



ナノカーボンを用いた機能性複合材料と新しい展開

Processing and Evaluation of Nano-Carbon Based Sintered Composites

川崎 亮

Akira KAWASAKI

東北大学大学院工学研究科 教授

Professor, Graduate School of Engineering, Tohoku University, JAPAN

抄 録

グラフェンを分散強化相として用いたCMC複合材料は、グラフェンの優れた物性および機械的性質を反映した機能性・構造材料となることが期待され、シナジー効果が得られる場合には、さらにユニークな機能性が付加される可能性がある。ここでは、グラフェンの作製方法を概観した上で、その中の一つである酸化グラフェン(GO)を還元してグラフェン(rGO)を得る方法に着目する。GO/金属酸化物セラミックス粉末の均一分散混合する方法について述べ、それら混合粉末の焼結緻密化による複合材料(CMC)の作製と機能特性の新しい展開について述べる。特徴的な微視組織形成について紹介し、電気的特性からユニークな機械的性質、そして熱電機能特性への展開など、グラフェンを用いた機能性複合材料と今後の応用について展望する。

ABSTRACT

Graphene has excellent physical and mechanical properties so that the use of graphene as reinforcement for structural composites is very attractive to produce exceptional mechanical/functional properties and unique physical/chemical characteristics. Graphene/metal oxide composites have received great attention because of their synergetic effects possibly provided by the combination of metal oxides and graphene. The preparation of uniformly mixed GO/metal oxide hybrid and the fabrication of its ceramic matrix composites are demonstrated by the use of chemically derived graphene which is the exfoliation of graphene oxide (GO) and subsequent reduction to graphene (rGO). The unique functional properties endowed by graphene to rGO-CMCs such as enhanced electrical conductivity, thermoelectric performance and improved mechanical properties are overviewed.

1 はじめに

グラフェン(graphene)は、 sp^2 結合した炭素原子がハニカム構造を持つ単層シートであり、グラファイト(graphite)の基本構成ユニットとして知られている^[1]。それを単体として効率的に分離すること

は非常に難しく、つい最近まで直接工業的に利用されることはなかった。Novoselovらがスコッチテープを用いた機械的剥離法でグラフェンの単離に成功したのが2004年で、彼らとその極めて優れた物理的性質を明らかにしたことで、グラフェンの実用的利用価値の高さが示された^{[2][3]}。現在、室温での高

い移動度 ($200000 \text{ cm}^2 (\text{V} \cdot \text{s})$) から半導体材料, 透光性の高さから太陽電池などの透明電極, エネルギー貯蔵材料や各種センサー, 生体機能デバイス, そして機能性構造用複合材料に至る広範な応用が期待されている^{[4]-[6]}。

極めて優れた電気伝導性, 熱伝導性, 安定性, 表面特性は魅力的である一方, 2次元構造で然も非常に優れた機械的性質を持つことが, 機能性構造用複合材料への応用に対して更に魅力的なものにしている。sp²結合によりグラフェンの面内の弾性率は0.5~1 TPa, 引張強度は130 GPaに達することが報告されている^{[7],[8]}。また, 2次元構造を持つことは, カーボンナノチューブ (CNT) やグラファイトなどの炭素同素体よりも比表面積が大きく^[9], 母材との接触面積が広がることから界面相互作用が大きくなり, 電子・フォノン・応力などをさらに有効に伝達することが出来る。これらの特性は機能性構造用複合材料の分散強化相として重要であり, どのような材料 (ポリマー, 金属, セラミックスなど) をマトリックスにする場合でも同様である。また, 高い圧力で成形するプロセスでは, 中空状のCNTはバックリングや構造破壊しやすいが, 平坦な2次元構造のグラフェンはそれを回避することができる。このように, 平面的2次元構造を持つことが, これまで幅広く研究されてきたCNTやグラファイトよりも機能性構造用複合材料への応用を有利なものにしている。また, 一般に高温高圧下で製造される金属系およびセラミックス系複合材料の分散強化相として適していると考えられる。

図1は, グラフェン複合材料に関する論文数の変遷を示したものである^[6]。2004年以降, 公表論文

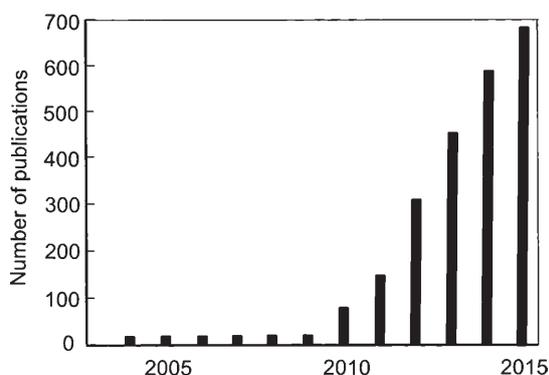


図1 グラフェン複合材料に関する論文数^[6]
Fig. 1 Publications of graphene reinforced composites^[6].

数は急速に増加しており, グラフェンの分散複合相としての注目度を見てとることが出来る。基本的にポリマー系複合材料は相対的に作製が容易であるため, ポリマー系複合材料に関する論文数は金属系複合材料 (MMC) やセラミックス系複合材料 (CMC) に比べて多い。これは, CNT分散強化型複合材料の研究が開始された時の傾向と似ている^[10]。

しかし, ポリマー系複合材料はヤング率や機械的強度が低いため, 構造用材料として不十分である。最近, 図2に示すようにグラフェンを分散強化相に用いたMMCおよびCMCに関する論文数が増加しており, これらの分散強化相としてグラフェンへの関心の高さが表れている。今後, 宇宙航空, 自動車用に対するMMC, 航空機用軽量高寿命材やジェットエンジン用部材, 高温電子部材などに対するCMC複合材料へのグラフェンの応用が期待されている^[6]。

グラフェンを分散強化相として用いたCMC複合材料は, グラフェンの優れた物性および機械的性質を反映した機能性・構造材料となることが期待され, シナジー効果が得られる場合には, さらにユニークな機能が付加される可能性がある。本稿では, グラフェンの作製方法を概観した上で, その中の一つである酸化グラフェン (GO; graphene oxide) を還元してグラフェンを得る方法 (rGO; reduced GO) に着目する。GO/金属酸化物セラミックス粉末の均一分散混合する方法について述べ, ナノ粒子担持体の機能性と応用, さらにそれら混合粉末の焼結緻密化による複合材料 (CMC) の作製と機能特性の新しい展

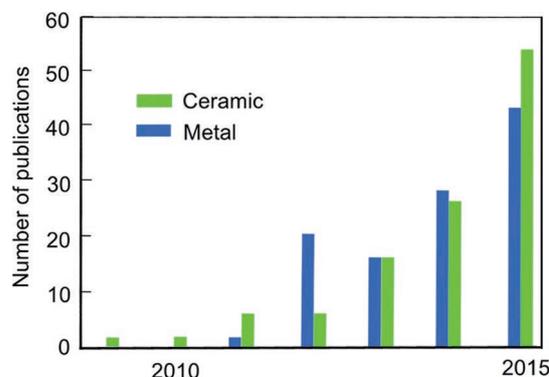


図2 グラフェン複合材料 (MMC, CMC) に関する論文数^[6]
Fig. 2 Publications of graphene reinforced metal composites (MMCs) and ceramic composites (CMCs)^[6].

