

博士論文

Exfoliation and Assembly of Graphite and Other
Two-dimensional Layered Materials

(グラファイトを中心とする二次元層状化合物の剥離と集合化)

松本 道生

化学生命工学専攻

【1】緒言

二次元高分子はとても古い新材料である。2004 年に後のノーベル賞受賞者である Geim、Novoselov 両博士によるグラフェンの発見¹以降、その大いなる可能性に触発され、近年、多くの研究者が二次元高分子の分野に参入している。本研究ではその二次元高分子を得る最も合理的な手段である、二次元層状化合物の剥離法に対して新たな効率的な手法を提案するとともに、その生成された二次元高分子を材料とした機能発現を目指した。

層状化合物の構成要素である二次元高分子シートは層状構造の内部において安定化されている。これはシート間に発生する様々な相互作用の寄与に起因しており、この安定化のエネルギーの総和を表面エネルギーと呼ぶ。層状化合物の液相系を用いた剥離では、熱力学的にこの表面エネルギーをいかに溶媒—シートの相互作用で緩和するかが肝要である。筒状高分子であるカーボンナノチューブ (CNT) の剥離における理論が 2009 年に Coleman によって示されている²。グラファイトや他の二次元層状化合物の剥離における理論は筒状高分子の理論の類似として考えられる。一般に高分子量の化合物における溶媒への溶解・分散では、溶解・分散に伴うエントロピーの増大が小分子のそれと比して小さく、熱力学第二法則の観点からもエンタルピーによる寄与を必要とする。

【2】マイクロ波を鍵とする新規イオン液体を用いたグラファイトの単層グラフェンへの高効率剥離^[1]

スコッチテープの接着性を利用した実験で、グラファイトが原理的にそれを構成する単層グラフェン(Fig. 1)に剥離できる可能性が示され、また剥離されたグラフェンが $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 10^{13} cm^{-2} という破格に高い ambipolar キャリア移動度、キャリア密度を示すことが 2004 年に報告された¹。このパイオニア的研究を契機に、基礎科学と材料科学の分野を繋ぐ新しい炭素材料研究の高まりが生まれた^{3,4}。基板上での結晶成長でグラフェンの積層薄膜を作る技術は基礎科学の発展に寄与したが、グラファイトから「単層グラフェン」を、(1) 高選択的かつ (2) 化学的/構造的に高純度で (3) 高収率にて (4) 短時間で得ることができれば、グラフェンの応用に一層の拍車をかける新たなイノベーションが誕生するはずだと、多くの科学者が夢見た。特に、潜在的にスケーラ

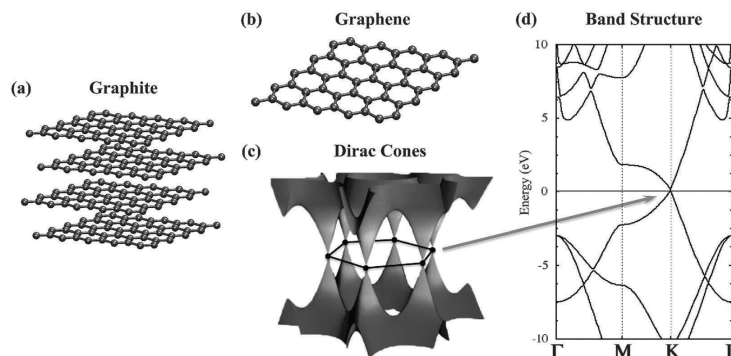


Figure 1. (a) Graphite, (b) Graphene and (c), (d) its band structure (cited from ref. ##) P. Miro *et. al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6537.

