

酸化グラフェンの特徴と次世代型酸化グラフェン の開発

熊本大学産業ナノマテリアル研究所
二次元ナノマテリアル部門
助教 畠山一翔

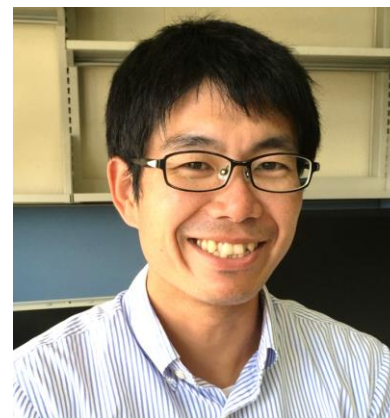
自己紹介

畠山 一翔 (はたけやま かずと)

〒860-8555 熊本市中央区黒髪2丁目39-1

TEL : 096-342-3659

E-mail : hatakeyama-k@kumamoto-u.ac.jp



学歴

2007年3月 熊本県立玉名高等学校 卒業

2011年3月 熊本大学工学部物質生命化学科 卒業

2013年3月 熊本大学大学院自然科学研究科博士前期課程 修了

2015年3月 熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程 修了

2015年 3月 学位取得 博士(工学) (熊本大学)

職歴

2015年 4月 日本学術振興会特別研究員 (PD)

2017年 4月 産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 研究員

2020年 11月 熊本大学産業ナノマテリアル研究所 助教

現在に至る

研究分野

無機材料化学、二次元材料、炭素材料

所属学会

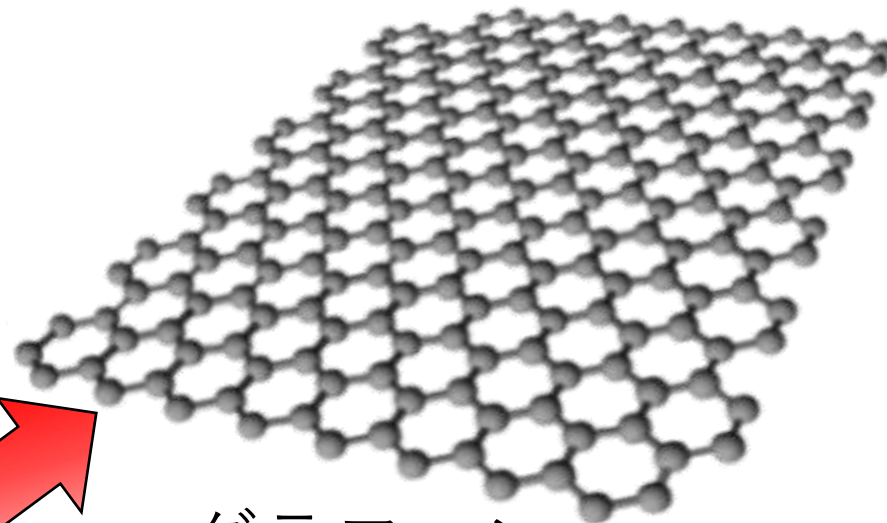
応用物理学会、触媒学会、炭素材料学会、酸化グラフェン学会

グラフェン

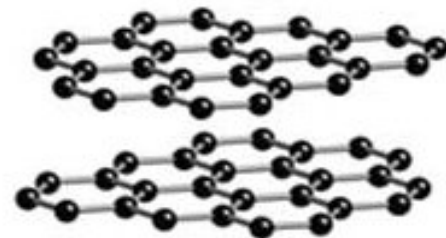
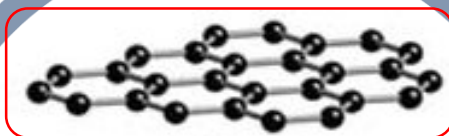


2010年ノーベル物理学賞
Geim, A. K. & Novoselov, K. S.

