

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K20924

研究課題名(和文) グラフェン層間化合物の電気化学剥離の開発とモルフォロジー制御による電池電極作製

研究課題名(英文) Electrochemical exfoliation of graphene intercalation compound and application to battery electrode

研究代表者

沖本 治哉 (Okimoto, Haruya)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：20510168

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)：グラフェン特有の透明性や柔軟性に加え内包物の寄与による導電性が魅力的なグラフェン層間化合物の合成と電極材料の開発を行なった。特に、グラフェンからグラフェン層間化合物を作製するという従来プロセスを見直し、多量生産が可能なグラファイト層間化合物を液相剥離させグラフェン層間化合物を作製を行なった。剥離物表面への保護膜の導入・化学修飾の利用により液相で層間化合物構造を保持しつつ剥離する方法を開発した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized graphene intercalation compound and electrode material which attracted conductivity by contribution of inclusion in addition to transparency and flexibility peculiar to graphene. In particular, reviewing the conventional process of preparing graphene intercalation compounds from graphene, graphene intercalation compounds were prepared by liquid phase exfoliation of graphite intercalation compounds capable of mass production. We developed a method of peeling while maintaining the intercalation compound structure in the liquid phase by introducing protective film on the surface of exfoliation and using chemical modification.

研究分野：ナノカーボン材料

キーワード：グラフェン 電気化学インターカレーション 層間化合物

1. 研究開始当初の背景

炭素原子 1 個分の薄さの二次元物質をグラフェンと呼ぶ。2 つのグラフェン層間に他原子・分子を挿入した物質をグラフェン層間化合物(GrapIC)と呼ぶ。2010 年にグラフェンに FeCl_3 を挿入した GrapIC が合成され、 FeCl_3 とグラフェン間での電荷移動が生じ、伝導性が向上することが報告された。また、グラフェンの層数制御が発達した最近では、様々な電極が試作され、透明電極としては、ITO 膜よりも高い透過率と導電率を両立できることが報告され、太陽電池用で、発電効率の上昇とフレキシブル化が報告されている。

一般にグラフェン電極に対して電子吸引力又は電子供与性の原子・分子(ドーパント)を吸着させてグラフェンのキャリア濃度を向上させ、導電性の向上を行なう。しかし、表面に露出したそれらの分子は、大気に対して不安定であり、長期的に導電率を安定化させることが課題である。この点において、近年、グラフェン層間化合物は、25 日以上全く化学的な性質が変化しない長期安定性を有している事が報告された。ただし多くの場合グラフェンをベースとして合成されるため、大量合成が課題である。

さらに最近では様々な原子層物質が発見されており、今後は多様な原子層層間化合物が合成されると予想される。特に最近ではグラフェンに無い半導体的性質も有する黒リンなどは、様々な電子材料へ応用されると考えられるがグラフェン以外の原子層物質の場合グラフェンのような安定性が得られない場合が多く、電極用途への応用へはその安定性が課題である。

2. 研究の目的

本研究では、電極用途への利用を目指し、グラフェンを GrapIC にするという従来の発想を逆転させ、大量生産が確立しているグラファイト層間化合物(GrapIC が積層した物

質)の剥離法を開発することで、GrapIC を大量作製し、太陽電池・リチウムイオン電池など多用途に向けた電極の大量生産の課題を克服する。特に液相剥離で最も課題となる層間内包物の流出防止や原子層層間化合物の安定化を目的とする。

3. 研究の方法

(1)表面被覆による内包物の流出防止

液相中でグラファイト層間化合物の内包物を液相へ流出するのを防ぐため保護膜を利用した流出防止を行なった。具体的には界面活性剤・高分子などグラファイトやグラフェン表面を覆う期待のある物質を液相剥離時に溶媒中に添加することで内包物の流出防止を行なった

(2)表面修飾によるドーパントの導入による安定化

グラファイトの表面から窒素・ホウ素を化学修飾によって導入することで導電性を付与したグラフェン層間化合物の作製を行なった。具体的には、窒素又はボロンを含む化合物であるアンモニアボランに対して電気化学反応させることでアンモニアボランの層間への挿入及びグラフェン表面での化学修飾を行なった。特に反応性が低いグラファイトを部分的に酸化させることで反応性の向上によるホウ素・窒素の導入を行なった。

(3)他の原子層層間化合物に対する表面修飾

黒リン表面に対する化学処理による表面安定化と内包物の流出防止を同時に防ぐ方法を検討した。まず黒リンの各種溶媒中での安定性を評価し、表面修飾剤としてシランカップリング剤を用いた表面修飾を行なった。表面修飾の効果は、2. と同じく化学修飾による内包物の流出防止と表面修飾による安定化である。

