

酸化グラフェン内部への金属浸透現象

大学院自然科学研究科（工学部物質生命化学科） 教授 松本 泰道
大学院自然科学研究科（工学部物質生命化学科） 講師 鯉沼 陸央
大学院自然科学研究科 博士後期 緒方 盟子
大学院自然科学研究科 博士後期 畠山 一翔

1. 緒言 酸化グラフェン(GO)表面上への金属の固定化は、電子デバイスや電極材料などに GO を適用するためには必要不可欠なことである。また、GO 表面に析出した金属自身が電極触媒として有効に作用することも知られている。そこで、表面に析出・吸着した金属の状態を検討することは、とても重要なことである。したがって、本研究では、GO 表面に種々の金属を析出させ、その金属の GO 内部への拡散状況を検討した。さらに、金属拡散に対する GO の還元処理の影響も検討した。

2. 実験方法 Hummers 法により作製した GO 分散液を吸引ろ過することで、GO 膜（膜厚約 20 μm ）作製した。その GO 膜表面にスパッタによって、種々の金属 (Pt, Au, Cu, Ag, Fe, Si) を析出した。金属を析出した GO 膜の表面および内部の元素組成を工研に設置してある X 線光電子分光法 (XPS) および電子線マイクロアナライザ (EPMA) で分析した。金属浸透に対する GO の化学組成の影響を検討するため、熱還元および光還元した GO 膜および NH_4F を混合した GO 膜を用いた。

3. 結果と考察 Fig.1 に GO 表面に Cu を約 20 nm 析出させたサンプルを湿度雰囲気下および真空中で保存し、その表面での Cu の割合を追跡した結果を示す。Cu を析出した GO サンプルを 60%以上の湿度雰囲気下に放置すると、表面の Cu の割合は直ちに減少した。また、30%の湿度雰囲気下では、24 時間放置しても表面に 5%程度の Cu が残った。一方、真空中では、表面の Cu の割合はあまり減少しなかった。XPS 深さ分析の結果から、30%湿度雰囲気下では、時間とともに表面での Cu の割合は減少するが、内部での割合はあまり変化しなかった。一方、真空中で 24 時間放置した場合でも、表面に多くの Cu が残っていたが、表面数 10nm の範囲での Cu の拡散は観察された。また、Fig.2 に示した断面 EPMA の結果においても、湿度雰囲気下では、Cu が内部まで拡散していることがわかった。以上の結果から、湿度雰囲気下では、Cu はイオン化（水和）して、GO 表面に存在する COO^- や C-OH などの官能基を介して内部に拡散しているものと示唆された。一方、真空中においても、原子化した Cu が非常にゆっくり内部へ拡散するため表面の Cu 濃度が減少したものと考えられる。以上の結果から工研に設置してある XPS および EPMA は、金属が移動する過程を追跡するツールとして有効であることが改めて示された。

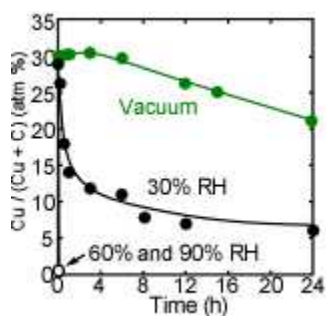


Fig.1 XPS 半定量分析による Cu が析出した GO 内部への Cu 拡散現象の時間追跡

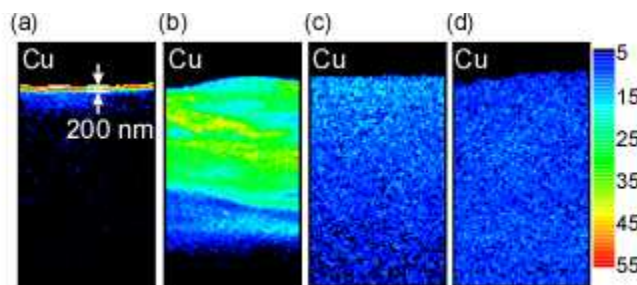


Fig.2 EPMA による GO 内部 Cu 拡散現象の空間マッピング (a)Cu 析出直後、(b)30%湿度雰囲気下 1 時間、(c)90%湿度雰囲気下 10 分、(d)90%湿度雰囲気下 1 時間

(C. Ogata et al. *Scientific Reports* 4, doi:10.1038/srep03647.)