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［全文の要約］
Author(s)	佐藤, 祐輔
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/65611
Type	doctoral thesis
File Information	Yusuke_Sato_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士学位論文の要旨

北海道大学大学院
地球環境科学研究院
佐藤 祐輔

博士学位論文題名

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

グラフェンは機械的強度が高いことに加えて、高い熱伝導性を有するとともに電子移動抵抗が極めて低いとされている原子厚の二次元炭素材料である。ここに示した性質を利用して、高強度かつ軽量な新規炭素材料や超高速トランジスタ、高密度集積回路を試作することが既に試みられている。また、グラフェンに原子や機能性分子を修飾することで改質されることも既にわかっており、これまでに①表面特性の改質、②電子構造の制御、③超分子化学への応用、に関する報告がある。本研究では、先に示した 3 つのうち①表面特性の改質に主眼を置くこととし、それを達成するためには機能性有機分子を化学修飾することが望ましいと考えた。グラフェンへの有機分子の修飾として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と考えた。炭素材料表面へのアルキルアミンの修飾は 1990 年代には行われており、グラッシーカーボンには修飾されるものの、グラフェンが積層した構造である高配向性熱分解黒鉛（HOPG）には修飾されないと報告されている。この結果から、アルキルアミンがグラフェンに化学修飾されないと考えられるようになり、これまでにグラフェンへのアルキルアミンの化学修飾に成功したという報告はない。

本研究では、グラフェンへのアルキルアミン修飾技術の開発を目的として実験を行った。グラフェンへのアルキルアミン単分子層の構築を試みる前に、同様の構造を有する

HOPG を用いて構築条件を確立することが重要と考え、構築条件の確立とアルキルアミン単分子層修飾 HOPG 電極の表面構造および特性のキャラクタリゼーションを行った。そこで確立した条件を用いてグラフェンにアルキルアミン単分子層の構築を行い、そのキャラクタリゼーションを行った。

本学位論文は全 6 章から構成されている。第 1 章では先に示した内容も含めた研究意義と背景、ならびに関連分野でこれまでに知られている実験事実についてまとめるとともに、本研究の目的ならびに本研究で計画した実験から期待される結果と成果についても述べた。第 2 章では本論文中で用いた基板電極や単分子層の調製方法、ならびに単分子層のキャラクタリゼーションについて記述した。キャラクタリゼーション法については、装置や実験条件にくわえて、本研究での解析に有用と思われる、これまで文献で報告された実験結果についても紹介している。第 3 章では、HOPG のベーサル面上にアルキルアミンの単分子層を構築し、キャラクタリゼーションを行った結果を示した。これまでの文献ではベーサル面上に単分子層を構築できないとされてきたが、本研究では、構築条件の詳細な検討を行った結果、これが可能であることを見出した。次に、末端官能基の異なる長鎖アルキルアミンの単分子層修飾 HOPG 電極を調製し、複数の分析方法を用いて単分子層の構造の評価を行った結果についても記載している。第 4 章では、第 3 章で確立した HOPG ベーサル面へのアルキルアミン単分子層修飾に用いた手法を用いて、単層グラフェン上に直鎖アルカン単分子層を構築し、そのキャラクタリゼーションを試みた結果についてまとめている。また、アルキルアミン単分子層の修飾における種々のパラメータを変化させ、高被覆率を実現するための条件を見出した結果についても示した。第 5 章では、アルキルアミン単分子層修飾 HOPG 電極に真空紫外光を照射して、アルキルアミン単分子層のみを除去した結果および、露出した HOPG 電極表面に再びアルキルアミン単分子層を構築した結果について示した。この結果から炭素材料を基板にした際に見られる課題が明らかになったので、その解決方法についても提案している。第 6 章では、第 3 章〜第 5 章で得られた結果をまとめるとともに、それに基づいて本研究の成果をグラフェンへの分子修飾の今後の展開も交えて総括を行った。以下では第 3 章〜第 5 章の詳細を記載する。

