

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 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：2012～2013

課題番号：24750175

研究課題名(和文) 不代替透明導電膜を目指した電気化学的グラフェン合成法の確立と印刷法の導入

研究課題名(英文) Electrochemical exfoliation of graphene for specific transparent conducting films

研究代表者

沖本 治哉 (Okimoto, Haruya)

山形大学・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) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：環境負荷が小さく安価な塩電解質を用いて電気化学的にグラファイトからグラフェンを剥離することに成功した。剥離グラフェンの膜厚は、塩電解質の種類・電解質濃度・印加電位で制御されることが明らかとなった。従来の酸化反応を用いた剥離グラフェンに比べ、酸化を低減することが期待される。また、本研究で作製した剥離グラフェンを用いて、グラフェン透明導電膜・導電膜の開発を行なった。熱に弱い低分子ドーパントに対して、グラフェン層で、ドーパント層を挟みこむようなサンドイッチ構造を作製することで、グラフェン導電膜の耐熱性が向上することが分かった。以上の結果は、環境負荷を抑えたグラフェンの大量生産を実現する技術である。

研究成果の概要(英文)：Solution processable few layer graphene is an intriguing nanomaterials for novel electronic application such as printable electronics. In this study, few-layer exfoliated graphenes were obtained by the novel electrochemical exfoliation method using salt electrolyte such as sodium sulfate. Use of the salt electrolyte can be protected the earth's environment compared with present graphite exfoliation using strong oxidant. In addition, we elucidate that the thickness of electrochemical exfoliated graphene can be controlled by the ion species, concentration of salt electrolyte, and applied potential for graphite. These graphenes were not modified any functional groups without any treatment. We demonstrate to make the transparent conducting films using the exfoliated graphene.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学(機能材料・デバイス)

キーワード：グラフェン 電気化学 グラファイト層間化合物 透明導電膜

## 1. 研究開始当初の背景

近年、酸化インジウムスズ(ITO)透明導電膜は、太陽電池・タッチパネルなど多くの電子デバイスに対して、必須な導電膜である。しかし、インジウムの資源枯渇が懸念されており、資源の少ない日本では、代替材料の開発が急務とされる。現在開発される代替材料は、無機酸化物(ZnO など)と導電性高分子である。しかし、無機物は、柔軟性や印刷性、有機物は、導電性の面で、課題が多い材料である。そのため、従来材料では困難な導電性・透明性・柔軟性・印刷性を兼備する材料としてナノカーボンが期待される。

炭素のみで構成された2次元平面物質をグラフェンと呼ぶ。グラフェンが積層したものが、一般的に知られているグラファイトである。近年、透明導電膜の代替材料候補として、このグラフェンが注目されている。平面状物質であることから、膜としての利用が期待できる上、電子易動度が極めて高い材料として知られる。実際に、ITOに匹敵するようなシート抵抗  $30\Omega/\square$ 、透過率 90% の特性を持つグラフェン透明導電膜も報告されている。(S. Bae et al., *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 574(2010)).

このように有用なグラフェンの合成法も様々報告されているが、液相プロセスの導入は、グラフェンの低価格化・大量生産には欠かせない要件である。グラフェンは、グラファイトを層状に剥離した物質であることから、その手法の開発が様々行なわれている。最も一般的な方法は、酸化法として知られている。グラファイトを強力な酸化剤を用いて酸化させ、酸化グラファイトを作製する。酸化グラファイトは、グラファイト表面に修飾された官能基の影響によりグラフェン層間距離が膨張し、容易に酸化グラフェンへと剥離する。しかし、この方法では、グラフェンの導電性が失われてしまうため、酸化グラフェンに対して、還元反応を用いなければならない。又、一般に、グラファイトは比較的安定な物質であるため、酸化剤としても環境負荷の強い酸化剤を使用しなければならないなど、多くの課題がある。そこで、近年では、別の方法として、インターカレーションを利用したグラフェンの剥離法が検討されている。グラファイトは、層状物質であることから、層間に様々な原子・分子を内包可能である。これを利用してグラフェンを剥離する方法が、グラフェンの非破壊的な方法として注目されている。例えば、古くからグラファイト層間に挿入可能な物質として硫酸や硝酸などの強酸が知られている。これらの分子