開について述べる。特徴的な微視組織形成について紹介し、電気的特性からユニークな機械的性質、そして熱電機能特性への展開など、グラフェンを用いた機能性複合材料と今後の応用について展望する。

2 グラフェンの作製方法と問題点

グラフェン複合材料に関する研究の急速な増加は、そもそも研究に必要な量の高品質なグラフェンが生産・供給できるようになってきたことがその背景にあると思われる。グラフェンの作製法は、表1に示すようにボトムアップとトップダウンアプローチがある。

CVD（化学気相成長法）は、1000°C程度の高温でCH₄などの炭化水素ガスを用いて、銅やニッケルなどの金属表面に結晶性の高いグラフェン膜を生成する方法である^[11]。高純度で結晶性の高い<10 nmの few layer graphene (FLG) を作製できる。Niは、高温で炭素固溶量が多く、固溶した炭素が冷却過程でNi表面に析出するときにグラフェンを形成する^[12]。Cuの場合炭素固溶量が少ないが触媒性が高く、生成したC_xH_xが表面近傍で過飽和状態となってグラフェンが核発生・成長するものである^[13]。両者とも広い面積を結晶性の高いグラフェンで被うことができる。PETへ転写することによる、例えばポリマー透明電極が報告されている^[14]。

エピタキシャル成長法は、高純度SiC基材を超高真空下で1200~1500°Cに加熱することによって、表面のSi原子が昇華し、残された炭素原子が再配列してグラフェン層が生成されるものである^[15]。しかし、異なる結晶面での成長パターンが異なることやグラフェン層数の制御が難しいことが指摘されている。

機械的剥離法は、HOPG (highly-oriented pyrolytic graphite) をスコッチテープで剥離していく方法で、

結晶性が高く高品質な単層および数層のグラフェンが得られる^[2]。Novoselovらによって初めて単層のグラフェンが分離され、生産性は低い基礎研究や高性能デバイス研究の先駆けとなっている^[3]。

CNTのUn-zipping法は、グラフェンを円筒状に丸めてできたカーボンナノチューブ(CNT)を切り開くことによってリボン状のグラフェンを作製する方法である^[16]。例えばArプラズマエッチングにより切り開いて、結晶性の高い高品質なグラフェンナノリボンが得られる。

化学的方法の代表例は、グラファイトを一度酸化処理して酸化グラフェン(GO)を生成し、それを溶媒中に剥離・分散させた後に、還元することによってグラフェン(rGO)を得る方法である^[17]。GOを生成する最も有名な方法がHummer's法^[18]で、グラファイトの各層はヒドロキシル基、エポキシ基、カーボニル基などの官能基で修飾される。グラフェンは疎水性であるが、GOは親水性であるため、水の分子は各層間にまで容易に浸透し、超音波振動を加えることで剥離し、分散する。殆どが単層にまで剥離され、安定なコロイドを形成する。スピンコート塗布により基板上にGOを成膜でき、官能基の変換によって新たな物性の付与もできる。これを熱還元、光還元、化学的還元などで還元することでグラフェン(rGO)化する方法である。現在、熱還元法が最も効果的な方法と考えられている。

機械的剥離法、CVD法、CNTのUn-zippingによって高品質で結晶性の良いグラフェンを作製できるが、生産性が低く大量には作製出来ない。そのため基礎研究に向いているが、産業的な生産には不向きであり、依然としてデバイスへの利用に至っていない^[19]。

一方、GOは化学的溶液プロセスであり、生産性が高く大量に作製できるため、還元されたrGOは実用的な素材として有力視されている^[6]。デバイスやナノ複合材料への応用と、その安価に大量に生産できる可能性は非常に魅力的である。ただし、全ての官能基を取り除くことは難しく、欠陥やひずみも残存し、完全なグラフェンにまで修復するのは難しい面がある。rGOには欠陥が含まれており、電気的性質や熱的性質はグラフェンと同等とまでは至らない。しかし、極端な電気的性質を求めない限り、依然として優れた導電性、機械的性質、フレキシビリティ

表1 グラフェンの作製方法
Table 1 Graphene preparation processes.

bottom up approach	<ul style="list-style-type: none"> • chemical vapour deposition (CVD) • thermal epitaxial growth
top down approach	<ul style="list-style-type: none"> • mechanical exfoliation • un-zipping • chemical exfoliation

ティー、比表面積、シナジー効果などを有しており、その機能性を活かした幅広い応用と実用化が期待されている。最近、GOを結晶性の高いrGOに修復する研究も進んでおり^{[20]-[22]}、もし、GOから結晶性が高く高品質なrGO化が可能になれば、より高機能なデバイスやナノ複合材料の実用化が可能になると考えられる。

