

整理番号	2018-J-103	報告者氏名	速水 真也
------	------------	-------	-------

研究課題名

酸化グラフェンナノシートを用いたナノコンプレッサーの開発

<代表研究者> 機関名：熊本大学 職名：教授 氏名：速水 真也

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究において、ナノシートのなかでも酸化グラフェン (GO) に着目する。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、sp³ 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 Å 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、sp² のドメインが広がり、電気伝導性が生じる。結果として π-π 相互作用が働いて層間は 3 Å 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。そこで本研究では、GO ナノシート間にインターカレートした物質に圧力を加えるコンプレッサーとして利用できるという着想のもと、加える圧力を熱処理という簡単な方法で、しかも熱処理温度により圧力調節可能な「酸化グラフェンナノシートを用いたナノコンプレッサーの開発」の開発を行った。

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に成功した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

1. ACCC 国際会議（招待講演）2019.10.15-18
Molecular Functions Based on Intermolecular Interactions
2. 日中クラスター会議（招待講演）2019.10.25-28
Molecular Functions Based on Intermolecular Interactions

論文発表

1. R. Ohtani, J. Yanagisawa, H. Matsunari, M. Ohba, L. F. Lindoy, S. Hayami, Homo- and Heterosolvent Modifications of Hofmann-Type Flexible Two-Dimensional Layers for Colossal Interlayer Thermal Expansions, *Inorg. Chem.*, 58, 19, 12739-12747 (2019).
2. T. Nakanishi, Y. Hori, H. Sato, S. Wu, A. Okazawa, N. Kojima, T. Yamamoto, Y. Einaga, S. Hayami, Y. Horie, H. Okajima, A. Sakamoto, Y. Shiota, K. Yoshizawa, O. Sato, Observation of Proton Transfer Coupled Spin Transition and Trapping of Photoinduced Metastable Proton Transfer State in an Fe(II) Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 36, 14384-14393 (2019).
3. Y. Nakashima, R. Yamaguchi, F. Toshimitsu, M. Matsumoto, A. Borah, A. Staykov, Md. S. Islam, S. Hayami, T. Fujigaya, Air-Stable n-Type Single-Walled Carbon Nanotubes Doped with Benzimidazole Derivatives for Thermoelectric Conversion and Their Air-Stable Mechanism, *ACS Appl. Nano Mater.*, 28, 4703-4710 (2019).
4. M. Tokuda, T. Mashimo, W. Ma, S. Hayami, S. Ando, T. Nishiyama, A. Yoshiasa, Effects of a strong gravitational field on Mn-trimers and magnetic properties of hexagonal YMnO₃ single crystal, *J. Phys. Chem. Soli.*, 129, 172-179 (2019).
5. Li Li, A. R. Craze, O. Mustonen, H. Zenno, J. J. Whittaker, S. Hayami, L. F. Lindoy, C. E. Marjo, J. K. Clegg, J. R. Aldrich-Wright, F. Li, A mixed-spin spin-crossover thiozolyimine [Fe₄L₆]⁸⁺ cage, *Dalton. Trans.*, 48, 9935-9938 (2019).
6. H. Kitayama, R. Akiyoshi, M. Nakamura, S. Hayami, Pressure Effects with Incorporated Particle Size Dependency in Graphene Oxide Layers through Observing Spin Crossover Temperature, *Magnetochemistry*, 5, 26 (2019).
7. R. Akiyoshi, Y. Hirota, D. Kosumi, M. Tsutsumi, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, Ferroelectric metallomesogens composed of achiral spin crossover molecules, *Chem. Sci.*, 10, 5843-5848 (2019).
8. F. Kobayashi, R. Ohtani, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, Slow Magnetic Relaxation Triggered by a Structural Phase Transition in Long-Chain Alkylated Cobalt(II) Single-Ion Magnets, *Inorg. Chem.*, 58, 7409-7415 (2019).
9. T. Hiraoka, R. Ohtani, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, Water-Induced Breaking of the Coulombic Ordering in a Room-Temperature Ionic Liquid Metal Complex, *Chem. Eur. J.*, 25, 7521-7525 (2019).
10. S. Kusumoto, A. Koga, F. Kobayashi, R. Ohtani, Y. Kim, L. F. Lindoy, S. Hayami, M. Nakamura, Weak Ferromagnetism Derived from Spin Canting in an Amido-Bridged Homochiral Mn(III) 1-D Coordination Polymer, *Dalton. Trans.*, 48, 8617-8622 (2019).
11. F. Kobayashi, R. Ohtani, S. Teraoka, M. Yoshida, M. Kato, Y. Zhang, L. F. Lindoy, S. Hayami, M. Nakamura, Phosphorescence at Low Temperature by External Heavy-Atom Effect in Zinc(II) Clusters, *Chem. Eur. J.*, 25, 5875-5879 (2019).
12. R. Ohtani, R. Yamamoto, H. Ohtsu, M. Kawano, J. Pirillo, Y. Hijikata, M. Sadakiyo, L. F. Lindoy, S. Hayami, Consecutive oxidative additions of iodine on undulating 2D coordination polymers: Formation of I-Pt-I chains and inhomogeneous layers, *Dalton Trans.*, 48, 7198-7202 (2019).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

