

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K13285

研究課題名(和文) イオン液体を加熱媒体とするグラフェン新規創製法の探索

研究課題名(英文) Novel Synthesis Method of Graphene in Ionic Liquid

研究代表者

福塚 友和 (Fukutsuka, Tomokazu)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90332965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、学術的・工学的な観点から非常に魅力的な材料であるグラフェンについて新規創製法を提案することを目的とした。高配向性熱分解黒鉛ヘビス(フルオロスルフォニル)アミドアニオンを電気化学的に挿入し、ステージ1およびステージ2黒鉛層間化合物を合成した。得られたステージ1黒鉛層間化合物をアルゴン雰囲気およびイオン液体中で加熱した。その結果、イオン液体中では黒鉛層間化合物の分解が起こったが、十分な分解は進行せず明確なグラフェンの生成は認められなかった。このことから出発材料の工夫や加熱速度の急速化などの必要性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, I aimed to establish the new synthesis method of graphene that is quite attractive material from the view of scientific and practical view. Anion-intercalated graphite intercalation compounds (GICs) were synthesized by electrochemical method in lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)/organic solvents from highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). The structures of FSA-GICs were stage 1 and stage 2. Heating of stage 1 and 2 FSA-GICs in argon gave unique expanded graphite. Ultrasonic vibration of expanded graphite in surfactant aqueous solution and thermal decomposition of stage 1 FSA-GIC in ionic liquid did not give exfoliated compounds, therefore, it is suggested that the choice of starting materials instead of HOPG and rapid heating is important.

研究分野：電気化学

キーワード：ナノ材料創製 グラフェン イオン液体 黒鉛層間化合物

1. 研究開始当初の背景

黒鉛は炭素六角網面が積層して形成されている物質であるが、この構成要素である炭素六角網面はグラフェンと呼ばれている。グラフェンは従来から二次元平面材料として注目されてきたが、黒鉛層間に働くファンデルワールス力を切断して単層グラフェンを得ることが容易でないため、計算に対して実験が遅れてきた。しかし、スコッチテープによる機械的剥離法により、実験に使用可能なグラフェンの作製が可能になり、実験が進んできた。グラフェンの作製手法としては機械的剥離法以外に化学的手法として炭化水素の熱分解による化学気相析出法、黒鉛を酸化したのち剥離して得られる酸化黒鉛に還元処理を行う方法などが行われている。しかし、機械的剥離法ではスコッチテープからの単離が容易でないこと、化学気相析出法では大量合成に向かないこと、酸化黒鉛法では還元を十分進行させることが困難で純度が低いこと、などの問題点がある。このなかでも酸化黒鉛を前駆体として用いる方法は広く行われているが、ヒドラジンあるいは水素雰囲気での還元などによる後処理が必要不可欠である。したがって、後処理なく高純度なグラフェンを作製できる技術が望まれている。

2. 研究の目的

本研究ではグラフェンの新規創製法を探索することを目指した。上記で述べた酸化黒鉛を出発物質とする方法では黒鉛が酸化されており、黒鉛層と酸素が化学的に結合している。一方、黒鉛にゲスト物質が挿入された黒鉛層間化合物は黒鉛層とゲスト物質間で電子授受が起こっているが、黒鉛層とゲスト物質は化学的には結合されていない。すなわち、黒鉛層間化合物を物理的に剥離することができれば、後処理の不要なグラフェンの創製が可能であると考えられる。これまで、カリウム-黒鉛層間化合物やハロゲン化ヨウ素-黒鉛層間化合物の分解によりナノカーボンが得られることが報告されているが、(Bohem et. al., *Carbon*, **22**, 351 (1984), Viculis et. al., *Science*, **299**, 1361 (2003), Shih et. al, *Nature Nanotechnology*, **6**, 439 (2011))、単層グラフェンは作製されていない。また、これらはいずれも化学的に合成した黒鉛層間化合物であり、その構造制御は容易ではない。本研究ではこのような設計指針に基づいて、大きなアニオンを挿入した構造制御した黒鉛層間化合物を電気化学的に合成し、この黒鉛層間化合物を化学的熱的安定性に優れたイオン液体中で加熱分解することで、グラフェンを創製することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 黒鉛への電気化学的アニオン挿入