4. 研究成果

(1)層間化合物の内包物を保持できるか確かめるため超音波剥離を用いて内包物の残存を調べた。層間化合物から内包物である塩化鉄が流出しないように界面活性剤などを超音波剥離中に一定量加えた。コール酸ナトリウム、デオキシコール酸ナトリウムを被覆用試薬として使用した。それぞれの剥離液中における濃度は1.0wt%とした。超音波照射後の分散液中に含まれるグラファイトを層間化合物をラマン分光により分析した。図1のようにデオキシコール酸ナトリウムの場合にはGIC由来のピークがほとんど消失してグラファイト化したことから内包物の流出を止める事が困難であることが分かった。一方、図2のようにコール酸ナトリウムを用いた場

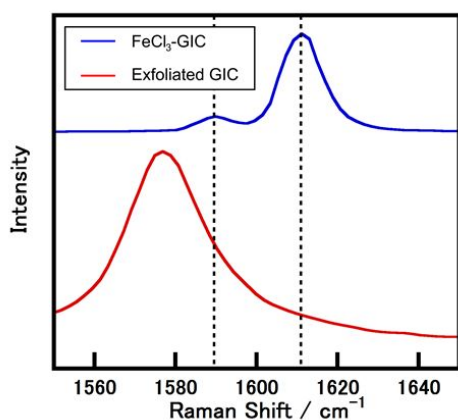


図1.デオキシコール酸ナトリウム水溶液中で剥離した層間化合物のラマンスペクトル

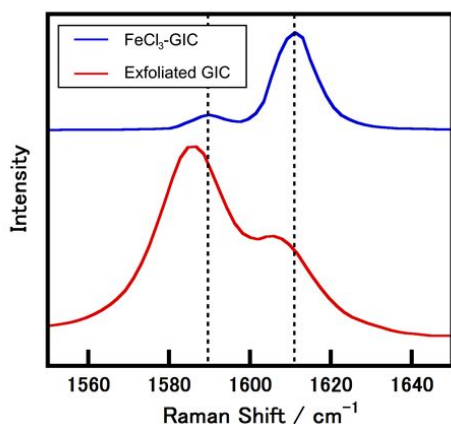


図2.コール酸ナトリウム水溶液中で剥離した層間化合物のラマンスペクトル

合はGICのピークが残っている事からGIC状態を液中剥離の間保ったと考えられる。また高分子の場合も層間化合物が残っている事が分かった。この2つの界面活性剤の差はOH基の有無であるが、このようなわずかな差でもGIC構造を液中で保持に影響を及ぼすことが分かった具体的に流出を防ぐ必要条件を明らかにすることはできなかったが界面活性剤の一部や高分子を剥離溶液に加えることでGIC状態をある程度保つことが分かった。これは主に一部流出した塩化鉄を介してゲル状の被覆膜をGIC表面に作製したことにより全ての内包物が流出しなかったためだと考えられる。

次に同条件で電気化学剥離を行なった。電気化学剥離は硫酸ナトリウムを剥離剤として水溶液中で電気化学剥離を行なった。添加剤の無い状態では超音波処理と同様に層間化合物は全て分解されたが、高分子を添加した場合においては一部グラファイト層間化合物由来のラマンピークを観測した。このように内包物の金属イオンを介してゲル状の被覆膜を形成する添加剤を加えることで層間化合物構造を剥離中にある程度保持する効果が期待できることが明らかとなった。ただし目的とした2層からなるグラフェン層間化合物を作製する場合、長時間の剥離を要するためグラフェン化してしまう事が明らかとなった。

(2)グラフェン表面修飾によるドーピング

グラファイトに対してドーピング効果を有するボロン又は窒素を電気化学インターカレーション及び化学修飾を行なった。まずアンモニアボランの電気分解とグラファイトの剥離を同時に達成できる溶媒の検討を行なった。アセトニトリル溶液中においてアンモニアボランが約+1.5Vで電気分解を示すことが分かった。この電位は以前の研究で明らかにしたグラファイトの電気化学剥離電位(+0.8V)よりも十分に高い事から、グラフ

アイトの剥離とアンモニアボランの分解を同時に達成できる溶媒であることがわかった。一方でアンモニアボランを含まない場合においても電流値が増加することから、実際の条件は+0.8Vとした。

