

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05673

研究課題名(和文)酸化グラフェンを用いたオールカーボン電気二重層キャパシタの開発

研究課題名(英文)Development of all-carbon electric double layer capacitor using graphene oxide

研究代表者

鯉沼 陸央(Koinuma, Michio)

熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・准教授

研究者番号：70284742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：黒鉛(グラファイト)という安価な原料を化学的に酸化することで作製できる酸化グラフェンの酸化状態を制御することに成功した。酸化状態が制御された(エポキシ基のみ)を持つ酸化グラフェンは、さまざまな酸素官能基を有する酸化グラフェンとは異なる特性を持つことが分かった。例えば、層間内の金属イオンの透過が全く起こらないこと、熱安定性が高いこと、酸や塩基に対する耐性も高いことが分かった。これは、単一酸素官能基の場合、酸化グラフェンの構造が均一で化学反応に対して安定なためである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単一の酸素官能基(エポキシ基だけ)を持つ酸化グラフェンを作製し、その構造を決定すること、およびその酸化グラフェンのイオン透過性、熱安定性などの特性を評価することによって、炭素関連材料の分野で新たな知見を与えることができた。

この新規な酸化グラフェンは、燃料電池や電気化学キャパシタンスなどのデバイスのさらなる性能向上への材料として活用できると期待される

研究成果の概要(英文)：It was possible to control the oxidation state of graphene oxide, which can be produced by simply chemically oxidizing inexpensive graphite.

Graphene oxides with controlled oxygen functional groups (having only epoxy groups) have been found to have some different properties than graphene oxides with various oxygen functional groups.

For example, it was found that the permeation of metal ions between layers does not occur at all, the thermal stability is high, and the resistance to acids and bases is also high. This is because graphene oxide, which is a single oxygen functional group, has a wide range of uniform structure and is stable to chemical reactions.

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化グラフェン 酸素官能基 イオン透過 電気化学キャパシタ

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

一般に電気二重層キャパシタ(EDLC)は、充電時に活性炭のような比表面積の大きな材料からなる正負極の電極とそれぞれの電解質界面に構成される電気二重層によって蓄電することを原理とするため、高出力である。このため、充放電サイクル特性や急速充放電特性に優れた小型二次電源として一部実用化が始まっているが、今後、さらなる技術開発の進展が特に求められている。電気二重層キャパシタの現状の大きな開発課題は、大容量化、高エネルギー化のみならず、長期電圧引加状態での性能劣化の低減、大電流充放電を可能にする内部抵抗の低減、低コスト化などであり、これには、電極材料、電解質、およびセパレーター材料の検討が重要になる。

酸化グラフェンが、非常に高いプロトン伝導性をもつため電気二重層キャパシタの電解質として有望である。そのプロトン伝導度は、酸化グラフェンの酸化状態（酸素官能基の種類や量）によって、酸化グラフェン内への添加イオンの種類によっても、大きく変化することがわかっており、酸素官能基を制御した酸化グラフェンの作製は非常に重要であると考えられる。さらに、酸化グラフェンは固体電解質として、還元した酸化グラフェンは、電極として利用することで、セパレーターを必要としないためにデバイスの構成が単純になり、また、酸化グラフェンの原料はグラファイトであるため非常に安価で軽量な新規の電気二重層キャパシタの開発が可能になるものと考えている。以上のことから、酸素官能基を厳密に制御した（特に、単一の酸素官能基を有する）酸化グラフェンの作製は非常に重要になっている。

### 2. 研究の目的

酸化グラフェン（Graphene Oxide, GO）は、表面に存在する酸素官能基、特にエポキシ基とカルボキシル基により、非常に高いプロトン伝導性を有していることが知られているが、その非常に高いプロトン伝導のメカニズムと酸素官能基の関係については分からないことが多い。そこで、本研究では、様々な酸素官能基を有した（特にエポキシ基のみとカルボキシル基のみをもつ）酸化グラフェンを作製し、酸化グラフェンにおけるプロトン伝導のメカニズムを詳細に検討し、更なる高いプロトン伝導度をもつ酸化グラフェンの作製を目指す。また、高いプロトン伝導をもつ酸化グラフェンおよび高い電気伝導を有する還元酸化グラフェン（Reduced Graphene Oxide, rGO）を用いた電気化学二重層キャパシタ（EDLC）または燃料電池の開発を目指す。

### 3. 研究の方法

（1）様々な酸化状態（酸化度、酸素官能基）の酸化グラフェンを作製する。酸化グラフェンの作製方法としては、硫酸と過マンガン酸カリウムと用いる Hummers 法と発煙硝酸と塩素酸カリウムを用いる Brodie 法を主に用いた。

作製した酸化グラフェンを紫外線照射の光還元、電気化学還元、化学還元を利用して酸化度、酸素官能基の量を制御する。

（2）様々な酸化度や酸素官能基の量は X 線光電子分光法（XPS）およびフーリエ変換赤外線分光（FT-IR）および熱重量分析（TG-DTA）で、構造については、原子間力顕微鏡（AFM）、X 線回折法（XRD）および操作型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）で評価し

た。

(3) デバイスとしての特性は、主に、材料のプロトン伝導を評価する電気化学二重層キャパシタ法で行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 単一酸素官能基をもつ酸化グラフェンの作製

図1は(a)酸化グラフェンの一般的な作製方法である Hummers で作製したナノシートおよび(b) Brodie 法で作製したナノシートの AFM 像と XPS C1s スペクトルを示している。AFM 像によると、Hummers 法および Brodie 法とも、幅数 nm で厚さ 1 nm 以下の単層のナノシートが作成されていることが分かった。また、XPS C1s スペクトルから、Hummers 法で作製した酸化グラフェンナノシートはエポキシ基だけでなく、ヒドロキシ基、カルボニル基およびカルボキシル基などの複数の酸素官能基が存在しているのに対して、

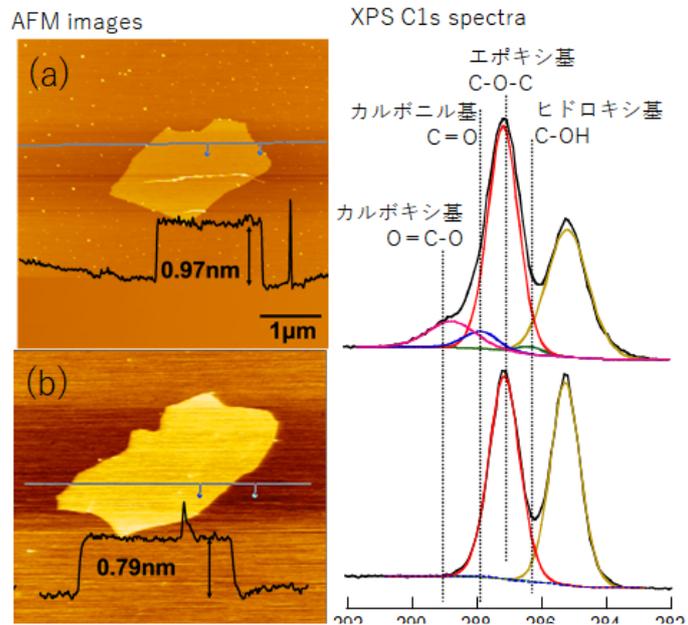


図1 (a)一般的な作製方法 (Humers 法)、(b)エポキシ基のみの作製方法(Brodie 法)で作製した GO

、Brodie 法で作製した酸化グラフェンナノシートの酸素官能基は、エポキシ基のみであることが分かった。これまで、Brodie 法で作製した酸化グラファイト粉末を単層の酸化グラフェンナノシートに完全剥離することができなかったが、我々は、剥離剤として、NH<sub>3</sub>水を用いることで、エポキシ基だけをもつ単一酸素官能基の酸化グラフェンナノシートの作製に成功した。

一方、メタノール溶媒に分散させた Hummer 法で作製した酸化グラフェンを酸素バブリングを行いながら光還元を行うと、酸素官能基のうち、カルボキシ基の量が2倍以上に増加し、エポキシ基は大きく減少した。また、[OH<sup>-</sup>] = 0.5 M よりも塩基性である LiOH, NaOH, KOH 水溶液で処理すると、図2の XPS C1s スペクトルで示すように完全にエポキシ基が消滅し、アルカリ金属イオンがイオン吸着したカルボキシ基のみの酸化グラフェンを作製することができた。以上の結果から、酸化グラフェンの作製方法、還元方法、分散溶液の調製によって、酸化グラフェンの酸素官能基を制御できることが分かった。

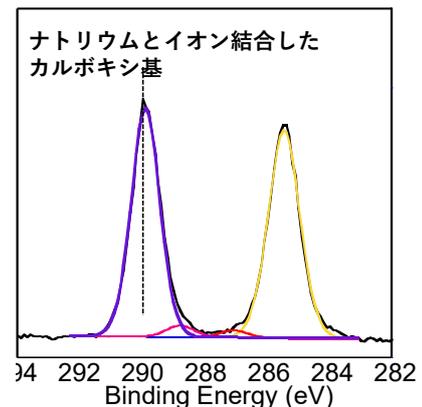


図2 Hummers 法で作製した GO を 1 M NaOH で処理したサンプルの XPS C1s スペクトル

##### (2) 酸素官能基を制御した酸化グラフェンの電気化学キャパシタ特性

さまざまな酸素官能基をもった酸化グラフェンを吸引ろ過によって、厚さ約 20  $\mu\text{m}$  の自立膜とし、その表面に集電体として Au を厚さ 100 nm 程度でスパッタした。その後、酸化グラフェン表面の導電性を向上させるために、光還元および電気化学還元を行った。我々は、すでに Hummers 法で作製した酸化グラフェンを利用した電気化学キャパシタ特性評価によって、エポキシ基やカルボキシ基などのさまざまな酸素官能基をもつ酸化グラフェンの自立膜は、高湿度 (RH > 50%) では、一般的な電気化学キャパシタに利用されているナフィオンを凌ぐキャパシタ特性を有することを見出している。

