

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390061

研究課題名(和文) 直鎖アルカンの脱水素重合によるグラフェンナノリボンのエッジ制御

研究課題名(英文) Edge-selective graphene nanoribbon formation from n-alkane by dehydrogenation

研究代表者

遠藤 理 (Endo, Osamu)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30343156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：次世代のデバイス材料として注目を集めている炭素の単原子シートであるグラフェンを一次元的に切り出した物質はグラフェンナノリボン(GNR)と呼ばれている。GNRはリボン幅やエッジの構造によってバンドギャップが制御できることから、これらを制御した簡便な試料作製法の開発が重要である。本研究では触媒能の比較的弱い金表面において直鎖アルカンが脱水素反応を経てGNRへと変換されることを示した。反応出発時の分子配向が重要な因子であると考え、電気化学環境下における赤外反射吸収分光法によって簡便に解析できることを示した。分子配向が分子数密度に依存し、脱水素反応より低い温度で一部の分子が脱離することが分かった。

研究成果の概要(英文)：A graphene sheet cut into a one-dimensional ribbon form is called graphene nanoribbon (GNR). In GNRs, the band gap is opened depending on the edge arrangement and ribbon width, and therefore, the formation of GNRs in a convenient and controlled manner is important. In this study, GNRs are obtained from n-alkane on a Au(111) surface, which is known to be less reactive catalyst, by thermal dehydrogenation. The molecular orientation of n-alkane is analyzed by in-situ infrared reflection absorption spectroscopy under the electrochemical environment. The orientation depends on the molecular density, and the desorption of molecules precedes the dehydrogenation.

研究分野：表面化学

キーワード：グラフェンナノリボン 直鎖アルカン 金(111)面 X線吸収分光 赤外反射吸収分光

1. 研究開始当初の背景

炭素の単原子シートであるグラフェンは次世代のデバイス材料として注目を集めている。グラフェンを一次元的に切り出した物質はグラフェンナノリボン(GNR)と呼ばれ、リボン幅やエッジの構造によってバンドギャップが制御できることが理論的に予測されていた[1]。研究開始当初、ナノデバイスとしての応用に加え基礎的な研究対象としての興味深い幅 1 nm 程度の GNR の作成法として、芳香族臭素化合物を出発物質として金(111)面におけるカップリング反応および脱水素重合反応による bottom-up アプローチのアームチェア型の GNR 作成法が報告されていた[2]。この結果を踏まえ、bottom-up アプローチをさらに発展させて出発物質の設計および合成のコストを低減し、エッジ構造の簡便な制御法につながる新しい反応経路の探索が望まれる状況にあった。

出発物質の候補として我々は基本的な有機化合物である直鎖アルカンに着目した。金表面の触媒作用は比較的小さいと考えられていたが、炭素数 30 を超える程度の直鎖アルカンが金(110)面において脱水素重合反応によってポリエチレンへと変換されることが報告されており、金(111)面においても脱水素反応が進行することが示されていた[3]。金(111)面において、直鎖アルカンは分子軸を表面に平行に寝かせ自己組織化したラメラ構造からなる単分子層を形成する。単分子層における分子軸が寝た分子の炭素骨格面の配向には平行(flat-on)配向から垂直(edge-on)配向までの可能性があり、特に金(111)面においては単分子層の作成法によって異なっていたが細かな作成条件が不明であった。炭素骨格面の配向は脱水素反応の触媒として作用する金表面との接触様式が異なるため、これを手掛かりとした GNR エッジ構造制御法への発展を着想した。

2. 研究の目的

本研究では金(111)面における直鎖アルカン単分子層の真空加熱による脱水素反応および生成物の解析を行い、単分子層における炭素骨格面の配向による反応経路の違いによって GNR のエッジ構造を制御する手法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

解析手法として炭素の K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光(C K-NEXAFS)、走査トンネル顕微鏡観察(STM)、赤外反射吸収分光(IRAS)を用いた。超高真空中または水素炎処理によって大気中で清浄化した金(111)を基板とし、炭素数 44 の直鎖アルカン($n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$, $n\text{-tetratetracontane}$, TTC)を蒸着またはヘキサン溶液からの吸着により表面に導入した。単分子層における分子配向の解析と真空加熱による脱水素反応の進行の追跡を行った。

