計算化学を用いたX線光電子分光分析による炭素材料の構造解析

Structural analysis of carbon materials by X-ray photoelectron spectroscopy using computational chemistry

山田泰弘^{a),*}, 佐藤智司^{a)}

Yasuhiro Yamada^{a),*} and Satoshi Sato^{a)}

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been frequently utilized to analyze the structures of carbon materials. However, few types of defects such as functional groups have been identified and reported, and some of these assignments are controversial. For example, the structures of oxygen-containing functional groups of carbon materials such as graphite oxide and graphene oxide are still under debate. Reported assignments for the C1s spectra of nitrogen-containing functional groups in carbon materials are few and there has been little discussion of such spectra. One effective method to clarify the structures of carbon materials in detail is simulation of XPS spectra using computational chemistry. This work explains the current problems for the XPS analysis of the C1s spectra of carbon materials and suggests the peak positions of various oxygen- and nitrogen-containing functional groups in addition to their full width at half maximum.

KEYWORDS : X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Oxygen, Nitrogen, Graphene, Density functional theory (DFT) calculation

1. 緒 言

X線光電子分光分析(XPS)は、炭素材料の表面状態を分析するために長年多用されてきた¹⁾⁹⁾。本雑誌『炭素』においても解説^{10),11)}が掲載されている。炭素材料のXPSによる構造解析を歴史的背景から説明すると、我々の知る限りでは1970年代にはEvansら¹⁾やDonnet²⁾らによって酸化黒鉛や酸化した炭素繊維の分析が開始された。C1s XPSスペクトルからは反応した炭素と反応していない炭素の2種類のピークに分けられ、O1sスペクトルからは1種類のピークが得られた¹⁾。この結果からすると、当時は官能基についてほとんど解明されていない状態であった。1980年代になると、Ishitaniらにより炭素繊維の分析が行われ³⁾、C-C、C-O、C=O、COOという現在炭素材料で最も利用されている4種類のピーク分離が行われた。また、近年欠陥導入法として多数報告されているArイオンを照射した際のC1sスペクトルの半値幅(FWHM)の増加についてもこの時にすでに触れられており^{3),4)}、炭素材料の解析について先駆的で重要な研究が行われた。このように1980年代にはXPSが官能基の種類の特定に主に使用されていたことがわかる。2010年代に入るとC1sスペクトルのより詳細な帰属がLarcipreteらによって報告された⁵⁾。彼らはC1sスペクトルを7種(C vacancies (炭素原子が抜けた空孔欠陥), main sp^2 C peak (sp^2 C- sp^2 C),

C-C in the close vicinity of chemisorbed O atom, C-O-C in-plane ether, epoxide, C=O, and O-C=O)に分類し、O1sスペクトルを4種(C=O, C=O in different surroundings, epoxides, and C-O-C)に分類した。つまりようやく最近になってから炭素材料の官能基以外の欠陥(C vacancyや、官能基が直接結合しない炭素等)に関する構造解析がXPSを用いて解明され始めたことがわかる。ここで言う欠陥とは、種類の異なるものが混在している状態であり、例えば黒鉛の場合は、 sp^2 C以外の結合状態を示しており、ダイヤモンドの場合は sp^3 C以外の結合状態を示している。

炭素材料の解析の難しさの原因の1つとして挙げられるのが炭素材料の構造の多様性にある。炭素材料の調製方法次第では、C1sスペクトルの sp^2 C- sp^2 C由来のピークには異なる状態の炭素(sp , sp^2 , sp^3 混成^{6),7)}、5, 6, 7, 8員環、空孔欠陥(点欠陥)⁸⁾、含酸素官能基の酸素が直接結合していない炭素による影響(β シフト($\text{C}^{\bullet}$ -C-O))⁹⁾が混在する可能性がある。この複数の結合状態の炭素の存在によりC1sの sp^2 C- sp^2 C由来のピークのFWHMが増加し、解析が困難になっている。

炭素材料の解析の難しさの原因の2つ目は、帯電シフトしたデータの解釈である。特に、 sp^3 Cや官能基が導入された炭素材料はその電気伝導率の低さから高結合エネルギー側へ帯電シフトを起こす可能性がある¹⁰⁾⁻¹²⁾。導電性の低い材料については、中和銃で中和する方法や、高導電性で酸化されにくい金属基板

* Corresponding Author, E-mail: y-yamada@faculty.chiba-u.jp

a) 千葉大学大学院工学研究科: 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

Graduate School of Engineering, Chiba University: 1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263-8522, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2015.181

(平成27年4月9日受理, 平成27年6月17日採択)

上に測定したいサンプルをスピンコートし薄膜化することで帯電シフトを軽減する方法などが取られている。スピンコーティングで測定する場合には、溶媒を十分揮発させる必要があり、コート後の表面を顕微鏡で確認しておく必要もある。また、金のナノ粒子とサンプルを同時測定し、金のピークシフトで帯電シフトを推定し補正を行う方法が提案されているが、我々の経験上金の粒子による補正は良い方法とは言えない。

