



令和6年9月4日

報道機関 各位

熊本大学

「孔」を持たない酸化グラフェンを用いた  
水素イオンバリア膜の開発に成功  
～保護膜などへの応用展開が期待～

(ポイント)

- 構造内に「孔」を持たない酸化グラフェン\*<sup>1</sup>を合成し、薄膜化することに成功しました。
- 「孔」を持たない酸化グラフェンは、水素イオン\*<sup>2</sup>を通しにくい性質があることを突き止めました。
- 水素イオンは、酸化グラフェンの「孔」を介して伝導していることを証明しました。
- 「孔」を持たない酸化グラフェンをリチウム箔にコーティングすることでリチウム箔を水滴から守ることに成功しました。

(概要説明)

熊本大学産業ナノマテリアル研究所の畠山一翔助教と伊田進太郎教授らの研究グループは構造内に「孔」が無い酸化グラフェンを合成し薄膜化することで、水素イオンバリア膜の作製に成功しました。多機能なナノシートである酸化グラフェンは、溶液プロセスにより様々な物体の表面に薄膜を形成できることから、次世代のコーティング材料として期待されています。しかし、酸化グラフェンはイオンを高速に伝導する性質があり、イオンバリア膜としての使用は困難でした。本研究では、構造内に「孔」を持たない酸化グラフェンを合成し薄膜化することで、これまでの酸化グラフェンの常識を覆す水素イオンバリア膜の開発に成功しました。今回開発した酸化グラフェン膜は従来の膜と比較して最大10万倍の水素イオンバリア特性を示し、厚さ数100 nmのコーティングでリチウム箔を水滴から守ることに成功しました。また、本研究の結果から、水素イオンは酸化グラフェンの「孔」を介して移動していることを明確に示しました。

本研究成果は令和6年8月27日にWileyが発行する科学雑誌「Small」にオンライン掲載されました。

(説明)

(研究背景)

薄くて柔軟なバリア膜は、食品の安定供給、電子機器の進化、エネルギー

の安定供給、社会インフラ整備、などにとって重要な要素となっています。原子1つ分の厚さで、あらゆる物質を遮断できるグラフェン<sup>\*3</sup>は、究極のバリア膜材料として期待されており、世界中で積極的に研究開発が進められています。しかし、グラフェンを複雑な形状を持つ物体に成膜することは、技術的・コスト的に非常に困難です。そこで、グラフェンの酸化物である酸化グラフェン（GO）に注目が集まりました。GOはグラフェン骨格に多数の酸素官能基が付いた構造を持ち、酸素官能基のおかげで溶媒に分散させることができます。この性質により、複雑な物体表面にも薄膜を製膜することが可能です。しかしGOは、イオンを高速に通すという特徴を持ち、イオンバリア膜への応用展開、特にイオン半径が小さい水素イオンバリア膜の開発は困難とされてきました。本研究では、「孔」を持たないGO（Pf-GO）を合成し薄膜化することで、難しいとされていたGOから水素イオンバリア膜開発を試みました。その過程で、水素イオンの伝導経路についても調査しました。

### （具体的な成果）

最初に、合成したGOおよびPf-GOに孔が存在するかどうかを電子顕微鏡により観察しました。一般的なGOはHummers法<sup>\*4</sup>によるグラファイトの酸化および超音波による剥離により合成されます。Pf-GOは、Brodie法<sup>\*5</sup>によるグラファイトの酸化およびアンモニアを使用した剥離により合成しました。図1はGOおよびPf-GOの走査型透過電子顕微鏡像を示しています。一般的なGOはシート内に多数の孔が存在していることがわかります。一方で、Pf-GOは、孔を観察することができませんでした。この結果は、一般的なGOは、構造内に多くの孔が存在しており、一方で、Pf-GOは孔が存在していないことを示しています。

それぞれのGOおよびPf-GOから薄膜を作製し、水素イオンの透過を図2aの装置で評価しました。この装置では、GOおよびPf-GO膜で隔てた2つのセルに、pH7の食塩水とpH1の塩酸水溶液をそれぞれ入れ、食塩水側のセル（測定セル）のpH変化を観察することで、水素イオンの透過特性を評価することが出来ます。図2bには水素イオンの透過による測定セルのpH変化を示しています。GO膜の場合、測定セルのpHが瞬時に減少することから、水素イオンが高速で透過することがわかります。一方で、Pf-GO膜の場合、測定セル側のpH減少を見ることはできませんでした。この結果は、Pf-GOが水素イオンバリア膜として機能することを示しており、骨格中の「孔」が水素イオンの移動経路になっていることを示します。交流インピーダンス法<sup>\*6</sup>による、より詳細な水素イオン伝導特性の調査では、GO膜とPf-GO膜とでは、最大10万倍の水素イオン透過速度の差があることがわかりました。次に実用的な使用を考え、リチウム箔の保護を試みました。図2cおよびdに示したように、リチウム箔の表面にGOおよびPf-GO薄膜を作製し、その上から水を滴下しました。リチウム箔は水との反応性が高いため、水が薄膜を通過しリチウム箔と接触すると激しく反応します。実際にGOを使用した例では、瞬時に水とリチウム箔が反応しました（図2c）。一方でPf-GOを使用した場合、表面の水滴が乾燥するまで、リチウム箔が反応することはありませんでした。この結果からも、Pf-GO膜が高いバリア特性を持っていることがわかります。