図 1 上に電気化学環境下における IRAS 測定の概略図を示す。IRAS で表面に吸着した単分子層レベルの信号を検出するためには、バックグラウンドを適切に除去する必要がある。直鎖アルカンで被覆された金(111)面を電極とし、硫酸水溶液中で電位を印加するとゼロ電荷電位(potential of zero charge, pzc)付近では中性分子であるアルカンが表面に吸着し正負の電荷を誘起する電位では可逆的にイオンとの交換が起こる(図 1 下)[4]。これを利用することによって吸着電位と脱離電位との差スペクトルを測定し、単分子層の IRAS スペクトルを得ることができる。

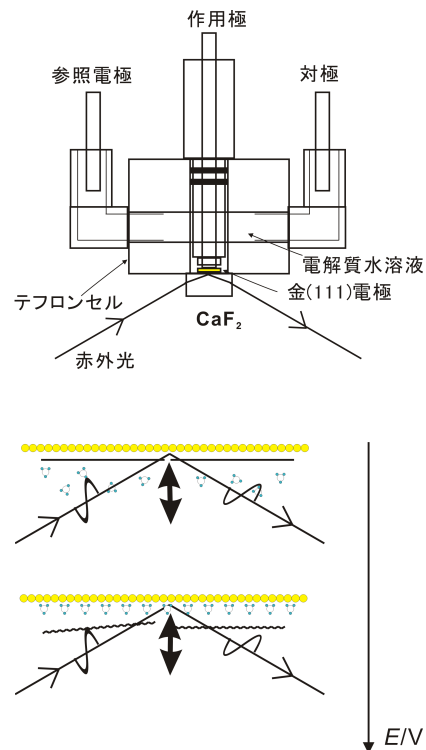


図 1. 電極界面その場観察 IRAS 測定概略図。上：測定装置。下：電位による可逆的吸脱着模式図。

4. 研究成果

(1) 金(111)面に形成した TTC 単分子層における炭素骨格面の配向

溶液吸着と真空蒸着で異なると考えられていた単分子層内における炭素骨格面配向が吸着量に依存することが明らかとなった。炭素骨格面の配向は C K-NEXAFS スペクトルにおける $1s \rightarrow \sigma^*_{\text{CH/R}}$ (R リドバーク状態) 遷移の偏光依存、STM 像におけるラメラの内部構造、IRAS スペクトルにおける CH 伸縮振動、の 3 つの指標を手掛かりに決定した。また分子の吸着量は C K-NEXAFS 測定時の吸収強度によって見積もりを行った。溶液吸着でしばしば得られる単分子層では flat-on 配向であり、真空蒸着で得られたものに tilted-on 配向の物が多いことが分かった。また tilted-on 配向の分子を含む単分子層は

flat-on 配向のものよりも 10-20% 分子数が多く、真空中 460 K での加熱によって超過分の分子が脱離し flat-on 配向の単分子層へと変化することが分かった。Flat-on 配向では C K-NEXAFS スペクトルにおいて 287 eV に面内面直双方向に $\sigma^*_{\text{CH/R}}$ 遷移が現れ、室温の STM ではラメラ境界のみが観察され内部構造が観察されない。また、IRAS では 2904 cm^{-1} に decouple した CH 伸縮振動モードのうち表面と反対側を向いた CH 結合の振動に帰属される $\text{CH}_{\text{distal}}$ モードと、2910 cm^{-1} に表面側を向き基板との相互作用によって低波数シフトした $\text{CH}_{\text{proximal}}$ モードが観測される。一方 tilted-on 配向では 287.5 eV にややブロードな $\sigma^*_{\text{CH/R}}$ 遷移が両偏光でより高強度で観察され、STM ではラメラ内で間隔 0.44 nm で配列した分子が観察される。また IRAS では 2920 cm^{-1} 付近に CH_2 逆対称伸縮振動が観察される(図 2)。単分子層内において 10-20% 程度分子数密度が上昇することによって、より分子間距離を縮めるために炭素骨格面が傾くと考えられる。

