

官能基によって修飾された HOPG 表面化学状態の NEXAFS 分析

NEXAFS analysis of the surface chemical state of the functional modified HOPG

小川 智史^a, 森下 翔平^a, 上野 智永^a, 八木 伸也^{a,b}
Satoshi Ogawa^a, Shohei Morishita^a, Tomonaga Ueno^a, Shinya Yagi^{a,b}^a名古屋大学大学院工学研究科, ^b名古屋大学 未来材料・システム研究所^aGraduate School of Engineering, Nagoya University,^bInstitute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

ϵ アミノカプロン酸によって表面修飾された HOPG の表面化学状態を明らかにすることを目的として C K-edge NEXAFS 分析を行なった。 ϵ アミノカプロン酸を用いた表面修飾によって HOPG 表面上ではカルボキシル基 (COOH) や窒素を含有する官能基由来と考えられる C-N 結合が存在しており、HOPG 表面上の改質が確認された。表面修飾後の HOPG の表面化学状態は、単純な HOPG と ϵ アミノカプロン酸の化学状態の線形結合とは異なっており、新たな化学状態の形成が考えられる。

In order to clarify the surface chemical state of the surface-modified HOPG with ϵ -aminocaproic acid, C K-edge NEXAFS analysis using the synchrotron radiation has been carried out. The carboxyl group and nitrogen-containing group (such as amino or amido groups) exist on the surface of the surface-modified HOPG. The chemical state of the surface-modified HOPG can not be expressed by the linear combination of the chemical states of the HOPG and the ϵ -aminocaproic acid, which implies that the formation of the other chemical state by the surface modification.

Keywords: Surface modification, HOPG, Solution plasma, NEXAFS

背景と研究目的: グラフェンやカーボンナノチューブ (CNT) に代表される炭素材料は電子物性、電気伝導の点で大変興味深い特性を有しており、さまざまな分野での応用が期待されている。特に、炭素材料をフィラーとしてプラスチックや高分子材料中に分散させる場合に重要となってくるのが、炭素材料の表面化学状態および母材との間の界面化学状態である。材料中のグラファイトや CNT の分散性はこれら表面、界面における化学状態に密接に関係しており、母材との親和性の高い官能基で炭素材料表面を修飾することで分散性の向上が期待できる。官能基修飾法としては液中プラズマ法 (SP 法) が近年注目を集めている[1]。液体中でのグロー放電によって反応性の高いラジカルを発生させ、炭素材料表面における官能基修飾反応を促進することが可能である。特に、アミノ基から生じるラジカルによって炭素材料表面を効率よく修飾できることが報告されている[2]。これまで SP 法によって処理された炭素材料は元素分析や電気化学的な分析によって評価されてきたが、材料設計指針を得るためにもより詳細

な分析として表界面化学状態を直接評価することが望ましい。

本研究では SP 法によって官能基修飾された炭素材料の表界面化学状態の基礎的な検討を目的として、 ϵ アミノカプロン酸 (EACA) で表面修飾した高配向グラファイト (HOPG) の化学状態分析を C K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造測定 (C K-edge NEXAFS) によって調べた。

実験: SP法によるHOPGのEACA修飾手順は以下のとおりである。

i) 溶液準備 エタノール溶媒中のEACA濃度が0.1 Mになるように調整をし、プラズマに伴って生じる気泡付近にHOPGを設置した。

ii) 放電条件 溶液中で対向した電極間に電圧1.2 kV、繰り返し周波数20 kHz、パルス幅2.0 μ sの高周波パルス電力を供給することで液中プラズマを発生させた。電極としてはW (1.0 mm ϕ) を用いた。HOPGを液中プラズマに伴う気泡付近に60分間曝すことで、EACA修飾を行なった。

EACAによって修飾したHOPGのC K-edge

NEXAFS測定を立命館大学SRセンターBL-2超軟X線分光ビームラインにて行なった。超高真空中 ($\sim 1 \times 10^{-8}$ Torr) における全電子収量法によってNEXAFSスペクトルを取得した。

結果、および、考察： Fig. 1にHOPG及びEACAによって修飾されたHOPG (EACA/HOPG) のC K-edge NEXAFS スペクトルを示す。化学状態の標準としてEACA粉末のスペクトルを同様に示している。

HOPGのスペクトルには293.0 eVに明瞭なC-C σ^* 由来のピークが見られ、EACAのスペクトルにはカルボキシル基 (COOH) 中のC=O π^* 由来の鋭いピークが288.7 eVに見られる。ピーク構造として明瞭に確認は出来ないが、EACAのスペクトル中の290.7 eVにアミノ基のC-N結合に起因する構造が存在すると考えられる[3]。

EACAによって修飾されたHOPGにおいても同様の特徴が見て取れる。290 eVから315 eVにかけてHOPGのC-C σ^* 由来の構造が見られるのに加えて、より低エネルギー側にEACA由来と考えられる構造が見て取れる。これらの構造をより詳細に見るためにEACAで修飾されたHOPGのスペクトルから未修飾のHOPGのスペクトルを差し引いた差分スペクトルをFig. 2に示す。スペクトルの差し引きは293.0 eVのC-C σ^* ピークの強度がゼロになるように行なった。Fig. 2中の286~292 eVの範囲を拡大した図からも明らかなように、SP法による処理によってEACAがHOPG上に修飾されたことが見て取れるが、C-N結合に起因するピーク (290.7 eV) に対するカルボキシル基由来のピーク (288.7 eV) の相対強度が、EACA粉末のそれとは大きく異なっており、288.7 eVのピーク強度が減少していることが分かる。詳細な吸着様式や吸着構造までは本結果から断定することは出来ないが、SP法による処理によってカルボキシル基またはアミノ基を形成する炭素原子周りの配位環境に変化があったことは確かであり、今後はN K-edge NEXAFS測定による分析を予定している。

文献

- [1] O. Takai, *Pure Appl. Chem.* **80**, 9, pp. 2003–2011 (2008).
- [2] 原田大, 上野智永, 齋藤永宏, *資源・素材* **2013**, 596 (2013).
- [3] K. Kaznatcheyev, A. Osanna, C. Jacobsen, O. Plashkevych, O. Vahtras, H. Ågren, V. Carravetta, A.P. Hitchcock, *J. Phys. Chem.* **106**, pp. 3153–3168 (2002).

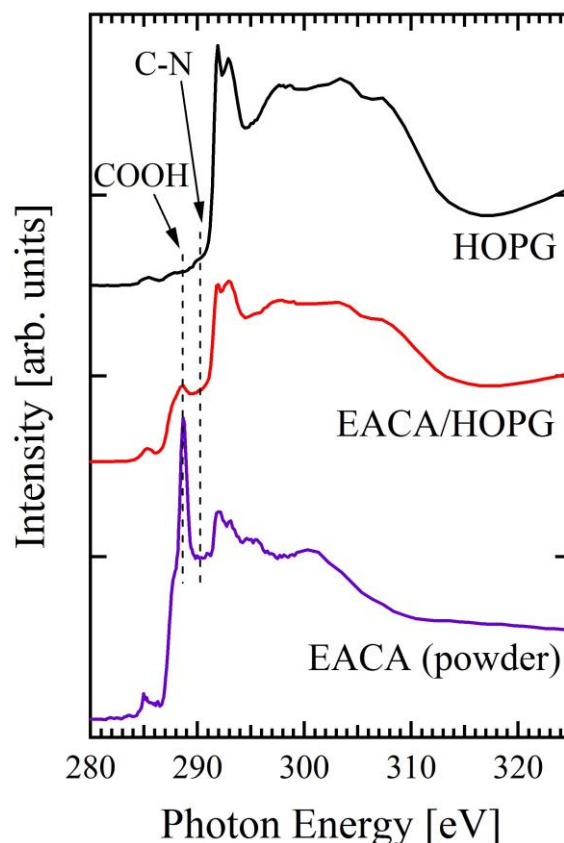


Fig. 1. C K-edge NEXAFS spectra of the HOPG, EACA-modified HOPG (EACA/HOPG) and EACA powder. All spectra were normalized with respect to the edge jumps.

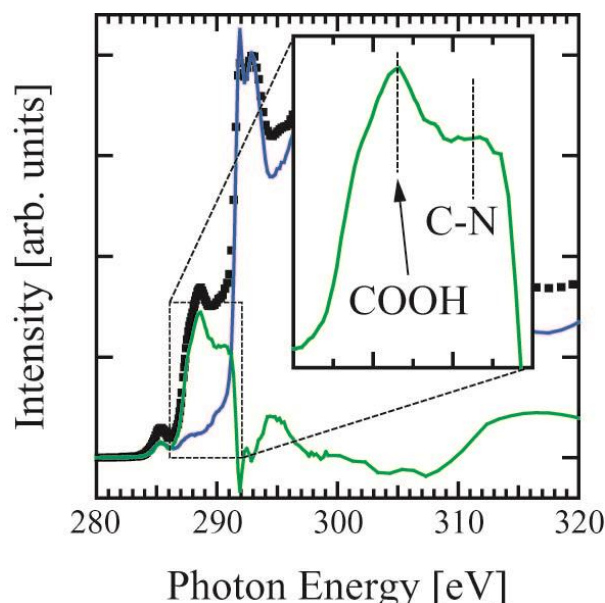


Fig. 2. Subtraction of the spectrum for the HOPG from that of the EACA/HOPG. The black dots, blue and green lines show the spectra of the EACA/HOPG, the HOPG and the residual, respectively.