第 3 章でははじめに HOPG 上へのアルキルアミンの修飾法を確立するために、既報と同一条件で分子修飾を試み、そこで用いた条件を変更して行くことで修飾条件の抽出を試みた。既報と同一条件ではアルキルアミンが修飾されなかったことから、本実験で得られた結果と既報の結果に矛盾がないことを確認した。その原因を検討するため、電解液中のアルキルアミンの濃度、酸化電位、溶媒、サイクル数を変えてアルキルアミンの修飾を試みたところ、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することがわかった。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

ン修飾量が増加した。これらの結果から、HOPG 電極へのアルキルアミン修飾の条件は既報の「1 mM アルキルアミンを含む 0.1 M 過塩素酸リチウムのエタノール溶液を用いて、0 V〜1.4 V の電位範囲で、掃引速度 10 mV/s で 1 回電解酸化する」という条件から、「5 mM アルキルアミンを含む 0.1 M 過塩素酸リチウム水溶液を用いて、1.0 V〜1.6 V の電位範囲で、掃引速度 10 mV/s で 30 回電解酸化する」ことでグラフェンと同様の構造を有する HOPG 表面に化学修飾できると結論した。

ここで確立したアルキルアミンの修飾条件を用いて次に、末端官能基（本研究では CH_3 基、OH 基、NH_2 基、COOH 基の 4 種類について検討した）の異なる長鎖アルキルアミンを HOPG 上に修飾（これ以降 HOPG 電極上に構築したアルキルアミン単分子層はそれぞれ、CH_3-TM 、 OH-TM 、 NH_2-TM 、COOH-TM と表記する）し、修飾電極表面のキャラクタリゼーションを行った。各種アルキルアミンを修飾した HOPG 電極について X 線光電子分光法（XPS）により基板上に修飾された分子の量や結合状態について検討したところ、末端官能基の種類に関係なくほぼ等量のアルキルアミンが修飾されていたこと、HOPG 基板の炭素原子とアルキルアミンの窒素原子との間で形成される第二級アミン由来の共有結合に起因するスペクトルを観測した（図 1）。続いて、これらの電極について酸化還元特性を有するヘキサシアニド鉄イオンの酸化還元応答を確認したところ、アルキルアミン修飾前の HOPG 電極では顕著な酸化還元応答が見られたものの、アルキルアミンを修飾した HOPG では末端官能基の種類に関係