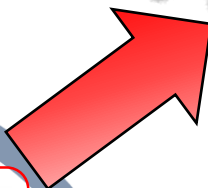
Nature **438**, 197 (2005)



グラフェン



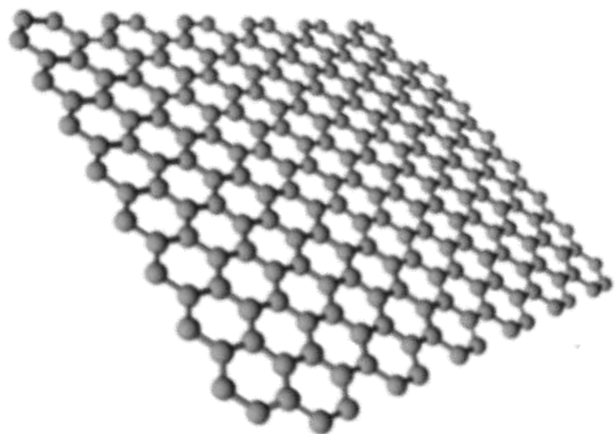
グラファイト



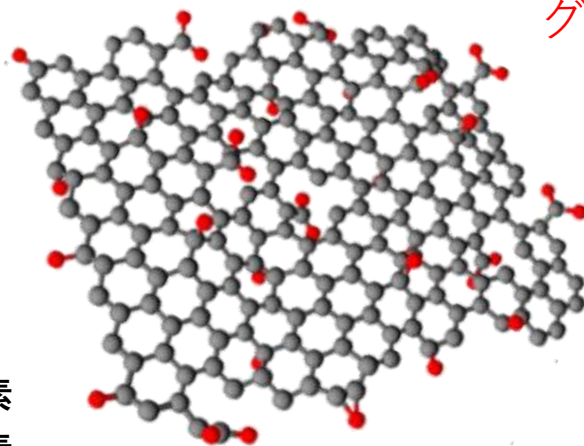
- 高速電子移動
(シリコンの100倍以上)
- 量子ホール効果
- 高熱伝導率
(金属の10倍以上)_{etc}



酸化グラフェンの構造



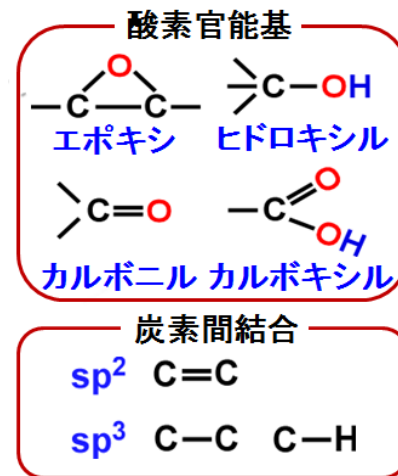
グラフェン



酸化グラフェン (GO)

● : 炭素
● : 酸素

グラフェン骨格に多彩な酸素官能基



組成例

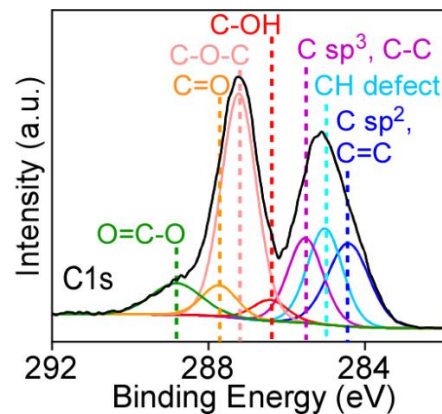
原子組成(atm%)

C	O	S	N	Na
70.2	28.3	0.3	1	0.2

官能基組成(atm%)

