

酸化グラフェンを用いたグラフェン低温合成とその機構の解析

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 複雑理工学専攻

斉木研究室 修士2年，学生証番号:47-166097 篠原拓也

1. 序

グラフェンは原子一層のグラファイトのことで、特異な機械的、電気的性質から次世代のエレクトロニクスや新素材として注目を集めている。しかし、未だ安定した生産手法が確立されておらず、応用化には至っていない。近年、簡便で化学的に大量合成が可能な酸化グラフェン(Graphene Oxide : GO)を種々の還元法を用いてグラフェンに還元する研究が盛んに行われている。その中でも特に、炭化水素雰囲気中での加熱還元法^[1,2]は、他の還元手法に比べてGOの還元率が高いことから広く研究されている。しかし、還元に1000℃以上の処理温度が必須なこと、詳細な還元過程が未解明なことが課題であった。

そこで本研究では、メタン雰囲気中でのグラフェン低温合成とその過程の解析を目的とした。

2. 実験

1). GOからグラフェン低温合成

炭化水素中での加熱還元手法では、炭化水素の熱分解した活性種が還元に寄与されると考えられている。そのため、還元には少なくとも1000℃以上の温度が必要であった。従来手法では実験系を1000℃以上に加熱し還元実験を行っていたため、GO自体も1000℃以上に加熱していた。本研究では、図1に示すようなGOの加熱(赤外線ヒーター)と活性種の生成(タングステン(W)フィラメント)を独立に行える装置を構築して、低温化を試みた。

2). 還元過程の解析

GOは、化学合成過程で発生した多くの官能基や格子欠陥により絶縁物質であることが知られている。一方で、グラフェンは優れた電気特性を示す物質である。本研究では、それらの伝導特性に着目し、物質の伝導度変化のその場観察が可能であるIn-situ電気伝導度測定^[3]を用いて、GOからグラフェンの還元

に伴う伝導度変化をリアルタイムで検出した(図1参照)。その測定とラマン測定とを組み合わせ、GOの詳細な還元過程を調べた。

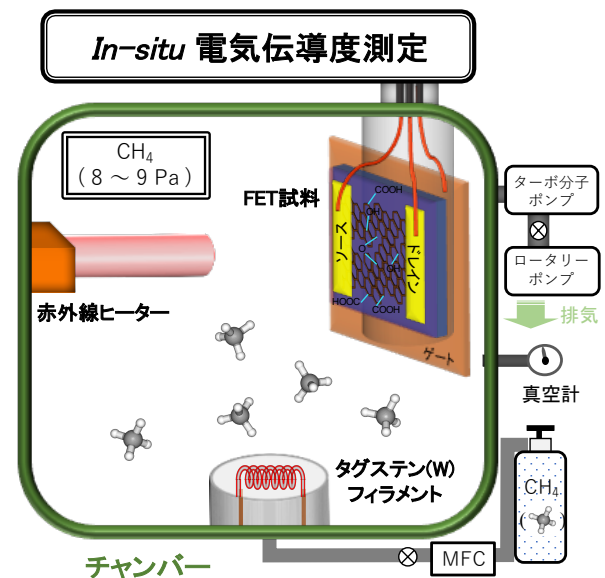


図1. グラフェン低温合成とその過程の解析装置

3. 結果1(GOからのグラフェン低温合成)

In-situ電気伝導度測定の結果を図2に示す。実験は、真空中およびメタン雰囲気中、基板温度580℃で還元実験を行った。開始時点の①では、GOが絶縁体であるため伝導度はゼロに近い値を示した。ここから、徐々に基板温度を上げ、150℃になったところで伝導度が上昇した(約500sec後)。これは、真空中での熱処理によってGOの官能基が脱離し、伝導パスが形成されたことによると考えられる。その後、所望した基板温度(約580℃)まで上げた。この時、温度の飽和に伴い伝導度が飽和した(②)。伝導度と温度が十分に飽和した後、メタンガスを流入した(約1500sec)。この時、伝導度に大きな変化は観測されなかった(③)。その後しばらく経っても伝導度に変化が見られなかったため、Wフィラメントに通電した(約2400sec後)。フィラメント通電直後、伝導度は④まで減少し、直ちに⑤まで急激に上昇した。この時の伝導度は、③の約7倍であった。