以降では、rGOの複合化の可能性と実際の例を述べ、rGOを用いた特にセラミックス系複合材料の今後について検討する。

3 rGO/ナノ粒子の担持体と複合材料

rGOを用いた複合体は、ナノ粒子担持体とその複合材料であり、グラフェンとナノ粒子、グラフェンとマトリックスの相互作用によって優れた機能特性を発現し、さらにシナジー効果によって新しい機能特性を生み出すことができる。様々な材料の組み合わせが考えられ、この新規な複合体は drug delivery^[23]、lithium ion battery^[24]、supper capacitors、透明電極^[25]、導電性高強度複合材料^[26]など幅広い応用が期待されている。rGOを用いた複合体を実現するために基本的に重要なことは、①グラフェンシートへの官能基の修飾、②グラフェンの再凝集が無い均一な分散、③グラフェンとナノ粒子の均一混合、④界面構造と機能特性の理解、⑤rGOの皺や折り曲げの制御などである。特に重要な点は、如何に両者を均一に分散・混合するかであり、凝集があると電氣的・光学的・磁氣的性質に悪影響を及ぼし、特性向上に繋がらないことになる。これらの要件を満たすために数多くの研究が行われたが、依然として不十分であり、チャレンジする余地が残されている。

rGOと金属酸化物ナノ粒子の分散・混合には、in situ法^[27]とex situ法^[26]がある。in situ法は、rGO表面に直接ナノ粒子を析出・成長させる方法である。この方法では、ナノ粒子のサイズ、形態、品質の制御が難しい点が指摘されている。一方、ex situ法はrGOとナノ粒子を準備し、それぞれ分散させた後に混合する方法である。したがって、高品質で微細なナノ粉末を利用でき、サイズや表面状態を適切に制御することができる。ただし、分散性を良くするために有機分散剤を用いることは、残存した分散剤が複合体の特性に悪影響を及ぼすことやその除去に化

学的洗浄や高温での熱処理が必要であり多くの場合適切ではない。最近、分散剤を用いないヘテロ凝集法が提案され、その有効性が報告されている^[26]。

rGO/金属酸化物ナノ粒子担持体に関する研究に比べて、それらをさらに焼結緻密化した複合材料、そしてその機能特性に関する研究はまだ少ない。rGO/金属酸化物複合材料では、マトリックスとの接触面積が広くなり、圧縮残留応力によって界面密着性も高くなることから、界面相互作用が大きくなるので、むしろ有効に機能特性の向上が期待できる。先に述べたように、グラフェンの優れた物性および機械的性質を反映した機能性・構造材料となることが期待され、シナジー効果が得られる場合には、さらにユニークな機能性が付加される可能性がある。したがって、rGOを分散強化相として用いたrGO/金属酸化物複合材料は、今後さらに検討を進めていくべき重要分野である。

4 rGO/Al₂O₃ 複合材料

本稿で一例として取り上げるrGO/金属酸化物複合材料は、Hammer's法によって作製したGOをヘテロ凝集法によって金属酸化物粉末と混合し、その混合粉末を放電プラズマ焼結（SPS）によって緻密化したものである。SPS焼結法は、真空中で加圧しながら高温焼結を行う方法であるため、混合粉末の焼結緻密化と熱還元が同時に進行する利点がある。

4.1 GO/Al₂O₃の均一混合

金属酸化物セラミックス粉末は、pHを調整することにより正あるいは負に帯電することが知られており、ゼータ電位がゼロになるpH（zero point charge; ZPC）が存在する^[28]。Al₂O₃粉末のZPCは約pH9であるため、それ以下で粒子は正に帯電する（図3）。

一方、GOの表面および端部はエポキシド、カルボキシル基グループ、ヒドロキシル基に覆われ、その数も十分多いためゼータ電位はpHに依存せず、ほぼ一定の負の値に保たれる^[26]。ゼータ電位の絶対値が30 mVであると安定なコロイドを形成することが知られている^[29]ので、この条件でそれぞれ作製した安定なコロイドを混ぜ合わせると、GOとAl₂O₃粒子間に有効な引力が生じてヘテロ凝集する。

Al₂O₃コロイドをGOコロイドに滴下すると、加

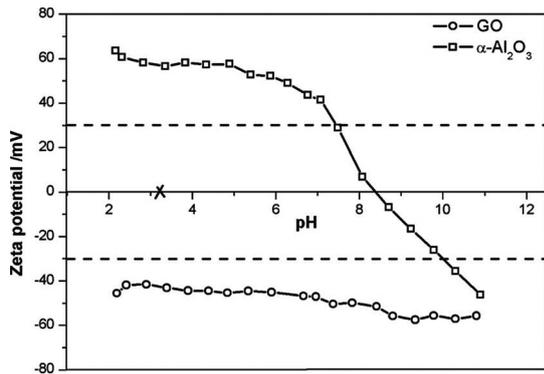


図3 GOとAl₂O₃のゼータ電位とpHの関係^[26]

Fig. 3 Zeta potential of GO and α -Al₂O₃ as a function of pH in aqueous dispersions; the cross denotes the pH adopted for preparation^[26].

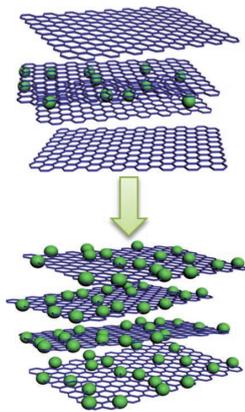


図4 GOとAl₂O₃粒子の付着の模式図^[26]

Fig. 4 Metal oxide particles partially adhered and completely adhered by GO^[26].

えられたアルミナ粒子は、GO表面に逐次付着することになる(図4)。均一に分散付着するため、すべてのGO表面が覆われるまでアルミナコロイドを滴下でき、GOの量を変化させて混合することができる。図5(a), (b)に示すように、非常に薄いGOがAl₂O₃粒子表面に付着している様子がわかる。図5(c), (d)ではGOに被覆されている多数のAl₂O₃粒子が明確に観察された。このように、Al₂O₃粒子間に分散したGOは均一であり、低い濃度から高いGO濃度まで均一に分散混合された混合粉末を作製することができる^[26]。

4.2 rGO/Al₂O₃ 複合粉末のSPS焼結と組織^[26]

GO/Al₂O₃混合粉末の焼結緻密化には放電プラズマ焼結(SPS)を用いた。SPS法は、真空中で加圧しながら高温焼結を行う方法であるため、焼結緻密

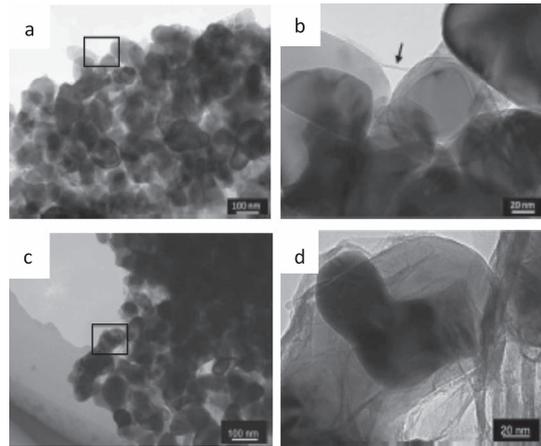


図5 GO/Al₂O₃混合粉末のTEM観察結果^[26]

Fig. 5 TEM photos of GO/Al₂O₃ hybrid with GO content of 1.92wt% (a)(b) and 11.5wt% (c)(d). (b) is a magnified part of the box in (a). (d) is a magnified part of the box in (c) which shows a single Al₂O₃ particle wrapped by GO sheet^[26].