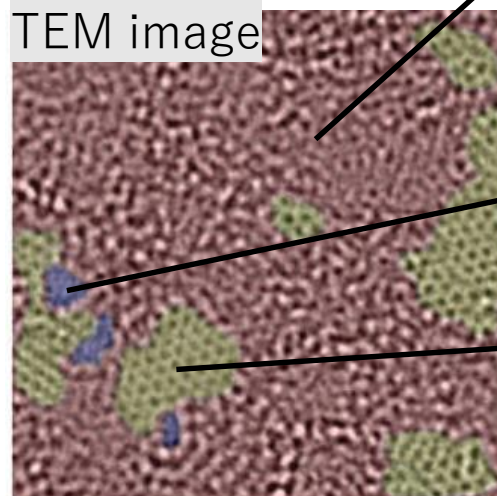
C=C	CH	C-C	C-OH	C-O-C	C=O	O=C-O
13.7	20	12.4	3.7	40.3	3.6	6.1

C 1s XPS spectrum



GOシート内の構造

TEM image



sp³ domain

- ・ 親水性
- ・ 電気絶縁性
- ・ イオン伝導性

Hole and defect

- ・ ガス選択性
- ・ 磁性

sp² domain

- ・ 疎水性
- ・ 電気伝導性
- ・ バンドギャップ

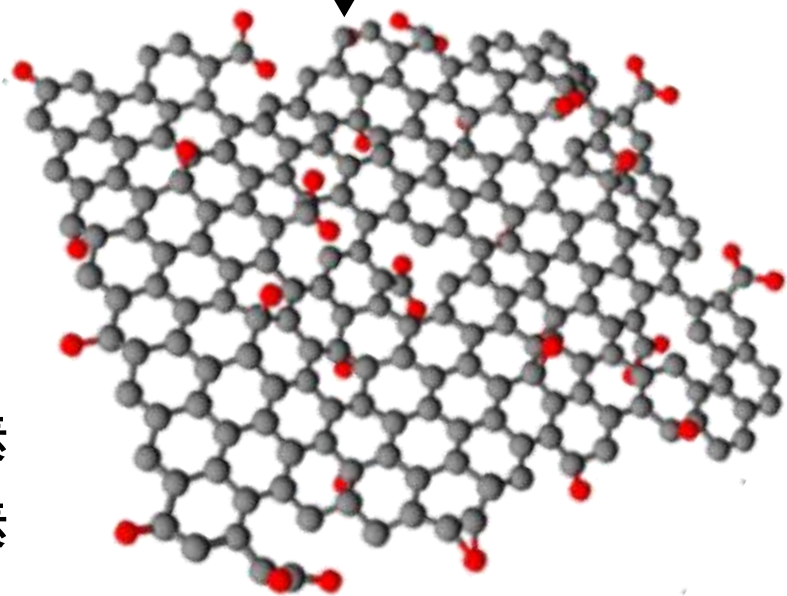
酸化グラフェンの利点

天然グラファイト

酸化プロセス
