

2022年6月17日 第17回酸化グラフェンシンポジウム



デバイス展開に向けた酸化グラフェンの構造・物性制御技術の開発

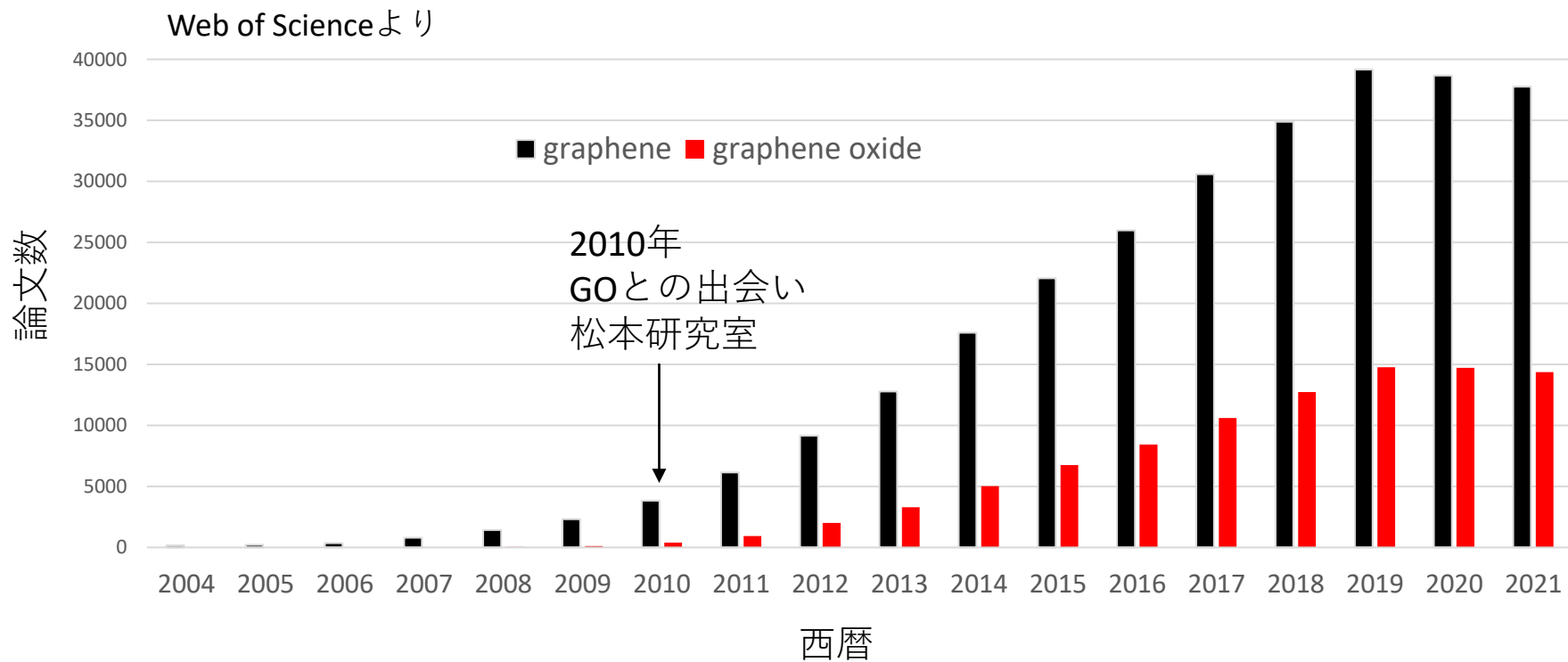
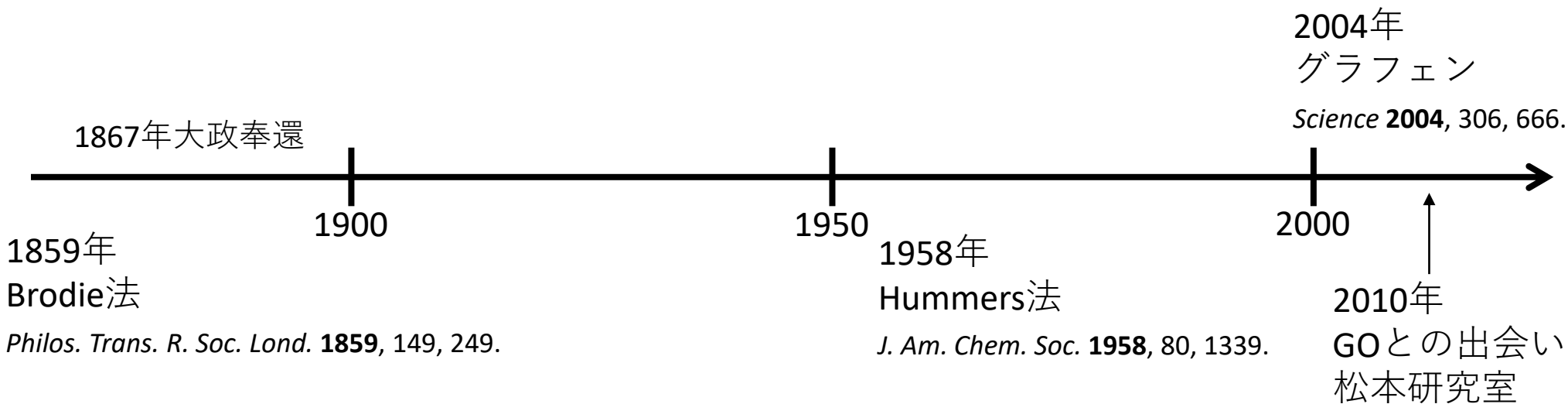
熊本大学 産業ナノマテリアル研究所
畠山一翔

アウトライン

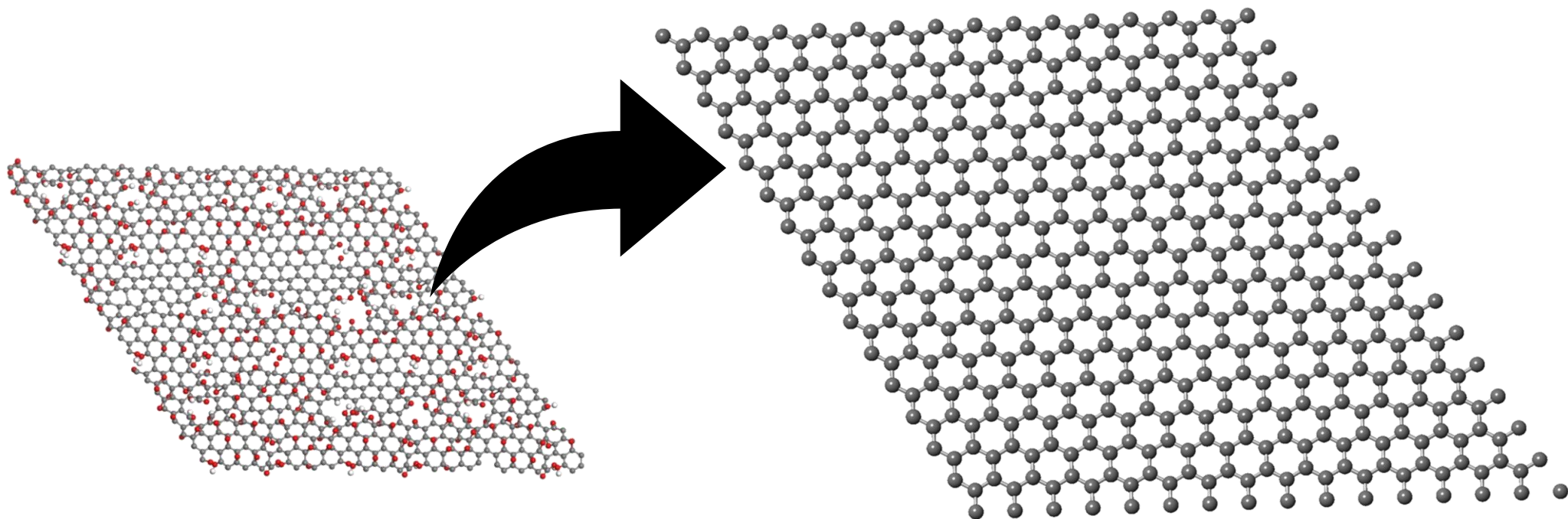
1. 光による酸化グラフェンの構造・物性制御技術の開発
2. 酸化グラフェンの高イオン伝導性の発見と制御技術の開発
3. 酸化グラフェンの溶媒分散特性の向上
4. 現在の研究

アウトライン

1. 光による酸化グラフェンの構造・物性制御技術の開発
2. 酸化グラフェンの高イオン伝導性の発見と制御技術の開発
3. 酸化グラフェンの溶媒分散特性の向上
4. 現在の研究



