

1P068

グラフェン被覆金属単結晶表面への電気化学的分子修飾

(北海道大学) ○八木 一三、丹野 駿、佐藤 祐輔、加藤 優

Electrochemical modification of molecules at graphene/metal single crystalline surfaces

(Hokkaido Univ.) Ichizo Yagi, Shun Tanno, Yusuke Sato and Masaru Kato

【緒言】

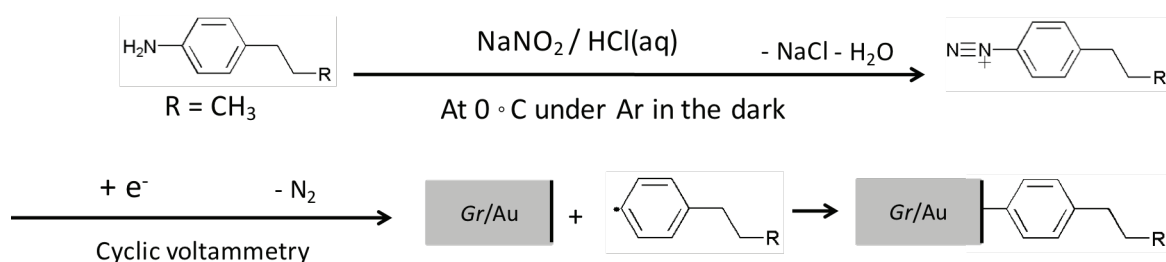
グラフェンは優れた機械的強度や電気伝導性をもつことから、電子デバイスへの応用が期待されている。グラフェンの電氣的性質や他の材料との接合・相互作用を制御するために SiO₂ や Al₂O₃ を基板とした単層グラフェンへの化学的分子修飾が報告されている[1]。この報告では、分子修飾効率がグラフェンの直下にある基板の種類に強く影響される可能性が示唆されている。また、グラフェンを電極表面に成膜してからトンネル接合を構築することで、従来の自己組織化膜(SAM)よりも単分子デバイスの堅牢性が向上することも予想されている。本研究では、Au 基板上にグラフェンを成膜し、そのグラフェン表面上に種々のエンドグループを有するアリアル基を電気化学的手法[2, 3]により修飾することで、堅牢な単分子接合形成の基盤技術あるいはグラフェンの機能化技術などを指向した分子被覆率制御を目的とし、種々の分光法により分子修飾前後の表面を評価した。

【実験方法】

多結晶 Au ディスク(Au(poly.))および Au(111)単結晶表面を基板とし、化学気相成長(CVD)法により単層もしくは数層のグラフェンを成膜した[4]。成膜後のグラフェンの評価にはラマン散乱分光を用いた。

グラフェン表面への分子修飾は次の手順で行った。2 mM 4-Propylaniline を含む 0.5 M 塩酸溶液 20 mL を冷却し、暗所かつ不活性雰囲気下で 0.1 M NaNO₂ 溶液 400 μL を加え、ジアゾニウムカチオンを生成させた。対極に白金黒付き白金、参照極に銀/塩化銀電極を用いて、電位走査速度:20 mV s⁻¹、電位走査範囲:0.5 V ~ -0.2 V でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行い、グラフェン上へアリアル基を修飾させた(Scheme 1)。CV 測定後はアセトニトリルと Milli-Q 水でリンスおよび Milli-Q 水で 1 分間超音波洗浄を行った。修飾濃度依存性を評価する際は、試薬量を調整している。また、分子末端の官能基をカルボン酸やアミンとしたものについても同様に電気化学修飾を試みた。分子修飾後の試料の評価には、ラマン分光測定と振動和周波発生(VSFG)分光測定を実施した。

Scheme 1: Electrochemical reduction of in-situ generated aryldiazonium cations on gold.