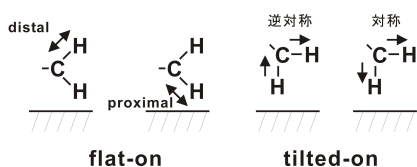


図 2. CH 伸縮振動モード。

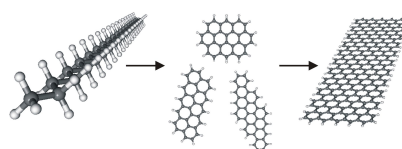
(2) 金(111)面に形成した TTC の熱脱水素反応と GNR 生成

金(111)面において flat-on 配向の分子からなる TTC 単分子層を 820 K まで加熱すると C K-NEXAFS スペクトルで $\sigma^*_{\text{CH/R}}$ 遷移の消失、 π^*_{CC} 遷移の出現、 σ^*_{CC} 遷移の形状変化が観測されたことから、脱水素反応と炭素骨格の変化が起こったと解釈される。STM 観察の結果、幅 1.5 nm 程度、高さおよそ 0.25 nm の平面性リボン上の生成物であったことから GNR が生成したと判断した。 π^*_{CC} 遷移はおよそ 285.7 eV のメインピークに加え 284.5 eV 付近に肩が大きく観測された。低エネルギー側の吸収は基板との相互作用に基づく新たな軌道への遷移、アームチェアタイプのエッジの炭素からの遷移、ジグザグエッジ状態への遷移などの可能性が示唆されていた。そこでモデル化合物としてベンゼン環を 3×5 個アームチェアエッジが優勢となるように連ねた分子について GSCF3 コードを用いた内殻励起の ab-initio 計算を行った。その結果、アームチェアエッジの炭素における遷移が肩のエネルギー、内部の炭素における遷移がメインピークのエネルギーをよく再現したことから、生成物は幅の狭いアームチェアエッジの GNR であると同定した。ジグザグエッジではさらに低エネルギーに吸収が現れるという計算結果となった。一方グラフェン

や幅およそ 1.5 nm、長さが平均 20 nm のアームチェアエッジの GNR では 285-285.5 eV にメインピークが、284.5 eV 付近に小さな肩が観測される [5]。ピークエネルギーや肩強度の相違は TTC から生成した GNR において芳香環骨格が不完全であることを反映していると考えられる。

脱水素過程をより詳細に検討するため、480 K ~ 650 K での加熱を行った。480 K 以上で π^*_{CC} 遷移が現れ始めたことからこの温度で脱水素反応が開始することが分かった。一方 540 K まで $\sigma^*_{\text{CH/R}}$ 遷移が観測されたことから、この温度まで未反応のアルキル鎖が残存していることが分かった。650 K までの加熱により $\sigma^*_{\text{CH/R}}$ 遷移はほぼ消失したため、この温度で脱水素反応が完了したと考えられる。また π^*_{CC} 遷移は 480 K から 284 eV と 285.5 eV 付近のダブルピークとして観測された。低エネルギー側の π^*_{CC} 遷移の一部は臭素の導入によって強度を喪失したことから、臭素付加反応を容易に起こす非芳香族性の不飽和結合であると考えられる。一方 285.5 eV 付近の吸収は臭素の影響を受けなかったことから初期段階からの芳香環生成が示唆される。DFT 計算によれば金表面における脱水素反応は吸熱的であるため [3]、反応の進行には芳香環形成による安定化が必要であると考えられる。従って比較的低い温度における生成物は多環芳香族化合物 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) の一種であると考えられる。

一方 tilted-on 配向の単分子層を加熱した場合、460 K 以上で分子の脱離が起こり flat-on 配向に変化しながら脱水素反応が進行するため、その後の反応経路は flat-on 配向の分子とほぼ同一となるという結果が得られた。研究開始当初まで tilted-on 配向の分子からなる単分子層から得られた加熱生成物の π^*_{CC} 遷移が 285 eV 付近に観測されたことから、異なる芳香環の生成やジグザグエッジを有する GNR の生成の可能性を検討してきた。tilted-on 配向の分子では C K-NEXAFS 測定において複数回 scan を行うと徐々に 285 eV 付近に π^*_{CC} 遷移が現れることが明らかとなった。このことは X 線誘起による脱水素反応の進行を示しており、熱反応とは異なる経路の可能性を示唆しているが今後の検討課題である。



n-alkane PAH GNR

図 3. 金(111)面における直鎖アルカンの反応模式図。

本研究では触媒能の比較的弱い金表面において直鎖アルカンが脱水素反応を起こし、多環芳香族化合物を経てアームチェアタイプのエッジを持ち幅 1.5 nm 程度の GNR へ変換されることを示した(図 3)。また単分子層内における直鎖アルカンの炭素骨格面の配向が分子数に応じて変化し、高吸着量における tilted-on 配向の分子からなる単分子層が 460 K で低吸着量の flat-on 配向の分子からなる単分子層へと変化することを示した。炭素骨格面の配向の簡便な決定法として、単分子層修飾電極の電気化学環境下における IRAS 測定が有用であることを示した。tilted-on 配向の分子は X 線による脱水素反応を起こしやすいことが明らかとなったため、熱に加え光誘起の反応経路を利用することによって、新たな脱水素反応および芳香環 GNR 生成反応経路の発展につなげられることが期待される。

