

# Press Release

2014年10月14日

京都大学 物質-細胞統合システム拠点 (iCeMS)

## 形状と細孔サイズを自在に変える炭素材料の開発 ～多孔性3次元グラフェンナノシートの新規合成～

京都大学(総長:山極寿一)の物質-細胞統合システム拠点(iCeMS、拠点長:北川進)のフランクリン・キム(Franklin KIM)助教、ジャンリ・ゾウ(Jianli Zou)の研究グループは、形状と細孔サイズを自在に変えることができる多孔性の3次元グラフェンナノシートとその簡便な合成方法の開発に成功しました。

3次元多孔性グラフェンナノシートは電気特性、柔軟性や機械的強度という優れた物理的特性からさまざまな製品に使われることが期待されている材料です。これまでに気相で成長させる方法(CVD)や酸化グラフェンを溶液に分散させてから塗布する方法などいくつかの作り方が提案されてきましたが、何れの方法も用途に応じた形状にしたり、細孔のサイズを変えたりすることが容易ではなく、また2次元であるために表面積の大きいシートをつくるのが困難でした。

今回の研究では、陰イオンをもつ酸化グラフェンと陽イオンをもつポリエチレンイミンというポリマーが電気的に引き合って、ポリイオンコンプレックスという複合体を形成する性質を利用しました。その複合体のなかで、陽イオンをもつポリエチレンイミンが陰イオンをもつ酸化グラフェンに拡散しながら、多孔性の酸化グラフェン積層膜をつくるという全く新しい方法を見出しました。この現象を利用してシート状や塊状などさまざまな形状の3次元多孔性グラフェンナノシートの合成に成功しました。

本成果により、これまで不可能であった任意の形状をもつ積層膜や細孔サイズを自由に変えることができる3次元シートをつくるできるようになりました。さらに熱処理により高い電気伝導性が発現されました。本来多孔性グラフェンナノシートがもつ電気特性、柔軟性や機械的強度を生かし、電気二重層キャパシターやリチウムイオン電池の陰極、吸着材、センサーなどへの応用により、社会に大きなインパクトを与えることが期待されます。

本成果は2014年10月16日(木)10時(日本時間16日(木)午後6時)に英国オンライン科学誌「Nature Communications(ネイチャーコミュニケーションズ)」で公開される予定です。

### 1. 背景

情報化社会の発展に伴って携帯端末、ウェアラブルデバイスなど小型の機器が普及し始めています。機器が小型になるのにもなって体積当たりのエネルギーの量や出力の大きいものが求められています。グラフェンはバッテリー、燃料電池、キャパシターなどのエネルギーを貯蔵する材料として注目されています。現在電極材料として一部で使用されていますが、表面積の小さい2次元シートのためにその使用範囲が制限されています。2次元シートは、気相で成長させる方法(CVD)や酸化グラフェンを溶液に分散させてから塗布する方法などいくつかの作り方が提案されてきましたが、何れの方法も細孔のサイズを変えたり、用途に応じた形状にしたりすることが容易ではありませんでした。3次元シートは、多孔質の鋳型表面にCVDでグラフェンを成長させてから鋳型を除去するやや煩雑な方法が最近報告されています。

本研究者は既にポリイオンコンプレックスから2次元グラフェンナノシートをつくることを報告しています。本研究はこの概念をさらに3次元へ拡張しました。陰イオンをもつ酸化グラフェンと陽

イオンをもつポリエチレンイミンが電氣的に引き合っ、ポリイオンコンプレックスを形成する性質を利用しました。本研究者らはその複合体のなかで、陽イオンをもつポリエチレンイミンが陰イオンをもつ酸化グラフェンに拡散しながら、多孔性の酸化グラフェン積層膜をつくるという全く新しい方法を見出し、これを利用してシート状や塊状などさまざまな形状の3次元多孔性グラフェンナノシートの合成に成功しました。

## 2. 研究内容と成果

### (1) 作り方

本研究では、陰イオンのカルボン酸残基を有するグラフェン、グラフェンオキシド (GO) と陽イオンのアミン残基を有する分岐タイプのポリエチレンイミン (b-PEI) を用いました。GO の分散液と b-PEI の溶液を接触させると、陰イオンと陽イオンが引き合う性質から、GO と b-PEI が絡み合ったポリイオンコンプレックスが生成します。時間とともに b-PEI が GO 全体に拡散し、GO は安定な多層構造を形成して細孔をつくっていきます。図1に GO と b-PEI による多層構造が形成されていく様子を示しました。本研究者らはこのようにしてできる構造を「拡散誘起多層構造 (dd-LbL)」と名付けました。

