

研究の背景および本研究の目的

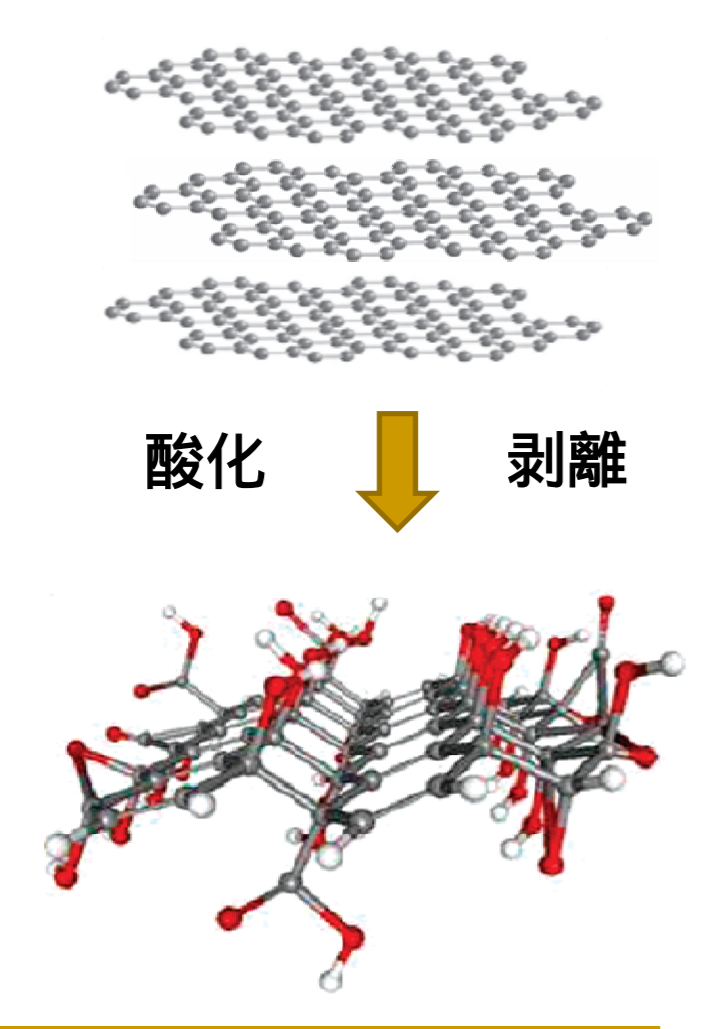
酸化グラファイトの「単層剥離」

単層グラフェン形成手法として、**酸化グラファイト**に注目

市販のグラファイト粉末を酸化水に可溶、超音波印加で**単層剥離**して**酸化グラフェン**を生成

基板に塗布・積層し、酸化グラフェン薄膜を形成

酸化グラフェン薄膜を**還元**し、**グラフェン薄膜化**^[1-3]



本研究の目的

- 化学的薄片剥離による単層酸化グラフェン形成手法の最適化
- 酸化グラフェン薄膜形成手法の比較検討
- 酸化グラフェン薄膜の還元手法の比較検討
- グラファイト粉末の非酸化・直接単層剥離と薄膜形成手法の検討

より導電性の高いグラフェン薄膜形成
グラフェン薄膜の応用可能性の検討

前回の報告: 2008年春季 第55回応用物理学関係連合講演会 27a-P1-39

本研究における実験手法の概要

酸化グラファイト合成と剥離 (1)

- グラファイト粉末 (Aldrich, <20 μm) を濃硫酸中で過マンガン酸カリウムを用いて酸化
- 反応物を濾過後, 5% HCl水溶液と純水で洗浄
- 乾燥した酸化グラファイトを純水中に懸濁させ, 超音波洗浄機にかけて層間剥離



酸化グラファイト合成と剥離 (2)

- グラファイト粉末 (Aldrich, <20 μm) を濃硫酸中で硝酸ナトリウムと過マンガン酸カリウムを用いて酸化
- ろ過をせず, 3wt% 硫酸/0.5% 過酸化水素水の混合水溶液と純水で洗浄, 遠心分離を複数回繰り返して薄片化

