

還元した酸化グラフェン中の  $\pi$  電子分布

(東工大院理) 藤井 慎太郎, 榎 敏明

## pi-Electron distribution in reduced graphene oxide

(Tokyo Inst. of Tech.) Shintaro Fujii, Toshiaki Enoki

## 【序】

グラフェンやグラファイトを強酸化剤により化学的に酸化することで、酸化グラフェンや酸化グラファイトを合成することができる。一般に酸化は無秩序に進行し、グラフェン面内に水酸基やエポキシド基が導入される。このため、一部の面内炭素の軌道混成が  $sp_2$  から  $sp_3$  混成へ変化し、グラフェン面内にうねりが生じる (図 1A)。これまでの研究から、酸化グラフェンシート中には、数ナノメートルの大きさの未酸化  $\pi$  電子ネットワークが点在すること (図 1B) が分かっているが[文献 1]、化学的に還元し、酸素含有官能基を除くことで、その  $\pi$  電子ネットワークを回復することができる。本研究では、化学還元後の  $\pi$  電子ネットワークの回復を、プローブ顕微鏡を用いて評価するとともに、残存する未還元酸素含有官能基および欠陥構造に由来する、電子波散乱を高分解能電子状態密度観察から明らかにする事を目的とした。

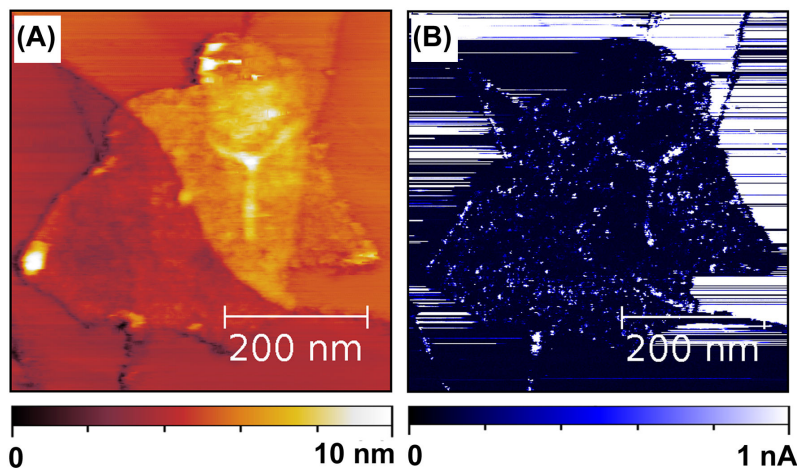


図 1. 酸化グラフェンシートのトポグラフィー像 (A) と電流像 (B) ( $V_b = 2$  mV)

## 【実験】

Hummers 法[文献 2]に従って、黒鉛粉末を濃硫酸中、過マンガン酸カリウムで酸化し反応物を濾過後、塩酸水溶液と純水で洗浄、乾燥させることで酸化グラファイトを作製した。その酸化グラファイトを純水中に懸濁させ、遠心分離後、上澄みをグラフ

アイトまたは Au(111)基板に滴下することで酸化グラフェンシートを基板上に固定した。その後、酸化グラフェンシートを固定した基板を、気相でヒドラジンに曝すことで化学還元を行った[文献 3]。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・NSC21/CrAu, Nanoworld, CONTPt-20) を用い、周波数変調非接触モードと接触モードで行った。

### 【結果と考察】

酸化グラフェンシート中には、数ナノメートルの大きさの電気伝導度の高い未酸化領域が点在することが確認されたが、化学還元処理を行い、酸素含有官能基を取り除くことで、数十ナノメートルのオーダーで $\pi$ 電子ネットワークを回復できることが分かった。高分解能観察を行うと、グラフェン格子に対応するような、明瞭なコントラストパターンを (図 2A) 示すことが分かる。加えて、未還元酸素含有官能基または空孔などの欠陥構造周りの局在状態に対応するような輝点も観察することができる。一方、欠陥構造周辺の超周期構造に注目すると、電子波の谷間散乱に由来する $\sqrt{3}a$  倍 ( $a$  = グラフェン格子単位胞の大きさ) の周期構造が顕著に現れていることが分かった (図 2B inset 拡大図)。つまり、欠陥のない理想的なグラフェンと比較して、化学還元した酸化グラフェンの電子状態では、数十ナノメートル程度の間隔で存在する欠陥 (エッジ) 構造による電子波干渉、すなわちナノサイズ効果が顕著に現れていると解釈できる。当日は、欠陥構造のモデルを踏まえ、その周りの電子局所状態密度分布の詳細も含め議論したい。

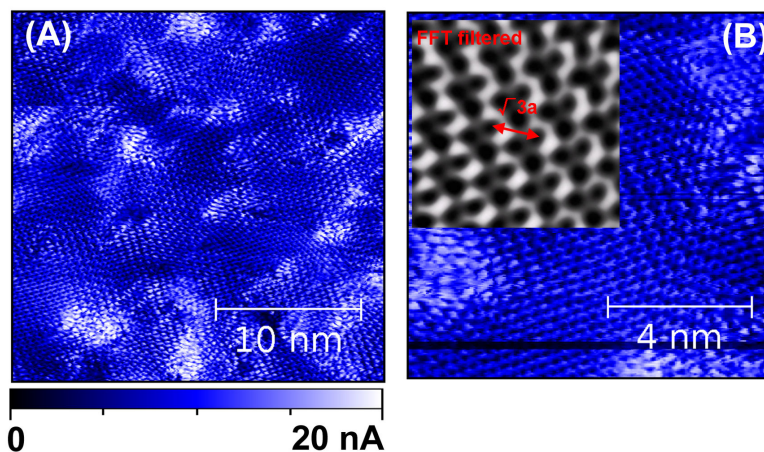


図 2. 化学還元後の酸化グラフェンシートの電流像 ( $V_b = 2$  mV)

### 【文献】

- [1] e.g.) Eda, G. & Chhowalla, M., *Adv. Mater.*, 2010, 22, 2392. Erickson, K., Erni, R., Lee, Z., Alem, N., Gannett, W. & Zettl, A., *Adv. Mater.*, 2010, 22, 4467. Fujii, S. & Enoki, T., *Angew. Chem.*, 2012, 124, 7348.
- [2] Hummers, W. S. & Offeman, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339.
- [3] Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z., Chen Y., *ACS NANO*, 2008, 2, 463.