

## 水添加による酸化グラフェン構造修復過程の促進効果

### Water-assisted structural restoration of defective graphene oxide

阪大院工、<sup>○</sup>根岸 良太、中桐 拓也、小林 慶裕

Osaka Univ., <sup>○</sup>Ryota Negishi, Takuya Nakagiri, Yoshihiro Kobayashi

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

**【はじめに】** これまでエタノール気相雰囲気での加熱処理により、酸化グラフェン(GO)が還元されるだけでなく欠陥も効率的に修復されること、さらに伝導に寄与する $\pi$ 電子が空間的に拡張し、キャリア移動度が向上することを報告してきた[1,2]。今回、水の添加がエタノール加熱還元処理でのグラフェンの構造修復をさらに促進し、グラフェンの結晶性向上に有効であることを見出したので報告する。

**【実験】** GOの還元処理は、キャリアガス(Ar)にエタノールと水を添加した気相雰囲気で行った。このときの処理温度・全流量・圧力は一定の条件(1100°C・450 sccm・300 Pa)とし、添加する水の濃度(分圧)を変化させた。還元したGO薄膜の構造はラマン分光法(励起波長532 nm)により評価した。

**【実験結果と考察】** Fig.1に、Arおよびエタノール、エタノールと水を混合させた気相雰囲気中で加熱処理したGO薄膜からのラマンスペクトルを示す。エタノールとAr加熱処理を比較すると、グラフェン欠陥量の指標となるDバンド・Gバンドピーク強度比( $I_D/I_G$ )は同程度であるが、Dバンド半値幅(FWHM)はエタノール処理で著しく減少している。これはエタノール供給により結晶性が向上し[3]、GOの構造修復が効率的に進行していることを示す[2]。水をエタノールに加えて添加した気相雰囲気では、 $I_D/I_G$ およびFWHM(D)の減少が顕著になり、エタノールのみの処理よりもさらに結晶性が向上したことがわかる。このときの水導入量は、1122 ppm(0.337 Pa)である。同量の水をArに添加して

加熱処理すると、著しいGバンド強度減少やFWHM(D)増加が観察される。このことから、水はGOに対し強いエッチング効果をもつと考えられる。Fig.2に、濃度一定のエタノール(1122 ppm)に様々な量の水を添加した気相雰囲気中で加熱処理した場合の結果を示す。水の添加量が1122 ppmの場合に $I_D/I_G$ は最小となり、最も結晶性がよくなる。さらに添加量の多い条件ではエッチング効果が過剰になり、結晶性は低下する。一方、2Dバンド強度は水添加量が多いほど増大するというDバンドとは異なった挙動を示す。Dバンド強度に見られる結晶性向上と2Dバンド強度の増加に起因するGOの構造変化は起源が異なることがわかる。その一因として、水を添加した場合に乱層構造の形成など単層グラフェンとしての長が維持される可能性が考えられる。今後は、2Dバンド形状解析やTEM観察などにより水添加がGO積層構造に及ぼす効果を詳細に調べる必要がある。以上から、エタノール供給による構造修復と水によるエッチングのバランス調整が結晶性向上に有効であることが明らかとなった。

謝辞:本研究の一部は科研費及び、阪大フォトニクスセンターの助成を受けたものです。

[1] R. Negishi and Y. Kobayashi Appl. Phys. Lett. **105**(2014)253502. [2] R. Negishi et al., Sci. Rep. **6**(2016)28936. [3] M. M. Lucchese et al., Carbon **48**(2010)1592.

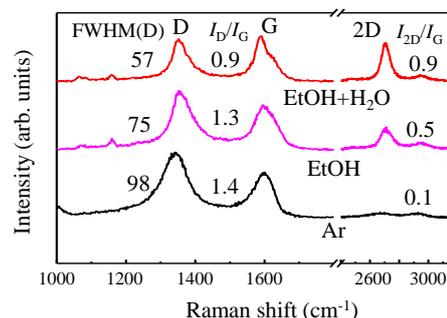


Fig. 1 Raman spectra observed from the samples prepared by thermal treatment in Ar, EtOH and EtOH+H<sub>2</sub>O vapor at 1100°C.

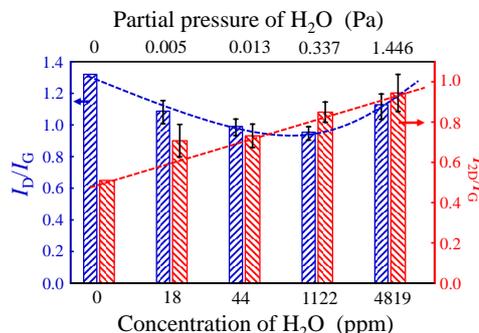


Fig. 2 Water concentration dependence of  $I_D/I_G$  and  $I_{2D}/I_G$  observed from the processed samples.