交互滴下法で堆積した酸化グラフェン・スペーサ材料薄膜の 熱処理による3次元積層グラフェン形成

3D graphene fabrication by thermal process of graphene oxide/spacer composite

prepared using layer-by-layer assembly

阪大院工¹,岡山大²⁰戸田 和輝¹,比村 優奈¹,許 梓釗¹,井ノ上 泰輝¹,仁科 勇太²,小林 慶裕¹

Osaka Univ.¹, Okayama Univ. ^oK. Toda¹, Y. Himura¹, Z. Xu¹, T. Inoue¹, Y. Nishina², Y. Kobayashi¹

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

【はじめに】単層グラフェンを3次元に積層するとAB積層化が進行し、層間相互作用により本来の特性が 変質する[1]。3次元積層グラフェンの性能向上には、層間相互作用が抑制され、多層でありながら単層 の性質(2次元性)を示す乱層積層が有効[2]であるが、層数増加に伴う2次元性の低下が課題となってい る。そこで我々は、グラフェン層間にスペーサ材料を添加し、層間隔を物理的に押し広げることによる2次 元性向上効果を検証してきた。前回の応物講演会において、滴下法[3]を用いたグラフェン層間へのカー ボンナノチューブ(CNT)添加による2次元性向上効果について報告した[4]。グラフェン積層膜は、酸化グ ラフェン(GO)とCNTの交互滴下で得られる複合膜を高温で熱処理することにより形成した。本発表では、 CNT添加による2次元性向上の膜厚依存性をより詳細に解析した。さらに、バンドル形成や不均一な分散 が問題となるCNT以外のスペーサ材料として、ナノダイヤモンド(ND)について検討した結果を報告する。 【実験】スペーサ材料にはCNTおよびNDを用いて、滴下法[3]をGOとスペーサに対して交互に適用する ことで層間へスペーサを添加した。GO水分散液は改良Hummers法[5]で合成し、界面活性剤としてテトラ ブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を添加したものである。CNTはSuper Growth法で合成された市販 の単層CNTの水分散液(ゼオンナノテクノロジー社製)を用いた。NDには爆轟法で合成されたNDの水分 散液(ダイセル社製)を用いた。これらの分散液を溶融石英基板上に交互に滴下し、GO層間にスペーサ を添加した。作製した試料に対してエタノール雰囲気中・1200℃で1時間の熱処理を行った。得られた還 元型酸化グラフェン(rGO)とスペーサとの複合薄膜の構造をラマン分光法(励起波長 532 nm)で解析した。

【結果】 複合膜の熱処理により得られた CNT/rGO 積層膜 (CNT/rGO)とrGO積層膜(rGO)の2Dバンドを形状解析した結 果をFig. 1に示す。GOの滴下回数はrGOの膜厚に対応し、T は2Dバンドの2次元成分の比率[6]で、試料の2次元性の指標 となる。前回報告した2Dバンドの強度解析の結果[4]と同様 に、CNT添加によって2次元性が向上していることがわかる。 しかし膜厚の増加に伴い試料の2次元性が低下し、ばらつき が拡大する。これはCNTのバンドル形成などによる不均一な 分散の結果と推定される。Fig. 2は、NDとCNTの水分散液を GO上にそれぞれ滴下し、熱処理後の表面状態をAFMで観 察した結果である。CNT(Fig. 2(a))は不均一に分散している のに対し、ND(Fig. 2(b))はrGO表面にほぼ均一に分散してい る。さらに、粒径分布解析からNDは凝集が抑制された状態で あり、密度制御も可能であることが判明した。すなわち、NDを スペーサとした積層膜ではCNTよりも効果的なスペーサ機能 の発揮が期待される。しかし、積層膜の作製を試みたところ、2





の発揮か期待される。しかし、積層膜の作製を試みたところ、2 Fig. 2 AFM images from (a) CNT and (b) ND dispersed 層目以降のGO付着率が著しく低下するという新たな課題が顕 on GO and after heat treatment.

在化した。これは、NDとGO表面の官能基の相互作用、あるいはそれに伴う表面電荷による反発効果が 原因と考えられる。今後、ND・GO表面状態の制御と滴下条件の検討が必要である。 謝辞:本研究の一部は科研費、阪大フォトニクスセンターの援助により実施した。

[1] S. Latil et al., Phys. Rev. B7 6(2007)201402. [2] T. Ishida et al., APEX 9(2016)025103, R. Negishi et al., Phys. Status Solidi B 257(2020)1900437, Z. Xu et al., Carbon 185(2021)368. [3] Y. Shi et al., ACS Nano 14(2020)15216. [4] 戸田他, 応物2022 春季学術講演会 25a-E102-6 [5] N. Morimoto et al., Sci. Rep. 6(2016)21715. [6] L.G. Cançado et al., Carbon 46(2008)272.