

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360305

研究課題名(和文) 低温条件下における超臨界技術活用による新奇グラフェン素材の開発

研究課題名(英文) Development of the novel graphene material using by the supercritical fluid technology at lower temperatures

研究代表者

孔 昌一 (Kong, Chang Yi)

静岡大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60334637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：環境に優しく従来よりも低温で高品質化及び高生産性を同時に実現可能な新規グラフェン創製技術の開発を目的とし、黒鉛を出発原料とし、黒鉛の酸化および酸化グラフェン(GO)の還元について研究を実施した。酸化グラフェンをヘキサン、二酸化炭素、アセトニトリル、ベンジルアルコール、アルコール類の超臨界条件で処理した結果、エタノールの方のGO還元効果が一番高かった(最新の研究ではエタノールに微量HIを添加し300 および10気圧のという穏やかな条件まで下げられた)。

研究成果の概要(英文)：A green method to synthesize the reduced graphene oxide using sub- and supercritical fluid has been developed, which is an environmentally friendly and a one step reduction process with efficient route. It was found that ethanol has higher reducing capability than other solvents such as CO<sub>2</sub>, hexane, acetonitrile, benzyl alcohol, methanol, ethanol, butanol and propanol examined in this study for graphene oxide reduction. It was found that substantial conversion of GO could be achieved in sub-critical condition of ethanol with HI at 300 C and 10 atm.

研究分野：化学工学

キーワード：グラフェン 還元型酸化グラフェン 熱処理 超臨界流体 還元処理 炭素材料 ナノ材料 グラファイト

1. 研究開始当初の背景

(1) グラフェン(層状化合物であるグラファイトから1層を取り出したもの)は、導電特性・機械特性・熱特性に優れ、太陽電池用透明電極、折りたためるディスプレイ、タッチパネル、センサー、エネルギー貯蔵等幅広い応用に期待され、次世代電気デバイス材料として注目されている。

(2) これまでグラフェンの製造法として、酸化グラフェン(GO)を1000℃以上加熱またはヒドラジン等還元剤(強毒)によって還元する研究が進められ、優れた研究成果を上げている米国テキサス大学から報告され注目を集めだしている。ただし、その直接形成したグラフェンシートの電気伝導率は期待されているほど高くない。グラフェン新素材の実用化には、低温でかつ高品質なグラフェンの量産法の実現が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、地球上に大量存在しているグラファイトを原料とし、環境に優しい超臨界処理による低温(500℃以下)でグラフェン形成技術とその複合化技術について研究を実施する。

目標1: グラフェン電気伝導率の向上(10000S/m以上)及び簡便で量産可能なグラフェン創製技術の開発

高電気伝導率のグラフェンを創製するには、 $\pi$ 電子が共役系の状態にあることが重要となる。本研究では、下記項目について研究を実施する。

【実施項目1】グラファイトの酸化法を検討すると共に、最適酸化度のGO創製技術を開発し、 $\pi$ 電子共役系欠陥が少ないGOを実現する。

【実施項目2】GOの低温化還元技術を開発する。

【実施項目3】現超臨界処理法の装置及び反応プロセスを改良し、流通製造法を開発する。

目標2: グラフェン複合材の基礎的考察

【実施項目4】グラフェンシート材の特性改善を行う。

【実施項目5】従来にないグラフェン複合材の電気導電特性について理論的・実験的解析を行う。

【実施項目6】グラフェンとポリマーとの単分散化技術開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 酸化技術開発によるGO酸化度の最適化……グラファイトの酸化プロセスの改善と高度分散化したGO

