

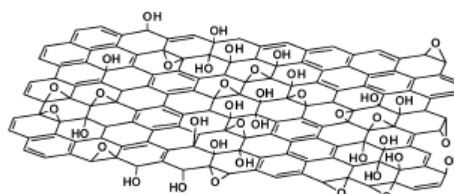
電気化学酸化によるグラファイト表面の構造変化の STM 観察

(東工大院理工) ○大塚 美彩子 藤井 慎太郎 木口 学 榎 敏明

STM observation of structure change on graphite surface by electrochemical oxidation

(Tokyo Inst. of Tech., Dept. of Chem.) M. Ohtsuka, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Enoki

【序論】 sp^2 炭素がハニカム格子状に並んだグラフェンシートを単離する手段の一つに、グラファイトの化学酸化・還元を利用する方法がある。具体的には過マンガン酸カリウムなどの強酸化剤を用いて化学的に酸化することで単層剥離させた後、ヒドラジンなどを用いて化学



的に還元する手法がよく知られている。しかしながらこの方法では面内に酸化による官能基が残るため高い伝導度を持つグラフェンを得ることは難しい。本研究では、この問題を回避するために、電気化学酸化を用いグラファイト表面の端を起点に酸化・断片化することで、端が選択的に酸化されたグラフェンの作成を試みた。その際、グラファイト表面で起こる反応や構造変化を、プローブ顕微鏡やサイクリックボルタンメトリー法などを用いて評価するとともに、断片化すなわち、端の導入に由来するグラフェン電子状態のナノサイズ効果について高分解能走査トンネル顕微鏡観察から明らかにすることを目的とした。

【実験】 高配向熱分解黒鉛(HOPG)を硫酸溶液中で電位を繰り返し掃引することで電気化学的に酸化を施した。その際対極には白金、参照電極には銀/塩化銀標準電極を用いた。電位は銀/塩化銀電極電位に対し、+0.8 V から酸化方向へ 10 回掃引した。またその際の電位幅 ($\Delta E=0.1\sim 1.2V$) を変化させ形態変化を観察した。酸化による HOPG 表面の構造変化は主に大気中走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて観察した。

【結果と考察】 陽極酸化をグラファイトに施すと、掃引する電位幅を 1.2 V 以上にすると面内での酸化が進行し、面内に多数の数 10nm 程度の大きさを持つ欠陥が出来、凹凸の大きな表面となった。一方、掃引する電位幅を小さくし、0.6 V から 0.9V にすると、グラフェン端を起点として端選択的に酸化が進行し、断片化が起こる様子が観察された(図 2)。このようにして作成したナノグラフェンを

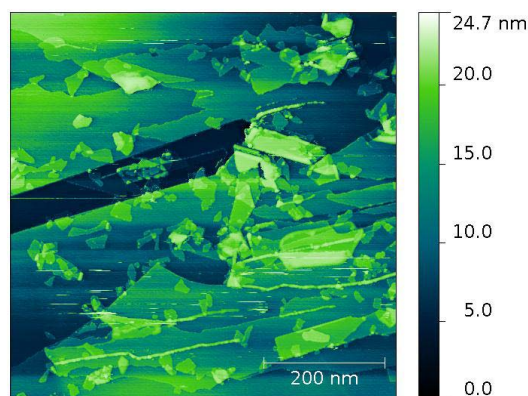


図 2 電気化学酸化により断片化したグラファイト表面の STM 像(定電流モード)

STM で高分解能観察すると、面内ではグラファイト格子に対応した明瞭な原子像が観察され、端選択的に酸化が起こっていることが確認できる(図 3)。一方、酸化端は原子レベルでは無秩序な構造を持つことが分かる(図 3)。グラフェンにはアームチェア・ジグザグ方向とよばれる典型的な結晶方向が存在するが、これらの典型的な結晶方位に沿った末端構造に注目すると、図 3 にあるような、巨視的にアームチェア方向に沿った酸化端とは対照的に、ジグザグ方向に沿った酸化端では、原子レベルで整った、数ナノメートルの直線的な末端構造を観察することができる(図 4)。