炭素材料の解析の難しさの原因の3つ目は、まだXPS解析において報告されていない炭素材料の欠陥構造や相互作用が数多く存在することである。例えば複数の官能基が隣接した場合に新たなピークが生じる可能性がある。特に近年窒素を導入した炭素材料が多数報告されているが、窒素が含まれる炭素材料の多くには酸素も含まれる。しかし、酸素と窒素が隣接した官能基についてはほとんど報告されていない。また、点欠陥周辺に官能基が存在するような複雑な欠陥についても報告例が少ない。さらに、これらの欠陥構造と他の分子との間に相互作用がある場合、測定結果の解析は極めて困難になる。

炭素材料関連のXPS解析に関する研究において今後重要になると考えられ、近年でもいまだ議論されているのが、上記1つ目の課題である sp^2C - sp^2C 由来のピークのFWHMの変化についてである。もちろん異なる装置を使用した場合のFWHMへの影響は考慮してあると仮定する（同じ材料を測定しても装置によってFWHMは異なる）。特に、このFWHMの変化に大きく関与しているのが欠陥の存在である。1種類以上の結合状態が存在することにより、 $C1s$ のFWHMが増加するが、この増加に関する説明として sp^2C - sp^2C 由来のピークよりも高エネルギー側に欠陥のピークが存在するとしている報告¹³⁾や、 sp^2C - sp^2C より高エネルギー側と低エネルギー側の両側に点欠陥や隣接した官能基に由来したピークが現れるとしている報告もある^{5),8)}。また、 $C1s$ スペクトルのFWHMが大きい原因を sp^3C - sp^3C が sp^2C - sp^2C よりも高結合エネルギーに存在するためと記載している報告もある⁶⁾。これに対して鷹林らの研究によると¹¹⁾、 sp^3C bulkは sp^2C の表面やbulkよりも低結合エネルギーにピークが存在することを報告している。我々の計算結果では、ベーサル面が水素化されて sp^3C -Hになると0.3 eV程度高エネルギー側へシフトすることや、 sp^3CH_3 が sp^2C と結合している場合、 sp^3C のほうが sp^2C よりも低結合エネルギーに現れること、さらには sp^3C と帰属されてきたピークが、実際は sp^2C に官能基が結合したことにより生じたピークである可能性も報告している^{14),15)}。

このように、 sp^2C と sp^3C の判別だけでも構造次第では判断が困難な状況になっており、ここに他の種類の欠陥が加わった場合、 $C1s$ スペクトルの sp^2C - sp^2C 由来のピーク周辺をいくつかのピークに分離すれば良いのか、またFWHMを何eVにすれば良いのかなどの疑問が生まれてくる。これまでの計算結果と実測値を合わせた研究経験からすると、構造が明確な場合を除いて、実際の炭素材料のピーク分離を正確に行うためには計算に頼らざるをえない状況にある。このXPSの $C1s$ スペクトルの

FWHMの問題は、ラマンスペクトルの黒鉛由来のピーク（Gバンド）のFWHMにも関係があるため、このXPSの $C1s$ スペクトルのFWHMの完全解明は今後の炭素材料の研究において重要な役割を果たすと考えられる。

XPSスペクトルのピーク位置を正確に特定するためには、欠陥のできる限り少ない炭素材料や高純度の芳香族化合物を数多く実際に測定し、文献値等を参考にしたいうえで、炭素材料のXPSスペクトルを計算によりシミュレーションする必要がある。（実際には、XPSのみでは複雑な炭素材料の構造特定は困難であるため、元素分析による水素、窒素、酸素の割合の特定や、赤外分光分析や核磁気共鳴分光分析による官能基の確認、ラマン分光分析による炭素材料構造の確認等を組み合わせて総合的に判断する必要がある。）炭素材料を標準物質として使用する場合には、規則的な構造を有する材料（黒鉛、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、フラーレンなど）の分析に限られる。そのため、数多くの欠陥構造を特定するためには標準試料となる単一の欠陥を含む炭素材料（つまり構造制御された欠陥のない炭素材料）を合成する必要がある。近年のボトムアップによるナノグラフェンの合成法^{16),17)}を応用することで、このような標準試料は今後一層容易に合成可能になると考えられるが、現段階では様々な構造を自由に合成することはできない。そのため現実的な方法は、芳香族化合物を標準試料として用いて、炭素材料のXPSスペクトルを予測するという方法になる。しかし、分子量の小さい芳香族化合物を標準試料とし、このデータを直接使用して分子量の大きい炭素材料の帰属を行うと、分析結果に多少なりとも差が生じる可能性がある。そのため、分子量の小さな芳香族化合物のデータを分子量の大きな炭素材料に拡張できるように、計算を用いてデータの解釈を行う必要がある。この手法が確立できればどのような構造にも対応できる可能性を秘めており、計算結果が今後一層重要視されると予想される。

炭素材料の欠陥構造の計算は、我々の知る限りでは1980年代からProctorとSherwoodによって開始された¹⁸⁾。これ以降、いくつかのグループが炭素材料の構造解析のためにXPSスペクトルのピーク位置を計算している^{8),19)-22)}。このように炭素材料のXPSスペクトルの解析において計算化学の利用は広がりを見せつつあるが、モデルサイズや理論的背景などの計算方法の問題に加え、実測値と計算値との補正、分子間相互作用、さらに帯電シフトの考慮がされているかなどの問題もあり計算値と実測値を完全に一致させることは困難な状態である。そのため、計算値と実測値との比較を行い、お互いが近い値であることを証明した後に使用する必要がある。

本論文では、主に含酸素・含窒素官能基が導入されたグラフェンのXPS解析を計算値と文献値を比較して説明する。これまでの一般的なXPSの計算では、ピークシフトのみが主に議論されてきたが、本論文ではXPSスペクトルのシミュレーションを行い、そのスペクトルのFWHMについても調査を行った。

Fig. 1 (Color online) Optimized structures of graphene with defects. (a) Four hydroxy groups on zigzag edges. (b) One Stone-Thrower-Wales defect in the basal plane. (c) One cyclic ether and one point defect. (d) Two lines of four ether (unzipped epoxide) groups¹⁴⁾.

