

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 30 日現在

機関番号：32704

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630332

研究課題名(和文) ソリューションプラズマを用いた炭分解グラフェンナノフィラーの開発

研究課題名(英文) Development of Graphene Nanofiller from Coal by Solution Plasma Processing

研究代表者

高井 治 (Osamu, Takai)

関東学院大学・工学部・教授

研究者番号：40110712

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：新しい液中のプラズマ反応場であるソリューションプラズマを用い、炭から有機修飾グラフェンを簡便に作製する方法の確立を目指した。本プロセスが実現すれば、従来のグラフェンの合成方法と比較して、極めて簡便となり、科学分野のみならず産業分野にも大きなインパクトを与えることが可能である。本研究では、ソリューションプラズマによってグラファイト電極を剥離してグラフェンを得る方法、グラフェンを表面修飾して分散性を向上させる方法を開発した。

研究成果の概要(英文)：In this research, graphene was synthesized from graphite electrode by solution plasma process. Furthermore, the amino-functional groups were added to the graphene edge. The dispersion of graphene was improved by the surface modification.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：グラフェン ソリューションプラズマ グラファイト

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、高い導電性等を有することから、次世代の材料として期待されている。しかし、グラフェンを作製するためには、機械的な剥離や、CVD 法、プラズマ CVD 法、酸化グラフェンの還元等の方法があるが、これらの方法では、コストが高く工業化が困難であることが課題である。そこで、本研究では、新しい液中のプラズマ反応場であるソリューションプラズマを用い、炭からグラフェンを簡便に作製することに挑戦する。また、グラフェンに表面修飾を施すことによって、凝集を防ぎ、グラフェンの構造を維持することができる材料プロセスを開発する。

本プロセスが実現すれば、従来のものと比較し、簡便であるため、科学分野のみならず産業分野にも大きなインパクトを与えることが可能である。本研究では、この有機修飾グラフェンを用い、ナイロン6とのナノコンポジット材料への展開を視野に入れて研究を行う。最終的には、ソリューションプラズマより、炭(ゴミ)から安価なナノ材料を創出し、環境に優しい超軽量化部材を開発するための新しい手法を提示する。

### 2. 研究の目的

ソリューションプラズマによって、グラファイトからグラフェンを得ることを、本研究の目的とした。グラファイトを得るためにソリューションプラズマによって剥離を促進し、グラフェンシートを得ることを目的とした。また、グラフェンシートに対して、表面修飾することによって、分散性の向上を目指した。

従来の方法では、グラフェンセンター部分に、界面活性剤を固定させ、シート間の密着を防いでいる。グラフェンシートの  $\pi$  共役面については、物質としての機能を発現する最も重要な面であるため、従来技術のように有機分子により覆われることは好ましくない。このため、グラフェンシートのエッジのみを有機修飾する手法の開発を行う。また、エッジにつける有機分子の種類を変更しうるプロセスを開発する。将来的には、両親媒性グラフェン、高分子電解質グラフェン等の特徴的なシートの合成を行うための基礎を確立する。

### 3. 研究の方法

本研究では、液中の低温プラズマ反応場であるソリューションプラズマを用いて、グラファイト電極からグラフェンの合成を行う。

液中にグラファイト電極を対向させて、電極間に矩形波のパルス電圧を印加することで、ソリューションプラズマを発生させる。ソリューションプラズマの条件は、電圧を一定として、繰り返し周波数、パルス幅を変数として制御を行った

得られたカーボンは透過型電子顕微鏡 (TEM)、ラマン分光測定により評価した。

また、プラズマの状態は、発光分光測定 (OES)、オシロスコープにより電流電圧の挙動を計測した。

さらに、グラフェンをアンモニア中で処理することによって、アミノ基を付与し、それを  $\epsilon$ -アミノカプロン酸と反応させることによって、官能基の修飾を行い分散性の向上を目指した。

