

グラファイトの化学的単層剥離と可溶化によるグラフェン塗布膜形成

埼玉大学大学院理工学研究科 物質科学部門 上野 啓司

1. はじめに

グラファイトは Fig. 1 に示すような層状の結晶構造を持ち、炭素原子の sp^2 混成軌道がハニカム格子状に共有結合した構成単位層 1 枚が「グラフェン」と呼ばれる。2004 年に Univ. Manchester の K. S. Novoselov, A. K. Geim らが、粘着テープを用いるグラファイト単結晶の機械的剥離・転写法を開発し、それによって大面積グラフェンの絶縁性基板上への形成が実現し、様々な特異物性が明らかにされた^{1,2)}。それ以降理論/実験の両分野で膨大な研究が行われ、彼らの業績と物性物理学への大きな貢献を称えて 2010 年度のノーベル物理学賞が授与された。

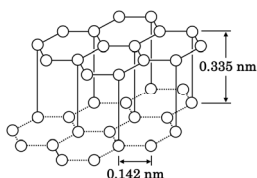


Fig. 1 Crystal structure of graphite.

グラフェンが示すさまざまな物性の中でも、キャリア移動度、導電性の高さや機械的、熱的安定性は、グラフェンを素子・部品材料として応用する上で特に重要である。これらの特性を利用した応用研究が世界的に非常に活発に進められており、例えば各種薄型ディスプレイ・太陽電池、タッチパッド用の透明電極、超高速トランジスタ、帯電防止膜、伝熱・耐熱部品、2次電池、スーパーキャパシタ電極、水素吸蔵材、といった様々な分野での応用が期待されている。しかし、粘着テープによる機械的剥離では、グラフェンの大規模生産は不可能である。大面積なグラフェンを簡便かつ再現性よく大量に形成する手法や、様々な種類の基板上にグラフェンを積層し、導電性の高いグラフェン薄膜を形成する手法、あるいはグラフェンを他の機能性材料と複合化しやすくするような手法の開発が、グラフェンの応用を進めるためには必要不可欠である。本稿ではそのような手法として、グラファイト単結晶粉末を化学的に単層剥離/可溶化し、溶液塗布によってグラフェン導電膜を形成する方法³⁻⁵⁾について解説し、続いて塗布膜の太陽電池素子への応用について我々の研究成果を紹介する。

2. グラファイト単結晶の単層剥離、可溶化

化学的手法によるグラフェン塗布膜形成では、まず最初に市販のグラファイト単結晶粉末 (Fig. 2(a)) を化学的に酸化することで、酸化グラファイト (Fig. 2(b)) を得る。酸化グラファイトは酸素含有基の付加により層間が拡大するとともに親水性を持つため、水中で超音波を照射したり、あるいは遠心分離と再分散を多数回繰り返したりすると水分子が層間に浸透し、層構造がバラバラになり、酸化グラフェン (Fig. 2(c)) となる。このようにして得られた酸化グラフェン水溶液を塗布して酸化グラフェン薄膜を形成し、最後に還元することで、グラフェン薄膜が得られる。

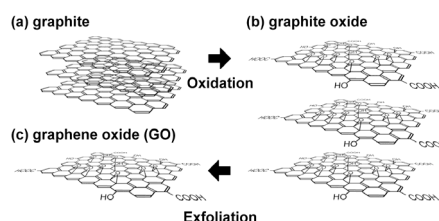


Fig. 2 Preparation of graphene oxide.