当時の酸化グラフェンの研究



還元しグラフェンとして利用する研究がほとんど

当時の還元手法

熱還元

水素中、真空中で1000℃前後の熱処理することで還元

- 危険
- 専用の装置が必要
- 溶液での還元不可

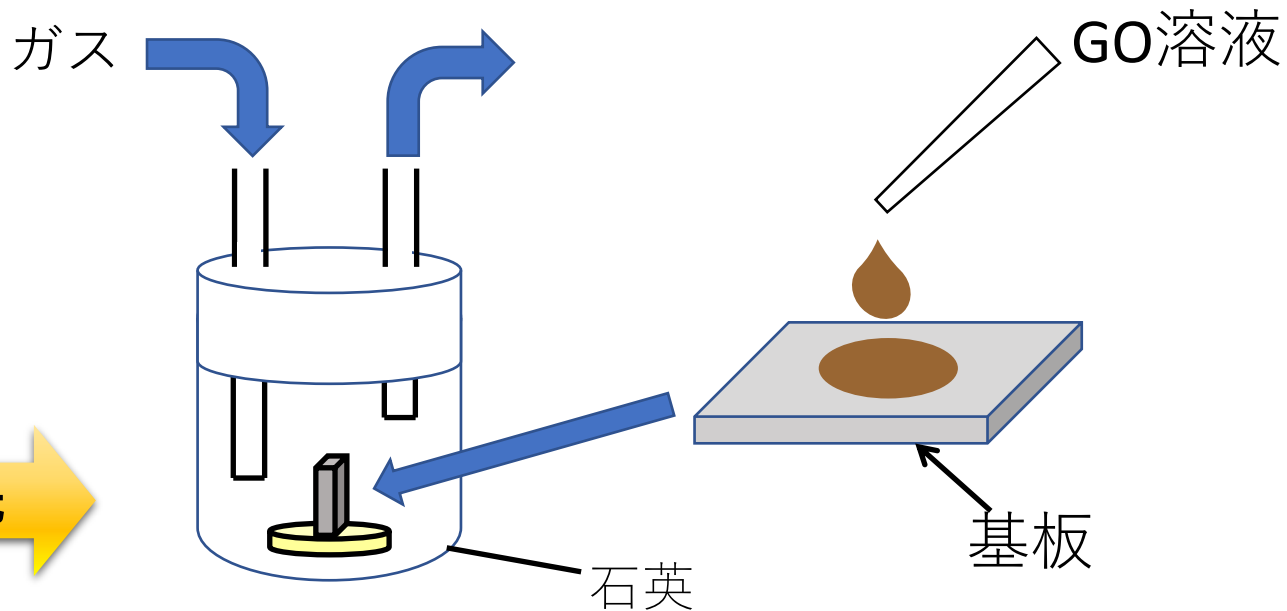
ヒドラジン還元

ヒドラジン溶液や蒸気にさらすことで還元

- 危険
- 窒素による汚染

安全で簡便な還元手法が求められていた。

光還元手法



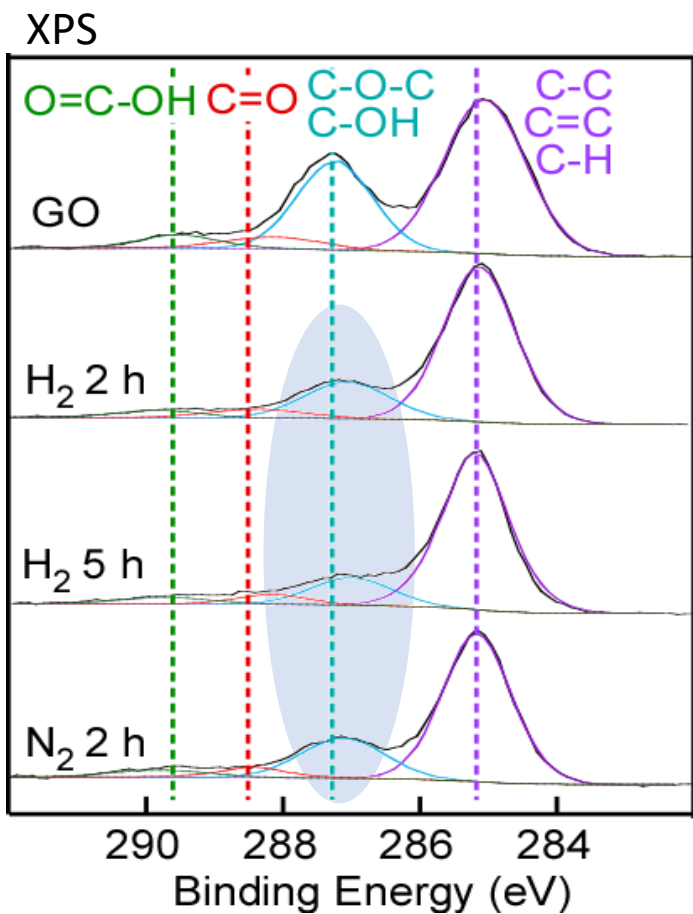
超高圧水銀ランプ



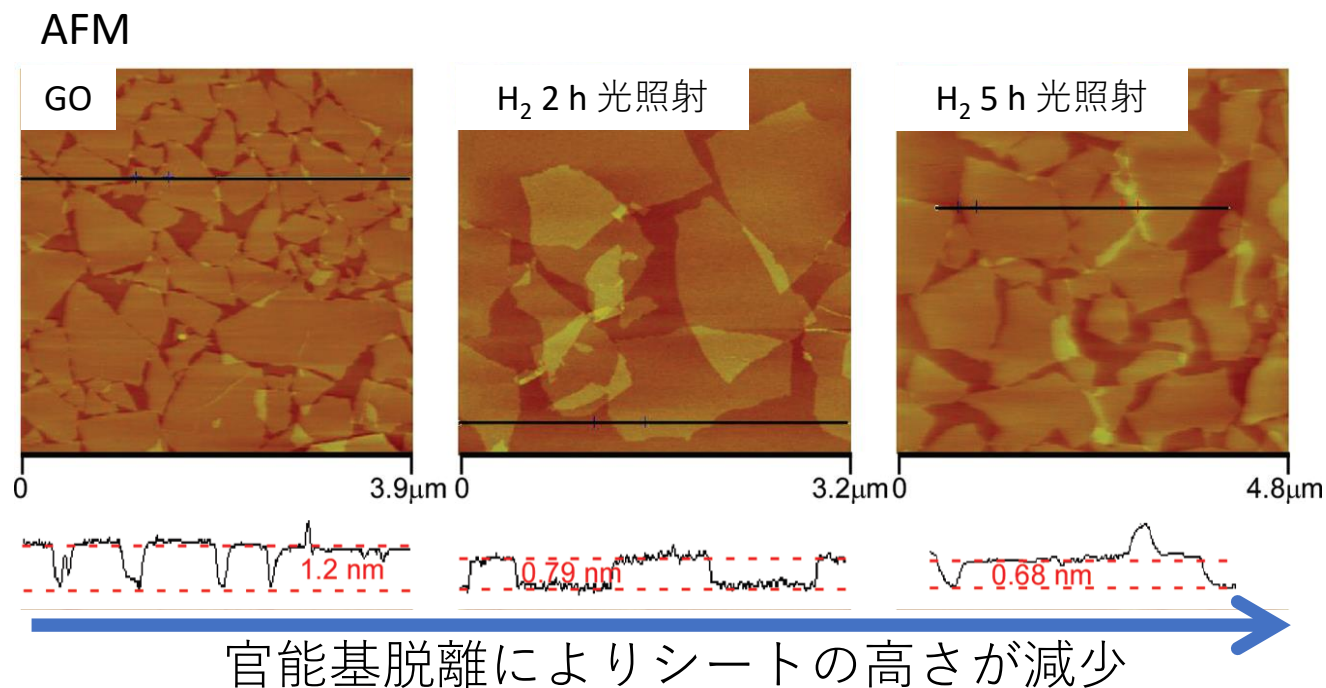
大がかりな装置や危険な薬品を必要としない。

光還元手法

Y. Matsumoto, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2, 3461 (2010)



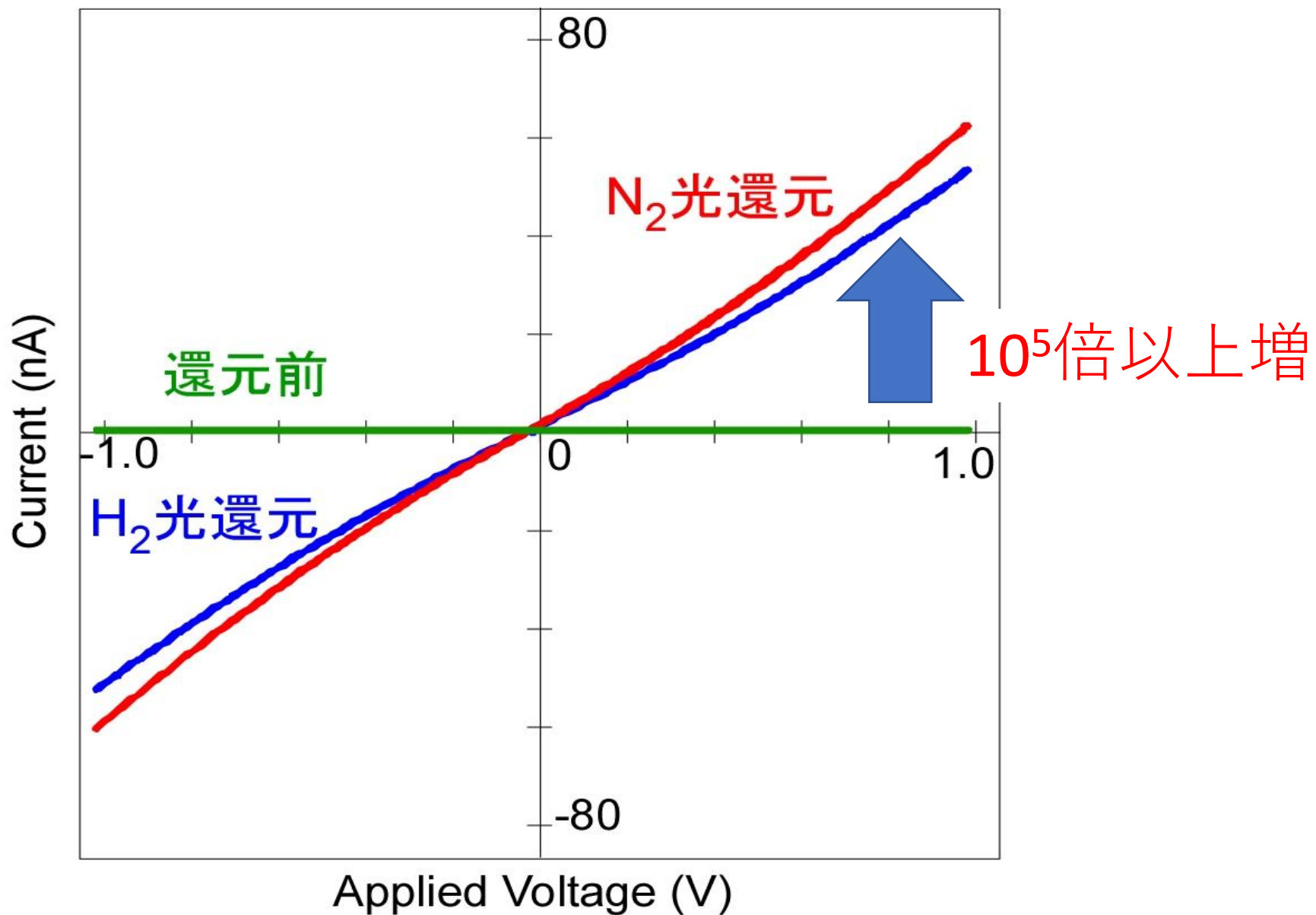
酸素官能基のピークが減少



光照射により還元が進行した

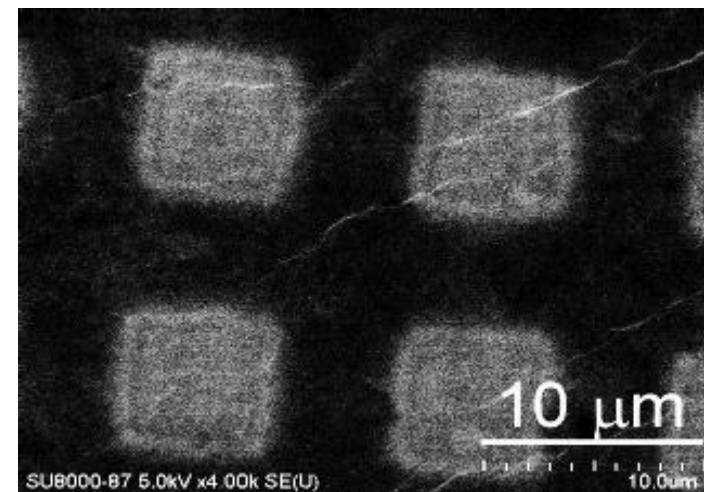
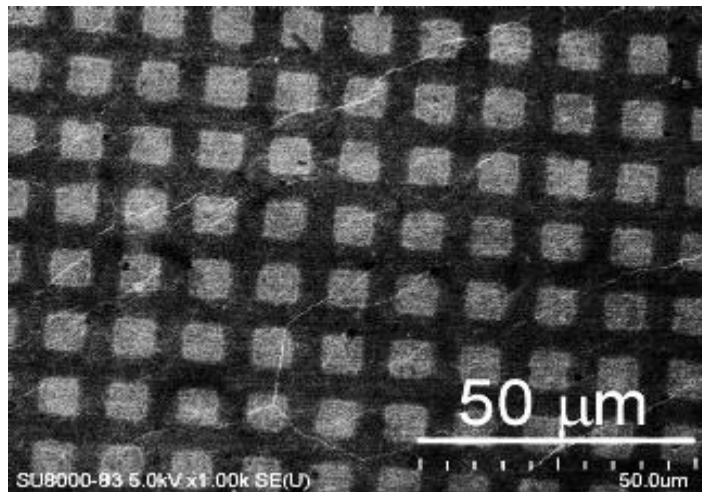
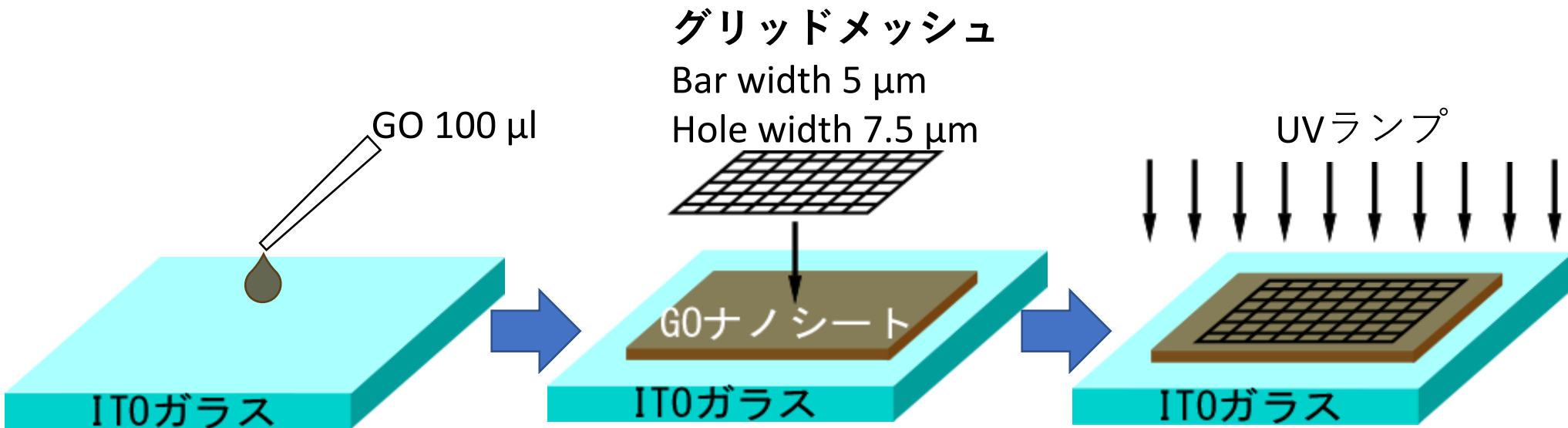
電気伝導性変化

Y. Matsumoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3461 (2010)



光パターンニング

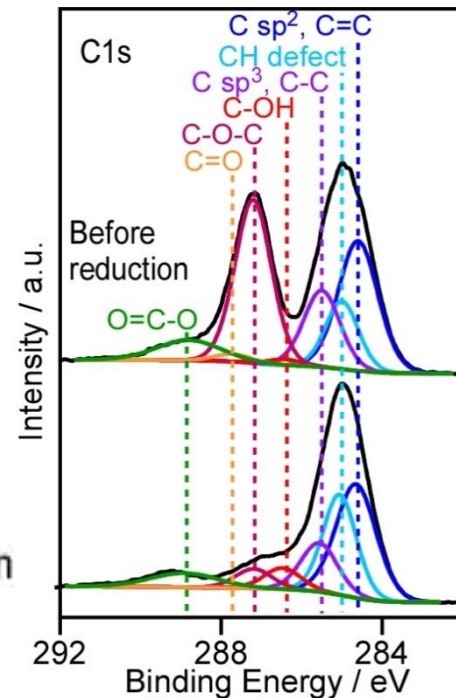
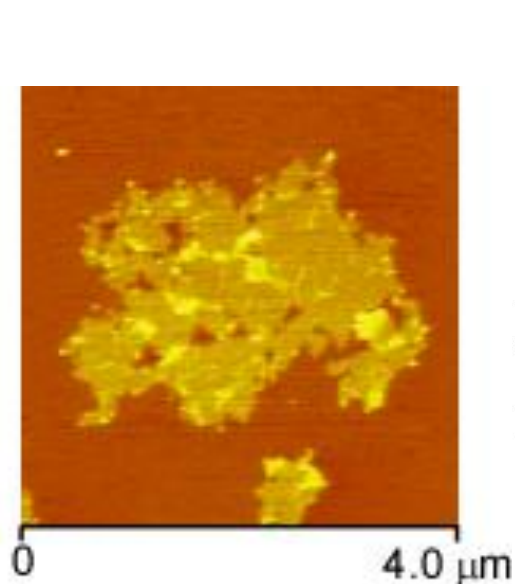
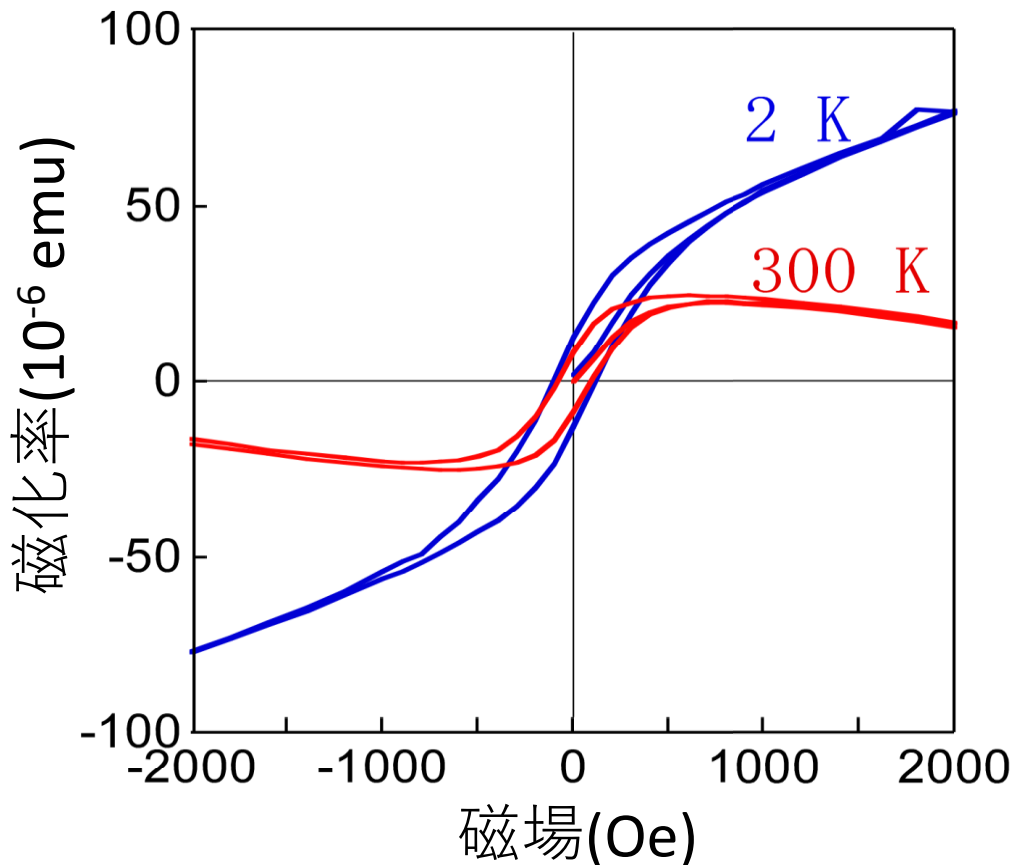
Y. Matsumoto, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3461 (2010)



マイクロスケールのGO/rGOパターンニングに成功

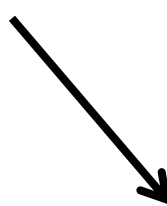
強磁性の出現

Y. Matsumoto, et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 19280 (2011)



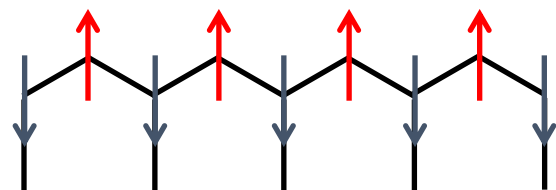
エッジの増大

C-Hの増加



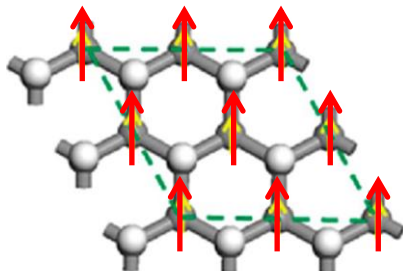
強磁性の出現

ジグザグエッジ



Phys. Rev. B, **54**, 17954 (1996)

C-H結合



Nano Lett., **9**, 3867 (2009)

本章の成果

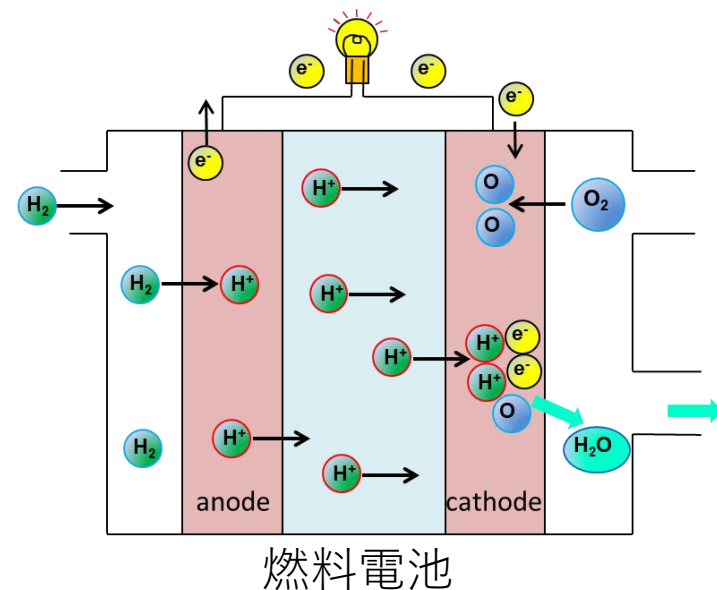
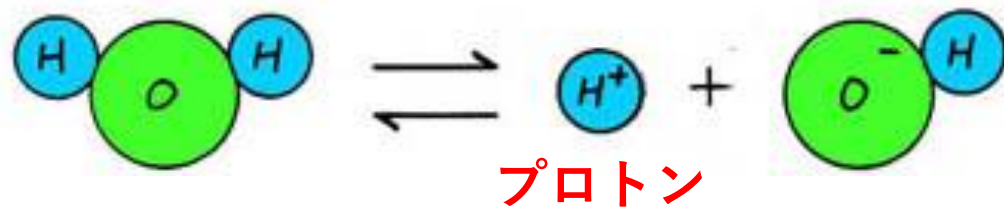
- 光を照射する簡便な手法により酸化グラフェンの還元成功した。
- 酸化グラフェンを光還元すると電子伝導が 10^5 倍以上増加することがわかった。
- 光によるマイクロスケールのパターンニングに成功した。
- 光照射法により、酸化グラフェンの構造制御に成功した。

アウトライン

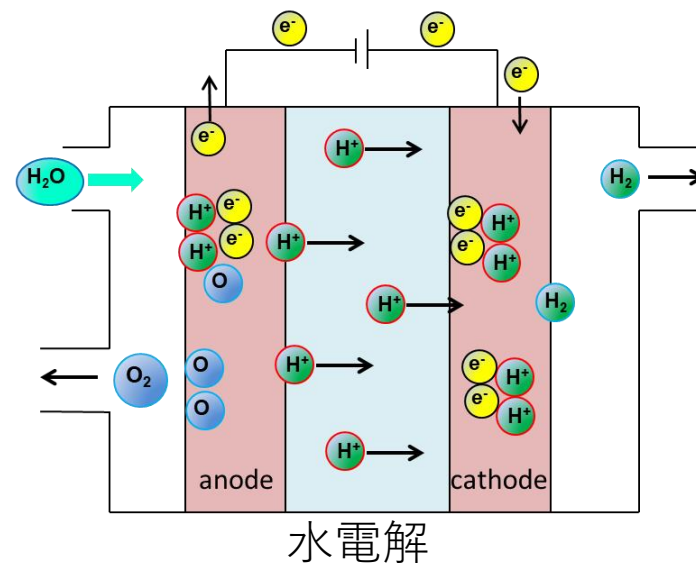
1. 光による酸化グラフェンの構造・物性制御技術の開発
2. 酸化グラフェンの高イオン伝導性の発見と制御技術の開発
3. 酸化グラフェンの溶媒分散特性の向上
4. 現在の研究

酸化グラフェンのプロトン伝導の研究

プロトン：プラスの水素イオン (H^+) のこと

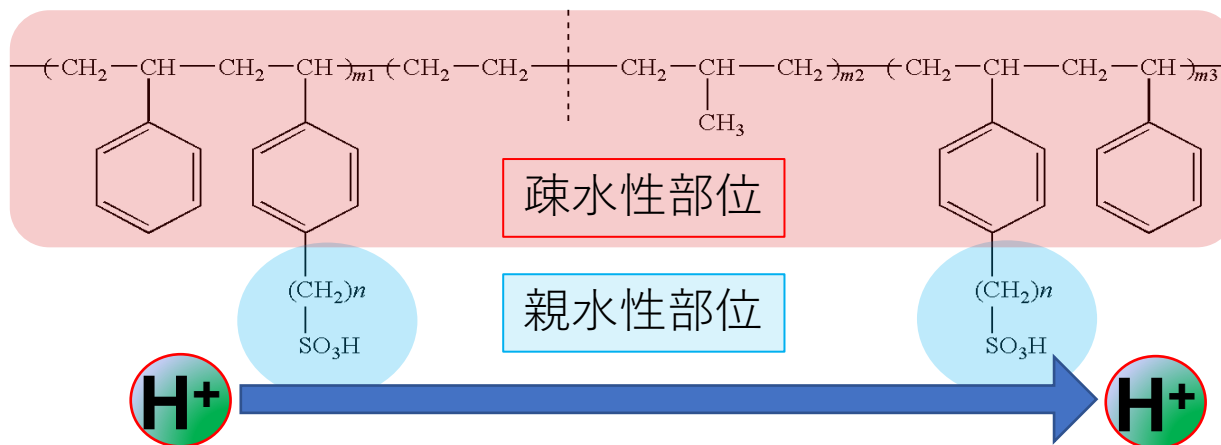


プロトン伝導体は燃料電池や水電解等の固体電解質として重要



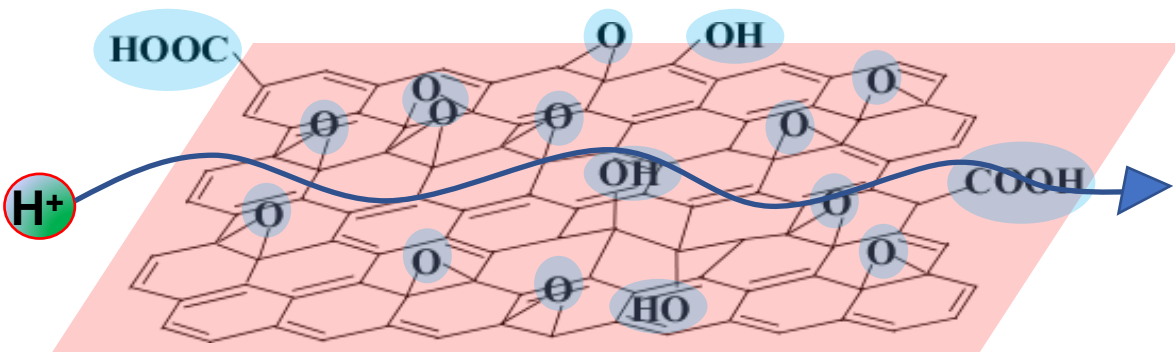
着想

市販のプロトン伝導体



プロトンは親水性部位を移動

Chem. Rev., **104**, 4535 (2004)

