

マイクロ波加熱における N₂-還元型酸化グラフェン界面電位計測

藤井隆司, 宮田健史*, 桑原大介, 樫村京一郎

Interface potential measurement of N₂- Reduced graphene oxide by microwave heating

Takashi FUJII, Takeshi MIYATA*, Daisuke KUWAHARA and Keiichiro KASHIMURA

Microwave heating can be used to produce graphene. Plasma is thought to be deeply involved in the production of graphene. In this report, we use the Langmuir short-needle method to investigate whether plasma is generated or not. In the results of the experiment, we could not confirm the generation of plasma. However, it was found that the experimental apparatus needed to be improved.

Keywords : *Micro Wave, Langmuir probe, graphene, plasma*

1. はじめに

炭素が含まれる物質は、大気や物質など地球上の様々なところに存在する。これら炭素原子の構造を変化させることで、新たな材料を開発するという試みが活発に行われている。特に有名なのが、1991年に飯島らが発見したカーボンナノチューブである。これは、整列されシート状になった炭素原子が筒のような構造となる物質であり、導電性や耐熱性、強度に非常に優れた炭素材料である。ほかにもフラーレンなどもあるが、これらはすべて炭素原子の構造の形状により異なった特性を持つ。このように、炭素原子は結合方法でダイヤモンドから鉛筆の芯のように様々な形態を持つ。これら炭素材料分野の発展に伴い、グラフェン(graphene)は非常に注目されている分野として確立されている。グラフェンは炭素原子が格子状にシートとなった物質であり、その厚みは1原子分と非常に薄く、ほぼ透明となる。また、それだけの薄さにもかかわらず、ダイヤモンドと同等の硬度を持ち、非常に高い電気伝導度と熱伝導率を持つ次世代の炭素材料として期待されている。しかしながら、多量に生成する技術が確立されておらず、現状では非常に高価な材料である。

上記の流れを受けて、マイクロ波加熱によるグラフェン合成が成果を挙げている。2009年には、酸化グラフェンにマイクロ波を作用させると、数秒でグラフェン化が進行するという報告¹⁾²⁾や、2020年

* 大学院学生

には、グラフェン化を進行させる効率的なマイクロ波照射法について報告もある³⁾。マイクロ波照射による加熱方法は、電気炉などの外部からの加熱方法と異なり、選択的に物質を迅速に加熱することができるという特異な性質を持つ⁴⁾。このマイクロ波加熱の長所を有効に利用し、電気炉加熱では得ることのできない高品質なグラフェンの生成が可能である。

マイクロ波プラズマがグラフェン合成に寄与している可能性を探索する。マイクロ波加熱とプラズマ CVD で合成されたラマンスペクトルを比較すると、極めて近い分布を示している。マイクロ波加熱の特長として、マイクロ波加熱時のプラズマ発生があり、プラズマが発生すると、発生部分の温度のみ非常に高温となる。この狭域の高い温度がグラフェンの生成に関与していると考えた。

本実験では、このラングミュア探針法をマイクロ波加熱に応用し、プラズマ存在の有無を確認する。ラングミュア探針先端に試料を塗布し、マイクロ波加熱中の表面電位を計測する。還元型酸化グラフェン(Reduced graphene oxide: rGO)にマイクロ波加熱を行い、グラフェンが生成される際に rGO 表面にプラズマ現象が発生しているかを調べる。これにより、マイクロ波加熱を用いたグラフェン生成プロセスの一端を解明する。

2. 実験方法

一般的にプラズマ現象を検出する方法としてラングミュア探針(Langmuir Probe)法がある。ラングミュア探針法は、図 1 のように、プラズマ空間に静電探針を挿入することにより、電子とイオンが探針内に飛び込むため探針に接続された外部回路に電流が流れる。このプラズマに対して導体の電位を変化させるとプラズマから探針に飛び込もうとする電子とイオンの運動が影響を受けるため導体に流れる電流が変化する。この外部回路の電流-電圧特性を利用し、プラズマの情報を得るものである²⁾。

