

# X線光電子分光分析と量子化学計算による ナノカーボン材料の欠陥解析

千葉大学大学院工学研究科 山田 泰弘

## 1. 諸言

炭素材料の基本構造には、炭素の6員環のみから形成されるシート状のグラフェンや、グラフェンに曲率を加えたカーボンナノチューブ、さらに5員環が含まれるサッカーボール状のフラーレン等がある。これらの炭素材料の合成過程や表面化学修飾過程で官能基、Stone-Thrower-Wales (STW) 欠陥、空孔欠陥等の欠陥が導入される。今後数多くの炭素材料の研究に使用される光電子分光分析の解析を確実に容易なものにするためには、光電子分光分析と量子化学計算を組み合わせ、欠陥構造と分析結果を正確に結び付ける必要がある。そこで本研究では、炭素材料の欠陥構造解析の基礎研究として、量子化学計算を用い含酸素・含窒素官能基、5、7員環、点欠陥などの欠陥がX線光電子分光分析のシフトや半値幅に与える影響について調査した。

## 2. 実験方法

本研究では、水素で終端したグラフェンを基本構造として (Figure 1a)、このグラフェンのエッジやベーサル面に含酸素・含窒素官能基やその他の欠陥を導入した (Figure 1b)。Gaussian 03<sup>1)</sup>を用い、B3LYP/6-31g(d)という関数を使用して構造最適化を行った後、Population 解析を行った。この Population 解析で得られた軌道のエネルギーをKoopmansの近似<sup>2)</sup>を適用することにより結合エネルギーとし、0.1 eV 間隔で軌道の数をカウントし、これを官能基の量とした。また、この曲線をガウス関数で1.2 eVの半値幅になるよう設定し、スペクトルのシミュレーションを行った (Figure 1c)。

## 3. 結果と考察

Table 1 に官能基やその他の欠陥を導入することにより生じた C1s スペクトル全体のシフトと、官能基やその他の欠陥が炭素原子に直接結合することにより生ずるシフトの両方を示した。C=O やラクトンやニトリルなどの電子吸引性の官能基がエッジに存在することにより C1s スペクトル全体が高結合エネルギー側にシフトした。このシフトは官能基の導入によりグラフェンの電子数が減少したためと考えられる。官能基が直接炭素に結合することにより起こる C1s スペクトルのシフトについては、文献値に比較的近い値が得られた。文献値を比較した場合、官能基等の欠陥の種類により比較的大きな差が見られ正確な比較が困難である。これに対して本研究では同じ方法に

よりすべての欠陥を比較しているため様々な欠陥を比較でき有用なデータになると考えられる。

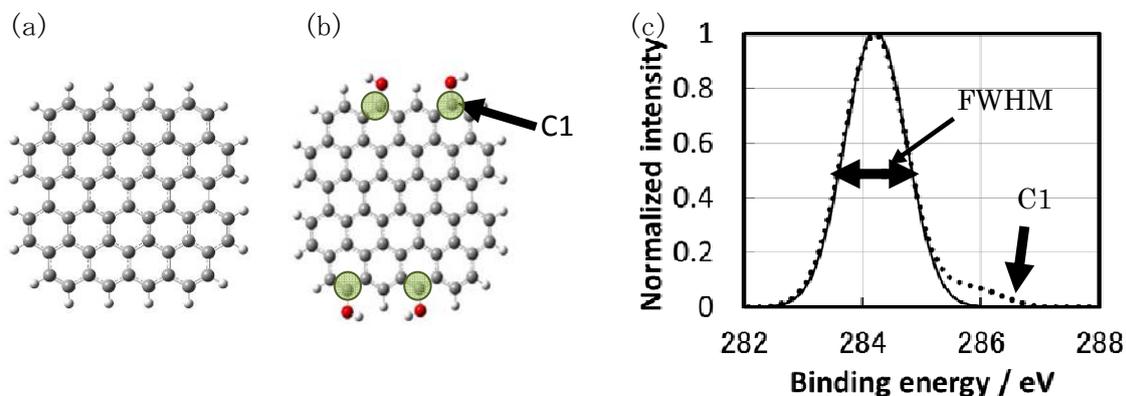


Figure 1 Modeled structures and simulated C1s XPS spectra. (a) Graphene terminated with hydrogen atoms. (b) Graphene terminated with OH groups on zigzag edges. (c) Simulated C1s spectra of structures (a) and (b). A bold line: Graphene terminated with hydrogen atoms. A dot line: Graphene with OH groups.

Table 1 Peak shifts of C1s spectra influenced by defects of graphene and FWHMs of C1s main spectra influenced by neighboring defects of graphene.

Types of functional groups	Edge or basal	Shifts of whole C1s spectra / eV	FWHMs of main peaks of C1s spectra / eV	Our calculated results / eV	References / eV
Graphene-H	-	0	1.2	0	0 <sup>3-12)</sup>
C-OH		0	1.2	1.4~1.6	1.1~1.5 <sup>3,4)</sup>
Cyclic ether		0.1	1.2	1.3~1.8	1.5~1.8 <sup>5,6)</sup>
C=O-OH		0.3	1.3	3.0~3.1	4.0~4.6 <sup>3,4,7)</sup>
C=O		0.8	1.3	0.9~1.2	2.5~2.9 <sup>3,4,7)</sup>
C=OC=O		0.6	1.3	1.5~1.7	2.9 <sup>7)</sup>
<b>C=OOC</b>		0.9	1.4	2.4~2.7	3.5~4.8 <sup>5,6)</sup>
<b>C=OOC</b>	Edge	0.9	1.4	1.6~1.7	-
Amine		-0.2	1.2	0.9~1.1	0.7~0.9 <sup>8,9)</sup>
Pyrrole		-0.1	1.3	1.0	-
Pyridine		0.5	1.3	0.3~0.4	1.1~1.3 <sup>10,11)</sup>
Pyridazine		0.5	1.3	0.3~0.4	1.3 <sup>11)</sup>
C=NH		0.5	1.3	0.6~0.7	0.9~3.0 <sup>8,9)</sup>
Nitrile		0.9	1.3	0.3~0.4	1.2~1.7 <sup>9,12)</sup>
STW defect		0.0	1.4	-0.6~0.5	-
C-OH		0.2	1.2	1.2~1.9	1.1~1.5 <sup>3,4,7)</sup>
Epoxide		0.5	1.2	1.5	1.5 <sup>7)</sup>
Monovacancy defect and cyclic ether	Basal	-0.1	1.5	1.9	-
Monovacancy defect and pyridine		0.1	1.4	0.2~0.6	-
Quaternary nitrogen		2.7	1.4	1.7~0.8	-
Amine		0	1.4	0.5	-

Table 1 の半値幅 (FWHM) の結果を比較すると、いくつかの例外を除き電子吸引性の官能基の導入によりその幅が大きくなった。また、点欠陥や5、7員環を含むグラフェンの FWHM も得られた。これらシフトや半値幅に変化をもたらす官能基とは対照的に、変化を起こしにくい OH や NH<sub>3</sub> などの官能基は、C1s スペクトル全体のシフトが起こらないため、結合エネルギーの位置が正確に把握できる。これらの官能基は O1s や N1s のシフトの変化にも影響が少ないと考えられるため、O1s や N1s の標準の結合エネルギーとして利用することで、分析対象の官能基からのシフトを正確に求めることができる。本要旨に記載した Table 1 の他にも同様の方法で様々な欠陥をグラフェンのエッジやベーサル面に導入しそのシフトや半値幅を求めることに成功した。また、本要旨には記載していないが、黒鉛を酸化させた酸化黒鉛を加熱することによって得られる数層グラフェンや、含窒素芳香族化合物を加熱して得た炭素材料の構造解析をこれらの結果を用いて解析し、高い精度で炭素材料の欠陥解析を行うことに成功した。

#### 4. 今後の課題

本研究により、数多くの含酸素・含窒素官能基等の欠陥が XPS スペクトルに与える影響を明らかにすることができたが、酸素と窒素の両方を含む官能基には組み合わせが多く、これらを完全に把握するにはさらなる研究が必要となる。本研究の最終目標は、実測の XPS スペクトルと原料の構造をソフトウェアに入力することで、炭素材料の官能基を含む欠陥状態の解析結果を自動で正確に表示することであるが、このソフトウェアの開発には今後かなりの労力が必要となると考えられる。

#### 5. 参考文献

- 1) Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 2) Koopmans T. *Physica* 1933;1:104-13.
- 3) Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, et al. *Carbon* 2009;47:145-52.
- 4) Akhavan O. *Carbon* 2010;48:509-19.
- 5) Biniak S, Szymański G, Siedlewski J, et al. *Carbon* 1997;35(12):1799-810.
- 6) Zielkea U, Hüttingera KJ, Hoffman WP. *Carbon* 1996;34(8):983-998.
- 7) Mattevi C, Eda G, Agnoli S, et al. *Adv Funct Mater* 2009;19:2577-83.
- 8) Lindsay B, Abel ML, Watts JF. *Carbon* 2007;45(12):2433-44.
- 9) Cagniant D, Magri P, Gruber R, et al. *J Anal Appl Pyrolysis* 2002;65:1-23.
- 10) Luo Z, Lim S, Tian Z, et al. *J Mater Chem* 2011;21:8038-44.
- 11) Bentiss F, Outirite M, Traisnel M, et al., *Int J Electrochem Sci* 2012;7:1699-723.
- 12) Ishitani A. *Carbon* 1981;19(4):269-75.