ブルで特別な装置を必要としない「液相法」で上述の高効率なグラファイト剥離が実現すれば、その有用性は著しく高い⁵。このインセンティブをもってこれまでに膨大な数の挑戦的研究がなされ、その結果、上記項目のいくつかの点では優れている報告が散見されるようになってきてはいる^{6,7}。しかし(1) - (4)の全ての項目を高いレベルで満たすものは依然として存在しない。物や構造欠陥の割合は格段に高くなる。

本研究において、液相媒体としてイオン液体オリゴマーを、物理的摂動としてマイクロ波を選んだ。その結果、単層グラフェンを90%以上含む高純度(構造的な高潔さを示すラマンバンドの I_D/I_G 比が0.04)剥離混合物を93%の高収率に30分という短時間の処理で得ることに成功した(Fig. 2)。すなわち、本研究にて(1) - (4)の全ての項目を満たすグラファイトの剥離法が開拓された。これまで報告された多くの剥離法では、機械的摂動として超音波が用いられている。キャビテーションにより発生する力を利用してグラファイトを破碎するが、原理的には、グラフェンが剥離する以外にそのグラフェンの断片化も起こりえる。特に、低い剥離効率を補填するために長時間の超音波照射を要することも、断片化を促進してしまう要因になっている。結果として、得られるグラフェン片のサイズは原料のグラファイトから予想されるよりもずっと小さい。超音波にかわり我々が採用したマイクロ波は、グラファイト、イオン液体の両方に効率よく吸収され、それらに熱的摂動を与えることができる。超音波によるキャビテーション効果が「外部からグラファイトに力を印加する」のに対して、マイクロ波は「グラファイト炭素骨格そのものを直接熱振動」させる。しかし、グラファイトの剥離に関しては、超音波と組み合わせ Expandable Graphite (硫酸が層間に挿入している)を多層グラフェンまで剥離できたという報告がなされている程度であり、その有効性は未知だと言わざるを得ない状況であった。

2003年、福島、相田らはバンドル化した単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の剥離に、イミダゾリウム塩からなるイオン液体が大変有効であることを見出した⁸。この方法は、すりつぶし法、もしくは投げ込み型超音波発生装置との併用で単層カーボンナノチューブを剥離させ、結果としてペースト状のゲル(Bucky Gel)を与える。この手法での剥離の簡便さと高い効率、およびゲルの広い応用性のため、現在、電気化学的応用を目指したCNTの代表的剥離法となっている。このことを踏まえ、市販のイミダゾリウム塩からなるイオン液体を用いたグラファイトの超音波剥離が2011年に報告されている。しかし、媒体1 mLで5.3 mgのグラファイトが剥離したという記載はあれども、単層グラファイトの含有率は報告されていない。後述するように、本研究における方法論においても、本研究において設計・合成したイオン液体とは異なり、市販のイオン液体では思わしい結果は得られていない。

本研究において、オリゴメリックイオン液体として、イミダゾリウム塩を一分子内に複数含む $IL2PF_6$ 、 $IL4PF_6$ をデザインした。イミダゾリウム基は前述の通り、カチオン- π 相互作用によりCNTの炭素共役骨格に強く接着する。イミダゾリウム基を複数含む $IL2PF_6$ や $IL4PF_6$ は、多価相

相互作用により炭素共役骨格により強く結合するはずである。当初イミダゾリウム塩を長鎖アルキルスペーサーで繋いだところ、生成物が室温で固化した。この問題は、長鎖アルキルスペーサーをトリエチレングリコールスペーサーに変えることで解決した。分子の両末端のブチル基もオリゴメリックイオン液体が室温での液体性を保持する上で重要な意味をもっており、メチル基にすると固体になる。