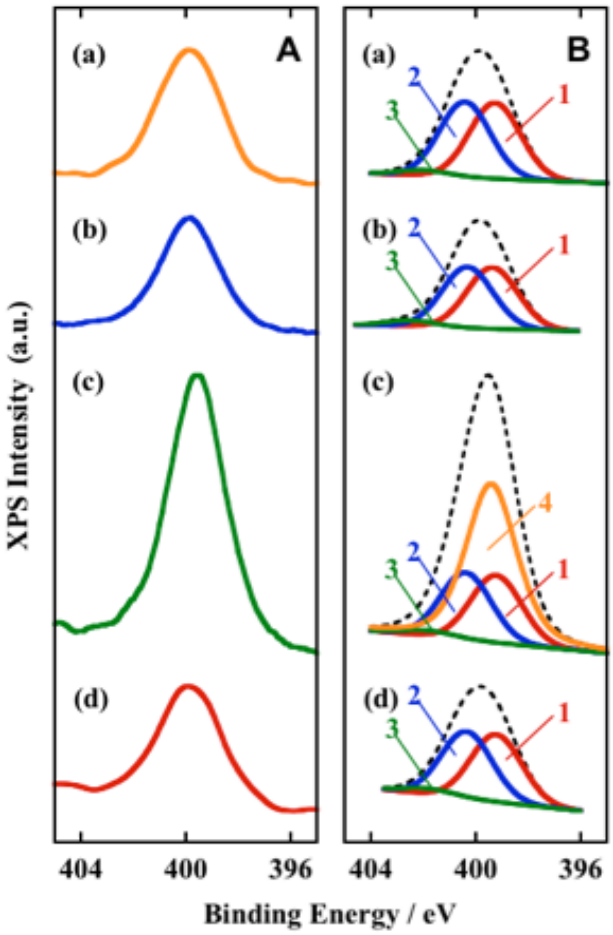

図 1 (A) (a) CH_3-TM、(b) OH-TM、(c) NH_2-TM、(d) COOH-TM をそれぞれ修飾した HOPG 電極の XPS N1s スペクトル。(B) XPS N1s スペクトルをピーク分離した結果と分離スペクトルの和（点線）で、1 は C-NH-C（第二級アミン）、2 は水素結合した C-NH-C、3 はプロトネーションした C-NH-C（$C\text{-}NH_2^+\text{-}C$）、4 は $C\text{-}NH_2$（第一級アミン）由来のスペクトルである。

なく酸化還元応答が完全に阻害された（図2）。

アルキルアミン修飾 HOPG 電極の末端官能基の同定は化学修飾により行った。具体的には、 OH-TM および NH_2-TM 修飾 HOPG 電極は、無水トリフルオロ酢酸の蒸気と気固反応させて CF_3 基を導入させた後、XP スペクトルから F/N 比の算出を行って、反応前の単分子層の OH 基および NH_2 基の同定と表面の存在割合を検討した。COOH-TM 修飾 HOPG 電極はアミノフェロセンと反応させて、フェロセニル基を導入した後に、サイクリックボルタンメトリーにより、フェロセニル基の導入の有無について評価した。OH-TM および NH_2-TM について CF_3 基を導入することにより顕著な F1s ピークを観測することに加えて、ピーク結合エネルギーが文献の C-F 結合のピーク位置と一致することを確認した。また、未修飾の HOPG 電極でも同様のことを試みたものの F1s ピークが観測されなかったことから、OH 基および NH_2 基のみと無水トリフルオロ酢酸が反応したと結論した。得られた XP スペクトルから CF_3 基の導入割合を算出したところどちらの官能基においてもほぼ全てに CF_3 基が導入されたことからアルキルアミン修飾後の HOPG 電極で末端官能基を有効に活用できることを確認した。フェロセニル基を導入した COOH-TM 修飾 HOPG 電極についてサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、フェロセン由来の酸化還元ピークが観測されるとともに、その酸化還元応答から表面固定種由来、すなわち導入されたフェロセニル基によるものと判断した。

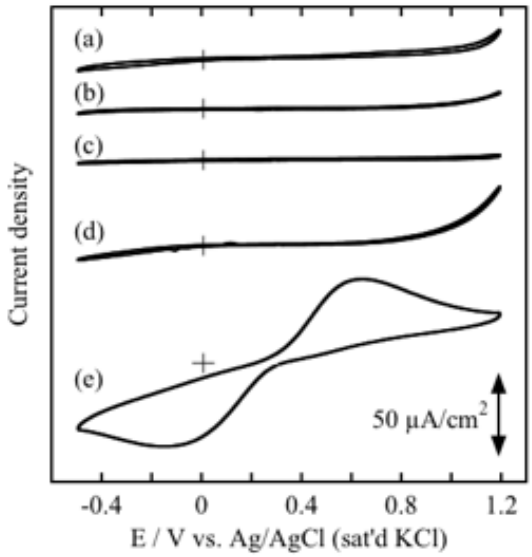

図 2 （a）CH_3-TM、（b）OH-TM、（c）NH_2-TM、（d）COOH-TM をそれぞれ修飾した HOPG 電極と（e）未修飾 HOPG 電極の 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ を含む 0.1 M KCl 水溶液の酸化還元応答（掃引速度 100 $mV \cdot s^{-1}$）。

