

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：17201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21228

研究課題名(和文)機能性グラフェン誘導体の開発と電子デバイスの作製・評価

研究課題名(英文)Synthesis and device fabrication of functionalized graphene derivatives

研究代表者

坂口 幸一 (Sakaguchi, Koichi)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30470040

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000 円

研究成果の概要(和文)：グラフェンの前駆体として期待されている酸化グラフェンの応用を目指して、官能基の導入法の検討・物性評価・電気特性評価を行った。また、酸化グラフェン分散液の分散性測定装置を開発し、分散性に関して数値的に評価することに成功した。酸化グラフェンの問題を克服するために酸化法の検討を行い、大気圧プラズマと過酸化水素を組み合わせた合成法によって親水化グラファイトの合成を行った。本材料は欠陥が少なく、導電性インクとしての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Synthesis and evaluation for basic properties and electric conductivity of graphene oxide derivatives with alkyl chain, fluoro alkyl chain and coumarin, aiming at application of graphene oxide expected as precursor of graphene. Moreover, we success numerical evaluations of dispersibility for graphene oxide by development of dispersibility measurement system using light transparency. In order to solve the issue of graphene oxide defect, hydrophilic graphite is synthesized by novel method coupled with atmospheric plasma and hydrogen peroxide. This material shows less defect compared with conventional graphene oxide. Therefore, it is expected as conductive ink application.

研究分野：炭素化学

キーワード：機能性グラフェン 親水性炭素材料 分散性評価 撥水性グラフェン

1. 研究開始当初の背景

グラフェンを安価で大量に生成するための前駆体として、グラファイトを化学的に酸化した酸化グラフェン(以下、GO)を合成(Carbon 42 (2004) 2929)し、薄膜を成膜した後に、還元することによってグラフェンを生成する手法が注目されてきた。GO は水などへの分散性を示すことから、印刷エレクトロニクスや複合材料への適用性の観点からも期待されている。しかしながら、GO を完全に還元しグラフェンを得ることは困難であることは極めて困難であることが共通認識化され、蛍光性やプロトン伝導性など新たな応用に活路を見出す研究が行われつつあり、GO としての活用もしくはグラファイトの酸化状態の制御が課題となっている。

グラフェン複合材料化や印刷技術への汎用性を確保するために、アルキルシランカップリング剤を用いて化学的に GO をアルキル修飾し、様々な有機溶媒に分散が可能な GO 誘導体の合成ルートを検討し、種々の溶媒に対する分散性の評価を行ってきた(IEICE TRANS ELECTRON, 98(2) (2015) 127)。極めて化学的に安定なために修飾することが困難なグラフェンに対して、GO に存在する欠陥部位を能動的に利用し、GO を原料として化学的に様々な官能基を導入し、発光・受光性、ガス吸着性といった機能性を有する高機能性グラフェン誘導体を合成し、機能性材料やデバイスとして応用することが可能であることを着想した。

一方で、GO や官能基を付与した GO 誘導体の分散性に関する報告は多数行われているが、分散性の評価はすべて目視で行われており、分散している状態が数週間継続している状況から分散性を評価している。この方法は、客観性に欠け、分散状態を解析する上でも問題が生じる。通常分散性は濁度計などを用いて、光透過性によって評価することが一般的であるが、GO 誘導体の分散液は濃黒色であり、濁度計で評価することはできない。そこで、装置系を開発することを着想した。

2. 研究の目的

研究の目的は、これまでに蓄積してきた知見を活用し、機能性グラフェン誘導体を新たに合成し、その機能性を引き出す材料やデバイスを検討し、GO の応用を提案することである。また、光透過性の低い濃厚分散液(溶液)に対応可能な分散性測定装置を開発し、分散状態の時間依存性を数値的に測定が可能な測定系を開発し、得られたデータから官能基による分散性の違いを明らかにすることである。さらに、原料として用いた GO に関して、強い酸化剤を用いないことで、酸素の導入量を低下させて、欠陥が少ない分散性炭素材料を開発することを試みた。これらを総合して、機能性グラフェン誘導体の開発と電子デバイスの作製・評価を目指した。