### 4. 研究成果

#### 4.1 ソリューションプラズマによるグラファイト電極からのグラフェン作製

図1には、グラファイト電極間に発生するソリューションプラズマの周波数とパルス幅を変化させたときに合成されるカーボン材料の構造を示した。パルス幅、繰り返し周波数が最も小さい、 $2\mu\text{s}$ 、 $20\text{kHz}$  のときに得られるカーボン材料と、パルス幅  $2\mu\text{s}$ 、 $60\text{kHz}$  の時に得られるカーボン材料の TEM 像を図1に示した。図1に示すように、周波数とパルス幅が小さくなるほど、グラフェン様の形状が現れ、周波数とパルス幅が大きくなるほど、形態はオニオン構造となった。

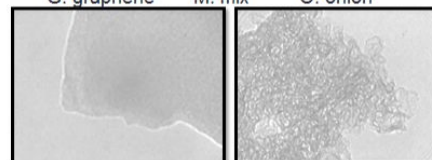
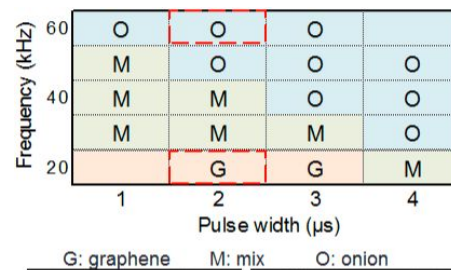


図1 放電条件によるナノカーボンの形態

図2に合成したカーボンオニオンとグラフェンの TEM 像を示す。

左上の写真から、典型的なオニオンの形状 (f) 左下からは、六角形のハニカム形状が観察された。ED パターンは、右上の同心円のパターンと右下の六角形の形が観察された。

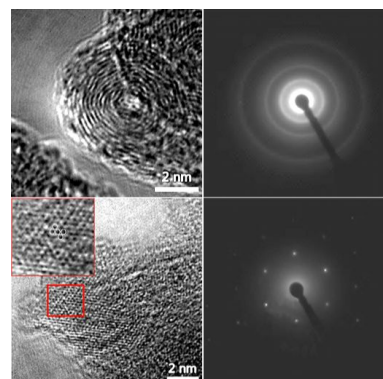


図2 合成したカーボンの形態

図3の(a)から(c)には、カーボンオニオンとカーボンフレーク、カーボン電極のラマン分光結果を示す。

グラフェンフレークとカーボン電極を比較すると、ほぼ同じ形状をしていることが分かる。これは、電極から剥離されたカーボンが化学的には大きく変化していないことを意味している。

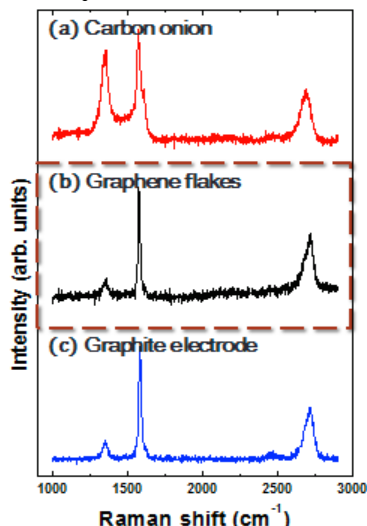


図3 合成したグラフェンのラマン分光

#### 4.2 プラズマパラメータとカーボン合成

図4にプラズマの発光分光分析の結果を示す。発光分析の結果から、カーボンラジカルの種類とその量を判別することができる。オニオン構造が形成される場合には、C、C<sub>2</sub>、CH、CO等のラジカルが発生したが、グラフェンフレーク構造が得られる場合には、Cラジカルが観察されるものの、炭素由来のラジカルは少なく、水の分解に起因するHラジカルやOラジカルが主に観察された。

Cラジカルの強度についても、オニオンでは4000程度であるのに対し、グラフェンフレーク構造が得られる場合には、900程度で、オニオンの方が大量のラジカルが生成していると考えられる。また、オニオン構造が得られる場合のプラズマでは、連続スペクトルによる山が得られ、これはWien's法則に基づく黒体放射の式から、カーボン電極の中心温度を見積もることができる。

