

太陽電池および燃料電池を指向したグラフェンハイブリッドの開発

Development of Solar and Fuel Cells Based on Graphene Hybrids

H24助自54

代表研究者 速 水 真 也 熊本大学 大学院自然科学研究科 教授

Shinya Hayami

Professor, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

Low-cost graphene oxide (GO) and related materials are considered supermaterials because of their unique and excellent properties for many applications that are greatly affected by oxidation degree and dopants (impurities). Conventional GO prepared by the multistep Hummers' method is unable to control degree of the oxidation and impurities. Here, we demonstrate a facile one-step method for preparing pure GO on graphite substrates [i.e. glassy carbon (GC), highly oriented pyrolytic graphite-basal plane surface (HOPG-b), and highly oriented pyrolytic graphite-edge surface (HOPG-e)] by electrolysis in pure water under high voltage; the resultant GO is called electrolytic GO (eGO). The degree of oxidation in eGO can be easily controlled by adjusting the applied voltage and the electrolysis time, and small-sized eGO can be obtained by using a counter tip electrode on the substrate during the electrolysis. Photoelectrochemically reduced eGO (r-eGO) had a large double-layer charging capacitance and high electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR), and acted as an n-type semiconductor electrode. The r-eGO formed on HOPG-b had larger capacitance and higher activity for ORR than that on HOPG-e. The excellent properties of r-eGO were due to carbon defects and/or OH groups produced by the reduction of epoxide groups formed at the basal plane, as evidenced by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. The photoelectrochemical deposition of metal oxides or hydroxides on r-eGO increased the capacitance and catalytic activity of the material.

研究目的

酸化グラフェンは、もともとグラフェンを得る際のプロセスで得られる化合物であるが、この酸化グラフェンのプロトン伝導性が非常に高いことに着目し、燃料電池の固体電解質への応用が可能であることを示唆している。また酸化グラフェンを還元することでグラフェンを得ることができるが、還元法としてヒドラジン還元と光還元を用いることでp型グラフェンおよびn型グラフェンを作り分けることができる。もともとグラフェンはp型およびn型の性質を有

していると考えられているが、異なった還元手法を用いることによりp型およびn型のグラフェンを作り分けることができれば、グラフェンのみを用いた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ものと考えられる。

また酸化グラフェンがマイナスのチャージを有しているため、カチオン性のものは何でも複合体を形成できるというメリットがある。すなわちプロトンやアルキルアンモニウムカチオンや機能性有機物のカチオン、その他にアルカリ金属、遷移金属、希土類などの金属イオン、さらには金属錯体ともハイブリッド化合物を形

成する。したがって酸化グラフェンハイブリッド化合物の多機能性プロトン伝導体、さらにその還元体であるグラフェンハイブリッド化合物の多機能性を視野に入れ、本研究では、(i) 酸化グラフェンやグラフェンを用いた燃料電池および太陽電池の開発および(ii) 酸化グラフェンやグラフェンのハイブリッド化合物を用いたハイブリッド燃料電池および太陽電池の開発を目的とした「太陽電池および燃料電池を指向したグラフェンハイブリッドの開発」という研究テーマを提案する。

概 要

炭素材料を中心とする軽元素材料は、元素戦略(レアメタルフリー)の基幹に位置する材料であり、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなどナノ炭素材料の電子物性研究は極めて重要である。2004年にGeimらは、高配向性の無水グラファイトの表面を粘着テープで剥離し、剥離した薄膜の表面をさらに剥離するという単純な方法でグラフェンの薄片を取り出すことに成功した。この報告以降、グラフェンの電気・電子的、機械的また化学的な性質に驚異的な特徴があることが明らかになり、さまざまな分野で研究が急速に広がっている。これらの中でグラフェンは、中・遠赤外線まで含めた赤外線全般に対する透明性の高さが特徴であり、赤外線に対して透過率が低いITOやFTOの代替としてグラフェン製の透明導電膜の応用が期待されている。また現在LSIに使われるトランジスタのチャネル材料にはシリコンが使われているが、その微細化は限界に近づきつつある。そのため、グラフェンをチャネル材料とした次世代のトランジスタ開発も盛んに行われている。さらにグラフェンは、p型でもあると同時にn型でもあるため半導体層との相性がよく、太陽電池でグラフェンを中間電極

として使うことも検討されている。

炭素材料を利用した半導体の開発が進んでいる。グラフェンは電子の移動度が非常に高いため、様々な用途に応用できる可能性を有している。例えば、高周波向けトランジスタや数百GHz以上で動作するパワーアンプに用いることができる。また形状を変えるだけで導体から半導体へ変化し、バンドギャップを制御できる。この他、移動度の高さを活かして、太陽電池や二次電池、大容量キャパシタ、タッチパネル用の材料として使える。グラフェンの利用が期待されている応用例の一つに、非常に変換効率の高い次世代太陽電池がある。なぜならグラフェンは、中・遠赤外線まで含めた赤外線全般に対する透明性の高さ、および非常に高いキャリア移動度を兼ね備えているからである。そこでグラフェンシートの作製法の一つである酸化グラフェンを用いるプロセスに着目し、酸化グラフェンおよびグラフェンを単に電極として用いるのみならず、酸化グラフェンおよびグラフェンを用いたエネルギー開発を目的としている。

酸化グラフェンは、もともとグラフェンを得る際のプロセスで得られる化合物であるが、この酸化グラフェンのプロトン伝導性が非常に高いことに着目し、燃料電池の固体電解質への応用が可能であることを示唆している。また酸化グラフェンを還元することでグラフェンを得ることができるが、還元法としてヒドラジン還元と光還元を用いることでp型グラフェンおよびn型グラフェンを作り分けることができる。もともとグラフェンはp型およびn型の性質を有していると考えられているが、異なった還元手法を用いることによりp型およびn型のグラフェンを作り分けることができれば、グラフェンのみを用いた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ものと考えられる。

また酸化グラフェンがマイナスのチャージを有しているため、カチオン性のものは何でも複合体を形成できるというメリットがある。すなわちプロトンやアルキルアンモニウムカチオンや機能性有機物のカチオン、その他にアルカリ金属、遷移金属、希土類などの金属イオン、さらには金属錯体ともハイブリッド化合物を形成する。したがって酸化グラフェンハイブリッド化合物の多機能性プロトン伝導体、さらにその還元体であるグラフェンハイブリッド化合物の多機能性を視野に入れ、本研究では、(i) 酸化グラフェンやグラフェンを用いたを燃料電池および太陽電池の開発および(ii) 酸化グラフェンやグラフェンのハイブリッド化合物を用いたをハイブリッド燃料電池および太陽電池の開発を目的とした「太陽電池および燃料電池を指向したグラフェンハイブリッドの開発」という研究テーマに基づいて研究開発を行った。

－以下割愛－