1. はじめに

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)。安価な天然

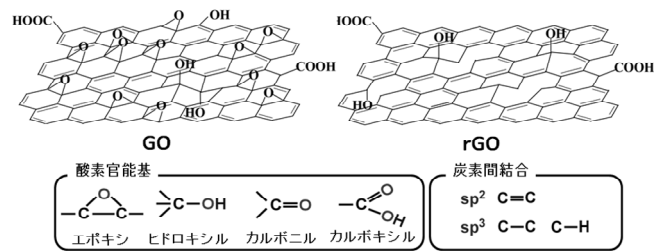


図1 GOおよびrGOの構造

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)。

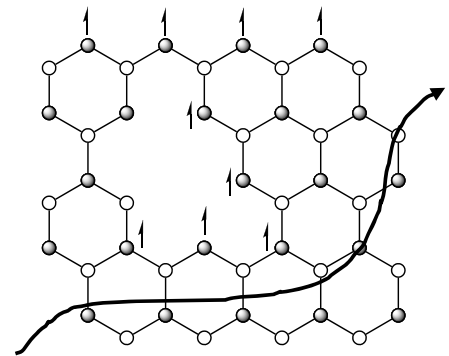


図2 rGOの局在スピンと伝導性。

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. 実験方法

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剥離することで 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 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)。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)。さらにこれらを混ぜ合わせることに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

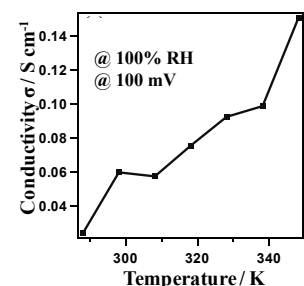


図4 GOのプロトン伝導性。

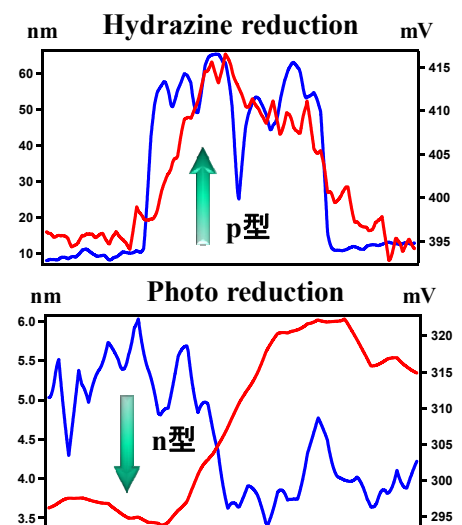


図5 異なる還元法によりrGOの半導体特性

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できる。例えばGO-Co²⁺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)。これらの結果は、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。

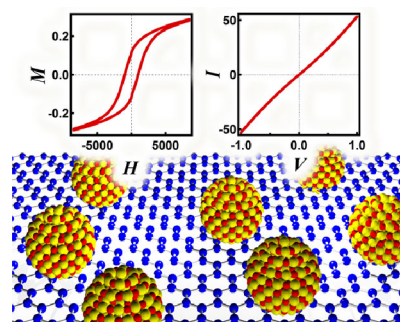


図6 rGO-CoOハイブリッドの強磁性-伝導特性

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、sp³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 Å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、sp²のドメインが広がり、電気伝導性が生じる。結果としてπ-π相互作用が働いて層間は3 Å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נקロスオーバー(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)。

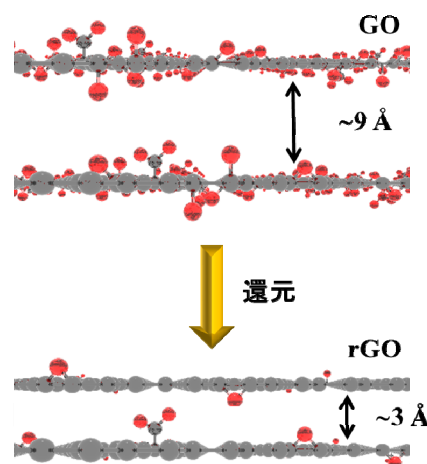


図7 GOから作製したGO膜を還元することで層間に圧力効果が生じる

5. まとめ

グラフェンは、その移動度の高さ、位相πのBerry位相、量子ホール効果など非常に興味深い基礎物性のため大きな注目を集めており、そのキャリア移動度、導電性の高さを利用したデバイスの応用についても多くの研究がなされている。しかしGOおよびrGOの研究は、ほとんど手つかずの状態の研究遂行は急務である。ここで研究したGOとrGOのハイブリッドは、GOがマイナスのチャージを有しているため、カチオン性物質とハイブリッドを形成できるというメリットがある。配位子をGOに化学修飾も可能である。GOとrGOのハイブリッドの創製は全く未開拓の分野であり、それら新材料から創発する機能性もまた未知なる可能性を秘めている。基盤となるGOあるいはrGOは、プロトン伝導性および電子伝導性を示すため、エネルギー変換デバイスや触媒能の材料として着目しており、これらのハイブリッドは高機能化、多機能性の観点から非常に興味深い。

本研究結果は、GOナノシートを核として、「GOナノシート工学」の研究を目指しながら、科学的未踏世界へ踏み込んだ大きな広がりのある研究であると考えている。

最後に本研究を実施するにあたって、本助成に感謝申し上げます。