Hummers法など ↓

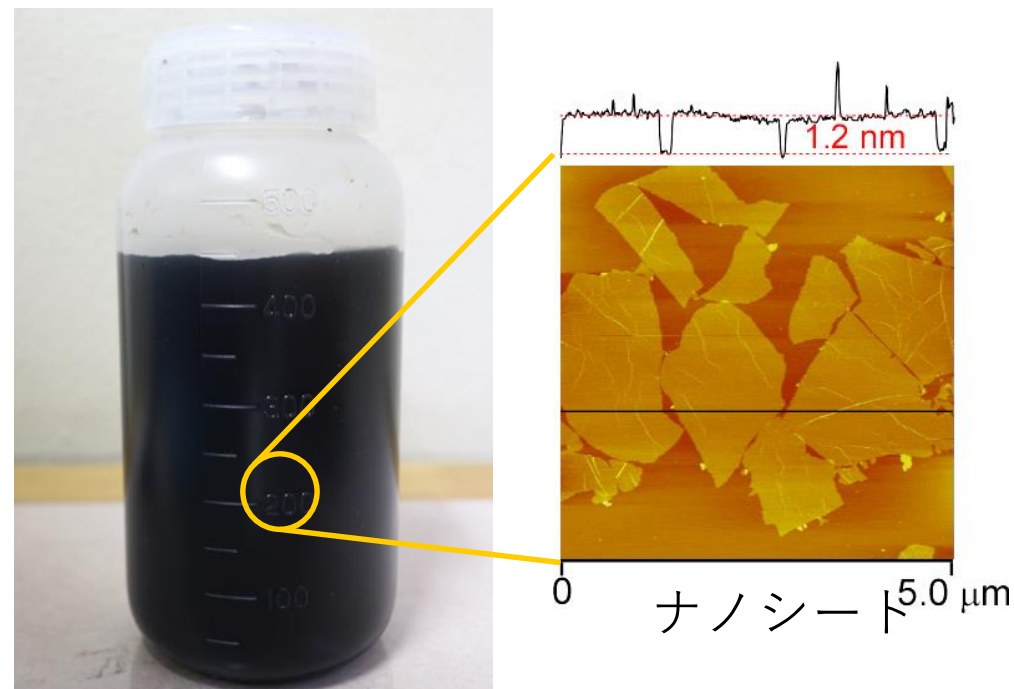
酸化グラファイト

容易に単層剥離 ↓



- :炭素
- :酸素

酸化グラフェン(GO)

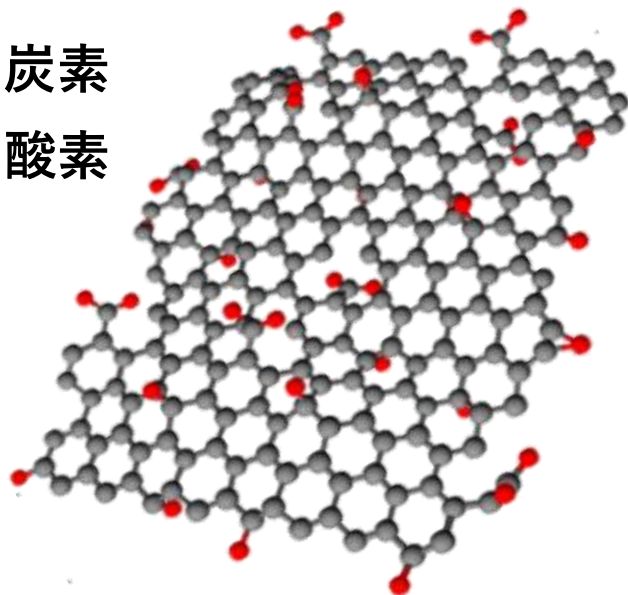


GOの分散液

- 天然グラファイトから合成可能
- ソフトプロセスにより合成可能
- 単層のナノシートが高収率で得られる
- 薄膜化が容易

酸化グラフェンと還元酸化グラフェン

- :炭素
- :酸素



酸化グラフェン(GO)

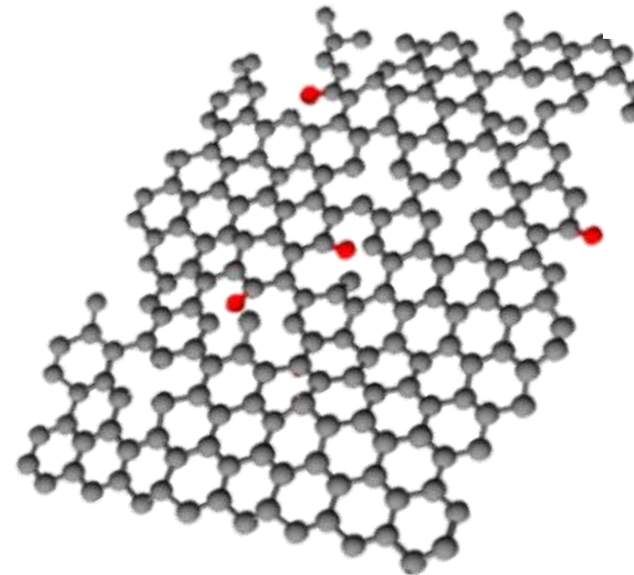
- 電気絶縁性
- プロトン伝導性
- 半導体特性
- 広い表面積
- 溶媒への高分散性

