

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790001

研究課題名(和文)モアレ構造を雛形とした分子ネットワークの作製

研究課題名(英文)Synthesis of patterned molecular network on graphene moire structure

## 研究代表者

小幡 誠司 (Obata, Seiji)

東京大学・新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：90616244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではグラフェンのモアレ構造を利用した、分子ネットワークの生成を試みた。鉄フタロシアニンの成長ではモアレパターンおよびドメイン境界など表面構造に影響を受けることを見出した。また、グラフェンとPtの相互作用により、燃料電池への応用が期待される新規含窒素有機化合物をグラフェンと化学的に結合した状態で安定化させることに成功した。この材料は600℃程度でも分解せず、安定しているため応用面からも期待できる。モアレ構造のない、HOPGではこのような結合は生成せず、Pt上のグラフェンのモアレ構造が影響していることが示唆される。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to synthesize patterned molecular network on graphene moire structure. First, I found that moire pattern and domain boundary affects growth of Iron phthalocyanine on graphene. In addition, I succeeded in immobilization of a new organonitrogen compound on graphene owing to graphene and Pt(111) interaction. In the case of HOPG, this immobilization was not observed, which means that moire structure and/or Pt(111) substrate is crucial for this reaction. Moreover, this organonitrogen compound might show the activity for oxygen reduction reaction because of the nitrogen site. After immobilization, nitrogen site dose not change according to XPS. Furthermore structure of this material remains even after annealing at 873 K in vacuum. From STM measurement, density of this compound is quite high. These results indicate that this material is a good candidate for a fuel cell.

研究分野：材料化学

キーワード：グラフェン STM モアレ構造

1. 研究開始当初の背景

(1) デバイスの微細化はとどまることを知らず、現在では、ナノスケールでの構造の制御が求められる段階まで発展してきている。リソグラフィなどを利用したトップダウンによる加工が主流であったが、近年では分子をナノスケールで配列させ、機能化させるボトムアップの手法の研究も活発になっている。この手法において課題となっているのが、様々な分子をナノスケールで規則正しく配列させることである。

(2) そこで、本研究では結晶構造の周期の違いによって生じるモアレパターン(図1)

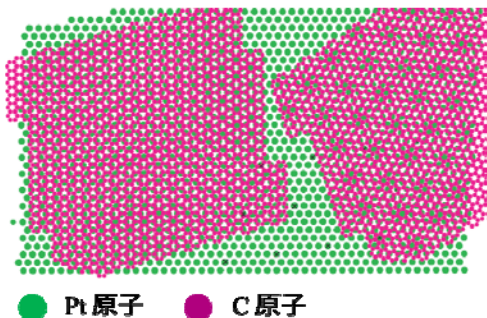


図1 モアレパターンの模式図  
2つの層の重なる角度によって2種類のモアレパターンが出現している

に注目した。この周期性は各物質の結晶構造と重なる角度によって、厳密に決定される。まさに自然が作り出す、ナノスケールのテンプレートと言える。本研究ではモアレパターンを利用した、種々の分子の成長を試みた。

(3) 一方でグラフェンは高移動度など様々な魅力的な物性から大きな注目を集めていた。これらに様々な分子を修飾することで、物性を変調させる手法はグラフェンの可能性を広げるものとして活発に研究が行われていた。しかし、パターンを制御した修飾をすることは困難であり、その手法の開発が求められていた。

2. 研究の目的

上述したように、モアレパターンを利用した分子の厳密な配列・制御を目指した。また分子の大きさや形状によるモアレパターンの影響の違いを明らかにすることも目指した。同時にテンプレートとして用いたグラフェンの周期的な修飾も目指した。

3. 研究の方法

本研究では様々なモアレパターンが生成することが知られている Pt(111)上に成長させたグラフェンをテンプレートとして用いた。具体的にはスパッタアニールによって清浄化した Pt(111)基板に炭素源としてベンゼンを 1000℃付近で曝露することによってグラフェンを生成した。グラフェンの成長やモアレパターンの生成は、低速電子線回折(LEED)

および走査トンネル顕微鏡(STM)で確認した。その後、鉄フタロシアニン(FePc)および東京大学野崎研究室で新規に合成された分子[1](ここでは IQP と呼ぶ)を蒸着もしくは溶液で成膜し、LEED, STM, X線光電子分光法(XPS)などによりモアレパターンが成長にどのように影響しているかについて調べた。

4. 研究成果

(1) グラフェン/Pt(111)上での FePc の蒸着による成長

鉄フタロシアニン(FePc)を真空蒸着を用いて成膜し、モアレパターンの影響があるかどうかを調べた。まずはグラフェンを Pt(111)上に作製した。図2のようなモアレパターンが観察され、グラフェンが生成していることがわかる。さらにドメインの境に構造の乱れたドメイン境界が生じていることもわかる。