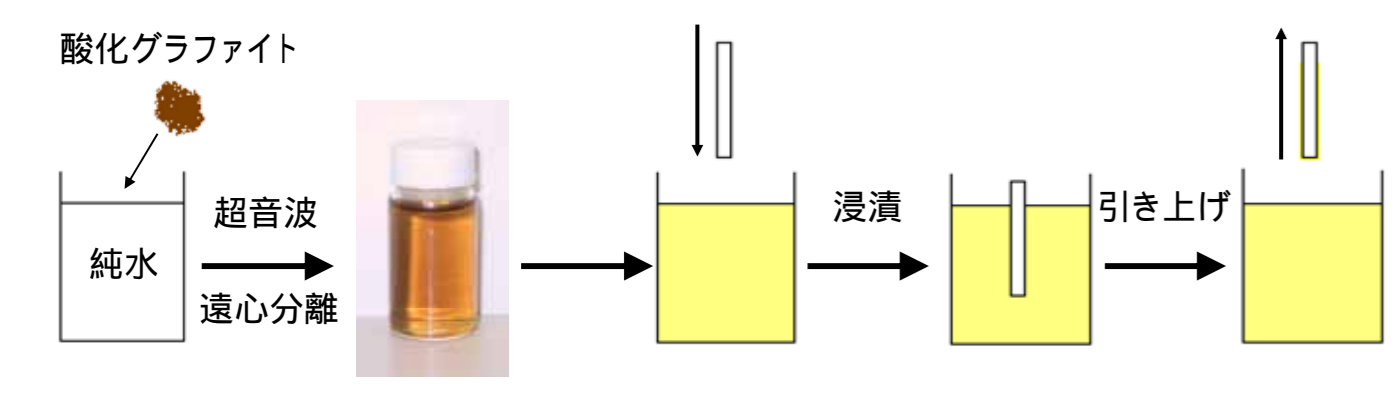
参考文献: S. Hoiruchi et al., JJAP 42 (2003) L1073
M. Hirata et al., Carbon 42 (2004) 2929

極性溶媒によるグラファイトの非酸化直接単層剥離および薄膜形成

- グラファイト粉末をN,N-ジメチルホルムアミド (DMF)に懸濁させ, 超音波洗浄機にかけて層間剥離
- 超音波洗浄機にかけたDMF溶液を遠心分離機にかけ, 上澄みだけ抽出
- 上澄み液を熱したあるガラス基板にキャスト

酸化グラフェン薄膜形成

- 超音波洗浄機にかけた水溶液を遠心分離機にかけ, 上澄みだけ抽出
- 上澄み液をホットプレートで約70℃に加熱
- UVオゾン処理をしたガラス基板を浸漬・引き上げ



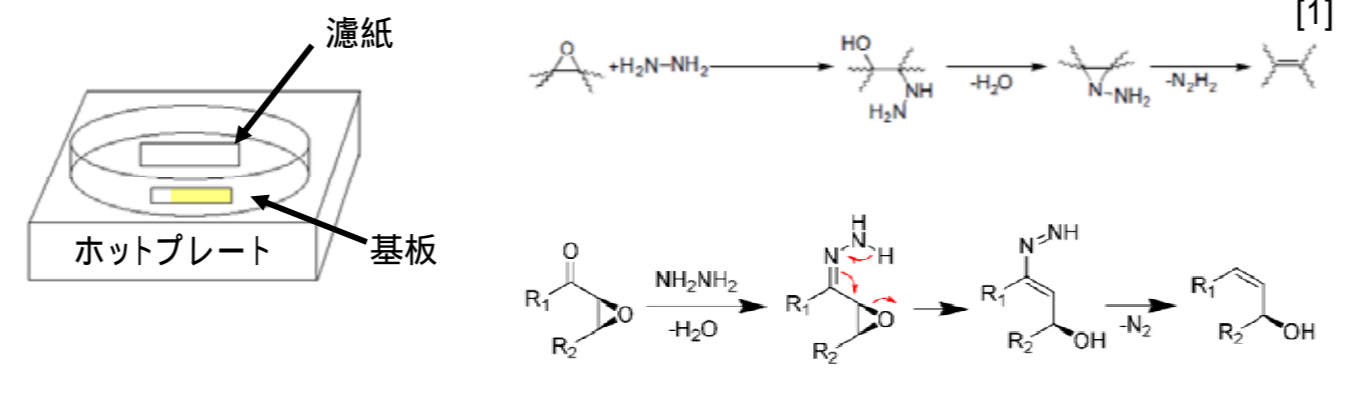
エアブラシによる薄膜形成

- 超音波洗浄機にかけた水溶液を遠心分離機にかけ, 上澄み液を抽出
- 上澄み液をエアブラシの塗料カップにセット
- 加熱した基板に吹き付けて塗布



酸化グラフェン薄膜の還元 (1)

- 化学的還元
- シャーレに基板とヒドラジン水和物をしみこませた濾紙を置き, ふたをする
- ホットプレートで約90℃に加熱, 15分放置。



[1] S. Stankovich et al., Carbon 45 (2007) 1558.

酸化グラフェン薄膜の還元 (2)

- 真空炉による加熱還元
- 真空下, あるいは不活性ガス雰囲気下
- 加熱温度: 700 ~ 1100
- 加熱還元のみ, あるいはヒドラジン還元に加えて加熱還元
- 基板の問題
- 700℃以上の加熱... 光学研磨石英基板を使用
- 基板によっては, 酸化グラフェン薄膜が1000℃程度の加熱で消失 表面粗さの影響?

酸化グラファイト溶液の還元と膜形成

- 超音波洗浄機にかけた酸化グラファイト水溶液を遠心分離機にかけ, 上澄み液を抽出
- バイアルに溶液, 純水, アンモニア水, ヒドラジン水和物を入れ攪拌 (溶液は茶褐色から黒色に変化)
- 95℃に設定したオープンに1時間入れる
- 得られた溶液を加熱した基板に吹き付けて塗布

参考: Dan Li et al, Nature Nano 3 (2007) 101

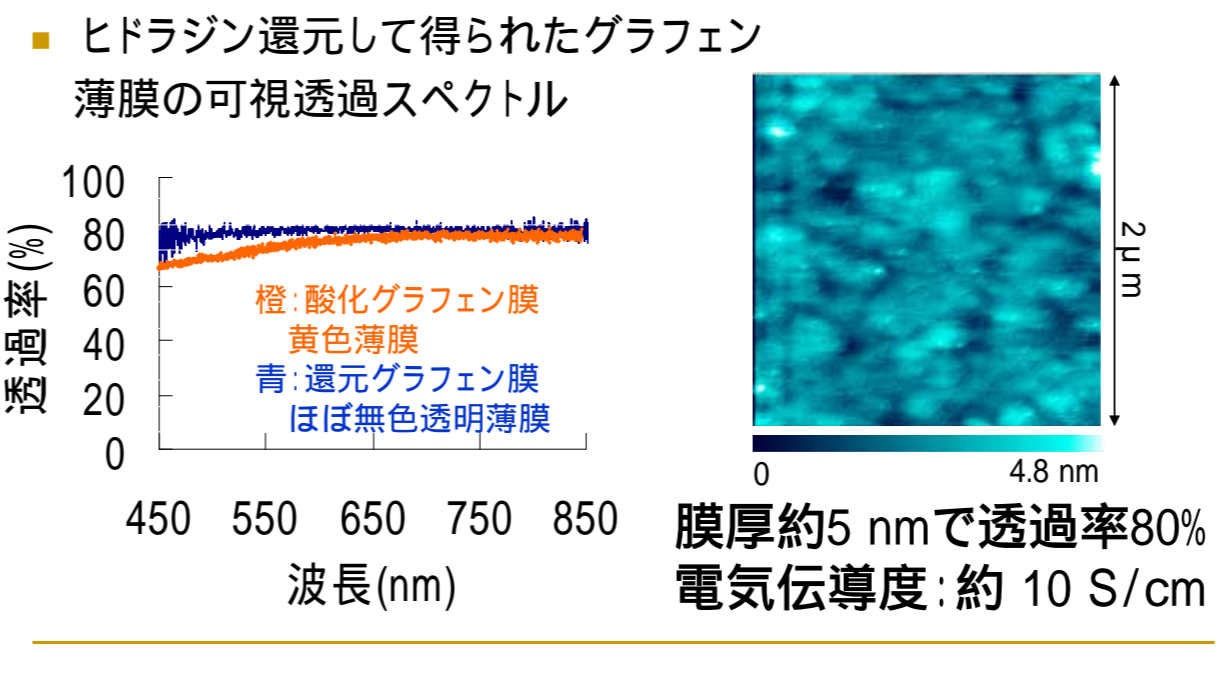
加熱による電気抵抗変化の測定

- a: 酸化グラフェン薄膜 (ヒドラジン還元無し)
- b: ヒドラジン還元を行った酸化グラフェン薄膜
- c: DMF中で剥離したグラフェン薄膜

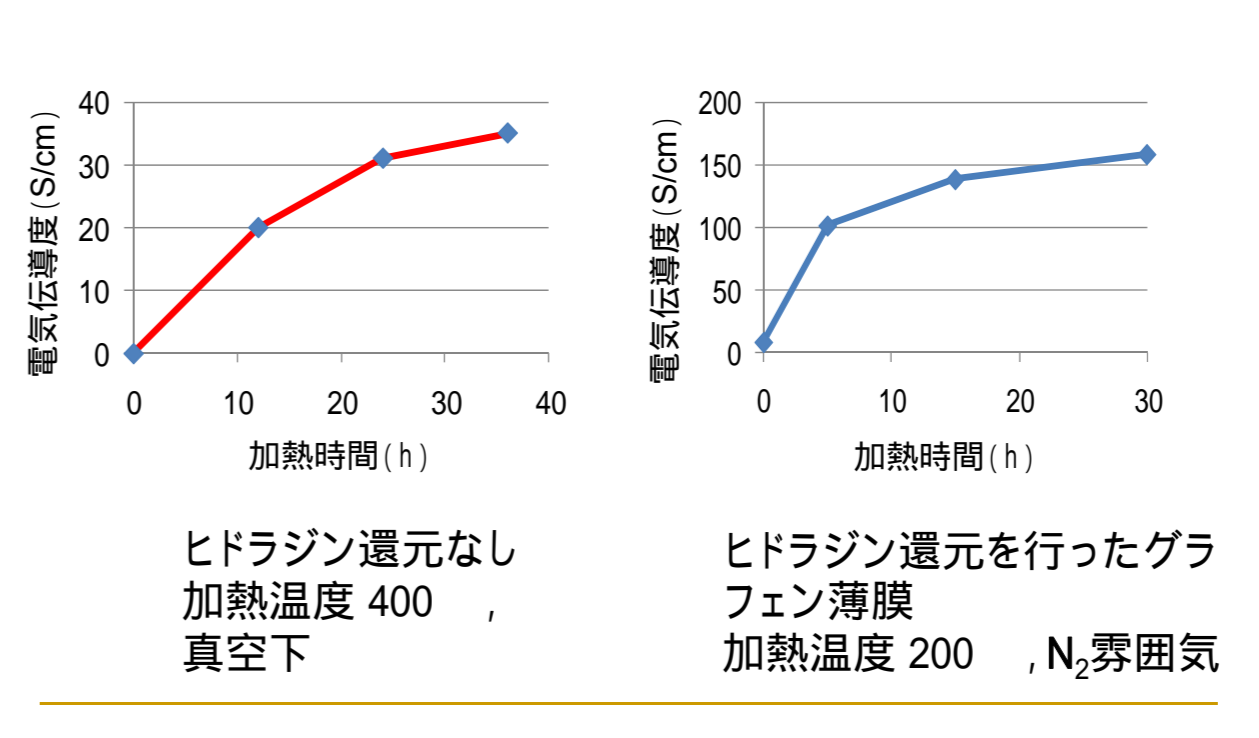
いずれも真空下, 700℃まで加熱
昇温速度: 1.5℃/min

前回の報告 (2008春季応用物理学会)