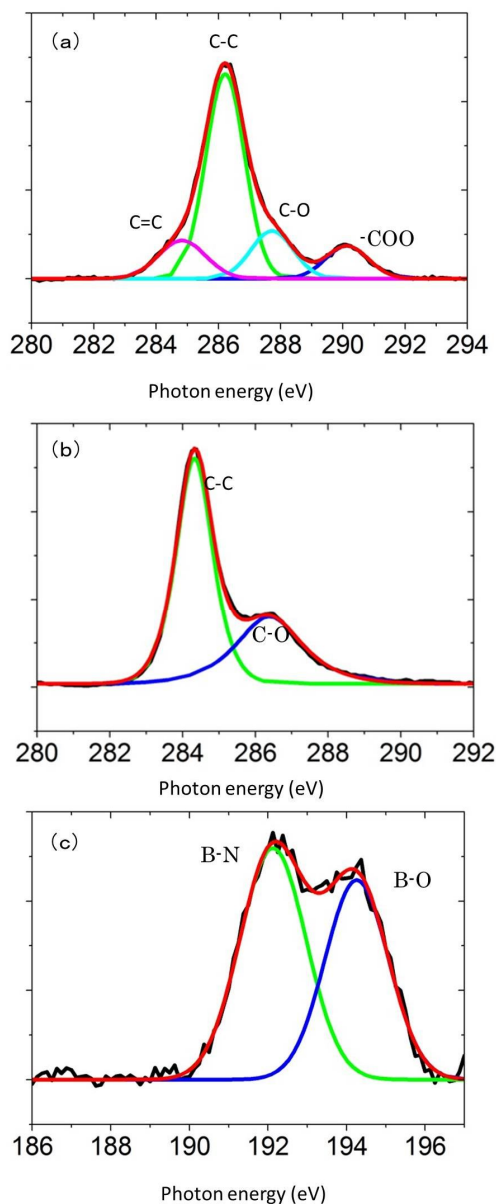


図4. XPS スペクトル(a)NaNO₃ 処理後グラファイトの C1s, (b)アンモニアボラン電気分解後の NaNO₃ 処理後グラファイトの C1s, (c) アンモニアボラン電気分解後の NaNO₃ 処理後グラファイトの B 1s

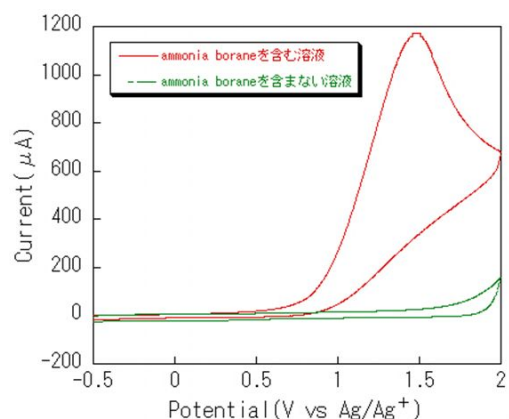


図3 アンモニアボラン-アセトニトリル溶液のサイクリックボルタモグラム

未処理のグラファイト上での電気分解では窒素及びボロンはグラファイトへ化学修飾されておらずアンモニアボランの電気分解のみが起こる事が分かった。そこで反応性を高めるためグラファイトを硝酸ナトリウム水溶液中で電圧印加させグラファイト表面にヒドロキシ基を導入した。XPS から求めた酸素/炭素原子比は0.31であった。同様にアンモニアボランの電気分解を行なったところ、XPS からは窒素・ホウ素のピークを観測し、電気化学分解によってグラファイト表面に窒素・ホウ素が導入された事が分かった。主に酸素-ホウ素結合が得られた事から主に酸化によって生じた官能基部位に修飾されたと考えられる。抵抗率としては酸化処理前が 0.218 cmであったのが酸化処理により 0.342 cm に低下したがアンモニアボラン分解を経ることで 0.253 cm に上昇した。主にアンモニアボランによる還元効果と化学修飾によるドーピング効果によるものだと考えられる。

本研究によって明らかになった点としてグラファイトの電気化学修飾を行なう場合は、前処理としての部分的な酸化処理を導入することが効果的であるという点である。今後はこのような反応をベースとして化学修飾を利用したグラフェン層間化合物の内包物の流出防止などに利用することが期待で