Fig. 2 Simulated C1s XPS spectra of structures shown in Fig. 1. The simulated spectra of graphene with various defects were drawn as bold lines and compared with that of graphene terminated with hydrogen as a dot line. The first scaling factor of 1.024 was multiplied to the calculated binding energy to offset the differences between calculated values and actual values. The numbers such as C1, C2, and C3 correspond to the numbers in Fig. 1¹⁴⁾.

2. XPS スペクトルの計算方法

Gaussian 03 または 09^{23),24)} という計算ソフトを使用した。B3LYP を用いた密度汎関数法により、エッジやベール面に種々の官能基を導入したグラフェンのモデル構造 (Fig. 1) を構造最適化 (原子間の距離や角度を最適な状態にする操作) した。基底関数系には 6-31g(d) を使用し、integral=grid=ultrafine というキーワードの指定により数値積分のグリッドは十分に細かく取った。Fig. 1 に示した構造は、計算した構造の一部であり、これまでに 100 種類を超える構造の C1s, O1s, N1s スペクト

ルの帰属を行った^{14),15),25)}。例えば、Fig. 1a には、基本構造 (水素で終端されたグラフェン) のジグザグエッジの 4 カ所の C-H を C-OH 基で置換した構造を示した。Fig. 1b~d には、Stone-Thrower-Wales 欠陥 (5-7-7-5 員環)、点欠陥と環状エーテルが共存する欠陥、2 本の線上に伸びた unzipped epoxide (epoxide の C-C が切断された構造) を導入した欠陥構造をそれぞれ示した。

構造最適化の後、pop=full というキーワードを記入して分子軌道係数と軌道エネルギーを出力した。本方法では、この軌道エネルギーの値を直接 XPS の結合エネルギー (Fig. 2) とする近

Fig. 3 Simulated C1s XPS spectra using asymmetric Voigt-type lineshape. (a) Hydrogen atoms on edges without oxygen-containing functional groups. (b) Four hydroxy groups on zigzag edges (**Fig. 1a**). Simulated original spectra are shown as thin lines. Simulated spectra originating from sp^2C-H , sp^2C-sp^2C , and sp^2C-OH are shown as dashed, bold, and dot lines, respectively¹⁴⁾.

似法を使用している。この近似法は、軌道緩和を加味した高精度の計算ではないが、短時間で実測値と十分に合う結果が得られたためこの方法を採用した。**Fig. 2**を図示するためには、軌道エネルギー（横軸）とその軌道エネルギーにおける軌道の数（縦軸）を0.1または0.05 eV 間隔でプロットした。その後、Voigt関数に非対称性関数を加えた関数を使用することにより、実測値に類似した曲線を得た(**Fig. 3**)。 (XPSは、同じサンプルを測定しても使用する装置によりFWHMの値が異なる。そのため実際に使用するXPSの装置で標準試料を測定し、この実測で得られたFWHMと計算結果(**Fig. 2**)を用いて、非対称性のVoigt関数で曲線を描いた。これにより、**Fig. 2**のプロットに幅をもたせ、実測のスペクトル形状に近いXPSスペクトルのシミュレーション結果を得た(**Fig. 3**)。)

3. 計算値の補正法とFWHM

3.1 第1の補正法

計算値を実測値に近づける際に問題になるのが、その補正方法である。この補正については、計算で得られたC1s, O1s, N1sの結合エネルギーの値全てにおいて3度の補正を行うことにより実測の結合エネルギーに近い値を得た。第1の補正では、基準として選択した官能基の文献値と計算値を合致させるために必要な数値 (scaling factor) を「調査したい欠陥を含むグラフェンの結合エネルギーの計算値」に掛けた。詳細に説明すると、C1sの場合は、「黒鉛のC1sスペクトルのピークトップの実測値または文献値」/「基本構造（水素で終端されたグラフェン）のC1sの結合エネルギーの計算値」=1.02を「調査したい欠陥を含むグラフェンのC1sの結合エネルギーの計算値」に掛けた。O1sの場合は、「C=Oの結合エネルギーの文献値の平均値」/「C=Oの結合エネルギーの計算値」=1.02を「調査したい欠陥を含むグラフェンのO1sの結合エネルギーの計算値」に掛けた。N1sの場合は、「 sp^2C-NH_2 の結合エネルギーの文献値の平均値」/「 sp^2C-NH_2 の結合エネルギーの計算値」=1.02を「調査したい欠陥を含むグラフェンのN1sの結合エネルギーの計算値」に掛けた。この scaling factor を計算結果に掛ける方法は、ラマン分光分析や赤外分光分析の計算の際にも一般的に用いられて

いるため問題ない方法である。計算で使用する関数（本研究ではb3lyp/6-31 g(d)）の種類によっては、この scaling factor が異なるため、関数を変更した場合はその関数に合った新たな scaling factor を計算する必要がある。