これらのオリゴメリックイオン液体を液相媒体としたグラファイトのマイクロ波剥離は著しく簡単である。まず、PFA製のバイアル中にて天然グラファイト (12.5 mg) を IL2PF₆ (0.5 mL) に懸濁させ、それを 10 mL ガラス製反応容器中に格納し、CEM社製マイクロ波 (2.45 GHz) 照射装置にセットする。次に、30 W のシングルモードマイクロ波を照射する。マイクロ波の照射に伴い系の温度は 10 分程度で 170 °C に達し、その後ほぼ一定となった。30 分後、得られた黒色の分散液を冷却し、X線回折 (XRD) 測定を行ったところ、 $2\theta = 26.5^\circ$ に現れるグラファイトの層間隔に起因する強い回折ピークの強度が当初の 15% にまで弱くなっていた (剥離度 85%)。マイクロ波の照射時間に応じて回折強度は減少し、例えば照射 10 分での剥離度は 38% であった。一方、照射時間が 30 分を過ぎると強度の低下は鈍化し、90% 以上の剥離度を実現するには 1 時間のマイクロ波照射を要した)。グラファイトの剥離状態の評価にはこれまでもっぱら顕微ラマン分光法が用いられてきたが、測定データに任意性が生じやすいこの分光法に比べ、XRD を用いる本方法はグラファイトの剥離をより直接的に観測していると考えられる。

さらに本研究において、剥離分散液から高効率、簡便に高純度のグラフェンを固体として単離する方法を開拓した。まず、剥離分散液をジメチルスルフォキシドで希釈し、PTFE製の円筒濾紙 (ADVANTEC No. 87) に入れ、ソックスレー抽出器を用い、ジメチルスルフォキシド (減圧下)、2,2,2-トリフルオロエタノール、塩化メチレンといった三種類の溶媒を用い、剥離物を洗浄する。その結果、黒色の固体成分が原料のグラファイトに対して 93% の高収率で回収された。XPS でこの固体を評価したところ、窒素などイオン液体に特有の元素群は検知されなかった。後述するように、マイクロ波印加後の剥離分散液はイオン液体成分の分解物 (~5%) を含むが、上記ソックスレー洗浄はそれらの除去を可能にした。

得られた黒色固体の少量をアセトニトリルに分散させ、カーボン支持膜基板上に塗布した。この基板を透過型電子顕微鏡 TEM により評価したところ、1-5 μm サイズのシート状物質が観測された。観測された電子線散乱パターンは、このシート状物質が単層グラフェンであることを裏付けた。また、上述のアセトニトリル分散液をシリコン基板上に塗布したサンプルを SEM により評価したところ、TEM と同様に、1-5 μm サイズのシート状物質が観測された。次に上記サンプルをマイカ基板上に塗布し、原子間力顕微鏡 AFM で観察した。その結果、厚さが 1 nm 以下のシート状物質が多数観測された。これまでの研究では、1 nm 以下の厚さを持つグラフェンは単層グラフェン

と見なされている。上記の AFM において任意に選択した 100 枚のシートの厚さをそれぞれ見積もり、ヒストグラムを作成した。これから明らかなように、観測された剥離片の 90%が単層グラフェンであることが示された。

単離された剥離グラフェンの化学的、構造的純度は著しく高い。X線光電子分光 XPS 測定により微量の酸素が観測されたが、炭素との量比（炭素/酸素の量比 30）が原料のグラファイトのそれ（炭素/酸素の量比 32）と同等であったことから、ここで観測された酸素は原料由来であると考えられる。言い換えると、剥離や単離のプロセスではグラフェンの化学的、構造的な高潔さは失われない。顕微レーザーRaman 分光法ではグラフェンに典型的な 3 つのバンドが $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ （D バンド）、 $1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ （G バンド）、 $2680\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ （2D バンド）に観測された。特に D バンドと G バンドの比 (I_D/I_G) はグラフェンの構造欠陥の程度を示す重要な指標である。マイクロ波によって剥離したサンプルの I_D/I_G は用いたグラファイト並に著しく小さく 0.04 であった。XPS 同様、この結果は、グラフェンの構造欠陥を誘起しないという本剥離法の特徴をサポートしている。

