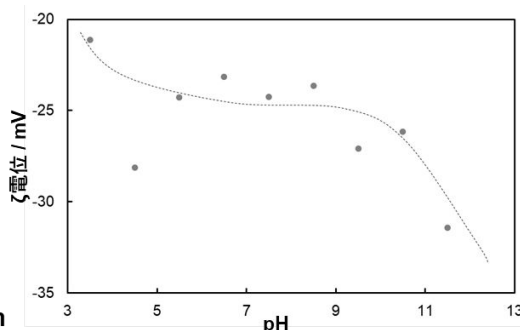


図3 酸化グラフェンのpHによるゼータ電位測定結果

構造材料が得られていることが確認できた。この酸化グラフェンをベースとし、表面修飾や積層構造を持つ状態にすることを目的としているために、酸化グラフェンの表面状態についてゼータ電位計を用い観測した。今回は、酸性から塩基性 (pH3 ~ 12) を変化させた状態での表面電位を計測した。その結果を図3に示した。これより、全領域においてマイナス電荷を帯びていること、塩基性になるほどマイナス電荷が強くなることが確認できた。

##### その他ナノシート

酸化グラフェンとの比較及び複合化を目指し、多種のナノシートの合成及び物性比較も実施した。中でも新しく酸化グラフェンとの相性等を考え合成した銅系のナノシートについて紹介する。まず、出発材料である水酸化銅層状化合物を合成した。数種類の溶液合成法(硝酸銅・三水和物を原料としドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を含むものと含まないもの1)、塩化銅とSDSを原料とするもの2))により作製した。ナノシートの剥離条件は溶媒や温度、攪拌時間などから検討した。

“層状化合物の剥離は層間距離の拡大が無限にまで進行した究極の姿と考えることができる”と言われており、このことを剥離と呼んでいる。そのため出発材料である層状化合物の結晶構造を維持しナノシート化するためには、不純物が少なく結晶性が高い層状化合物を合成すること、層状化合物からナノシートへ剥離する際の条件を検討することが最重要課題であると考え、これらに取り組んだ。まず層状化合物を数種類の合成法から検討した。Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>系を含む結晶ができていると同定した。次に合成した層状化合物からナノシートへ剥離するための条件を検討した。剥離には溶媒や温度、攪拌時間など様々な因子が関わっており、様々な分散媒を用いたコロイド溶液を比較し、ナノシートの有無を判断した。確認されたチンダル現象の状況より、ナノシートが存在している可能性があるものを抜粋し、AFMなどの分析より二次元構造の有無を確認した。これまでの報告例では、厚みが数nm程度のものしかなかったが、今回の検討により厚みが約0.5~1.0nm程度の非常に薄いナノシート構造を持つものが確認できており、新しいナノシートを合成することができたといえる(図4参照)。

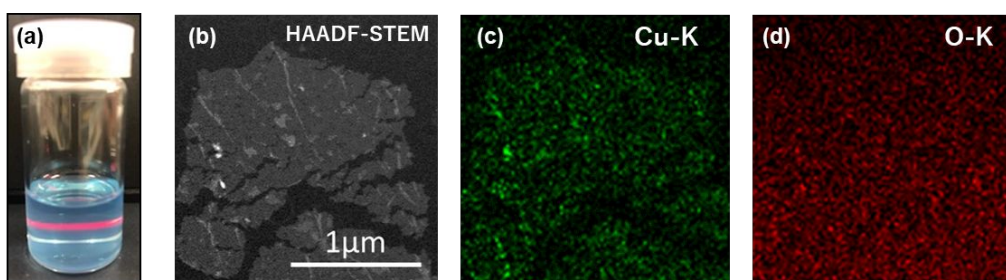


図4 銅系ナノシートの合成

(a) ナノシートコロイド溶液, (b)(c)(d) ナノシートSTEM

##### (2) 酸化グラフェンの表面修飾及び物性評価

GOのゼータ電位測定結果より、GOは予想通りマイナス電荷を帯びている傾向があることが確認できている。このマイナス電荷を帯びているGOの表面をプラス電荷のアミン基を利用することにより、表面電荷の制御を試みた。GOは、様々な官能基を持つ。中でもカルボキシル基とエポキシ基に注目して表面を修飾し、アミン基を選択的に導入することにより表面への制御を試みた。具体的には、カルボキシル基、エポキシ基、両方の基に導入する3通りの方法で進めた。それぞれについて下記へ記載した。