Fig. 2に、**Fig. 1**の構造を計算した後、第1の補正を行ったXPSスペクトルのシミュレーション結果を示した。**Fig. 2a**は、 sp^2C-OH が導入されたグラフェンのシミュレーション結果であるが、この sp^2C-sp^2C のピークトップ (**Fig. 2a**中の実線) は sp^2C-OH が導入されていない基本構造のグラフェンの sp^2C-sp^2C のピークトップ (**Fig. 2a**中の点線) とほぼ同じ結合エネルギーに現れた。これに対して、**Fig. 2b~d**のように異なる欠陥が導入されたグラフェンの sp^2C-sp^2C (**Fig. 2b~d**の分子内の欠陥に関与する炭素原子と直接結合していない炭素原子) のピークトップ (**Fig. 2b~d**中の実線) は、欠陥が導入されていないグラフェンの sp^2C-sp^2C のピークトップ (**Fig. 2b~d**中の点線) と比べてシフトした。その中でも特に**Fig. 2d**では、 sp^2C-sp^2C が明確に高エネルギー側へとシフトした。

Tables 1, 2に含酸素・含窒素官能基をエッジに導入したグラフェンを用いて sp^2C-sp^2C のピークシフトを計算した結果を示す。このピークシフトは、一般的なXPS分析の論文に記載される酸素や窒素が直接結合している炭素（‘C’-Oや‘C’-N）のピークシフトではなく、官能基が存在することにより酸素や窒素と直接結合していない炭素 (e.g., ‘C’-C-OH, ‘C’-C-C-OH) が起こすピークシフトを示している。（一般的なXPS分析の論文に記載される酸素や窒素が直接結合している炭素（‘C’-Oや‘C’-N）のピークシフトは、**Figs. 4~6, Table 3**を参照。）**Tables 1, 2**の値は第1の補正を行った後の値である。**Table 1**から、 sp^2C-OH は官能基を4つ導入しても sp^2C-sp^2C のピークの結合エネルギーには変化が現れないが、COOHやCHO, o-quinone-like, anthrone-likeなどのC=Oを含む電子吸引性の官能基ではピークが高結合エネルギー側へとシフトした。このピークシフトは、官能基数の増加とともにより大きなシフトを起こす傾向にあった。**Table 2**の含窒素官能基においても、含酸素官能基と同様の傾向が見られた。 sp^2C-NH_2 やpyrrolicではシフトが僅かであったが、pyridinic, pyridazine-like, sp^2C-NO_2 , nitrileなどでは大

Table 1 Calculated peak shifts of C1s spectra and the FWHMs of sp^2C - sp^2C of graphene with oxygen-containing functional groups on edges¹⁴⁾.

The number of functional groups	Types of functional groups	Shifts of peak tops of sp^2C - sp^2C in graphene with functional groups from that of sp^2C - sp^2C in graphene terminated with hydrogen atoms*/eV	FWHMs of simulated sp^2C - sp^2C spectra/eV
0	No group (only sp^2C -H)	0	1.2
4	sp^2C -OH	0	1.2
4	Cyclic ether	0.1	1.2, 1.3
4	sp^2C -COOH	0.3	1.3
4	sp^2C -CHO	0.6	1.3
2	<i>o</i> -Quinone-like	0.6	1.3
4	Anthrone-like	0.8	1.3
4	Lactone	0.9	1.4

* The shifts are not the shifts of peaks originated from carbon atoms directly bonded with functional groups.

Table 2 Calculated peak shifts of C1s spectra and the FWHMs of graphene with nitrogen-containing functional groups on edges¹⁵⁾.

The number of functional groups	Types of functional groups	Shifts of peak tops of sp^2C - sp^2C in graphene with functional groups from that of sp^2C - sp^2C in graphene terminated with hydrogen atoms*/eV	FWHMs of simulated sp^2C - sp^2C spectra/eV
4	sp^2C -NH ₂	-0.2	1.2
2	Pyrrolic	-0.1	1.2
0	No group (only sp^2C -H)	0	1.2
4	Pyridinic	0.4	1.2, 1.3
2	Pyridazine-like	0.4	1.2
2	Nitro (sp^2C -NO ₂)	0.5	1.3
4	Nitrile (sp^2C -CN)	0.9	1.3
4	Pyridazine-like	1.0	1.2
8	Pyridinic	1.0	1.2

* The shifts are not the shifts of peaks originated from carbon atoms directly bonded with functional groups.

