



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏名 佐藤 祐輔

審査委員	主査	教授	神谷 裕一
	副査	教授	松田 冬彦
	副査	教授	小西 克明
	副査	教授	八木 一三

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 grapheme 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いる。芳香族化合物のラジカル付加反応や環化付加反応によるグラフェンへの分子修飾が報告されているが、いずれも分子修飾量がそれほど大きくならないことに加えて、生体分子の導入には不適であるという欠点があった。生体分子をグラフェンに高密度に修飾しようとした場合、基板と生体分子を仲介する修飾分子が必要で、その修飾分子には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においては、その表面にある官能基にはアルキルアミンが修飾されると報告されているが、酸化グラフェンでは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。本研究ではグラフェンの表面修飾による機能性炭素材料の開発を目指して、アルキルアミンをグラフェンに高密度に修飾する技術開発に関する研究を行った。またグラフェン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物性の評価と、アルキルアミン修飾の反応機構に関して検討した。炭素電極表面に微細構造を制御した分子修飾層を構築するには、形成された単分子層の一部を選択的に脱離させることが重要であり、真空紫外光を利用してグラフェン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も試みた。

はじめにグラフェンと同様の構造を有するHOPGを使い、その表面にアルキルアミン単分子層を構築する条件を検討した。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ところ、エタノールを溶媒に用いることで修飾量が飛躍的に増加することを見出した。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。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確立した。HOPGとアルキルアミンが反応する過程で、その反応量に相当する過酸化水素が生成したことから、 NH_2 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することによってC-N共有結合を形成していると結論した。この条件を用いて長鎖アルキルアミンでHOPG電極を修飾したところ、末端官能基の種類に関係なく $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ の酸化還元応答をほぼ完全に阻害するほど長鎖アルキルアミンが密に修飾されているこ

とを確認した。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個おきに修飾しており、基板部においてアルキルアミンどうしの衝突を避けるように2種類の配向をとりながら単分子層を形成しているモデルをSTM観察から推測した。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電極を調製する技術を開発した。

上記によって確立された最適条件で、単層グラフェン被覆Au(111)単結晶電極へのアルキルアミンの修飾を試みた。HOPG電極と同様にアルキルアミンでグラフェンを修飾することで $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ および $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の酸化還元応答がほぼ完全に阻害されることを確認した。アルキルアミン修飾後のラマンスペクトルからはD bandが観測されるとともに、G band領域および2D band領域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。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と推測した。

続いて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。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行った。真空紫外光を照射した電極ではXPS N1sピークが消失し、また再構築後には照射前に見られたピークとほぼ同形状・同強度のピークを与えたこと、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を照射することでアルキルアミン単分子層が除去され、またその除去された表面にアルキルアミン単分子層が再構築できることを確認した。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。

以上より、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が確立できたと結論する。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の再構築が可能であることを見出した。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たな展開に資する可能性がある。

本研究で得られた成果は、グラフェンを出発物質とした高機能性炭素材料を開発するための重要な指針を与えるものであり、本研究は環境保全ならびに環境改善に対して今後、大いに貢献するものと期待される。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。