還元



- 光還元
- 熱還元
- ヒドラジン還元

欠陥や残留酸素官能基が多数存在



還元GO(rGO)

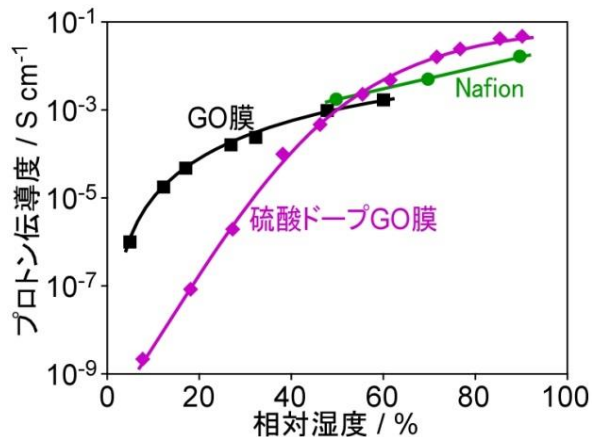
- グラフェンより低い
- 高電気伝導性
 - 高熱伝導性
 - 広い表面積

これまでの主な研究

高プロトン伝導性を発見

→ プロトン伝導体としての利用

J. Am. Chem. Soc., **135**, 8097 (2013).
Angew. Chem., Int. Ed., **53**, 6997 (2014)
Chem. Commun., **50**, 14527 (2014)

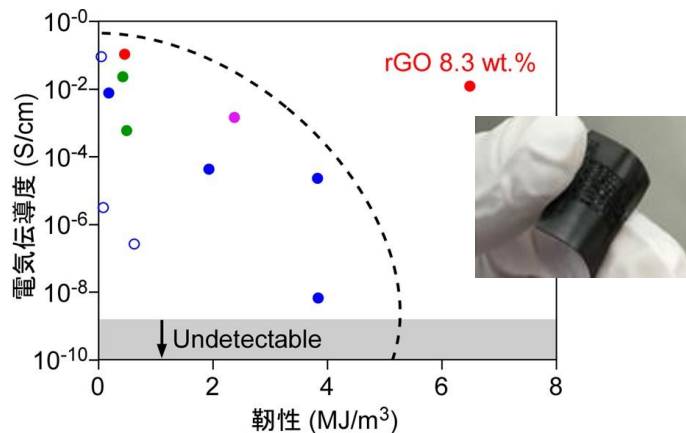


- Nafion®と同等の伝導度
- 移動メカニズムも解明

高靱性複合体の製造

→ ストレッチャブルデバイスとして利用

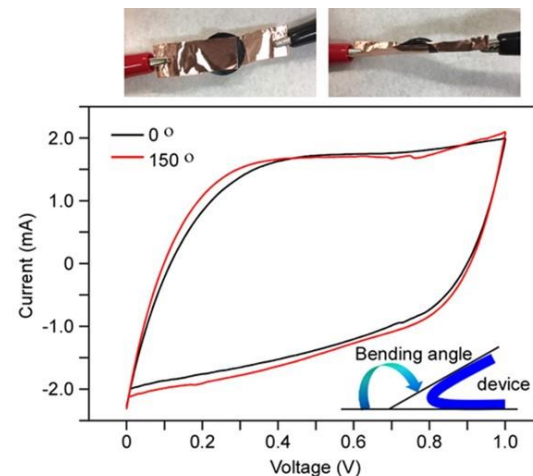
ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**, (2020).