作用極に高配向性熱分解黒鉛 (HOPG)、対極と参照極にリチウム金属を用いた三電極

式セルを構築した。電解液にはリチウムビス(フルオロスルフォニル)アミド (LiFSA) あるいはリチウムビス(トリフルオロメタン)スルフォニル)アミド (LiTFSA) を炭酸エチレン (EC) と炭酸ジエチル (DEC) の混合溶媒に 1 mol dm^{-3} となるように溶解したものをを用いた。サイクリックボルタメトリー測定および定電流充放電測定により電気化学的にアニオン挿入脱離を行った。また、各電位で定電位保持することで黒鉛層間化合物を合成し、X線回折測定およびラマン分光測定により同定を行った。以下、電位はリチウム金属基準で示す。

(2) 黒鉛層間化合物からのグラフェン作製

(1) で得られた黒鉛層間化合物をアルゴン雰囲気あるいはイオン液体中で加熱することで分解し、グラフェンの作製を試みた。

4. 研究成果

(1) 黒鉛への電気化学的アニオン挿入

まず、FSA アニオンの HOPG への電気化学的挿入による黒鉛層間化合物の合成を行った。図 1 にサイクリックボルタモグラムを示す。1 サイクル目に 4.5 V 付近から酸化電流が流

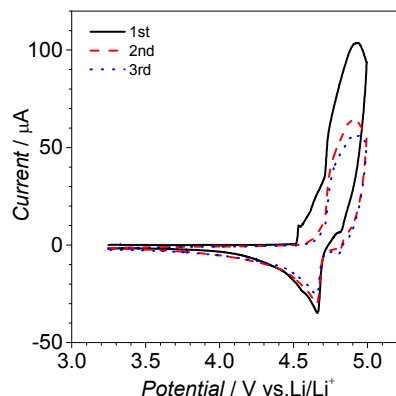


図 1 LiFSA/EC+DEC 中での HOPG のサイクリックボルタモグラム

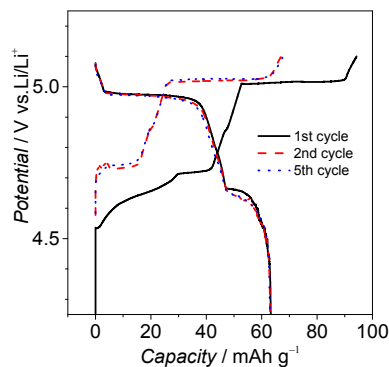


図 2 LiFSA/EC+DEC 中での HOPG の定電流充放電曲線

れはじめたが、2サイクル目にはこのような酸化電流が見られず、4.7 V から酸化電流が見られたため、何らかの不可逆反応の進行が示唆された。また 4.7 V から還元電流が認められ、この酸化還元ピークから FSA アニオンの挿入脱離が示唆された。次に定電流充放電測定を行った。充放電曲線を図 2 に示す。サイクリックボルタモグラムと同様に 1 サイクル目に不可逆容量が診られたが、2 サイクル以降は複数の電位平坦部を示す可逆な充放電挙動が見られた。電位平坦領域は複数のステージの共存によるため、HOPG の定電位保持によるステージの作りわけを行った。保持電位を 5.00 V と 5.03 V として行った。各電位で得られた黒鉛層間化合物のラマンスペクトル図 3 に示す。ラマンスペクトルにおいて、HOPG には 1580 cm^{-1} に隣接黒鉛層のみから生じる G バンドがみられたが、定電位保持後にはこの G バンドが消失し、高波数に新たなピークが見られた。