IL2PF₆ に変わり **IL4PF₆** を用い、マイクロ波照射下でグラファイトの剥離実験を行った (Fig. 3d, 2nd left)。30 W のマイクロ波を 30 分照射したところ、グラファイトの層間隔に起因する XRD のピーク強度は 8%まで減少した（剥離度 92%）。一方、TEG 鎖は有するもののモノメリックな **IL1PF₆**、および市販のイオン液体モノマー **BMIPF₆** を媒体とすると、剥離度は高々 36%、37%にとどまった。これら一連の結果は、グラファイトの液相剥離にはその炭素共役平面と液相媒体との大きな親和性が重要な役割を担っていることを意味し、我々は、イミダゾリウム塩のオリゴマー化による多価相互作用の発現でそれを実現した。興味深いことに、同条件下で 85%の剥離度を達成したオリゴメリックイオン液体 (**IL2PF₆**) のアニオンを PF₆⁻ から TFSI⁻ に変えた (**IL2TFSI**) とすると、剥離度は 37%に低下した。剥離に対するカウンターアニオンの効果は予想外であったが、我々は、PF₆⁻ をアニオンとするイオン液体にマイクロ波を照射すると、グラファイトの有無に関わらず系内に HF が 100 ppm 以上の濃度で発生（気体検知管 GASTEC No. 17）し、イミダゾリウムイオン部位も 5%ほど分解する (¹H NMR) ことに気がついた。これとは対照的に液相媒体として **IL2TFSI** を用いた剥離実験では、HF の濃度は検出限界 (0.5 ppm) 以下であり、**IL2TFSI** の分解も観測されなかった。

また、この剥離法はグラファイトと同程度の表面張力を有する MoS₂ や WS₂ でも有用であり、同層状化合物を **IL2PF₆** 中でマイクロ波照射することで対応する剥離片が得られることが XRD, TEM の観測より確認された。

【3】高濃度剥離グラフェンの分散挙動と外場配向材料への応用

オリゴメリックイオン液体 **IL2PF₆** は、驚くほど多量の剥離グラフェンを再分散させた。これは、

前章のグラファイト剥離の機構とも関連して興味深い。まず剥離実験で採用した 25 mg/mL の濃度での分散挙動を 35 °C において検討したところ、興味深いことに、分散液の貯蔵弾性率 G' ($\sim 10^4$ Pa) が損失弾性率 G'' (10^3 Pa) を大きく上回り、物理ゲルとしての挙動が確認された。これは純粋なグラフェンを用いて物理ゲルが発現した初めての例である。剥離グラフェンの濃度を 12.5 mg/mL、100 mg/mL と変えたところ、これらの弾性率は濃度の増加に応じて増大したが、グラフェン濃度 150 mg/mL では均一分散限界を超え、いずれの弾性率も低下した。対照的に、IL2PF₆ 単体は物理ゲルとしてのレオロジーを示さなかった。剥離グラフェンを 25 mg/mL 含む物理ゲルは 30 °C 以下で固化し、47.5 °C 以上では粘稠液体となった。10 T の磁場下、この粘稠液体を 60 °C から徐々に冷却して得た固体は、磁束線に対する分散グラフェンの平行配向を示す XRD プロファイルを与えた。この配向物理ゲルの偏光顕微鏡画像は、偏光方向がグラフェンの配向方向と平行にある場合には明視野、直交する場合には暗視野となった。すなわち、外部磁場によるグラフェンの磁場配向が巨視スケールにまで発達していると結論される。

【4】 繰り返し構造を有するイオン液体の電気二重層トランジスタへの応用^[2]

2、3章まででグラフェンとイミダゾリウムカチオンとの π -カチオンの相互作用を多点で示すイオン液体を用いることで破格に効率的なグラファイトの剥離系が実現されることを示してきた。本章ではこの多点相互作用を基板—イオン液体の静電相互作用において誘起することにより、高効率な電気二重層形成に基づく高いキャパシタンスの実現を目指した。