高靱性と高電気伝導度を両立した複合体の作製に成功

革新的スーパーキャパシタの開発

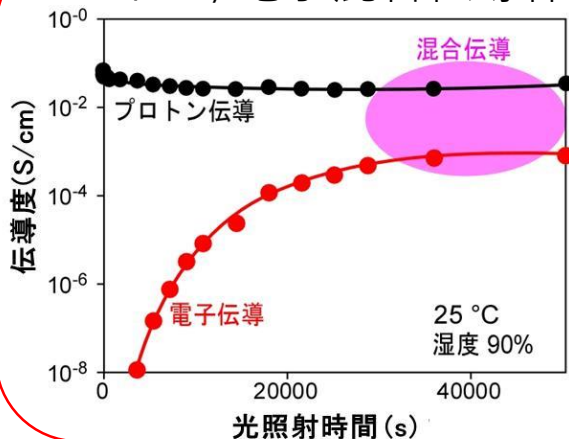
Chem. Commun. **52**, 3919 (2016).
ACS Appl. Mater. Interfaces, **9**, 26151 (2017).
Macromol. Rapid Commun. 2100912 (2022).



全個体で柔軟性があるスーパーキャパシタの開発に成功

プロトン/電子混合伝導体の開発 → 混合伝導体としての利用

Chem. Mater., **26**, 5598 (2014)
J. Mater. Chem. A, **3**, 20892 (2015)



還元度制御によりGOから混合伝導体の開発に成功

- 室温で作動
- CNT+Nafion複合体より一桁高い伝導度

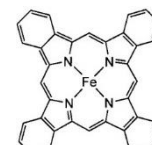
水素選択膜へ応用可

高触媒活性を持つ複合体の開発

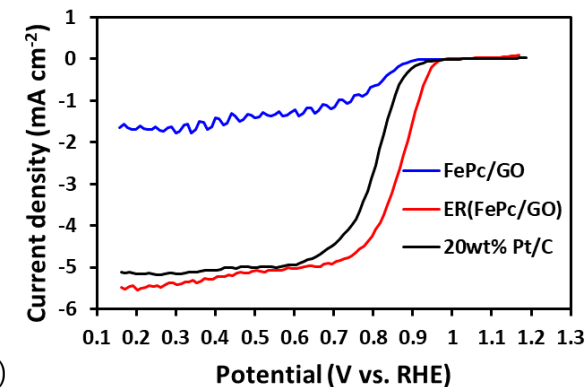
RSC Adv. **11**, 15927 (2021).

