

修士学位論文要約（令和4年3月）

## 電解質水溶液—グラフェン界面における 流動誘起発電の出力特性とメカニズム検討

落合 耕太郎

指導教員：鷲尾 勝由， 研究指導教員：岡田 健

### Investigation of Output Performance and Mechanism of Electricity Generation from Interface between Graphene and Electrolyte Solution

Kotaro OCHIAI

Supervisor: Katsuyoshi WASHIO, Research Advisor: Takeru OKADA

A power generation system using electrolyte solution and graphene interface is expected to be a new energy harvesting technology. In this thesis, the effect of electrolyte on the power generation was investigated by controlling flow condition. The electromotive force increases at higher concentration of the electrolyte solution, indicating that the steep potential gradient of the electric field at the interface between graphene and water. In addition, the electronic state of graphene affects the electromotive force. Thus, residue from graphene transfer process may act as a dopant that changes carrier concentration change of graphene.

#### 1. はじめに

地球上の諸問題の解決を目指し議論されているトリオンセンサー構想の実現に向けて、電力網から独立した発電システムによるセンサーへの電力供給が課題となっている。水を利用したエナジーハーベスティング技術は、地球上に水が大量かつ様々な形態で存在することから電力創生の観点で大きな可能性を持つ。さらに、水の多くは電解質水溶液である海水であるため国土の周囲を海に囲まれた日本にとって電解質水溶液を用いた発電技術の開発を行う意義は大きい。近年、液体流動とグラフェンの界面における発電システムが報告されている<sup>1)2)</sup>。この発電システムでは電解質水溶液を用いると高出力が期待できることから<sup>3)</sup>新たな発電技術として期待されている。しかし、起電力におけるイオンの影響と流動相の状態は理解が進んでいない。そこで本研究では、流動状態を制御下に置く実験系を用いて発電メカニズムに対するイオンの影響について検討した。

#### 2. 実験方法

CVD法でCu箔上に合成したグラフェン上に支持膜としてPMMAをスピコートした。その後下地のCu箔を塩化第二鉄液によるウェットエッチングで除去し、純水で塩化第二鉄液のリンスを2回行った後ガラス基板に転写した。その後アセトンへの浸漬しPMMA膜を除去した。さらに水素3%のアルゴン雰囲気下における熱処理によって水素のエッチング効果を利用してPMMA残渣を除去した。基板に転写したグラフェン上にシリコンスペーサー付きトッププレー

トを設置することでマイクロフローチップを作製した。マイクロフローチップにシリンジポンプを接続し、水流方向に沿ってグラフェンに設置した電極に可変負荷抵抗と電圧計を接続することで、水流印加中のグラフェン両端の電位差を測定できる実験系を構築した。実験系の等価回路を考慮して負荷抵抗値はグラフェンの抵抗値と同等とし、発生電圧からグラフェンの起電力を求めた。なお、流速は固定した上で、グラフェンが水流に接触する面積で起電力を規格化して異なるサンプル間で比較してある。

#### 3. 発電における電解質水溶液の効果

電解質水溶液の流れを印加した際にグラフェンに生じる典型的な電圧波形を図1に示す。溶液濃度 $1 \times 10^{-6}$  molから溶液濃度を変化させて水流を印加した。数回の水流印加で溶液が置換されシグナルが安定する。しかし、溶液濃度が高い場合に波形が乱れることがわかった。また、溶液濃度 $1 \times 10^{-3}$  mol/Lの濃度では起電力が発生しなくなるが、純水でリンスを行うことでシグナルが回復することがわかった。このことは水溶液中のイオンがグラフェンに物理的に吸着していると考えられる。

複数のイオン種を用いた際の電気二重層の厚さに対する起電力変化を図2に示す。電気二重層の厚さ減少にともなう起電力の上昇を確認したが(NaCl O)、一方で起電力の減少も確認され再現性に課題が残った。溶液濃度の増加、つまり電気二重層の厚さが減少する時に起電力が上昇するのは、界面近傍で形成される電位勾配が急峻となり界面垂直方向の