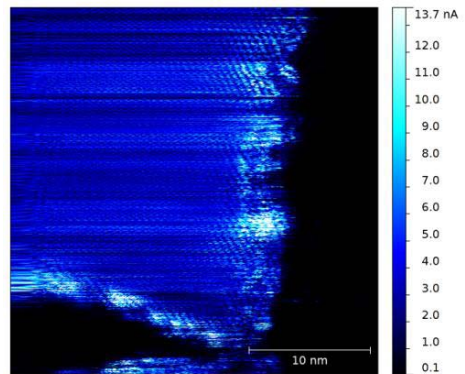


図 3 電気化学酸化により出来たナノグラフェンの STM 像(電流像)

これまで、非酸化の水素終端したジグザグ端では、端の炭素原子に局在したエッジ状態と呼ばれる非結合 π 電子状態が発生することが STM を用いて実験的に確認されているが[2]、酸化終端されたジグザグ端においても、端周りに大きな状態密度を示す電子状態を持つことが分かった。また、端の炭素原子に局在した水素終端エッジ状態[2]とは異なり、酸素の p 電子がグラフェンの π 電子と付加的なカップリングを引き起こし、バルクにより浸透した局在状態を示すことが分かる。この端に関して探針-サンプル間の電圧を変化させ、局所状態密度観察を行い、面内での状態密度に対し

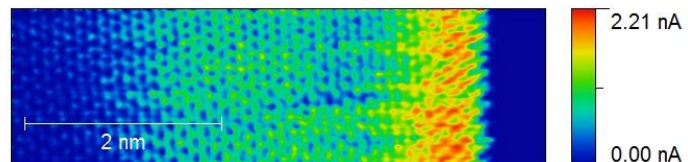


図 4 電気化学酸化により観察されたジグザグ端の STM 像 (constant-height モード) 探針-試料間の電圧: +0.15V

て端の状態密度を比較した結果を図 5 に示す。フェルミ準位周りに鋭い対称的なピークを示す水素終端エッジ状態とは対照的に、酸化終端ではフェルミ準位周りに非対称な状態密度分布を示すことが分かった。このことは、水素または酸素でジグザグ端を終端した約 2nm 幅グラフェンナノリボンの状態密度の DFT 計算結果の比較(図 6)からも確認できる。

[1] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, JPCB, 102, 4477 (1998)

[2] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, Y. Kaburagi, Phys. Rev. B 71, 193406 (2005)

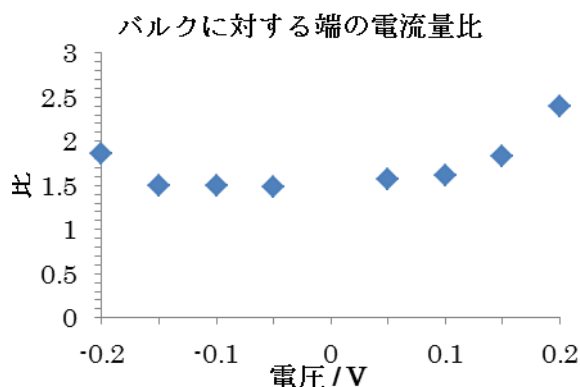


図 5 バルクに対する端の電流量比の電圧依存性

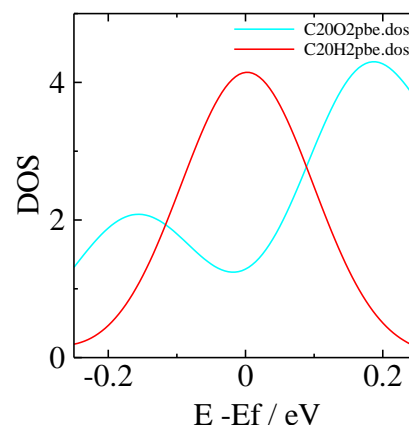


図 6 ジグザグ端に酸化官能基を付けた際の状態密度の DFT 計算結果

(赤色が水素終端、水色が酸素終端したグラフェン)