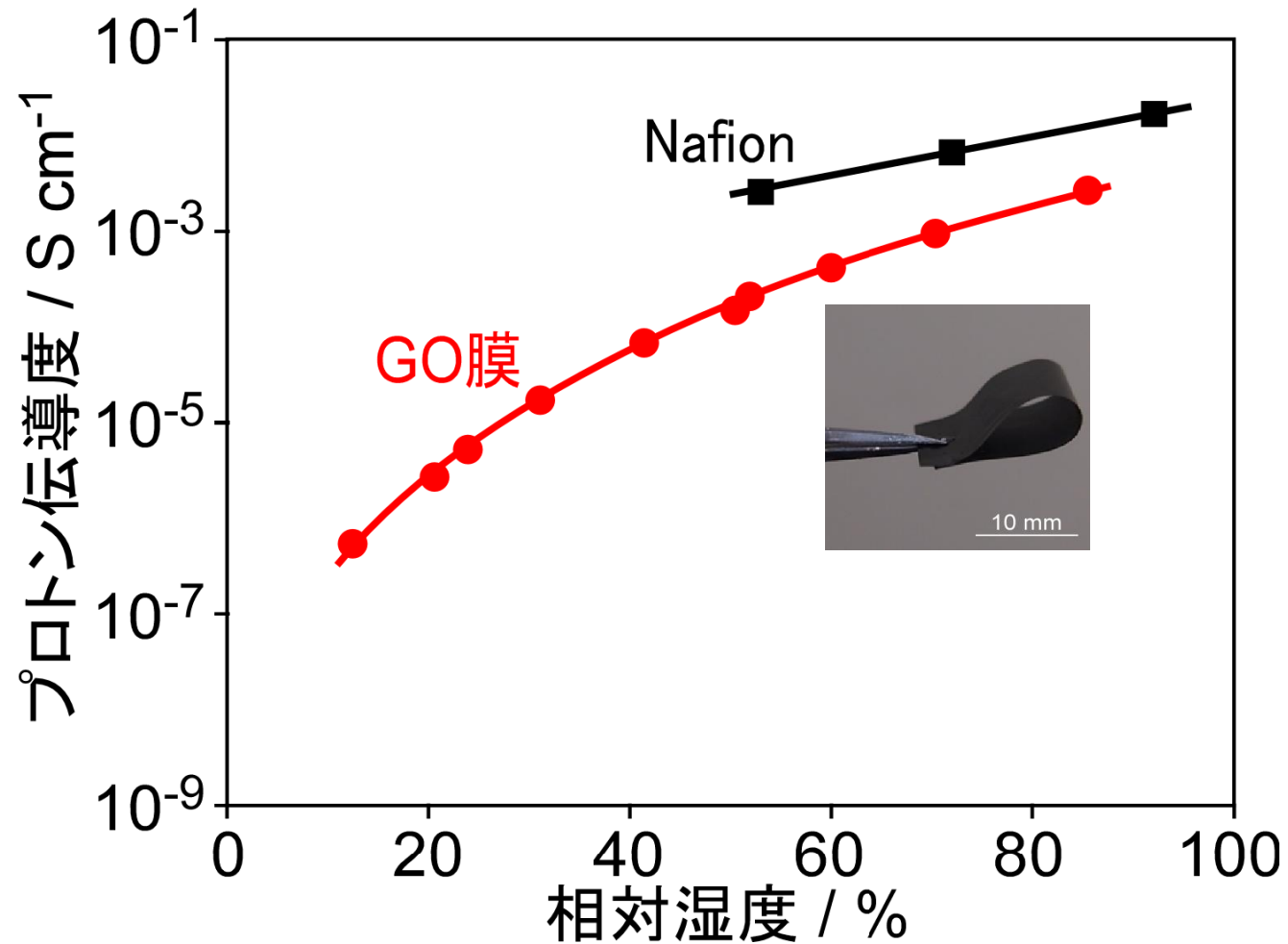


酸化グラフェンのプロトン伝導度を評価

酸化グラフェン

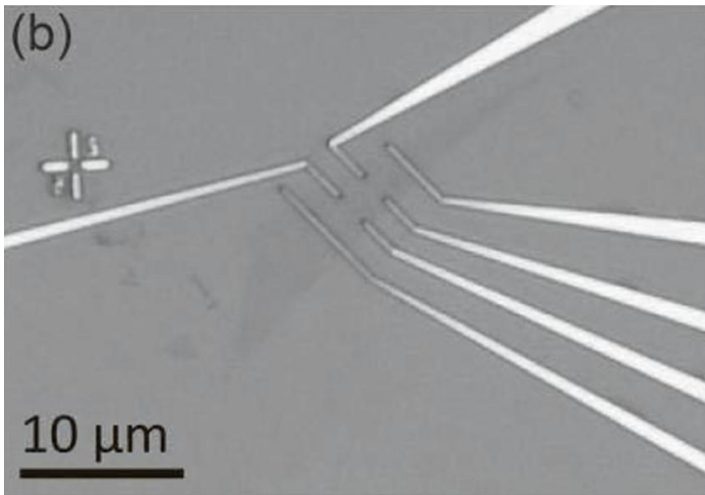
K. Hatakeyama, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 6997.

M. R. Karim, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8097.



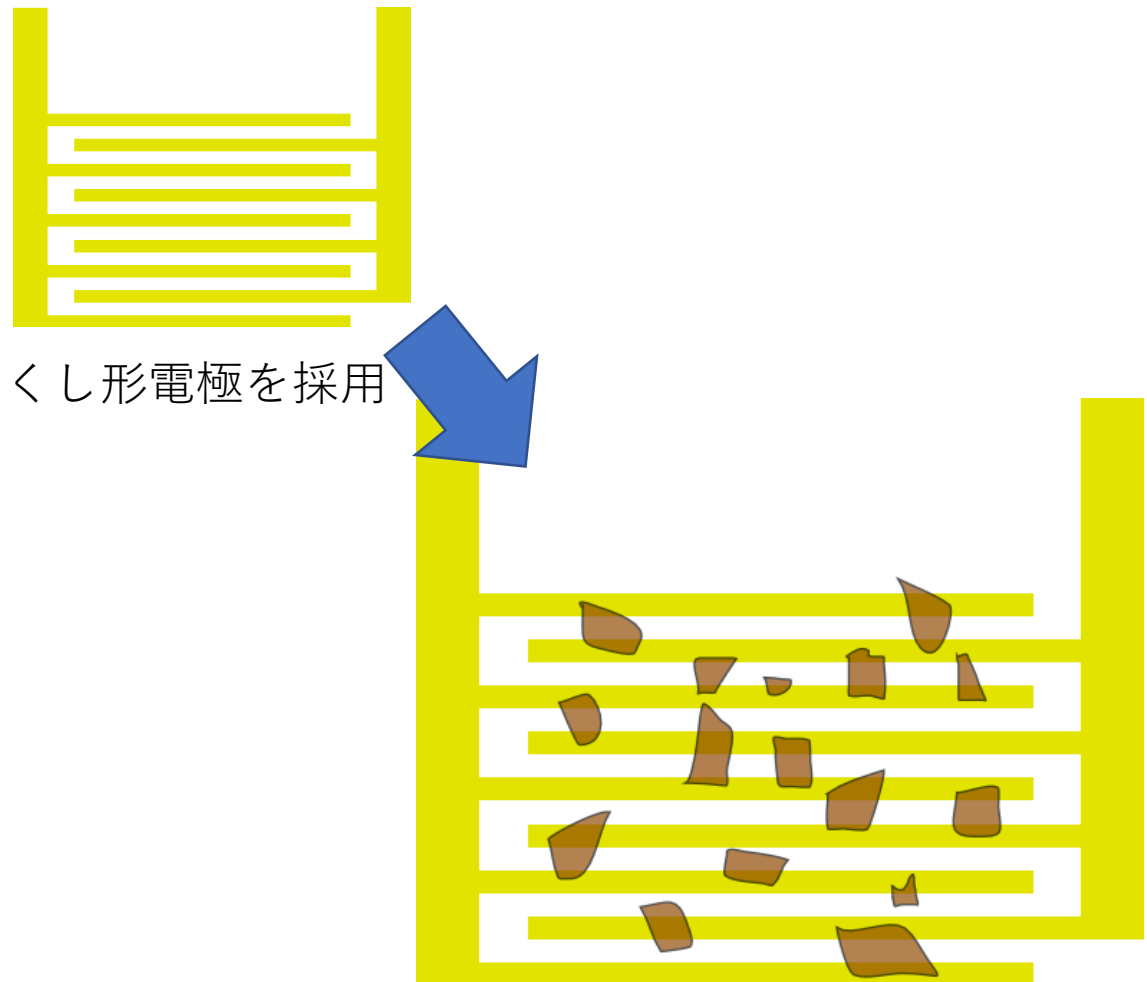
酸化グラフェンは高いプロトン伝導性を持つことを発見

通常は
ナノシートに直接電極を描画



- 還元の進行
- プロトン伝導の検出不可

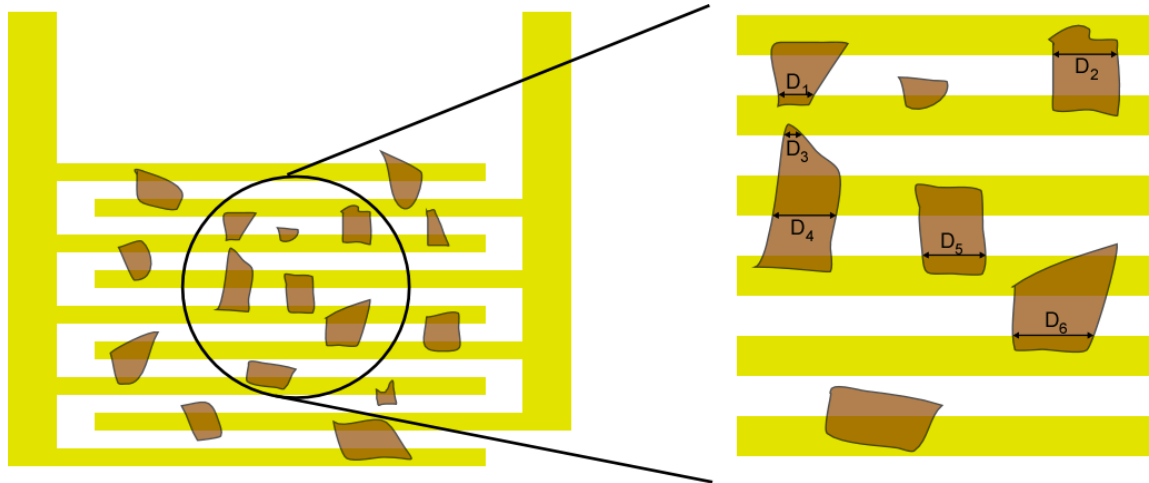
規格化された単位 (S/cm) に換算する必要



$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \dots$$

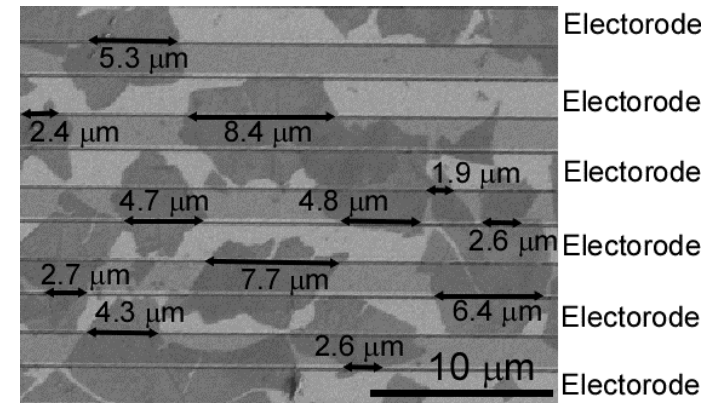
- 検出可能な抵抗値まで抵抗を下げるのが可能
- 還元の手配がない

単分量あたりに換算へ



電子顕微鏡で観察し一枚一枚数えた

実際の一部

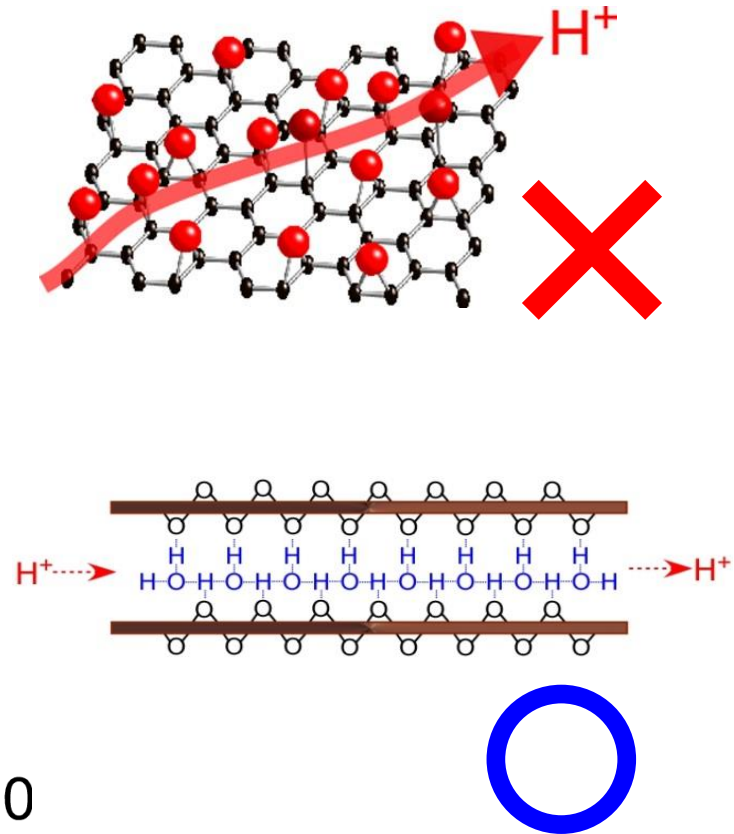
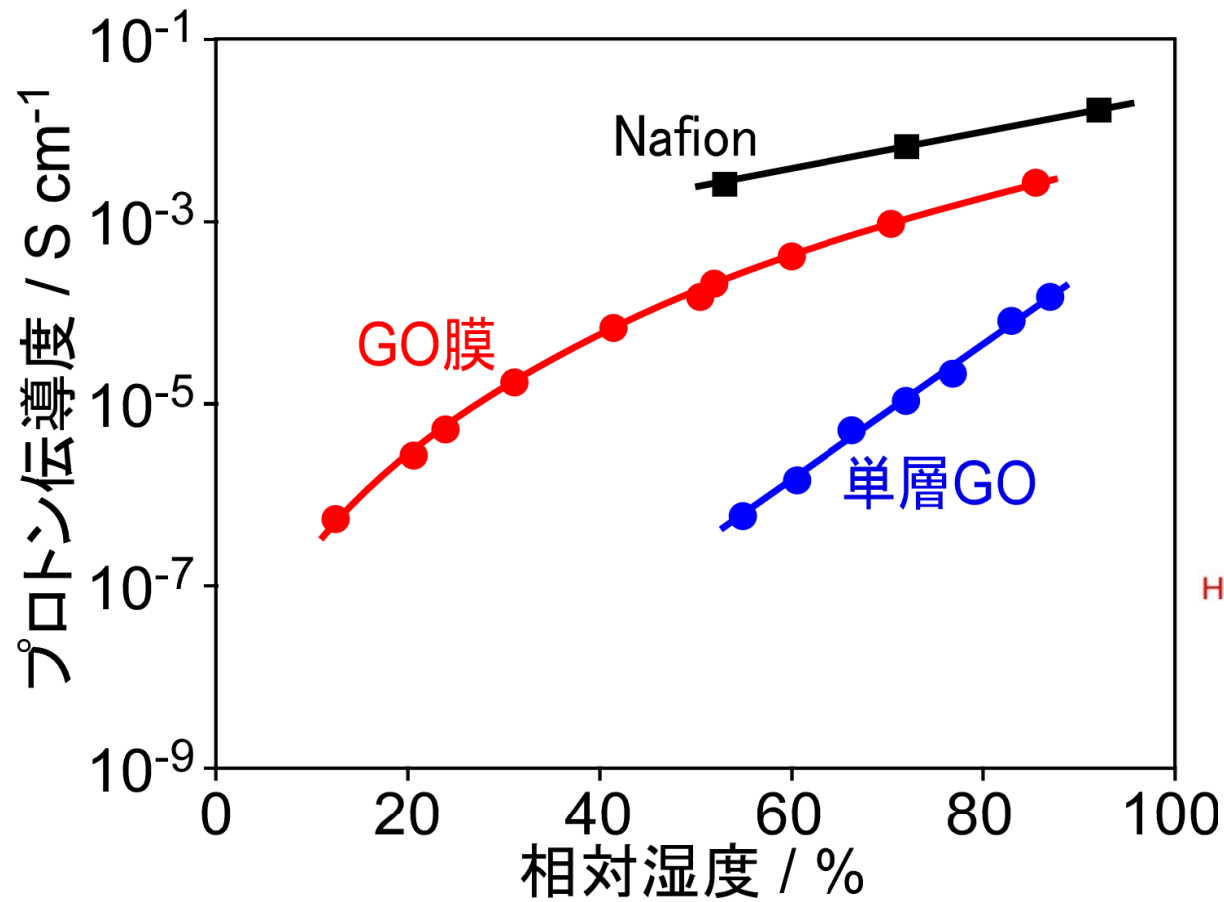