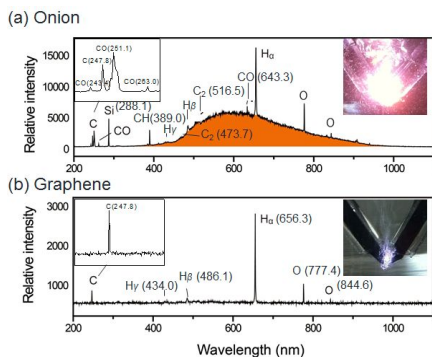


図4 OES分光によるプラズマ放電中の活性種

OESの結果からオニオンのカーボン電極表面の温度を見積もると、4600Kであった。一方、グラフェン構造が得られる条件では、黒体放射による連続スペクトルが明瞭に現れないため、温度の見積もりはできていないが、オニオン構造が形成される条件のプラズマと比較すると温度は低いと考えられる。

この温度差が生じる原因は、時間当たり投入されたエネルギーの差であると考えられる。

オシロスコープで得たIVグラフから計算した単位時間あたりに、投入されたエネルギーは、グラフェンが14.1W、オニオンが82.6Wであった。

表1 実験データから得られたプラズマパラメータ

Parameter	Graphene flakes	Carbon onion
Electrode temperature $T$	303 K (温度計) 0.025 eV	4600 K (OES結果) 0.39 eV
Electron excitation energy (OES結果)	6932 K 0.6 eV	16306 K 1.4 eV
Input energy in plasma (IV-curve計算)	At 20 KHz and 2 $\mu$ s $1.17 \times 10^{-3}$ J	At 60 kHz and 2 $\mu$ s $1.07 \times 10^{-3}$ J
Power (IV-curve計算)	14.1 W	82.6 W

#### 4.3 考察

グラファイトからソリューションプラズマにより、グラフェン材料を合成するにあたり、電極間に印加するパルス幅や繰り返し周波数が大きな影響を及ぼすことが分かった。パルス幅や繰り返し周波数を小さくして、単位時間あたりに印加するエネルギーを小さくすると電極の温度が低温に保たれる。このとき、電極の中心部分では、一部は原子状や二量体状のカーボン材料へと分解されるが、ほとんどの部位ではグラファイトがそれらに分解されるほど大きなエネルギーを受けない。したがって、グラファイト電極はグラフェンに剥離されるのみで、グラファイトからグラフェンを得ることができる。プラズマによって生じる高速の粒子等が衝突や衝突によるイオン化等によって剥離すると考えられる。

一方で、電極間に印加するパルス幅や繰り返し周波数を大きくすると電極間の温度は高くなる。オニオン構造が形成されている場合には、図5に示すように電極中心4600K程度の温度にまで温度が高くなっていると見積もることができる。特に電極の中心(ゾーン1)で、温度が高く、カーボンの蒸気が爆発的に外側に広がっている。ゾーン2では、温度がやや低下し、高炭素濃度によってカーボンとカーボンが衝突し再結合することでオニオン状のカーボン材料が形成される。ゾーン3では、水や水から生成するラジカルとの反応によって様々なラジカルが生成する。このように、投入エネルギーが大きくなると高温になり、グラファイトの分解、カーボンの再結合を経て、オニオン様のカーボン材料が合成されたと考えられる。