最初のグラファイト単結晶粉末の酸化では、modified Hummers 法と呼ばれている手法⁶⁻⁸⁾を用いている。単層剥離の際には超音波を照射せず、遠心分離による沈殿分取と水中への再分散を繰り返してゆっくりと剥離させる手法⁷⁾を用いている。これは、超音波を照射すると速やかに単層剥離が進行するが、層内の結合が破壊され、サイズの小さな薄片が多く混入してしまうからである。超音波を照射せずに遠心分離/再分散の繰り返しだけで剥離する下記の手法は、十分な単層剥離を進めるには時間がかかるものの、サイズのより大きな薄片を得ることができる。Fig. 3 に、酸化グラフェン分散水溶液の作製手順を示す。

3. 酸化グラフェン塗布膜形成と還元

酸化グラフェン分散溶液を、キャスト法/ディップコート法/スピコート法/スプレー塗布法/バーコート法、といった様々な手法を用いて基板上に塗布/乾燥することで、酸化グラフェン薄膜を形成できる。酸化グラフェンの表面は、酸素含有基の付加により親水性が高い。そこで基板にガラスや熱酸化 SiO_2 被覆 Si ウエハーなどを用いる場

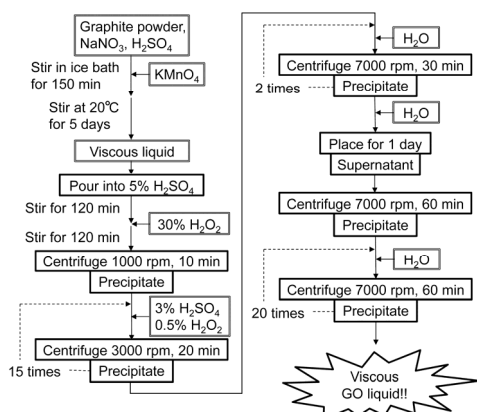


Fig. 3 Preparation process of graphene oxide (GO).

合には、表面をUV オゾン洗浄などで清浄化・親水化すると、親水性の酸化グラフェン薄片が親水性基板表面に対して平坦に付着しやすくなり、配向性の高い緻密な薄膜を得ることができる。これまでの研究では、超音波を照射せずに剥離したサイズの大きな酸化グラフェン薄片を含む溶液をスピコート法により成膜した場合に、緻密で配向性の良い薄膜が得られている。遠心力で溶液が広がる際に、分散している酸化グラフェン薄片も平坦に拡がり、溶媒が蒸発する際にそのまま親水性の基板表面に押しつけられて積層していく、と考えられる。

グラファイトの酸化では、ハニカム格子の二重結合が切断され、エポキシ基、水酸基あるいはカルボキシル基などの酸素含有基が導入されるため、 π 電子共役系が広範囲に破壊される。そのため分散溶液の塗布で得られる酸化グラフェン薄膜は、層内方向にほとんど電気を流さない。これを導電性薄膜とするためには、付加された酸素含有基を取り除き、元の π 電子共役系を復活させなければならない。還元手法としては、真空中、不活性ガスあるいは水素ガス雰囲気中での加熱による酸素含有基の脱離還元、および還元試薬を用いた化学的還元、が試みられている⁴⁵⁾。還元が不十分だったり、ハニカム格子に多量の欠陥が残ったりしてしまうと、単結晶グラフェンのような高いキャリア移動度や導電性は得られない。いかにして還元を進行させ、欠陥を修復し、 π 電子共役系を十分に復活させるかが、酸化グラフェンを導電性薄膜に応用する上での鍵となる。

加熱還元手法では、酸化グラフェンを高温に加熱すればするほど酸素含有基の脱離が進み、導電性が高くなる。基板として平坦な石英ガラスを用いる場合は、真空度が良ければ1000°C程度まで加熱できる。一方、化学的還元手法で

は、多くの研究ではヒドラジンによる還元が試みられており、安全性からその一水和物が主に用いられている。例えば酸化グラフェンを塗布した基板と、ヒドラジン一水和物を染み込ませた濾紙をシャーレに入れて蓋をし、90°C程度に加熱しながら試料をヒドラジン蒸気に曝すと還元反応が進行し、酸化グラフェンを還元することができる⁹⁾。ただ、このような化学的還元は試料表面付近で起きるため、酸化グラフェンを多層積層した薄膜では内部まで還元が及びにくい。なおヒドラジンの他には、ヨウ化水素酸¹⁰⁾、ヒドロキシルアミン¹¹⁾、アスコルビン酸¹²⁾、水酸化カリウム等の強塩基¹³⁾などが用いられている。

Fig. 4は、(a)酸化グラフェン薄膜、および(b)ヒドラジン還元薄膜について、真空中で室温から徐々に升温した際の電気抵抗変化(層内方向)を測定したものである。酸化グラフェン薄膜は室温では層内方向にほとんど電気を流さず、真空加熱還元だけでは200°C以上に加熱しないと導電性が回復しない。一方、ヒドラジン還元を行った酸化グラフェン薄膜は室温でも導電性を示し、真空加熱を施すと100°C以下の加熱でも導電性が向上し始め、真空加熱還元だけの場合よりも低抵抗の薄膜が得られている³⁾。なるべく低温で導電性の高い還元グラフェン膜を得るためには、化学的還元と真空加熱還元を組み合わせることが有効である。

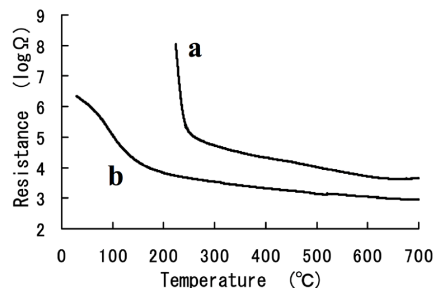


Fig. 4 Change of resistance during thermal reduction in vacuum. (a) GO and (b) hydrazine-treated GO films.

4. グラフェン透明電極の塗布形成と有機薄膜太陽電池への応用

有機発光素子や有機薄膜太陽電池などで必要となる透明電極には、スパッタ成膜したITO薄膜を用いることが多い。しかしよく言われるように、インジウムには限られた埋蔵量・産出地域といった問題があり、需要も激増していることから将来の原料調達がどのようになるか不透明である。またフレキシブルなフィルム上に十分な強度を持つITO透明電極を形成することも難しい。そのためさまざまなITO代替材料が提案されており、200,000 cm²/Vsを超えるとい

われる非常に高いキャリア移動度を持つグラフェンも、その候補の一つである。ただし、グラフェンは半金属であり、キャリア密度は単体金属やITOより小さい。グラフェンが積層したグラファイト単結晶の場合には、層間相互作用により価電子帯と伝導帯がわずかに重なり、室温で $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度と同数の自由電子/正孔が存在する。電気伝導度はキャリア密度・キャリア移動度・電荷素量の積で定義されるので、理想的なグラフェン単結晶薄膜の電気伝導度は、ITOよりは大きいものの、通常の金属元素よりは小さい。一方でグラフェンは、キャリア密度が低いのでプラズマ周波数が小さい。プラズマ振動の観点では、グラフェンは可視光だけでなく、ITOが反射するような長波長赤外光も透過することができる。しかしバンドギャップのない半金属であるため、電子遷移による光吸収はITOより大きい。結果として単層のグラフェンの光透過率は、可視～近赤外波長領域では97.7%である。グラフェンをITOに代わる透明電極として利用するためには、これらの性質を踏まえた上で、薄くて光透過率が高く、その一方で電気伝導度が高く、実用上十分に低いシート抵抗を持つグラフェン薄膜を形成しなければならない。

Fig. 5(a)は、石英ガラス基板上に酸化グラフェン水溶液を塗布、還元して形成したグラフェン透明電極表面の原子間力顕微鏡像である。数 μm 大の還元されたグラフェン薄片が、緻密に平坦配向して積層していることが分かる。Fig. 5(b)は、このグラフェン透明電極の可視～近赤外領域での光透過スペクトルである。可視光領域に特別な吸収は見られず、無色透明である。この可視光領域で70%程度の透過率を持つグラフェン透明電極試料のシート抵抗は、約 $2 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ であった。

このグラフェン透明電極上に実際に有機薄膜太陽電池を塗布形成し、素子特性の評価を行った。まず透明電極上に正孔輸送層として、poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) (PEDOT: PSS)層をスピコートし、

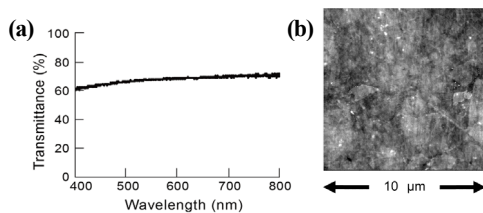


Fig.5 (a) Optical transmittance of an RGO film. (b) Surface AFM image of the same RGO film.

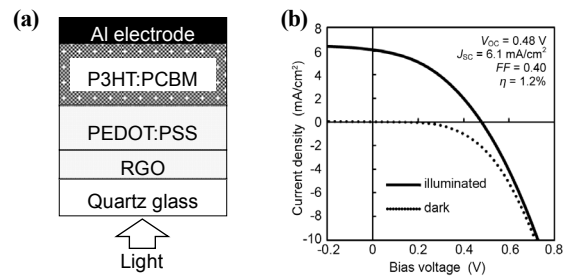


Fig. 6 (a) Bulk heterojunction organic solar cell on an RGO transparent electrode. (b) J - V curves in the dark and under the illumination of AM1.5G $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ simulated solar light.

次に光電変換層として poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)と[6,6]-phenyl C_{61} butyric acid methyl ester (PCBM)の混合溶液をスピコートした。最後にアルミニウム電極を蒸着し、試料を熱アニールすることによって、Fig. 6(a)に示すような構造のバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池を作製した。Fig. 6(b)に、この素子の電流密度-バイアス電圧 (J - V) 特性を示す。これまでにグラフェン透明電極上では最高で1.2%の光電変換効率が得られており、電極シート抵抗の低減や電子輸送層の挿入により、さらなる効率向上が期待されている。また、グラフェン透明電極を無色透明なポリイミドフィルム上に形成することで、折り曲げ可能な有機薄膜太陽電池を作製することにも成功している³⁾。

5. 有機高分子/結晶シリコンヘテロ接合太陽電池への酸化グラフェン応用

酸化グラフェンは PEDOT:PSS と同様な正孔輸送特性を持つことが判明しているが、これは見方を変えれば p 型半導体層として機能するということである。そこで現在、n 型の結晶 Si(001)表面に PEDOT:PSS や酸化グラフェン、あるいは両者の混合物薄膜を塗布形成することで、ヘテロ接合型太陽電池を形成することを試みている^{14,15)}。

Fig. 7(a)に、今回作製した太陽電池素子の構造模式図を示す。まず RCA 洗浄した n 型単結晶 Si(001)表面上に、酸化グラフェンを添加した PEDOT:PSS 水溶液を塗布して p 型層とし、さらにその上に透明導電層としてジメチルスルホキシドを添加して導電性を向上した PEDOT:PSS 水溶液を塗布成膜した。Si 基板裏面には Al を蒸着し、PEDOT:PSS 層上には Ag メッシュ電極を塗布して太陽電池素子を形成している。

Fig. 7(b)に、PEDOT:PSS 水溶液に酸化グラフェンを 12wt%添加して作製した素子の J - V 特性を示す。酸化グラ

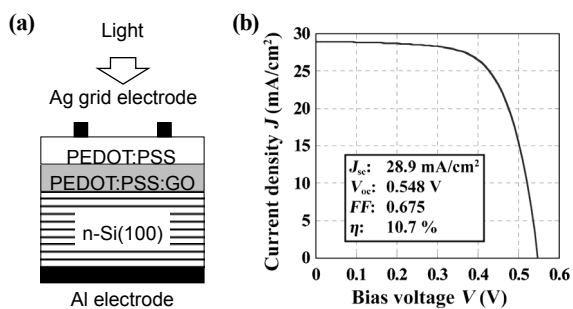


Fig. 7 (a) Ag/PEDOT:PSS/PEDOT:PSS:GO/Si/Al heterojunction solar cell. (b) J - V curve under illumination of simulated AM1.5G 100 mW/cm² light.

フェン未添加の PEDOT:PSS を Si 基板上に塗布した素子では光電変換効率は数%と低く、一方 12wt%以上を添加した素子でも光電変換効率が低下する。適量の GO 添加により、正孔輸送層の導電性を保ったままでヘテロ界面での正孔輸送障壁の低下と、電子-正孔再結合確率の低下が起き、その結果光電変換効率が向上したと考えている。

現在広く用いられている単結晶 Si 太陽電池や HIT (Heterojunction with intrinsic thin layer) 型 Si 太陽電池では、素子形成の際に不純物拡散やプラズマ成膜プロセスといった高温、あるいはエネルギー消費の多い真空プロセスが不可欠であるが、本素子では塗布膜乾燥時の 150°C 加熱が最高温度である。また Al 電極以外は大気圧下での溶液塗布だけで形成されていることから、大面積化も容易である。現在、素子寿命の評価を進めるとともに、変換効率のさらなる向上を目指して Ag グリッド電極の最適化、テクスチャ構造の導入といった素子構造の改良を進めている。

6. おわりに

上記の太陽電池応用以外にも、塗布形成グラフェン透明導電膜は有機薄膜電界効果トランジスタ (FET) の電極として用いることも可能で、実際に半透明な有機 FET を作製することに成功している^{3,16,17}。この際、グラフェン電極と有機半導体チャネル層の接合抵抗が、金電極よりも低いことも判明している。

化学的単層剥離により調製した酸化グラフェンは、透明導電膜や正孔輸送層としての応用の他にも、可溶性を活かした他物質への添加による複合材料の開発、機能性官能基付加のための基盤物質としての利用、あるいはリチウムイオン電池やスーパーキャパシタの電極材料としての利用な

ど、多くの活用が期待できる。これらの研究は国外で非常に活発に行われており¹⁸、国内においても可溶化グラフェンに関する研究が幅広く行われることを期待している。

文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- 2) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6**, 183 (2007).
- 3) 上野啓司, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **53**, 73 (2010).
- 4) S. Park, R. Ruoff, *Nature Nanotech.*, **4**, 217 (2009).
- 5) G. Eda, M. Chhowalla, *Adv. Mater.*, **22**, 2392 (2010).
- 6) W. S. Hummers, Jr., R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
- 7) M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, M. Ohba, *Carbon*, **42**, 2929 (2004).
- 8) P. Liu, K. Gong, P. Xiao, M. Xiao, *J. Mater. Chem.*, **10**, 933 (2000).
- 9) S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
- 10) S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H. Cheng, *Carbon*, **48**, 4466 (2010).
- 11) X. Zhou, J. Zhang, H. Wu, H. Yang, J. Zhang, S. Guo, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11957 (2011).
- 12) J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, *Chem. Commun.*, **46**, 1112 (2010).
- 13) X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, *Adv. Mater.*, **20**, 4490 (2008).
- 14) M. Ono, Z. Tang, R. Ishikawa, T. Gotou, K. Ueno, H. Shirai, *Appl. Phys. Express*, **5**, 032301 (2012).
- 15) Q. Liu, M. Ono, Z. Tang, R. Ishikawa, K. Ueno, H. Shirai, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 183901 (2012).
- 16) K. Sugauma, S. Watanabe, T. Gotou, K. Ueno, *Appl. Phys. Express*, **4**, 021603 (2011).
- 17) K. Sugauma, T. Gotou, K. Ueno, *Appl. Phys. Express*, **5**, 125104 (2012).
- 18) Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, **22**, 3906 (2010).