3. 研究の方法

機能性グラフェン誘導体の開発と電子デバイスの作製・評価を行うための具体的な実施方法として、

シランカップリング反応やエステル化反応を用いた GO への官能基の導入法の確立と材料の基礎物性評価・デバイス評価

光透過性を利用した分散性評価システムの確立と機能性グラフェン誘導体の分散性評価

プラズマを利用した溶媒分散性炭素材料の合成と評価

を行った。

合成法の確立を優先に検討を行い、得られた知見を活かして、異なる官能基の導入を行った。得られた物質については用途に応じた基礎物性の評価を行った。また、分散性測定装置の試作・改良を行い得られたデータを検討した。本研究を行う中で、常に課題となっていた原料の GO の欠陥を手減させるために、大気圧プラズマと過酸化水素を組合せた溶媒分散性炭素材料の合成と評価を行った。

4. 研究成果

機能性グラフェン誘導体の合成と物性評価

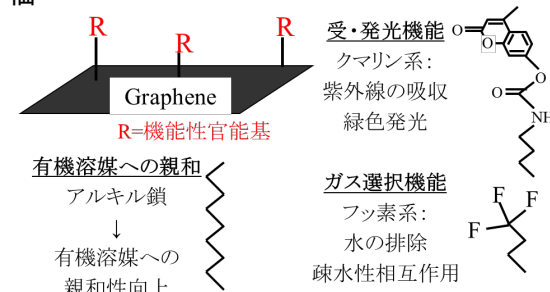


図1 導入を検討した官能基と合成模式図

導入を検討した官能基を図1に示す。

エステル化反応の進行を確認するために、アルキル鎖を用いた。エステル化反応は極めて一般的な反応であるが、親水性のGOと疎水性の長鎖アルキルを有するカルボン酸やアルコールと同時に親和性のある溶媒の選択が重要である。本検討ではDMFとMNPが合成時に有用であることを見出した。しかしながら、DMFはあまり合成温度を上げすぎるとGOを還元してしまい反応性が低下することが分かった。

特定の波長を受・発光する機能をGOに付与するために、クマリン誘導体を官能として導入する検討を行った。吸収スペクトルではクマリンに対応する吸収がわずかに存在することを確認した。しかしながら、蛍光スペクトルを観測することはできなかった。アルキル鎖と比較して、嵩高い置換基であるクマリンは、GOに導入可能な量が少ないことを示唆している。GOはある程度の消光性を有していることから、発光デバイスにはさらに

大量の置換基を導入する必要がある。

水との親和性を低下させ、ガス吸着センサーの水の影響を減少させるために、フッ化アルキルを置換基に持つシランカップリング剤の反応を検討した。フッ素の付加量の異なる 2 種類の材料「 $(CF_3(CH_2)_2)_2TFGO$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2NFGO$ 」を検討した。合成後、ドロップキャスト法によって薄膜を成膜し、還元前後で、超純水に対する接触角を測定した。比較に用いた GO、 $C_{18}H_{37}C_{18}C$ 、表 1 に示すように、すべての薄膜で還元後に接触角が増大した。これは親水性の酸素官能基が還元によって失われたことを示唆している。また、還元によって付加された官能基は除去されておらず、官能基が GO と結合している酸素を保護していることも分かった。

表 1 各試料の還元前後の接触角

	GO	TFGO	C18C	NFGO
還元前	30°	69.8°	105°	125°
還元後	67.8°	110°	120°	139°

フッ化アルキルを導入した試料の薄膜を還元し、電気伝導性の測定を行ったところ、GO と同程度の電気伝導性が得られることが分かった。原料の電気伝導性に依存するため、現状ではエレクトロニクス材料として十分な電気伝導性とは得られていないが、ガス吸着前後の伝導性の変化を測定するセンサーへの応用は期待できることから、現在センサーデバイスの作製と評価を行っている。また、撥水性と電気伝導性を同時に有していることから、帯電防止撥水剤としての応用も期待できる。