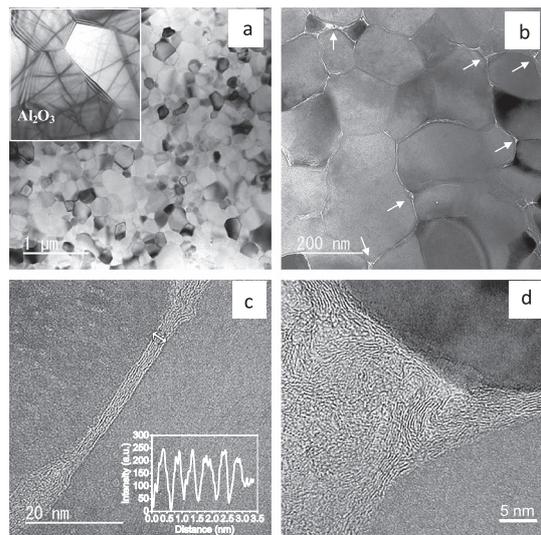


図6 FLG/Al₂O₃複合材料の微細組織^[30]

Fig. 6 TEM images of FLG/Al₂O₃ composite. (a) Matrix composed of fine grains in comparison to monolithic Al₂O₃ ceramic (inset). (b) 2D FLG platelets constructed 3D network; the arrows indicate triple junctions where FLG platelets are highly wrinkled. (c) A single platelet of FLG. (d) A typical triple junction containing highly wrinkled FLG^[30].

化と熱還元が同時に進行する利点がある。熱還元されたrGOの品質については、次節で述べる。

SPS焼結体は、ほぼ理論密度にまで緻密化された。焼結体の平均粒径は166 nmであり、図6(a)に示すように非常に微細な組織で、rGOは粒界に存在しており(図6(b))、均一に様に分布している。

Al₂O₃ 単相焼結体の平均粒径が 1429 nm であることから、均一に分散した rGO によって、粒成長が効果的に抑制されていることがわかる。また、一軸加圧焼結にもかかわらず、組織的な異方性は見られなかった。高分解能透過電子顕微鏡観察から、図 6(c) に示すように、典型的な rGO は 6 層構造で、その層間隔は約 0.5 nm であり、グラファイトの層間隔 0.334 nm より広く、GO の厚さ 0.7 nm より狭い。10 層以上の rGO は観察されなかったことから、これらを few layer graphene (FLG) と呼ぶことにする。粒界の一部では、rGO の重なりが見られる (図 6(c))。rGO の体積分率が大きくなると重なり傾向が大きくなり、このような重なりは、隣り合う rGO が接触し、連続的なネットワークを形成するのに重要な役割を果たすことになる。ただし、平均の厚さが必然的に厚くなることは避けられない。このように 2 次元的な rGO が粒界に均一に分散し、それらが 3 次元的に連結したネットワーク構造をした特殊な組織を形成している。

図 7 は、大気中で rGO/Al₂O₃ 複合材料を加熱し、rGO を燃焼させて、Al₂O₃ マトリックスから完全に除去した後の TEM 写真である^[30]。2 次元のナノギャップが 3 次元的に連結しており、rGO の 3 次元ネットワーク構造を裏付けている。

興味深いことは、粒界 3 重点では、図 6(d) に示すように、非常に複雑な皺状に重なり合った構造になることである。これは SPS 焼結のち密化過程で生じたものであり、FLG が非常にフレキシブルであることに起因している。(この構造は特異な機械的性質と関係するが後述する。)

以上のように、FLG は平坦で基本的に粒界にあり、均一にマトリックスに分散しており、その組織的構

造は 2 次元の FLG が互いに重なり合い連結した 3 次元ネットワーク構造を形成している。

4.3 GO の熱還元と rGO の品質

図 8 は、GO/Al₂O₃ 複合粉末と rGO/Al₂O₃SPS 焼結体を XPS で分析した結果である。SPS 焼結後は、C=O 成分はほとんど無く、1 つのピークとなり、SP² 結合が回復されていることを示している。また、弱い C-O ピークはあるものの、酸素の残量は非常に少ないと判断される。

グラフェンの品質は、一般にラマン分光法により ID/IG 比で議論される。D は defect バンド (1350 cm⁻¹)、G は graphite バンド (1780 cm⁻¹) であり、欠陥が増えると ID/IG 比は増加する。

ラマン分光法による議論は文献に譲るが、SPS 焼結された rGO/Al₂O₃ 複合材料は、少量の酸素などの欠陥は残されているものの rGO は十分熱還元され、グラフェン化されたと報告されている^[26]。

5 rGO/Al₂O₃ 複合材料の電気的特性とシナジー効果^[26]

図 9 に室温の電気伝導率と rGO 体積分率の関係を示す。Al₂O₃ は絶縁体であるので十分還元された rGO のパーコレーションによって導通し、rGO の連結性が次第に増加していることを示している。

パーコレーション理論に基づいてフィッティングすると、パーコレーションしきい値は、0.38 vol% であることがわかった。これは、ディスク状分散相を仮定したしきい値 (0.13 vol%)^[31] より少し大きな値である。しかし、興味深いのは Rulらが報告した CNT/Al₂O₃ のしきい値 (0.64 vol%)^[32] よりもかなり

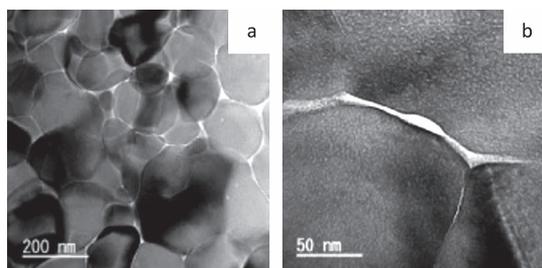


図 7 rGO/Al₂O₃ から rGO を除去した、ポアの 3 次元ネットワーク構造^[30]
Fig. 7 TEM images show voids and clean grain boundaries after burn-off for 20 h^[30].