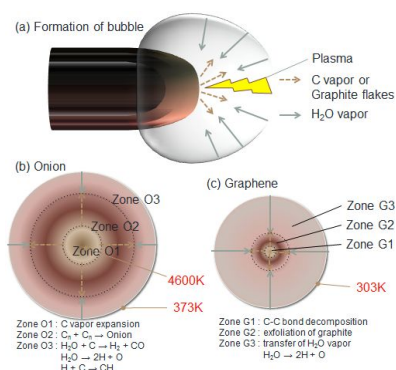


図5 グラフェン生成のメカニズム考察

#### 4.4 グラフェンへの表面修飾

グラフェンのエッジ部を表面修飾するために、グラフェンをアンモニア水溶液中でソリューションプラズマ処理した。0.01 mol/l のアンモニア水を用いて、1h 処理を行った。その後、ε-アミノカプロン酸を加えて反応させた。その結果、図6に示すように、グラフェン表面にアミノ基が形成し、アミノ基とカルボン酸によってアミド結合が形成されていることが明らかとなった。また、これらの水への分散性を評価したところ、分散性が向上することが確認された。

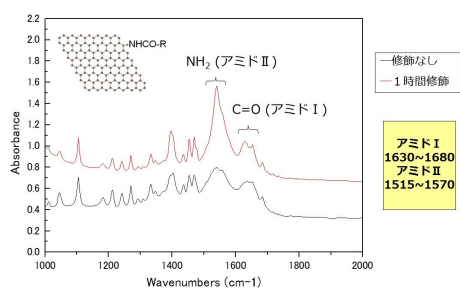


図6 アミノ基修飾グラフェンにε-アミノカプロン酸を反応させて作製した官能基修飾グラフェンのIR計測

#### 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3件)

1. T. Shirafuji, Y. Noguchi, T. Yamamoto, J. Hieda, N. Saito, O. Takai, A. Tsuchimoto, K. Nojima, Y. Okabe, “Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Solution Plasma Processing in Ammonia Aqueous Solution and Preparation of Composite Material with Polyamide 6”, *JJAP*, **52**, 125101 (2013), DOI: 10.7567/JJAP.52.125101.

2. G. Panomsuwan, O. Takai, N. Saito, “Growth of Highly (100)-oriented SrTiO<sub>3</sub> Thin Films on Si (111) Substrates Without Buffer Layer”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1**, 1-3, 2014, DOI: 10.1111/jace.12912.

3. H.S. Lee, M. A. Bratescu, T. Ueno, N. Saito, “Solution plasma exfoliation of graphene flakes from graphite electrodes”, *RSC advances*, DOI: 10.1039/c4ra03253e (2014).  
〔学会発表〕(計6件)

1. 原田大, 上野智永, 齋藤永宏, アミノカプロン酸溶液中ソリューションプラズマによるカーボンナノチューブ表面修飾機構, 平成25年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 2013年09月03日~2013年09月05日, 北海道大学

2. 上野智永, 李熏聲, 齋藤永宏, ソリューションプラズマによるグラファイト電極からのグラフェンの剥離, 第128回表面技術協会講演大会, 2013年09月24日~2013年09月25日, 福岡工業大学

3. H. Harada, T. Ueno, N. Saito, Improvement of the Dispersibility of CNT by Solution Plasma (SP), 第23回日本MRS年次大会, 2013年12月09日~2013年12月11日, 横浜市開港記念会館

4. 上野智永, ソリューションプラズマ分子技術による電池材料の開発, 表面技術協会関東支部・第86回講演会(招待講演), 2013年11月29日~2013年11月29日, 信州大学

5. T. Ueno, H. Harada, N. Saito, Chemical Modification of the Carbon Nanotubes by the Solution Plasma Processing, Materials Research Society (MRS), 2013年12月01日~2013年12月06日, Boston, USA

6. 上野智永, ソリューションプラズマによるカーボン系触媒の合成, グラフェンを「作る・測る・使う」技術開発の将来(招待講演) 2014年03月14日~2014年03月15日, 岡山大学

7. 高井治, JIEP 先進実装・電子部品研究会, ソリューションプラズマによる材料開発, 2014年6月17日, 関東学院大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

高井 治 ( TAKAI OSAMU )

関東学院大学 工学研究科 教授

研究者番号 : 40110712

(2)研究分担者

上野 智永 ( UENO TOMONAGA )

名古屋大学大学院工学研究科 助教

研究者番号 : 20611156