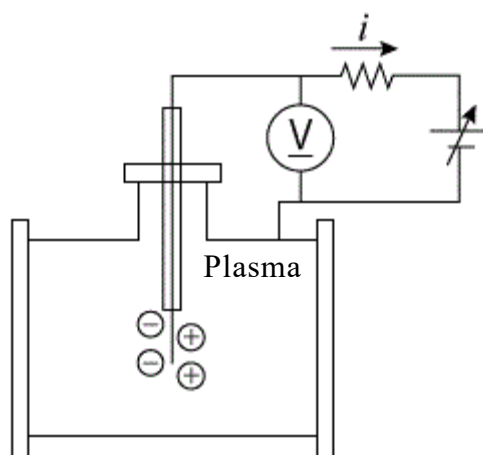


図 1 ラングミュア探針法の模式図

実験は、2.45GHz のシングルモード導波管 TE₁₀₃を用いる。実験装置概要を図 2 に示す。半導体方式の発信器(KEYSIGHT N9310A)より周波数 2.450000000GHz の信号が生成される。生成される信号の出力は微弱であるため、増幅器 (アンプ: R&K GA202M282-5555R-LCR)により信号を増幅する。これを導波管内のアンテナより発信する。導波管内の E-H チューナにより、直列リアクタンスと並列サセプタンスを変化させ導波管内のインピーダンスマッチングを行うことにより、反射波を抑える。次に、52mm のアイリスにより、マイクロ波の波の節の位置が決められ、磁界の振幅が最大となる部分にラングミュア探針を配置する。ラングミュア探針は図 3 に示す。探針の先端以外は Al₂O₃ により絶縁され、探針の先端はタングステン(φ 0.8mm×100mm)を使用し、rGO を塗布する。タングステン棒は、マイクロ波の影響を考慮して十分な長さとした。導波管の端点にはプランジャが配置され、管内波長の調整を行う。また導波管に配置されたラングミュア探針の測温は、導波管側面の測温用の観察窓より

放射温度計 (Japan Sensor FLHX-TNE0090-0200B003-005D-0530) および 2 色式熱画像カメラ (ThermEra-NIR2) にて測温を行う。図 4 に 2 色式熱画像カメラで撮影したラングミュア探針の先端画像(加熱前)を示す。導波管内のマイクロ波の出力と反射の大きさはパワーモニタ (Agilent N1914A) によりアナログ出力され、放射温度計の測温値と共に自動記録する。