未修飾 HOPG 電極と CH_3-TM、OH-TM、NH_2-TM、COOH-TM を修飾した HOPG 電極について走査型トンネル顕微鏡（STM）で表面観察を行ったところ（図 3）、未修飾 HOPG 電極ではベーサル面由来のハニカム構造が規則的に並んでいる様子が確認された。一方、各種アルキルアミンを修飾した HOPG 電極では、未修飾の HOPG 電極で見られたハニカム構造ではなく、ドットが規則的に並んでいる様子が観測された。CH_3-TM、OH-TM、NH_2-TM、COOH-TM 修飾した HOPG 電極の明点の密度はそれぞれ、3.2 ± 0.1 $nmol \cdot cm^{-2}$、3.1 ± 0.1 $nmol \cdot cm^{-2}$、2.9 ± 0.2 $nmol \cdot cm^{-2}$、3.4 ± 0.2 $nmol \cdot cm^{-2}$ で、HOPG 電極最表層の炭素 1 つおきにアルキルアミンが結合した構造で期待される 3.3 $nmol \cdot cm^{-2}$ とほぼ等しかった

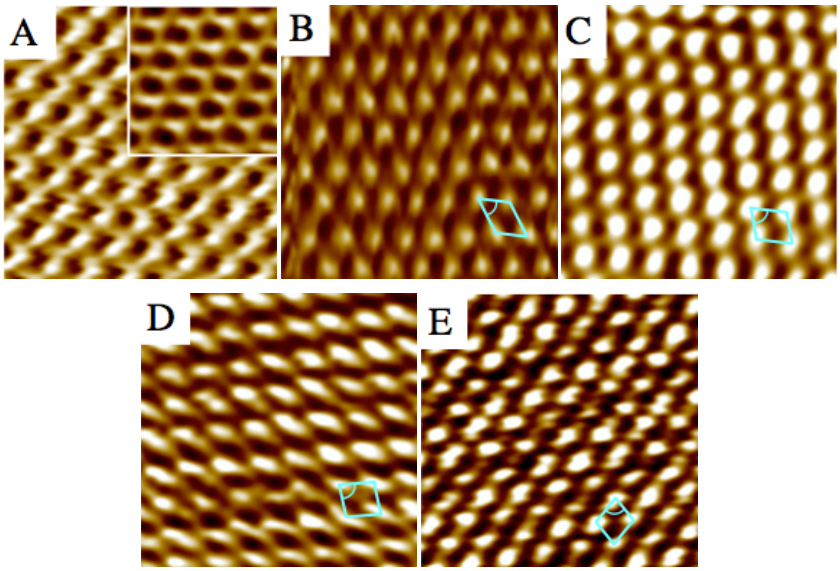

図 3 A:未修飾 HOPG 電極および、B:CH_3-TM、C：OH-TM、D：NH_2-TM、E：COOH-TM をそれぞれ修飾した HOPG 電極の STM 像および単位格子(STM 像のサイズは 2 nm × 2 nm)。

ことに加えて、CH_3-TM 以外は隣接 4 明点を結んでできる単位格子の鋭角部分の角度が 77°～82°と未修飾 HOPG 電極で観測される三角格子の 60°からずれていたことから、HOPG 電極上に密にアルキルアミンが修飾されていると結論した。ここで得られた結果をもとに HOPG 基板上への修飾モデルについて検討を行った。アルキルアミン修飾後の HOPG 電極の STM 像で観測された明点数から六角形を構成する炭素原子 6 個のうち 1 個おきに合計 3 個修飾されていると判断した。そのように配置した場合、分子どうしの衝突をさけるように修飾されることが必須条件となる。アルキルアミンの α 炭素原子は基板とアルキルアミンの C–N 結合が自由に回転できることから存在位置に自由度があるが、本研究ではアルキルアミンが修飾された炭素原子に隣接する炭素原子上に存在する場合と、そこから 60°回転させてシクロヘキサン環のほぼ中央に位置する場合の 2 つに絞って検討を行った。図 4(A)には、アルキルアミンの α 炭素原子が修飾された基板炭素原子に隣接する炭素原子の上に存在する場合の位置関係を示した。窒素原子に結合した水素原子が隣接するアルキルアミンの α 炭素原子と上面方向および側面方向から見てともに重なっているため(図中で×印で示したところ)、この位置関係でアルキルアミンは修飾されない。図 4(B)には、アルキルアミンの一部がそのα炭素原子をシクロヘキサン環の中心にくるように時計回りに 60°回転させたモデルを示した。図 4(A)でみられた窒素原子に結合した水素原子と隣接するアミンのα炭素原子との重なりが解消されたものの、α炭素原子に結合している水素原子が隣接するアルキルアミンの窒素原子と上面方向および側面方向から見てともに重なっている(図中では×印で示したところ)ことから、これを避けるために窒素原子とα炭素原子間の C–N 結合を軸として回転させる必要がある。そこで、α炭素原子から窒素原子を眺める方向から見て時計回りに 60°回転さ