酸化グラフェン

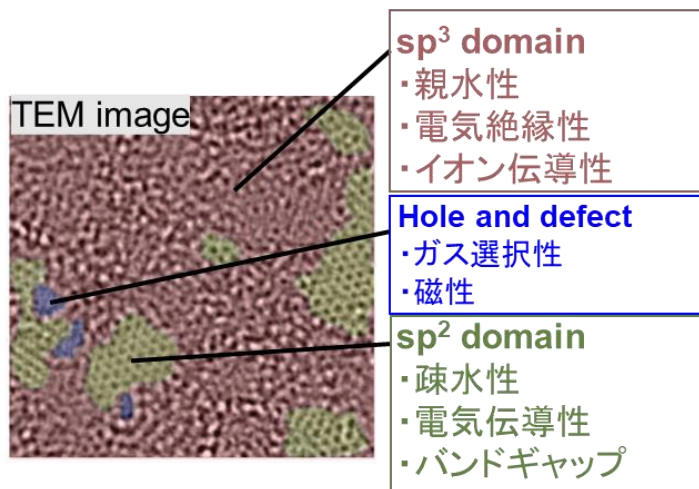
+



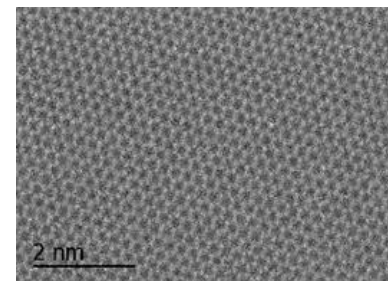
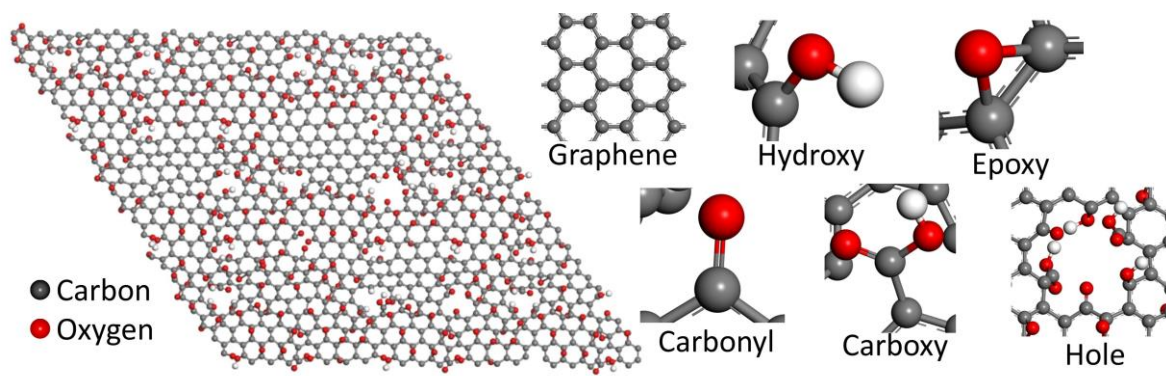
鉄フタロシアニン (FePc)



酸化グラフェンの課題



酸化グラフェンのTEM像



参考：グラフェンのTEM像

- ・ 多種類の酸素官能基や欠陥（空孔）を含む複雑な構造もつ。
- ・ 構造は合成時にランダムに生じ、15年以上解決できずにいた。

酸化グラフェンの欠点

- ・ 構造決定ができない
- ・ 再現性が乏しい
- ・ 機能設計が難しい
- ・ 欠陥部位が機能性を低下させる

解決方法

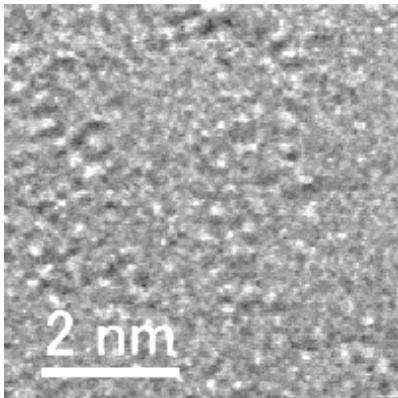
- ・ 酸化手法の最適化
- ・ 剥離手法の最適化

酸化グラフェンの構造制御は長年解決が望まれ続けている課題であり、解決により酸化グラフェン研究に転機をもたらすことができる。

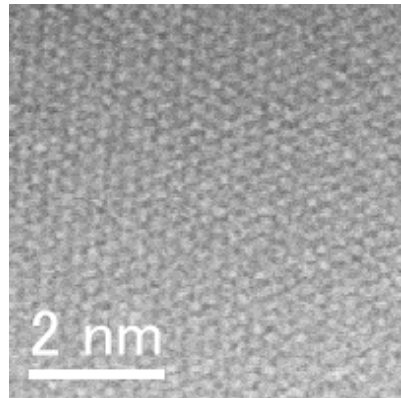
Brodie法により酸化した酸化グラファイトをpH12.5のアンモニア水で処理することで解決できることを見出した。