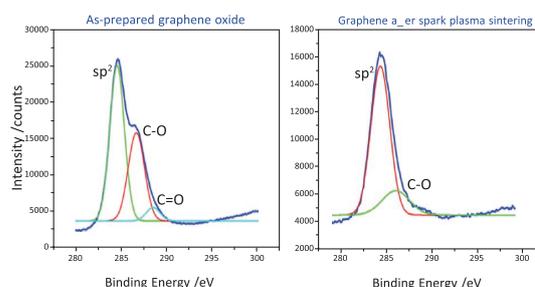


図 8 GO と rGO/Al₂O₃SPS 焼結体の XPS 分析結果^[26]
Fig. 8 High resolution C 1s XPS spectra of GO and FLG after sintering at 1300 °C, respectively^[26].

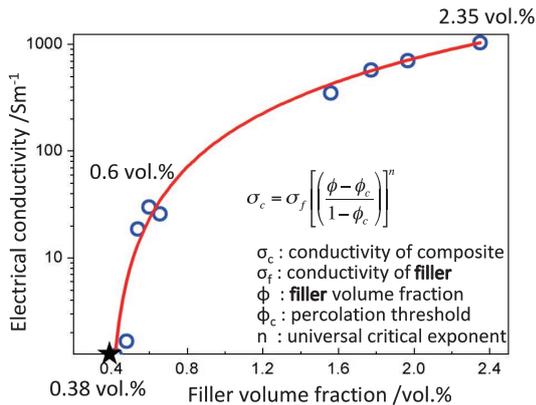


図9 rGO/Al₂O₃ 複合材料の電気伝導率 (σ_c) と rGO 体積分率の関係^[26]
 Fig. 9 Electrical conductivity of FLG/Al₂O₃ composites (σ_c) as a function of rGO volume fraction (ϕ)^[26].

低いことである。パーコレーション理論では、ロッド形状のしきい値は、ディスク状の約半分になることが予想されている^[31]。したがって、rGO/Al₂O₃ のしきい値の方がむしろ低いことは、如何にrGOがマトリックスに均一に分散され、rGOの連結性が高く、良く接触しているかを表している。また、CNT/Al₂O₃では、20 vol%までCNTを増加させなければ、1000Sm⁻¹の電気伝導率が得られない^[33]。

フィッティングからrGOの電気伝導率を推定すると、 $9.67 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ となる。この値はグラフェンの本質的な電気伝導率に比べると低い値であるが、rGOに含まれている欠陥の存在に起因していると考えられる。

図10は、ホール係数とrGO体積分率の関係を示したものである。

ホール係数はrGO体積分率が増えるにつれて減少し、正の値から負の値に遷移した。一般に複合材料のキャリアタイプは導電性分散相に依存し、本質的なキャリアタイプは、その体積分率に依存しない。したがって、この現象は、シナジー的で非常にユニークであり、他の複合材料では報告例がない。熱還元されたGOすなわちrGOのキャリアタイプはn-typeである。したがって、正のホール係数は、マトリックスによって誘起されたドーピングによるものと思われる。rGO/Al₂O₃の場合、熱膨張係数の差から、SPS焼結した後、室温までの冷却過程で、rGOとマトリックスの間に大きな圧縮応力が働き、その界面は密着している。その時、真空焼結であることから、

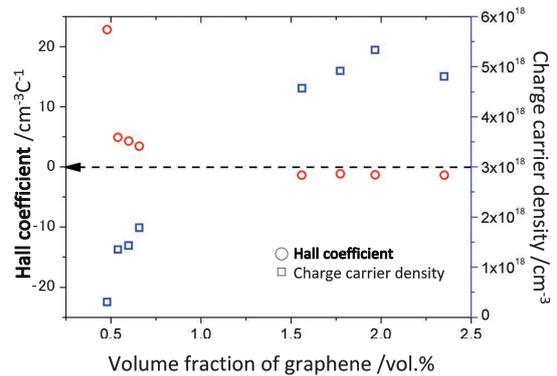


図10 rGO/Al₂O₃ 複合材料のホール係数と rGO 体積分率の関係^[26]
 Fig. 10 Hall coefficient of rGO/Al₂O₃ plotted against filler volume fraction of graphene^[26].

高温で低酸素分圧となるような環境になる。その場合、酸素空孔とアルミニウム格子間原子が主たる点欠陥となり得^[34]、これらの正電荷点欠陥は、電子のアクセプターとなり、グラフェンをホールドーピング化する。rGOの一番外側の層がマトリックスからドーピングされ、内部の層もその影響を受ける。したがって、ホール係数はrGOが薄い時、正の値を保持する。これは、rGO体積分率が低く、0.6vol%のようにrGOが数層の場合に相当する。一方、rGOの体積分率が増えるとrGOの重なり合う機会が増え、再積層化も生じるため、rGOの厚さが厚くなる。rGOが厚くなると、電気伝導率は増加するが、ホールタイプキャリアの量は変化しないので、ドーピングレベルは低下し、rGOとしてのキャリアタイプである電子が支配的となり、n-typeになると考えられる。

この現象はユニークであり、キャリアタイプを制御できる。また、rGO/PSZ、rGO/YSZ複合材料でも確認され、ドーピングレベルの違いが議論されている^[35]。

6 rGO/Al₂O₃ のヤング率・強靱化機構^[30]

体積分率2.18vol%のrGO/Al₂O₃複合材料の機械的性質を表2に示す。rGO/Al₂O₃のヤング率は298GPaまで減少し、一方、破壊強度は維持され、むしろ少し増加傾向にある^{[30],[36]}。

その結果、破壊ひずみが40%も大きくなっており、破壊靱性値K_{IC}も確かに増加した。一般にヤング率を低下させて、同時に強度を維持することは非常に

表 2 FLG/Al₂O₃ 複合材料の機械的性質^[30]
 Table 2 Characteristics of monolithic Al₂O₃ ceramic and FLG/Al₂O₃ composite^[30].