(2) 低温化還元技術の開発……pH値の制御とエントレーナーの導入により超臨界処理低温化

(3) 高度分散したグラフェン溶液創製法の

開発……GO濃度制御と流通制御方法の確立

(4) グラフェンシート材の特性改善……超平坦化製膜技術の適用、新奇物性の発見

(5) グラフェン複合材料の理論的・実験的解析……グラフェン複合材料作製と基礎的電気特性の解析

4. 研究成果

(1) 図1は酸化グラフェンのUVスペクトルピークの経時変化を示す。238nmおよび300nm付近に強い吸収および水溶液は黄色(濃度が濃い場合は黒)であることが確認できた。黒鉛にあった $\pi$ 電子共役構造が酸化により破壊され、短波長側238nmのピークがあらわれた。また、300nm付近の吸収は酸素含有基由来であると考えられ、時間経過とともにこのピークは小さくなっている。つまり $\pi$ 電子共役構造が時間経過とともに復活していることが分かる。また、400~500nm付近では時間経過するにつれ、吸光度が大きくなっていることが分かる。これは時間経過とともに濃度が濃くなり、光による乱反射の影響であると考えられる。また、常光と遮光の条件で保存した酸化グラフェンの官能基の含有量の比較を示す。光照射により酸化グラフェンは還元し、それは主にエポキシ基の還元によるのだが、遮光条件で保存したGOに比べ、常光条件で保存したGOはエポキシ基含有量が小さいことが分かる。

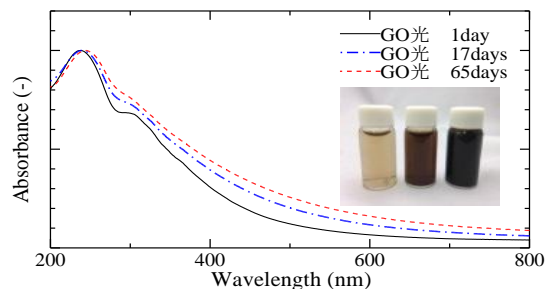


図1 GO水溶液のUV-Vis吸収スペクトルの波長依存性(内挿図左から右:GOの水分散液濃度が濃くなる)

(2) 図2は常光条件で保存していたGOと遮光条件で保存していたGOのTGA(重量変化)の比較グラフである。30℃から100℃付近はGOに含まれる水による影響と考えられ、160℃から230℃の変化は酸素官能基の脱離と考えられている。GO暗に比べGO光のグラフは220℃付近が小さいため酸素官能基が脱離し、グラファイトのグラフに近くなっていることが分かる。また、表1で説明したエ

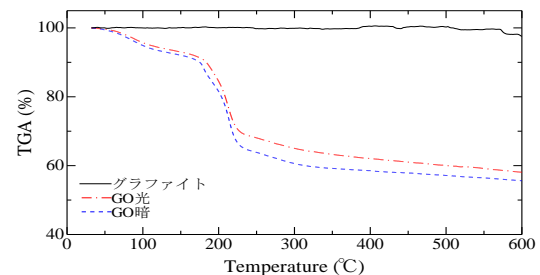


図2 GOおよびグラファイトのTGA変化の温度依存性

ポキシ基の含有量とも関連しており、これは光照射によって還元していると考えられる。

(3) 図3にGOエタノール溶液とそのGO溶液を亜臨界エタノール処理(300 °C、4時間処理)により得られたrGOエタノール分散液のUV-Vis吸収スペクトルを示す。rGOを合成する際に、GOエタノール溶液を高温高压用反応管に注入し、不活性ガス等で反応管内の空気を置換後電気炉を用いて加熱した。GOのエタノール分散液は茶色を示し(GOの濃度が濃いほど黒っぽい色になる)、約240 nm(炭素と酸素の二重結合の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移由来)におけるUV吸収ピークを示していることがわかる。通常、GOの酸化度合いが強ければ強いほど、短波長側へシフトする。熱還元処理後に得られたrGOの分散液は黒色となり、そのUVピークは約270 nmへ赤方シフトしていることがわかる。また、GOエタノール分散液は約300 nm(炭素と酸素の二重結合の $n$ - $\pi^*$ 遷移由来)における緩やかなUV吸収ピークも示しているが、rGO分散液では、その吸収ピークがなくなっていることもわかる。これらの変化(長波長側へのシフトまたは一部UV吸収の消失)は、熱アニーリング処理およびエタノールの還元効果により、GOに結合していた酸素などの官能基( $sp^3$ )が還元により取り除かれ、rGO内における電子共役系( $sp^2$ )が復活に由来であると考えられる。また、図3に付けた写真では、茶色のGOから黒(原料であるグラファイトの黒色)のrGOへの色変化も見られ、また安定な還元型酸化グラフェン分散液が合成されていることもわかる。これまでの研究では、GOは水、エチレングリコール、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等に長時間にわたってよく分散する。アセトン、アルコール類、ジメチルスルホキシド、ピリジン、キシレン等にも分散するが、やがて沈殿が起こる。一方、ジクロロメタンやヘキサン等の溶媒には殆ど分散しないことが分かった。GO水溶液は室温で一ヶ月半位も安定し、その後徐々に微量の沈殿が見られた。これは、室温でゆっくりと光等により一部rGOに還元されるからで、GO液を冷蔵庫等に保存すると、沈殿が起こることもなくより長期保存できた。