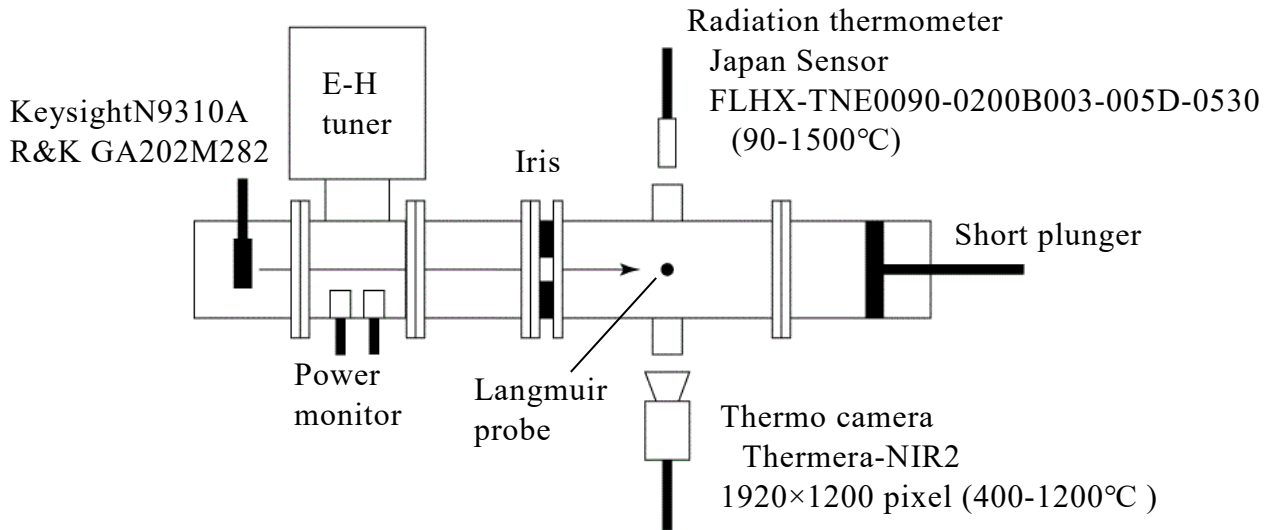


図 2 実験装置概要

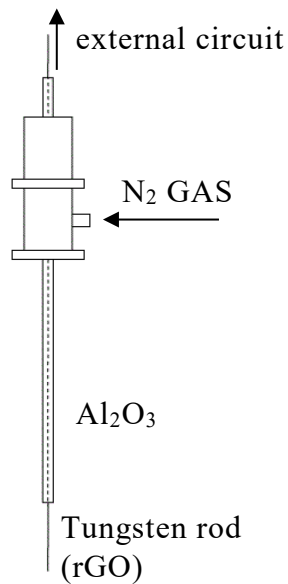


図 3 実験用ラングミュア探針

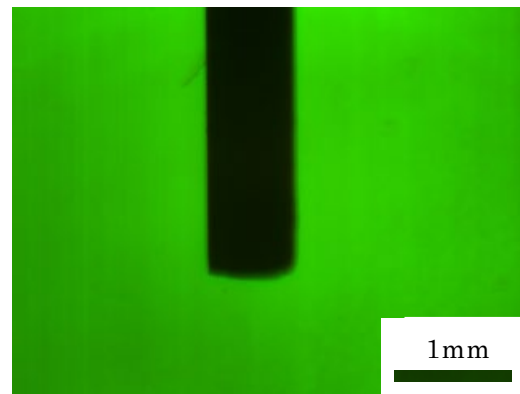


図 4 2 色式熱画像カメラ画像

マイクロ波出力を 10W、40W 一定として、ラングミュア探針に接続された外部電源電圧をマイナスからプラスの値へ変化させ、その時の電圧と電流を測定する。また同時に探針先端の温度を単色式放射温度計と 2 色式熱画像カメラにより測温する。