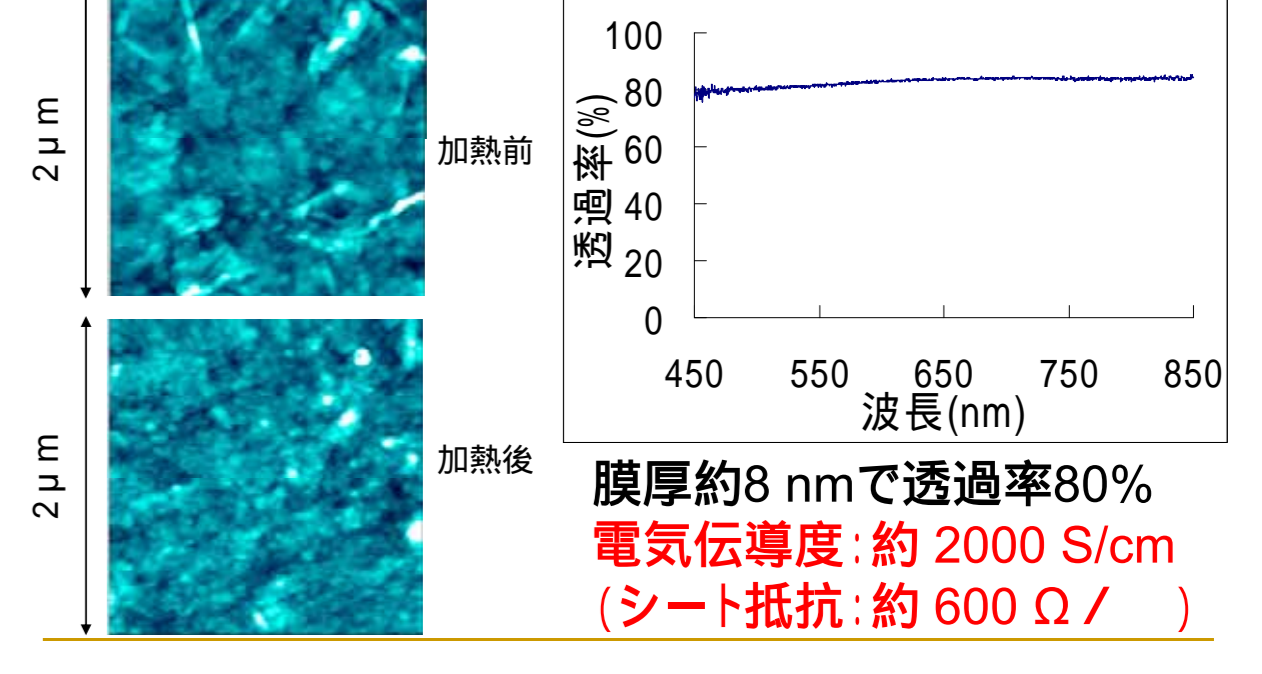
グラフェン薄膜の可視透過スペクトルとAFM像



加熱による電気伝導度変化

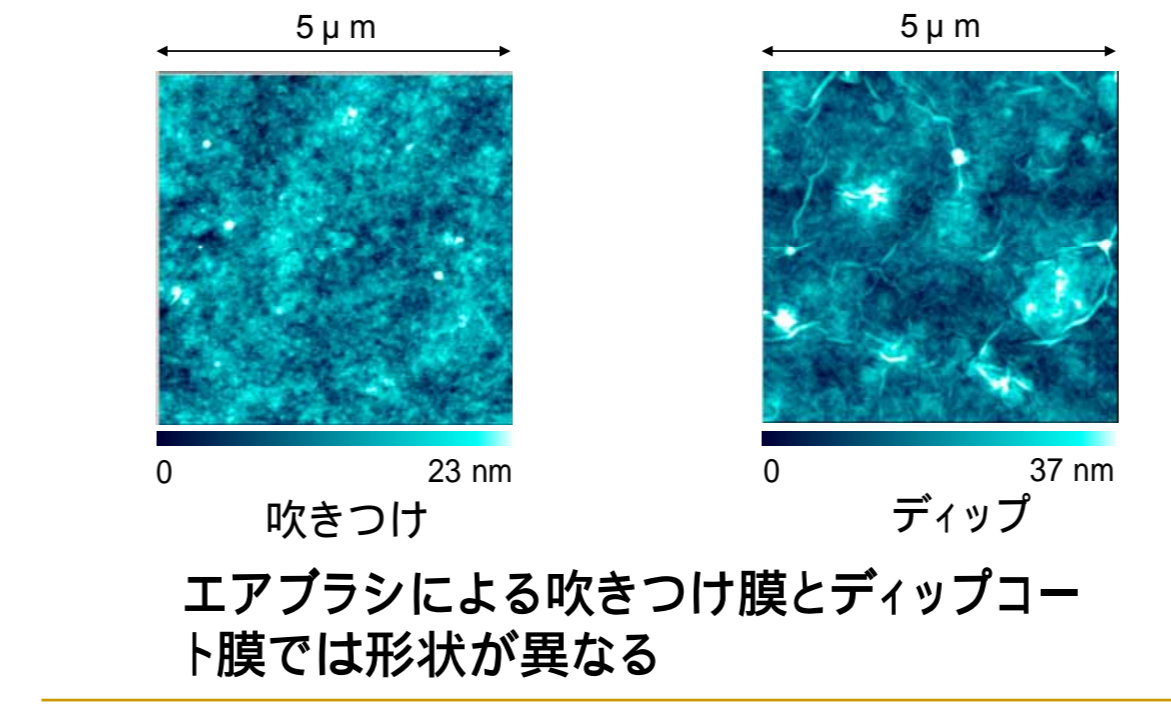


1100℃真空加熱したグラフェン薄膜のAFM像と可視透過スペクトル

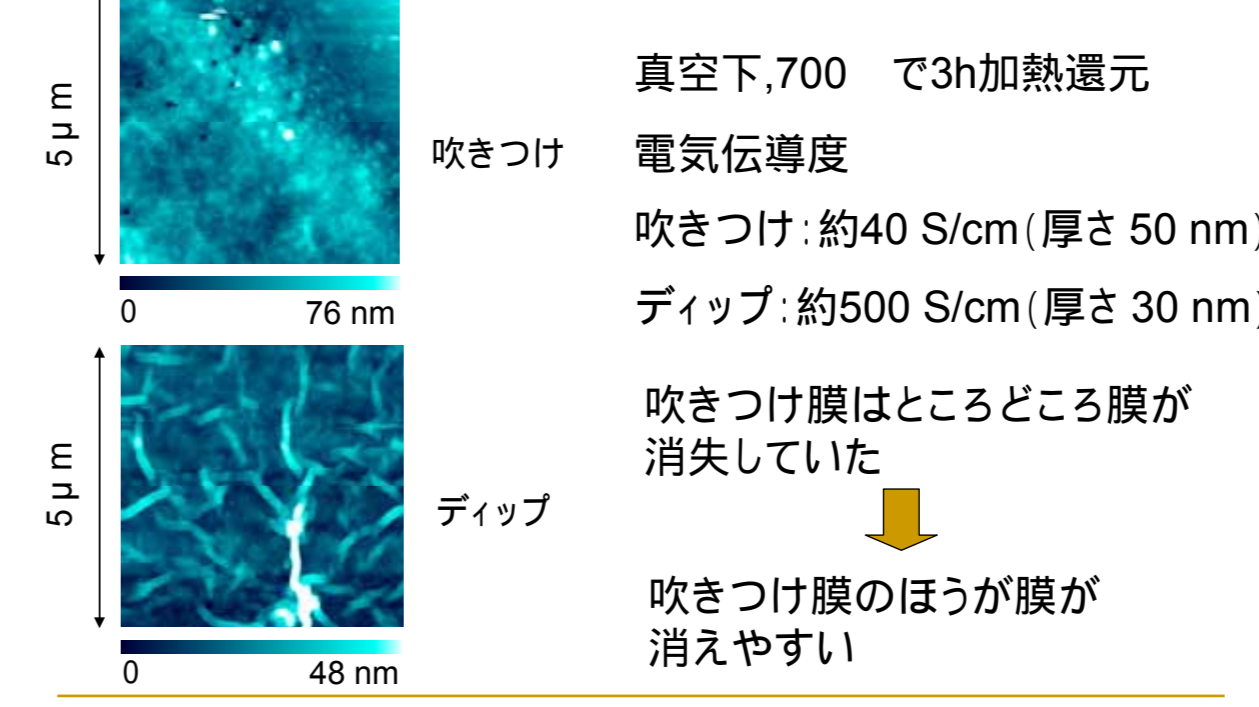


今回の実験結果

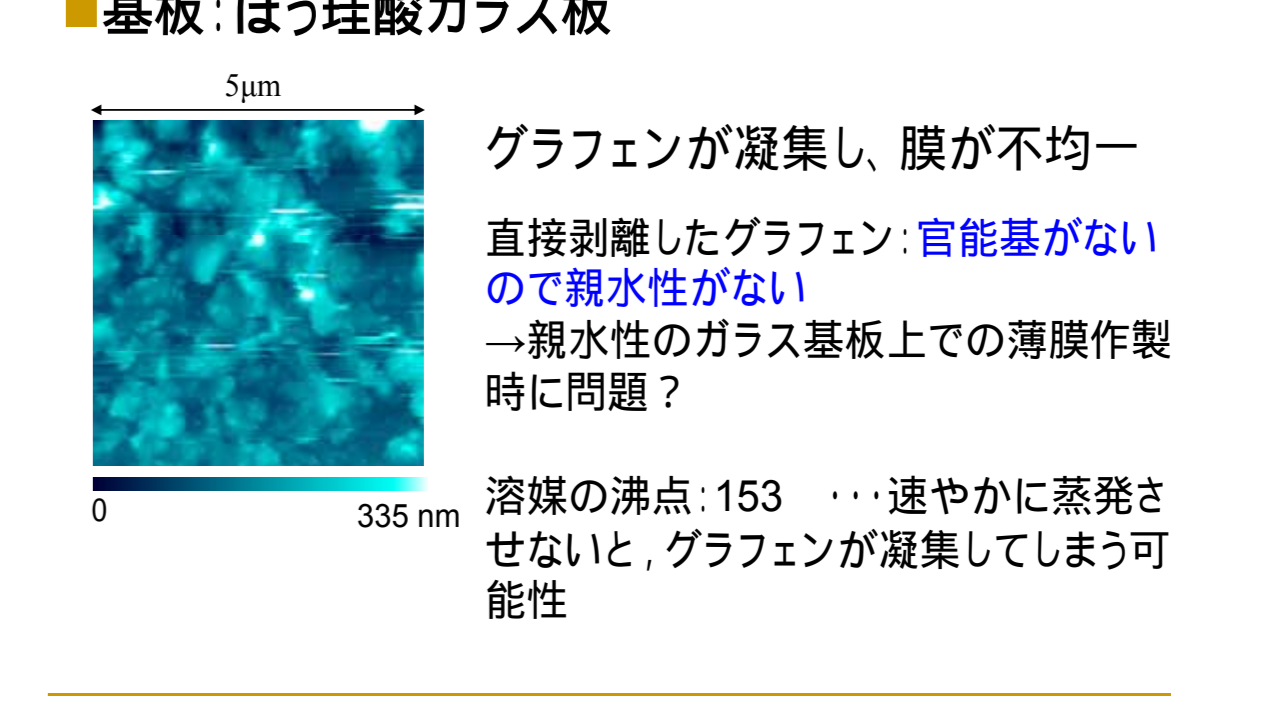
