

超高温処理による酸化グラフェン構造修復過程の活性化エネルギー解析

Activation energy for structural restoration of graphene oxide at ultrahigh temperature

阪大院工¹、岡山大² ○中村慎悟¹、仁科勇太²、小林慶裕¹

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

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

【はじめに】酸化グラフェン(GO)をグラフェンとして利用するには、化学剥離による合成時に導入される欠陥の除去・構造修復が必要となる。これまでに、GO構造修復の手法として高温・エタノール中での処理が有効であることや、スポンジ状GOを用いた場合に表面近傍だけではなく、試料全体を乱層構造とした高結晶性・多層グラフェンをバルクスケールで合成できることを示してきた[1]。GOの構造修復過程の速度論的な解析はそのプロセスを最適化するための基礎となる。本研究ではスポンジ状GOを試料として用い、各処理温度でのGO構造修復の処理時間依存性を評価することでGO構造修復における活性化エネルギーの導出を行った。

【実験】グラファイトの化学剥離で形成した大面積GO(フレークサイズ 10~100 μm)[2]の分散液を凍結乾燥してスポンジ状GOを作製した。得られたGOスポンジを局所光加熱炉により高純度アルゴンガスにエタノールを添加した減圧雰囲気中で超高温処理をおこなった。処理時間や処理温度による構造修復の進行度をラマン分光法(励起波長:532nm)で評価した。得られたラマンスペクトルにおけるDバンド・Gバンドの強度比 $I(G)/I(D)$ からGO構造修復過程における活性化エネルギーを算出した。

【結果】Fig.1は種々の条件で処理したGOのラマンスペクトルである。グラフェンの欠陥に由来するDバンドに着目すると、処理温度・時間の増加につれて一様に減少していることがわかる。ここで検証した1500℃以上の処理温度では、合成した酸化グラフェンに存在する酸素を含有する官能基などの不純物はほとんどが除去されていることから、Dバンド強度の減少はGO格子構造の修復によって形成されるグラフェンドメインサイズの拡張によるものと考えられる[3]。そこでドメインサイズに比例するとされている $I(G)/I(D)$ を用い、 $I(G)/I(D)$ と処理時間及び処理温度を用い、GOのドメイン拡張の活性化エネルギー E_a を求めた。各処理温度 T に関して横軸を処理時間、縦軸を $I(G)/I(D)$ としてプロットし、線形近似可能な領域で傾きから反応速度定数 k を求め、そのアレニウスプロット(Fig.2)から E_a を導出した。得られた値 $E_a=0.83\text{ eV}$ は、電子線励起でカーボンナノチューブに生成した欠陥がアニールで回復する過程での活性化エネルギー(1eV)[4]にほぼ一致することがわかった。この結果は欠陥周辺で遊離した炭素原子の組み替えが超高温でのGO構造修復を律速していることを示唆する。

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。

[1]T. Ishida et al., Appl. Phys. Express **9**(2016)025103, 中村他 第77回応物学会(2017年秋) 7p-C16-9

[2] N. Morimoto et al., Sci. Rep. **6**(2016)21715. [3]R. Negishi et al., Sci. Rep., **6**(2016)28936.

[4] S. Suzuki et al., J. Phys. Chem. C **111**(2007)4524.

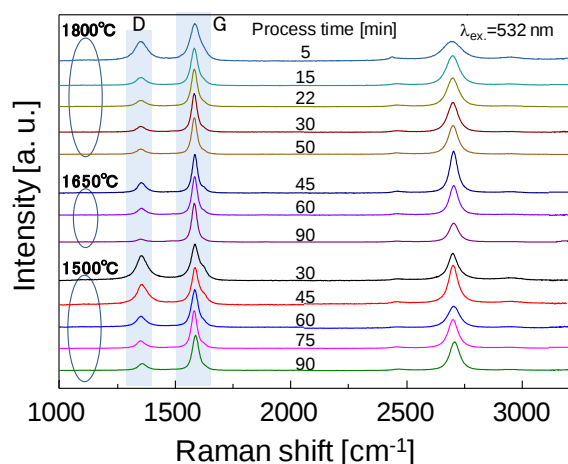


Fig.1 Process time dependence of Raman spectra observed from GO treated at various temperature

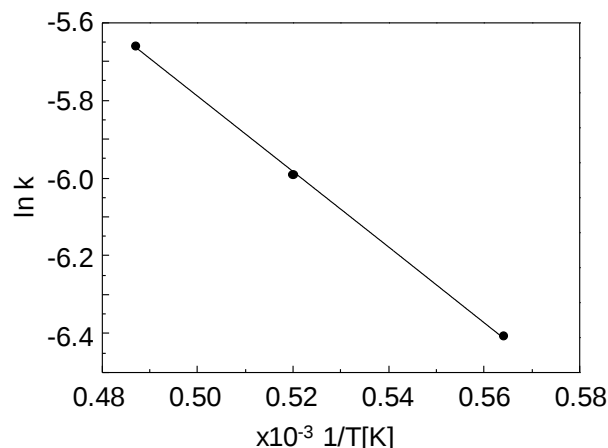


Fig.2 Arrhenius plot of process temperature and rate constant analyzed from $I(G)/I(D)$ in Raman spectra of Fig.1.