せてβ炭素原子がα炭素原子の真上ではなく斜め上方に位置するモデルを検討した(図4(C))。60°回転させることで、α 炭素原子に結合した水素原子のうち一つは、α-C-N 結合の延長線の真下で α 炭素原子よりも低い位置に(上面方向では延長線上)、もう一つはα炭素原子の斜め上方に位置する。この配置では、上面方向で重なって見える部分(α 炭素に結合している水素原子と隣接するアルキルアミンの窒素原子)も側面方向から見て重なっていないことから、原子どうしの重なりはないといえる。したがって、ハニカム構造上に三角形を形成する炭素一つおきの配置による修飾が可能であることがわかった。

アルキルアミンが基板 HOPG 電極上に修飾される際の反応機構を検討した結果について以下に示す。これまでにも炭素電極表面へのアルキルアミンの化学修飾について検討が行われており、ラジカル反応により分子が修飾されると考えられているが、その証拠が示されてこなかった。本研究では、溶媒をエタノールから水に変更することで顕著にアルキ

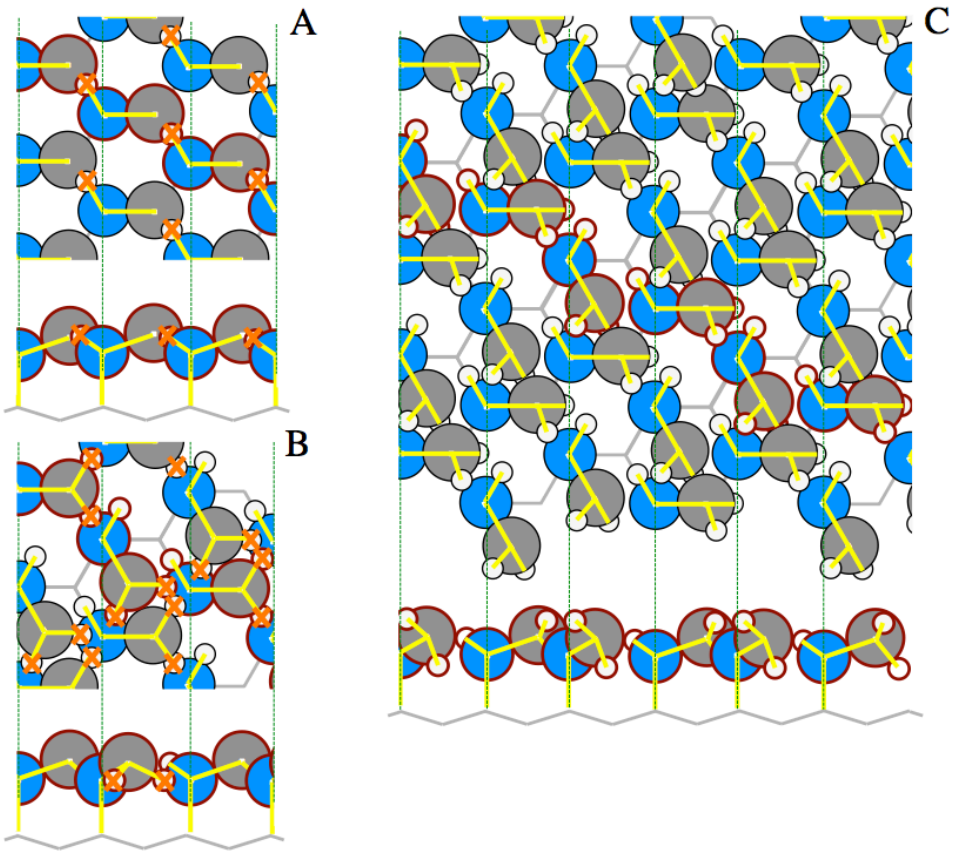

図 4 基板のグラファイト構造と表面上に構築されたアルキルアミンの上面方向(上)と側面方向(下)から見た修飾モデル。(A)アルキルアミンが同一配向で修飾された修飾モデル、(B)原子の重なりを解消するためにグラファイトの炭素原子と窒素原子間の C–N 結合を軸に 60°回転させた修飾モデル、(C) α 炭素原子に付属した水素原子と窒素原子の重なりを解消させるためにα炭素原子と窒素原子間の C–N 結合を軸に 60°回転させた修飾モデル。

ルアミンの修飾量が増加したことから、反応後の電解液に過酸化水素 H_2O_2 が生成すると予想した。アルキルアミンを含む水溶液と含まない水溶液をそれぞれ用いて電解酸化を行ったところ、アルキルアミンを含む水溶液で H_2O_2 の生成が確認されたことから、炭素電極表面へのアルキルアミンの修飾についてラジカル反応により進行することの実験的根拠を得ることができた。