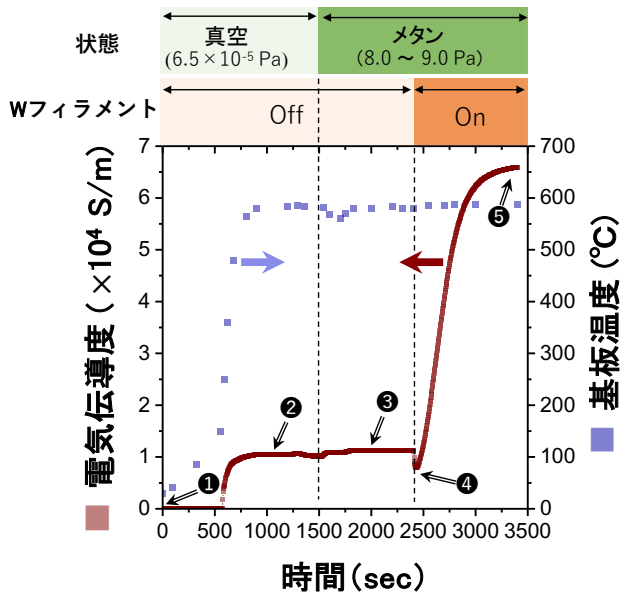


図 2. *In-situ* 電気伝導度測定

In-situ 伝導度測定後、ラマン測定を行った。図 3-(a)が還元前の GO、(b)が還元後の GO のラマンスペクトルである。還元前の GO は、結晶性が非常に低いため、結晶性に由来する 2D ピークが存在しない。しかし、還元後の GO には、明瞭な 2D ピークが出現していることがわかる。従来の還元法において、処理温度 580 °C では、このような明瞭な 2D ピークは出現しない。これらの結果から、W フィラメント通電直後に劇的なグラフェン化の進行が示唆された。

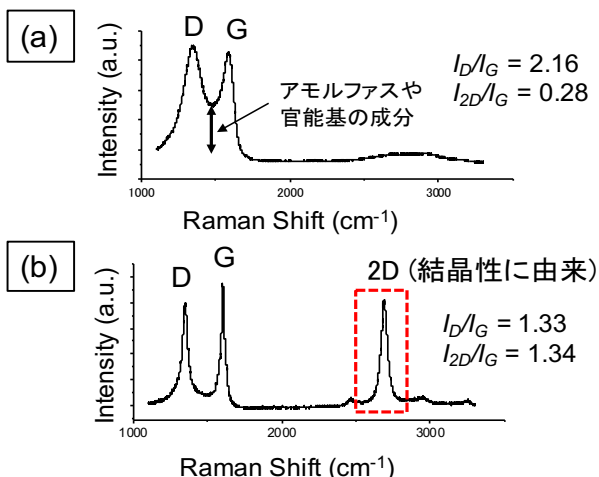


図 3. 還元前(a)と還元後(b)のラマンスペクトル

4. 結果 2(還元過程の解析)

GO の還元機構解明のため、図 2 のグラフ内の①～⑤と同条件で取り出した時の GO のラマン測定を行った。その結果を図 4 に示す。③は、メタン雰囲気中 580 °C で加熱還元を行なった GO である。真空のもの(②)とほぼ変わらないことがわかる。このこ

とは、メタン雰囲気中 580 °C では還元反応が進行しないことを示唆している。④は、W フィラメント通電直後に伝導度が減少したところでの GO で、②や③の GO と比較して、官能基成分のピークが減少していることがわかる。このことから、通電直後の伝導度の減少は、GO の弱結合部分が W フィラメントの熱により解離した活性種によってエッチングされていたことが示唆された。⑤は、伝導度が上昇し飽和した後の GO である。明瞭な 2D ピークが出現していることから、④から⑤にかけて、元々 GO に存在した欠陥、及び④のエッチング過程で新しく発生した欠陥を W フィラメントの熱で解離した活性種によって修復されていたことが示唆された。これらの事から、GO の還元過程においてエッチング過程と修復過程の 2 過程の存在が明らかとなった。また、修復の前にエッチングが起きていたことから、修復の前段階で GO の弱結合部がエッチングされ活性なエッジを形成することで修復を促していたと考えられる。

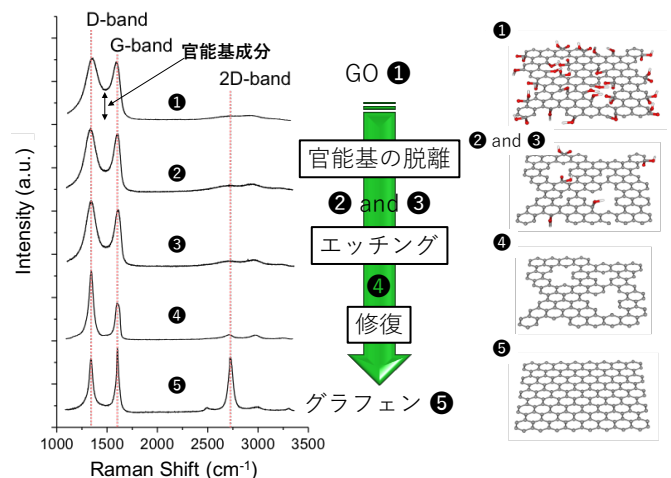


図 4. ラマンスペクトルと結晶構造モデル

5. まとめ

GO 加熱と還元に必要な活性種生成を独立に行える実験系を構築したことで、低温 (580 °C) でのグラフェン化に成功した。*In-situ* 電気伝導度測定とラマン測定を用いたことで、GO の還元過程においてエッチング過程と修復過程の存在を明らかにした。

6. 参考文献

[1] R. Negishi, *et al.*, *Sci.Rep.* **6** (2016) 28936.
 [2] C.Y.Su, *et al.*, *ACS Nano* **4** (2010) 5285.
 [3] S.Obata, *et al.*, *Carbon* **55** (2013) 126.