	Filler fraction (vol%)	Young's modulus (GPa)	4-point bending strength (MPa)	Strain to failure ($\times 10^{-3}$)	K _{IC} (MPa · m ^{-1/2})
α -Al ₂ O ₃ ceramic	0	401	403 ± 50.7	1.005	4.3 ± 0.2
FLG/Al ₂ O ₃ composite	2.18	298	417 ± 46.4	1.399	5.3 ± 0.2

難しいので、これは、大変稀な結果である。例えば SiC/Al₂O₃ 複合材料を考えると、ヤング率は SiC の体積分率の増加とともに徐々に増加する。ポーラスなセラミックスでは、ポアの増加とともにヤング率は低下し、それとともに破壊強度も減少する。先に示したように rGO/Al₂O₃ は、2D 的な rGO が粒界に均一に分散し、それらが 3 次的に連結したネットワーク構造をした特殊な組織になっている。もし、このような rGO がポアとして振る舞うと仮定し、球状ポアと同体積の非常に薄い 2 次元的平板ポアに垂直方向の応力が作用する場合を考えると、剛性は低下し、極端にヤング率が低下することが予想される^[37]。

図 11 は、大気中で rGO/Al₂O₃ 複合材料を加熱し、rGO を燃焼させて、Al₂O₃ マトリックスから完全に除去した後の応力-ひずみ線図を示したものである。傾きに変化はなく、ヤング率に変わりはない。一方、rGO を完全に除去すると強度は減少する。したがって、3 次元ネットワーク構造の rGO は rGO/Al₂O₃ 複合材料の剛性に寄与しない（影響を与えない）

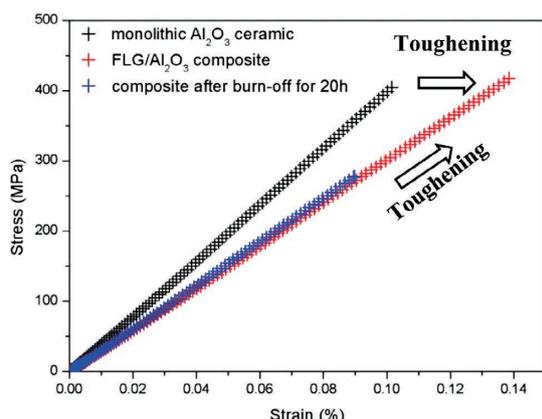


図 11 20 時間酸化除去する前後の 2.18 vol.% FLG/Al₂O₃ 複合材料の応力-ひずみ線図^[30]

Fig. 11 Stress-strain curves of monolithic Al₂O₃ ceramic (black), FLG/Al₂O₃ composite with filler fraction of 2.18 vol.% before (red) and after (blue) burn-off for 20 h^[30].

い) が、強度および靱性には rGO が強く関係していることになる。

この低ヤング率と同時に高強度高靱性化がおこるメカニズムは、“stretched-filler bridging mechanism”として説明されている(図 12)^[30]。2 次元の rGO が 3 次的にネットワーク構造となっており、粒界 3 重点における重なり合った不規則でしわ状の rGO 集合体は、容易に変形することができる。このような構造は、ポアと同様にひずみ緩和に有効であ

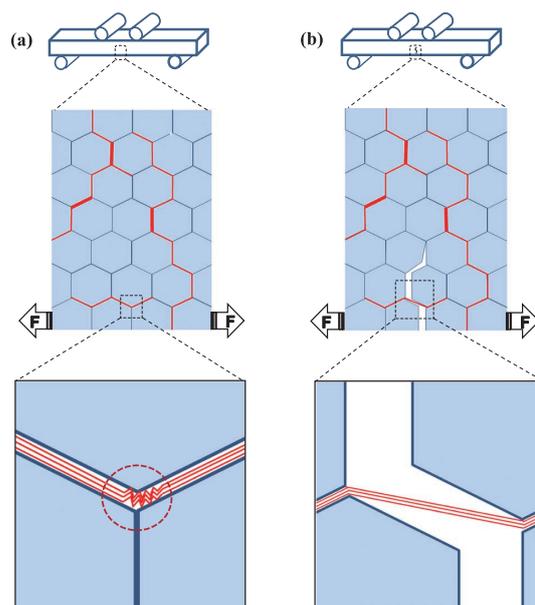


図 12 低ヤング率・高靱性化メカニズム (Stretched-filler bridging mechanism)^[30]

Fig. 12 Schematic illustration of the load transfer in FLG/Al₂O₃ composite before (a) and after (b) crack initiation during 4-point bending test. Top: composite specimen under 4-point bending test. Middle: local microstructure under tensile stress (red lines denote FLG platelets where bold ones are overlapping platelets). Bottom: (a) wrinkled structure of FLG platelet at triple junction inducing inefficient load transfer and low stiffness in composite; (b) stretched filler bridging of FLG platelet with both ends embedded into fracture surfaces due to efficient load transfer.^[30]

り、低ヤング率と密接に関係している。3重点以外の rGO と Al₂O₃ マトリックスの界面は強固である。き裂が発生すると、粒界3重点にあるしわ状の rGO が伸ばされて直線的になり、粒界にある rGO は十分にアンカリングされるため、直線的になった rGO はき裂をブリッジングするになる。rGO は、マトリックスから有効に荷重伝達され、効果的にブリッジングし、き裂の伝播抵抗となる。これらの rGO は、破断に至るまで引き抜かれることなく荷重の負荷に耐える。その結果として、高強度化、高靱性化が実現される。

非常にフレキシブルな数層の2次元的 rGO が均一に分散し3次元ネットワーク構造となった rGO/Al₂O₃ 複合材料は、ユニークな機械的性質として低ヤング率・高破壊靱性機能を新たに発現しており、“stretched-filler bridging mechanism” は、それを上手く説明している。

7 rGO/SrTiO₃ 複合材料の熱電特性^[38]

SrTiO₃ (STO) はバンドギャップが大きい (3.2eV) ため、基本的には絶縁体である。しかし、1293K を越える高温では、熱力学的に酸素欠損が起こり、酸素空孔と電子を生じる。真空環境では、さらに起こりやすくなり、STO の SPS 焼結では、電気伝導率が少し高くなる。但し、酸素空孔はそれほど多くなく不均一であるため、その値は一般に低く、STO の SPS 焼結体の電気伝導率は、室温で 18 Sm⁻¹ 程度である。水素還元雰囲気中で熱処理して積極的に酸素空孔を導入すると、室温の電気伝導率は 640 Sm⁻¹ まで向上する。一方、rGO/STO の SPS 焼結体の電気伝導率は、室温で 1633Sm⁻¹ であり、水素還元処理もなく、単に rGO を複合化させただけであるので、非常に興味深い (図 14(a))。

ホール測定によって、キャリア密度とキャリア移動度を調査した結果を表 3 に示す。rGO/STO 焼結体のキャリア移動度はほぼ同程度であるが、キャリア密度は 1.59 × 10²⁰ cm⁻³ で、水素還元処理した STO (4.54 × 10¹⁹ cm⁻³) の約 3.5 倍である。したがって、rGO/STO 焼結体の電気伝導率が水素還元処理した STO より高いのは、主としてキャリア密度の増加に起因している。しかし、rGO/STO は単に rGO を複合化させたものであるので、キャリア密度が何

故増加したのか？

前節で述べた体積分率 0.6 vol% の rGO/Al₂O₃ 複合材料の室温における電気伝導率は、84.2 Sm⁻¹、キャリア密度 3.93 × 10¹⁸ cm⁻³ であり、これは rGO/STO 複合材より、2桁低い値である^[32]。したがって、rGO 自身の寄与によるものではない。そこで、EELS 分析を行い、rGO/STO および pure STO における電子状態の違いを検討した。図 13 は、EELS 分析結果を示したもので、rGO/STO の Ti-L エッジに

表 3 pure STO, 水素還元処理した pure STO-H, rGO/STO 複合材料のキャリア密度と移動度^[38]

Table 3 Carrier density, mobility and effective mass for pure STO, hydrogen reduced STO (pure STO-H) and rGO/STO composite at room temperature^[38].

	Carrier density (n) (cm ⁻³)	Carrier mobility (m) (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Effective mass (m*)
Pure STO	3.64 × 10 ¹⁸	0.29	0.41m ₀
pureSTO-H	4.54 × 10 ¹⁹	0.49	2.41m ₀
rGO/STO composite	1.59 × 10 ²⁰	0.64	4.39m ₀

* m₀ is mass of free electron

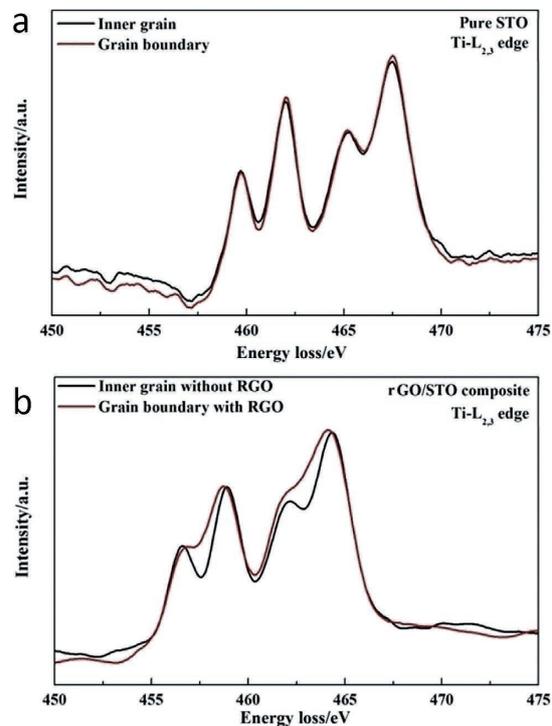


図 13 EELS 分析結果^[38]
Fig. 13 EELS spectra for pure STO and rGO/STO composite. (a) (b) Ti-L_{2,3} edge, the Ti-L edge shifts from a 4 to 3 valence with increasing oxygen vacancies, as the oxygen vacancies are electron donors^[38].

において、rGOが存在する粒界では、明かに粒内と異なっており、rGO付近への Ti^{3+} イオンの集中が示されている。カーボン源となり、STO粒子表面の酸素原子と反応して酸素空孔を形成し、その酸素空孔がrGO付近に集中して導入され、その量がSTOより遙かに多くなることが電気伝導率の大きな改善につながったと考えられる。

また、LAADF分析結果からも、酸素空孔の増加が示唆された。一方、図14(b)にゼーベック係数の測定結果を示す。

表3に示したように、酸素空孔の生成は有効質量を増加させることになり、その結果として、キャリア密度が増加してもゼーベック係数の変化が小さい。したがって、rGO/STOのパワーファクターは、Pr-dope材と比較しても遜色ない値となった^[39]。また、rGOの粒成長抑制効果により微細組織となるため、熱伝導率は $5.7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ に抑えられ、無次元性能指数ZTは、760 Kでは0.09に達することが示された。

以上のように、rGO/STO複合材料は、優れた電気伝導率に改善され、金属酸化物系熱電変換材料の新しい展開と方向性を示すものとして期待される。

8 おわりに

酸化グラフェン(GO)を還元してグラフェン(rGO)を得る方法は、化学的溶液プロセスであり、生産性が高く大量に作製できるため、欠陥が含まれるものの、その機能性を活かした幅広い応用と実用化が期待される。その優れた物性および機械的性質を反映

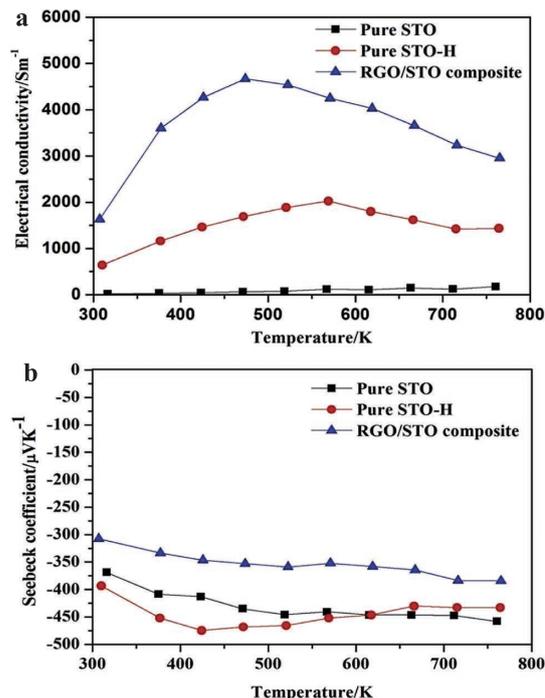


図14 pure STO, STO-H, rGO/STO 複合材料の電気伝導率とゼーベック係数^[38]

Fig. 14 (a) Electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient of pure STO, pure STO-H and RGO/STO composite^[38].