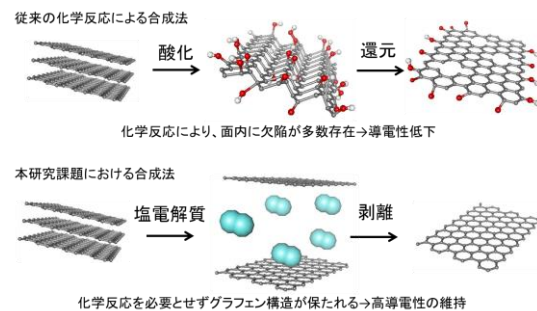


図1 従来と今回のグラフェン剥離法の比較

をグラファイトの層間に挿入することで、グラフェン間は広がるため、超音波などの弱い外部刺激により容易にグラフェンへと剥離が期待できる。また、この方法は、酸化反応に比べて、層間の拡張を行なうため、剥離後のグラフェンの化学修飾量は、極めて少ないなどの利点が期待されている。しかし、多くの例は、これまでにグラファイトへのインターカレーション研究が盛んに行なわれた硫酸・アルカリ金属等の他、特殊な電解質として高価なイオン液体等を使用している。これらの試薬類は、反応後の中和や反応性の高いアルカリ金属を使用するため、より安価で安全な試薬を用いたグラフェン剥離法の開発が重要であるとして、本研究に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、電気化学反応を利用したグラファイト剥離を利用したグラフェン合成法を開発する。特に、環境負荷を抑え、安価な剥離試薬として、塩電解質を使用した。さらに、グラフェンの様々な特性に重要となる膜厚の制御を、電解質の種類・濃度・電位等の電気化学的パラメータの制御で達成することをめざし、各パラメータとグラフェン膜厚の相間を明らかにすることも目指した。さらに、導電膜としての用途開発として、グラフェン透明導電膜を試作し、ドーピング手法として耐熱性を向上させる目的から、低分子ドーパント層とグラフェン層を積層させることによる耐熱性の向上を目指した。耐熱性の向上は、様々な用途、特に高温雰囲気下における使用に対しては、極めて重要である。

## 3. 研究の方法

研究前半は、グラフェン剥離法の確立を目指した。グラフェンの剥離は、図2に示すような3電極方式で行なった。陽極に、グラファイトシート(Grafoil, Graftech)、陰極に、Pt板を1 mol/Lの電解質水溶液中に浸した。Ag/AgCl参照電極を用いてグラファイトシートの印加電位を計測しながら、直流電源で電圧印加した。電圧印加によりグラファイトシ

ートより剥離したグラファイトを回収し、DMF 中にて分散させグラフェン分散液を作製した。グラフェン膜については、原子間力顕微鏡・X線光電子分光法・走査型電子顕微鏡等を用いて構造評価・化学特性評価を行なった。

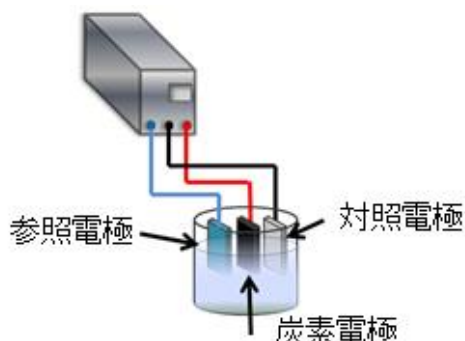


図2. 電気化学グラファイト剥離模式図

グラフェンの剥離が達成できた時期より、透明導電膜の試作を行なった。試作方法としては、スプレー方法を用いて、ガラス基板上にスプレー塗布する形で、透明導電膜を作製し、四端子法を用いてシート抵抗を測定する方法で、導電膜の評価を行なった。また、ドーパントとしては、 $F_4TCNQ$  分子を用いて、塗布することで、導電性の向上をめざし、耐熱性評価においては、グラフェン/ドーパント/グラフェン膜を作製することで耐熱性の向上を目指した。

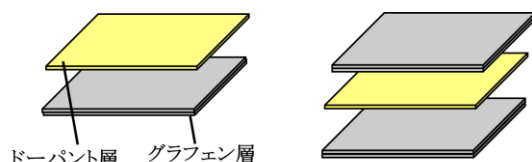


図3 一般的なグラフェンへのドーピング(左図)及び本申請で検討したサンドイッチ構造のグラフェン導電膜(右図)

#### 4. 研究成果

##### (1) 塩電解質を用いた電気化学グラフェン剥離

陽イオン種は、ナトリウムイオンに固定し、陰イオン種を、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸水素イオン、塩化物イオン、シュウ酸イオン等のイオン種を用いて電気化学剥離を行なった。イオン種の種類により明確にグラフェン膜厚に差が現れることが明らかとなった。硫酸・硝酸イオンを用いた場合、グラフェンの膜厚は、 $1\sim 2\text{nm}$  と極めて薄いグラフェンが多数剥離した。一方、リン酸水素イオンやシュウ酸イオンを用いた場合、剥離グラフェンの膜厚は、 $10\text{nm}$  以上と非常に大き