このことは全ての黒鉛層に FSA アニオン挿入層が接していることを示し、得られた黒鉛層間化合物が $\bigcirc/\bigcirc/\bigcirc$ (\bigcirc は FSA アニオン層、 $/$ は黒鉛層) のように全ての黒鉛層間に FSA アニオンが挿入したステージ 1、あるいは $\bigcirc//\bigcirc//\bigcirc//\bigcirc$ のように FSA アニオン層間に 2 枚の黒鉛層が存在するステージ 2 の生成を示す。ラマンスペクトルではステージ 1 と 2 の区別はできないため、より詳細なステージ構造の決定を XRD 測定により行った。X 線回折パターンを図 4 に示す。それぞれの電位で元の黒鉛の回折線は消滅し、新しい回折線が見られた。層間距離は 5.00 V で 1.12 nm、5.03 V で 0.78 nm と求められた。この差は 0.34 nm であり、黒鉛層間距離と一致するため、5.00 V ではステージ 2、5.03 V ではステージ 1 が合成できることが明らかとなった。すなわち、定電位保持の電位を変えることでステージ数の異なる黒鉛層間化合物の合成が可能であることが明らかとなった。ステージ 1 の黒鉛層間化合物の場合、どの程度の FSA アニオンが挿

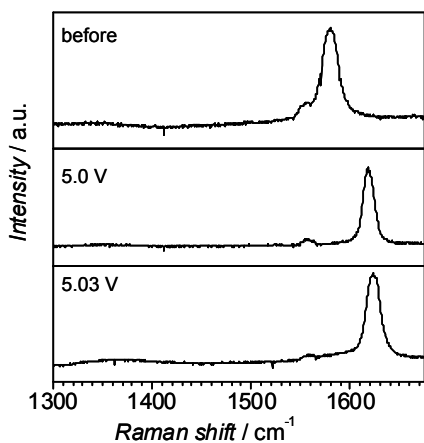


図 3 LiFSA/EC+DEC 中で定電位保持して得られた HOPG のラマンスペクトル

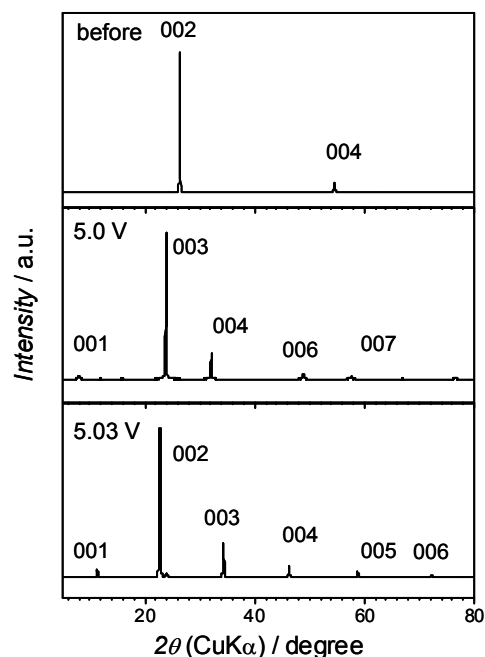
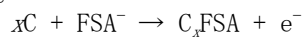


図 4 LiFSA/EC+DEC 中で定電位保持して得られた HOPG の X 線回折パターン

入されているかを下記の式を仮定することで求めた。



可逆容量を 60 mA h g^{-1} とすると、 x は 36 となり、 $C_{36}\text{FSA}$ 組成の黒鉛層間化合物が生成していることが明らかとなった。

さらにアニオンの種類を変化させることで生成する黒鉛層間化合物がどのように異なるのか TFSA アニオンを用いて同様に合成を行った。サイクル毎の容量変化を図 5 に示す。TFSA アニオンも挿入可能であったが、図から明らかなように TFSA アニオンを用いた場合は FSA アニオンと比べて容量維持率が低下することが分かった。また、充放電曲線も TFSA アニオンの場合には電位平坦部が明確