電気二重層トランジスタ (EDLT) はトランジスタのゲート材料にイオン強度が高い液体を用い、チャンネル表面に電気二重層を形成することで高い電荷密度導入を誘起する手法である⁹。この手法は現有の電荷密度調整法の中で最大の電荷導入率を誇り、電荷密度の高いときに誘起される強相関現象 (超伝導、強磁性体、モットー絶縁体等) の研究において最先端な手法として様々研究されている⁹。これに対し、イオン液体は有機塩の熔融体であるためイオン強度が著しく高く、EDLT のゲート材料として大変効果的である。今まで市販のイオン液体がこの研究分野において広く使われてきたが、その範囲は狭く、イオン液体の多様な構造的バリエーションを有効に利用したとはいえない。今回前述の繰り返し構造を有するイオン液体を用いることで、EDLT におけるゲート電圧印加時に高いドレイン電流の誘起を確認することができた。IL2TFSI、IL4TFSI はそれぞれイオン液体の多価の構造を有し、この繰り返し構造がチャンネルでのイオン液体—チャンネルの強い相互作用を誘起する。これは電気二重層中のヘルムホルツ層に関しても成り立ち、ゲート電圧の印加に伴い、狭いヘルムホルツ層を形成し、その結果この狭いヘルムホルツ層は高いキャパシタンスを誘起することで破格に大きなドレイン電流を誘引したと推察される。

【5】 結言

以上、二次元層状化合物の剥離において多価相互作用を用いた表面デザインを提案することで、

破格の剥離系を実現するとともに、そのコンセプトを応用した高効率 EDLT の実現を達成した。2, 3 章では天然グラファイトの液相剥離に関して、単層グラフェンへの選択性 (90%)、純度 ($I_b/I_G = 0.04$)、収率 (93%)、スピード (30 min)、単離 (ソックスレー) を含めたプロセスの簡便さのすべての点において、研究者の要求を満たす実質的に有用な大容量化が容易な手法が開拓された。液相媒体として設計したオリゴメリックイオン液体 (**IL2PF₆**) は、剥離グラフェンを 100 mg/mL の高濃度で分散させ、構造欠陥を含まないグラフェンを用いた初めての物理ゲルが誕生した。その磁場配向特性と合わせ、今後この単層グラフェン濃厚分散系を介して様々な新しいソフトマテリアルが開発される。また、4 章ではそれまでの章で示された多価相互作用を用いた二次元平面と液相との界面のデザインのコンセプトを応用することで EDLT における高い電荷密度導入率を達成した。様々な強相関現象を近年多く報告している中核技術である EDLT においてその性能を著しく向上させるものである。

【6】参考文献

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, a K.; Morozov, S. V; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V; Grigorieva, I. V; Firsov, a a *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (2) Coleman, J. N. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3680–3695.
- (3) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. *Nature* **2012**, *490*, 192–200.
- (4) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- (5) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. *Science* **2013**, *340*, 1226419.
- (6) Kovtyukhova, N. I.; Wang, Y.; Berkdemir, A.; Cruz-silva, R.; Terrones, M.; Crespi, V. H.; Mallouk, T. E. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 957-963.
- (7) Parvez, K.; Wu, Z.-S.; Li, R.; Liu, X.; Graf, R.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6083–6091.
- (8) Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2003**, *300*, 2072–2074.
- (9) Fujimoto, T.; Awaga, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8983–9006.

【7】投稿論文

学術論文

- [1] M. Matsumoto, Y. Saito, C. Park, T. Fukushima, T. Aida *submitted*.
- [2] M. Matsumoto, *et al. to be submitted*.
- [3] A. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida, S. Stupp *Nature Chemistry in press*.

特許

- [1] 名称：新規グラフェンナノ分散液及びその調製方法、発明者：相田 卓三、パク・チョン、ラビ・サイスワン、松本 道生、権利者：東京大学、出願番号：特願 2013-060376、出願日：2013 年 03 月 22 日、出願国：日本、PCT 出願済み
- [2] 名称：新規グラフェンナノ分散液及びその調製方法、発明者：相田 卓三、松本 道生、斉藤 雄介、権利者：東京大学、出願番号：特願 2013-093860、出願日：2013 年 04 月 26 日、出願国：日本

本研究は東京大学大学院化学生命工学専攻相田研究室にて修士 2 年の斉藤雄介君との共同研究で行いました。ここに謝意を表します。