きる。

(3)他原子層物質への化学修飾による安定化

黒リンはグラファイトのような層状化合物であり、今後層間化合物の合成や薄層化などによる電極用途への利用が期待されている。一方で、大気・水分に対して不安定化することが知られており、内包物の流出と同時に大気安定性の付与が必要である。そこで、まず溶媒中における黒リンの安定性を評価した。図に水中における薄層黒リンのラマン強度変化を示す。時間とともに全てのピークが一様に減少し最終的には消失した。これは水中において黒リンが酸素・水と反応することで分解したことを意味する。一方で脱水された有機溶媒中においてはほとんど変化しなかったことから酸素と水を黒リン表面から阻害することで安定化させることが可能である。次に膜厚の異なる黒リンと薄層黒リンを比較した。薄層の場合と異なり多層の黒リンは分解によるラマンピークの減少が途中で停止した。これは表面が分解していく過程で黒リン表面が酸素性官能基で覆われたため、黒リン内部への反応が停止したためだと考えられる。そこで表面を人工的に化学修飾することによる安定化を行なった。表面に

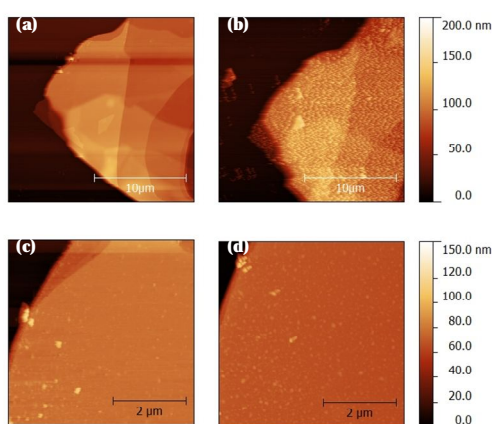


図5 大気曝露させた黒リンと OTS-黒リンの形状変化の AFM 像 (a) 剥離直後の BP (b) 7 日間大気曝露させた黒リン (c) OTS-黒リン (d) 7 日間大気曝露させた OTS-BP

はリン酸性官能基が多数存在する事からシランカップリング剤を用いた表面修飾を行なった。シランカップリング剤による表面修飾を2通りの方法で行なった。具体的にはシリコン基板などで一般的に用いられる酸性条件下と中性条件下にてシラン処理を行なった。

酸性条件下でシラン処理した OTS-黒リンのリンの XPS スペクトルから P-P 結合 (130eV), P-O, P=O 結合 (134eV) と Si のスペクトルから Si-O 結合 (103eV) が得られた事から BP 表面へのシランカップリング処理を確認した。黒リン表面の接触角測定からも反応前の黒リンが 69° であるのに対して OTS 処理後は 105° に増加したことからも表面にシラン処理による膜が形成されたと考えられる。

図 5 に、薄層黒リンの大気曝露前後の AFM を示す。従来の薄層黒リンは1週間程度で酸化により表面形状に無数の凹凸が現れた。表面粗さ (RMS) は、 2.1nm から 10.4nm へと大幅に増加した。一方で OTS 処理をした黒リンではほとんど表面粗さの変化が無かった。このことは表面 OTS の疎水性が水と黒リンを阻害したことにより酸化が抑制されたと考えられる。さらに強い刺激として UV 照射下における安定性も評価した。この場合、未処理の黒リンは約 8 分後という短時間で表面に凹凸が現れた。一方で、OTS 処理した黒リンは同様の条件下において表面の変化がほとんどなかった。このようにシラン処理は従来のシリコン基板に対する処理と同様な簡便な方法で黒リン表面を覆い大気中での安定性を向上させることが分かった。

またリン表面にはリン酸基の他吸着水があることから、酸触媒を利用しない OTS 処理も検討したがこの場合は反応時間に約 6 時間必要であった。また OTS の他に末端がアミンになる 3-(2Aminoethylamino)-Propyl-triethoxysilane を利用した場合も同様に表面安定性を示したことから黒リンの表面状

態の容易に変化させられる事が分かった。

以上のように、表面に酸素性官能基を有する黒リンのような原子層においてはシランカップリング処理という極めて簡便な方法により大気中への安定化を付与可能であることを示している。これは液中においても十分に高い安定性を示すと期待されるため様々な電解液中における電極としての安定性を高めると期待される。

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)

[学会発表](計 2 件)

(1) 沖本治哉、丹野泰長、佐藤遼平、佐野正人、Relationship between reactivity and thickness in oxidation of phosphorene in water, The 53rd

Fullerenes-Nanotubes-Graphene

Symposium, 2017年9月15日, 京都

(2) 沖本治哉、丹野泰長、佐藤遼平、佐野正人、Phosphorene の分解挙動に対する厚さ/歪みの影響, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年9月5日, 京都

[その他]

ホームページ等

<http://nano.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

沖本 治哉 (OKIMOTO, HARUYA)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・助教

研究者番号: 20510168

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし