

¹³C 同位体ラベリングによる酸化グラフェン構造修復過程のラマン分光解析 Raman analysis of graphitic restoration from graphene oxide by ¹³C isotope-labeling

○石田俊¹、大畑惇貴¹、中村慎悟¹、小林慶裕¹ (1. 阪大院工)

○T. Ishida¹, A. Ohata¹, S. Nakamura¹, Y. Kobayashi¹ (1. Osaka Univ.)

E-mail:ishida@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】酸化グラフェン(GO)をグラフェンとして利用するために必要な欠陥除去・構造修復には、エタノール中加熱処理が有効である[1-3]。しかし、エタノールがGO構造修復に及ぼす効果はわかっておらず、より詳細なメカニズムの検討が必要である。本講演では、¹³Cエタノールを用いた同位体ラベリングによってグラフェン格子形成におけるエタノール中炭素の役割について検証した結果を報告する。

【実験】SiO₂/Si基板上にGO分散液(Graphene Laboratories, Inc.)を塗布して作製したGO薄膜を、Arに¹²Cおよび¹³Cエタノール(Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 99.5%)を添加した雰囲気中で加熱処理(1000°C)した。処理後GOの結晶性や¹³C含有率はラマン分光法(励起波長:532 nm)によって評価した。

【結果】Fig. 1に¹²Cおよび¹³Cエタノールを用いて処理したGOから得られたラマンスペクトルを示す。¹³Cエタノールを用いた処理(Fig.1 (b)-(d))では、¹²Cの場合(Fig.1 (a))と比べてDおよびGバンドが低波数側にシフトしている。これは、¹³Cエタノールを用いて処理したGOには¹³Cが含まれており、¹³Cエタノールの炭素がGOの結晶格子に組み込まれたことを示している。単層GO(Fig.1 (a)-(c))の場合にはG,Dバンドがブロードになりながらシフトするのに対して、2層GO(Fig. 1(d))では明瞭な分裂が観測されている。単層GOでのシフト量を比較すると、GバンドよりもDバンドのシフト量が大きいことがわかる。すなわち、GおよびDバンドのシフト量は、処理時間が30分では4 cm⁻¹と12 cm⁻¹、60分では13 cm⁻¹と21 cm⁻¹である。調和振動子モデルを考えると、GO内に¹²Cと¹³Cが (1-x):x の割合でランダムに混合した状態で存在した場合のピーク位置 $\omega_{13C+12C}(x)$ は、¹²Cのみの場合(x=0)のピーク位置 ω_{12C} を用いて、

$$\omega_{13C+12C}(x) = \omega_{12C} \sqrt{12 / \{12(1-x) + 13x\}}$$

と表せる[4]。¹³Cエタノールで処理したGOに含まれる¹³Cの割合xを上式で解析した結果をTable1に示す。Table1の(b)、(c)の¹³C比率に着目すると、Dバンド位置から計算した場合には、30分処理で40%となり、さらに長時間処理してもほとんど変化しない。一方、Gバンド位置から計算すると、30分処理では6%程度であったものが、60分処理では20%に増大している。DバンドはGOに含まれる格子欠陥から生じ、Gバンドは炭素原子の六員環構造の面内振動に由来する。また酸素を含むエタノールにはエッチング作用が想定される。これらを踏まえると、観測された結果は、欠陥近傍の炭素原子が優先的にエッチングされ、¹³Cエタノール由来の炭素原子に置き換わることによって欠陥が修復されていることを示唆する。これはπ電子共役が崩れた欠陥近傍の炭素原子はエネルギー的に不安定なためと考えられる。この炭素原子の置き換え反応は欠陥のないグラフェン表面でもゆっくりと進行する。2層GOの場合(Fig. 1(d))のシフトしたD,Gバンドについても¹³C含有率を計算すると、ほぼ100%が¹³Cであった。これは、GOが接する下地材質がSiO₂とグラフェンの場合に炭素原子交換過程が異なることを示している。

以上の結果から、GO構造修復におけるエタノール雰囲気の有効性はエッチング作用にともなう炭素の置き換え反応によるものであり、その効率は下地の材質に依存することが明らかとなった。

謝辞:本研究の一部は科研費の助成および大阪大学フォトニクスセンターの援助を受けたものです。

[1]C.-Y. Su et al., ACS Nano **4**(2010)5285

[2]R. Negishi et al., Appl. Phys. Lett **105**(2014)253502

[3]T. Ishida et al., Appl. Phys. Express **9**(2016)025103

[4]B. R. Carvalho et al., Phys. Rev. B **92**(2015)125406

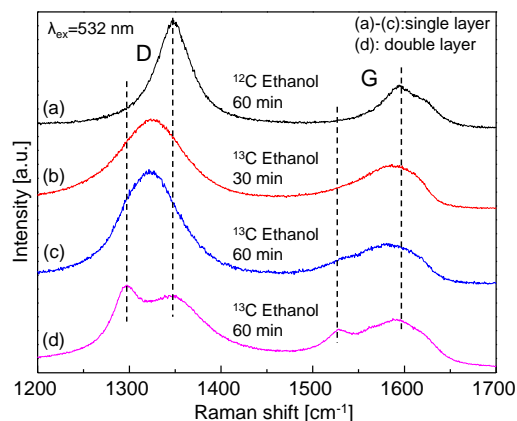


Fig. 1 Raman spectra observed from various graphene samples after heating processes using ¹²C and ¹³C ethanol.

Table 1 Abundance ratio of ¹³C in GO calculated from isotope shift of G, D bands.

	D band		G band	
	ω (cm ⁻¹)	¹³ C ratio (%)	ω (cm ⁻¹)	¹³ C ratio (%)
(a)	1348	0	1593	0
(b)	1326	40	1589	6
(c)	1327	38	1580	20
(d)	1295	100	1529	100
	1347	2	1595	0