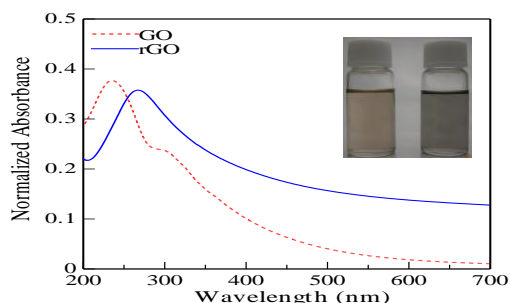


図3 GOおよびrGOのUV-Vis吸収スペクトルの波長依存性(内挿図左:GOのエタノール分散液、内挿図右:rGOのエタノールの分散液)

(4) 図4にはGOおよびrGO(400 °Cと9 MPaの超臨界二酸化炭素中で4時間処理)のXRDパターンを示す。図から見て分かるようにGOのピークは $2\theta=10.12^\circ$ (層間距離8.73Å)であり、この値は、元の黒鉛のグラフェン層の層間距離(3.4Å)より大きくなっていることがわかる。これは炭素シート間に酸素官能基が導入されたことによるものである。一方、超臨界二酸化炭素処理により得られたrGOでは、GOの $10.12^\circ$ でのピークはなくなり、その代わりに $24.60^\circ$ (層間距離3.62Å)付近で弱く比較的幅広いX線回折ピークが見られ、この値が元の黒鉛の層間距離(3.4Å)より増加したことは、少量残存する酸素含有官能基又は他の構造的欠陥の存在に起因すると考えられる。しかし、両者の層間距離値が近いことは、創製したrGOが元のシート(グラフェン)に類似していることを示唆する。

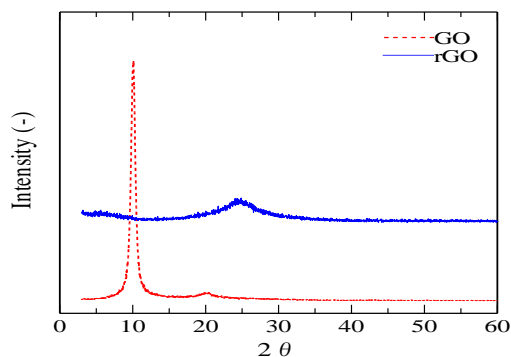


図4 GOおよびrGOのXRDパターン

(5) 図5には、黒鉛およびrGO(400 °Cと9 MPaの超臨界二酸化炭素中で4時間処理)のラマンスペクトルを示す。rGOには $1583\text{ cm}^{-1}$ に強いGバンド( $sp^2$ 結合によるピークで用いた元の黒鉛構造に対応している)、 $1350\text{ cm}^{-1}$ に結晶欠陥や不純物などに由来するDバンド( $sp^3$ 結合やアモルファスの $sp^2$ 結合も含む)、 $2706\text{ cm}^{-1}$ に強い $G'$ バンド(2Dバンドと呼ぶ場合もあり、これもカーボン材料に共通に観測される)が見られ、これらは黒鉛( $1352\text{ cm}^{-1}$ のDバンド、 $1577\text{ cm}^{-1}$ のGバンドおよび $2708\text{ cm}^{-1}$ の $G'$ バンド)とよく一致していることがわかる。