電極は130本！

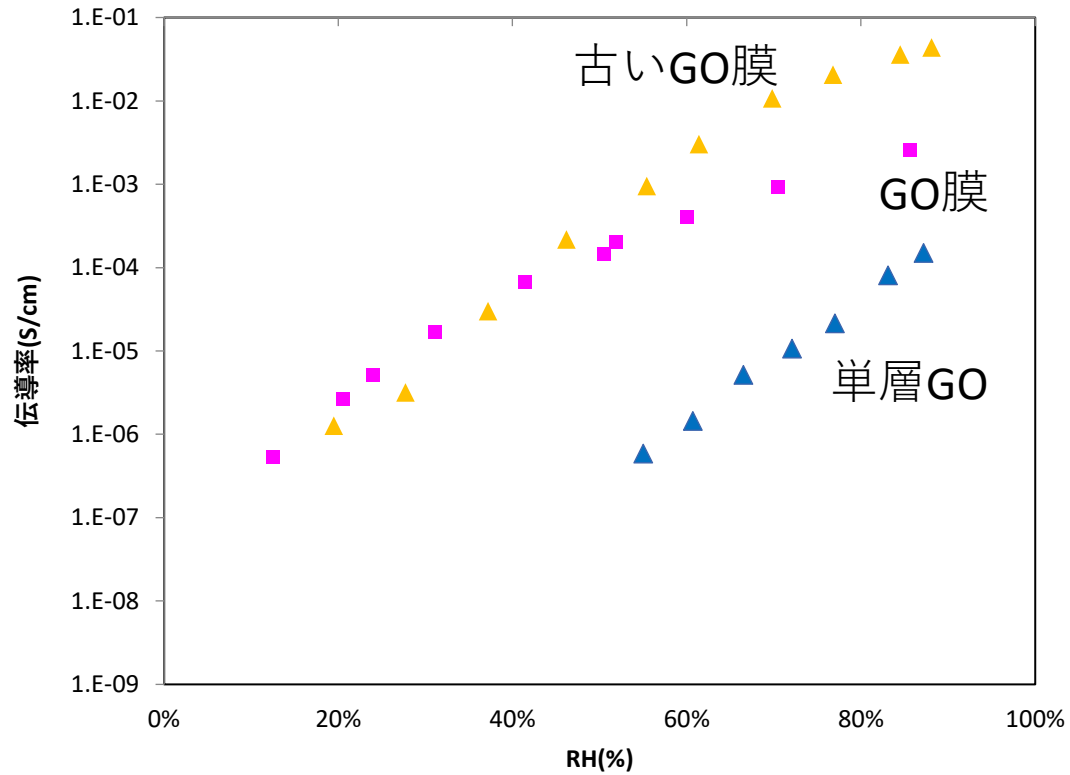
単層酸化グラフェンのプロトン伝導を算出することに成功

K. Hatakeyama, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 6997.

M. R. Karim, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8097.



プロトンは層間を移動していることを明確に証明した。

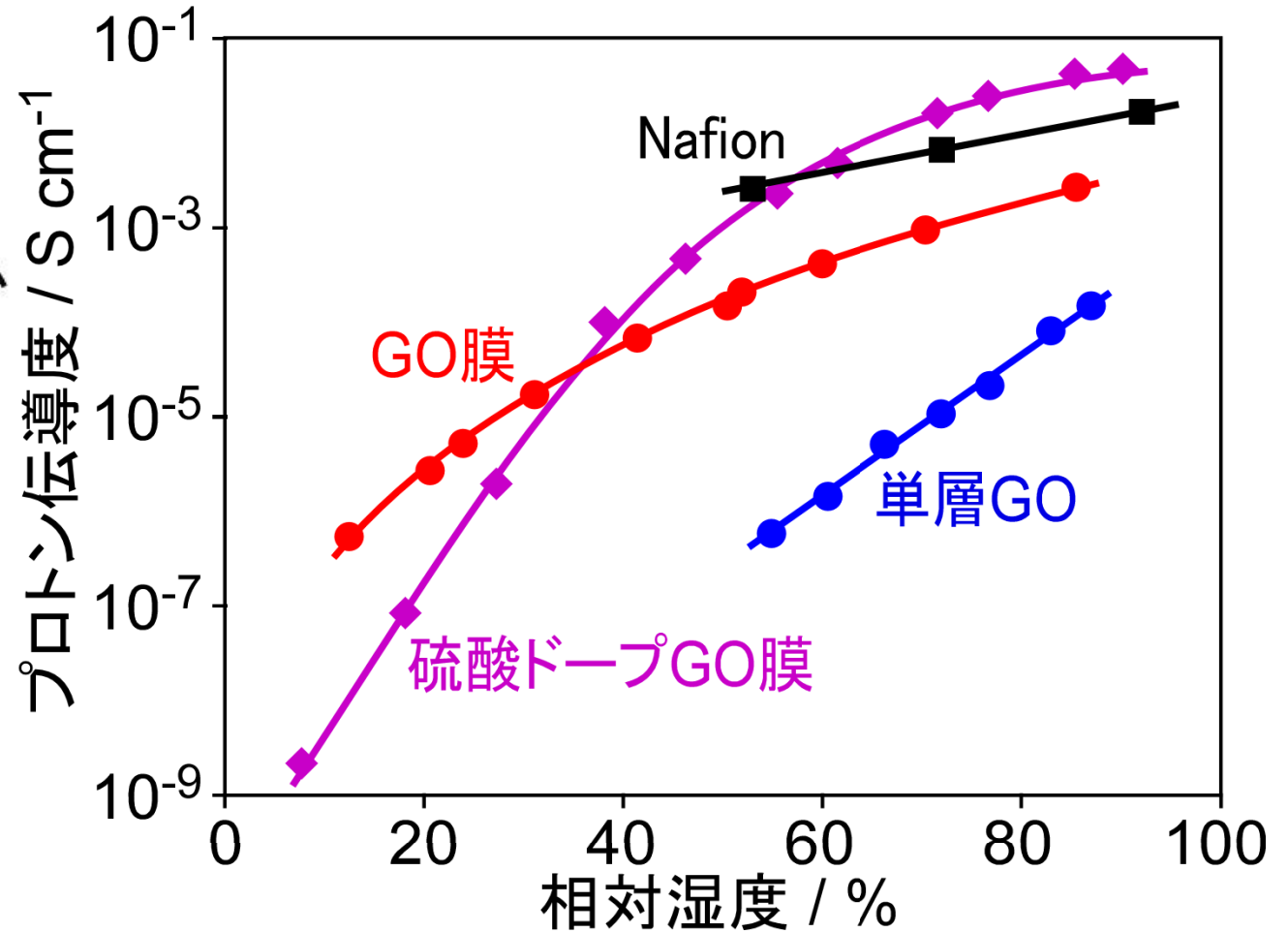
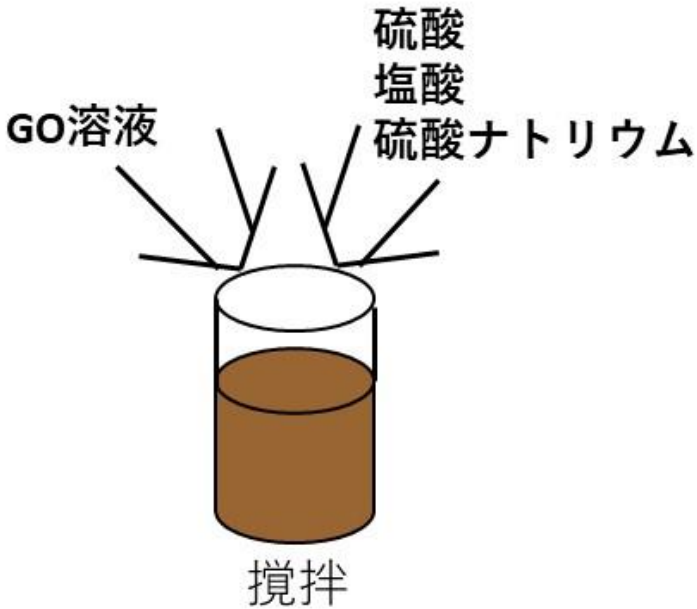


