

## 窒素ドーピンググラフェンにおける酸素吸着活性

## Oxygen adsorption reactivity of nitrogen doped graphene

東大院新領域 °赤田 圭史, 小幡 誠司, 斉木 幸一郎

Grad. Sch. of Frontier Sciences, The Univ. of Tokyo °Keishi Akada, Seiji Obata, and Koichiro Saiki

E-mail: akada@epi.k.u-tokyo.ac.jp

【序】  $sp^2$  格子からなるグラフェンに窒素原子をドーピングすることで、グラフェンの電子状態が変化することがわかっている<sup>[1]</sup>。このような窒素ドーピンググラフェンは高い酸素還元活性を持つと予想されており、白金に代わるカーボンアロイ触媒材料として燃料電池への応用が期待されている。今回我々は酸素還元機構の解明に向けて、窒素ドーピンググラフェンの酸素吸着に着目し実験を行った。本実験では清浄なグラフェン表面を得るために、試料として高配向熱分解黒鉛(HOPG)を使用した。X線光電子分光測定(XPS)を用いて酸素の吸着量・吸着位置を評価し、窒素ドーピングが酸素吸着に及ぼす影響を調べた。

【手法】本研究で用いた HOPG は表面を剥離後、 $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下の真空中において  $700^\circ\text{C} \cdot 60$  min アニールし、大気に由来する酸素を除去してある。全圧 0.1 Pa、窒素流量 2 sccm、プラズマ出力 10 W の条件で発生させた窒素 RF プラズマを HOPG に照射して、窒素ドーピング HOPG を作製した。清浄な HOPG と窒素ドーピングした HOPG を 1 気圧の酸素雰囲気中に暴露し、酸素を吸着させた。アニール・プラズマ処理、酸素吸着、XPS 測定はすべて *in-situ* で行った。

【結果】HOPG を 10 min 窒素プラズマ処理した結果、pyridinic 位優勢で 8.5% の窒素がドーピングされた。清浄な HOPG (a) と、窒素ドーピングされた HOPG (b) の 2 種類の基板に対して、酸素雰囲気中に 60 min 暴露した後の O 1s XPS スペクトルを Fig に示す。酸素吸着量は HOPG で 0.09%、N ドーピング HOPG で 0.55% であり、窒素ドーピングした試料の方が多くの酸素を吸着した。またピーク形状を比較すると、N ドーピングした HOPG の方は低エネルギー側(531.0 eV)に成分を持っていることがわかる。これは窒素ドーピングによる HOPG への酸素吸着様式の変化を示している。欠陥を導入した HOPG 試料への酸素吸着、酸素吸着後の窒素位置の解析、吸着酸素の熱脱離などについて現在実験をおこなっており、窒素ドーピンググラフェンへの酸素吸着機構の解明を目指している。

[1] K. Akada, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 131602 (2014).

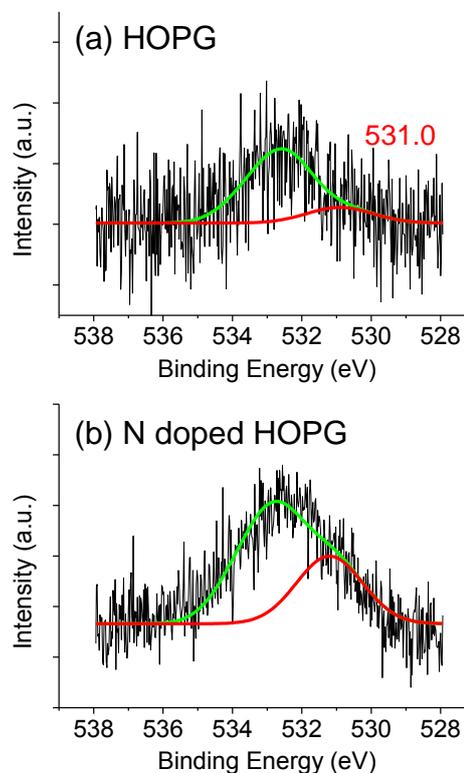


Fig. Oxygen 1s XPS spectra of oxygen adsorbed HOPG (a) and N doped HOPG (b).