薄膜作製法による薄膜形状の違い



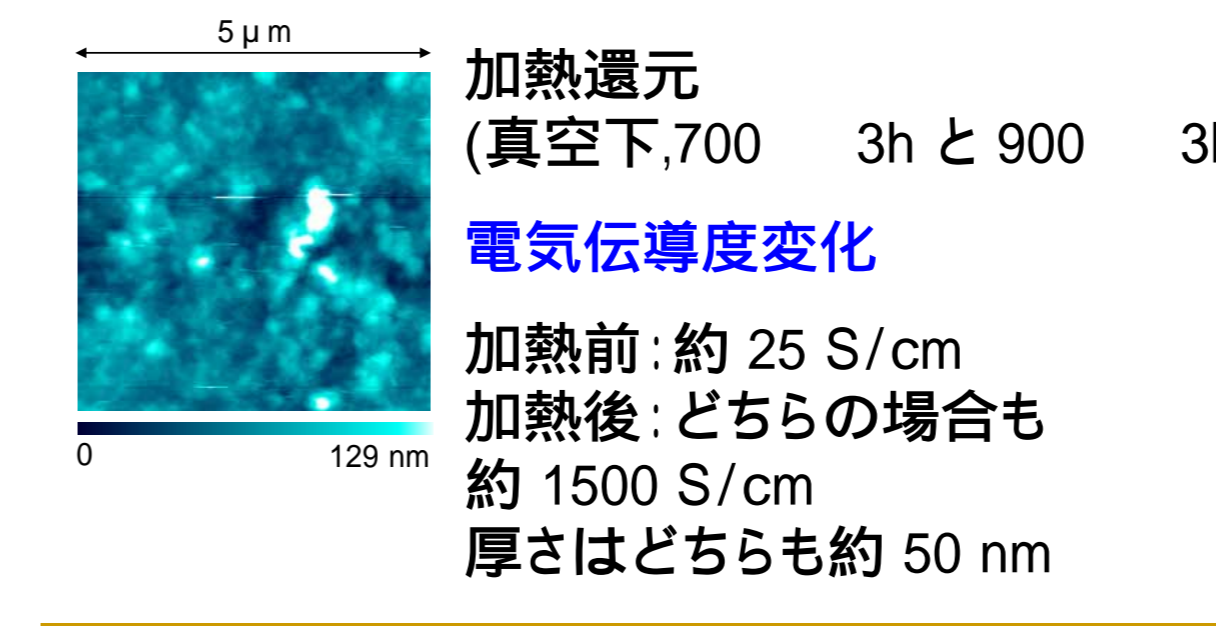
加熱後の吹き付け膜とディップコート膜



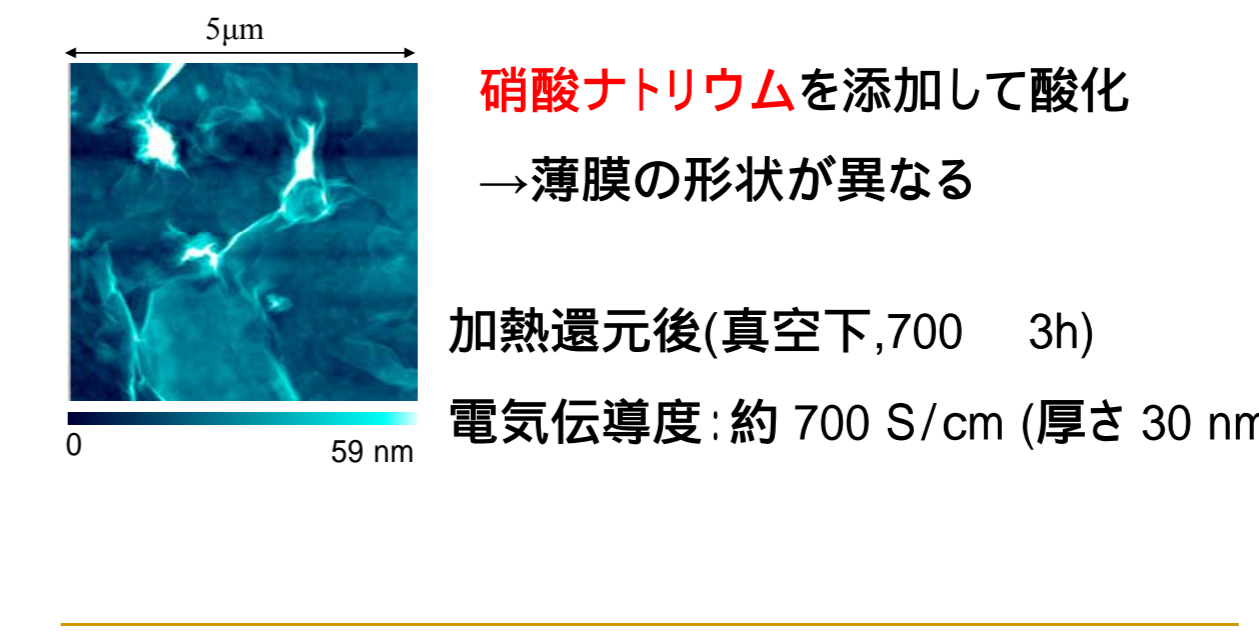
DMF分散グラフェンキャスト膜のAFM像



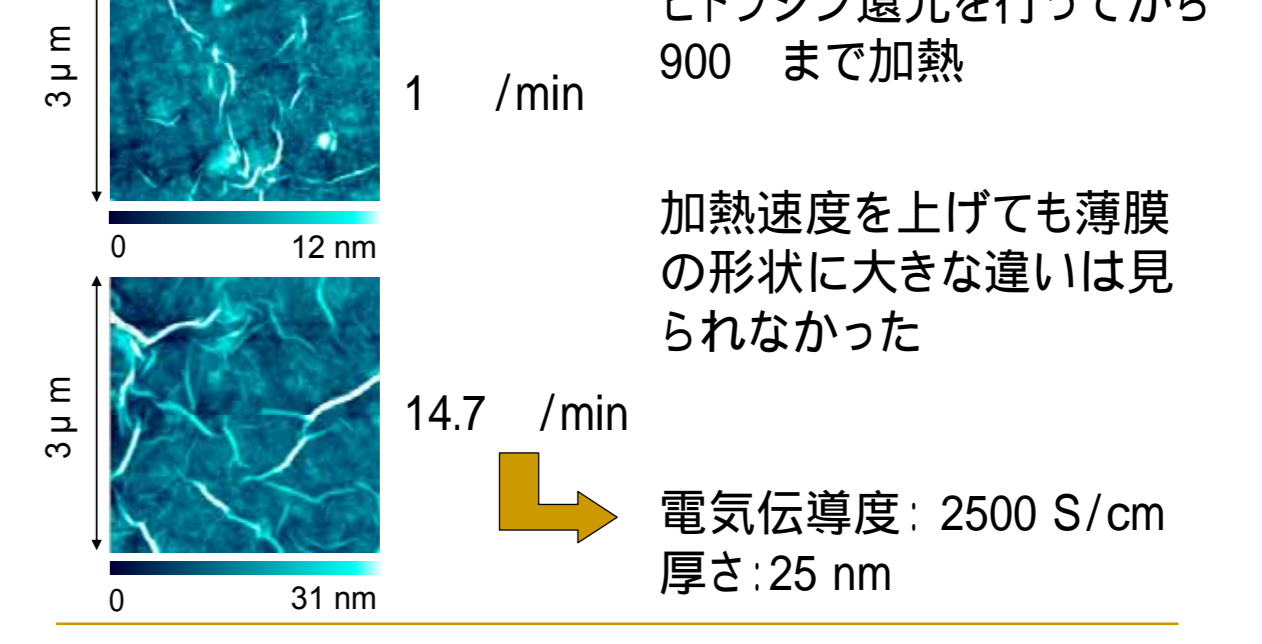
還元酸化グラファイト溶液から形成した薄膜



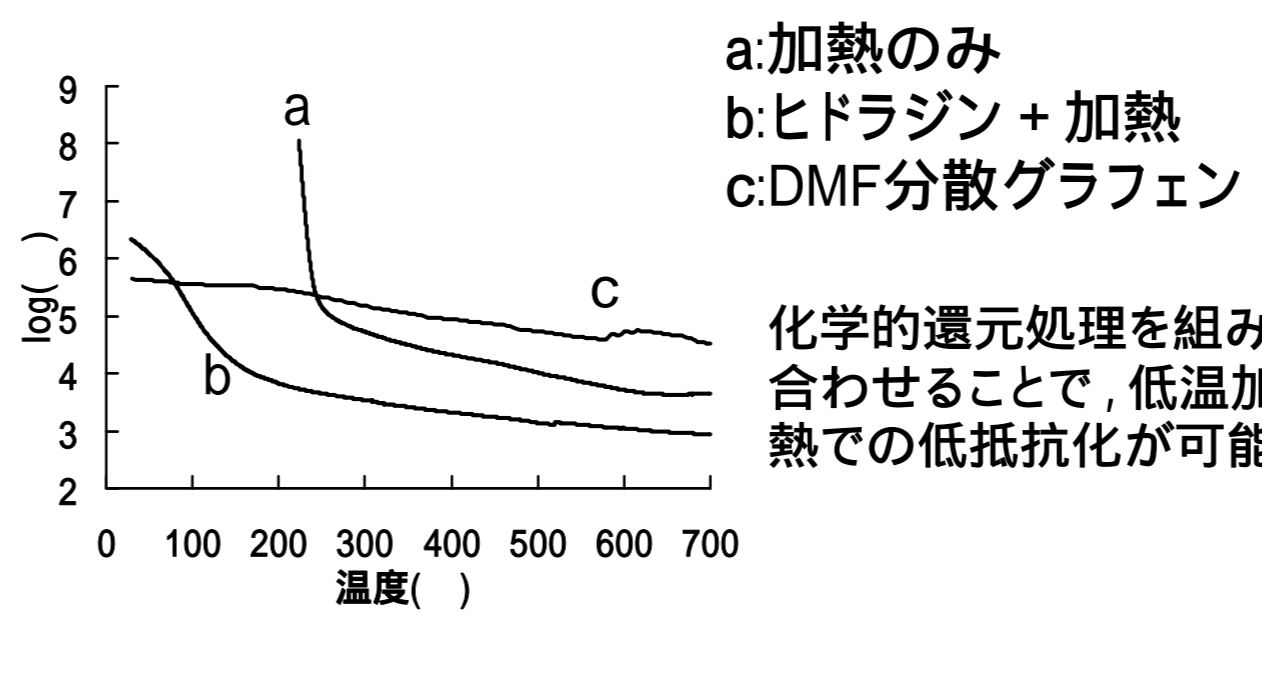