古いGO
 硫黄含有率：4.3 atm%

GO
 硫黄含有率：0.3 atm%

不純物の硫酸がプロトン伝導を高めている？

GOに硫酸を添加して測定

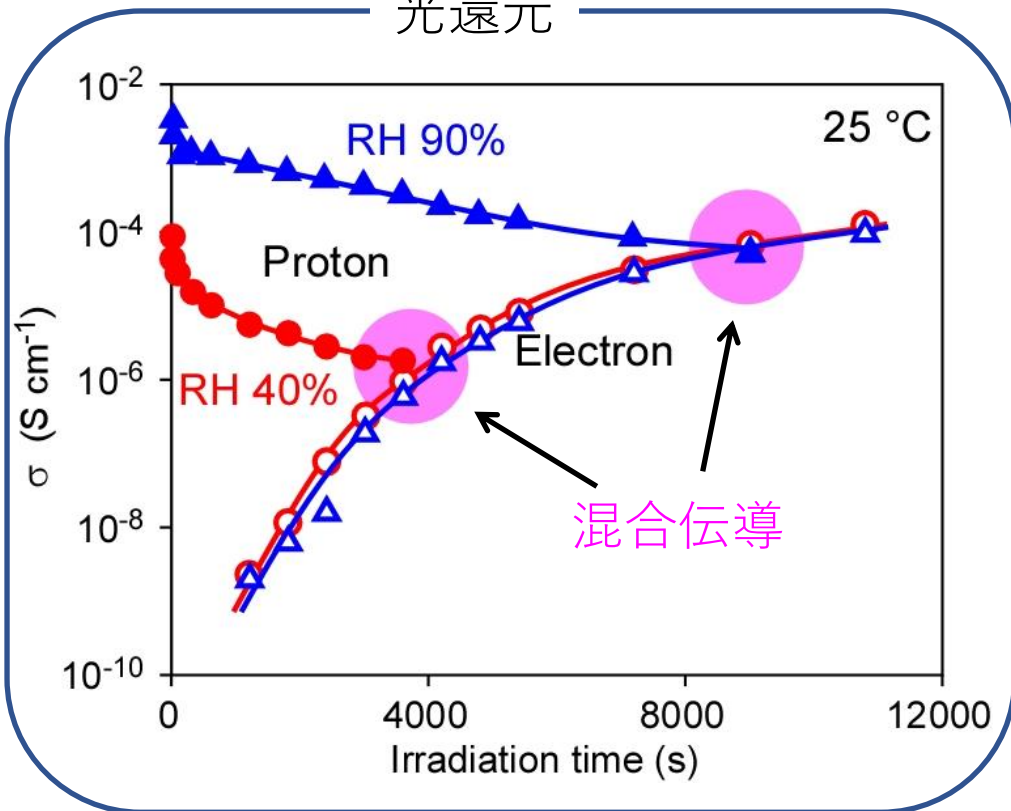


ナフィオンに匹敵するプロトン伝導度を実現

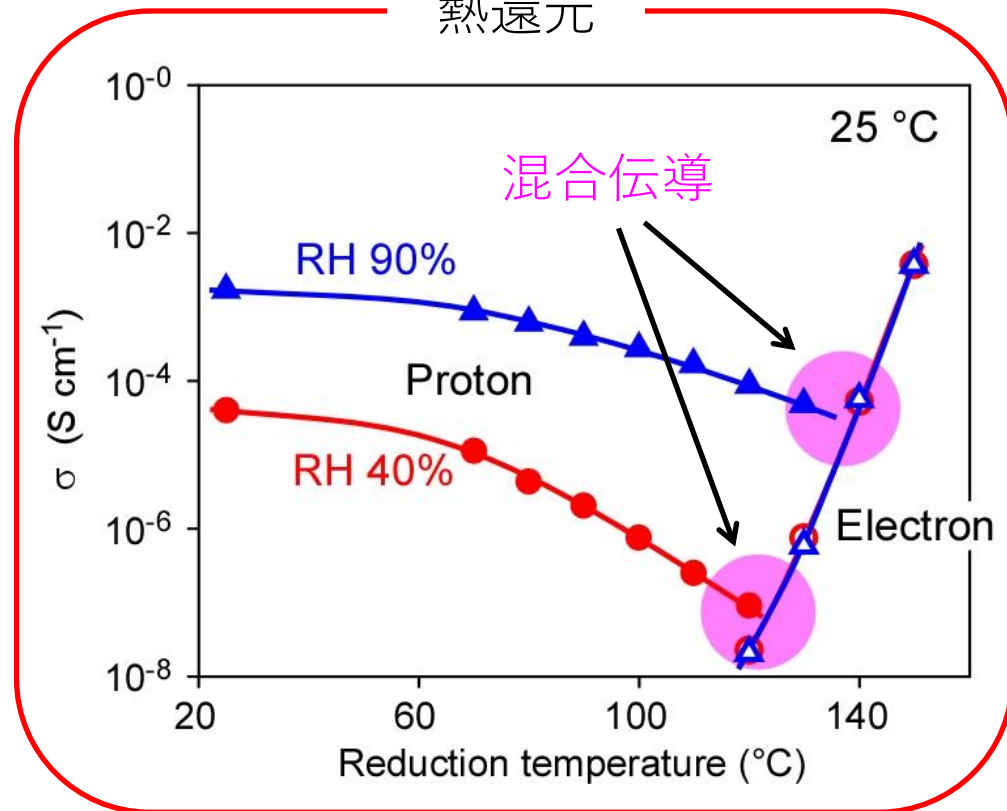
電気・プロトン伝導の制御

K. Hatakeyama, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 14527.

光還元



熱還元

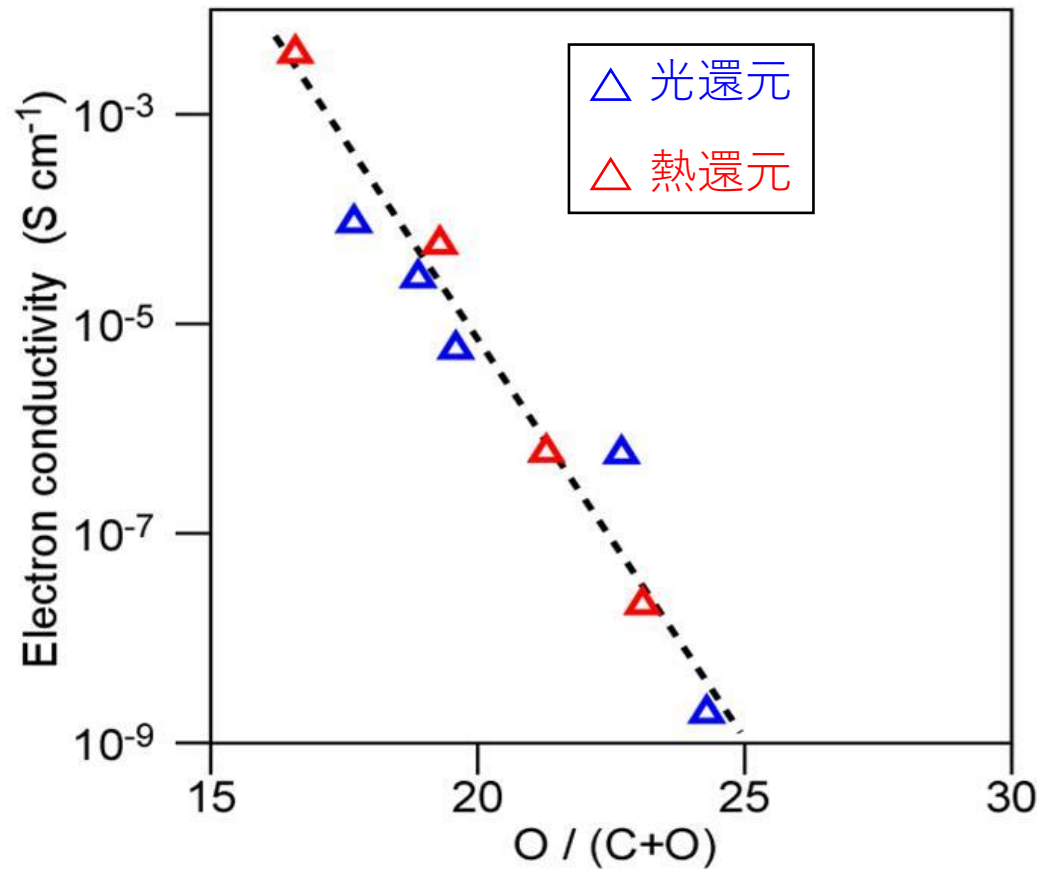


還元手法により伝導度制御が可能
室温で 10^{-4} $S\ cm^{-1}$ の高い混合伝導度

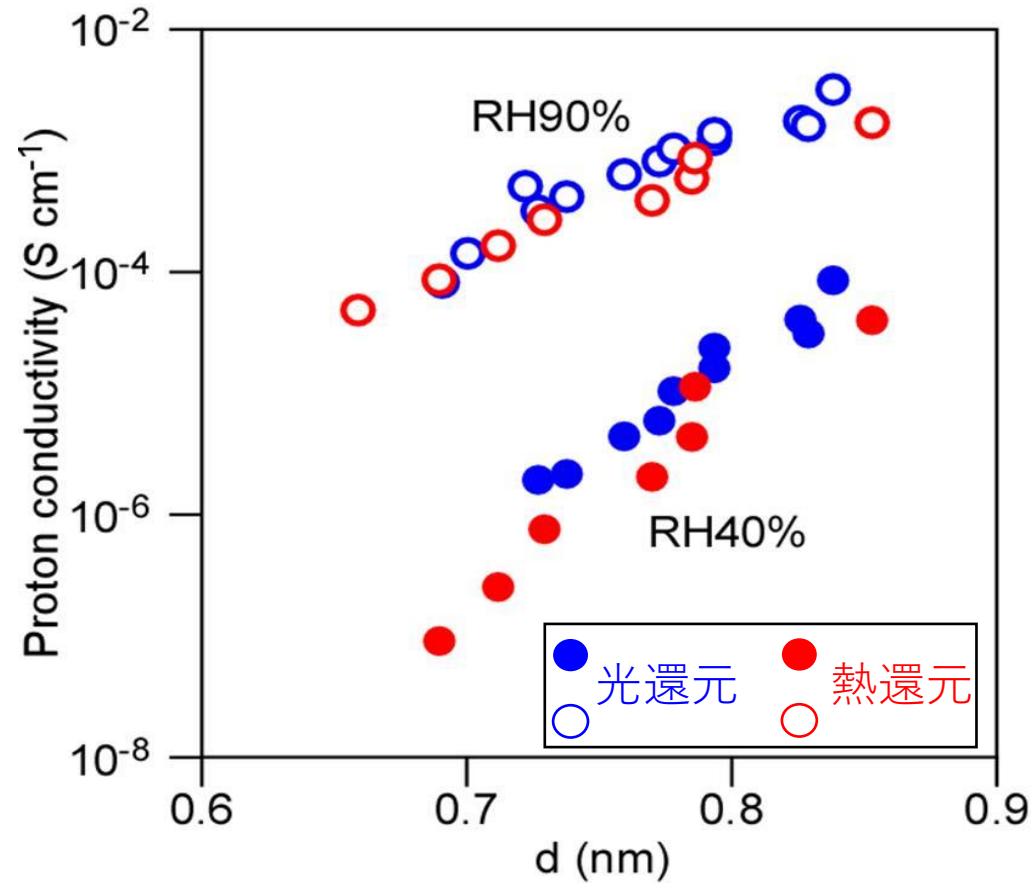
伝導度を決める因子

K. Hatakeyama, et al., *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 5598.

電気伝導



プロトン伝導

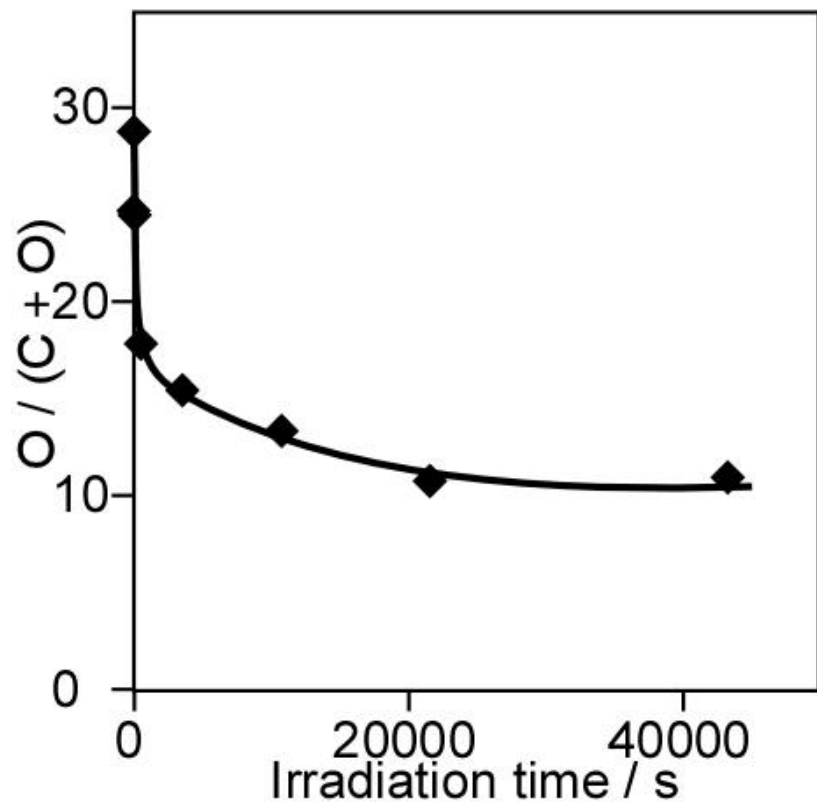


酸素含有量(還元度)で決定される

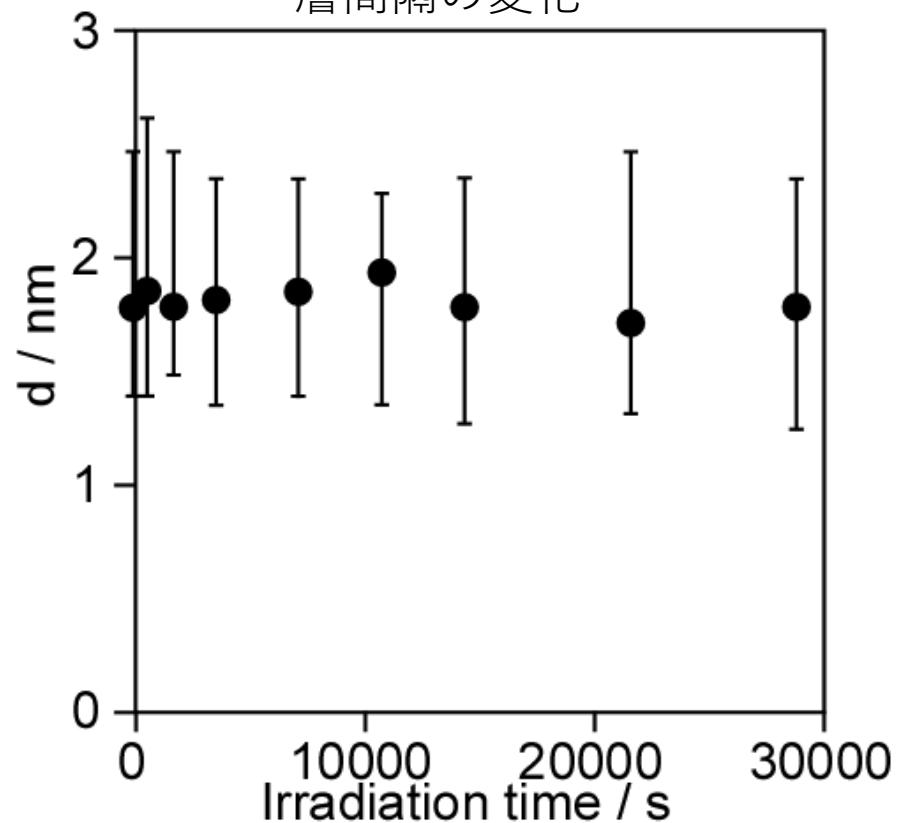
層間隔で決定される

硫酸添加のGO膜の光還元

酸素含有量の変化



層間隔の変化

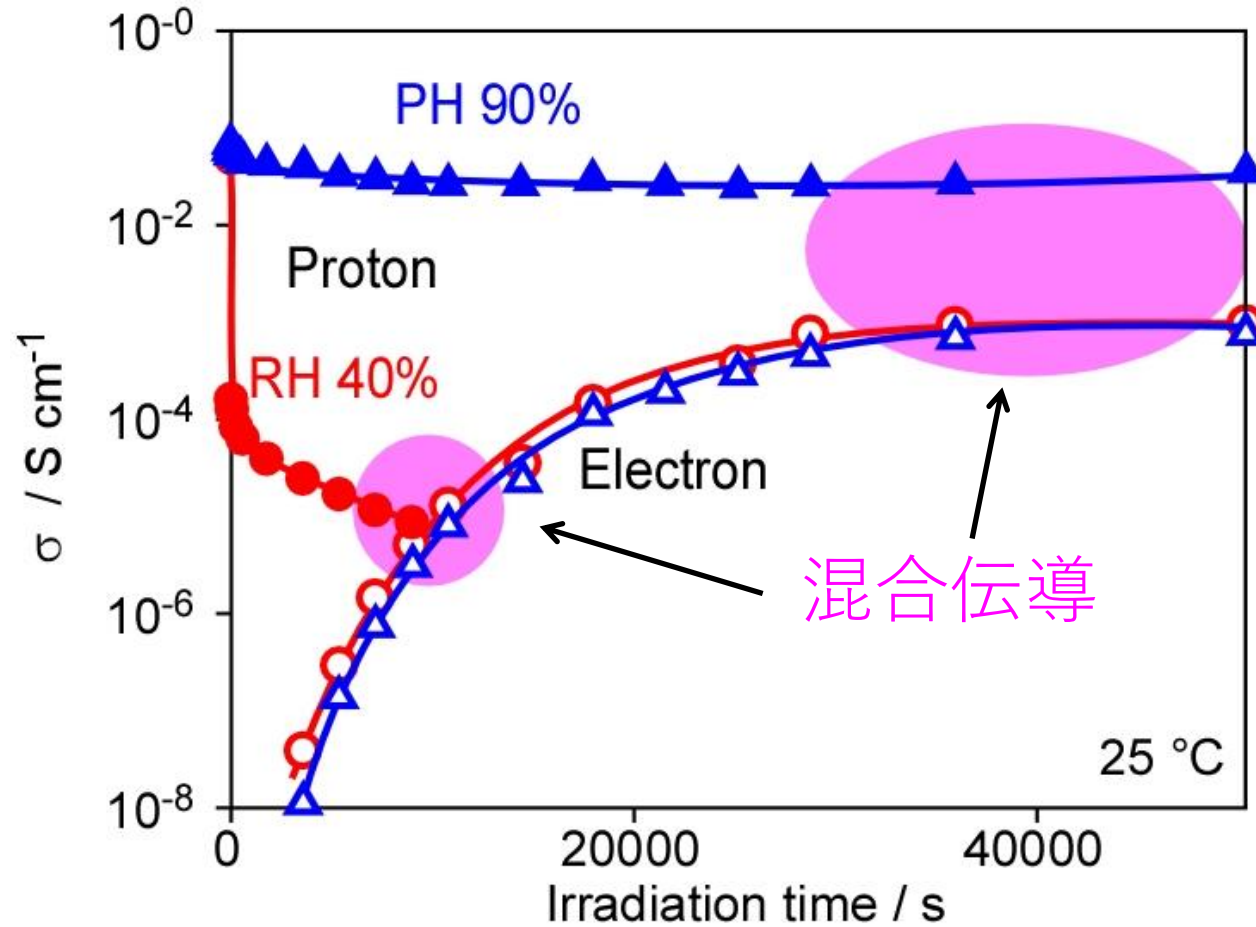


硫酸を入れたGO膜の光還元では・・・

酸素は脱離する（還元が進行する）が層間隔はそのまま

硫酸添加GO膜の混合伝導

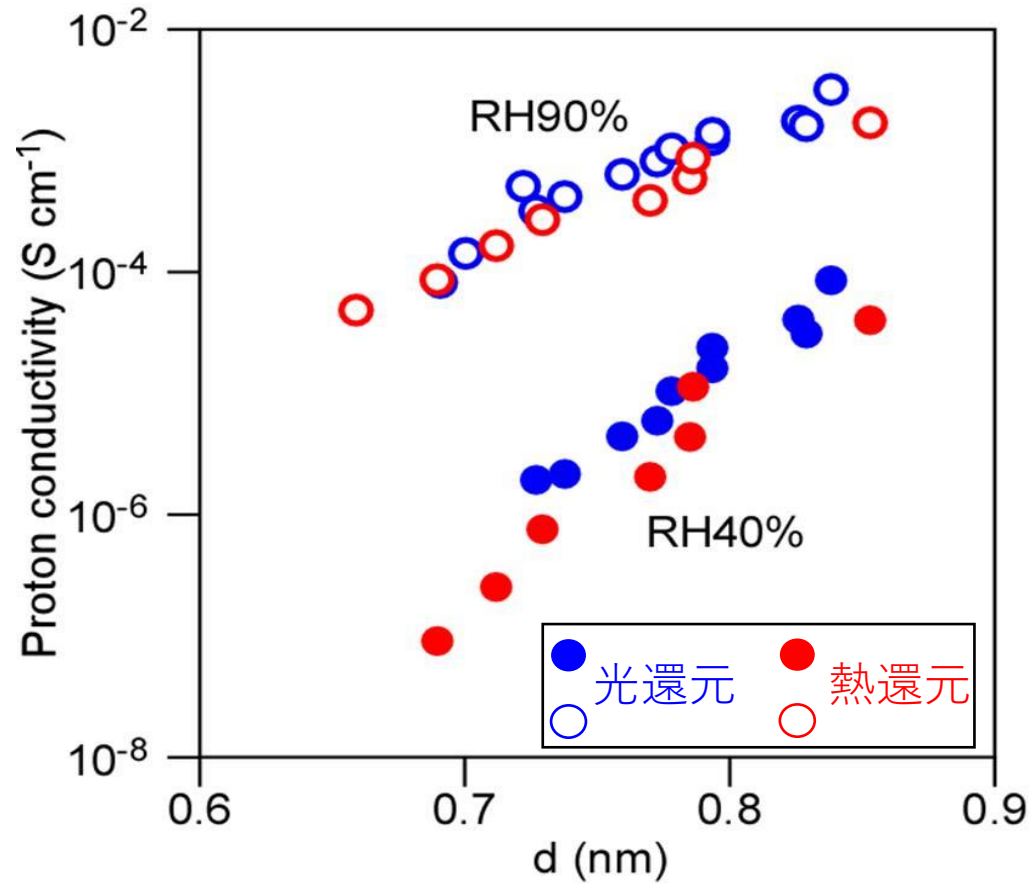
K. Hatakeyama, et al., *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 20892.



硫酸添加により混合伝導特性を向上させることに成功

世界最高性能の混合伝導体

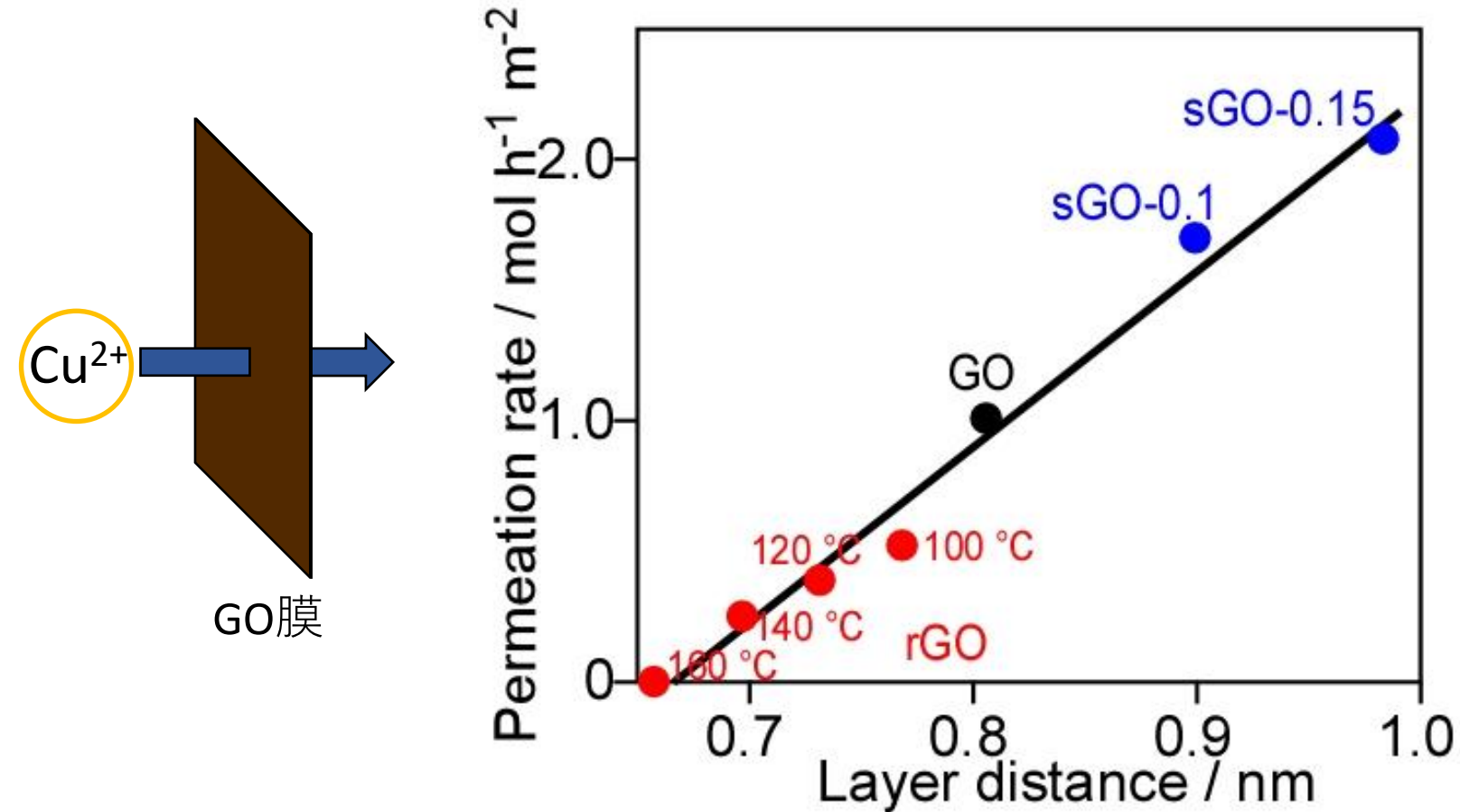
プロトン伝導は層間隔に依存



他のイオンも同様か？

銅イオン (Cu^{2+}) 透過速度制御

K. Hatakeyama, et al., *Chem. Lett.* **2018**, 47, 292.

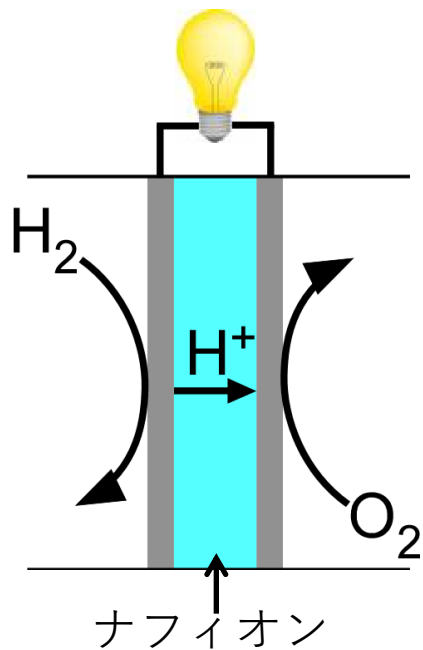


層間隔に対して良好な関係性を確認

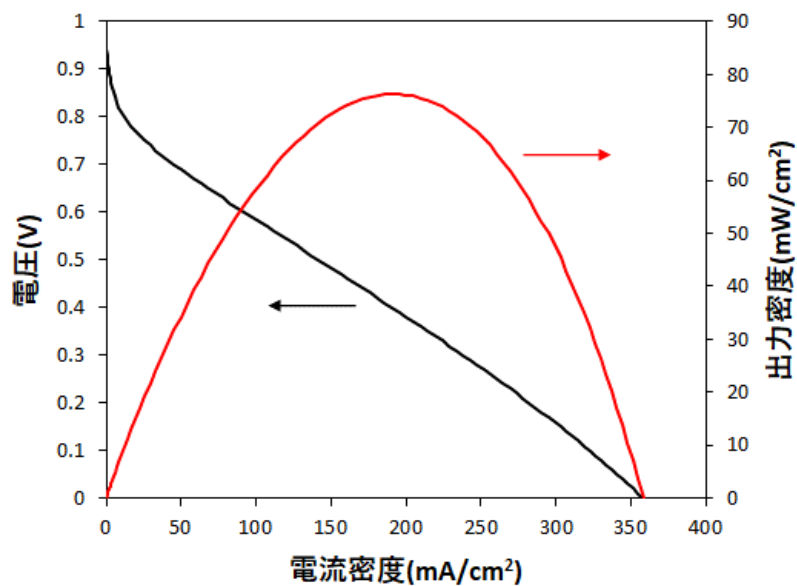
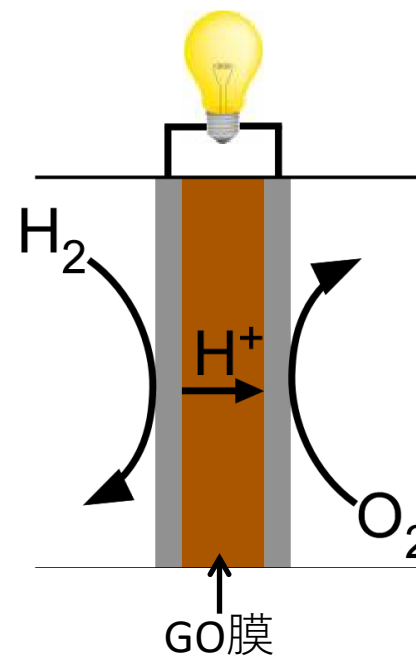
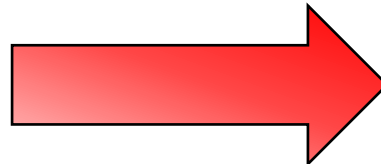
層間隔を制御することで銅イオンの透過を制御できる。

GO膜を用いた燃料電池

H. Hikaru, et al., *J. Electrochem. Soc.* **160**, F1175 (2013)



GO膜を使用

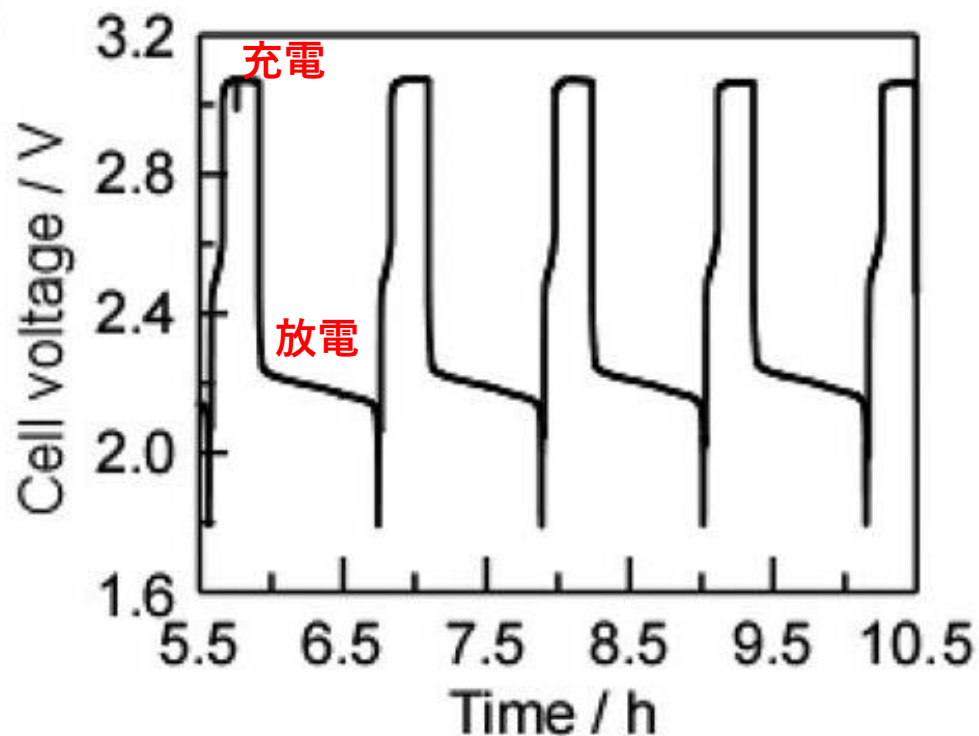
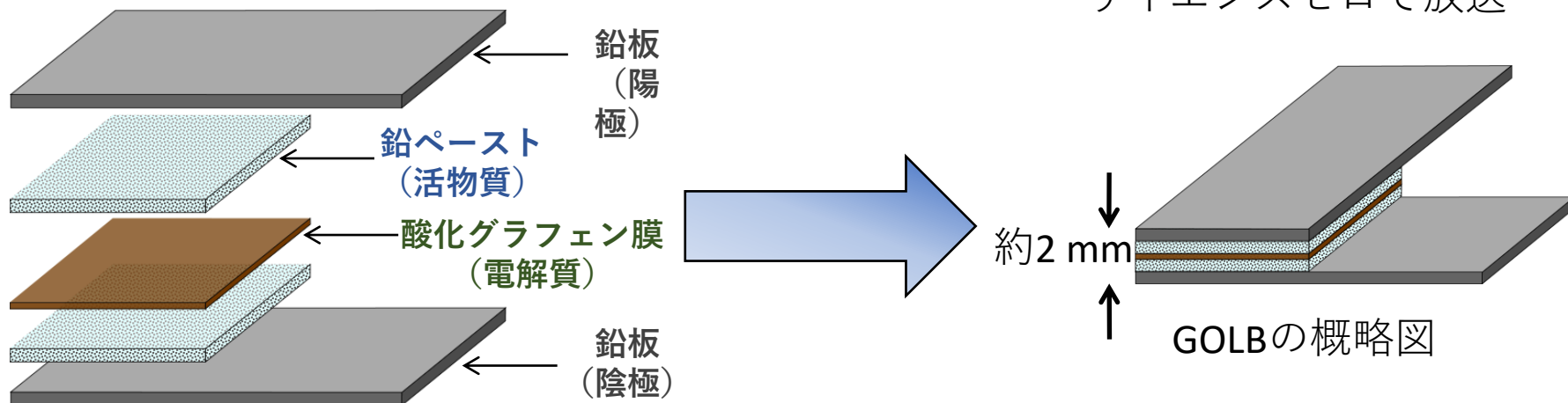