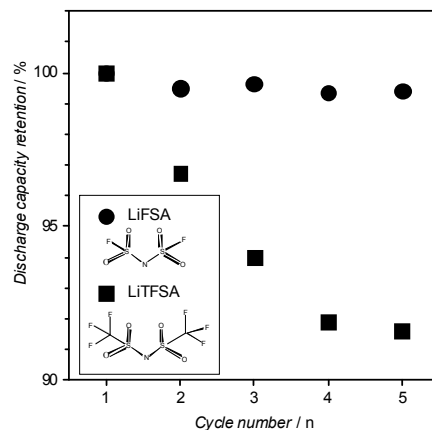


図 5 LiFSA および LiTFSA を用いた時の HOPG へのアニオン脱離容量の変化

でなく、FSA アニオンの方が優れた挙動を示すことが明らかとなった。

(2) 黒鉛層間化合物からのグラフェン作製

(1) で得られた FSA アニオンを挿入した黒鉛層間化合物の熱分解を行った。

まず、ステージ 1 およびステージ 2 の黒鉛層間化合物をアルゴン雰囲気、300°C で加熱した。その結果、黒鉛層間化合物は剥離分解することなく膨張した。またこの化合物は X 線回折測定の結果、黒鉛層間化合物ではなく、黒鉛と同様の回折線を示し、膨張黒鉛 (EG) であることが分かった。この膨張黒鉛は外部の温度、圧力の変化に伴い膨張収縮するような挙動を示した。すなわち、黒鉛層間でアニオンなどが分解し、ガスとして残存していることが分かった。これらの膨張黒鉛を 2 wt% のコール酸ナトリウム水溶液に加え、超音波剥離させたものの上澄み液を図 6 に示す。剥離物が存在することが分かったので、シリコン基板上に塗布し乾燥させた後に X 線回折測定を行ったところ、黒鉛の 002 面による回折線が認められた。すなわち、十分な剥離は進行していないことが分かった。

そこでステージ 1 黒鉛層間化合物をイオン液体中で加熱分解した。イオン液体としては分解温度が 400°C と他のイオン液体より高い

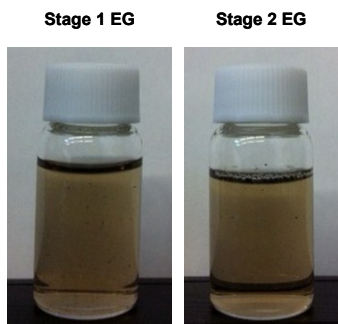


図 6 ステージ 1、2 黒鉛層間化合物をアルゴン中加熱して得られた膨張黒鉛をコール酸ナトリウム水溶液中で超音波分散して得られた上澄み溶液



図 7 ステージ 1 黒鉛層間化合物を P₂₂₂₈TFSA 中で 350°C で加熱したもの

値が報告されているトリエチルオクチルホスホニウムビス (トリフルオロメタンスルホン) アミド (P₂₂₂₈TFSA) を用いた。あらかじめ P₂₂₂₈TFSA の分解挙動を調べた結果、アルゴン雰囲気では 380°C で分解、炭化したため、加熱温度を 350°C とした。P₂₂₂₈TFSA 中にステージ 1 黒鉛層間化合物を浸漬し、アルゴン中で 350°C で加熱した。加熱後の写真を図 7 に示す。黒鉛層間化合物の膨張と分解物が見られたが、十分な剥離は起こっておらず、さらなる急速加熱や微小な黒鉛層間化合物の合成が必要であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1) Tomokazu Fukutsuka, Fumiya Yamane, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe, Electrochemical Intercalation of Bis(fluorosulfonyl)amide Anion into Graphite, Journal of the Electrochemical Society, 査読有, 163, 2016, A499-A503
DOI:10.1149/2.0881603jes

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福塚 友和 (FUKUTSUKA, Tomokazu)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 90332965

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし