

厚さ低減=還元? 酸化グラフェンの構造に関する新たな知見

Thickness decrease = reduction? New insight into the structure of graphene oxide

○屠 宇迪, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之(京大院工)

○Yudi Tu, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura,

(Dept. of Mater. Sci. & Eng., Kyoto Univ.)

E-mail: tu.di.57c@st.kyoto-u.ac.jp

はじめに: 酸化グラフェン(graphene oxide, GO)の還元・修飾を効率的に実現するために, その構造モデルを構築するのは重要である. これまでに, Lerf-Klinnowski や Scholz-Boehm など多くの GO モデルが提案された.^[1] その中でも, よく受けられているのは Lerf-Klinnowski モデルである. このモデルでは, エッジにはカルボキシ基とカルボニル基が存在する. ベーサル面内にヒドロキシ基とエポキシド基が存在し, 非酸化のグラファイトドメインも存在する. 近年, Rourke らが, GO はほぼ酸化されないベーサル面とそれに付着する小分子酸化残留物(Oxidation debris, OD)からなるというモデルを提唱した.^[2] しかし, OD の存在については議論が続いている.^[3] 当研究グループでは, GO のフォトルミネセンス(PL)を研究するために, KMnO_4/H^+ 二次酸化プロセスを用いて GO をさらに酸化した. GO の PL 発光効率増強及び PL 発光波長制御に成功した. 本研究では, KMnO_4/H^+ 二次酸化により GO の酸化誘導体を作製し, その元素組成や表面形状などの情報を収集することで, GO の構造に新たな知見を得ることを目指す.

実験と結果: 50 mg KMnO_4 固体, 680 μL 濃 H_2SO_4 と 20 mL H_2O をビーカーに入れて, 80°C で加熱した. Hummers'法により作製した GO 水分散液(5 mL, 2 g/L)を上記の溶液に入れて, 反応を行った. 異なる時間で得られた GO の酸化誘導体(Oxidized GO, oxGO)を H_2O_2 により反応を停止し, 遠心分離で洗浄した. X線光電子分光法(XPS)及び原子間力顕微鏡(AFM)により oxGO の元素組成及び表面形状を評価した. 図 1a, b の XPS スペクトルに示すように, 反応前の GO (PGO) は二次酸化処理により, 1 min の内に C-O ピーク (287 eV) が低減した. その後, 289 eV にある C=O ピーク, 283.9 eV にある C の空孔ピークと C-O ピークが酸化により増強した. 以上の結果から, 最初の 1 min で PGO 上の酸化付着物除去が示唆され, これは OD の存在と矛盾しない. その後, GO のベーサル面が酸化されて, 酸素官能基が増加する同時に, グラファイトドメインに C の空孔が生じた. 図 1c, d に, PGO と 40 min 酸化した GO (oxGO₄₀) の AFM 表面形状像を示す. PGO は平坦な表面形状だが, oxGO₄₀ では多くの空孔が見られた. 図 1e に示す厚さと酸化時間の関係によって, GO の厚さは酸化反応により低減し, 30 ~ 40 min に飽和した. PGO は 1.03 nm の厚さに対して, oxGO₄₀ は 0.5 nm である. すなわち, より酸化された oxGO₄₀ は PGO より厚さが低減した. GO シート厚の低減は酸素官能基の減少, 即ち GO の還元と相関があると言われてきた. しかし, 今回の実験結果によって, GO の厚さは酸素官能基に加えて, ベーサル面に存在する歪みも寄与していることが示唆された.

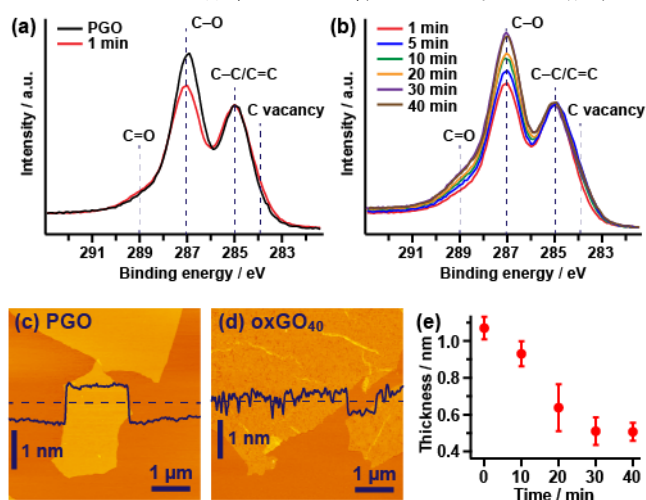


Figure 1 (a) XPS spectra of PGO and GO oxidized for 1 min. (b) XPS spectra of GO oxidized for 5, 10, 20, 30 and 40 min. (c, d) AFM topographic image of PGO and oxGO₄₀. Inset line profiles correspond to the dashed lines. (e) Relationship between oxidation time and the thickness of oxGOs.

[1] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, J. Phys. Chem. B **102**, 4477 (1998).

[2] J.P. Rourke, P.A. Pandey, J.J. Moore, et al., Angew. Chemie - Int. Ed. **50**, 3173 (2011).

[3] A.M. Dimiev and T.A. Polson, Carbon **93**, 544 (2015).