

グラファイトの層間化学反応を利用したグラファイトナノシートの作製

Preparation of graphite nanosheet using intralayer chemical reactions of graphite

神戸大理¹, 物質・材料研究機構², ○(M1)白木 秀岳¹, 安達 裕², 内野 隆司¹

Kobe Univ.¹, NIMS², ○Hodaka Shiraki¹, Yutaka Adachi², Takashi Uchino¹

E-mail: 234s210s@stu.kobe-u.ac.jp

【序論】グラファイトはファンデルワールス力により弱く相互作用した二次元層の集積体であるため、酸化反応によりその層間に様々なイオンや分子を挿入することができる。このようにして得られた化合物はグラファイト層状化合物 (GIC) と呼ばれ学術、応用の観点から数多くの研究がなされてきた[1]。しかし、近年グラファイトとブレンステッド酸の混合物の加熱により GIC が非酸化条件で作製可能であると報告された[2]。また近年、我々の研究グループは、六方晶窒化ホウ素 (h-BN) 粉末と H_2SO_4 との反応により作製した h-BN / H_2SO_4 層間化合物を NH_3 の気相と反応させることで層間で $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 結晶が配向生成し、その結果 h-BN シートの剥離が進行することを報告した [3]。そこで本研究では、これらの手法を応用し、グラファイト/ブレンステッド酸層間化合物を作製し、層間での酸・塩基中和反応を利用することでグラファイトナノシートを作製した。また、得られたグラファイトナノシートの発光特性を調べた。

【実験】粒径 $44\mu\text{m}$ のグラファイト粉末と 95% H_2SO_4 及び 85% H_3PO_4 の混合懸濁液をオートクレーブを用いて 200°C で 24 時間加熱して層間化合物を作製した。加熱後の懸濁液に NaHCO_3 水溶液を反応させ、遠心分離を行いその上澄み液を分離した。上澄み液を 1-ペンタノールで溶媒抽出した後、Si 基板に滴下し、乾燥後の試料の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を観測した。また、得られた溶媒層を濃縮し、その発光スペクトルを測定した。

【結果と考察】酸として H_3PO_4 を用いて作製した試料の AFM 画像を Figure 1. に示す。厚みが $1.5\sim 6.0\text{nm}$ 、幅が数百 nm のシートが多数観測された。単層グラフェンの厚みが 0.3nm であることから、 $5\sim 20$ 層程度のグラファイトナノシートが剥離されたと考えられる。Figure 2. に溶媒抽出層の発光及び発光励起 (PL-PLE) スペクトルを示す。用いた酸に依存せず約 0.16eV の間隔で複数のフォノンサイドバンドを伴う発光が観測された。この結果は、観察された発光がグラファイトナノシートに固有の発光種に由来することを示唆している。

【参考文献】

- [1] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *J. Adv. Phys.* **51**, 1 (2002).
- [2] N. I. Kovtyukhova, *et al. Nat. Chem.* **6**, 957 (2014).
- [3] T. Tsujimura and T. Uchino *ACS Omega* **6**, 6482 (2021).

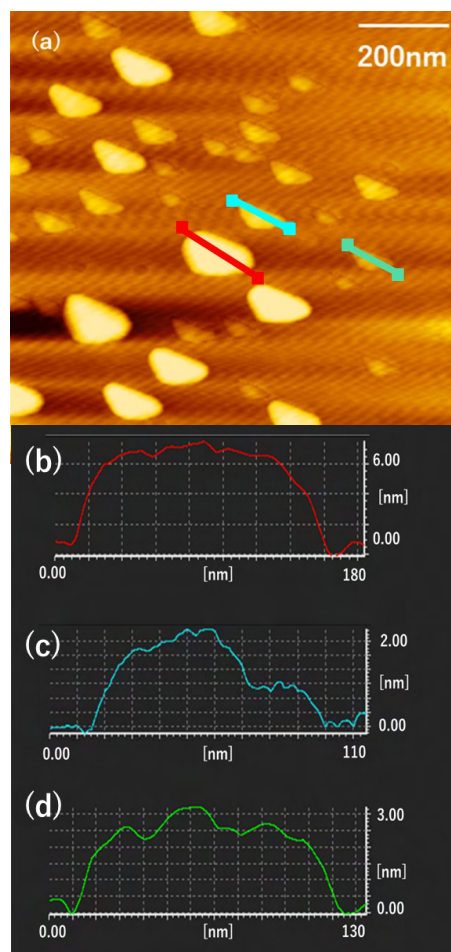


Figure 1.(a) AFM images of extracted solvent dried on a Si substrate. (b), (c) and (d) are cross-sectional profiles of red, blue and green lines, respectively, in (a).

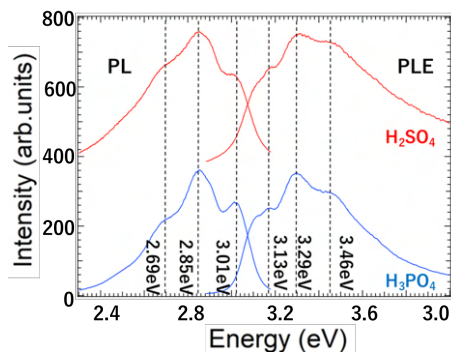


Figure 2. Photoluminescence (PL) and Photoluminescence excitation (PLE) spectra of graphite nanosheet dispersed in the concentrated solvent. Excitation and monitor energies for the PL and PLE spectra are 3.26 and 2.82eV , respectively.