第 4 章では第 3 章で確立した HOPG へのアルキルアミン修飾条件を用いて、Au(111)面上に被覆した単層グラフェンへのアルキルアミン単分子層の構築を試みた。Au(111)面への単層グラフェンの成膜は気相化学成長法により行った。成膜したグラフェンへのアルキルアミンの修飾は HOPG 電極へのアルキルアミン修飾条件をベースに行った。CH_3 基末端のアルキルアミンを修飾したグラフェン成膜 Au(111)単結晶電極については、第 3 章で用いた手法と同様の方法を用いて行った。そのうち、アルキルアミン修飾前後のグラフェン被覆 Au(111)単結晶電極およびアルキルアミンを含まない水溶液（0.1 M $LiClO_4$）で電解酸化を行ったグラフェン成膜 Au(111)単結晶電極についてラマン散乱計測を行った結果について図 5 に示す。未修飾のグラフェン被覆 Au(111)単結晶電極(a)では、sp^2 構造炭素間の伸縮モードに由来する 1590 cm^{-1} 付近にピークをもつ G band よりもグラファイト構造に欠陥が無い場合に現れる 2700 cm^{-1} 付近にピークをもつ 2D band(G' band)の強度が大きくなっていること、およびグラファイト構造の欠損に起因する D band が発現しないことから、高精度の単層グラフェンが Au(111)面上にあることを確認した。アルキルアミンを含む溶液で電解酸化を行った電極(b)では、新たに sp^3 構造炭素に起因する 1350 cm^{-1} にピークをもつ

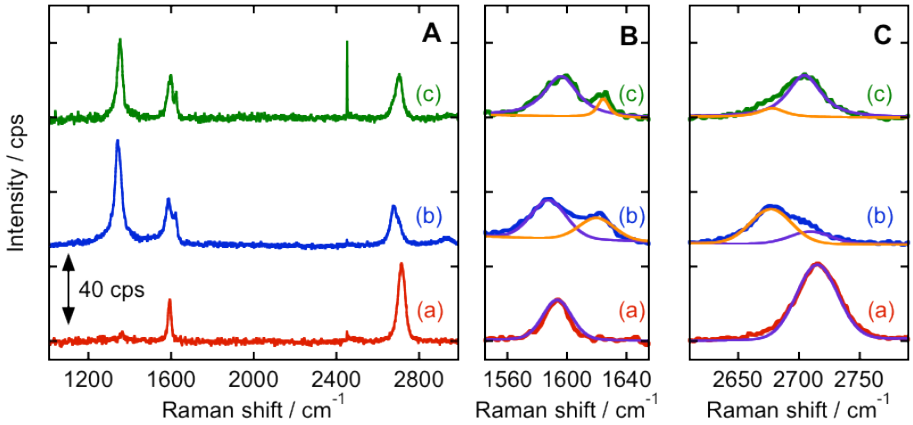

図 5（A）(a) グラフェン/Au(111)単結晶電極と (b) CH_3-TM 構築グラフェン/Au(111)単結晶電極、(c) 0.1 M $LiClO_4$ 水溶液で電解酸化したグラフェン/Au(111)単結晶電極のラマンスペクトル。(B) および (C) はそれぞれのスペクトルの G band 領域、2D band 領域をピークフィッティングしたもので、紫色は構築前から観測されるバンドを、橙色は CH_3-TM 構築後に新たに観測されたバンドである。