きくシフトした。

3.2 第2の補正法

このように第1の補正の後、 sp^2C - sp^2C のピークが官能基の導入によってシフトを起こす場合がある (Tables 1, 2)。しかし、 sp^2C - sp^2C 自体のシフトは取り扱いが困難なため、シフトしてしまう sp^2C - sp^2C の結合エネルギーをすべて0 eV (基準の284.3 eVを0 eVとする) に補正した。この補正は、C1sにおけるシフトの補正であるが、O1sやN1sの結合エネルギーにおいてもこのC1sの sp^2C - sp^2C のシフト分を差し引いた。例えば、C1sで sp^2C - sp^2C のピークが+1 eVシフトした場合は、C1sの sp^2C - sp^2C のピーク位置を0 eVにし、このシフトに伴いO1sやN1sのピーク位置を-1 eV分シフトさせた。これを第2の補正とした。

上記のように本論文の補正方法では、基本的には1種類の官能基のみをグラフェンに導入して (Fig. 1) 結合エネルギーを計算している。O1sやN1sを計算する際には、基準となる官能基の結合エネルギーが必要なため、基準として使用する1種類の官能基 (C=Oや sp^2C -NH₂など) を導入したグラフェンの結合エネルギーをあらかじめ計算し、調査したい1種類の官能基を含むグラフェンの結合エネルギーとの差を利用して実測値に近い値を得た。本補正方法を用いずに補正を行うことも可能で、その場合基準となる官能基と共に、調査したい官能基を1つの

グラフェンに導入して、これら2種類の官能基のピークの差を計算する方法もある^{20),21)}。

3.3 第3の補正法

第3の補正は、C1s, O1s, N1sの基準として今回使用している「 sp^2C - sp^2C , C=O, sp^2C -NH₂由来のピーク」から「調査したい欠陥を含むグラフェン由来のピーク」のずれを補正するためにそれぞれの基準のピークを0 eVとして、実験値と計算値の違いを直線近似線 (Figs. 4~6中の点線) で補正した。 sp^2C - sp^2C の基準が官能基を導入した際にシフトを起こさないように、補正を行うときに使用する基準として、C1sでは sp^2C - sp^2C , O1sでは sp^2C -OHやcyclic ether, N1sでは sp^2C -NH₂やpyrrolic nitrogenを使用すると良い。これは上記のとおりで、計算では特に電子吸引性が高い官能基において、C1sの sp^2C - sp^2C の基準の位置が高結合エネルギー側へとシフトしてしまうため、 sp^2C - sp^2C 基準に影響を与えない官能基を採用する必要がある。しかし、 sp^2C -OHは水などと水素結合を形成し、シフトを起こす可能性があることを理解しておく必要がある。また、引用したい官能基のO1sやN1sのシフト値が掲載されている論文中に、これら基準となる官能基が記載されていない場合は「C1sの sp^2C - sp^2C のピークトップ」と「記載されている官能基のO1sやN1sのピークトップ」の差を使用する必要がある。

Fig. 4 (Color online) Correlations between calculated binding energies and averaged binding energies from references of C1s spectra. Data in ref. 14 were plotted. Reported binding energy of sp^2C-sp^2C (284.3 eV) was set as 0 eV. Plots for C=O (anthrone-like and *o*-quinone-like) were not included in the extrapolation because of the large difference between calculated results and the references. Instead of C=O (anthrone-like and *o*-quinone-like), C=O pair was included in the extrapolation because this functional group has been reported to be present in graphite oxide and graphene oxide. Error bars in x-axis show the highest and the lowest binding energy from references. Error bars in y-axis show the highest and the lowest calculated binding energies.

Fig. 5 (Color online) Correlations between calculated binding energies and averaged binding energies from references of O1s spectra. Data in ref. 14 were plotted. Reported binding energy of C=O (530.6 eV, which is +246.3 eV from 284.3 eV) was set as 0 eV. C=O (anthrone-like) and sp^3C-OH were not included in the extrapolation because of the large difference between calculated results and the references. Error bars in x-axis show the highest and the lowest binding energy from references. Error bars in y-axis show the highest and the lowest calculated binding energies.

3.4 FWHM

スペクトルのFWHMは装置により異なるため、一度基準となるサンプルを標準試料として測定する必要がある。我々の研究では黒鉛のC1sや金のナノ粒子のAu4fを実際に測定し、その装置で得られたスペクトルのFWHMが両方とも1.2 eVであったため、この数値をFWHMの基準とした。このFWHMを使用してXPSスペクトルのシミュレーションを行うことにより、実測値のFWHMの変化とその理由がより明確になる。例えば、Tables 1, 2に示す計算結果より^{14),15)}、電子吸引性の官能基が導入されることにより sp^2C-sp^2C の電子状態に大きな影響を与え、官能基が直接結合していない sp^2C-sp^2C に由来するピークのFWHMもピークシフトと同様に増加することがわかった。つまりこれまで sp^2C-sp^2C 由来のC1sのピークのFWHMの増加が、 sp^3C-sp^3C の増加によるものと考察している論文が多数存在するが、場合によってはFWHMの増加は sp^3C-sp^3C の存在によるものではない可能性も十分に考えられる。対照的に sp^2C-OH , cyclic ether, pyrrolic nitrogen, sp^2C-NH_2 は、 sp^2C-sp^2C のシフトと同様にFWHMにも大きな影響を与えないことがわかった。したがってFWHMの観点からもこれらの官能基はO1sやN1sの基準の官能基として最適である。

Fig. 6 (Color online) Correlations between calculated binding energies and averaged binding energies from references of N1s spectra¹⁵⁾. Reported binding energy of sp^2C-NH_2 (399.3 eV, which is +115.0 eV from 284.3 eV) was set as 0 eV. sp^2C-CN , sp^3C-CN , and sp^3C-NH_2 were not included in the extrapolation because only a few references were available. Error bars in x-axis show the highest and the lowest binding energy from references. Error bars in y-axis show the highest and the lowest calculated binding energies.

