

2B16

酸素ガスを用いたナノグラフェンの酸化反応の解明

(東工大院理工¹, 産総研², 東北大³)

高城 順一¹, 金子 哲¹, 郝 思嘉¹, 高井 和之¹, 木口 学¹ 榎 敏明¹
山田 健郎², 島 賢治², 石井 孝文³, 京谷 隆³

Oxidation process of nanographene by O₂ gas

(Tokyo Institute of Technology¹, AIST², Tohoku University³)

Junichi Takashiro¹, Satoshi Kaneko¹, Hao Si-jia¹, Kazuyuki Takai¹
Manabu Kiguchi¹, Toshiaki Enoki¹, Takeo Yamada², Kenji Hata²
Takafumi Ishii³, Takashi Kyotani³

【序論】 sp²炭素の2次元π電子系であるグラフェンを微細化したナノグラフェンでは、ナノグラフェンの端の割合が増大し、その電子状態に影響を与えることが知られている。グラフェンの端にはジグザグ端とアームチェア端が存在し、ジグザグ端にはエッジ状態と呼ばれる非結合π電子

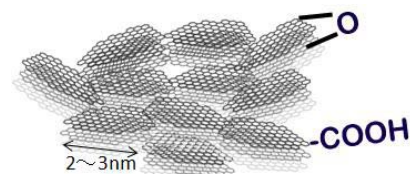


図1：活性炭繊維(ACFs)

状態が発生する。このエッジ状態を観測することでジグザグ端の情報を得る事が可能である。活性炭繊維(ACFs：図1)はナノグラフェンの3次元乱雑ネットワークからなり、端の割合が多く反応性の高い試料である。大気中ではACFsのナノグラフェンの端は酸素含有官能基で終端されている。本研究では、ナノグラフェン集合体であるACFsを用いて酸素ガス存在下で加熱処理を行い、酸化反応によって端を削ったときの電子状態や質量の変化などの影響とその反応機構を軟X線吸収分光(NEXAFS)、TG、TPDなどを用いて明らかにした。

【実験】 まずACFsを超高真空中1000℃で通電加熱を行い、終端官能基を脱離させた。その後、酸素分圧1~100Pa下で600~1300℃の範囲で酸化反応を行った。加熱温度は放射温度計により計測した。TGは窒素置換した装置内で酸素ガスをフローしながら測定を行った。TPDは超高真空中、炭素製サンプルホルダー内で室温~1600℃で測定を行った。NEXAFSはKEK-PFのビームライン7Aにて行った。

【結果と考察】 図2は1000℃処理後のACFsの酸素分圧100Pa下におけるTGの結果である。質量は室温の値で規格化している。600℃付近から質量減少が始まっていることから、酸化反応は約600℃以上で起こる事が示唆された。

図3は600℃の酸化処理後のCのK端NEXAFSスペクトルである。π*ピークより低エネルギー側

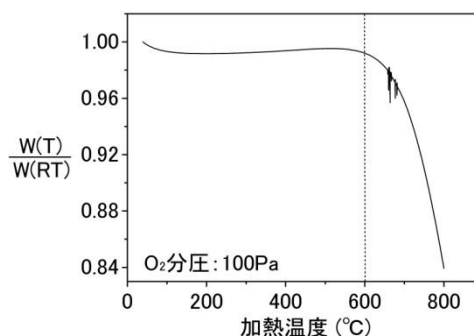


図2：酸素分圧100Pa下のTG

にエッジ状態に由来するピークが観測された。このエッジ状態はジグザグ端に起因するものである。酸素分圧 1~10Pa 下で酸化処理を 600°C~1300°Cで行ったときの NEXAFS のエッジ状態のピークの変化率を図 4 に示した。値は酸化処理前の 1000°Cの加熱後の値で規格化している。図 4 から、酸化処理によってエッジ状態の減少が確認された。この処理温度ではナノグラフェン間の融合などは起きないことが確認されているため、酸化反応による効果と考えられる。酸化反応はナノグラフェン「面内」よりも反応性の高い「端」から起こると考えられるが、TG による質量減少とエッジ状態の減少から不安定なジグザグ端から酸化反応が進行し、アームチェア端になったと考えられる。

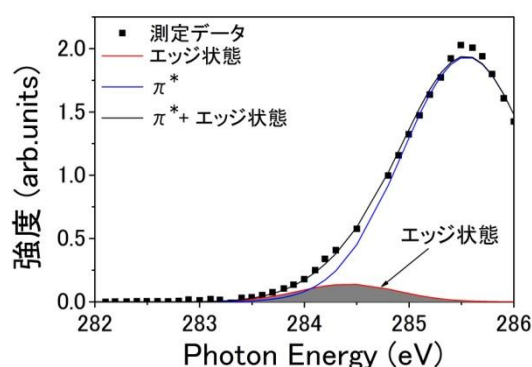


図 3：酸素分圧 1Pa 下,600°Cの酸化処理後の NEXAFS(C の K 端)

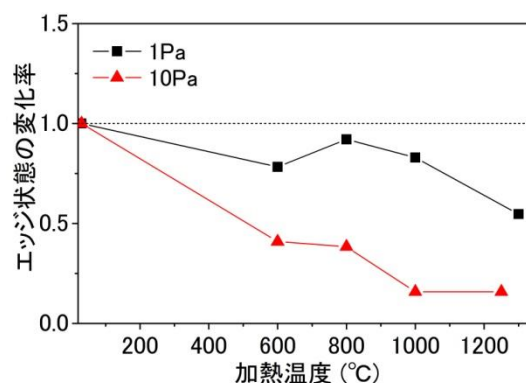


図 4：NEXAFS から求めた酸化処理温度ごとのエッジ状態の変化率

また、O の K 端 NEXAFS スペクトルの酸化処理温度による変化を図 5 に示す。酸化反応の始まる 600°Cから 800°Cまでは酸素のピークは現れないが、1000°Cの酸化処理では σ^* のピークのみ観測された。これより、C=O ではなく C-O という化学種が存在する事が分かるため、ナノグラフェン面内の酸化が起こり、エポキシ(C-O-C)基が生成したと考えられる。また、800°C以上で酸化処理を行った ACFs の TPD の結果からも面内のエポキシ基に由来するピークが観測された。

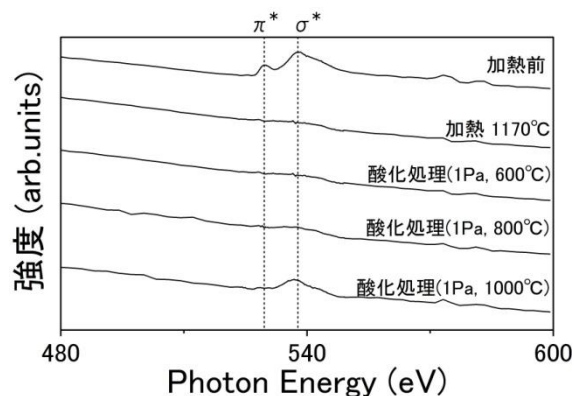


図 5：NEXAFS(O の K 端)から求めた酸化処理温度ごとのエッジ状態の変化率

以上の TG,TPD, NEXAFS の結果から、酸化反応は 600°C以上で始まるが、600°C~800°Cでは比較的活性化エネルギーの低い「端の酸化反応」(ジグザグ端の反応が優先的)によってナノグラフェンサイズの減少が起こり、800°C~1000°Cではそれに加えて、活性化エネルギーの高い「面内の酸化反応」も進行することで面内にエポキシ基が生成すると考えられる。