D band が顕著に表れていることからアルキルアミンがグラフェン上に修飾されていることが示唆された。アルキルアミンを含まない水溶液で電解酸化を行った電極(c)でもD bandが観測されているものの、そのピーク強度はアルキルアミンを含む水溶液を用いて電解酸化した場合と比べて小さくなっている。これより、Au(111)面上に成膜したグラフェンにおいてもHOPG電極と同様にアルキルアミンが修飾されていることが示唆された。

アルキルアミンを修飾したグラフェン成膜Au(111)単結晶電極について、酸化還元種であるヘキサシアニド鉄イオンおよびヘキサアンミンルテニウムイオンを含む水溶液を用いて電気化学計測を行った結果を図 6 に示す。(a)CH_3-TM 構築前のグラフェン/Au(111)単結晶電極では590 mVおよび-180 mVに$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$の酸化と還元に伴うピーク電流がそれぞれ観測され、そのピーク電位差ΔE_pは掃引速度 10 $mV \cdot s^{-1}$で770 mVとなり、Au(111)単結晶上に被覆したグラフェンに欠損サイトはほとんどないことを確認した。(b)CH_3-TMを構築することにより構築前に観測された酸化還元応答は抑制されたことから、グラフェン上にCH_3-TMの存在することが認められる。デシルアミンを含まない水溶液中で電解酸化を行ったグラフェン/Au(111)単結晶電極のサイクリックボルタモグラム(図 6(A)-(c))では、0.35 Vおよび0.25 Vに$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$の酸化と還元に起因するピークが観測された。酸化還元ピークが消失されていないことは、電極表面と$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$の間の電子移動を阻害する緻密な分子層等が存在していないことを表している。一方で、掃引速度 100 $mV \cdot s^{-1}$でΔE_pは約100 mVと電解酸化前と比べて著しく小さくなっており、Au(111)面上のグラフェンの構造が変化したことを示唆している。したがって、デシルアミンを含まない水溶液中で電解酸化を行うと、Au(111)単結晶上のグラフェンには分子修飾ではなく酸化が起こ

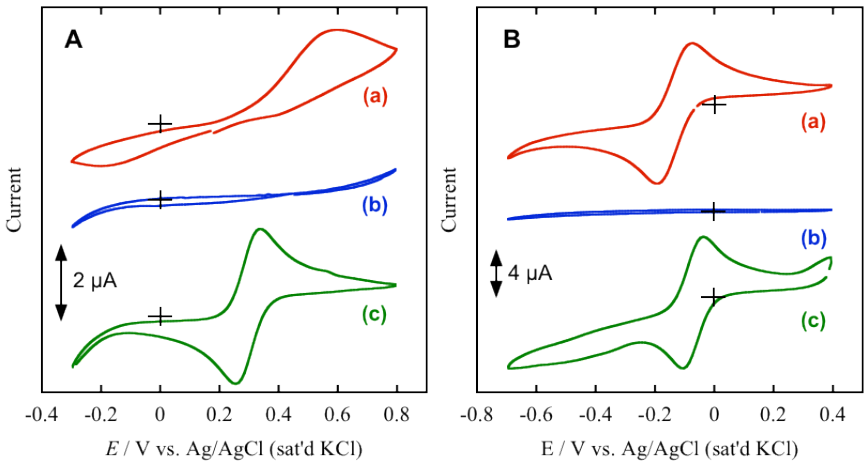

図 6 (a) CH_3-TM 構築前と(b)構築後のグラフェン/Au(111)単結晶電極、(c) 0.1 M $LiClO_4$水溶液で電解酸化を行ったグラフェン/Au(111)単結晶電極のサイクリックボルタモグラム。それぞれの測定条件は(A) 2 mM $K_4[Fe(CN)_6]$を含む0.1 M KCl水溶液、掃引速度:10 $mV \cdot s^{-1}$、(B) 1 mM $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$を含む0.1 M KCl水溶液、掃引速度:100 $mV \cdot s^{-1}$。

り、エッジサイトや欠損サイトが増加したものと推測される。以上の結果から、図 6(A)-(b)で観測された電極表面と$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$の間における電子移動阻害はグラフェン上に修飾されたアルキルアミン単分子層によるものと考えた。図 6(B)において、CH_3-TM 構築前のグラフェン/Au(111)単結晶電極では-100 mV に$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$から$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$への酸化ピークが、-200 mV に還元ピークがそれぞれ観測された。ここで得られたサイクリックボルタモグラムは既報の銅板上に CVD 法により被覆したグラフェンのそれとよく一致していた。CH_3-TM の構築後は$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$を酸化還元種に用いた場合と同じように構築前には観測された酸化還元応答がみられないことから、グラフェン/Au(111)単結晶電極上に CH_3-TM が密に構築され、それが電極表面と溶液中の酸化還元種との間の電子移動を阻害したといえる。また、0.1 M $LiClO_4$ 水溶液で電解酸化を行ったグラフェン/Au(111)単結晶電極では酸化還元応答が観測されているが、酸化電位、還元電位が電解酸化前と比べてともに貴側に移動している。また、ΔE_p が電解酸化を行う前と比べて約 30 mV 小さくなっている。これらは Au(111)面上のグラフェンにエッジサイトや欠損サイトが導入されたことによるものと考えられ、先に示した$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$を酸化還元種に用いた際の結果と一致する。以上の結果から HOPG 電極上にアルキルアミン単分子層構築法を用いて Au(111)面上に成膜したグラフェンにも分子修飾ができることが確認された。

第 5 章では、HOPG 電極上に構築したアルキルアミン単分子層への真空紫外（VUV）光照射による除去と、露出した電極へのアルキルアミン単分子層の再構築を試みた。XPS 計測の結果から VUV 光照射前には観測された N1s ピークが照射することによりそのほとんどが消失した。その表面にアルキルアミン単分子層を再構築すると、照射前と似たピーク位置かつ強度を示すピークが観測されたことから、VUV 光照射によるアルキルアミン単分子層の除去と除去された表面にアルキルアミンが再構築されること確認した。VUV 光照射とアルキルアミン単分子層の再構築を行って調製した OH 基および NH_2 基末端混合単分子層修飾 HOPG 電極にピレンブチル酸の導入を試みたところ、アルキルアミン単分子層の構築順序に関係なく NH_2 基末端部のみが蛍光発光を示した。フェロセニル基を導入した後に 0 %、50 %、100 %と VUV 光照射面積比を変えた Fc-TM/HOPG 電極について電気化学測定を行ったところ、VUV 光照射面積比の増加に伴いフェロセンの酸化電気量、電気二重層充電電流がともに一次的に減少する傾向が見られた。これは、真空紫外光照射面積比を制御による表面の構造制御が可能であることを表している。しかし、本研究で用いた VUV 光が高エネルギーである影響もあり、グラフェンシート内の炭素間結合の一部の切断や、VUV 光により発生したオゾンが原因と思われる含酸素官能基の導入で、グラフェンシートの構造が破壊されている可能性がある。実験的に再構築後の電極が VUV 光照射前の電極と比較して、XPS O/C 比の増加や N/C 比の減少、フェロセニル基導入後のサイクリックボルタモグラムで対称な酸化還元ピークが得られていないことが、それを示唆している。今後は、本研究で採用した波長 172 nm の VUV 光よりも長波

長(低エネルギー)な紫外光を用いて、基板上のアルキルアミン単分層のみと反応するような条件の見出しが必要になると結論した。

以上の結果から、本研究の目的であったグラフェン上のアルキルアミンを用いた分子修飾技術の確立ができたと考えている。