3. 実験結果と考察

実験結果を図 5 に示す。横軸に印可電圧、縦軸は電流値である。

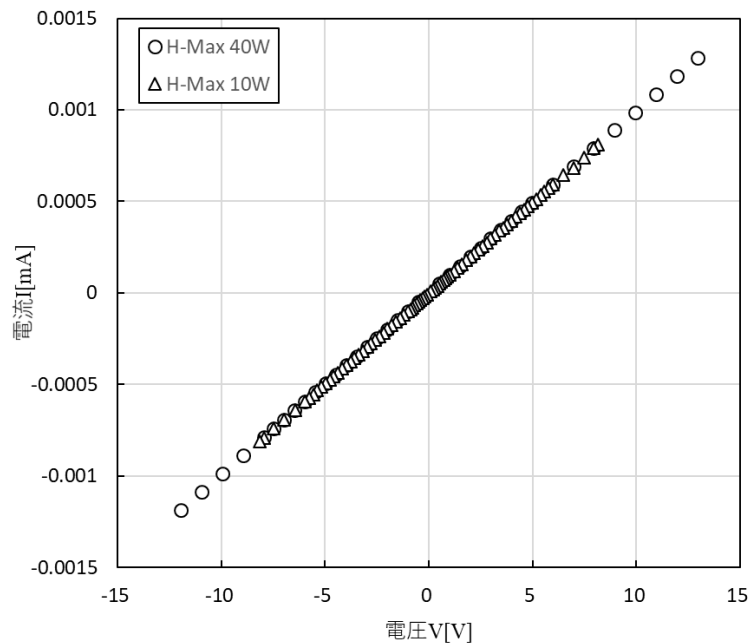


図 5 ラングミュア探針法実験結果

プラズマは発生している場合、グラフは直線ではなく電子とイオンの影響により、負電位が大きいときには探針電流はイオン電流のみとなり、電位に対する変化はなくなる。また、正電位が大きいときは電子電流が飽和する。しかし、図 5 では 10W、40W いずれの場合でもプラズマ起因の明確な変曲点はみられなかった。原因として、プラズマが発生していない、もしくはプラズマの規模が小さく、外部回路の電流値の変化として現れなかったと考えられる。また、放射温度計や 2 色式熱画像カメラによる測温結果は、測温可能な温度までの上昇はみられなかった。温度上昇が見られない原因として rGO の塗布量が少なく、十分なマイクロ波加熱による温度上昇が発生しなかったと考えられる。

4. おわりに

本報告では、マイクロ波加熱を用いたグラフェン生成時におけるマイクロ波プラズマの影響について実験と検討を行った。2.45GHz シングルモードマイクロ波加熱装置内にラングミュア探針を配置し、探針先端に rGO を塗布して磁界が最大となるようにマイクロ波加熱を行った。ラングミュア探針からは、閉ループ回路が構成され、一定の電圧が印加されている。もし、マイクロ波加熱により、ラングミュア探針の先端に塗布された rGO 上でプラズマが発生した場合、電子とイオンが探針内に飛び込み、閉ループ回路内の電圧値と電流値に影響を及ぼす。しかしながら今回の実験では、10W、40W いずれの場合でも電圧-電流グラフに顕著な変曲点を見つけることができなかった。その原因としてプラズマが発生している空間が、タングステン棒に塗布されている rGO 近傍のみであると仮定した場合、プラズマ内での閉ループ回路を構成する電極間内がプラズマ空間になる必要があり、今回の構成では、タ

ングステン棒表面に発生していると考えられるプラズマ空間は、非常に薄い空間であるため、閉ループが形成されていないと推察される。そのため、プラズマの空間を大きくするか、探針の形状を変えることにより、電極間距離を狭くする必要がある。また、今回の実験では、優れたグラフェン生成が確認されている磁界照射に関して実験を行っている。磁界加熱は、プラズマの発生が抑制される傾向にあるため、よりプラズマが確認しやすい電界加熱でも検討する必要があると考える。

謝辞

本研究は中部大学先端研究センター 2020 年度プロジェクト 2 の援助を受け遂行されたものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) Hassan M. A. Hassan, Victor Abdelsayed, Abd El Rahman S. Khder, Khaled M. AbouZeid, James Turner, M. Samy El-Shall, Saud I. Al-Resayesb, Adel A. El-Azhary: Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media., J. Mater. Chem., 19 (2009), pp. 3832-3837
- 2) A. Vadivel Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram: Rapid, Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Polyaniline Nanocomposites for Energy Storage., Chem. Mater. 21(2009), pp. 5004-5006
- 3) Takeshi Miyata, Syun Gohda, Takashi Fujii, Hironobu Ono, Hibiki Itoh, Yuta Nishina, Keiichiro Kashimura : Pure electric and magnetic fields applied to reduced graphene oxide for defect repair and oxygen removal, Carbon, Vol. 171, (2021), Pages 10-15
- 4) 堀越 智、篠原 真毅、滝澤 博胤、福島 潤, “マイクロ波化学” 三共出版 2013
- 5) 赤崎 政則、村岡 克紀、渡辺 征男、蛭原 健治, “プラズマ工学の基礎” 産業図書館 1984