燃料電池として作動することを確認

GO膜を用いた鉛蓄電池

H. Tateishi, *et al.*, *ECS Electrochem. Lett.* **2014**, 3, A19.

サイエンスゼロで放送



- 安全
- 軽い
- 小型化が容易

本章の成果

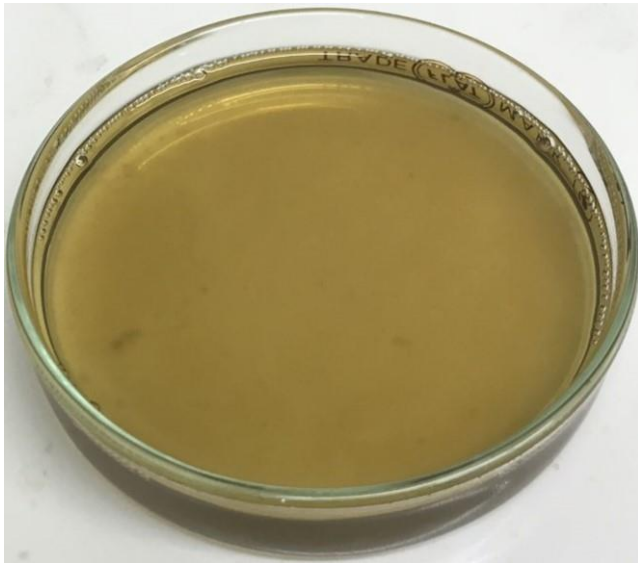
- GOは高プロトン伝導を有することを見出した。
- プロトンはGOシート層間をグロツタス機構により伝導することを明らかにした。
- 硫酸イオンの添加により高速プロトン伝導化に成功した(ナフィオンに匹敵)。
- 層間制御により、高性能の電子／プロトン混合伝導体の開発に成功した。
- プロトン伝導を利用した燃料電池、鉛蓄電池の開発に成功した。

アウトライン

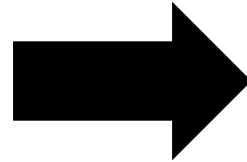
1. 光による酸化グラフェンの構造・物性制御技術の開発
2. 酸化グラフェンの高イオン伝導性の発見と制御技術の開発
3. 酸化グラフェンの溶媒分散特性の向上
4. 現在の研究

高分子との複合体の作製

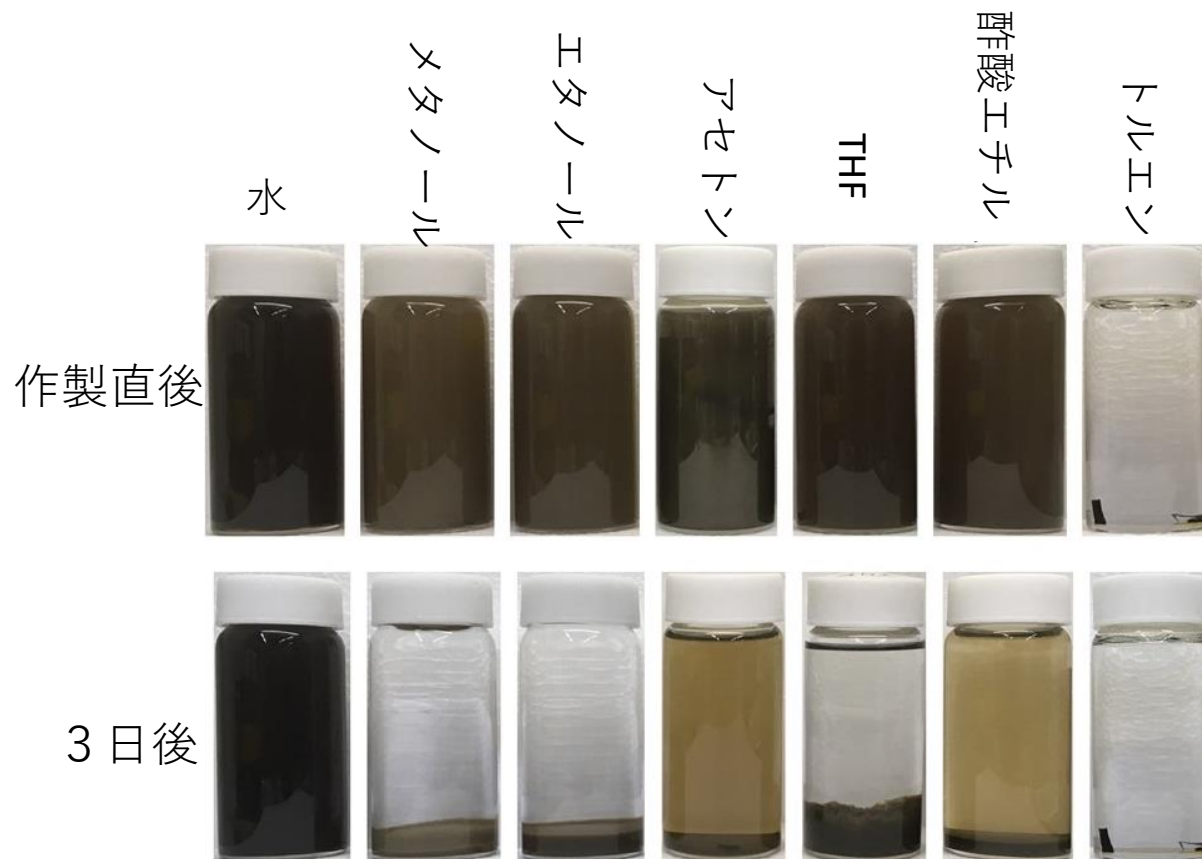
ポリ塩化ビニルとの複合体作製
(THF溶媒を使用)



乾燥



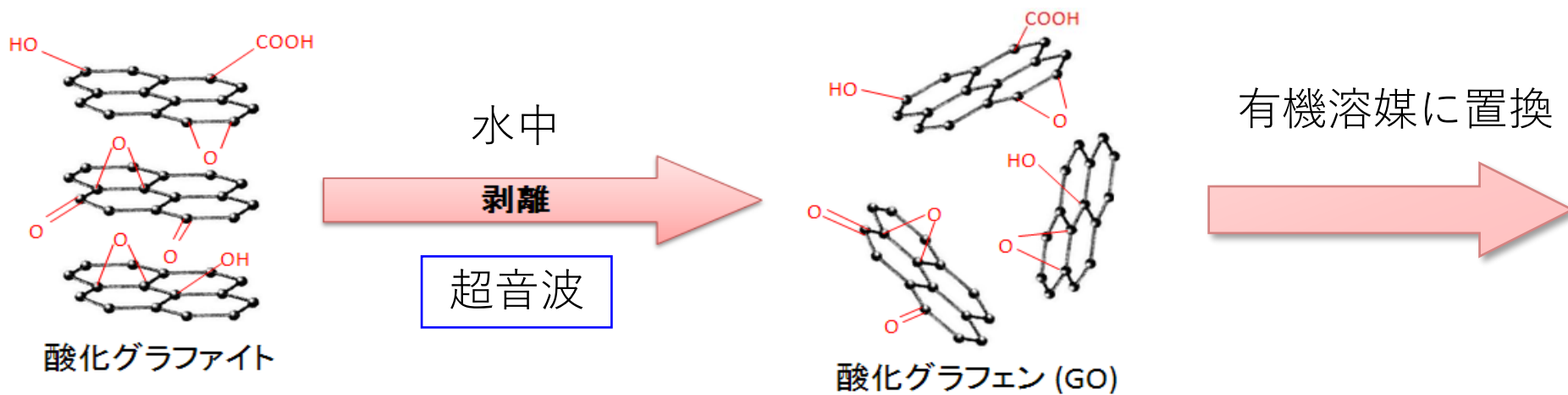
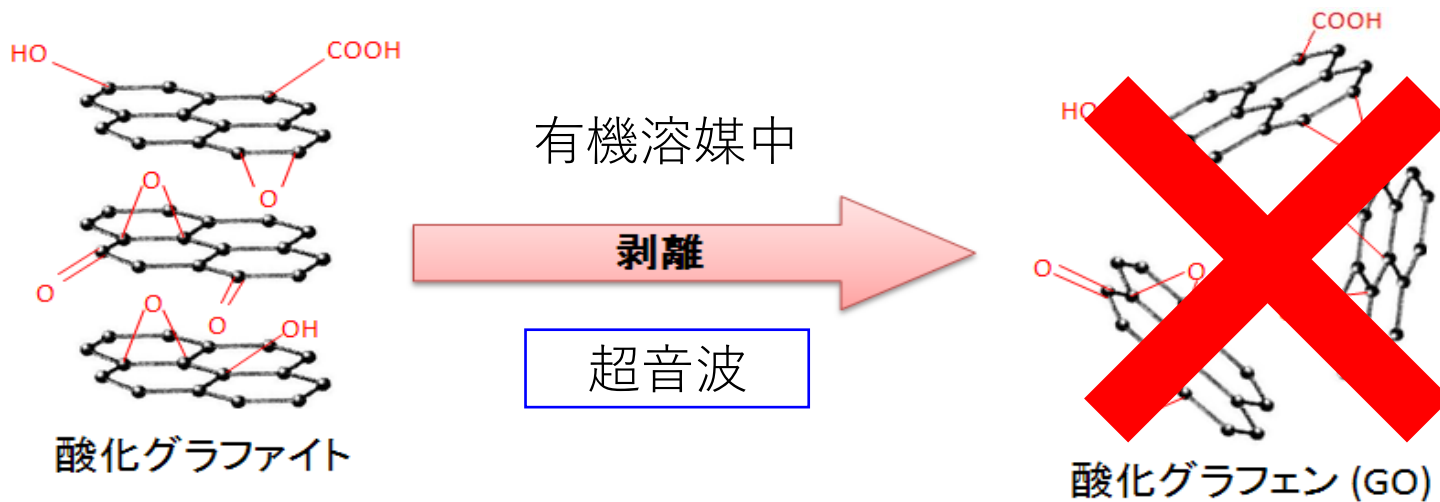
酸化グラフェンは有機溶媒に対する分散性が悪い

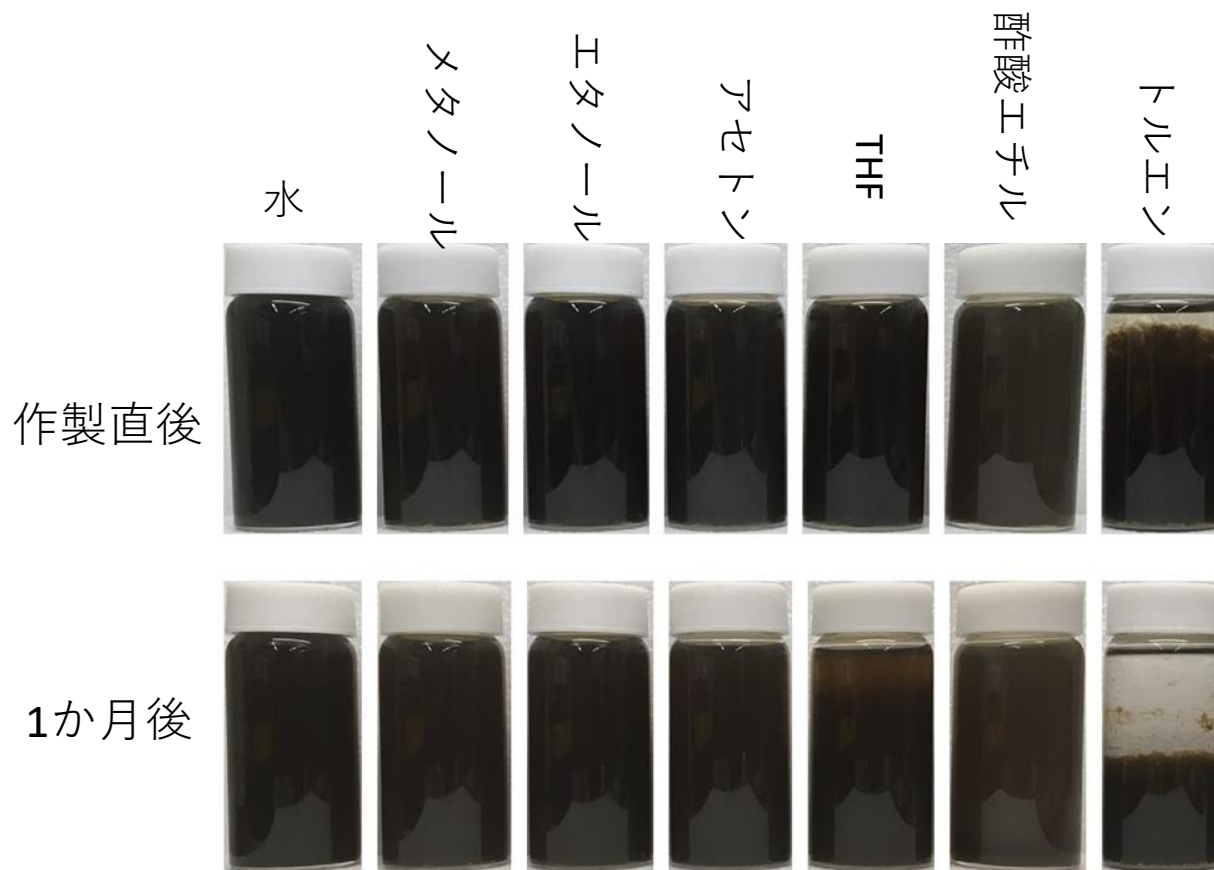


実用的な高分子は有機溶媒にしか溶けない。

→ 酸化グラフェンを有機溶媒に分散させるしかない！

着想





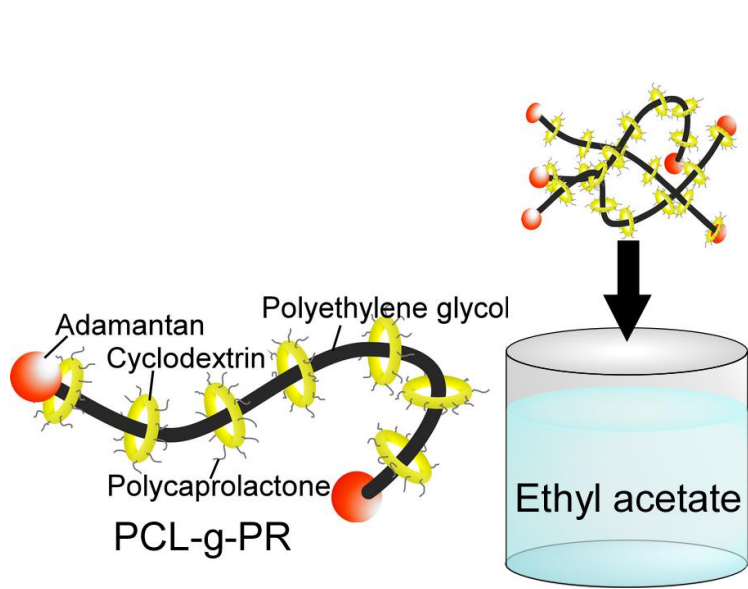
有機溶媒に高分散させることに成功

→ 水に溶けない高分子との緻密な複合体作製が可能に

SR/GO複合体の作製

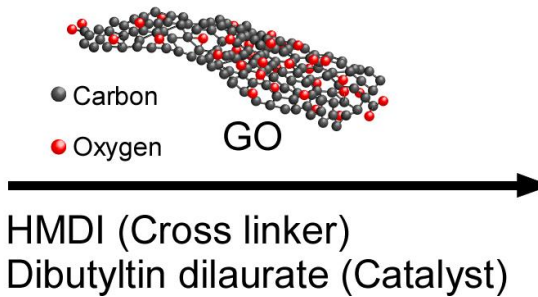
K. Hatakeyama, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 47911.

SR：スライディング材料



フィラー

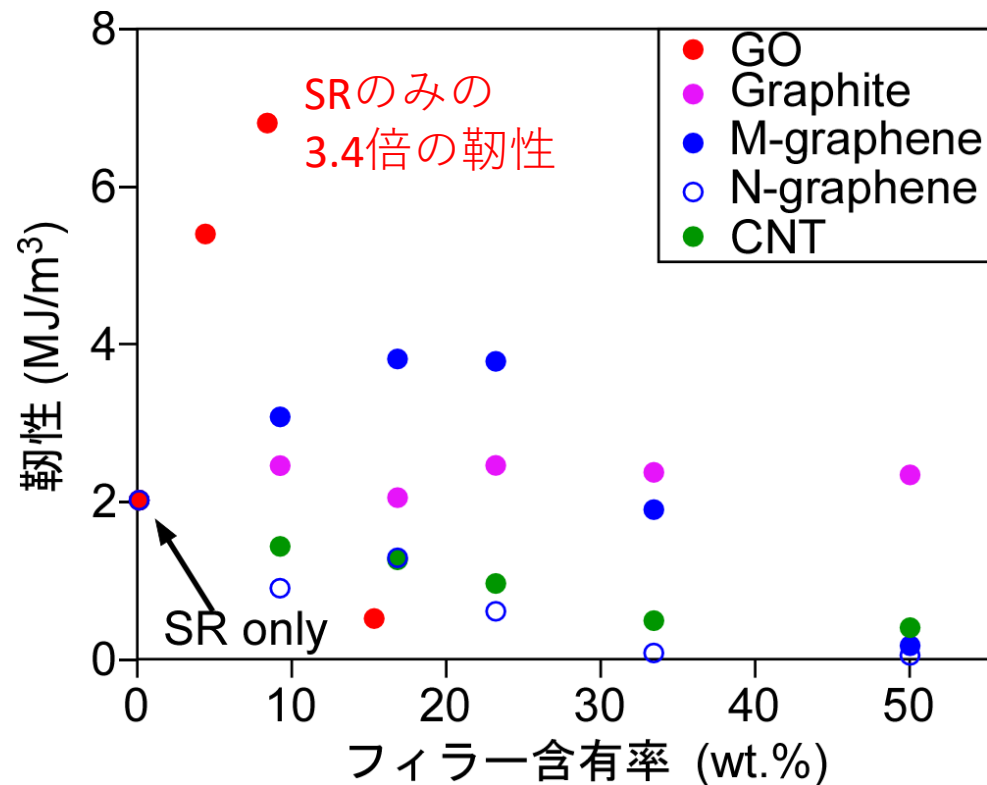
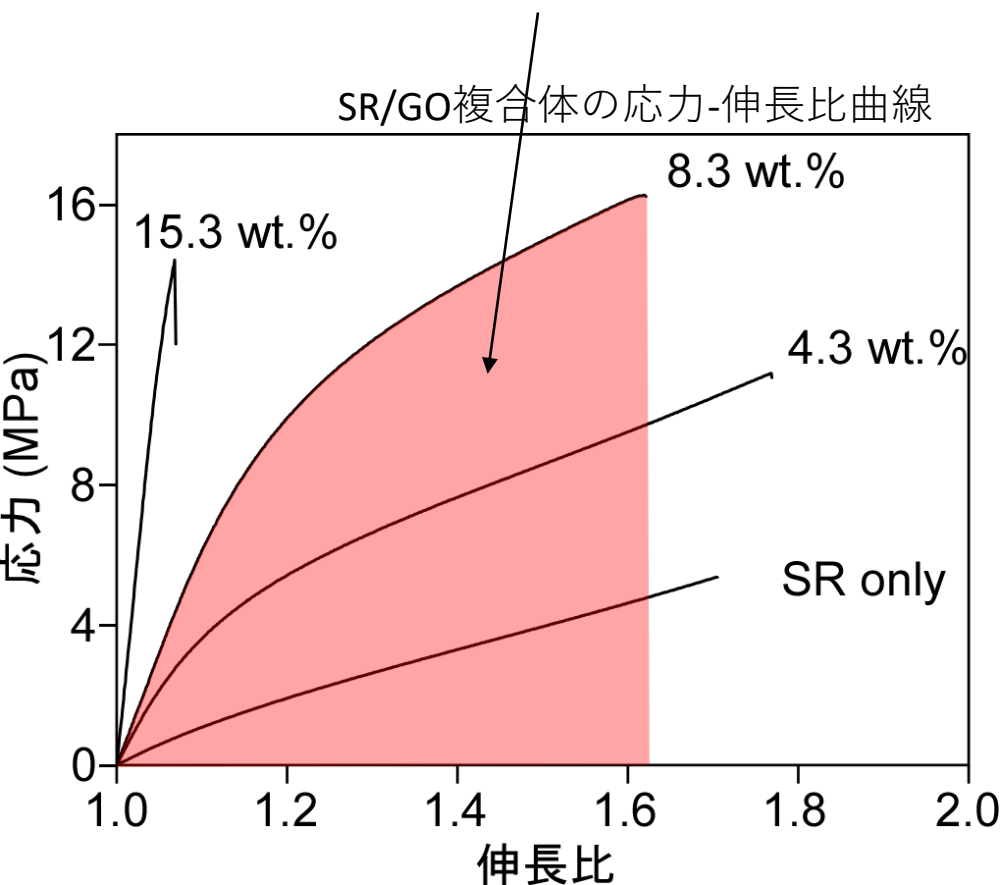
- グラファイト
- マイクロサイズグラフェン (M-graphene)
- ナノサイズグラフェン (N-graphene)
- CNT



