

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05202

研究課題名(和文) 剥離と化学修飾のワンポット連続反応による高品質化学修飾グラフェンの創製

研究課題名(英文) One-pot synthesis of modified graphene using electrochemical exfoliation/functionalization

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンを様々なことに応用するためには、グラファイトをグラフェン化する剥離法の開発とグラフェン表面を化学修飾する機能化法の開発は重要である。本研究では化学修飾グラフェンの電気化学剥離反応と電気化学修飾反応をワンポットで実現することで、酸化グラフェンを原料としない化学修飾グラフェンの作製方法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義としては、黒鉛から1段階且つワンポットでグラフェン剥離とグラフェン化学修飾を可能とする電気化学的手法を確立した。さらに印加電位、溶媒条件、黒鉛処理などによりグラフェンの膜厚や修飾量を制御できることを明らかにした。社会的意義としては、今回作製したグラフェンには触媒活性を偶然発見した。本実験のメインテーマではないためまだ詳細に研究できていないが、燃料電池の触媒材料などへの応用研究へ発展していくことが期待される。

研究成果の概要(英文)：It is important to develop an exfoliation technique for graphene from graphite and a functionalization method for modified graphene in order to use graphene to various application. In this study, we have developed a novel method to produce modified graphene by one-pot electrochemical method. Based on the results obtained, we succeeded in (1) Establishment of exfoliation/functionalization method, (2) Elucidation of the effect of applied potential on the number of layers of exfoliated graphene and the amount of modification

研究分野：ナノカーボン科学

キーワード：グラフェン 電気化学

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ炭素材料の1つであるグラフェンは、電子易動度の高さから導電材料として利用される。例えばタッチパネルや液晶の透明電極材料や絶縁物質の導電性向上のためのフィラーなどとして利用される。これらを利用していくうえで、グラフェン表面を化学修飾した化学修飾グラフェンはその修飾された官能基による機能化が可能のため重要な研究の1つである。グラフェンの化学修飾は主に2通りである。1つはグラフェンを固体表面に貼り付けて表面修飾する方法と、酸化グラフェンなど溶解性を付与させたグラフェンに対して溶媒中で有機修飾する方法である。いずれの方法も非常に有用な方法でこれまでに多数の化学修飾例が報告されている。前者の方法は溶解性が低いグラフェンに対して有効な方法であるが、固体表面に貼り付けるという制約上、化学修飾グラフェンの多量合成には向かない上、固体の表面状態の影響を考慮しなければならない。後者の場合、多量合成は用意であるが酸化グラフェンを経由するという点で、導電性の回復が課題となる。以上の事から、化学修飾グラフェンの新規な合成法の開発としては、可能な限り導電性を維持しつつ多量に化学修飾グラフェンを作製する方法が求められる。

### 2. 研究の目的

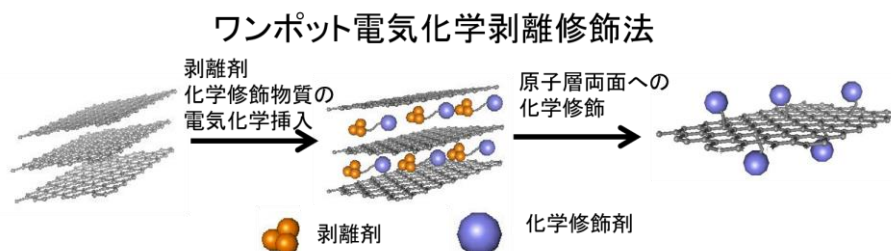


図1 本研究で開発する剥離修飾法プロセスの模式図(黒鉛を剥離させる機能と修飾させる機能をもった分子を黒鉛層間に同時に挿入することでグラフェン剥離とグラフェン化学修飾を同時に達成する。)

本研究では、化学修飾時のグラフェン凝集を防ぎつつ化学修飾グラフェンを多量合成できる方法として、グラファイトからのグラフェン剥離と化学修飾を同時に行うワンポット電気化学剥離/修飾法の開発を目的とする。これを可能とするため、水中でのグラフェン電気化学剥離法と有機溶媒中での酸化的電気化学修飾を同時に達成するための、アミン類の選定、反応電位、黒鉛の前処理、溶媒系の影響などを明らかにした。