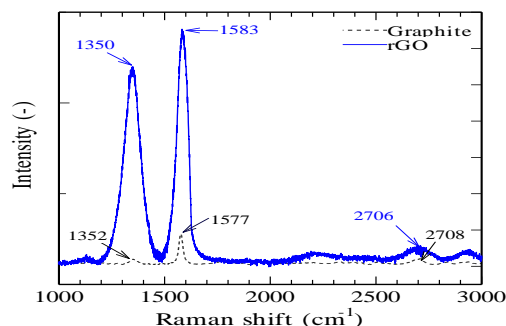


図5 黒鉛およびrGOのラマンスペクトル

(6) GO 膜を、エタノール、メタノール、アセトニトリル、二酸化炭素、ヘキサンを用い、9 MPa の圧力条件下、500 °C で 4 h 還元して得られた rGO 膜のシート抵抗の透過率依存性を図 6(a) に示す。エタノールを用いたものが最もシート抵抗の値が小さかった。また、図 6(b) には、GO をエタノールの各種温度、圧力条件下で 4 h 還元処理して得られた rGO の膜のシート抵抗の透過率依存性を示す。結果として、高温高压の方がシート抵抗の値が小さく、ばらつきも減った。

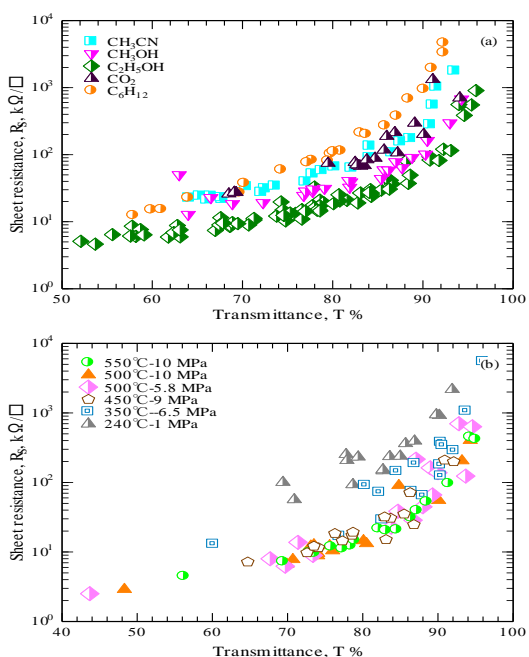


図 6 rGO シート抵抗の透過率依存性 (550 nm) (a) エタノール、メタノール、アセトニトリル、二酸化炭素、ヘキサンを用い、9 MPa の圧力条件下、500 °C で 4 h 還元、(b) エタノールの各種条件下で還元

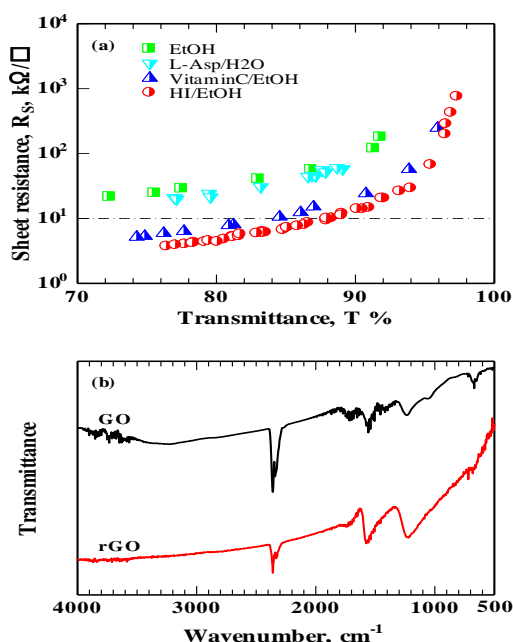


図 7 (a) rGO の電気伝導率の処理温度依存性、(b) GO と rGO の FTIR 測定結果

(7) 図 7(a) に異なる還元剤を利用して作製した RGO の透過率とシート抵抗の関係を示す。スライドガラス基板上に GO をスプレー法によって製膜し、300°C、4h、1MPa という条件で還元した時、EtOH にヨウ化水素を添加した場合のシート抵抗が最も低い値を示し、透過率 80% で 4.4 kΩ/□ であった。図 7(b) に FT-IR の測定結果を示す。黒線が自然濾過によって作製した GO 膜で、赤線が GO 膜をヨウ化水素を用いて作製した RGO 膜である。GO 膜ではヒドロキシ基 (-OH)、カルボニル基 (-C=O)、エポキシ基 (-C-O-C-) といった酸素官能基が検出された。これに対し、RGO 膜ではこれらの酸素官能基の減少が確認できた。このことからヨウ化水素によって還元できたとと言える