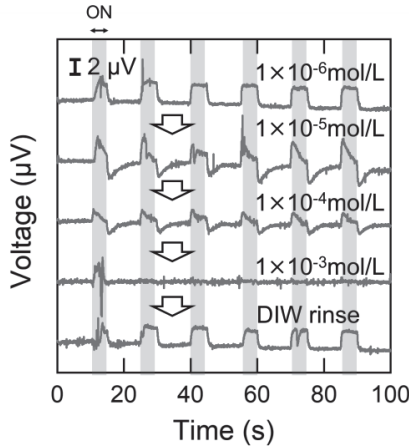


図1 周期的なポンプ駆動で発生した電圧信号。ポンプ停止時間は各10秒、駆動時間は各5秒。

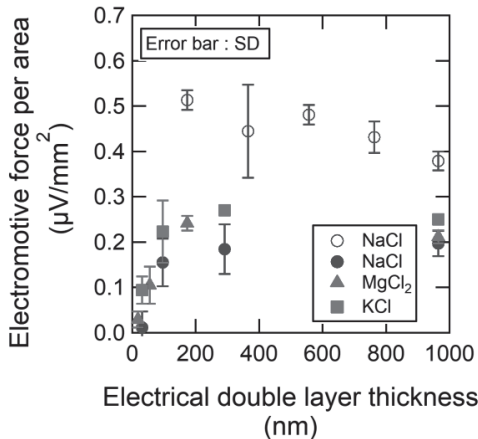


図2 異なるイオン種間における起電力の電気二重層の厚さ依存性

電界強度が増加したことが要因だと考えられる。また、イオン種・価数に関係せず、界面近傍の電界強度によって起電力が決まることが示唆された。

再現性を妨げている要因を探るため、ラマンスペクトルを用いて電解質水溶液に接するグラフェンの電子状態を分析した。グラフェンのGピークとG'ピーク位置のNaCl濃度依存性を図3に示す。GピークとG'ピークの両方で濃度増加にもなうピークの低波数シフトが見られた。これらの結果は電解質水溶液の濃度増加にもないnドープされること、水流印加実験前の段階からグラフェンに対してpドープが起きていることを示唆していると考えられる<sup>4)5)</sup>。その原因はグラフェン転写プロセスで用いた塩化第二鉄の

残渣であり<sup>6)</sup>、初期状態のドーピングレベルによるキャリア密度のばらつきが実験の再現性を阻害する原因であると考えられる。

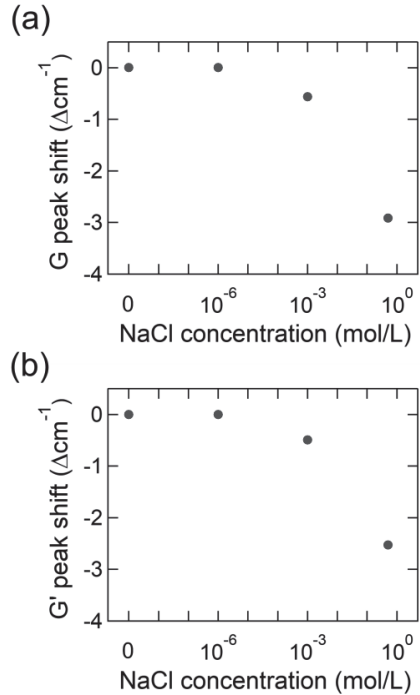


図3 (a)GピークのNaCl水溶液濃度依存性、(b)G'ピークのNaCl水溶液濃度依存性

#### 4. まとめ

本研究では、電解質水溶液とグラフェンを用いた新たな発電システムについて研究を行った。その結果、溶液濃度に依存して起電力が上昇し、界面近傍の電界強度が重要であることが明らかになった。また、実験プロセスに由来するキャリア密度のばらつきが再現性を阻害する原因であることが明らかになった。

#### 文献

- 1) T. Okada et al., Appl. Phys. Lett. **112** (2018) 023902.
- 2) S. H. Lee, Y. Jung, S. Kim, and C.-S. Han, Appl. Phys. Lett. **102** (2013) 063116.
- 3) H. Zhong et al., Adv. Funct. Mater. **27** (2017) 1604226.
- 4) S. Pisana et al., Nat. Mater., **6** (2007) 198-201.
- 5) A. Das et al., Nat. Nanotechnol. **3** (2008) 210-215.
- 6) D. Zhan et al., Adv. Funct. Mater. **20** (2010) 3504-3509.