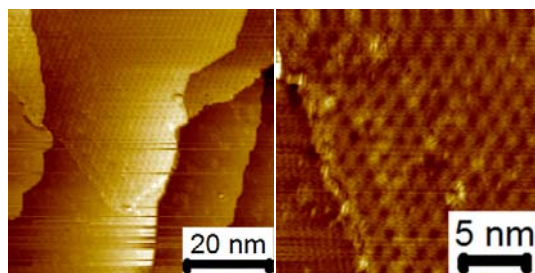


図2 (a)(b)グラフェン生成後の STM 像  
2種類のモアレパターンとその境界にドメインバウンダリが確認できる

この試料に FePc を真空蒸着した結果が図3の STM 像である。清浄なグラフェンには見られない、粒状の構造が数多く見られ、FePc が蒸着されていることがわかる。

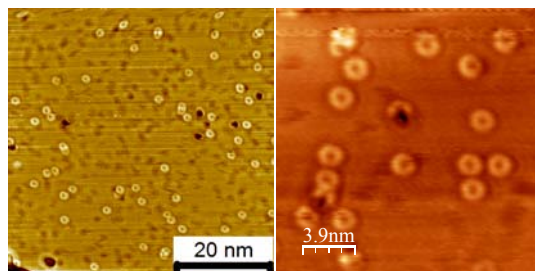


図3 FePc 蒸着後の STM 像  
白丸が FePc 一分子に対応

明瞭なモアレパターン上では図4左に示すように特定のパターンの箇所のみ FePc が蒸着されていることがわかる。すなわち、モアレパターンを反映した成長の実現に成功したといえる。またドメインバウンダリ上にも著しく高密度で FePc が蒸着されていることもわかる。これらのことからグラフェン構造の変調が FePc の成長に大きく影響することが示唆される。

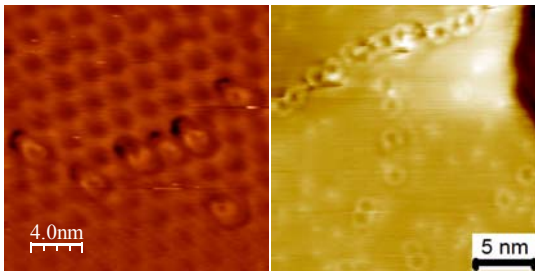


図4 (左) モアレパターン上の FePc  
(右) ドメインバウンダリ上の FePc

蒸着量を増やし、2層分の FePc を蒸着した試料の STM 像が図5である。一様に FePc が成長している様子が確認され、モアレ構造に影響を受けていないことが示唆される。すなわちモアレ構造はグラフェン上に成長した1層目のみに影響を及ぼしていると考えられる。また、蒸着後の XPS スペクトルから FePc は分解せずに成膜されていることを確認した。

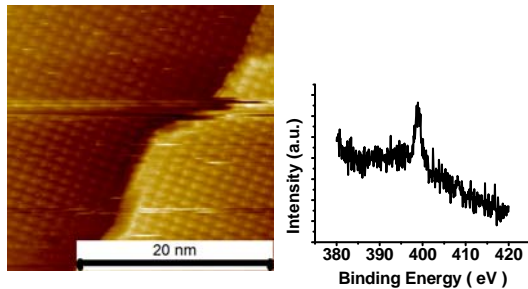


図5 (左) FePc を2層分蒸着後の STM 像  
(右) 同試料の XPS N1s スペクトル

## (2) 新規分子 IQP の蒸着

IQP は図6の様な形状をしており、東京大学野崎研究室により合成されたものを提供していただき、実験を行った。この分子は、窒素原子の位置がカーボンアロイ触媒として高い活性を示すと理論的に予測されている位置である。そのため、グラフェンの表面積の広さを利用し、グラフェン上に修飾することができれば、高性能なカーボンアロイ触媒に成るのではないかと期待して実験を行った。カーボンアロイ触媒とは酸素還元反応において触媒性を示す含窒素有機化合物のことで、燃料電池の白金代替触媒として注目を集めている。

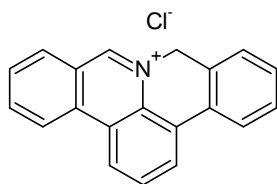


図6 成膜に使用した IQP 分子の構造  
窒素の位置がカーボンアロイ触媒として高活性を示すことが期待

### (2-1) 蒸着による成膜

FePc の場合と同様に真空蒸着による成膜を試みた。XPS では蒸着の量に比例して、窒素原子の量が増加し、蒸着していることは確認できたが、STM では分子が確認できなかった。これは蒸着中に k-cell 中で二量化が起きていることにより、反応性の高い部位が失活し、共有結合による安定化が起これいないためであると考えられる。

### (2-2) 溶液による成膜

そこで、k-cell で蒸着する方法ではなく、グラフェンを成長させた後に、真空チャンバーから取り出し、溶液中で反応を進行させる手法を試みた。この方法によって、二量化を起こす前にグラフェンと反応し、共有結合をもった修飾の実現と、それらがモアレパターンによって配列することを目指して、実験を行った。

具体的には FePc の実験と同様にグラフェンを Pt(111)上に作製し、LEED,STM で成長を確認した後に真空外に取り出し、IQP を溶かした溶液中に基板を浸漬させることで反応させた。その後、再び真空チャンバー内に戻し、LEED,STM,XPS を用いて観察を行った。さらに真空中で加熱することで、共有結合を形成しているかどうかについて確認を行った。(共有結合を生成していれば高温に加熱した後も分子の存在が確認できる。一方で物理吸着の場合は加熱すれば分子は再蒸発して、グラフェンのみが確認される。)