### 3. 研究の方法

本研究では、塩電解質を用いた直流電気化学剥離法をベースとして、アノード剥離によるグラフェン合成時に、原料となるグラフェン表面へのアミンによる酸化的化学修飾をおこなうことで、剥離と化学修飾を同時に達成する手法を開発した。基本的な合成操作は次のような方法である。直流電源に原料となる黒鉛とカウンター電極を接続して、塩電解質とアミンを溶解させた混合溶液中に電極を浸す。黒鉛の電位を制御することで、グラフェンの剥離反応とグラフェンの化学修飾反応が同時に生じる電位に設定する。この方法のポイントは、グラフェン剥離の瞬間(グラファイトがイオン種の挿入等で膨張して剥離する過程)で表面修飾をおこなうことで、1段階で剥離反応と修飾反応を達成する点である。これにより、これまでの課題である化学修飾時の分散性や再凝集への対策を一切必要とせず化学修飾グラフェンの作製が可能となる。

### 4. 研究成果

#### (1) ワンポット電気化学剥離修飾法の基礎技術の確立

剥離と修飾を同時に実現するために、まず剥離機能を持つ硫酸種と化学修飾機能をもつアミンを併せ持つ種々の化合物を用いて、剥離と修飾を同時に起こせるかを検討した。対象物質としては硫酸とアミンを有する物質を単独又は複数種混合させて使用した。単独物質としては硫酸ヒドラジンを用いて、剥離修飾を行なったところ反応自体は進行したものの修飾度(ここでは炭素と窒素の原子比を修飾量とする)は、従来の窒素系化学修飾グラフェンに比べて極めて低く収率が非常に悪いことが分かった。そこで、別の方法として化学修飾剤(グラフェンに化学修飾させるアミン)と剥離反応剤(黒鉛をグラフェン化させる電解質)を別々にすることで各試薬の選択の幅を広げることで、最適な化学修飾剤と剥離剤の検討をおこなった。結果として硫酸系塩電解質と1級アミンを有機溶媒中で同時に利用することで、グラフェン剥離を行ないつつ化学修飾量を増加させることに成功した。さらに溶媒中に水を添加することでグラフェン剥離の進行が活発になることもわかった。

そこで剥離修飾メカニズムの解明と条件の最適化を行なうため、リニアスイープボルタンメトリーで、化学修飾の電位とグラフェン剥離の電位を評価したところ、アミンの酸化電位が約 1.3V 前後、水の電気分解反応が 2.1V 程度で生じることがわかった。そこで、1.5V~3V 程度の電位条件で剥離/修飾への影響を調べた。その結果、低電位で膜厚が厚く修飾量の多い化学修飾グラフェンが作製でき、高電位にするほど膜厚が薄く修飾量の少ない化学修飾グラフェンが作製できた。これにより電位制御だけでグラフェンの層数や修飾量を制御できることが分かった。要因としては、高電位ほど水の電気分解の影響が大きくなることで黒鉛電極からのグラフェン剥離の進行が活発になり、それによって過学修飾反応が電極表面で起こり辛くなることだと考えられる。しかしながらその修飾量は、最も少ない場合においても既報の窒素ドーブグラフェンやアミン修飾グラフェンと同程度を実現した。

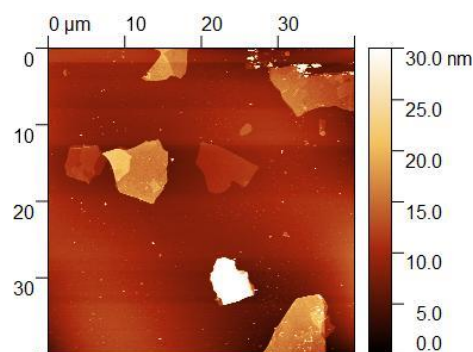


図2 ワンポット電気化学剥離修飾法によって作製した化学修飾グラフェンの AFM 像

## (2) 黒鉛層間化合物(GIC)を原料とした場合の化学修飾量・グラフェン膜厚への影響

(1)で確立した基本技術で新たな課題であった薄く修飾量の高いグラフェンを得るために、GICを原料としたワンポット電気化学剥離/修飾法を検討した。予め層間に分子を挿入したGICは黒鉛中のグラフェン層間が広がるため剥離や更なる異分子の挿入が容易になると期待される。そこで電気化学法で作製した硫酸GICをグラフェン原料として、(1)で検討した最適なワンポット電気化学剥離修飾法で、化学修飾グラフェンを作製した。硫酸GICの硫酸充填量を変えたところ、高濃度に充填されたGICほど修飾量が増加することが分かった。グラフェンの平均膜厚は約5nm前後で修飾量以外の違いはほぼ見られなかった。今回作製したGICは完全な1stステージではなく高ステージのGICであり、ラマン分光法によるGICの評価では、構造的欠陥由来のDバンドが大きく増加した。このDバンドの強度と修飾量とは相関があり、黒鉛表面は極めて化学的安定性が高いので、構造欠陥が増えることによって化学反応性が上がり、修飾量が増加した可能性を示唆する。

## (3) ワンポット電気化学剥離/修飾における混合溶媒の影響

有機溶媒に水を少し添加することで、グラフェン剥離と修飾を丁度良い状況で実現することができたため、水の添加量が生成物である化学修飾グラフェンに与える影響を評価した。水が与える主な影響としては、良い面としては黒鉛層間での水の電気分解によって発生する酸素によって黒鉛の層間膨張が誘発されグラフェン剥離が起こりやすい点であり、悪い面としては水の電気分解時に発生するヒドロキシルラジカルによる黒鉛の酸化による生成物の導電性の低下である。今回のワンポット電気化学剥離/修飾では、剥離剤と修飾剤を同時に溶解させるため水と有機溶媒の混合溶媒を用いた。そのため水の量が剥離や修飾量に与える影響を調べることが必要であった。そこで、今回使用した混合溶媒系における水濃度の影響を調べたところ、水の増加が化学修飾グラフェンの剥離/修飾にも強く影響することが分かった。修飾量においては、水の量が一定量となるまで修飾量は増加したが、ある一定値以上になると修飾量が減少することが分かった。一方で、グラフェン剥離については水の増加に伴って剥離グラフェンの層数が低下していることが分かった。懸念された酸化の程度については、純水の状態(水 100%)以外ではほぼ変化はなく一定であることが分かった。

## (4) 化学修飾グラフェンの応用

今回作製した化学修飾グラフェンは、ジアミン末端の1級アミンがグラフェン表面に電気化学的酸化修飾を起こすことで化学結合する。X線光電子分光法により窒素の結合状態を調べたところ、1級アミンの他、ピリジン環のようにグラフェン環内窒素由来と思われる窒素ピークも得られた。グラフェン面内に窒素を含有するグラフェンは、窒素ドーブグラフェンと呼ばれ酸素還元能を有する触媒活性物質として知られている。そこで、我々が作製した化学修飾グラフェンについて酸素還元活性を簡易的に調べたところ、黒鉛や酸化グラフェンなどに比べて酸素還元電位が低下していることが分かった。白金等の既存の触媒に比べると代替しうるレベルではないし、触媒活性部位が発現する化学修飾メカニズムを明らかにできていないが、今回作製した化学修飾グラフェンの応用の可能性を今後期待させる知見の1つが得られたので、これについては今後さらに研究していきたい。

以上のように、本研究では、当初の予定通り電気化学剥離反応と電気化学修飾反応をワンポットで実現して化学修飾グラフェンの新たな作製方法を確立した。また化学修飾グラフェンの生成に与える主な因子として、印加電位、溶媒系への水の添加、黒鉛原料のGIC化により、生成物の膜厚や修飾量を可変させられることが分かった。今後は、今回実施できていないアミン末端を持つ本手法で作製された化学修飾グラフェンの更なる機能化や本手法での他元素の導入などを進めていきたい。さらに、偶然であるが本手法で作製したアミン修飾グラフェンは、触媒活性が少し見られたことから、今後は、触媒活性能をより高める工夫などにも取り組んでいきたい。今後は、これらの修飾量の増加、部分的に残る酸化の抑制方法を検討して、より触媒活性の高い化学修飾グラフェンの作製や表面官能基を利用した更なる機能化などを検討していくことで、化学修飾グラフェンの簡便合成と機能化研究へ貢献していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|                                  |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>松田大志、沖本治哉、佐野正人        |
| 2. 発表標題<br>化学修飾グラフェンのワンポット電気化学合成 |
| 3. 学会等名<br>第82回 応用物理学会秋季学術講演会    |
| 4. 発表年<br>2021年                  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

|  |
|--|
| 沖本治哉個人ページ(研究紹介)<br><a href="https://nano.yz.yamagata-u.ac.jp/research.html">https://nano.yz.yamagata-u.ac.jp/research.html</a><br>沖本治哉 ホームページ<br><a href="https://nano.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html">https://nano.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html</a> |
|--|

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|