(8) グラファイトから創製した GN-GO 複合材料、グラフェン・シート (GN)、酸化グラフェン (GO) およびグラファイトの X 線回折 (XRD) 分析結果を図 8 示す。GO は 10° 付近において X 線回折ピークを示すに対して、グラファイトから簡単な酸化処理により得られた GN は 10° 付近には X 線回折ピークが見られなく、その代わりに 26° 付近でグラファイトのような X 線回折ピークを示していることがわかる。これは、GN は依然グラファイトに近い構造を維持していると考えられる。また、TEM 写真では、GO および GN とともに単層シートおよび多層の構造をもっていることも確認できた。

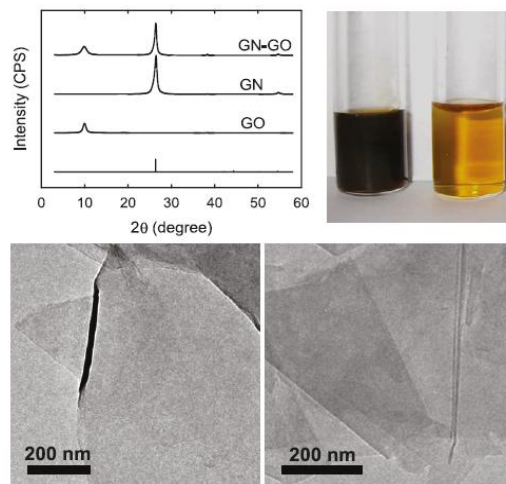


図 8. 上図左: GN-GO、GN、GO 及びグラファイトの X 線回折分析結果. 上図右: GO 水溶液 (左、濃い濃度; 右、1/10 に薄め). 下図: GO (左) および GN (右) の TEM 画像

(9) 図 9 には GN-GO 複合材料の熱拡散率の GN 注入量の依存性を示す。また、その GN-GO 複合材料の写真も示してある。GN だけからなる膜では非常に脆かったが、GO を加えた GN/GO 複合材料の膜では高い機械的柔軟を示していることが分かった。GO に GN を添加することにより創製した GN/GO 複合材料は軽量でプラスチックのようなものであり、一方、柔軟機械性を持つだけでなく、アルミニウムや銅のような高い熱拡散性をもっているこ

とも図7から読み取れる。また、熱処理したGN-GO複合材料の方がより大きな熱拡散率値を示していることも分かった。これは、熱処理することにより、GO中の酸素の一部分がとれて、熱拡散に寄与していると考えられる。

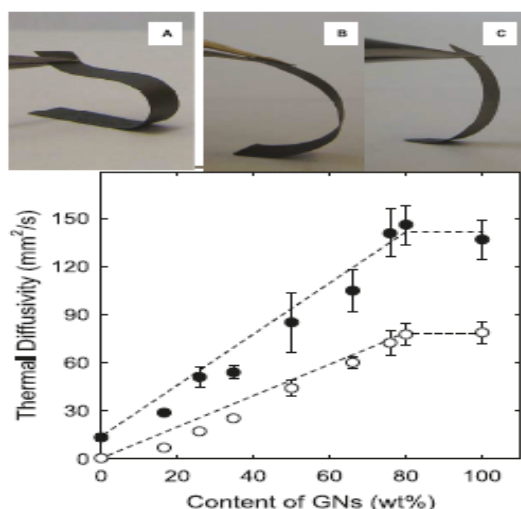


図9. 上: GN/GO複合材料に含むGNの量50%(A)及び80%(B: 作り上げられた; C: 熱アニール処理)の膜写真。下: GN/GOナノ複合材料の熱拡散率のGN注入量の依存性(○: 作り上げられたまま; ●: 熱アニール処理)。

