

## 論文の内容の要旨

論文題目 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)

氏 名 松 本 道 生

### 【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。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】 マイクロ波と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大量剥離

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 $10^5$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 $10^{13} \text{cm}^{-2}$ という破格に高いアンバイポーラーなキャリア移動度、キャリア

ア密度を持ったバリスティック伝導を示すことが2004年に報告された。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。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てきた一方、大量生産の観点からは著しく難しい。このような背景のもとグラファイトから「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、潜在的にスケラ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、その有用性は破格に高い。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。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、物理的擾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 $\sim 0.04$ ）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。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。

2003年、福島、相田らはイミダゾリウム塩からなるイオン液体が、バンドル化した単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の剥離に大変有効であることを見出した。本研究では、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  $IL2PF_6$ 、 $IL4PF_6$  (Fig. 1) をデザインした。イミダゾリウム基はカチオン- $\pi$ 相互作用により CNT の炭素共役骨格に強く接着する。一分子内にイミダゾリウム基を複数含む  $IL2PF_6$  や  $IL4PF_6$  は、多価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。これらのオリゴメリックイオン液体にグラファイトを混合し、CEM 社製マイクロ波 (2.45 GHz) 合成装置を用いシングルモードマイクロ波 (30W, 30分) を照射すると、顕著にグラファイトが剥離挙動を示すことをX線回折 (XRD) 測定により明らかにした。更にソックスレー抽出法を用いて単離した黒色粉体が単層グラフェンを90%の選択性で含む、構造欠陥の少ないグラフェンであることを透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、ラマン分光法、X線光電子分光 (XPS) を用いて明らかにした。

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  $MoS_2$  や  $WS_2$  でも有用であり、同層状化合物を  $IL2PF_6$  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  $IL2PF_6$  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、IL2PF<sub>6</sub>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、3章まででグラフェンとイミダゾリウムカチオンとの $\pi$ -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。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。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 ( $I_D/I_G = 0.04$ )、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 ( $IL2PF_6$ ) 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。