

酸化グラフェンへのナノ炭素添加による単層グラフェンの3次元積層膜形成

3D-stacked monolayer graphene fabricated from graphene oxide/spacer composite

阪大院工¹、岡山大² ○堤 一朗¹、石黒 稚可子¹、仁科 勇太²、小林 慶裕¹

Osaka Univ.¹, Okayama Univ.² ○I. Tsutsumi¹, C. Ishiguro¹, Y. Nishina², Y. Kobayashi¹

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

【はじめに】数層の単層酸化グラフェン(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]。しかしながら、エタノールによる乱層形成効果は表面近傍に限定され、内部はグラファイトと同じAB積層となる。試料全体を乱層構造とするには高空隙スポンジ状構造が有効[2]であるが、単層性物性の検証には薄膜状の試料形態が必要となる。そこで本研究では、GOにスペーサ材料を添加して薄膜状に堆積することにより、層間隔を拡大してエタノールの作用を内部まで波及させる効果や、層間相互作用を制御する可能性を検討した。

【実験】グラファイトの化学剥離処理[3]で得られるGO分散液とスペーサを様々な割合で混合し、真空ろ過を行うことでGO/スペーサ複合膜を作製した。スペーサには超高温処理で炭化するナノ材料であるナノダイヤモンド(ND、爆轟法、日本化薬・ダイセル製)とカーボンナノファイバー(CNF、Aldrich製)を用いた。GOのフレークサイズは10~30μm、NDの径は~7nm、CNFの典型的な径/長さは140nm/70μm程度である。この複合薄膜試料をアルゴンおよびエタノールの減圧雰囲気下で1500℃の高温処理を行った。試料の積層構造や欠陥密度はラマン分光法(励起波長:532 nm)で評価した。

【結果】エタノール雰囲気での高温処理後の試料から観察されたラマンスペクトルをFig.1に示す。実線は薄膜表面、破線は内部を示している。積層構造に敏感な2Dバンドに着目すると、GOのみで作製された薄膜では、以前に報告した凝集体GOの場合[1]とは異なり、欠陥の修復が十分ではなく、2Dバンドが不明瞭なため、乱層化率の評価は困難であった。一方、CNFやNDをスペーサとして添加した薄膜では、70-80%の高い乱層化率が観測された。しかも、乱層化率は薄膜状試料(表面近傍)と粉砕した試料(内部構造)でほぼ同程度であった。CNFからもグラファイト構造に起因する2Dバンド等が観測されるが、混合比依存性やGバンド/Dバンド強度比との対応から乱層化率への影響は限定的と考えられる。この結果は、スペーサを添加していない凝集体GOの内部ではAB積層が支配的になることと対照的であり、スペーサによりエタノールの乱層維持効果が試料内部にも波及していることを示す。欠陥に起因するDバンドに着目すると、スペーサを添加した試料からはGOのみの薄膜よりも良好なGバンド/Dバンド強度比が観測された。これより、試料内部だけでなく、表面近傍の欠陥修復においてもグラフェン層間の空隙拡大がエタノールの作用増大に有効であることがわかる。以上の結果から、ナノ炭素スペーサを添加したGOを堆積して、グラフェン層間の相互作用を抑制することにより、優れた物性を持つ単層グラフェンの特長を維持した3次元構造体を形成し、様々な応用技術へと展開する道筋が示された。

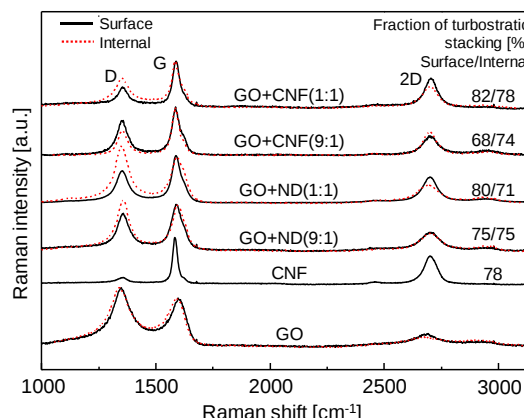


Fig.1 Raman spectra observed from the samples of GO/CNF, GO/ND composite in addition to pristine GO and CNF after thermal process. Spectra were normalized by G-band intensities.

謝辞:本研究の一部は科研費の助成により実施した。ナノダイヤモンド試料は日本化薬 有福様、ダイセル 西川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]許他 第 65 回応用物理学会春季講演会(2018 年春、東京) 17p-C202-15. [3] N. Morimoto et al., Sci. Rep. **6**(2016)21715.