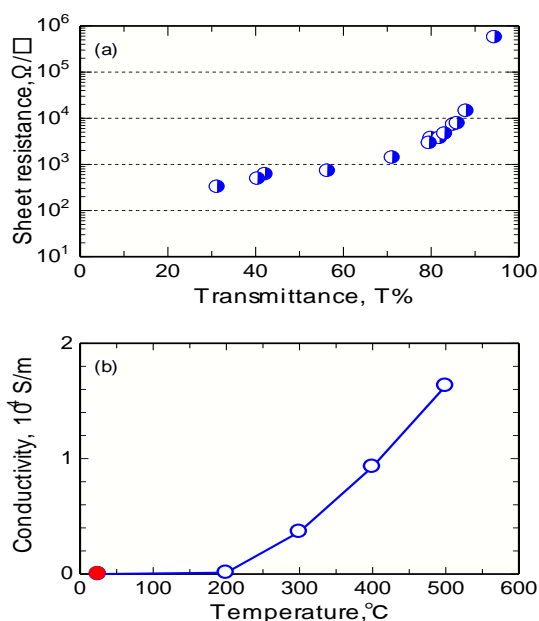


図10. (a) GO膜を超臨界エタノール(500 °C、9 MPa、4 h)の処理で得たrGO膜のシート抵抗の透過率依存性(550 nm)および(b)電気伝導率のrGO処理温度依存性

Fig. 11 エタノールによるGO還元メカニズム。

(1) 図10にはGO膜を超臨界エタノール(500 °C、9 MPa、4 h)で処理により作製したrGO膜のシート抵抗の透過率依存性、電気伝導率のrGO還元処理温度の依存性を示す。rGO膜のシート抵抗は透過率の低下につれて下がっており、特に透過率が高いところから80%位までは、そのrGOのシート抵抗は急激に低下していくことが確認できた。また、透

過率が80%位では、そのrGOのシート抵抗は約3 kΩ/□であった。また、超臨界エタノールの500 °Cの高温処理で、rGOの電気伝導率は $1.6 \times 10^4$  S/m以上となっている。以上により地球上に豊富に存在している黒鉛からGOの合成し、そして環境に優しい超臨界流体を用いて比較的低温(500 °C以下)で還元処理を行うことにより、各種シート抵抗をもつrGOの作製が可能となった。

(1) 図11にエタノールによるGO還元メカニズムを示しているように、還元は単なる高温の超臨界流体によるGO熱分解だけではなく、流体による化学還元もGO還元に関与していると考えられる。

### 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9件)

①孔 昌一: “黒鉛からの高品質な還元型酸化グラフェンの創製”, *機能材料*, 35, 49-55, 2015. 査読無

②Z. -L. Hou, W. -L. Song, P. Wang, M. J. Meziani, C. Y. Kong, A. Anderson, H. Maimaiti, G. E. LeCroy, H. Qian, Y. -P. Sun: “Flexible Graphene-Graphene Composites of Superior Thermal and Electrical Transport Properties”, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 6, 15026-15032, 2014. 査読有

③C. Y. Kong, Y. Shiratori, T. Sako and F. Iwata: “A Green Approach for Highly Reduction of Graphene Oxide by Supercritical Fluid”, *Adv. Mater. Res.*, 1004-1005, 1013-1016, 2014. 査読有

④G. Wang, F. Zhang, K. J. Wang, C. Y. Kong: “Facile Fabrication of Magnesium Oxide with Different Morphology”, *Asian J. Chem.*, 25, 4389-4392, 2013. 査読有

⑤L. Cao, S. Sahu, P. Anilkumar, C. Y. Kong, Y. -P. Sun: “Linear and Nonlinear Optical Properties of Modified Graphene-based Materials”, *MRS Bulletin*, 37/12, 1283-1289, 2012. 査読有

⑥F. Lu, F. Wang, L. Cao, C. Y. Kong, X. Huang, “Hexagonal Boron Nitride Nanomaterials: Advances towards Bioapplications”, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, 4, 949-961, 2012. 査読有