<引用文献>

- M. Ezawa, Phys. Rev. B 73(2006)045432.
J. Cai, et al., Nature 466(2010)470.
D. Zhong, et al., Science 334(2011)213.
O. Endo et al., J. Phys. Chem. C 112(2008)17336.
K. A. Simonov et al., J. Phys. Chem. C 118(2014)12532.

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 4 件)

- O. Endo, M. Nakamura, K. Amemiya, H. Ozaki, Compression-Induced Conformation and Orientation Changes in an *n*-Alkane Monolayer on a Au(111) Surface, 査読有, Langmuir 33(2017)3934-3940, DOI:10.1021/acs.langmuir.6b04259
O. Endo, M. Nakamura, K. Amemiya, H. Ozaki, Anisotropic Growth of Palladium Induced by an *n*-Alkane Template on Au(111), 査読有, The Journal of Physical Chemistry C, 120(2016)5495-5502, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11775
O. Endo, H. Ozaki, M. Nakamura, K. Amemiya, *n*-Alkane Monolayer on a Au(111) Template for Metal Growth, 査読有, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 13(2015)209-212, DOI: 10.1380/ejsnt.2015.209
O. Endo, M. Nakamura, K. Amemiya, H. Ozaki, Graphene nanoribbons

formed from *n*-alkane by thermal dehydrogenation on Au(111) surface, 査読有, Surface Science, 635(2015)44-48, DOI: 10.1016/j.susc.2014.12.005

[学会発表](計 11 件)

- 遠藤理, 金(111)面における多環芳香族炭化水素の生成 および構造と臭素吸着, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017/03/18, 大阪大学豊中キャンパス(大阪)
遠藤理, 金(111)面における直鎖アルカンの脱水素反応と不飽和結合の変遷, 第 10 回分子科学討論会 2016/09/14, 神戸ファッションマート(神戸)
O. Endo, Dehydrogenation of *n*-alkane on a Au(111) surface, 20th International Vacuum Congress (IVC-20) 2016/08/24, Busan Exhibition Convention Center (Busan, Korea)
遠藤理, 金(111)面における直鎖アルカンの分子配向 日本化学会 第 96 春季年会, 2016/03/24, 同志社大学京田辺キャンパス(京都)
遠藤理, 金(111)面上の直鎖アルカン単分子層の構造と脱水素反応, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016/03/19, 東北学院大学(仙台)
遠藤理, 金(111)電極表面におけるアルキル鎖の可逆的吸脱着, 第 9 回分子科学討論会, 2015/09/16, 東京工業大学(東京)
遠藤理, 直鎖アルカン単分子層上のパラジウムの異方成長, 第 18 回 XAFS 討論会, 2015/07/31, 高エネルギー加速器研究機構(つくば)
遠藤理, 金(111)面における直鎖アルカンの脱水素反応による グラフェンナノリボン生成過程, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015/03/24, 早稲田大学早稲田キャンパス(東京)
O. Endo, *n*-Alkane Monolayer on Au(111) Template for Metal Growth, The 7th International Symposium on Surface Science, 2014/11/04, Kunibiki Messe (Matsue)
遠藤理, 金(111)面における直鎖アルカン脱水素反応とグラフェンナノリボン生成, 第 8 回分子科学討論会, 2014/09/23, 広島大学東広島キャンパス(東広島)
遠藤理, 金(111)面における直鎖アルカン脱水素反応生成物の C K-NEXAFS およびオージェ電子分光, 第 17 回 XAFS 討論会, 2014/09/03, 徳島大学(徳島)

6. 研究組織

(1)研究代表者

遠藤理 (ENDO OSAMU)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 30343156

(2)連携研究者

中村 将志 (NAKAMURA MASAHI)

千葉大学・工学研究科・准教授

研究者番号： 70348811

雨宮 健太 (AMEMIYA KENTA)

大学共同利用機関法人高エネルギー加

速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号： 80313196