く、収率も低かった。また、塩化物イオンについては、全く剥離が起こらなかった。また、酸を使用した場合と比較しても、それぞれのイオンを含む酸(例えば硫酸ナトリウムであれば硫酸)については、塩電解質と同様な電気化学剥離が起こることが明らかとなった。つまり、電気化学グラフェン剥離において、重要なパラメータの1つとして、イオン種が働いていることが明らかとなった。

##### (2) 塩電解質を用いた電気化学グラフェン剥離における電位の影響

グラファイトへのインターカレーションのもう1つの重要な点が、電位によるグラファイトの酸化状態である。そこで、塩電解質を用いた電気化学グラフェン剥離において、電位を利用したグラフェン層数の制御を明ら

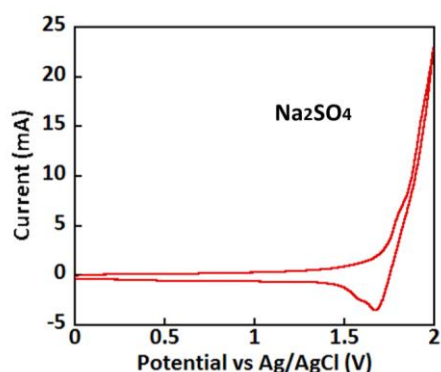


図4 硫酸ナトリウム水溶液中におけるサイクリックボルタモグラム

かにすることはグラフェンの特性や構造制御において重要である。まず、図4に硫酸ナトリウムにおけるサイクリックボルタモグラムを示す。 $+1.8\text{V}$ において小さなピークが現れており、本実験におけるインターカレーションの開始電位であると考えられる。実際に、グラフェンが剥離した電位は、おおよそこの電位と一致した。図5に各印加電位における剥離グラフェンの膜厚分布を示す。高電位ほど、剥離グラフェンの膜厚が、薄くなるのが分かった。

印加電位によるグラフェン膜厚の変化については、様々な副反応が予想される事から、まだ解明されていない。ただし、仮説として、酸を用いた過去の研究では、印加電位の変化とイオンの挿入過程との相関が示唆されている。以上の事から、本実験においても、イオンの挿入に差が生まれたことにより剥離グラフェンの膜厚が変化したものと予想される。

以上のように、グラフェン電気化学剥離において、原料となるグラファイト電極に対して、印加電位を制御するだけで、剥離グラフェンの膜厚を制御可能であることが明らかとなった。

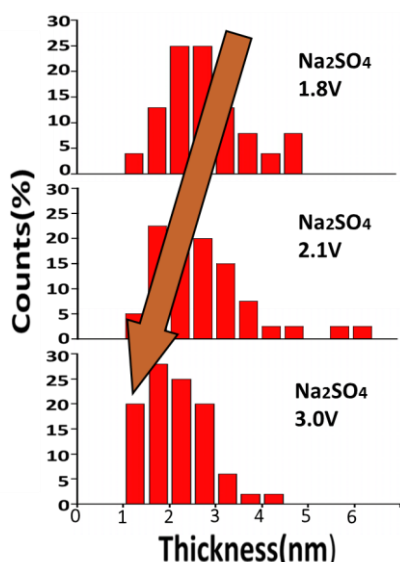


図5. 硫酸ナトリウム電解質を用いた電気化学グラフェン剥離における膜厚分布

### (3) 塩電解質を用いた電気化学グラフェン剥離における電解質濃度の影響

一般的に、酸を用いたインターカレーションにおいても低濃度域では、グラファイト層間へのインターカレーションの他、グラファイト表面における酸化反応も進行することが報告されている。そこで、塩電解質においても、インターカレーション以外にどのような副反応が起こっていて、それが、剥離グラフェンにどのような影響を及ぼすかを明らかにすることが、剥離グラフェン表面の化学的特性を明らかにする上で、極めて重要である。

そこで、硫酸ナトリウムを剥離用電解質として、塩濃度を1mM~1Mの間で、10倍刻みで、濃度を変えた電解質水溶液を用いて、グラファイトの電気化学剥離を行なった。特徴的な点として、低濃度では、剥離グラフェンの周囲が、エッチングされたような構造のグラフェンが多数見つかった。また、低濃度になるに従って、剥離グラフェンの膜厚分布も厚くなった。濃度と電気化学反応の関係において、硫酸の場合では、硫酸分子がグラファイト層間へインターカレーション後、低濃度ほど、水による酸化反応が進行し酸化グラファイトが生成されることが知られている。よって、硫酸ナトリウムの場合でも、低濃度域では、グラフェンの剥離よりもグラフェン表面における電気化学的な酸化反応が進行してしまい、図5に示すようなエッチングされた構造のグラフェン状物質が得られたと考えられる。