以下に実験結果を示す。

図7左は溶液中で反応させた後に、加熱をせずに測定を行った XPS の結果である。N1s のピークが確認され、溶液での処理によっても成膜が行われていることがわかる。また N1s のピークの位置が三配位の graphitic に帰属される値であり、分子が分解せずに成膜されていることを示唆している。

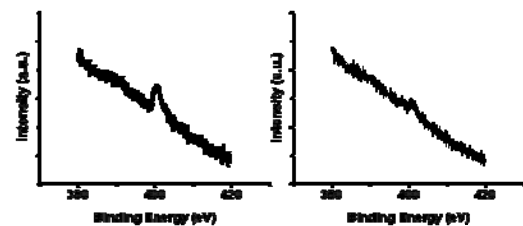


図7 (左) 成膜直後の N1s スペクトル  
(右) 600°Cに加熱した後の N1s スペクトル

成膜直後では大気に曝露し、溶液中に浸漬させたことによって LEED,STM は観測不能であった。そこで真空中で加熱を行い、STM,LEED,XPS の測定を試みた。

図8左は 600°Cで1時間加熱を行った後の STM 像であるが、Pt(111)のステップ構造の上に凹凸のある構造が確認される。清浄なグラフェンの像と比較すると 1nm 程度の物質が成膜されていることがわかる。分子の高さは 1nm 程度であるので、分子1層分が残ってい

ることになる。グラフェンと化学結合を作れるのは1層分だけであるので、このことはグラフェンと化学結合を作った分子のみが高温の加熱でも残り、それ以上の部分は物理吸着であったために、高温で蒸発した結果であると考えられる。残念ながらモアレパターンを反映したような周期的な構造は見られず、LEEDも観察できなかった。

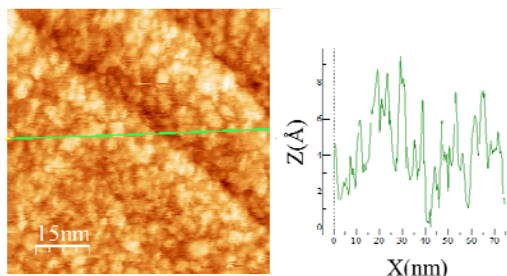


図8 (左) 600°Cに加熱後のSTM像  
(右) 左図の緑線上の高さプロファイル

一方でXPSの結果(図7右)から、600°Cに加熱後も窒素のピークが観測され、高温でも分解せずに基板上に残っていることがわかった。N1sスペクトルから見積もった蒸着量はSTM像の被覆率に近い値を示している。さらにドーブ位置は変わらず、カーボンアロイ触媒において、高活性が期待される位置のままであった。以上の結果から、溶液中でグラフェンとIQP分子を反応させることで、グラフェンと化学結合を生成し、高温でも初期の構造を維持する安定な分子ネットワークの作製に成功したといえる。

Pt(111)とグラフェンの相互作用が分子の化学結合に寄与しているかどうかを確認するため、平坦なグラフェン表面をもつ高配向熱分解黒鉛(HOPG)を用いて比較の実験を行った。この場合は600°Cに加熱後、一様な高さの蒸着物は見られず、大部分の平坦なHOPG表面と一部分に蒸着物が見られた。この結果から、一様な修飾にはグラフェン/Pt(111)が必要であり、モアレパターンもしくはPt(111)の触媒性が影響しているのではないかと現在は考えているが、詳細についてはさらなる研究が必要である。

[1] Ito, S.; Tokimaru, Y.; Nozaki, K.  
*Chem. Commun.* **2015**, 51 (1), 221–224.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計4件)

### ① 小幡 誠司

「金属基板を用いた酸化グラフェンからのグラフェン生成」

第2回酸化グラフェン研究会

2014年6月24日 熊本大学(熊本県 熊本市)

### ② 小幡 誠司、斉木 幸一朗

「モアレ構造を利用した Graphene/Pt(111)上での鉄フタロシアニン成長」

第62回応用物理学会春季学術講演会

2015年3月13日

東海大学(神奈川県 平塚市)

### ③ Seiji Obata, Minoru Sato, Keishi Akada, Koichiro Saiki.

“High Quality Graphene Synthesis from Graphene Oxide”

NT15 2015年6月28日

名古屋大学(愛知県 名古屋市)

### ④ 小幡 誠司

「酸化グラフェンシートの作製・構造・応用」

平成27年度表面科学会関西支部セミナー

2016年2月18日

産業技術総合研究所関西センター(大阪府 池田市)

〔図書〕(計1件)

「酸化グラフェンの機能と応用」

小幡 誠司 他 シーエムシー出版

2016 39-63

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://yukimuki.k.u-tokyo.ac.jp/jpf/saiki-cJ.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

小幡 誠司 (Obata Seiji)

東京大学 新領域創成科学研究科 助教

研究者番号: 90616244

### (2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし