

ナノ炭素材料を添加した酸化グラフェンの還元による単層グラフェン積層膜の形成と層間隔制御効果の検証

Formation of monolayer graphene stacked films by reduction of graphene oxide added with nanocarbon materials and verification of the effect of layer spacing control

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

Osaka Univ.¹, Okayama Univ.² ○I. Tsutsumi¹, C. Ishiguro¹, T. Inoue¹, 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すると、欠陥は修復されるが、同時に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、加熱処理をエタノール雰囲気中で行うと、欠陥修復が進行するだけではなく、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グラフェンが形成する現象を報告してきた[1]。しかし、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、スペーサ材料を添加したGO薄膜を超高温処理してグラフェン薄膜を作製し、その構造をX線回折(XRD)法とラマン分光法で解析することにより、層間隔の拡大やそれによるエタノール作用の内部への波及効果について検証した。

【実験】グラファイトの化学剥離処理[3]で得られるGO分散液とスペーサ材料を混合し、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)とカーボンナノチューブ(CNT、ゼオンナノテクノロジー製)を用いた。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。スペーサによる層間隔への影響はX線回折法(リガク Ultima IV)で調べた。X線回折測定で用いる試料では、作製試料全体の重量に対してシリコン粉末が20wt%となるように混合し、強度および回折角の内部標準とした。

【結果】図は種々の混合比でNDをスペーサとした試料のX線回折パターンである。グラファイトの積層構造に特徴的なC 002回折線に着目すると、GO:ND=10:1の試料の場合に他の2試料と比べて強く観測された。NDの混合比が増えるにつれてグラファイト積層構造からの強度が低下していく。この強度低下と試料中のGO量の対応の有無を検討するため、GOが全てグラファイトとなり、NDは002回折線に寄与しないと仮定してSi 111回折線に対する相対強度を見積もった。その結果、GO:ND=1:1の試料では $I(C)/I(Si)=0.8$ 程度と予想され、観測された0.28は単なるGO量の減少では説明できないことがわかった。この結果は、NDによって、グラフェン層の間隔がランダムに拡大してAB積層構造の形成を抑制し、C 002回折線強度が低下したことを示している。しかし、ラマン分光法による解析の結果、試料内部での欠陥修復は十分ではなく、エタノールの効果が試料内部までに波及していないことが確認された。この結果は、エタノールの層間への拡散にはより層間隔を拡大する必要があることを示唆している。今後、大きなサイズのNDを用いるなどの手段により層間隔を一層拡大し、欠陥の低減を試みる。以上から、ナノ炭素スペーサを添加したGOを堆積させ、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。

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回応物学会春季講演会(2018年春、東京) 17p-C202-15. [3] N. Morimoto et al., Sci. Rep., **6**(2016)21715.

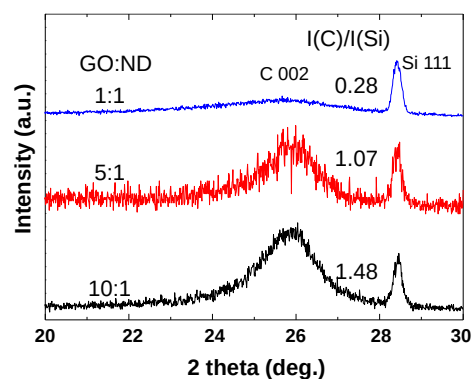


Fig. XRD profiles observed from GO/ND composites after thermal process. Intensities were normalized by the signal from Si(111).