セルロースナノファイバー添加による グラフェン積層構造への影響と熱伝導解析

Fabrication and thermal property analysis of graphene film functionalized by cellulose nanofiber

阪大院工 [1]、岡山大 [2] ○石黒 稚可子 [1]、許 梓釗 [1]、仁科 勇太 [2]、小林 慶裕 [1]

Osaka Univ.[1], Okayama Univ.[2],○C.Ishiguro[1], Z . Xu [1], Y. Nishina[2], Y. Kobayashi[1]

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

【はじめに】酸化グラフェン（GO）積層膜をエタノール雰囲気中で高温処理を行うと欠陥が修復されるだけではなく、グラファイト化も抑制され、単層に類似した物性をもつ乱層構造グラフェンが形成される[1]。しかし高密度の凝集体ではエタノールの作用は表面近傍に限定され、内部はグラファイト化する。高空隙なスポンジ状GOを処理すると、試料全体は乱層構造となる[2]が、そのままの形態では物性測定は困難である。数層の乱層構造グラフェン薄膜のキャリア輸送特性については、単層と似た挙動が確認されたが[3]、熱伝導（フォノン輸送）の計測は困難である。そこで、様々な物性測定が可能な自立積層薄膜の状態で試料全体を乱層構造とするため、グラフェン層間にスペーサーを導入してエタノールが侵入する程度の空隙を確保し、その作用を内部にまで波及させる可能性を検討している。本研究では、セルロースナノファイバー(CNF)をスペーサーとして、積層構造への影響を解析した。さらに得られた部分的に乱層構造となったグラフェン薄膜の熱伝導特性をAB積層と比較した結果を報告する。

【実験】 グラファイトの化学剥離[4]で得られるGO水分散液とCNF水分散液（TEMPO触媒酸化法、第一工業製薬製）を種々の割合で混合し、真空濾過することにより自立GO/CNF複合膜を形成した。この試料を高純度Arにエタノールを添加した減圧雰囲気で1500℃の高温処理行った。試料の表面と内部の積層構造をラマン分光法（励起波長532nm）で評価した。得られた試料をヒートシンクとなる径4mmの穴を開けた銅板で挟み込み、様々なレーザーパワーでラマン分光測定をおこなった。プローブレーザーの局所加熱による温度変化を観測されたGバンドの振動数から評価した。

【結果】Fig.1に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。薄膜表面（Fig.1(a)）では、これまで報告したように[1]、欠陥に起因するDバンドが減少し、構造修復が進行している。さらに、積層構造に敏感な2Dバンドから、AB積層化率（R）が低く、乱層構造であることがわかる。しかし試料内部（Fig.1(b)-(e)）ではCNF添加量に依らず、Dバンド強度やRは高い値となった。これは、CNFで拡大された層間隔では乱層積層の形成に十分ではなく、より大きなサイズのスペーサーが必要であることを示す。表面近傍に形成された乱層グラフェンが熱伝導に及ぼす影響を調べるため、レーザー照射による温度変化を解析した結果をFig.2に示す。Ar雰囲気処理で得られたAB積層試料と比べてエタノール雰囲気で処理した乱層試料の方が温度変化は少なく、熱伝導が高いことが示された。ただし、この差異には積層構造と欠陥密度の2つの要因が考えられ、欠陥量を揃えた試料での解析が必要である。

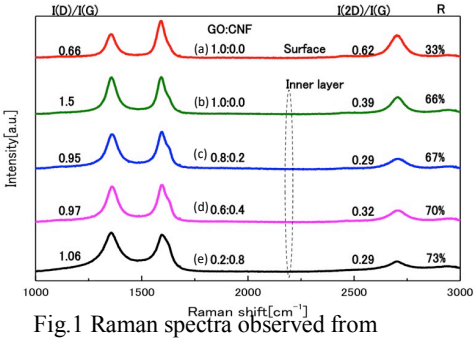

Fig.1 Raman spectra observed from GO/GO+CNF film

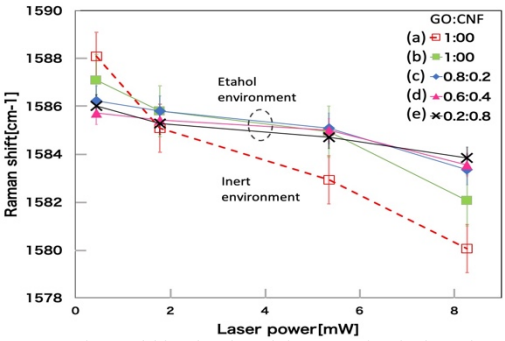

Fig.2 Shift of G band frequencies induced by temperature increase

謝辞：本研究の一部は科研費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回応物学会(2017年秋、福岡) 7p-C16-9 [3]根岸 他 第79回応物学会(2018年秋、名古屋) 19p-311-13 [4] N. Morimoto et al., Sci. Rep. **6**(2016)21715