

酸化グラフェンのエタノール中超高温加熱処理で 生成したグラフェンの積層構造解析

Stacking structure analysis of graphene formed at ultrahigh temperature in ethanol

○疋田 裕也¹、石田 俊¹、篠田 佳彦²、小林 慶裕¹(1. 阪大院工、2. 若狭湾エネ研)

○Yuya Hikita¹, Takashi Ishida¹, Yoshihiko Shinoda², Yoshihiro Kobayashi¹

(1.Osaka Univ., 2.Wakasa Wan Energy Research Center)

E-mail: hikita@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】酸化グラフェン(GO)積層膜を不活性雰囲気中で超高温加熱すると、欠陥が修復される。しかし、同時に安定なBernal積層構造をもつグラファイト化も進行し、グラフェンとしての物性は失われる[1]。積層膜からグラフェンの特性を引き出すには、電子構造が単層と類似した乱層構造の形成が望まれる。これまで我々は、GOをエタノール雰囲気中で超高温処理した場合、不活性雰囲気よりも著しく構造の修復が進行することやグラフェン層構造に敏感なラマンスペクトルの2Dバンド形状[1]がプロセス雰囲気に依存することを報告してきた[2]。本研究では、GOの超高温処理で得られたGO膜の積層構造をラマンスペクトルの2Dバンド形状とX線回折法(XRD)による層間距離により解析した結果を報告する。

【実験】GOの処理は太陽炉[2,3]や電気炉を用い、基板・るつぼには黒鉛を用いた。太陽炉と電気炉で処理結果が同等であることは確認済みである[2]。基板上に乾燥酸化グラフェンシート(Graphene Laboratories Inc.)を分散して試料とした。超高温での加熱処理は高純度ArまたはN₂ガスにエタノールを添加した減圧雰囲気で行った。処理後のGO構造はラマン分光法とシリコンを内部標準とした粉末X線回折を用いて解析し、グラファイト化率およびグラフェン層間の平均距離を評価した。

【結果】GOを不活性・エタノール雰囲気中の様々な温度で処理した試料のラマンスペクトルをFig. 1に示す。加熱には太陽炉を用いた。2Dバンド形状に注目すると、エタノール雰囲気処理の方が不活性雰囲気の場合よりも鋭くなっており、積層構造が異なることが分かる。2Dバンドを3つのローレンツ関数G'_{2D}、G'_{3DA}、G'_{3DB}の重畳でフィッティングした場合、Bernal積層構造の割合Rは、 $R=(G'_{3DB})/(I(G'_{2D})+I(G'_{3DB}))$ から見積もられる[4]。フィッティングの典型例をFig. 2に示す。不活性雰囲気中の場合、1700 °C処理ではR=60 %、1500 °C処理ではR=30 %であった。一方エタノール雰囲気では、1800 °C処理でR=20 %、1500 °C処理ではR=10 %であった[3]。この結果は、エタノール雰囲気中で処理すると構造修復したGOのグラファイト化が抑制され、乱層構造になることを示す。MD計算から、乱層構造グラフェンの層間距離はBernal積層構造よりも0.001 nm程度の長いことが報告されている[5]。乱層構造形成を検証するため、太陽炉よりも多量の試料処理が可能な電気炉を用いて処理を行い、XRD測定による層間距離の解析を行った。Fig. 3は、グラフェンの(002)回折線を対比したものである。ピークの回折角からグラフェン層間の平均距離d₀₀₂を算出した結果、エタノール雰囲気処理ではd₀₀₂=0.339 nm、Ar雰囲気ではd₀₀₂=0.337 nmであり、層間隔はエタノール雰囲気処理の方が0.002 nm開いていた。この値はMD計算の見積りと合致しており、乱層構造の形成が検証された。以上のように、積層構造についてラマン分光法およびXRD測定で同様の解析結果が得られたことから、GOの超高温処理において、エタノールは構造修復を促進するだけではなく、グラファイト化を抑制する効果があることが明らかになった。

謝辞: 本研究の一部は科研費・谷川熱技術振興基金の助成を受けたものです。

- [1]R. Rozada et al., Nano Res., 6, 216(2013)
 [2]石田 他 第76回応用物理学会 (2015年秋) 14a-2T-4
 [3]T. Ishida et al., Appl. Phys. Express, (in press)
 [4]L. G. Cançado et al., Carbon, 46, 272(2008)
 [5]Y. Shibuta et al., Chem. Phys. Lett., 512, 146(2011)

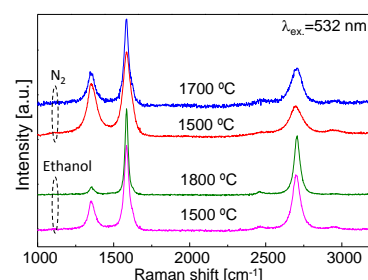


Fig. 1 Raman spectra observed from various graphene samples treated using solar furnace.

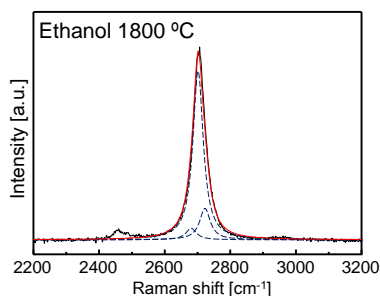


Fig. 2 Typical 2D band analysis of processed graphene in ethanol environment.

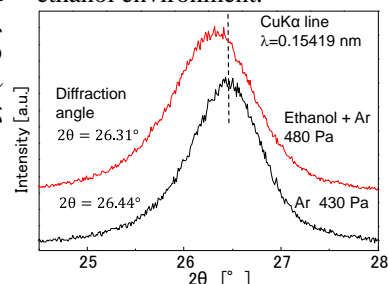


Fig. 3 XRD (002) patterns for samples treated under Ar and ethanol environment at 1500 °C.