4. 実測値と計算値との比較

4.1 C1s スペクトル

Fig. 4にC1sスペクトルの計算結果と文献の結合エネルギーとの相関を示す。C1sの実測値で報告例が多いのが含酸素官能基であるため、C1sスペクトルの計算値と文献値の比較には報告例の多い酸化黒鉛や酸化グラフェンの含酸素官能基を中心にを行った。 sp^2C - sp^2C の計算値を黒鉛の実測値に合致させるため第2の補正後の計算値(縦軸(y軸))を文献値(横軸(x軸))と比較した。図中の点線が直線による近似線であるが、多くのプロットが近似線近くに存在することがわかる。Fig. 4は、第2の補正後のデータをプロットしているが、近似線を見てわかるように計算結果の1 eVが文献値の1 eVに対応していないため、近似線($y=0.74x$)を用いて第3の補正を行い、計算値(y)をより文献値(x)に近づけた。例えば、計算値で0.74 eVが得られた場合は、実測値が1 eVとなる。

我々の論文¹⁴⁾には多くの計算結果が表として示されているが、今回これを図示することで炭素材料におけるXPSスペクトル解析の問題点がさらに明確になった。まず結合エネルギーが低い点欠陥(monovacancy)から説明する。点欠陥は文献値も計算値も共に誤差範囲が広い。これは、点欠陥の存在により5員環やその他の環(異なる結合状態)が生成し、電子状態が変化するために起こる⁸⁾。この結果から多くの炭素材料関連の論文ではC1sのFWHMsの増加を sp^3C 由来と説明する傾向にあるが、 sp^3C だけではその増加を説明できないことがわかる。また、一概に sp^3C と言ってもその結合状態は様々であるため、今後は明確な記載が求められる。

C1sの帰属で一般的に記載されているのが、C-OやC=O、COOについてである。しかし、C-OやC=Oと記載した場合、これらを含む官能基は多種類存在する。例えばC-O-C (epoxide, unzipped epoxide, epoxide pair (炭素1原子が酸素2原子と結合)、C-O-C in C=O-OC)やC-OH (sp^2C -OH, ベーサル面上とエッジの sp^3C -OH)などが存在しうる。また、酸化黒鉛や酸化グラフェンの場合、C-O-Cやepoxideと記載している論文は多数あるが、このepoxideはunzipped epoxideやepoxide pairという状態で存在する可能性もある²⁶⁾⁻²⁸⁾。計算結果によるとepoxide, unzipped epoxide, ラクトンのC-O-CのC1sの結合エネルギーは

ほぼ同じ位置に現れた。これに対してepoxide pairは酸素2原子と結合しているためより高エネルギー側に現れた。この高エネルギー側へのシフトはZhangらの計算結果でも同様の傾向が得られている^{20),21)}。したがってC-O-Cとの記載だけでは不十分であることがわかる。

C=Oの場合は、anthrone-like, o-quinone-like, C=O pair, COOH, COOCなどが存在する。しかし、現在の炭素材料のスペクトルの帰属においては、大半の報告が単にC=Oと記載している状況にある。C=Oでも結合状態が異なると結合エネルギーには大きな差が生まれることがFig. 4からもわかる。一般的にC=Oと記載された場合に予想されるのが具体的にはanthrone-likeやo-quinoneのようなC=Oの構造かもしれない。しかし、Fig. 4のC=Oと記載された文献値(reported BEsの2.8 eV付近)を計算値と比較すると、anthrone-likeではプロットが近似線から大きく外れていることがわかる。C=O以外の官能基のプロットについてはほぼ近似線上に位置しているため、今回引用した酸化黒鉛関連の論文でC=Oと記載されている官能基はanthrone-like以外のC=Oで、特にC=O pairの可能性が高いことが推測できる。実際に、近年の酸化グラフェンの解析ではこのC=O pairやepoxide pairが存在する可能性も指摘されている^{26),28)}。

COOと記載されている場合も、COOHとCOOCが存在し、特にCOOC(ラクトン)の場合はベーサル面やエッジの両方で様々な結合状態が存在する可能性がある^{14),29),30)}。図にはCOOCの一部の結合状態の結合エネルギーのみを掲載しているが実際には結合状態によって結合エネルギーが変化する¹⁴⁾。また多くの論文には、COOHのみが記載されている場合もあるが、COOHとラクトンは近い位置にピークが検出されるため、COOHではなくCOOCである可能性も十分に考えられる。

最後に、加熱した酸化グラフェンのC1sスペクトルには、+4.6 eV付近に小さなピークが現れるが、この官能基は不明と記載されていた³¹⁾。実際に我々が酸化黒鉛を加熱した際にもこのピークは現れた。このピークは我々の計算から、ラクトン(またはヒドロキシピラン)と環状エーテルが近接している状態の官能基に近いという結果が得られている¹⁴⁾。

炭素材料の含酸素官能基のC1sスペクトルについては、上記のように多くの報告例があり、これらの帰属はいくつかの問題を除きおおそ予想が立てられる状況になりつつある。これに

Table 3 Calculated peak shifts of C1s spectra for nitrogen-containing graphene¹⁵⁾.

