トワイライト蛍光顕微鏡による酸化グラフェン単一片の還元反応速度論

Kinetics of Reducing Graphene Oxide at Individual Sheet Level by Twilight Fluorescence Microscopy

山形大有機材料シス　金澤　克樹、佐藤　光、°佐野　正人

Yamagata Univ., Katsuki Kanazawa, Hikaru Sato. °Masahito Sano

E-mail: mass@yz.yamagata-u.ac.jp

酸化グラフェン（GO）は液体への分散性の良さから、様々な応用への前駆体として使用されている。合成法の１つである Hummers 法は極めて過激な酸化反応なので、GO では多種の含酸素官能基がグラフェン炭素と多様な結合で結ばれ、炭素―炭素結合が切断されている箇所もある。元のグラフェンに存在したπ電子共役系は大きく損傷し、電子・熱・力学特性のほとんどが失われている。そこで、GO を還元して共役系の復元が試みられているが、元のグラフェン特性を持った還元酸化グラフェン（rGO）は未だに合成されていない。特性復元には、還元反応がどのように進行するのかを明確にすることが重要である。

最近、我々が開発したトワイライト蛍光顕微鏡は、液中に漂うグラフェン化合物を直接観察することができる。適切な条件下では、各グラフェン単一片の面積、層数、および、吸光度がリアルタイムで評価できる。ここでは、還元反応中の GO をリアルタイム観察し、速度論的考察を行った。多種多様な含酸素官能基とπ電子共役系が反応するため、還元反応は非常に多くの素反応の同時進行プロセスである。よって、反応速度はどの素反応を観察するかで異なる。今回は次の２種類の異なる顕微鏡コントラスト変化を測定した。

（１）　波長 600 nm 付近の吸光度変化

（２）　紫外励起による GO 自家蛍光の消光変化

（１）は長距離π電子共役系の復元を、（２）は脱酸素と局所的なπ電子共役系の復元をそれぞれ追跡する。データを擬１次反応、擬２次反応、および、Elovich モデルで解析したところ、（１）は Elovich モデルと良い一致を示し、活性化エネルギーが反応の進行とともに増加するという、還元反応の困難さが裏付けられた。また、（２）は擬２次反応で記述され、２種類の含酸素官能基の還元が速やかに起こっていることが示唆された。ところで、それぞれの反応定数は層数に依存せず、GO 片の面積が小さいほど大きくなった。これは、短時間の超音波処理により、酸化される以前のグラファイトの構造が保持された結果だと考察される。

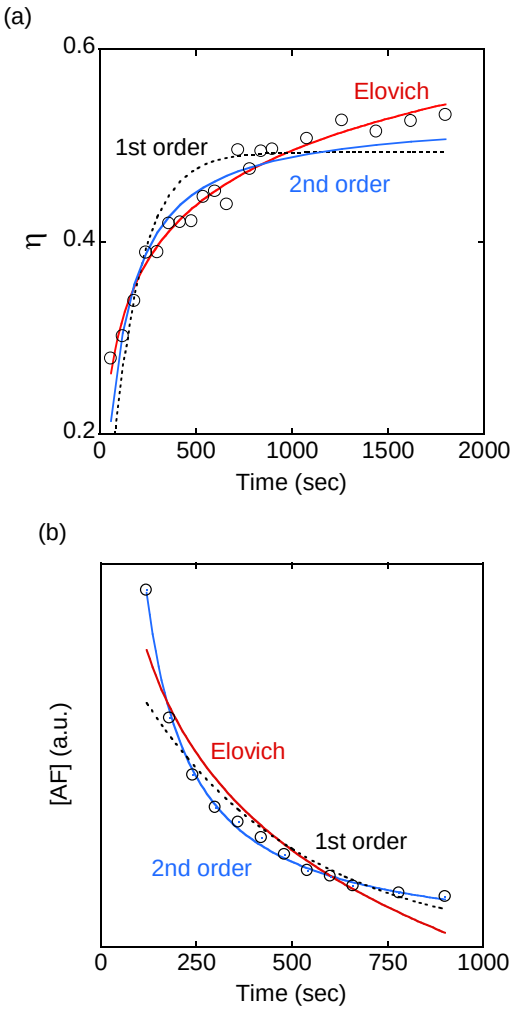

Fig. 1 Reduction kinetics by (a) TwiF contrast based on absorption at 600 nm and (b) the autofluorescence intensity by deoxygenation.

© 2019年 応用物理学会