

酸化グラフェン・セルロースナノファイバー複合体の超高温処理による 高空隙ナノカーボン材料形成

Synthesis of highly porous nanocarbon materials by ultrahigh temperature process
for graphene oxide/cellulose nanofiber composites

阪大院工¹、岡山大² ○許 梓釗¹、中村 慎悟¹、仁科 勇太²、小林 慶裕¹

Osaka Univ.¹, Okayama Univ.², ○Z. Xu¹, S. Nakamura¹, Y. Nishina², Y. Kobayashi¹

E-mail: zizhao_xu@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加熱処理して欠陥を修復すると、グラファイト化が進行し、単層グラフェンの優れた物性が失われる。これまでに我々は、超高温処理をエタノール雰囲気中で行うと、欠陥修復だけではなくグラファイト化が抑制され、単層に類似した物性をもつ乱層構造グラフェン薄膜が形成する現象を見出した[1]。さらに、高空隙スポンジ状GOを試料とすると、エタノールの作用は内部に及び、表面近傍だけではなく全体が乱層構造となることも示した[2]。本研究では、乱層構造化の一層の促進や層間隔の制御、および層間接続による機械的強度の増大を目指し、セルロースナノファイバー(CNF)の添加が加熱処理後のGO構造に及ぼす効果について検討した結果を報告する。

【実験】グラファイトのスケラブルな化学剥離処理[3]で得られるGOの水分散液とゲル状CNF(TEMPO触媒酸化法で合成、第一工業製薬製)を混合し、凍結乾燥することによりスポンジ状GO/CNF複合体を形成した。用いたGOのフレークサイズは 10~30 μm 程度、CNFの典型的な径・長さはそれぞれ 7 nm, 100 μm 程度である。この試料をグラファイト製するつば上で光による局所加熱することで超高温処理を行った。処理は高純度アルゴンガ스에 エタノールを添加した減圧雰囲気で行った。得られたナノカーボンのSEM像をFig.1に示す。CNFを添加しないGOと同様に空隙の多い構造が観察された。ラマン分光法(励起波長532nm)で構造評価をおこなった。

【結果】Fig.2に超高温処理後の試料から観測されたラマンスペクトルを示す。これまで報告してきたように[1,2]、GOをエタノール雰囲気中で超高温加熱処理するとGOの欠陥は修復され、欠陥に起因するDバンド強度が著しく減少する(Fig.(d),(e))。CNFを添加したGO(Fig.(a)-(c))では同じ処理温度のGOの場合よりもDバンドが強くなる傾向が見られた。一方、積層構造に敏感な2Dバンドに着目すると、いずれの場合もAB積層構造の割合Rは20%以下であり、乱層構造が支配的であることがわかる。さらに、CNFを添加した場合に2Dバンド強度が増大し、場所によってはGバンドの2倍近い強度となることが観測された。以上の結果は、CNFがGO層間に配置されたことにより、結合箇所が欠陥となるものの、グラフェン層の直接の積層を抑制したことを示している。ただし、構造は不均一であり、CNF添加による機械的強度の向上も顕著には見られなかった。単層に類似した自立グラフェン材料の形成には複合化の均一性をさらなる向上が必要である。

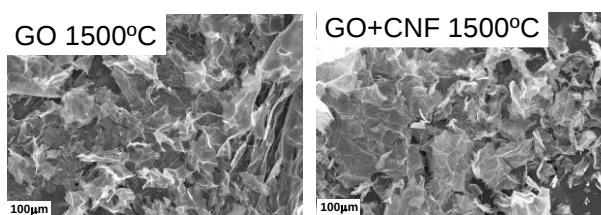


Fig.1 SEM images of synthesized porous nanocarbon composites

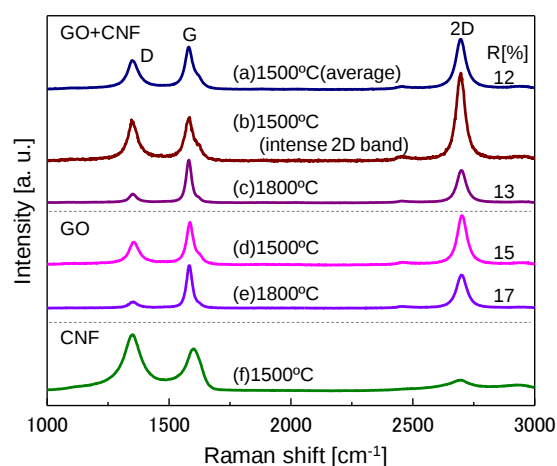


Fig.2 Raman spectra observed from various nanocarbon samples

謝辞: 本研究の一部は科研費及び(公財)谷川熱技術振興基金の助成により実施した。セルロースナノファイバー試料は第一工業製薬 神野様、三ヶ月様からご提供いただきました。

[1] T. Ishida et al., Appl. Phys. Express, **9**(2016)025103 [2] 中村 他 第78回応用物理学会(2017年秋、福岡) 7p-C16-9 [3] N. Morimoto et al., Sci. Rep. **6**(2016)21715.