これは、酸化グラフェンが高湿度条件下で、非常に高いプロトン伝導性を有しているためであるが、その高いプロトン伝導性の原因は判明していなかった。そこで、図 3 に示すように、酸素官能基を制御した酸化グラフェンの電気化学的キャパシタ特性を評価することにした。エポキシ基だけを酸素官能基として有する Brodie 法で作製したデバイスでは、全くキャパシタ特性を示さなかった。また、Hummers 法で作製した酸化グラフェンを 1 M NaOH 水溶液で処理した酸化グラフェンで作製したデバイスでは、わずかに電気化学的キャパシタ特性を示したが、電流電圧曲線に電子伝導を示す右上がりの傾向がみられた。一方、メタノール中酸素雰囲気化で光還元し、カルボキシ基の量を増加させた酸化グラフェンから作製したデバイスでは、光還元処理前の約 1.5 倍の電気化学的キャパシタ特性を示した。これらの結果から、酸化グラフェンを利用した電気化学キャパシタ特性では、エポキシ基とカルボキシ基の両方が必要であることが分かった。これは、これまでの酸化グラフェンのプロトン伝導には、エポキシ基が重要な役割を果たしている<sup>1)</sup>との考察に矛盾することになる。XRD や熱重量分析 (TG) の結果から、エポキシ基のみの酸化グラフェンでは、層間へ水がほとんど取り込まれないため、グロツタス機構による、水を介したプロトン伝導が起こらないためであると考えられる。

以上の結果から、酸化グラフェンの酸素官能基では、カルボキシ基 (ヒドロキシ基の影響も若干あり) が、酸化グラフェン自立膜内への水の取り込みに重要な役割を果たし、エポキシ基は、層間に取り込まれた水分子を整列させることで、効率よくグロツタス機構によるプロトン伝導を引き起こしていると考えられる。

#### <引用文献>

- 1) Karim, Mohammad Razaul; Hatakeyama, Kazuto; Matsui, Takeshi; Takehira, Hiroshi; Taniguchi, Takaaki; Koinuma, Michio; Matsumoto, Yasumichi; Akutagawa, Tomoyuki; Nakamura, Takayoshi; Noro, Shin-ichiro; et al, "Graphene Oxide Nanosheet with High Proton Conductivity", J. Am. Chem. Soc. (2013), 135(22), 8097-8100

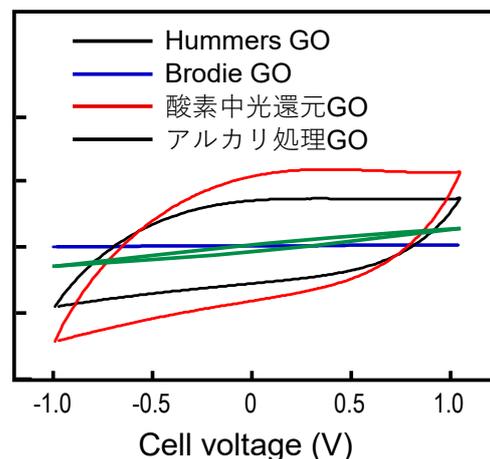


図 3 デバイス化した酸化グラフェンの電気化学キャパシタ特性のサイクリックボルタモグラムによる評価

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Irisa Kenichiro, Hatakeyama Kazuto, Yoshimoto Soichiro, Koinuma Michio, Ida Shintaro	4. 巻 11
2. 論文標題 Oxygen reduction reaction activity of an iron phthalocyanine/graphene oxide nanocomposite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 15927 ~ 15932
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ra01001h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Mizoguchi Takuya, Honda Misaki, Ida Shintaro, Koinuma Michio	4. 巻 49
2. 論文標題 Free Standing Graphene Oxide Membrane with Epoxy Groups for Water Purification	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 376 ~ 378
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.190948	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鯉沼陸央
2. 発表標題 酸素官能基を制御した酸化グラフェン膜のイオン透過現象
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鯉沼陸央
2. 発表標題 フタロシアニン鉄を担持した酸化グラフェン膜の燃料電池特性
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鯉沼陸央
2. 発表標題 酸化グラフェンの基本的な作製方法、特性およびその評価方法
3. 学会等名 技術情報協会 グラフェンセミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本田 実佐希
2. 発表標題 酸素官能基を制御した酸化グラフェンを用いた電気化学キャパシタの研究
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 入佐 謙一郎
2. 発表標題 鉄フタロシアニン/酸化グラフェンハイブリッド電極触媒の酸素還元反応
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 溝口 拓哉
2. 発表標題 酸化グラフェン膜を介した金属イオン透過におけるpHの効果
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鯉沼 陸央
2. 発表標題 官能基を制御した酸化グラフェン膜によるイオン透過
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鯉沼 陸央
2. 発表標題 官能基を制御した酸化グラフェン膜の電気化学キャパシタ特性
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関