### カルボキシル基への修飾

GO 水溶液に N-ヒドロキシコハク酸イミド(NHS), 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(EDC)を加え攪拌した。得られた沈殿物の分離・洗浄を繰り返し目的の溶液を得た。

### エポキシ基への修飾

GO 水溶液 100mL にエチレンジアミン(DAE)を加え攪拌した。得られた沈殿物の分離・洗浄を繰り返し目的の溶液を得た。

### カルボキシル基、エポキシ基両方への修飾

GO 水溶液に NHS, EDC を加え十分攪拌した後、DAE を加え、攪拌した。得られた沈殿物の分離・洗浄を繰り返し目的の溶液を得た。それぞれのサンプルのゼータ電位を測定した結果、図 5 のようになった。これより、GO<エポキシ基修飾<カルボキシル基修飾<両方の基修飾したサンプルの順に、pH 全領域において、プラス側へ電荷の移動が生じたことが確認できた。よって、官能基の修飾量を増加することにより、表面電荷の相対的な増加を導くことができたと判断している。

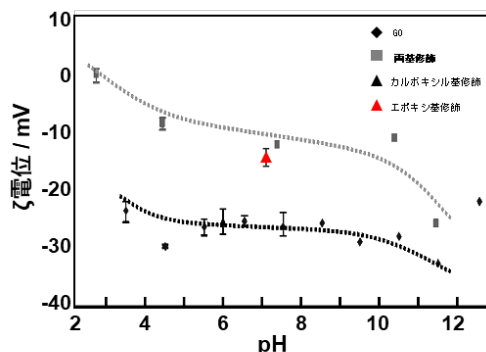


図5 表面修飾酸化グラフェンの pHによるゼータ電位測定結果

### (3) 積層化・複合化検討

検討を進めてきた GO、表面修飾 GO、その他ナノシートを用い複合化、積層化検討を実施した。その結果、まず GO のみの積層化については、LbL 法や LB 法により単層から 10 層程度までの作り分けに成功した。GO と表面修飾品の積層化については、LbL 法、LB 法だけでなく、pH を調整したそれぞれのコロイド溶液を混合するだけで、単層レベルで簡単に積層化が進むことを確認した。加えて GO とその他ナノシートの組み合わせでも、様々なバリエーションでの積層化に成功した。このような積層・混合化した材料の合成に成功したため、今後はこれらを用い物性確認を進めて行く予定である。併せて今回の検討では、検討に基づいた計算についても進めてきた。計算でも実験と同様に基本骨格を導くことができた。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

森田亮佑, 船津麻美, “銅系ナノシート(酸化物/水酸化物)の合成”

第 54 回 化学関連支部合同九州大会, 福岡, 2017 年 7 月 3 日.

Asami Funatsu, “Synthesis of Platinum Oxide Nanosheets Using Layered Materials”, Materials Science 2017, Spain, 2017 年 9 月 26 日.

Asami Funatsu, Ryosuke Morita, Aki Fukumi, Shintaro Ida, “Synthesis of Platinum Oxide Nanosheets and Platinum-Group Oxide Nanocrystals Using Layered Materials” 2017 MRS Fall Meeting, U.S.A.

船津麻美, 花村紗衣, 伊田進太郎 “新規白金酸化物ナノシートの合成およびキャラクターゼーション” 日本セラミックス協会 2019 年会, 東京, 2019 年 3 月 24 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

### 6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

※ 科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。