⑦W. -L. Song, L. M. Veca, C. Y. Kong, S. Ghose, J. W. Connell, P. Wang, L. Cao, Y. Lin, M. J. Meziani, H. Qian, G. E. LeCroy,

Y.-P. Sun: “Polymeric Nanocomposites with Graphene Sheets - Materials and Device for Superior Thermal Transport Properties”, *Polymer*, 53, 3910-3916, 2012. 査読有

⑧W.-L. Song, W. Wang, L. M. Veca, C. Y. Kong, M.-S. Cao, P. Wang, M. J. Meziani, H. Qian, G. E. LeCroy, L. Cao, Y.-P. Sun: “Polymer/Carbon Nanocomposites for Enhanced Thermal Transport Properties - Carbon Nanotubes versus Graphene Sheets as Nanoscale Fillers”, *J. Mater. Chem.*, 22, 17133-17139, 2012. 査読有

⑨C. Y. Kong, W.-L. Song, M. J. Meziani, K. N. Tackett II, L. Cao, A. J. Farr, A. Anderson and Y.-P. Sun: “Supercritical Fluid Conversion of Graphene Oxides”, *J. Supercrit. Fluids*, 61, 206-211, 2012. 査読有

[学会発表] (計9件)

① 孔 昌一, 白鳥 祐基, 佐古 猛: “還元型酸化グラフェンの創製と特性評価”, 分離技術会年会 2015 (日本大学, 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1), 5月29-30日 2015年.

②白鳥 祐基, 孔 昌一, 岩田 太, 佐古 猛: “高温エタノールによる還元型酸化グラフェンの合成”, 化学工学会第80年会 (芝浦工業大学, 東京都江東区豊洲3丁目7番5), 3月19-21日 2015年.

③松野剛光, 榎谷 智矢, 孔 昌一, 昆野昭則: “ヨウ化銅を用いるペロブスカイト太陽電池における高効率化”, 電気化学会第82回大会 (横浜国立大学, 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1), 3月15-17日 2015年.

④松野剛光, 孔 昌一, 昆野昭則: “有機無機ハイブリット太陽電池におけるヨウ化銅層の導入と応用”, 2014年電気化学会秋季大会 (北海道大学, 北海道札幌市北区北17条西8丁目), 9月27-28日 2014年.

⑤白鳥 祐基, 孔 昌一, 岩田 太, 佐古 猛: “高温高压エタノールを用いた酸化グラフェンの還元”, 化学工学会第46回秋季会 (九州大学, 福岡県福岡市西区元岡 744 番地), 9月17-19日 2014年.

⑥孔 昌一, 岩田 太, 佐古 猛: “還元型酸化グラフェン作製法の開発”, 化学工学会第79年会 (岐阜大学, 岐阜県岐阜市柳戸 1-1), 3月18-20日 2014年.

⑦森貴哉, 岩田太, 佐古猛, 孔昌一: “還元型酸化グラフェンの創製とその性能評価”,

第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (浜松・静岡大学, 静岡県浜松市中区城北 3-5-1), 11月2-3日 2013年.

⑧孔 昌一, 坂田 翔平, 佐古 猛, 岩田 太: “高温高压流体による酸化グラフェンの還元”, 第53回高压討論会 2012 (大阪大学, 大阪府豊中市待兼山町 1-13), 11月7-9日 2012年.

⑨孔 昌一, 平野 亘, 佐古 猛, 岩田 太: “高温高压流体によるグラフェンの作製”, 化学工学会横浜大会 2012 (横浜国立大学, 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1), 8月30-31日 2012年.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: グラフェン膜の製造方法、並びにグラフェン膜及びこれを用いた積層体

発明者: 孔 昌一

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2014-186752

出願年月日: 平成26年9月12日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<https://tdb.shizuoka.ac.jp/RDB/public/default.asp?id=10358&l=0>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

孔 昌一 (KONG Chang Yi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 60334637

(2) 研究分担者

佐古 猛 (Sako Takeshi)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 20324329

岩田 太 (Iwata Futoshi)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 30262794