以上のことから、塩電解質の濃度により、グラファイト表面における層間膨張と酸化反応

### (4) 電気化学剥離したグラフェンを用いた透明導電膜の作製及び耐熱性の向上

グラフェンを用いた透明導電膜の試作として、最も簡便な液相塗布プロセスであるスプレー法を用いて電気化学剥離グラフェンの透明導電膜を作製した。特に、低分子ドーパントを添加後の耐熱性を向上させる目的で、グラフェン層で、ドーパント層を挟みこんだサンドイッチ構造を作ることによる耐熱性の向上を目指した。低分子ドーパントとしては、F<sub>4</sub>TCNQを用いた。この分子は、グラフェンに吸着した際、グラフェンから電子を引き抜くことで、導電性を向上させることが可能な分子である。一方で、低分子であることから、加熱により、昇華や酸化が容易に起こり、導電性の低下の要因となる可能性がある。そこで、剥離グラフェンのDMF分散液をガラス基板上にスプレー塗布したグラフェン膜に、F<sub>4</sub>TCNQエタノール液をスプレーして、ドーピングしたグラフェン/F<sub>4</sub>TCNQ膜(図2左図)とその上に、さらにグラフェン膜をスプレーしたグラフェン/F<sub>4</sub>TCNQ/グラフェン膜(図2右図)のシート抵抗を加熱前後で評価したところ、グラフェン/F<sub>4</sub>TCNQ膜については、シート抵抗が上昇した。加熱後の膜について、Raman分光法とX線光電子分光を用いて、塗布したF<sub>4</sub>TCNQの残存量を測定したところ、ほぼグラフェン膜表面から消滅したことが分かった。加熱により酸化が起こり熱分解を起こしたものと考えられる。この結果は、シート抵抗の上昇とも合致する結果であり、グラフェン膜上へのドーパントの単純塗布法によるドーピングは、熱的環境下においては、低分子ドーパントの脱離を招くことが分かった。一方、ドーパント層の上に、さらにグラフェン層を塗布した構造においては、加熱後においても、F<sub>4</sub>TCNQをラマンスペクトルおよびXPSの両方から検出した。シート抵抗に関しても、加熱後において、上昇は見られなかった。これは、グラフェン膜で上からドーパント層を覆うことで、加熱雰囲気下での酸化を抑制できたと考えられる。以上のことから、加熱によるドーパントの脱離をグラフェン層でドーパントを挟みこむことで、達成した。

以上のように、本研究においては、塩電解質を用いた電気化学的グラフェン剥離法の開発及び液相プロセスによる導電膜の作製を行なった。陰イオンを用いた剥離では、陰イオン種・電解質濃度・印加電位によって、剥離グラフェンの膜厚を制御可能であることが明らかとなった。また、透明導電膜の開



発については、ドーパントとグラフェン膜を重ね合わせることで、耐熱性が向上可能であることが分かった。

#### 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 0 件)

[学会発表] (計 9 件)

- ① 吉井靖剛、沖本治哉、佐野正人、固体表面上における酸化グラフェンの化学反応性、日本化学会第94回春季年会、2014年3月27日～30日、愛知
- ② 沖本治哉、黒沼寛紀、佐野正人、グラフェン電気化学剥離における塩電解質濃度の影響、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年3月17日～20日、東京
- ③ 沖本治哉、黒沼寛紀、佐野正人、Influence of Electrolyte concentration for electrochemical exfoliation of graphene、第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2014年3月3日～5日、東京
- ④ 曾部雄平、沖本治哉、佐野正人、Graphene made by electrochemical exfoliation in organic solvents、International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan、2013年9月28日～30日、宮城
- ⑤ 沖本治哉、高林駿、曾部雄平、佐野正人、Potential Dependence of Electrochemical Exfoliation for Production of Graphene、International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan、2013年9月28日～30日、宮城
- ⑥ 曾部雄平、沖本治哉、佐野正人、有機溶媒中での電気化学グラフェン合成、第62回高分子学会年次大会、2013年5月29日～31日、京都
- ⑦ 沖本治哉、高林駿、曾部雄平、佐野正人、グラフェン電気化学剥離における電位依存性、第62回高分子学会年次大会、2013年5月29日～31日、京都
- ⑧ 沖本治哉、辻本悠介、曾部雄平、佐野正人、グラフェン/ドーパント/グラフェン積層導電膜の耐熱特性、第62回高分子

討論会、2013年9月11日～13日、石川

- ⑨ 沖本治哉、高林駿、曾部雄平、佐野正人、Influence of applied potentials for electrochemical exfoliated graphene, 5<sup>th</sup> International Conference on Recent Progress in Graphene Research, 2013年9月9日～13日、東京

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://polyweb.yz.yamagata-u.ac.jp/~nano/index.html>

#### 6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし