

単層グラフェン被覆金属への分子修飾

¹北大院地球環境, ²北大院環境科学, ³原研
○八木一三^{1,2}, 鶴飼里菜², 丹野 駿², 加藤 優^{1,2}, 保田 諭³, 田村和久³

Molecular Modification at Monolayer Graphene on Metals

○Ichizo Yagi^{1,2}, Rina Tsurugai², Shun Tanno², Masaru Kato^{1,2}, Satoshi Yasuda³, Kazuhisa Tamura³

¹ Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan

² Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

³ Japan Atomic Energy Agency, Japan

【Abstract】 Graphene has been well investigated for the applications as catalysts and electrode materials because of its mechanical strength and electric conductivity. We have investigated chemical modification of monolayer graphene on gold surfaces grown with chemical vapor deposition (CVD). Molecular modification can expand the application of graphene to various field if the molecular coverage and terminal chemical groups can be well controlled to establish desired functional surfaces. In the present study, chemical modification of monolayer graphene on various metals, such as Cu, Pt, Ni and Au, grown by CVD were compared from the aspect of the substrate dependence for electrochemical modification. In addition, the influence of substrate metals on the transferred graphene were also investigated.

【緒言】 グラフェンは優れた機械的強度や電気伝導性を持ち、触媒や電極材料など様々な分野で利用されている。従来、化学気相成長 (CVD) により銅やニッケル表面に成長させたグラフェンをシリコンウェハーや酸化物基板上に転写し、その表面に化学的・電気化学的手法による分子修飾が行われてきた。最近では、様々な金属基板上にグラフェンを CVD 成膜し、分子修飾させる研究も数多く報告されている。当研究室では、Au 単結晶および多結晶表面に単層グラフェンを成膜し、グラフェン表面に電気化学的修飾させ、その分子密度を高める手法について研究に取り組んできた。グラフェン表面に修飾する分子の被覆率と種類を制御できれば、表面に機能を賦与するだけでなく、単層グラフェンの電気伝導性も制御できる可能性がある。また、他の金属基板上のグラフェンにおける分子修飾が実現できれば、さらなる応用の展開が期待される。さらには CVD 成膜したグラフェンと、金属表面に転写したグラフェンに違いがあるのか否かも興味深い。

本研究では、Au だけでなく Ni や Cu, Pt を基板として異なる金属基板上にグラフェンを成膜し、そのグラフェン表面上に電気化学的手法によるアリアル分子を修飾した。種々の分光法により分子修飾前後の表面を評価することで、グラフェンへの分子修飾に対する基板金属の影響を検討した。また、金属基板上におけるグラフェン転写とその表面分子修飾も検討した。

【方法 (実験・理論)】 Au 単結晶・多結晶ならびに Ni や Cu 箔, Pt 箔を基板とし、CVD 法により単層もしくは数層のグラフェンを成膜した[1]。グラフェン表面への分

子修飾は次の手順で行った. 3-(4-aminophenyl)propionic acid を含む 100 mM 塩酸, 100 mM Bu_4NBF_4 , $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}=4:1$ vol. 溶液を氷冷し, 暗所かつアルゴン雰囲気下で 0.1 M NaNO_2 溶液を加え, ジアゾニウムカチオンを生成させた. 電位速度 20 mV s^{-1} でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行い, グラフェン上へアリアル基を修飾した[2]. 分子修飾後の試料の評価には, ラマン分光測定を実施した. また, Au(111)単結晶基板上のグラフェンについては, 表面 X 線散乱 (SXS) 測定を SPring-8 BL14B1 にて行い, 面内回折および結晶トランケーションロッド (CTR) 曲線を得た.

【結果・考察】 Au および Cu 基板上に成膜したグラフェンの分子修飾前後におけるラマンスペクトルを Fig. 1 に示す. アリアル分子修飾前のラマンスペクトルでは, 1600 cm^{-1} 付近に G バンド, 2700 cm^{-1} 付近に 2D バンドが観測された. いずれのバンドも炭素原子の sp^2 結合ネットワークに由来するピークであり, その強度比と線幅から単層グラフェンであることがわかる. 分子修飾後のラマンスペクトルでは, 1330 cm^{-1} 付近に D バンドのピークが観測された. D バンドは sp^2 結合ネットワークの欠陥に由来するが, 今回に関しては分子修飾によりアリアル分子と結合した炭素が sp^3 結合に変化した結果を反映していると考えられる[3,4]. 分子修飾後のラマンスペクトルより, 修飾の度合いを示す値として用いられる D バンドおよび G バンドの比 (I_D/I_G) を算出したところ Au 基板では 1.73, Cu 基板では 1.18 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る一方, 分子修飾率に対してはグラフェン直下の基板金属が影響している可能性が示唆された.

Ni 箔を基板としてグラフェンを成膜した試料では, 多層グラフェンの成長が進み, 単層グラフェンが形成できなかった. したがって, 現時点では Ni 箔に転写したグラフェンへの分子修飾を検討しており, それに加えて Au, Cu, Pt など単層グラフェンが成膜可能な基板でも, 転写グラフェンと CVD グラフェンへの分子修飾を比較する予定である.

一方, 単層グラフェンへの分子修飾が逆に基板表面に及ぼす影響を評価するため, Au(111)単結晶表面に単層グラフェンを成膜した試料について分子修飾前後での SXS 測定を行ったところ, 面内回折と CTR プロファイルの両方でそれぞれ大きな差異が観測された. 詳細については当日報告する.

【参考文献】

- [1] S. Yasuda, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3403 (2015)
- [2] T. Breton, et al., *Langmuir* **24**, 8711 (2008).
- [3] M. Lillethrup et al., *Small* **10**, 922(2014).
- [4] P. Huang et al., *Acc. Chem. Res.* **46**, 43(2013).

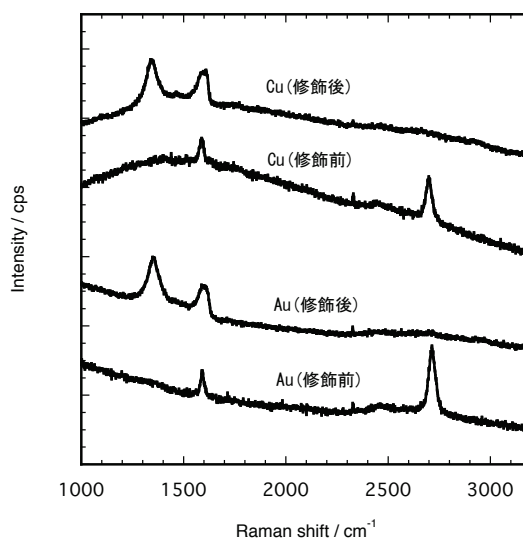


Fig. 1. Raman spectra of monolayer graphene on Cu and Au before and after electrochemical molecular modification. Exc. freq. = 532 nm.