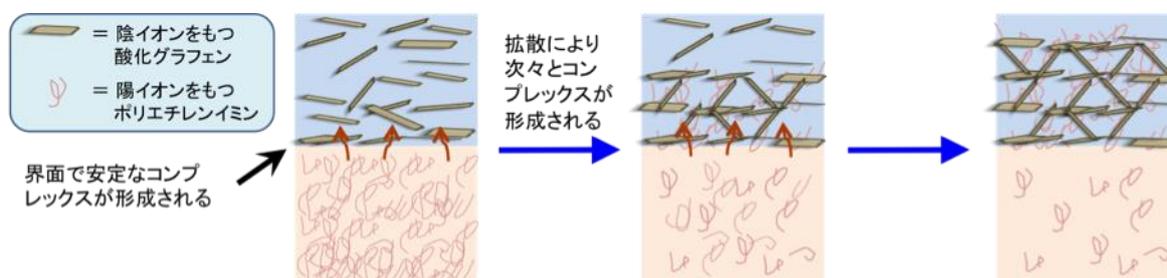


図1 b-PEI が GO 全体に拡散して多層構造が形成されていく様子

### (2) 拡散誘起多層構造 (dd-LbL) の特長

#### 1) 細孔のサイズ

GO と b-PEI によって形成された多層構造体は図2に示しましたように、編み目状の細孔をもっています。

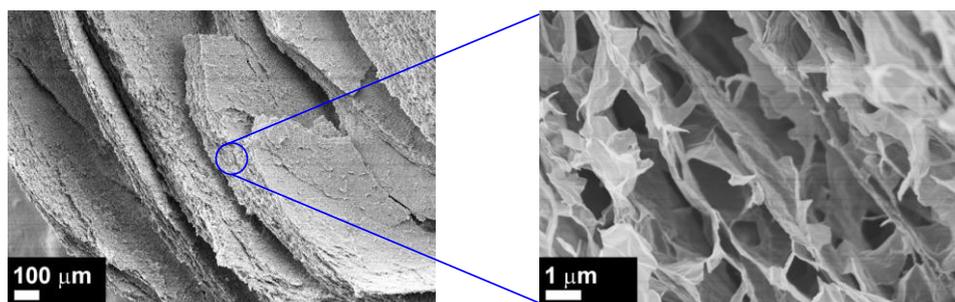


図2 GO と b-PEI によって形成された多層構造体の細孔

この細孔のサイズは、興味深いことに始めに使用した GO の濃度や多層構造体に含浸させた溶媒の種類によって変えることができます。GO 濃度が低いときは細孔が大きく、できあがったシートの密度は低くなります。一方、GO 濃度が逆に高いときは細孔が小さく、シートの密度は高くなります。またこの多層構造体は細孔による空隙が液体を吸収するので、水、トルエン、エタノール、ヘキサンなどの溶媒を含むことができます。一度これらの溶媒を吸収させてからフリーズドライで溶媒を除去すると溶媒の種類によってできる細孔のサイズが異なることがわかりました。このように自在に細孔サイズを変化させることができます。今までに細孔サイズを自在に変えて表面積を制御できる多層構造体はありませんでしたので、電気特性などの用途に応じた性能の発現が可能になると考えられます。

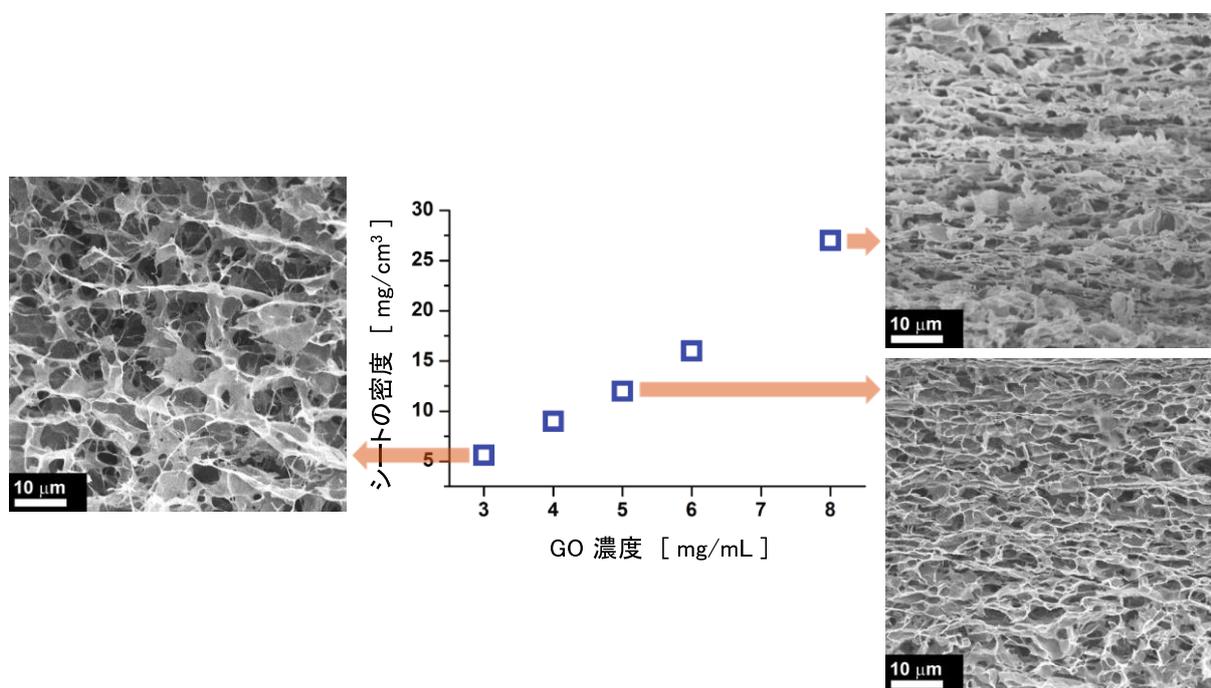


図3 GO 濃度によって変えることができる多層構造体シートの密度

## 2) 形状

生成したポリオンコンプレックスはスライムのようなゲル状のものです。そのためいろいろな形、たとえばフィルム状にも塊状にも成形することができます。b-PEI を基板に塗布したあと GO 分散液に浸漬すると GO と b-PEI が絡み合ったポリオンコンプレックスがフィルムとして得られます。あらかじめ b-PEI にパターンを作っておきますと GO がパターンにしたがってポリオンコンプレックスが形成されるので、図 4 に示されるようなスマイルマークが現れてきます。

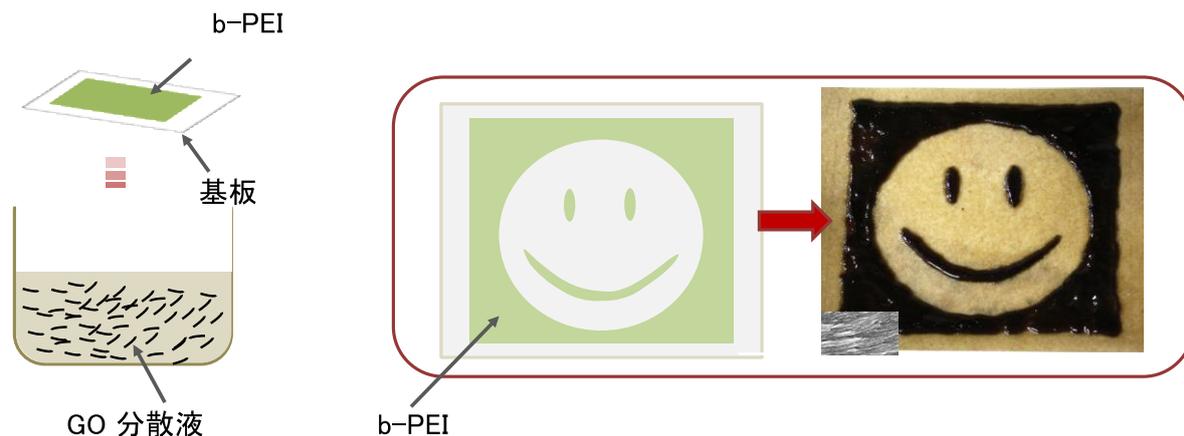


図 4 任意の形状に成形できた多層膜

また容器に b-PEI 溶液を入れておき、そこに GO 分散液を加えると、容器の形を保った塊状のコンプレックスが形成されます。このようにいろいろな形状に注型成形することが可能なため、工業的に利用する場合には形状の自由度が高いメリットがあります。

