

酸化グラフェン還元過程における化学結合状態の

リアルタイム光電子分光解析

渡辺 大輝¹, 小川 修一¹, 山口 尚登², 穂積 英彬¹, 江田 剛輝², C.Mattevi²,
吉越 章隆³, 石塚 眞治⁴, 寺岡 有殿³, 山田 貴壽⁵, M.Chhowalla^{2,6}, 高桑 雄二¹
¹東北大, ²Rutgers Univ., ³原子力機構, ⁴秋田高専, ⁵産総研, ⁶Imperial College London

グラフェンはその優れた物理的特性より透明電極への応用が期待されている。透明電極応用として、還元された酸化グラフェン (rGO) の利用が検討されている。GO を加熱することにより、水酸基などの官能基が GO から脱離し、抵抗率や透過率が回復する。しかしながら、rGO は、その他の形成方法で作成されたグラフェンと比較して電気抵抗率が低いことが問題となっている。これは GO に吸着している官能基が完全に脱離していないためと考えられるが、還元過程における酸化物の挙動については明らかになっていない。そこで、本研究では高輝度放射光を用いた光電子分光法により真空加熱による rGO 作製過程をリアルタイム観察し、電子状態と化学結合状態の変化を調べた。ヒドラジン (H₄N₂) 処理の有無による GO の還元過程について検討した。

実験はSPring-8 のBL23SUに設置されている複合表面反応解析装置で行った。ハンマー法で作製したGOをSiO₂/Siウェハ上に塗布した。一方の試料はそのまま真空中で加熱し、もう一方はH₄N₂雰囲気中に曝露してから加熱処理を行った。加熱は10⁻⁸~10⁻⁷ Paの超高真空内で、室温から800°Cまで200°Cおきに加熱した。各々の温度で1時間加熱後、XPS 測定を行った。

800°Cで1時間加熱して作製したrGOのC 1s光電子スペクトルを図1に示す。H₄N₂無処理のものに比べて、H₄N₂処理したGOは酸化物成分、アモルファス成分、ならびに欠陥成分が著しく減少していることが分かる。酸化物の量を比較するため、各々の成分をsp²成分で規格化したヒストグラムを図2に示す。酸化物もH₄N₂処理によって減少することが明らかとなった。H₄N₂処理を行わない場合、GOに結合している官能基はグラフェンシートのC原子を伴って脱離するために欠陥が多くなるが、H₄N₂処理を行うことによってこれらの官能基は室温でもH₂OとしてGOより脱離するためと考えられる。以上のようにH₄N₂処理によって酸化物の減少だけでなく、点欠陥やアモルファスの低減も関係していることが分かった。

[1] C. Mattevi *et al.* Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 1.

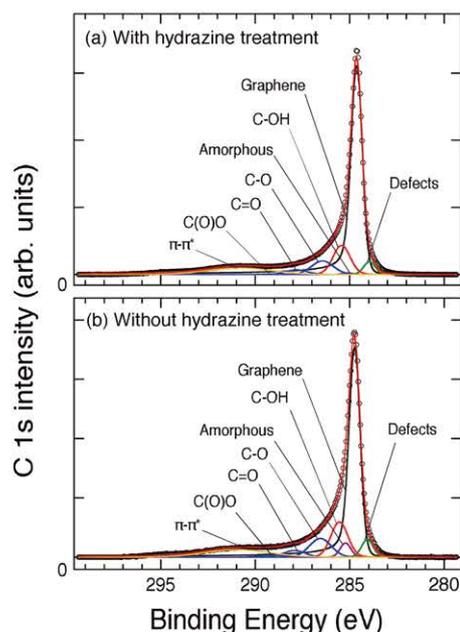


図. 1 (a) ヒドラジン処理及び(b)無処理の GO を加熱後の C 1s 光電子スペクトル。

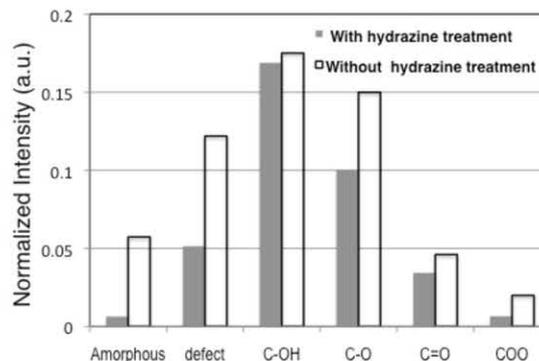
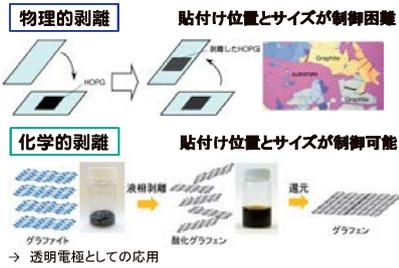


図. 2. ヒドラジン処理及び無処理の GO の化学結合状態ヒストグラム。

酸化グラフェン還元過程における化学結合状態のリアルタイム光電子分光解析

渡辺 大輝¹, 小川 修一¹, 山口 尚登², 穂積 英彬¹, 江田 剛輝³, C.Mattevi⁴, 吉越 章隆³, 石塚 真治⁴, 寺岡 有殿³, 山田 貴壽⁵, M.Chhowalla^{2,6}, 高桑 雄二¹
¹東北大, ²Rutgers Univ., ³原子力機構, ⁴秋田高専, ⁵産総研, ⁶Imperial College London