新開発した酸化グラフェンの構造と特性評価例

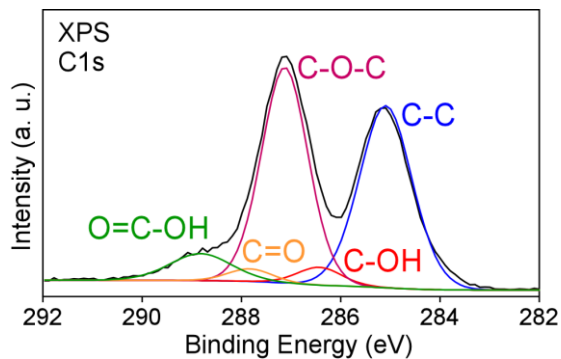
TEM像
従来の酸化グラフェン



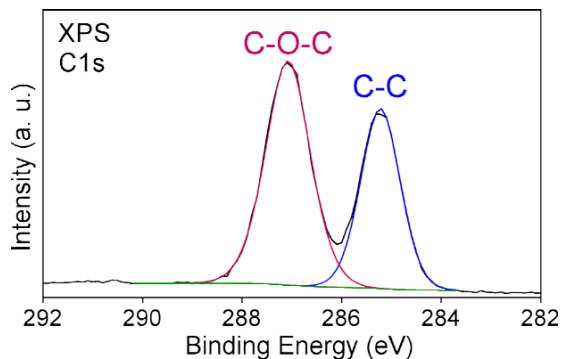
TEM像
新開発酸化グラフェン



C1s XPSスペクトル
従来の酸化グラフェン



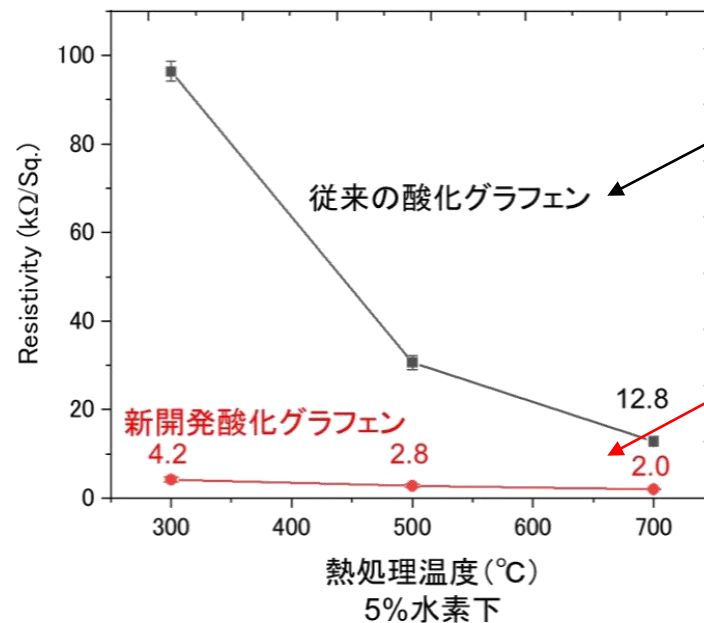
C1s XPSスペクトル
新開発酸化グラフェン



例として電気伝導特性評価を実施

Carbon, **202**, 26 (2023).

4端子測定法によるシート抵抗評価結果



欠陥サイトは還元後もそのまま残るため電気伝導特性には限界がある。

欠陥が少ないため、大幅に電気伝導特性が向上した。

今後期待できる応用

- 電極
- 触媒
- センサー
- 保護剤
- 理論計算のモデル材料

- 欠陥が少ない
- 構造規則性が高い
- 単一の酸素官能基を持つ

これまでの常識からは逸脱した構造




酸化グラフェンの多くの課題を解決することができる可能性

Bull. Chem. Soc. Jpn. **94**, 2195 (2021).

まとめ

- 酸化グラフェンは、その使い勝手の良さと機能性の多さから、多くの分野で研究が行われてきた。
- 一方でその複雑な構造から、酸化グラフェン研究は滞りが見え始めていた。



構造規則性が高く、欠陥をほとんど持たない酸化グラフェンの合成に成功した。

滞っていた酸化グラフェン研究が一気に進展する可能性がある。