光透過性を利用した分散性評価系の確立と機能性グラフェン誘導体の分散性評価

これまでに、図 2 に示すようなシステムを用いた分散性評価装置を試作してきた。

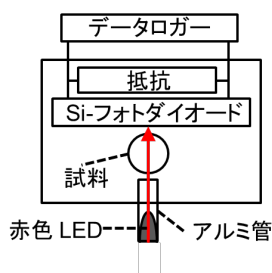


図 2 分散性評価装置概略図

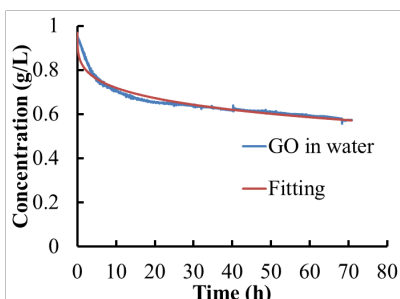


図 3 GO の水への分散濃度の時間依存性

本装置を用いて、初期濃度を 1 g/L とした GO 水分散液の分散濃度の時間依存性を測定した結果を図 3 に示す。図から分かるように、GO 誘導体の分散液は初期に大きな濃度低下を生じ、その後緩やかに濃度が低下することが分かった。これまでに報告された論文では、写真を用いて、時間経過後の分散液の色で議論を行っていたが、数値としてその変化を観察することに成功した。また、数値化したことで、分散濃度の曲線が拡張指数関数(式 1)で再現できることが分かった。

$$C(t) = C_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad \dots \text{式 1}$$

ここで、 C_0 は初期濃度、 τ は分散時間、 β は分散因子とした。分散因子が 1 となると通常の指数関数的原水となるが、GO では約 0.3 と 1 から大きくずれていた。これは GO 自身がサイズ分布を持ち、それぞれのサイズの GO が異なる分散時間を有していることに由来していると推測される。本測定装置によって、分散性の数値化に成功したが、光源として用いている高輝度赤色 LED は発熱量が大きいので、試料を加熱していることが分かった。加熱によって、対流の発生や溶媒の蒸発による濃度の変化が懸念される。そこで、対策として光源を遠ざけることを考えたが、LED の光は広がる習性があることから、光束を試料に集光することが困難であった。

そこで、本装置の改良に取り組んだ。光源の高輝度 LED を赤色レーザーに変更し、測定を行ったところ、図 4 に示すような分散濃度の時間依存性が得られた。LED を光源とした場合の分散性の低下とは異なる曲線を示しており、対流の影響があったことを示唆している。図 4 で得られた分散濃度の時間依存性は、サイズ分布を持った GO に関して、サイズ大きなものから順次沈殿するモデルで解釈できると考えており、現在、サイズ毎に分離を行い、サイズ分布を狭めた試料を調整し、モデルとの整合性を観察している。

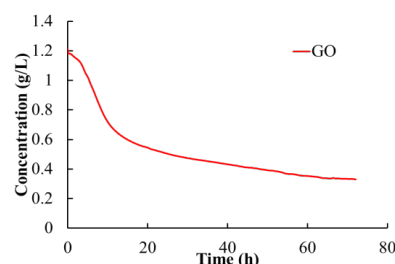


図 4 GO 水分散液のレーザー光源を使用した分散濃度の時間依存性

プラズマを利用した溶媒分散性炭素材料の合成と評価

大気圧環境下でプラズマを生成する大気圧プラズマ (AP) による溶媒親和性炭素材料の合成を検討した。合成時の概略図を図 5 に示す。三ツ口フラスコに挿入したペン先から窒素が流入し、先端の電極によってプラズマ

化され、液体に向かって照射される。

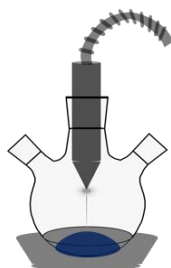


図5 APGO合成概略図

溶媒に過酸化水素を用いて、実験を行ったところ、無処理では水に浮き、疎水性を示していたグラファイトが、10分間のプラズマ照射によって、親水化することが分かった。溶媒量依存性を調べたところ、100mLまでの範囲では100mLの結果が最も分散性が良好であった。溶媒が増えることで、発生するOHラジカルが増大するためだと考えられる。

図6にXRDの測定結果を示す。比較のために原料グラファイトとGOの結果を合わせて示す。AP処理したグラファイトはその構造をほぼ維持したまま親水化していることが分かった。GOとは大きく異なりグラファイトと比較してわずかに層間が広がっていることが酸化していることを示している。