1. 実験背景

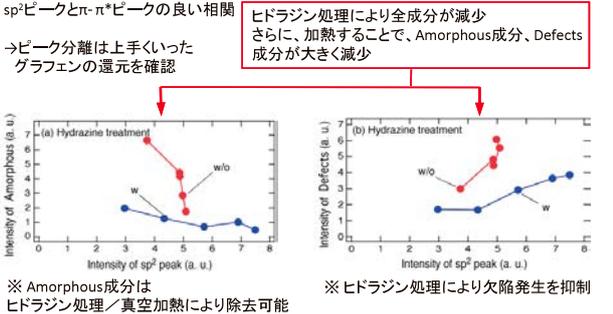
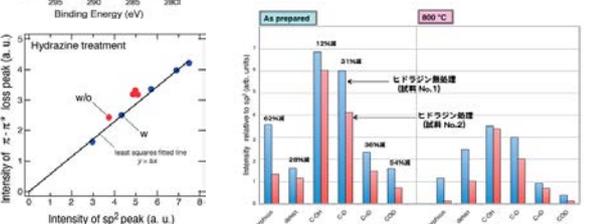
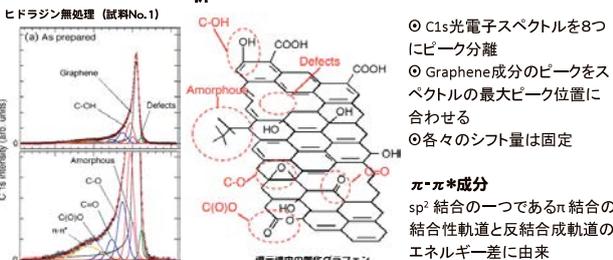


加熱処理や化学処理による酸化グラフェン(GO)の官能基の脱離 → **導電率の改善**
透過率
 ヒドラジン(H₄N₂)処理により **低温**で還元グラフェン(rGO)導電率と透過率が改善

目的: 本研究では高輝度放射光を用いた光電子分光法により真空加熱によるrGO作製過程をリアルタイム観察し、化学結合状態の変化を調べた。ヒドラジン(H₄N₂)処理の有無によるGOの還元過程について検討した。

3. 結果と考察

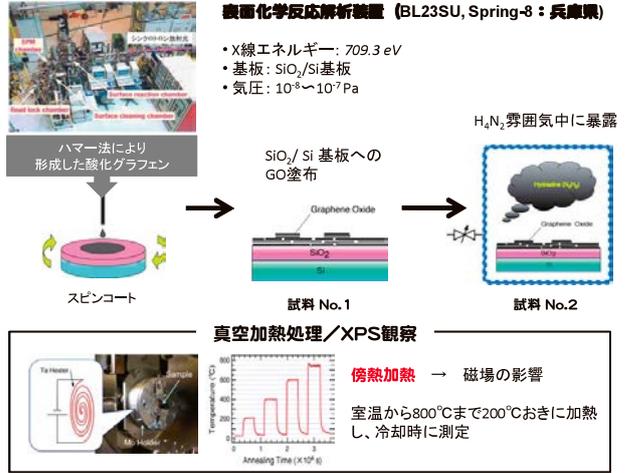
C1s光電子スペクトル解析



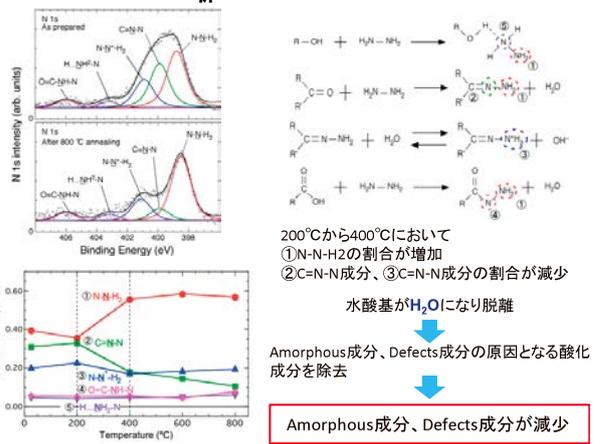
加熱還元モデル



2. 実験手法



N1s光電子スペクトル解析



ヒドラジン還元モデル



4. まとめ

酸化グラフェンのヒドラジン処理と真空加熱処理による還元過程を、高輝度放射光を用いた光電子分光でリアルタイム観察し、化学結合状態の変化を調べた。

- 酸素脱離にともないグラフェンが回復することを、π-π*エネルギー損失ピークから確認。
- ヒドラジン処理と真空加熱によりアモルファス炭素が減少。
- ヒドラジン処理により欠陥発生を抑制できることが分かった。
- 酸化グラフェンにおいてヒドラジンは酸化物と反応してH₂Oとして吸着酸素を除去することが分かった。

以上から、酸化グラフェンのヒドラジン処理と真空加熱処理における還元反応モデルを提案した。今後、透明電極への応用に向けて化学結合状態の変化と関連づけて電子状態の変化を調べることが必要とされる。