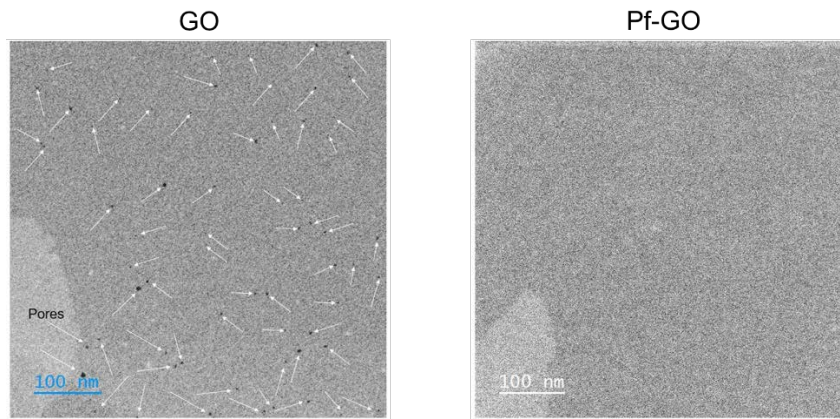


図1 GOとPf-GOの走査型透過顕微鏡像。GOでは多数の孔が観察されました（白矢印）。Pf-GOは、高倍率観察も含めて穴を見ることはできませんでした。

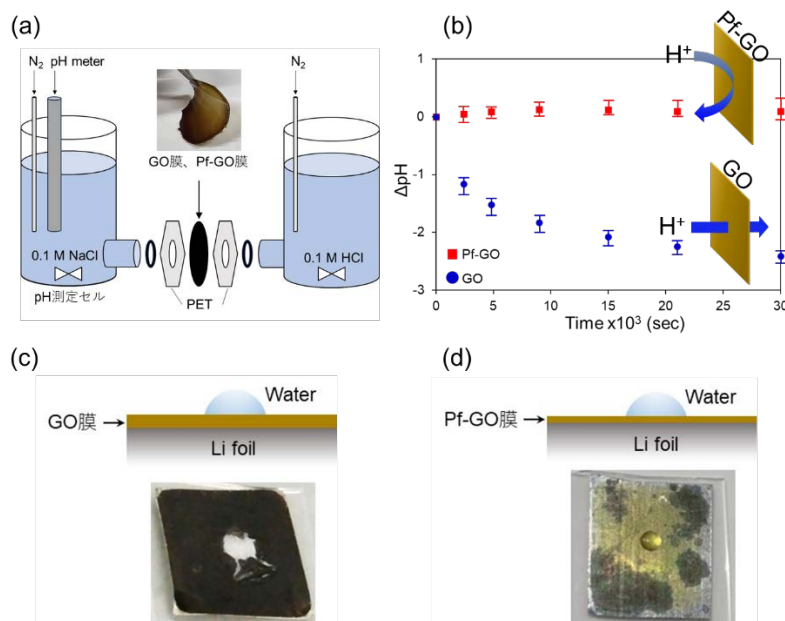


図2 (a)GOおよびPf-GO膜の水素イオン透過特性評価に用いた装置の模式図。(b)水素イオン透過特性試験における、pH測定セル側のpH変化。リチウム箔表面に(c)GOおよび(d)Pf-GO薄膜を形成し、水滴からの保護性能を調査する実験の概念図および水滴下後の実際の写真。

### (今後の展開)

溶液プロセスにより薄膜が容易なGOは、様々な用途のコーティング材料として期待されています。本研究にて明らかにした水素イオンバリア特性は、これまで難しいとされてきた防錆や水素インフラに対してもGO膜が有効であることを示しています。今後は、水素イオンバリア性能を活かした応用展開を進めるのと同時に、GOの構造に存在する「孔」の存在で困難とされてきたその他の機能開拓にも力を入れて行く予定です。

## [用語説明]

### \*1 : 酸化グラフェン (GO)

グラフェン骨格に酸素官能基を多数有する、グラフェンの酸化体。イオン伝導特性や溶媒への高分散特性など、グラフェンとは異なる特徴を持つ。数マイクロサイズの横幅を持ちながら、厚さは1 nm程度であり、いわゆるナノシートの1つである。

### \*2 : 水素イオン

水素原子から電子が1つ放出され、+1の電荷を帯びたイオン。「プロトン」や「H<sup>+</sup>」と表記されることもある。イオンの中で最も小さく、軽く、移動速度が速い。酸性溶液や水の中に含まれており、様々な物の劣化の原因となる。

### \*3 : グラフェン

グラファイトの層状構造の1層に相当する最も有名なナノシートの1つ。炭素原子がハチの巣状に六角形に結合した構造を持つ。炭素原子1個分(約0.33 nm)の厚さで、高いバリア特性を示す。

### \*4 : Hummers 法

主に過マンガン酸カリウムと硫酸を用いたグラファイトの酸化方法。

### \*5 : Brodie 法

主に塩素酸カリウムと発煙硝酸を用いたグラファイトの酸化方法。

### \*6 : 交流インピーダンス法

様々な周波数の交流を印加し、その測定結果を解析することで、物質の電気化学的特性を評価する方法。物質内のイオンの透過速度などを算出することが出来る。

## (論文情報)

論文名 : Anomalous Proton Blocking Property of Pore-Free Graphene Oxide Membrane

著者 : Tatsuki Tsugawa, Kazuto Hatakeyama\*, Michio Koinuma, Norihiro Moriyama, and Shintaro Ida\*

掲載誌 : Small

doi : 10.1002/sml.202400707

URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.202400707>

### 【お問い合わせ先】

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

担当 : 畠山 一翔 助教

電話 : 096-342-3659

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