異なる酸化方法で作製した酸化グラファイトの薄膜



加熱速度の違いによる薄膜の形状の違い



加熱による電気抵抗変化の比較



高温加熱による電気伝導度変化の比較

- 加熱のみとヒドラジン還元 + 加熱
- 昇温速度: 1℃/min
- 降温速度: 5℃/min
- 加熱のみ
- 900℃ 3h: 約 1000 S/cm (厚さ 25 nm)
- ヒドラジン還元 + 加熱
- 900℃ 3h: 約 1200 S/cm (厚さ 15 nm)
- 1000℃ 3h: 約 1600 S/cm (厚さ 15 nm)

結果のまとめ・現状の問題点・今後の展望

まとめ

- ヒドラジン還元を行ったから加熱を行ったほうが抵抗値が低くなる
- 吹き付け膜とディップ膜では形状が異なる
- 加熱を行うと吹き付け膜の方が消失しやすい
- グラファイト粉末はDMF中で分散・剥離できるが, 薄膜作製には不向き

現状の問題点

- ディップコート: 再現性がなく, 決まった厚さの膜を作るのが困難
- 吹き付け: 高温加熱をしないと, ところどころ膜が消失
- ヒドラジン還元を行ったとき膜が厚いと, ところどころに気泡が発生
- ディップコートで作製したGO膜を還元した後, 再びディップすると膜がはがれる
- 吹き付けで作製したGO膜を還元した後, もう一度吹き付けてヒドラジン還元を行うと膜から気泡が出現する

今後の展望

- 加熱時間や加熱速度を変えることで伝導度に大きな変化が見られるか? 最適な加熱時間, 加熱速度の追求
- 薄膜形成手法のさらなる追求
- 薄片がより平坦に密集した薄膜の形成
- 他の酸化, 剥離, 還元手法の追求
- より大きい単層薄片の剥離
- 電子共役系に欠陥を生じない酸化還元手法