

## エタノール雰囲気加熱による酸化グラフェン中炭素原子交換過程の支配要因

## Dominant factors in carbon atom exchange on graphene oxide by heating in ethanol atmosphere

○石田俊<sup>1</sup>、大畑惇貴<sup>1</sup>、小林慶裕<sup>1</sup> (1. 阪大院工)○T. Ishida<sup>1</sup>, A. Ohata<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>1</sup> (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]。これまで我々は、<sup>13</sup>Cエタノールを用いた同位体ラベリングにより、構造修復過程においてエタノール-GO間で炭素原子が交換する現象を見出した[4]。本発表では、この交換過程の支配要因として下地材料と結晶性の効果を検討した結果を報告する。

【実験】SiO<sub>2</sub>/Si、クォーツ、サファイア基板上にGO分散液(Graphene Laboratories, Inc.)を塗布したものと、SiO<sub>2</sub>/Si基板に転写した機械剥離グラフェンを試料とし、Arに<sup>12</sup>Cまたは<sup>13</sup>Cエタノール(Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 99.5%)を添加した気相中において1000°Cで加熱処理した。処理後GOの<sup>13</sup>C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<sup>12</sup>C、<sup>13</sup>C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。<sup>13</sup>C含有率は下記の式[5]を用いて算出した。ここで、 $\omega_{13C+12C}(x)$ は<sup>12</sup>Cと<sup>13</sup>Cが(1-x):xの割合で存在した場合のピーク位置、 $\omega_{12C}$ は<sup>12</sup>Cのみの場合(x=0)のピーク位置である。

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

同一組成のSiO<sub>2</sub>/Si基板とクォーツ基板の試料からは極めて類似したラマンスペクトルが得られた(Fig1. (b),(c))。<sup>13</sup>C含有率もほぼ同じ値となる。サファイア基板(Fig1.(d))ではこれらとは全く異なったスペクトル形状となる。SiO<sub>2</sub>上と比べて、D、Gバンドは低波数側にシフトし、Gバンドは分裂している。この分裂は、前回報告したモデル[4]で説明可能である。すなわち、炭素原子の交換効率は欠陥近傍では高く、<sup>13</sup>C含有率は高くなる。そこから離れるにつれて効率は減少し、やがて一定値になるモデルである。二層GO部分からのラマンスペクトル(Fig1. (e))では、G、Dバンドに分裂が見られる。それぞれの高波数側のピークは下地である1層目GOのピークに一致する。低波数側のD、Gバンドから計算された<sup>13</sup>C含有率はほぼ100%となる。以上の結果は、炭素原子の交換効率はGOが接する下地の組成に依存することを示している。次に、結晶性の影響を検討するため、同様に処理した高結晶性の単層・機械剥離グラフェンから得られた結果をFig. 2に示す。基板からのドーピング等により加熱処理でラマンバンドがシフトするため、<sup>13</sup>Cエタノールだけでなく、<sup>12</sup>Cエタノールでも加熱処理をした上で、それぞれの異なるフレークからラマンスペクトルを得た。観測されたGバンド位置はフレーク毎の不均一なドーピングシフトの範囲内で一致し、高結晶性グラフェンではGOで観測された炭素原子の交換過程は進行しないことがわかる。以上の結果から、炭素原子交換過程の効率には、GOが接している下地材質や結晶性が強く影響していることが判明した。

謝辞:本研究の一部は科研費、谷川熱技術振興基金、阪大フォトニクスセンターの援助を受けました。

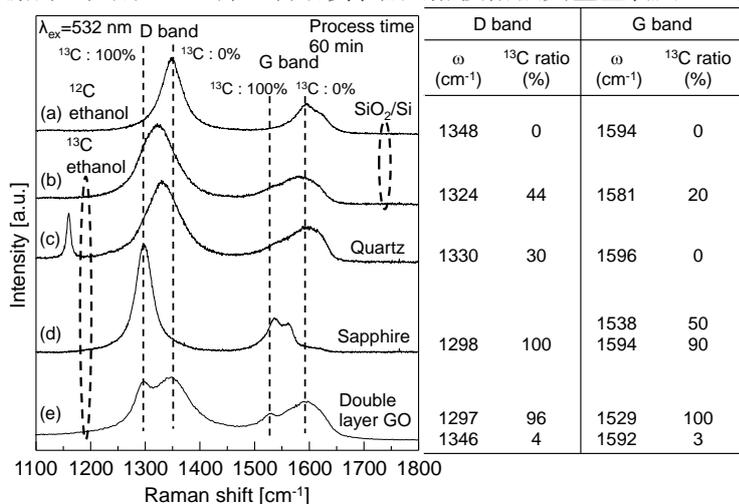


Fig. 1 Raman spectra and D-,G-band frequencies observed from graphene samples after heating in <sup>12</sup>C and <sup>13</sup>C ethanol.

[1]C.-Y. Su et al., ACS Nano 4(2010)5285 [2]R. Negishi et al., APL 105(2014)253502 [3]T. Ishida et al., APEX 9(2016)025103 [4]石田他 2016年秋季応物講演会 16a-A33-6 [5]B. R. Carvalho et al., Phys. Rev. B 92(2015)125406.

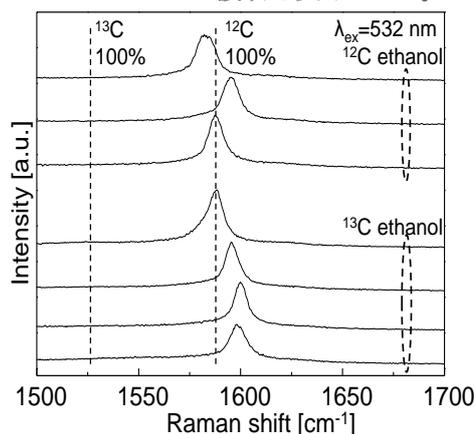


Fig. 2 Raman spectra in G band region from each of the graphene flakes formed by mechanical exfoliation after heating in <sup>12</sup>C and <sup>13</sup>C ethanol.