複合体作製のための特殊な技術、複雑なプロセスが不要

複合体の機械特性（靱性）

靱性：単位体積の物質を破壊するために必要なエネルギーの総量に相当
応力-伸長比曲線の面積に対応

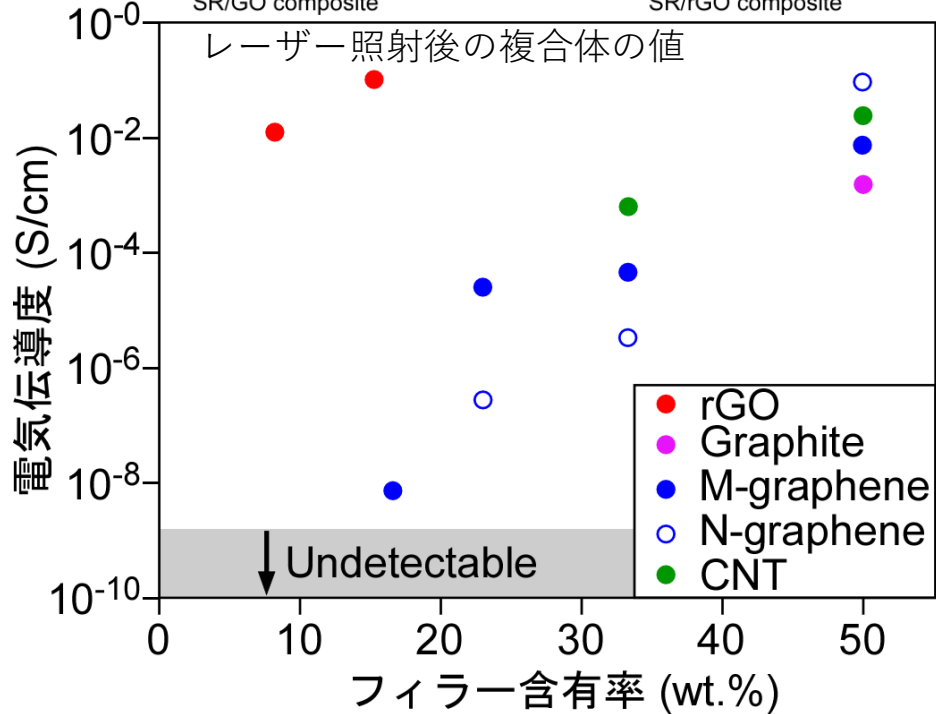
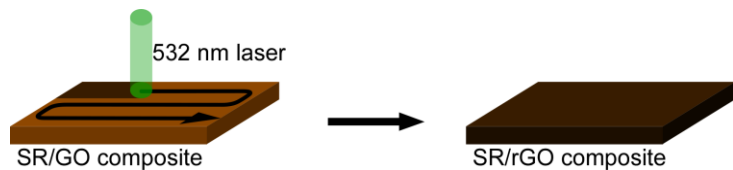


SR/GO複合体はSRや他のどの複合体よりも高い機械的強度を持つ。

複合体の電気伝導特性

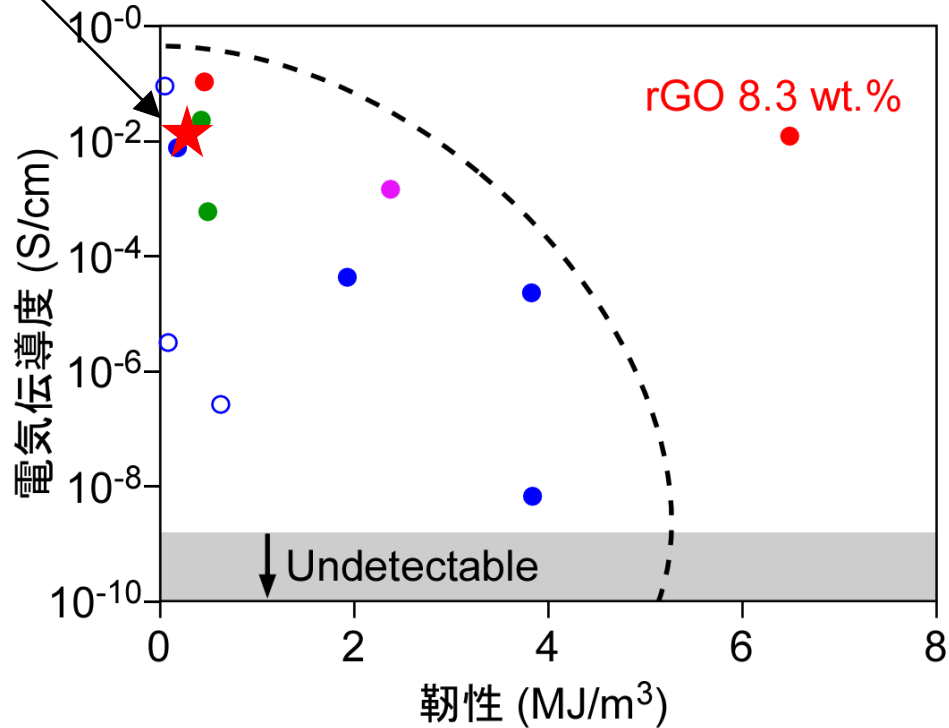
グラフェン系フィラーチャンピオン値

ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 33221.



少量の添加で高い電気伝導度を実現

靱性・・・大量のフィラーの添加により低下する。
 電気伝導度・・・大量のフィラーの添加が必要。
 トレードオフの関係にあり、特性限界が存在。

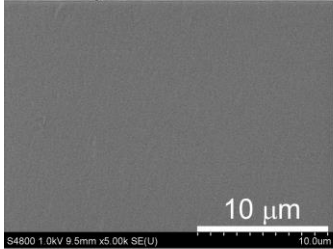


靱性と電気伝導度を高次元で両立

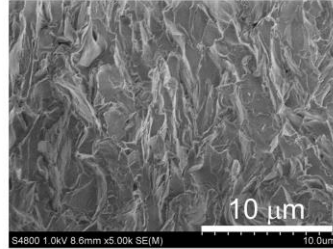
複合体の構造

複合体の断面SEM

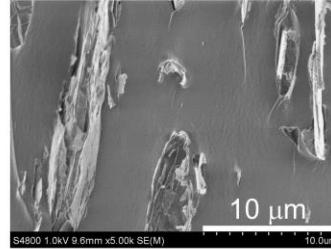
SR only



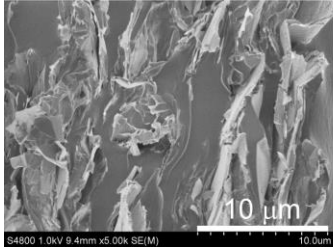
SR/GO (15.3 wt.%)



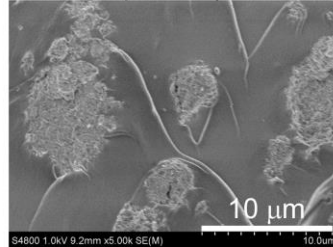
SR/Graphite (16.7 wt%)



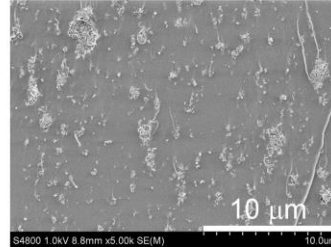
SR/ M-graphene (16.7 wt.%)



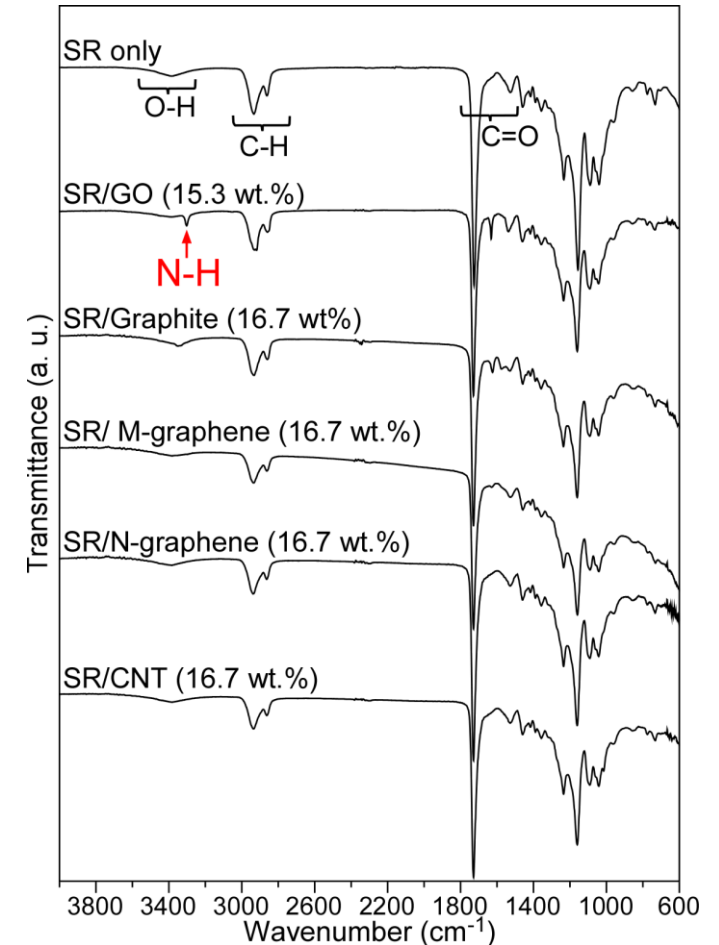
SR/N-graphene (16.7 wt.%)



SR/CNT (16.7 wt.%)



複合体のFT-IR



GOとSRは化学結合をしている

- 機械的強度を補強

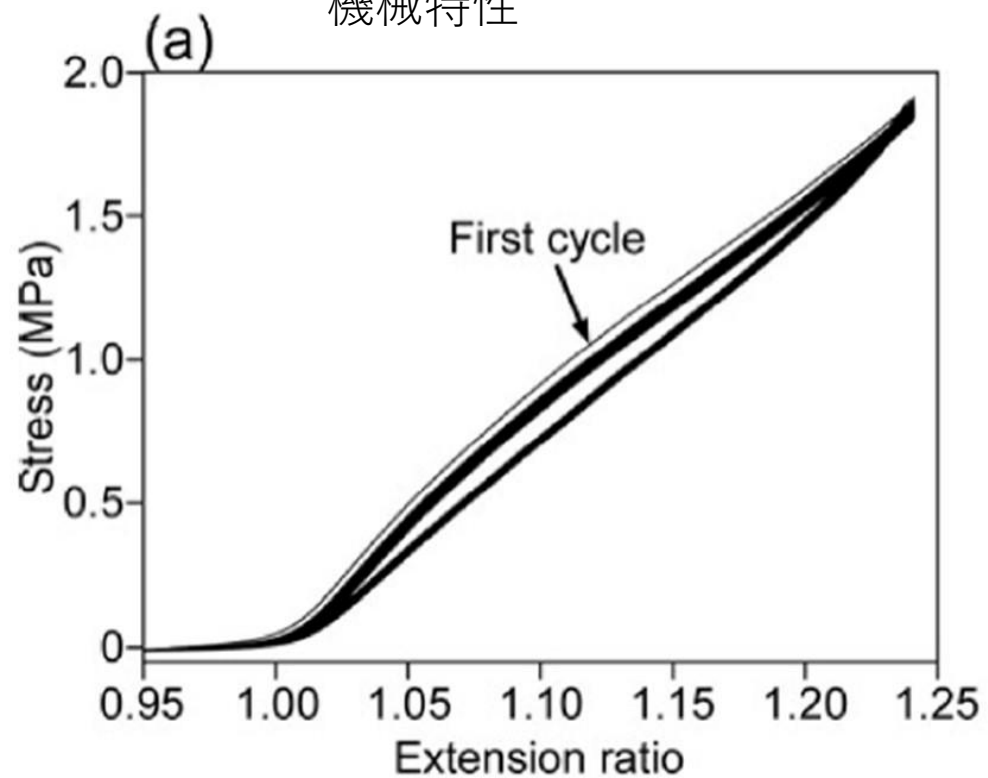
GOはSRマトリックス内に高分散

- 応力集中の分散
→ 高い機械的強度の実現
- 効率的に電気伝導パスの生成
→ 少量の添加で高い電気伝導度の実現

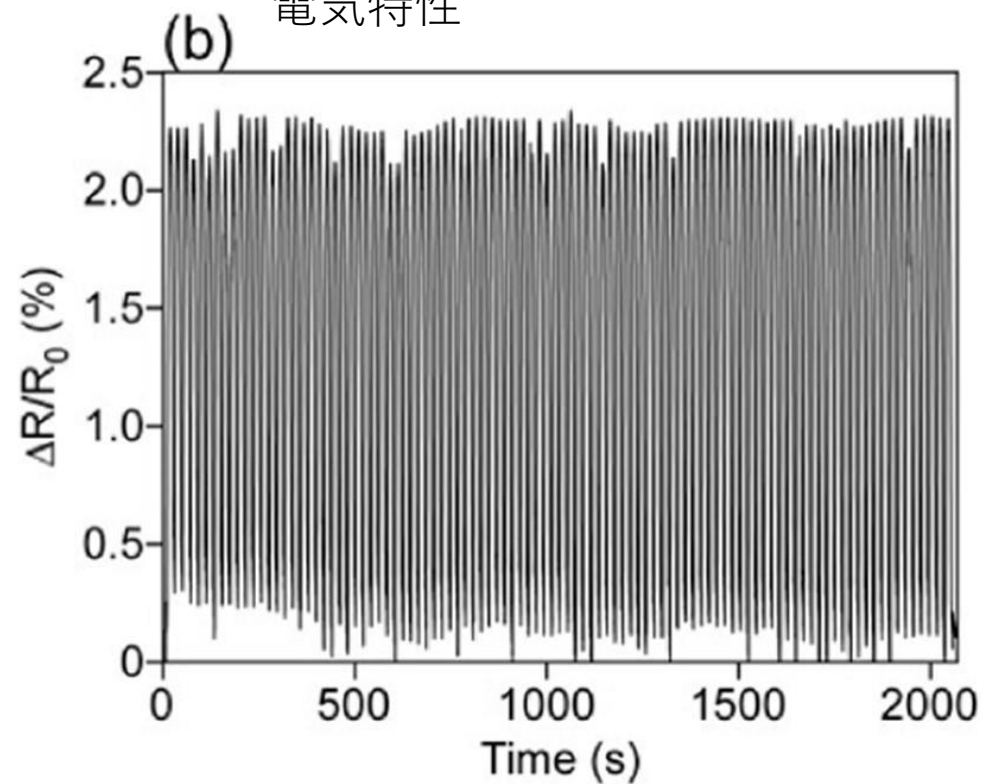
GOが複合体中に高分散していること、SRと化学結合していることが優れた特性の要因

SR/rGO複合体のサイクル耐久性

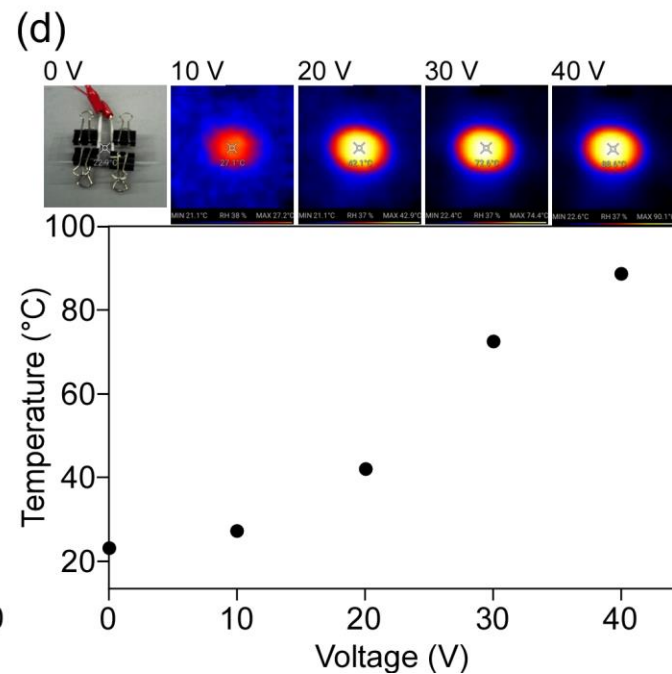
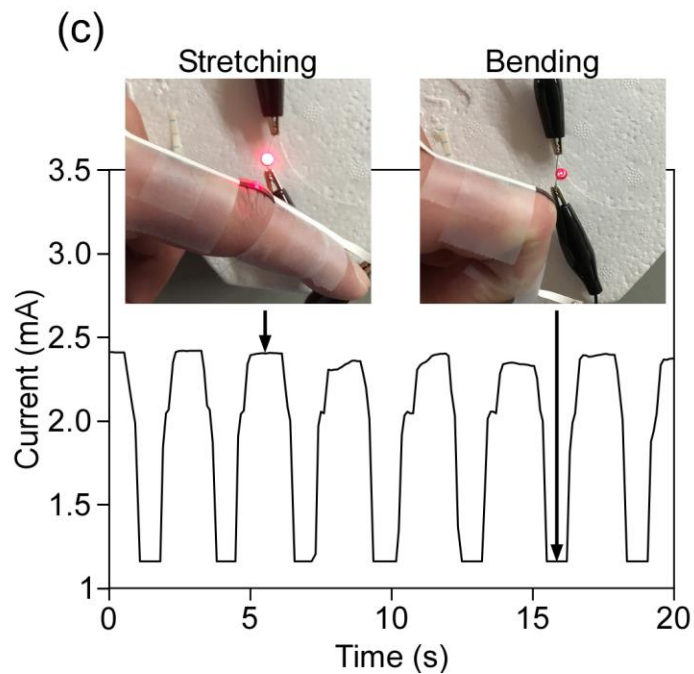
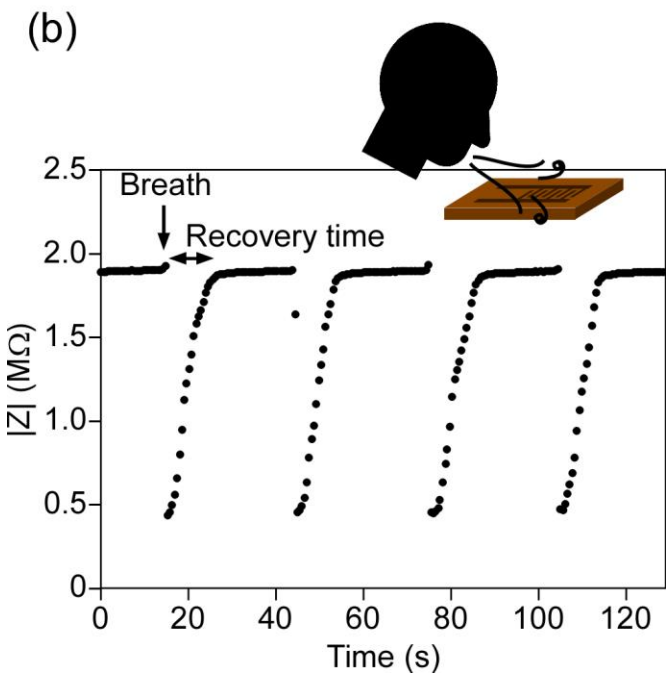
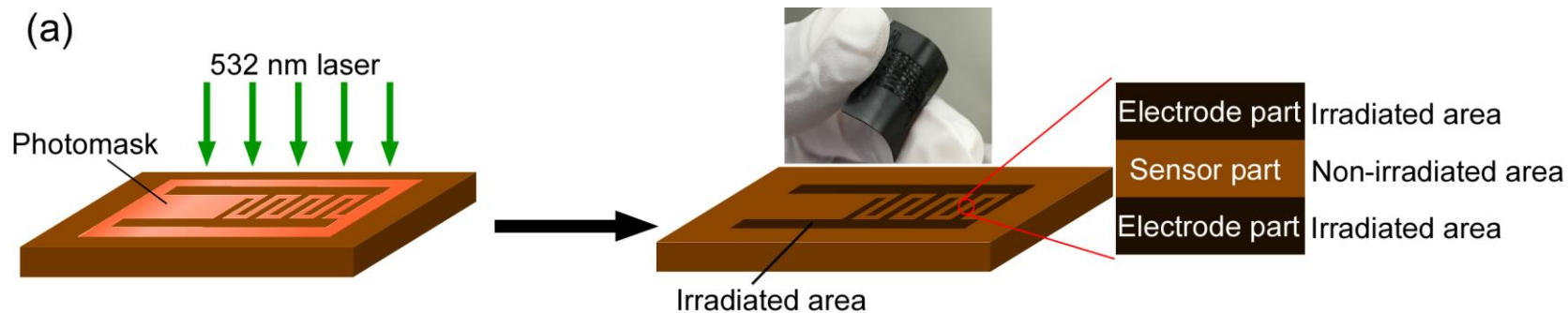
機械特性



