



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	グラフェンシートの機能化に資する分子修飾法の最適化とその機構 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	佐藤, 祐輔
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第7015号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65318
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yusuke_Sato_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博 士 (環境科学)

氏 名 佐藤 祐輔

学 位 論 文 題 名

グラフェンシートの機能化に資する分子修飾法の最適化とその機構

Optimization and reaction mechanism of molecular modification
on graphene sheet for functionalization

表面特性の改質や電子構造の制御などを目的として、グラフェンに様々な原子や分子を付加する研究が行われてきた。グラフェンへの分子修飾はこれまでに芳香族化合物のラジカル生成物によるラジカル付加反応や環化付加反応が報告されているが、いずれの反応も基板上の分子修飾量がそれほど大きくならないことに加えて、生体分子の導入に向かないという欠点がある。グラフェンに生体分子を高密度に修飾しようとした場合、基板と分子の修飾を仲介する別の分子が必要で、分子嵩が小さく、環化付加しないアルキルアミンが最適である。これまでに酸化グラフェン上の官能基にアルキルアミンが修飾されることは報告されているものの、アルキルアミンの修飾量が官能基の数に依存するため、高密度に修飾することは困難であった。そこで本研究では、グラフェンの高機能化を目指して、アルキルアミンを高密度に修飾する技術開発に関する実験を行うとともに、グラフェンシート上に構築したアルキルアミン単分子層の表面構造および特性の評価と、アルキルアミン修飾の反応機構に関する検討を行った。また、炭素電極表面に分子修飾層の微細構造を構築するには、単分子層の一部を脱離させることも重要であることから、真空紫外光を利用してグラフェンシート上に構築したアルキルアミン単分子層の除去とアルキルアミン単分子層の再構築を試みた。

第3章では、グラフェンと同様の構造を有するHOPGへのアルキルアミン単分子層構築条件の確立と、単分子層構築電極の表面構造および特性の評価を行った。既報の条件ではブチルアミンが修飾されなかったことから、その原因を検討するため、電解液中のブチルアミンの濃度、酸化電位、溶媒、サイクル数を変えてブチルアミンの修飾を試みた。その結果、溶媒をエタノールから水に変更することでブチルアミン修飾量が顕著に増加した。また、濃度やサイクル数を増加させることでも修飾量が増加した。その後、溶媒を水に変更して濃度やサイクル数を増加させたところ、ともにアルキルアミン修飾量が増加することを確認した。これらの結果に基づき、HOPG電極へのアルキルアミン修飾の最適条件を見出した。HOPGにアルキルアミンが修飾される反応機構に関する検討を行い、両者がC-NH-C共有結合を形成する過程で過酸化水素が検出されたことから、NH₂基が酸化して生じたラジカルが基板炭素原子とラジカル反応により共有結合を形成し、溶媒である水が重要な役割を担っていると結論した。この条件を用いて調製した長鎖アルキルアミン修飾HOPG電極上では、末端官能基の種類に関係なく[Fe(CN)₆]^{4/3-}の酸化還元応答が阻害するほど密に修飾されていることを電気化学測定から確認した。アルキルアミンはHOPG基板の六員環構造を成す6個の炭素原子のうち1個お

きに合計3個のアルキルアミンが修飾されており、基板部では2種類の配向をとりながらアルキルアミンどうしの衝突を避けるように回転をして単分子層を形成しているというモデルをSTMによる観察から推測した。この推測を踏まえて、XPS N1sピークにはC-NH-C 結合に水素結合したものが混在していると仮定して波形分離を行ったところ、推測したモデルの通りC-NH-C結合と水素結合したものが1:1になるようにピーク分離できた。以上の結果から、特定の官能基が高密度に存在するアルキルアミン修飾HOPG電極を調製する手法を見出した。

第4章では、第3章で確立した最適条件をもとに、単層グラフェン被覆Au(111)単結晶電極にアルキルアミンを修飾し、表面構造および特性を評価した。グラフェンにアルキルアミンを修飾することで $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ および $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の酸化還元応答が阻害されるとともに、XPS N1sピークが観測され、このピークにはHOPG基板と同様にC-NH-C結合と水素結合したC-NH-C結合が1:1で混在していることを確認した。これよりアルキルアミンがグラフェンにHOPG電極基板と同様の表面構造を有しながら修飾されていることがわかった。以上の結果からHOPGへのアルキルアミンの修飾条件をグラフェンにも適用できることを確認した。アルキルアミン修飾後のラマンスペクトルからはD band (1350 cm^{-1}) が観測されるとともに、G band領域 (1590 cm^{-1}) および2D band領域 (2710 cm^{-1}) では基板炭素原子間の振動モードのエネルギー変化に起因するピークシフトを確認した。グラフェンへのアルキルアミン修飾の詳細を検討するため、アルキルアミン溶液濃度、サイクル数、電位の各依存性について検討した。濃度の増加に伴いラマンスペクトルから算出される I_D/I_G が増加し、ジアゾニウム化合物の濃度依存性を検討した既報の結果と一致した。サイクル数の増加に伴って、濃度依存性と同様に I_D/I_G が増加したものの、高サイクル数においてHOPG電極を基板に用いた場合と挙動が異なっていた。電解酸化する際の上限電位を上げるとグラフェンの構造破壊を示すD' bandが大きくなったものの、アルキルアミン修飾量の指標となる I_D/I_G はさほど変化しなかった。

第5章では、真空紫外光を照射してHOPG電極上に構築したアルキルアミン単分子層を部分的に除去するとともに、その表面にアルキルアミン単分子層の再構築を試みた。真空紫外光を照射した電極ではXPS N1sピークが消失し、再構築後の電極では照射前に見られたピークとほぼ同形状・同強度のピークを得たこと、アルキルアミンの修飾および真空紫外光照射の順序に関係なく NH_2 基末端のアルキルアミンが修飾された部分にのみピレンブチル酸が導入されて蛍光発光が観察されたことから真空紫外光照射によるアルキルアミン単分子層の除去とその表面へのアルキルアミン単分子層の再構築を確認した。フェロセニル基を導入した後、真空紫外光照射面積を0%、50%、100%と変えながら電気化学測定を行ったところ、フェロセンの酸化電気量と電気二重層充電電流が照度面積に対して線形に減少したことから、真空紫外光を照射する面積を調節することで、HOPG電極表面に存在するアルキルアミンの量を制御できた。

以上の結果から、本研究では、HOPG最表面やCVDグラフェン層などグラフェンシートへのアルキルアミン単分子層構築法を確立した。また、光化学反応を用いたアルキルアミン単分子層の除去と除去後の表面への単分子層再構築が可能であることを見出した。したがって、本研究の成果はグラフェンを用いた分子修飾デバイスの新展開に資すると結論した。