Types of functional groups	Shifts of C-N from sp^2C - sp^2C in graphene with functional groups*/eV
sp^2C -CN on edges	0.1, 0.5
Pyridazine-like on edges	0.5–0.7
Pyridinic on edges	0.5–0.8
sp^3C -NH ₂ in the basal plane	1.1–1.3
Pyrrolic on edges	1.3
sp^2C -NH ₂ on edges	1.3–1.4
Center and valley amine	1.3–3.4
Center and valley Q-N	1.5–4.1

* The shifts are the shifts of peaks, originated from carbon atoms directly bonded with functional groups, from the peak of sp^2C - sp^2C in graphene with functional groups.

対して、含窒素官能基を有する炭素材料のC1sスペクトルについては、C-N, C=N程度しか報告例がない。今後の参考のために、第3の補正の後のC1sスペクトルのピークシフトの計算結果をTable 3に示す。ここには計算結果の一部のみを示しているため、その他の官能基については既報論文¹⁵⁾を参考にしていただきたい。Tables 1や2と異なり、Table 3では窒素が直接結合した炭素($\text{C}^{\bullet}\text{-N}$)のシフトを示しているため、C1sスペクトルの帰属として実際に使用できる値である。 $sp^2\text{C-CN}$ on edgeやpyridazine-likeやpyridinicは0.1~0.8 eVのシフトであるため、0 eVの $sp^2\text{C-sp}^2\text{C}$ に極めて近いピーク位置であり、FWHMの変化または差スペクトルからこれらの官能基の有無を議論する必要がある。Pyrrolicや $sp^2\text{C-NH}_2$ などはca. 1.3 eVであり、0 eVの $sp^2\text{C-sp}^2\text{C}$ のピーク位置から離れているため、比較的その存在は確認しやすい。しかし、窒素が含まれる炭素材料の場合、酸素も含まれる可能性が高いため官能基の帰属には細心の注意を払う必要がある。ベーサル面内(表中にはcenterと表示)やエッジのvalleyの位置に窒素がアミンや4級窒素(Q-N)として導入されると、種々の構造形態をとりうるためその構造次第ではピーク位置が大きく異なることがわかった。Q-Nのように1種類の名前の官能基であっても、結合状態の異なる構造が混在する場合、近い結合エネルギーにピークが現れるため、ピーク分離が困難となり、これを1つのピークとしてまとめるとFWHMが大きくなる。

4.2 O1s スペクトル

Fig. 5にO1sスペクトルの計算値と文献値の結合エネルギーとの相関を示す。この図ではC1sスペクトルと同様に酸化黒鉛や酸化グラフェンの含酸素官能基を中心に引用している。O1sでも第2の補正を行った計算値をy軸に使用してx軸の文献値と比較した。図中の点線は直線による近似線($y=0.96x$)であるが、いくつかのプロットを除いて多くのプロットが近似線近くに存在することがわかる。

一般的にO1sで報告されている官能基は、C=O, epoxide, etherである。しかし、C=OだけでもC1sと同様に様々な結合状態が存在する。Fig. 5の計算結果によると、C=Oはその結合状態(例えば、C=O pairかanthrone-likeか)により結合エネルギーに1 eV程度差が出る可能性が示唆されている。C=Oと記載されている文献値(x軸)を基準(0 eV)にしているが、C=Oの中でもanthrone-like C=Oは、近似線からのずれが大きいため、酸化黒鉛や酸化グラフェンの解析で記載されているC=Oとは、anthrone-likeのC=O以外のC=Oである可能性がある。また、 $\text{C}^{\bullet}\text{=O}$ -OHの文献値では誤差範囲が大きいが、この値には水と水素結合したCOOHや、他のC=Oを含む官能基が含まれている可能性は十分にありうる。

上記のC=Oの問題に加えてO1sを帰属する上で問題になるのが、ベーサル面に存在する $sp^3\text{C-OH}$ (x軸の2.2 eV付近)であることがFig. 5から判明した。特にこの官能基は近似線から大幅に外れている。この理由として以下の3つの原因が挙げられる。1つ目は、ベーサル面の $sp^3\text{C-OH}$ については、その構造

を有する有機化合物は市販されていないため、そのピーク位置が明確でないことが原因と考えられる。2つ目は、酸化が進行した試料であるため導電性が低下し、帯電シフトを起こした可能性がある。3つ目の原因としては、 $sp^3\text{C-OH}$ 同士の水素結合や $sp^3\text{C-OH}$ と層間に存在する水との水素結合が影響している可能性がある。そのため今後はより詳細な検証が必要になる。

4.3 N1s スペクトル

Fig. 6にN1sスペクトルの計算値と文献値の結合エネルギーとの相関を示す。この図も、C1sと同様に第2の補正後の計算値を縦軸(y軸)に使用して横軸(x軸)の文献値と比較している。図中の近似線($y=1.5x$)を用いて第3の補正を行うことで、計算で得られた値から文献値に近い値へと変換可能となる。官能基を導入してもC1sスペクトルの $sp^2\text{C-sp}^2\text{C}$ のピークトップの位置に影響の少ない $sp^2\text{C-NH}_2$ を基準として、その $sp^2\text{C-NH}_2$ のピークトップと異なる官能基のピークトップの差異を図に示している。これまでに多数報告されている炭素材料の $sp^2\text{C-NH}_2$, pyrrolic nitrogen, pyridinic nitrogen, Q-N, $sp^2\text{C-CN}$ などの含窒素官能基の文献値については計算結果と高い相関が得られた。これに対して数種の官能基($sp^3\text{C-CN}$, $sp^3\text{C-NH}_2$, C=NH)については報告されている値と計算結果とが低い相関を示した。1つの原因として、引用した文献で使用されている材料の電気伝導率が低いために帯電シフトを起こしている可能性が考えられる。すべての官能基の中でも特にQ-Nでは誤差範囲が大きいがわかる。この範囲が大きくなる原因は、C1sと同様に種々の構造をとりうるためということが計算結果からも得られている。この誤差範囲は大きいため、ピーク分離の際にpyrrolic nitrogenなどの他の官能基などと混同してしまう可能性もあるため気をつける必要がある。

5. 結 言

計算を用いることにより、これまでに得られていない種々の含酸素・窒素官能基についてピーク位置やFWHMを推定することに成功した。計算値と文献値にはいくつかの例外を除いて高い相関が得られた。今回、我々の計算結果のデータと文献値を図示して比較することによりXPSスペクトルの解析の問題点がより明確になった。今後計算値を実測値により一層近づけるためには芳香族化合物などの様々な標準試料を用いて、実測値と計算値を比較し帯電シフトや分子間相互作用などについても考慮する必要がある。本研究で示したように、計算を用いて解析を行うことにより、炭素材料の欠陥構造がようやく詳細に議論できるようになった。しかし例え計算を組み合わせたとしてもXPSの結果のみではその構造を完全に特定することは困難である。そのため赤外分光分析やラマン分光分析、核磁気共鳴分光分析などの解析と組み合わせることで、解析結果の信頼性をさらに高める必要がある。また、今後は分光分析による解析のみならず、炭素化過程を遷移状態の計算により追跡し、さらにその解析結果の信頼性を高めることが求められてくる。

謝 辞

本研究は、一般財団法人化学物質評価研究機構と科学研究費(22760594)より補助を受けて実施された。

文 献

- 1) E. L. Evans, J. D. D. Lopez-Gonzalez, A. Martin-Rodriguez and F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon* **13** (1975) 461-464.
- 2) J. B. Donnet, H. Dauksch, J. Escard and C. Winter, *C R Acad. Sci. Paris* **275** (1972) 1219-1122.
- 3) A. Ishitani, *Carbon* **19** (1981) 269-275.
- 4) T. Takahagi and A. Ishitani, *Carbon* **26** (1988) 389-396.
- 5) R. Larciprete, P. Lacovig, S. Gardonio, A. Baraldi and S. Lizzit, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 9900-9908.
- 6) W. Chen, Z. Zhu, S. Li, C. Chen and L. Yan, *Nanoscale* **4** (2012) 2124-2129.
- 7) A. Nikitin, X. Li, Z. Zhang, H. Ogasawara, H. Dai and A. Nilsson, *Nano Lett.* **8** (2008) 162-167.
- 8) A. Barinov, O. B. Malcioglu, S. Fabris, T. Sun, L. Gregoratti, M. Dalmiglio and M. Kiskinova, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 9009-9013.
- 9) A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Carbon* **21** (1983) 53-59.
- 10) H. Konno, *TANSO* **1998** [No.184] 229-233 [in Japanese].
- 11) S. Takabayashi, K. Okamoto, T. Nakatani, H. Sakaue and T. Takahagi, *TANSO* **2008** [No.235] 280-289 [in Japanese].
- 12) S. Ichimura, *HYOMEN KAGAKU* **24** (2003) 207-214 [in Japanese].
- 13) H. Estrade-Szwarckopf, *Carbon* **42** (2004) 1713-1721.
- 14) Y. Yamada, H. Yasuda, K. Murota, M. Nakamura, T. Sodesawa and S. Sato, *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 8171-8198.
- 15) Y. Yamada, J. Kim, S. Matsuo and S. Sato, *Carbon* **70** (2014) 59-74.
- 16) M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen and R. Fasel, *Chem. Commun.* (2009) 6919-6921.
- 17) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen and R. Fasel, *Nature* **466** (2010) 470-473.
- 18) A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **27** (1982) 39-56.
- 19) S. Kim, S. Zhou, Y. Hu, M. Acik, Y. J. Chabal, C. Berger, W. de Heer, A. Bongiorno and E. Riedo, *Nat. Mater.* **11** (2012) 544-549.
- 20) W. Zhang, V. Carravetta, Z. Li, Y. Luo and J. Yang, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 244505.
- 21) W. Zhang, Dr. Thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2009.
- 22) T. Susi, M. Kaukonen, P. Havu, M. P. Ljungberg, P. Ayala and E. I. Kauppinen, *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** (2014) 121-132.
- 23) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, *et al.* (2004) Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- 24) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, *et al.* (2009) Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- 25) J. Kim, Y. Yamada, Y. Suzuki, J. Ciston and S. Sato, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 7076-7084.
- 26) Z. Li, W. Zhang, Y. Luo, J. Yang and J. G. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6320-6321.
- 27) J. L. Li, K. N. Kudin, M. J. McAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 176101.
- 28) W. Zhang, V. Carravetta, Z. Li, Y. Luo and J. Yang, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 244505.
- 29) J. Kim, Y. Yamada and S. Sato, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 7085-7093.
- 30) T. Sun, S. Fabris and S. Baroni, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 4730-4737.
- 31) D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. J. Ventrone Jr. and R. S. Ruoff, *Carbon* **47** (2009) 145-152.