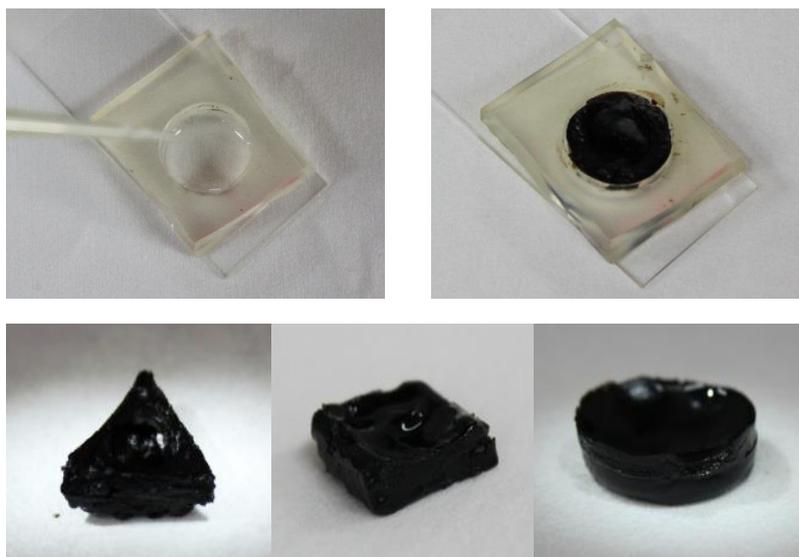


図 5 注型すると任意の形にすることができる

### 3) 熱処理

多孔性の酸化グラフェンからなる多層構造体を 450℃で熱処理すると図6に示されるような多孔性を維持したままのグラフェン 3 次元シートが得られます。シート抵抗を測定するとほぼグラフェンと同じ値を示し約 50 [ Ω/□ ] でした。これはガリウムやアルミなどの金属をドーピングした酸化亜鉛で成膜された透明導電膜と同程度の値であることがわかりました。

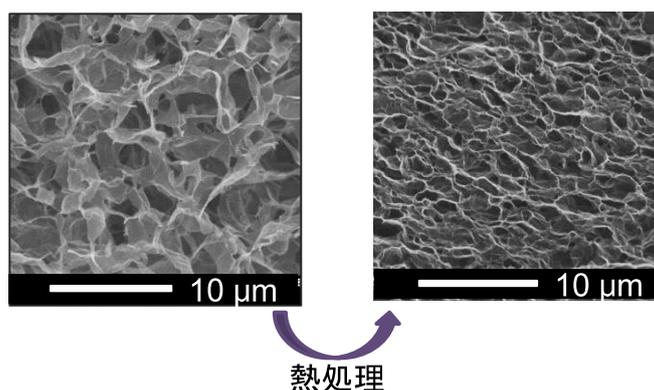


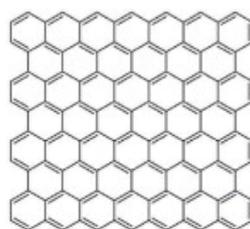
図6 熱処理前後の細孔

### 3. 今後の期待

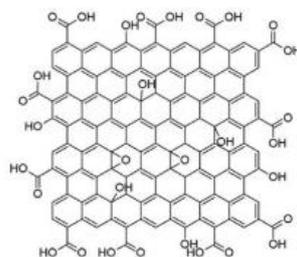
本研究のポリオンコンプレックスは、安価なグラファイトからつくられる酸化グラフェンと接着剤、インク、塗料、製紙、水処理などに大量に工業利用されている分岐タイプのポリエチレンイミンを原料としてつくることができるので、低コストで製造することができるメリットがあります。製造方法はシンプルで酸化グラフェンの分散液と分岐ポリエチレンイミンの溶液を混ぜるだけです。生成したポリオンコンプレックスは3次元の多孔性多層構造体であり、その細孔のサイズは自在に変えることができ、またその形状もフィルム状、塊状と自由に成形することができます。熱処理後はグラフェンと同等のシート抵抗を有しています。このように従来の2次元多孔性グラフェンナノシートにない長を有していることから、今後ますます重要になってくる情報化社会で、バッテリー、燃料電池、キャパシターなどのエネルギーを貯蔵する材料として重要な役割を果たしていくものと考えられます。安価な原料、簡便な製法、制御できる細孔のサイズ、自由度の高い成形性、優れた電気特性をもつ新しい3次元多孔性グラフェンナノシートは、今後情報化社会に大きなインパクトを与えるものと期待されます。

#### 用語解説・注釈

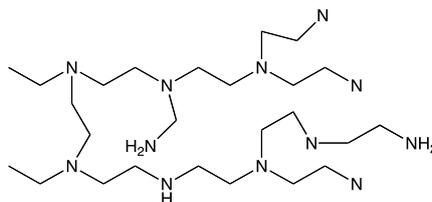
- ※1 グラフェン:炭素原子が六角形の格子状に並んでいる1原子からなる平面のシートをいいます。グラフェンが重なって構成されているものがグラファイトです。



- ※2 ポリイオンコンプレックス：反対電荷の高分子電解質溶液、ポリカチオンとポリアニオンの溶液を混ぜると両者がクーロン結合して生成するゲルをいいます。
- ※3 酸化グラフェン：グラフェンの基本骨格にエーテル基、末端にカルボン酸残基、水酸基などを含む構造をしています。



- ※4 分岐タイプのポリエチレンジアミン：エチレンジアミンの重合体で、完全な線状高分子ではなく、1級、2級、3級アミンを含む分岐構造をしています。



## 論文タイトルと著者

“Diffusion-driven layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets into porous three-dimensional macrostructures”

Jianli Zou, Franklin Kim\*, \*責任著者

Nature Communications NCOMMS6254