した酸化物ナノ粒子担持体や機能性構造用複合材料への応用、そしてシナジー効果によるユニークな機能性の付与などが報告されている。様々な新しいアイデアと可能性を見いだしながら、それらを一層発展させ、結晶性の高いrGOに修復する研究の進歩による高品質化・高機能化や、rGOの間接的な使用によるナノポーラス体やコーティングを含め、さらなる今後の展開に期待したい。

References

- [1] Slonczewski J.C., Weiss P.R., Band structure of graphite, *Physical Review*, 109 (1958) 272–279.
- [2] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (2004) 666–669.
- [3] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438 (2005) 197–200.
- [4] Wei D., Liu Y., Controllable synthesis of graphene and its applications, *Advanced Materials*, 22 (2010) 3225–3241.
- [5] Jia X., Campos-Delgado J., Terrones M., et al., Graphene edges: a review of their fabrication and characterization, *Nanoscale*, 3 (2011) 86–95.
- [6] Nieto A., Bisht A., Lahiri D., Zhang C., Agarwal A., Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review, *International Materials Review*, DOI: 10.1080/09506608.2016.1219481.
- [7] Huang X., Yin Z., Wu S., et al., Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications, *Small*, 7 (2011) 1876–1902.
- [8] Edwards R.S., Coleman K.S., Graphene synthesis: rela-

- tionship to applications, *Nanoscale*, 4 (2013) 38–51.
- [9] Soldano C., Mahmood A., Dujardin E., Production, properties and potential of graphene, *Carbon*, 48 (2010) 2127–2150.
- [10] Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A., Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review, *International Materials Review*, 55 (2010) 41–64.
- [11] Avouris P., Dimitrakopoulos C., Graphene: synthesis and applications, *Materials Today*, 15 (2012) 86–97.
- [12] Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y.P., Pei S.S., Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators, *Applied Physics Letters*, 93 (2008) 113103–1–3.
- [13] Mattevi C., Kim H., Chhowalla M., A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3324–3334.
- [14] Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J-S., Zheng Y., et al., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010) 574–578.
- [15] Wu Z., Ren W., Gao L., et al., Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers, *Carbon*, 47 (2009) 493–499.
- [16] Jiao L., Zhang L., Wang X., Diankov G., Dai H., Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, *Nature*, 458 (2009) 877–880.
- [17] Park S., Ruoff R.S., Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4 (2009) 217–224.
- [18] Hummers W.S., Offeman R.E., Preparation of graphitic oxide, *Journal of American Chemical Society*, 80 (1958) 1339.
- [19] Singh V., et al., Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56 (2011) 1178–1271.
- [20] Jin M., Kim T.H., Lim S.C., Duong D.L., Shin H.J., Jo Y.W., Jeong H., Chang S., Xie S., Lee Y.H., Facile physical route to highly crystalline graphene, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 3496–3501.
- [21] Su C.Y., Xu Y., Zhang W., Zhao J., Liu A., Tang X., Tsai C.H., Huang Y., Li L.J., Highly efficient restoration of graphitic structure in graphene oxide using alcohol vapors. *ACS Nano*, 4 (2010) 5285–5292.
- [22] Obata S., Tanaka H., Sakai K., Reduction of a single layer graphene oxide film on Pt (111), *Applied Physics Express*, 4 (2011) 025102.
- [23] Yang X.Y., Zhang X.Y., Ma Y.F., Huang Y., Wang Y.S., Chen Y.S., Superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 2710–2714.
- [24] Wang D.H., Choi D.W., Li J., Yang Z.G., Nie Z.M., Kou R., Hu D.H., Wang C.M., Saraf L.V., Zhang J.G., Aksay I.A., Liu J., Self-assembled TiO₂-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion, *ACS Nano*, 3 (2009) 907–914.
- [25] Chen S., Zhu J.W., Wu X.D., Han Q.F., Wang X., Graphene Oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors, *ACS Nano*, 4 (2010) 2822–2830.
- [26] Fan Y., Jiang W., Kawasaki A., Highly conductive few-layer graphene/Al₂O₃ nanocomposites with tunable charge carrier type, *Advanced Functional Materials*, 22 (2012) 3882–3889.
- [27] Bai H., Li C., Shi G.Q., Functional composite materials based on chemically converted graphene, *Advanced Materials*, 23 (2011) 1089–1115.
- [28] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge III. Update *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 298, 730–741.
- [29] D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, The Royal Society of Chemistry, London, 1988.
- [30] Fan Y., Iharashi G., Jiang W., Wang L., Kawasaki A., Highly strain tolerant and tough ceramic composite by incorporation of graphene, *Carbon*, 90 (2015) 274–283.
- [31] Garboczi E.J., Snyder K.A., Douglas J.F., Thorpe M.F., Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids, *Physical Review E*, 52 (1995) 819–828.
- [32] Rul S., Lefevre-schlick F., Capria E., Laurent C., Peigney A., Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites, *Acta Materialia*, 52 (2004) 1061–1067.
- [33] Zhan G.D., Kuntz J.D., Garay J.E., Mukherjee A.K., Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 1228–1230.
- [34] Loudjani M.K., Haut C., Influence of the oxygen pressure on the chemical state of yttrium in polycrystalline α -alumina. relation with microstructure and mechanical toughness, *Journal of European Ceramic Society*, 16 (1996) 1099–1106.
- [35] Fan Y., Kang L., Zhou W., Jiang W., Wang L., Kawasaki A., Control of doping by matrix in few-layer graphene/metal oxide composites with highly enhanced electrical conductivity, *Carbon*, 81 (2015) 83–90.
- [36] Fan Y.C., Estili M., Igarashi G., Jiang W., Kawasaki A., The effect of homogeneously dispersed few-layer graphene on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ nanocomposites, *Journal of European Ceramic*

- Society, 34 (2014) 443–451.
- [37] Wang J.C., Young modulus of porous materials.2. Young modulus of porous alumina with changing pore structure, Journal of Material Science, 19 (1984) 809–814.
- [38] Feng X., Fan Y., Nomura N., Kikuchi K., Wang L., Jiang W., Kawasaki A., Graphene promoted oxygen vacancies in perovskite for enhanced thermoelectric properties, Carbon, 112 (2017) 169–176.
- [39] Kovalevsky A.V., Yaremchenko A.A., Populoh S., Weidenkaff A., Frade J.R., Enhancement of thermoelectric performance in strontium titanate by praseodymium substitution, Journal of Applied Physics, 113 (5) (2013) 053704–1–8.

〈著者紹介〉



川崎 亮 Akira KAWASAKI

〔経歴〕 1985年東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了，同年同大学工学部助手，助教授を経て，1997年から現職。2013年日本金属学会学術功労賞；2006年粉体粉末冶金協会研究功績賞；1998年日本金属学会功績賞；1990年粉体粉末冶金協会研究進歩賞。

〔専門〕 粉末冶金，複合材料，破壊力学。

粉体加工学に基づく新機能材料の研究開発に従事している。（傾斜機能材料，機能性単分散粒子の作製とその場配列に関する研究，マイクロ粘性流動加工による微小部品の作製，ナノカーボンを用いた機能性複合材料）

〔連絡先〕 kawasaki@tohoku.ac.jp