課題番号 :2023B-E11

利用課題名(日本語):化学気相成長グラフェン表面への分子積層とその表面構造変化

Program Title (English) : Molecular integration and their structural change on the chemical vapor deposited graphene

利用者名(日本語) :八木一三 1,2), 岡 紗雪 2), 鈴木幸四郎 2), 保田諭 3), 田村和久 3)

Username (English) :I. Yagi<sup>1,2)</sup>, S. Oka<sup>2)</sup>, K. Suzuki<sup>2)</sup>, S. Yasuda<sup>3)</sup>, K. Tamura<sup>3)</sup>

所属名(日本語) :1) 北海道大学大学院地球環境科学研究院, 2) 北海道大学大学院環境科学院,

3) 日本原子力研究開発機構

キーワード:表面構造,二次元材料,スピン偏極電子,

## 1. 概要(Summary )目的・用途・実施内容

グラフェンは、複数層の形成により様々な機能を賦与できることや他の二次元材料とのヘテロ接合が可能であることから、新しい機能材料の創製などが精力的におこなわれている。また、ピレンなどやや大きなπ電子系をπ-π相互作用により固定できることから、それらをアンカー官能基とすることで、グラフェン表面の機能化も報告されている。しかし、グラフェン/金属表面に積層されたグラフェン層やピレン分子がどのような構造や配置を取るのかについてはあまり検討されていない。また、電位印加時の界面構造についても知見がない。本研究では、金属表面上のグラフェン表面に、もう1枚のグラフェンを転写した二層グラフェンや、グラフェン上に官能基を有するピレン分子層を形成した化学修飾グラフェンを構築し、その作製方法や前処理方法などを変えながら、表面 X 線回折(SXS)により構造を精査し、さらには電位を変化させたときの構造変化を捉えることとした。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

BL-22XU に設置されている  $\kappa$  型回折計に分光電気化学セルを設置し、その試料として最表面に単層グラフェン  $\kappa$  (Gr)を 化学 気相 成長 (CVD) により 形成 した Gr/Au(111)もしくは Gr/Pt(111)単結晶ディスクを電極として固定した。二層グラフェンについては、事前に Cu 箔上に形成した単層グラフェンを Gr/Au(111)ディスク表面に転写し、 $\kappa$  (Gr/Gr/Au(111)を形成した。セル内

には白金対極と Ag | AgCl 参照電極を配置して 50 mM 硫酸水溶液中で電位印加状態での結晶トランケーションロッド(CTR)計測を行った。分子修飾実験ではピレンブタン酸(Pyr-BA)を溶液中に導入した状態で実施した。3. 結果と考察(Results and Discussion)

溶液中に 5 mM Pyr-BA が存在する状態で Gr/Au(111)の CTR を測定すると、Gr/Gr/Au(111)に似た形状の CTR 曲線が得られた。また、面内 XRD を測定すると、Gr/Au(111)と同様、Au(111)表面が再構成した状態のままであることがわかった。ただし、電位依存性を測定すると、再構成が若干解け、(1x1)ピークが可逆に変化する様子が観察された。これは単層 Gr/Au(111)では観測されなかった挙動である。一方、Gr/Pt(111)では、水素吸着領域で CTR の顕著な変化が非常にゆっくりと観測された。これらについては 2024A 期の実験で再現性を確認する。

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

なし。