電気特性



高いサイクル耐久性を有する



ストレッチャブルなセンサー、ヒーターの作製に成功

本章の成果

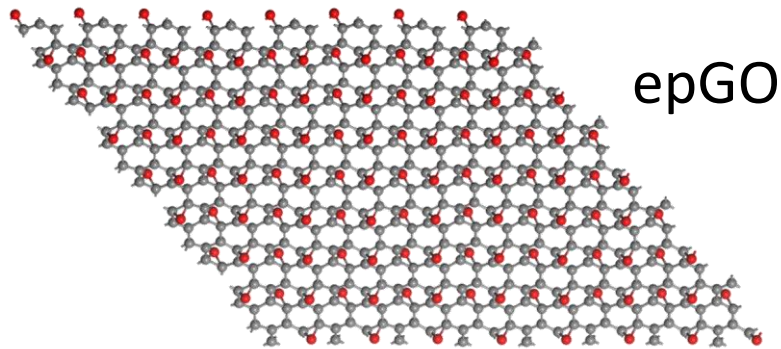
- 酸化グラフェンを有機溶媒に高分散させる手法を開発した。
- 本手法を用いることで、高い機械的強度、電気伝導性を両立した複合材料の開発に成功した。
- 複合体からストレッチャブルデバイスの作製に成功した。

アウトライン

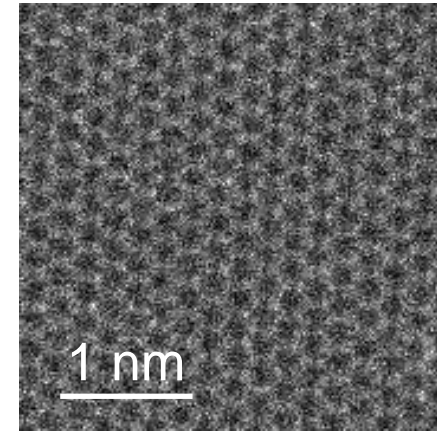
1. 光による酸化グラフェンの構造・物性制御技術の開発
2. 酸化グラフェンの高イオン伝導性の発見と制御技術の開発
3. 酸化グラフェンの溶媒分散特性の向上
4. 現在の研究

高結晶酸化グラフェン (epGO) が主な研究対象

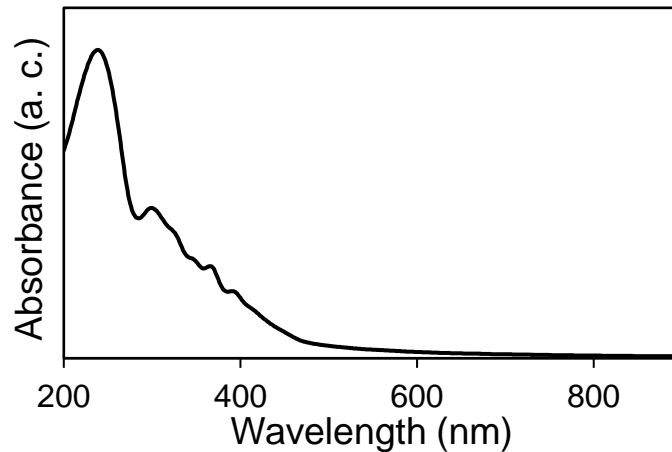
松田先生 (九大) のご協力



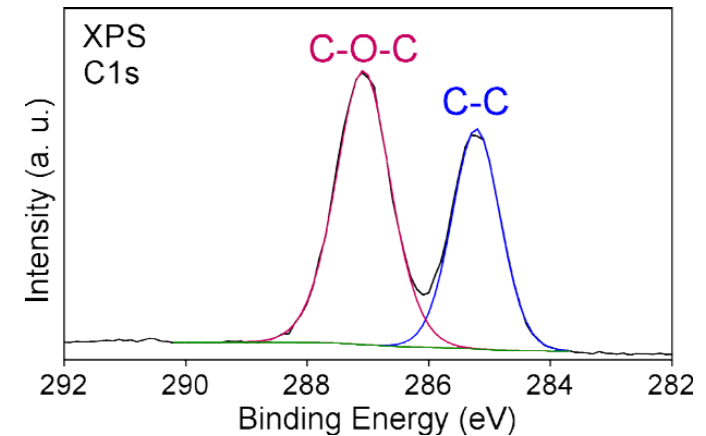
- 単一の酸素官能基を持つ
- 長期的な構造周期性を有する
- 空孔 (欠陥) をほとんど含まない



欠陥 (空孔) が少ない



長期的な周期性を持つ



酸素官能基が1種類

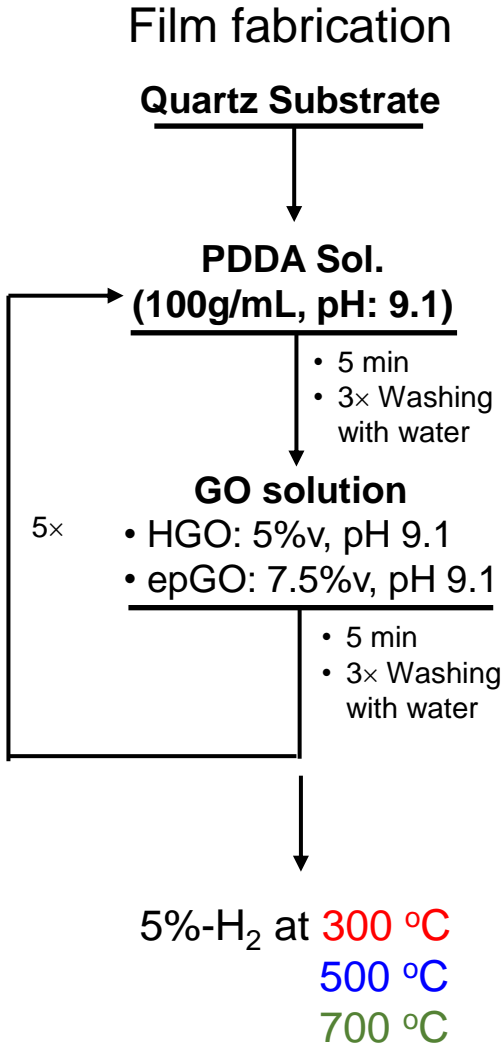
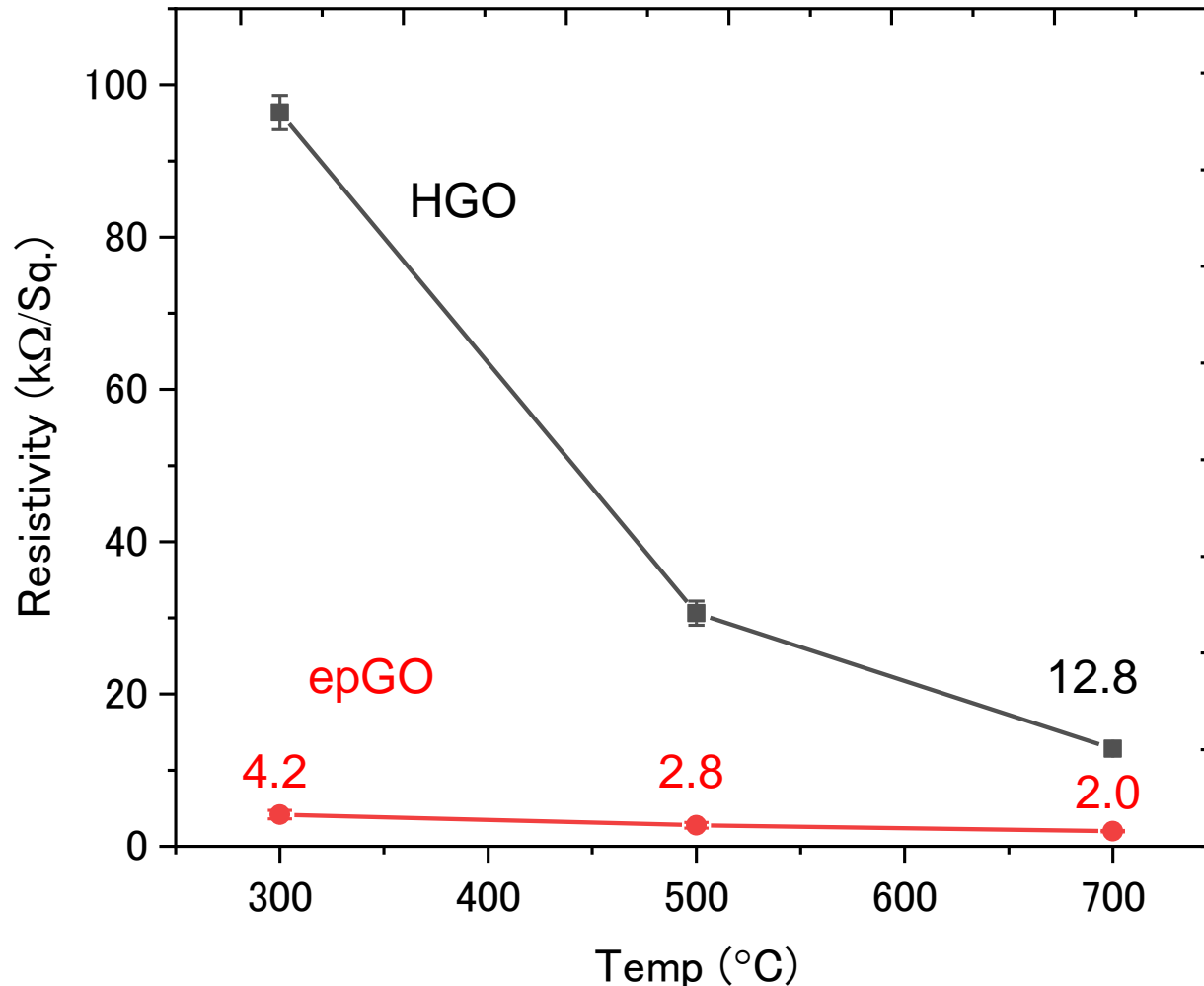
電気伝導性

谷口貴章先生 (NIMS) のご協力

CONFIDENTIAL

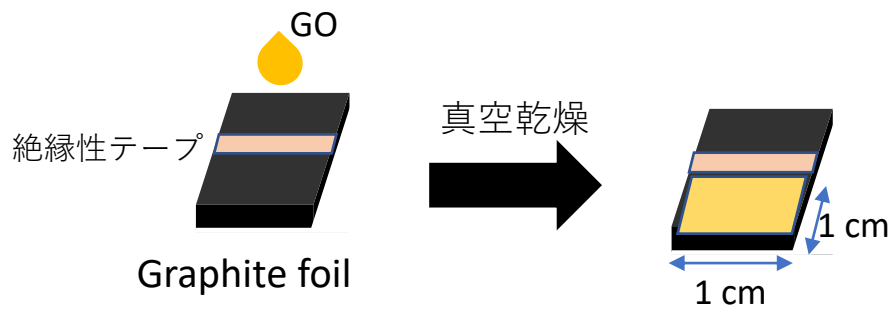
Sheet-resistivity measured by 4 probe method

*As-deposited samples are insulating ($\geq 100\text{M}\Omega/\text{Sq.}$)



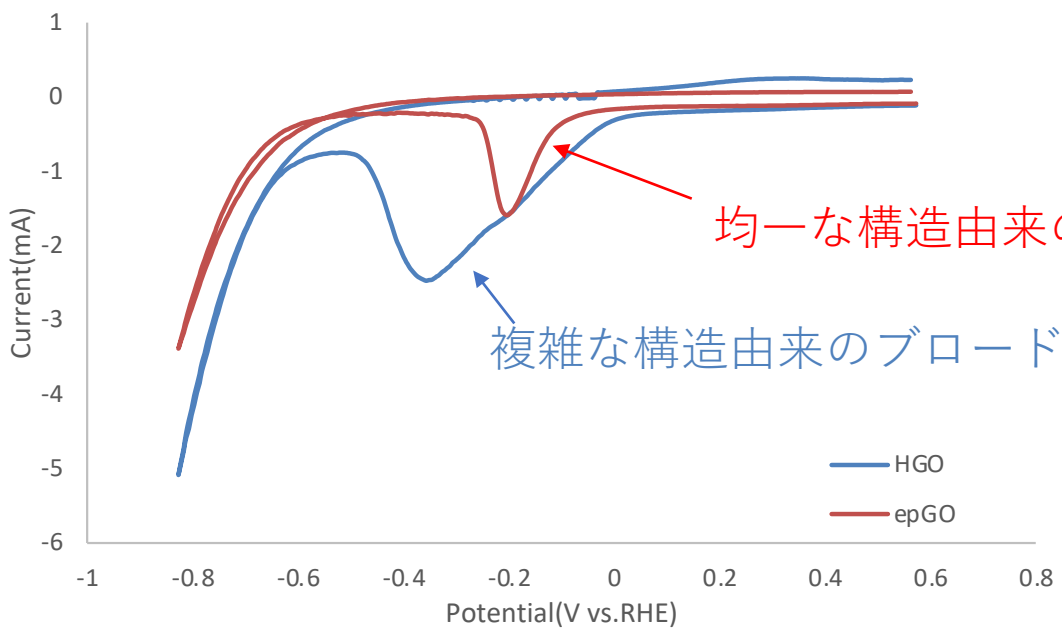
epGOは比較的低温でも電気伝導が回復

構造規則性の議論 — 電気化学的手法



CV測定
Ag/AgCl標準電極を用いた3電極法

溶液 (N ₂ 通気)	掃引範囲 (V vs.RHE)	掃引速度 (mV/s)
0.1M KOH (pH13.17)	-0.8 ~ 0.6V	5



均一な構造由来の1つの還元電位ピーク

複雑な構造由来のブロードな還元電位ピーク

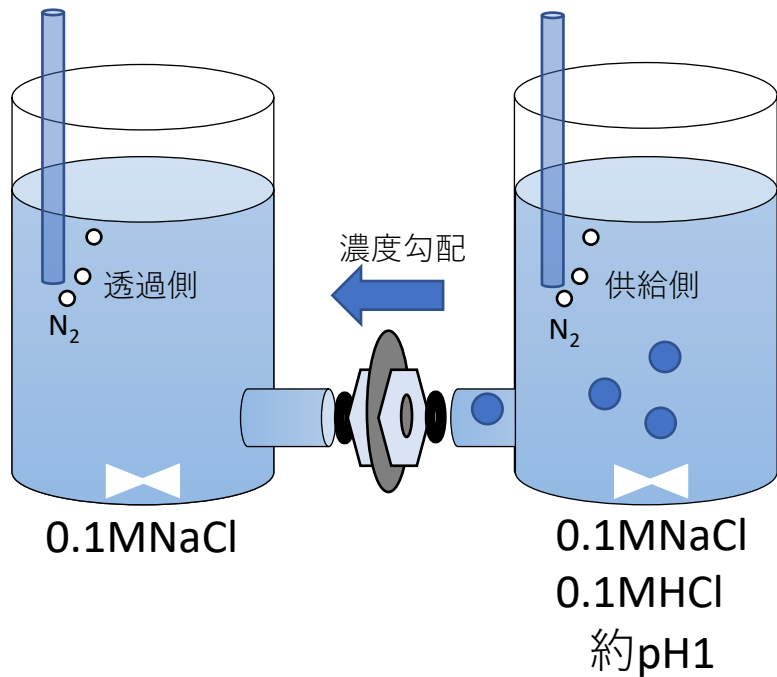
還元に必要なエネルギー領域が狭い



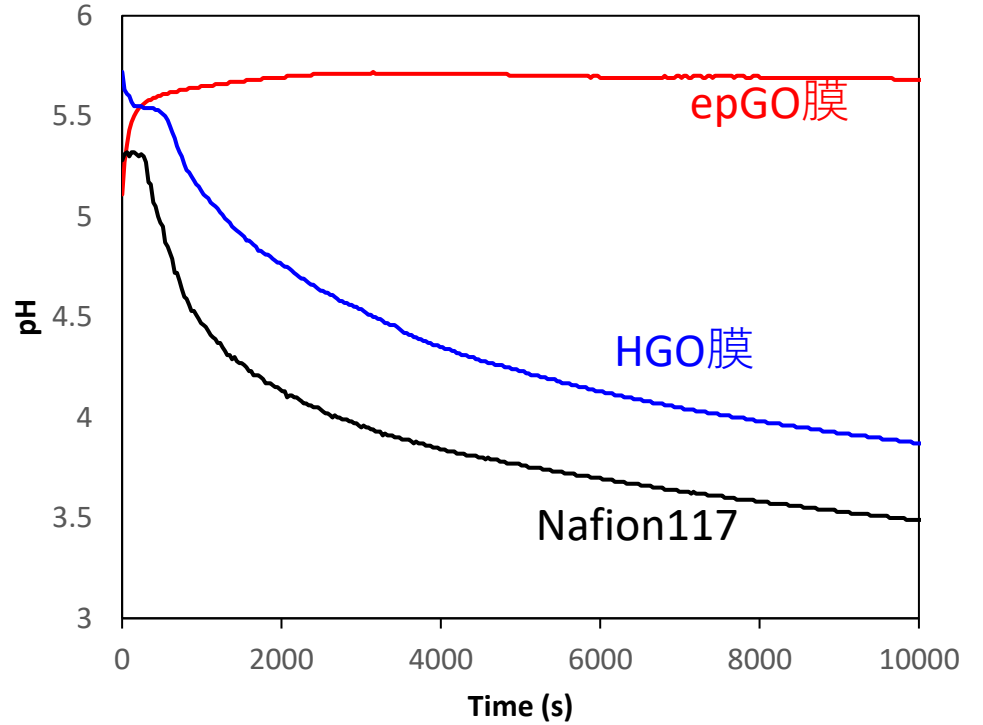
構造の規則性が高い

イオン透過特性

CONFIDENTIAL



透過側のpH変化



epGO膜はプロトンを含むすべてのイオンをブロックできる可能性がある。

本章の成果

- epGOが比較的低温での還元でも、高い電気伝導性が得られることを示した。
- epGO積層膜はプロトンですら遮蔽する可能性を示した。
- epGOは還元後でも高い機械的強度を保つことを示した。