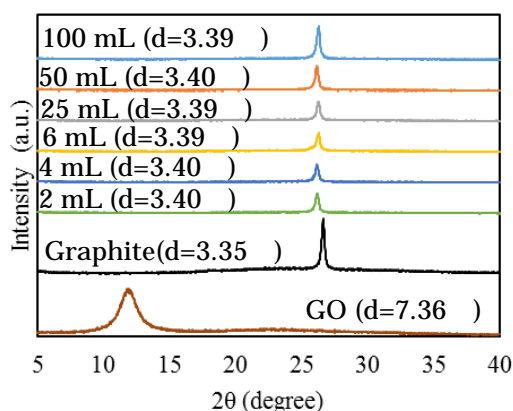


図6 XRD プロファイル

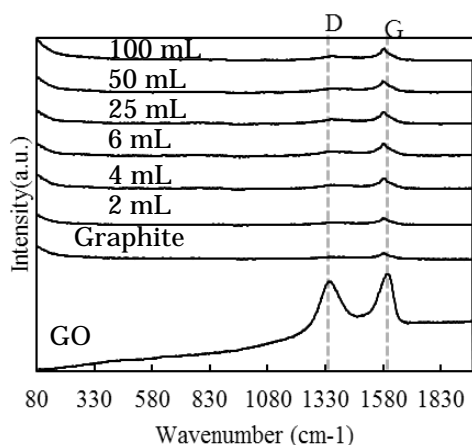


図7 ラマン散乱

図7にラマン散乱の結果を示す。1580 cm⁻¹

付近のピークはG bandと呼ばれ、結晶性の高いグラファイトに見られるピークである。1358 cm⁻¹付近のピークはD bandと呼ばれ、グラファイト結晶に存在する欠陥(Defect)密度の指標を示すピークである。これらのピーク強度比 I_D/I_G 値を調べることでグラファイトの欠陥量を評価することができる。図3より、APGOのスペクトルは、グラファイトのスペクトルに類似しており、APGOはグラファイトの I_D/I_G 値とほぼ同等であることが分かった。この結果からAPGOは、グラファイトと同等の欠陥量であり、非常に質の良い炭素材料であることが分かった。この結果はXPSの結果と矛盾しない。

これらの結果より推察した親水化のメカニズムは、H₂O₂がプラズマによって解離し、OHラジカルとなり、OHラジカルがグラファイト面内のsp²結合を切ることができず、端面のHをOHに置換したのではないかと考えた。このことから、本試料は単層剥離されていないものの欠陥が少ないことが示唆され、導電性インクなどへの応用が期待される。

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)

坂口幸一、白鳥武、松尾大樹、内野聖子、大竹亜紗美、藤澤知績、海野雅司、ラジカル反応を利用した溶媒親和性炭素材料の合成、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会会誌、査読無、vol.28(2)、2017年、119(68)

〔学会発表〕(計20件)

招待講演ならびに口頭発表のみ詳細を記載する。

坂口幸一、溶媒親和性炭素材料の合成と評価、2016 物理化学インターカレッジ(招待講演)、2016年11月26日、福岡工業大学セミナーハウス(福岡県福岡市)

大竹亜紗美、内野聖子、福田伸子、坂口幸二、Fabrication of Conductive Graphene Oxide derivative films with Fluoro Alkyl Chain, The 11th Saga University-Daegu University Joint Symposium, 2016年10月31日、佐賀大学本庄キャンパス(佐賀県佐賀市)

大竹亜紗美、内野聖子、福田伸子、坂口幸二、Synthesis and Evaluation of Graphene Derivatives by using Fluoro Alkyl Chain Silane Coupling Reagent, 9th International Symposium on Organic Molecular Electronics, 2016/5/18、新潟大学 駅南キャンパス「ときめいと」(新潟県・新潟市)

内野聖子、白鳥武、黒木惟、梶山孝太郎、

城尾実咲、大竹亜紗美、滝澤登、坂口幸一、
Synthesis and Electrical Evaluation of
Hydrophilic Graphite Oxide via
Atmospheric Pressure Plasma Process, 9th
International Symposium on Organic
Molecular Electronics, 2016/5/18, 新潟大
学 駅南キャンパス「ときめいと」(新潟県・
新潟市)

坂口幸一、大竹亜紗美、内野聖子、島靖卓、
黒木惟、白鳥武、平川あい、牛島政也、滝澤
登、印刷技術による素子作製を目指したグラ
フェンのインク化、2016 年電子情報通信学会
総合大会(招待講演)、2016 年 3 月 16 日、九
州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市)

他、国際会議ポスター発表 7 件、国内学会
ポスター発表 8 件

〔その他〕

ホームページ等

<http://optelec.chem.saga-u.ac.jp/>

6．研究組織

(1)研究代表者

坂口幸一 (Sakaguchi, Koichi)

佐賀大学 工学(系)研究科(研究院)

研究者番号：30470040