【結果および考察】

Figure 1 に Au(poly.)電極で得られた CV を示す。CV 測定の 1 サイクル目ではジアゾニウムカチオンの還元に伴う電流が観測され、2 サイクル目では還元電流が抑制された。これは、1 サイクル目で形成されたアリアルラジカルがグラフェン表面にアタックし、分子修飾が行われた結果、電極からアリアルジアゾニウムへの電子移動が抑制されたためである。アリアル基の他端には、アルキル鎖が存在し、その立体障害のため、修飾分子への更なる分子吸着は抑制されているものと考えている。分子修飾前後のラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。分子修飾前のラマンスペクトル (Fig. 2 上) では、 1600 cm^{-1} 付近に観測される G バンドと 1330 cm^{-1} 付近の D バンドの比 (I_D/I_G) が 0.48 程度であり、 2700 cm^{-1} 付近に観測される 2D バンドの形状が非対称かつ半値幅が広いことなどから、単層グラフェンではなく、数層かつ比較的欠陥が多いことが読み取れる。アリアル基修飾後のグラフェンのラマンスペクトル (Fig. 2 下) は修飾前のものと比べ、D バンドのピーク強度が増大し、 I_D/I_G 比も 2.66 となった。これらの結果から、グラフェンへの分子修飾に成功したと考えられ、修飾時の条件を変えて、分子被覆率制御を試みている。また、修飾した分子の配向について振動和周波発生 (VSFG) 分光法を用いて検討する。

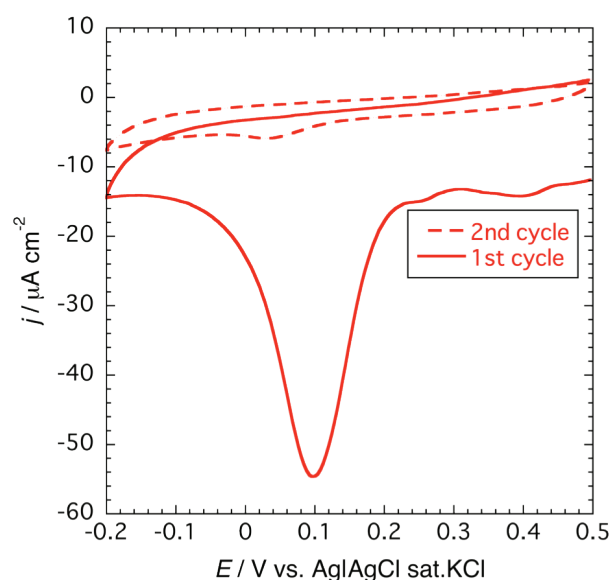


Fig. 1 アリアル分子修飾時の CV。(実線) 1 サイクル目と (破線) 2 サイクル目を示す。電位掃引速度 20 mV s^{-1}

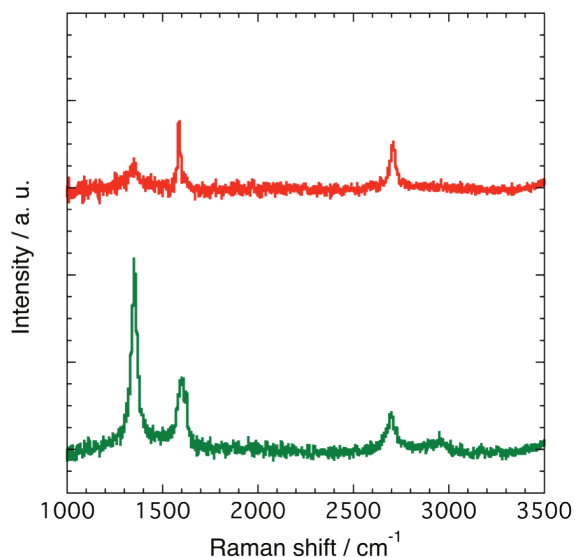


Fig. 2 アリアル分子修飾前 (上) 後 (下) のラマンスペクトル。532 nm, 10 s 露光 × 10 回積算。

【謝辞】

本研究の実施にあたって、グラフェンの成膜とラマン分光法による評価については北海道大学大学院理学研究院化学部門の村越教授、保田准教授にご助力いただいた。

【参考文献】

- [1] Q. H. Wang, et al., *Nature Chem.* **4**, 724, (2012).
- [2] S. Boland, et al., *Langmuir* **24**, 6351, (2008).
- [3] T. Breton, et al., *Langmuir* **24**, 8711, (2008).
- [4] S. Yasuda, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3403, (2015).