



Title	Investigation on bulk-scale synthesis and application of randomly stacked multilayer graphene with high crystallinity
Author(s)	Xu, Zizhao
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92909
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (許 梓釗)	
論文題名	Investigation on bulk-scale synthesis and application of randomly stacked multilayer graphene with high crystallinity (高結晶性を有するランダム積層・多層グラフェンのバルクスケール合成と応用に関する研究)
論文内容の要旨 Since the strong interlayer interaction of AB-stacked graphene in bulk form degrades the superior property of single-layer graphene, the formation of randomly stacked graphene is required to apply the high performance of graphene to macroscopic devices. However, conventional methods to obtain bulk-scale graphene suffer from a low crystallinity and/or the formation of a thermodynamically stable AB-stacked structure. The first part of this dissertation developed a novel approach to produce bulk-scale graphene with a high crystallinity and high fractions of random stacking by utilizing the porous morphology of graphene oxide (GO) sponge and an ultrahigh temperature treatment of 1500–1800 °C with ethanol vapor. Raman spectroscopy indicated that the obtained bulk-scale graphene sponge possesses a high crystallinity and a high fraction of random stacking of 80%. The large difference in the random-stacking fraction between the sponge and the aggregate samples confirmed the importance of the accessibility of ethanol-derived species into the internal area. By investigating the effect of treatment temperature, a higher random-stacking fraction was obtained at 1500 °C. Moreover, the AB-stacking fraction was reduced to less than 10% by introducing cellulose nanofiber as a spacer to prevent direct stacking of graphene. The second part of this dissertation provided a promising approach to prevent the strong interlayer interaction is the staking order reduction of graphene, where the graphene layers are rotated in-plane to form a randomly stacking structure. To effectively decrease the stacking order of multilayer graphene, nanospacers, cellulose nanofibers or nano-diamonds (NDs), was incorporated in a formation process of porous graphene sponges and formed mixed-dimensional heterostructures. This study conducted an ultrahigh temperature treatment at 1500 °C with ethanol vapor for the reduction and structural repair of graphene oxide sponges with different concentrations of the nanospacers. Raman spectroscopy indicated an obvious increase in the random-stacking fraction of graphene by adding nanospacers. The X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that a small amount of the nanospacers induced a remarkable decrease of ordered graphene crystalline size in the stacking direction. It was also confirmed that a layer-number increase during the thermal treatment was suppressed by the nanospacers. The increase in the random stacking fraction was attributed to the efficient formation of randomly rotated graphene through the ethanol-mediated structural restoration of relatively thin layers induced by the nanospacers. This stacking-order-reduced graphene with bulk scale is expected to be used in macroscopic applications, such as strain sensor in wearable devices. In the third part of this dissertation, the reduced graphene oxide (rGO) and the rGO/ND sponge were employed as strain sensors. Graphene shows promise as an alternative material for strain sensors, due to its excellent properties, which can overcome the limitations of conventional metal ones. However, current graphene-based strain sensors are fabricated from chemically rGO and suffered from low linearity and large hysteresis in sensor response as well as high initial resistance. These issues should be caused by functional groups and defects remaining on the rGO. Herein, highly crystalline rGO was employed for the fabrication of the strain sensor. The porous rGO sponge with low defect density was prepared in bulk scale via the ethanol-associated ultra-high temperature process. The obtained rGO sensor exhibited improved linearity, low initial resistance, and small hysteresis owing to the high crystallinity of the rGO. Composite of rGO/ND, which has a role as nanospacer to separate the rGO layers, was found to be very effective to enhance the sensitivity. In this study, high crystallinity and random-stacking fraction were achieved in the bulk-scale rGO sponge, overcoming the limitations of conventional metal-based and graphene-based strain sensors. This makes it a promising candidate for applications such as human motion detection and automated logistics transportation.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (許 梓 釗)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	小林 慶裕
	副 査	教授	小野 寛太
	副 査	教授	関谷 毅
	副 査	教授	根岸 良太 (東洋大学理工学部)

論文審査の結果の要旨

本論文は、酸化グラフェン (graphene oxide, 以下GO) を原材料とした高温プロセスによるランダム積層・低欠陥の多層グラフェン構造体形成、およびその歪センサへの応用に関する研究開発について一連の成果をまとめたものである。論文は序論となる1章と結論を含めて6章から構成されている。

序論となる第1章では、本研究の背景、目的及び論文の構成を示している。まず本研究で対象とする材料であるグラフェンの物性や典型的な成長方法について紹介した後、グラフェンの応用研究においては積層構造の制御やバルクスケールでの合成技術の開発が課題となっていることを述べている。バルクスケールでのグラフェン応用技術として、典型例である歪センサ素子をはじめ、様々な応用例を紹介している。それを踏まえて、バルクスケール合成という課題解決のため、本研究では、安価に大量合成可能なGOを出発物質とし、凍結乾燥法を利用して3次元積層したスポンジ状GOを作製し、その高温処理でグラフェン化する手法を提案している。さらにグラフェンの直接積層を防止し、層間の相互作用を低減してグラフェンとしての特性を向上させるため、GOにスペーサ材料を添加する新たな手法を提案している。

第2章では、本研究におけるターゲット材料であるグラフェンを作製するための出発物質となるGOの合成方法やそれをを用いた多孔質スポンジ状GOの作製、およびその高温処理によるグラフェン化のプロセスについて説明している。さらに、ラマン分光法やX線回折 (XRD) 法など、本研究で用いる主な構造解析の手法について概要をまとめている。

第3章では、第1章で提案している多孔質スポンジ状GOの高温熱処理によりランダム積層・低欠陥の多層グラフェン構造体を形成する手法の処理条件について詳細に検討している。エタノール雰囲気中の反応性条件において1500～1800℃という超高温での熱処理をおこなうことにより、ランダム積層比率が80%以上のバルクスケールグラフェンを形成することに成功している。しかもグラフェンの標準的な合成法である化学気相成長法によるグラフェンに匹敵する低い欠陥密度も達成している。エタノールを含まない処理条件で得られた試料や、稠密な構造をもつ凝集体GO試料での構造解析結果との対比に基づき、本研究によるプロセスで高いランダム積層率が得られるメカニズムを提案している。積層グラフェンで層間の直接接触を防いで層間隔を拡大し、その2次元性をさらに向上させる目的で、スペーサ材料をGOと複合化する新たなアプローチも提案している。スペーサ材料としてセルロースナノファイバ (CNF) を用いた結果、グラフェンの物性が失われるグラファイト構造 (AB積層) の比率を10%以下に低減することに成功している。

第4章では、スペーサ材料の添加がグラフェンの積層構造に及ぼす効果について詳細な検証を試みている。スペーサ材料としては、第3章で用いているCNFに加え、炭素の同素体で高温でも安定なナノ材料であるナノダイヤモンド (ND) の添加効果を解析している。ラマン分光法での構造解析から、スペーサ材料の添加でランダム積層の比率が大幅に増加することを明らかにしている。さらにXRD法による構造解析から、少量のスペーサ材料の添加で多層グラフェンの積層方向の結晶子サイズが著しく減少する結果を得ている。特に、熱処理前のスポンジ状GOでの構造解析結果との対比から、スペーサ材料の添加は熱処理でGOをグラフェン化の際の積層構造形成を抑制する現象を見出している。スペーサ材料によるランダム積層増加効果はこの抑制現象に起因するというメカニズムを提案している。積層構造に対するスペーサ材料の依存性について、NDの方が積層サイズを効果的に低減できることを観測している。これは、高濃度に添加するとCNFは凝集してスペーサとしての効果を発揮できないのに対し、NDでは分散性が維持されることによることを明らかにしている。

第5章では、これまでの研究で得られたランダム積層・低欠陥のバルクスケールグラフェンを歪センサ材料に応用する可能性について検討している。従来の金属素子や化学的に還元したGOからなる歪センサと比較して、感度の向上やヒステリシスの低減、さらには線形の応答を示すセンサ動作範囲の拡大に成功している。特にNDをスペーサとして添加した場合に著しい感度の向上を観測している。しかしながら、添加するNDが過剰となると、逆に感度が低下するという現象も得ている。これらの結果を踏まえて、スペーサを添加したランダム積層グラフェンによる歪センサ動作のメカニズムを提案している。

第6章は全体の総括であり、本論文の内容をまとめるとともに、本論文の成果の将来展望について述べている。

以上のように、本論文は応用物理学、特にナノ材料科学の発展に寄与するところが大きい。グラフェンの応用に向けて重要な課題である高結晶性を有するランダム積層・多層グラフェンのバルクスケール合成の基盤となる技術について確立しており、学术界・産業界での今後の発展に大きく寄与するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。