

3D04

非接触原子間力顕微鏡によるナノサイズ酸化グラファイトの構造評価

(東工大院理工) ○藤井 慎太郎, 榎 敏明

【序】

酸化グラファイトは黒鉛粉末を水溶液中で酸化することで作製できる。グラファイトと比較して、酸化グラファイトは水溶液中に容易に分散し単層剥離できるため、溶液中で化学的処理できる炭素材料として注目を浴びている。1859年に初めて酸化グラファイトの作製が報告されたが (E. C. Brodie, Phil. Trans.)、現在でもその構造の詳細は明らかにされていない。

局所構造評価法の一つとしてプローブ顕微鏡法が挙げられるが、酸化グラファイトはグラファイトと比較して絶縁性が高いため (導電性が低いため) 走査トンネル顕微鏡法による評価は困難である。本研究では絶縁性の試料でもナノスケールで表面形状が観察可能な超高真空非接触原子間力顕微鏡法を用い、酸化グラファイトの構造を明らかにすることを目的とした。

【実験】

黒鉛粉末を濃硫酸中、過マンガン酸カリウムで酸化することで酸化グラファイトを調製した。反応物を濾過後、塩酸水溶液と純水で洗浄し、乾燥させた。その酸化グラファイトを純水中に懸濁させ、遠心分離後、上澄みを HOPG 基板に滴下することで酸化グラファイトを基板上に分散させた。顕微鏡観察は超高真空下、市販の装置 (Omicron, VT-AFM) とカンチレバー (MikroMasch, NSC11) を用いて行った。

【結果と考察】

図 1 に $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 視野の原子間力顕微鏡地形像とその断面図を示す。不定形の構造が数多く観察されたが、その中に数百ナノメートル程度のサイズで、1 ナノメートル以下の厚みを持つ単層酸化グラファイトが存在することが確認された (図 1 中に白い点線で囲まれたもの)。詳細にそれらの構造を観察した結果、一見平坦に見えた単層領域に周期的な凹凸構造が観察される場合があることが新たに分かった。

図 2 にその凹凸構造を持つ単層酸化グラファイトの $300 \times 300 \text{nm}^2$ 視野の原子間力顕微鏡地形像と断面図を示す。中央部の平坦な領域と比較して、上部と下部では凹凸構造が一定間隔 (約 7-8 ナノメートル) で直線状に並んでいることが分かる。この事は周期的な直線状酸化構造を示唆していると考えられる。酸化グラファイト表面上に存在する酸素含有官能基として水酸基やエポキシ基があげられるが、過去に提案された酸化構造モデルを例にとると、グラファイト格子上に直線状に並んだエポキシ基 (Li et al. PRL 2006) に対応していると考えられる。

また、単層グラファイトは機械的強度が高いことが過去に報告されているが (Lee

et al. Science 2008)、単層酸化グラファイトではカンチレバー探針を点接触させることで容易に欠陥を導入できることが分かった。図2に示した酸化グラファイトの中央部で点接触を行ったところ、図3に示すように10ナノメートル以下のサイズの欠陥が作製された。その欠陥は上述の直線状構造に沿っている。つまり原子間結合が弱まった酸化構造に沿って酸化グラファイトが破壊・引き抜かれたと推測される。このように欠陥の作り方は酸化構造と関連していると考えため、構造評価を行う上で有用な情報であり、更に詳しく検討したい。

図1

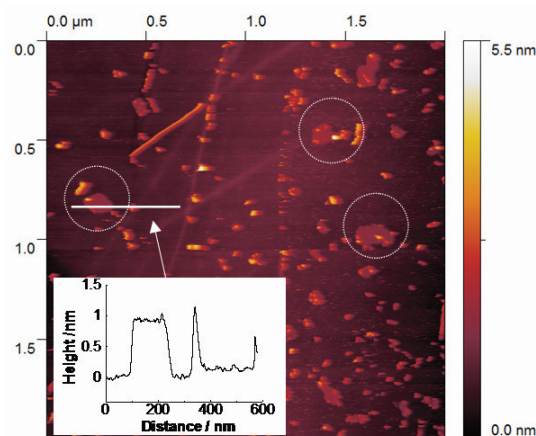


図2

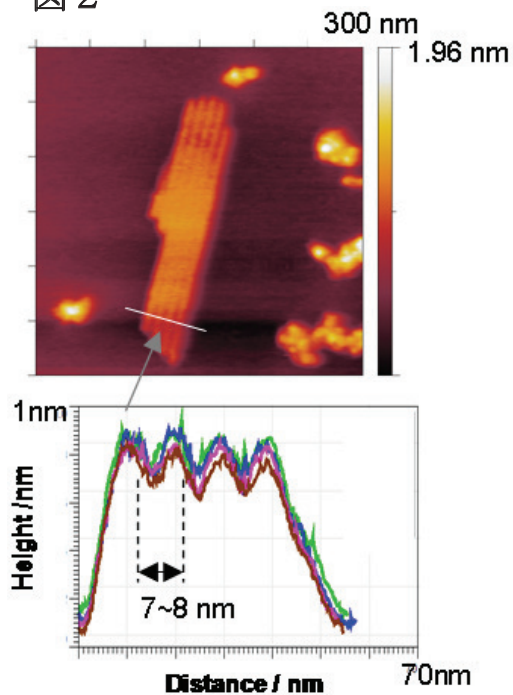


図3

