

## Pt(111)面における炭素の sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> 変換 Carbon sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> Transformation on Pt(111)

遠藤 理<sup>1\*</sup>、中村 将志<sup>2</sup>、雨宮 健太<sup>3</sup>

1. 東京農工工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16
2. 千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33
3. KEK-PF、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

O. Endo<sup>1\*</sup>, M. Nakamura<sup>2</sup>, K. Amemiya<sup>3</sup>

1. Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan
2. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan
3. Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

### 1 はじめに

炭素の単原子シートであるグラフェンは、その特異な電子物性から注目を集めている物質である。グラフェンの全ての炭素を水素化した物質はグラファンと呼ばれ、バンドギャップ 4.5 eV 程度の半導体であり、片側だけを水素化した物質はグラフォンと呼ばれ、そのバンドギャップは 0.46 eV 程度になると予測されている。またグラフェンに水素を貯蔵する手段としても水素化は重要である[1]。本研究では白金(111)面において直鎖アルカンから作成したエッジや欠陥が比較的多いグラフェンの水素化を行い、炭素の K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光(C K-NEXAFS)法によって解析を行った。

### 2 実験

超高真空中で白金(111)面を Ar<sup>+</sup>スパッタ(1.5 keV、5 μA)、酸素アニール(2x10<sup>-7</sup> Torr、800 K)および真空アニール(1100 K)により清浄化した。その後室温で n-C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> または n-C<sub>44</sub>H<sub>90</sub> を吸着させ、基板温度を 800-1100 K まで上昇させた。水素化は水素ガスを 1x10<sup>-6</sup> Torr 導入し赤熱したタングステンフィラメントに曝すことにより原子状水素を発生させることにより行った。C K-NEXAFS 測定は PF の BL-7A で MCP 検出器を用いた部分電子収量法(阻止電位 200 V)により面内方向を主に観測する直入射(NI)と面直方向を観測する斜入射(GI)条件で行った。入射光のエネルギー較正には 285.5 eV に現れるグラフィイトの 1s→π<sup>\*</sup><sub>CC</sub> 遷移(π<sup>\*</sup><sub>CC</sub> 遷移)を用いた。入射光強度 I<sub>0</sub> は上流に設置した金メッシュの光電流によって測定した。また水素ドース前の加熱生成物に対し、別途走査トンネル顕微鏡観察(STM)を超高真空中室温で行った。

### 3 結果および考察

図 1 に室温で白金(111)面に吸着した n-C<sub>44</sub>H<sub>90</sub> の加熱による C K-NEXAFS スペクトル変化を示す。室温においても 284.5 eV 付近に π<sup>\*</sup><sub>CC</sub> 遷移が両偏光で観測され、脱水素反応が若干進行していることを示して

いる。NI および GI で見られる 287-288 eV 付近の σ<sup>\*</sup><sub>CH/R</sub> 遷移(R は Rydberg 状態)は 820 K での加熱により消失し、GI で π<sup>\*</sup><sub>CC</sub> 遷移が大きく観測されている。このことから、加熱によって脱水素反応がさらに進行し不飽和結合が生成したことが分かる。NI で観測される σ<sup>\*</sup><sub>CC</sub> 遷移は室温においては 292 eV 付近に 4 eV 程度の幅の吸収バンドを示しており sp<sup>3</sup> 炭素からなるアルキル鎖が表面に平行に吸着している状態を反映している。一方 820 K のスペクトルではこのバンドは消失し、305 eV 程度まで幅の広い構造へと変化している。これは sp<sup>2</sup> 炭素からなる芳香環骨格が形成したことに対応しており、グラフェン様の生成物が生じたことを示していると考えられる。π<sup>\*</sup><sub>CC</sub> 遷移は 285.3 eV のメインピークに加え 284.1 eV の肩が比較的大きく観測されている。このピーク形状はエッジや欠陥が多く存在するグラフェンに対応していると考えられる[2]。さらに温度を 1000 K 超に上昇させた後のスペクトルにおいて、GI で観測される π<sup>\*</sup><sub>CC</sub> 遷移のメインピーク強度が増大し、肩強度は減少した。同時に NI の σ<sup>\*</sup><sub>CC</sub> 遷移は 292 eV 付近に 2 eV 程度の幅の吸収バンドがブロードな構造と分離して現れた。これらの結果はグラフェン骨格が成長し、炭素骨格中の CC 結合距離が一定の値に収束したことを反映していると考えられる。図 2 に加熱生成物の STM 像を示す。図 2a に示した 820 K まで加熱で得られた試料では直径およそ 2-3 nm のドット状の形状の生成物(グラフェン量子ドット、GQD)が分散している様子がわかる。一方 1000 K 超で加熱した試料においては図 2b 中央部に見られるような 20 nm 以上にまでサイズが増大したグラフェンが 3 次元的なナノ粒子と共に生成していることが分かった。

図 3 に GQD とグラフェンの水素化後の C K-NEXAFS スペクトルの変化を示す。図 2 のスペクトルと比較すると、水素化により GI で観測される π<sup>\*</sup><sub>CC</sub> 遷移強度が減少しており、両試料において不飽和結合が一部消失したことを表している。一方 NI では σ<sup>\*</sup><sub>CH/R</sub> 遷移に相当するエネルギー領域で 288

eV 付近の吸収強度が増大した。該当する吸収が GI ではなくあまり顕著にみられないことから面内方向に CH 結合が形成されたと考えられる。また特に GQD において NI スペクトルで 292 eV 付近に見られる  $\sigma_{CC}^*$  遷移の吸収バンドがブロード化しており、CC 結合距離の異なる  $sp^3$  的な炭素が再出現したことを示唆していると考えられる。グラフェン骨格の水素化で生じるグラフェンやグラフオンでは CH 結合は面直方向に形成されるため、今回の試料の水素化では主として欠陥やエッジに対して水平に水素が導入されたと考えられる。

#### 4 まとめ

白金(111)面上に長鎖アルカンを吸着させ真空中で加熱を行った。820 K までの加熱で 2-3 nm 程度のサイズの GQD が生成し 1000 K を超える加熱では 20 nm 程度のサイズのグラフェンが得られた。GQD およびグラフェンの水素化を行った結果、水素が主として面内方向に CH 結合を向ける形で導入された。

#### 参考文献

- [1] S. C. Ray et al., Sci. Rep. 4(2014) Article number: 3862.  
 [2] Z. Hou et al., J. Phys. Chem. C 115(2011)5392.

\* oendo@cc.tuat.ac.jp

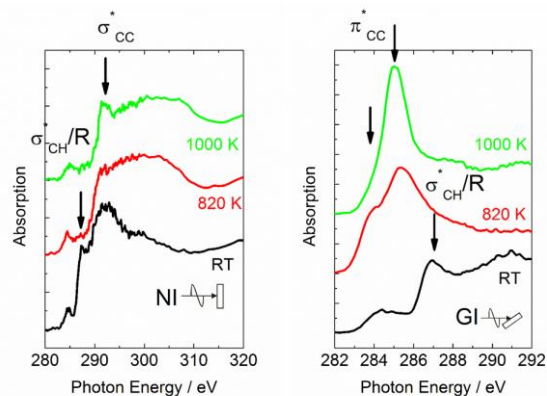


図 1. 白金(111)面に吸着した  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$  の加熱による C K-NEXAFS スペクトル変化。

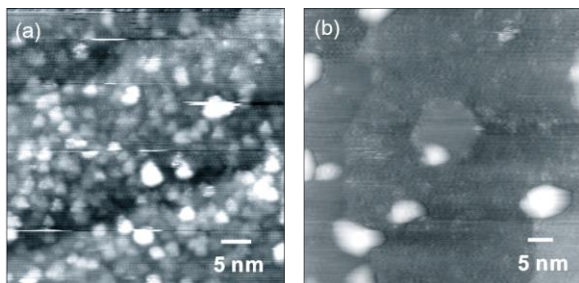


図 2. 白金(111)面に吸着した  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$  の加熱生成物の STM 像。(a)820 K。(b)1000 K。

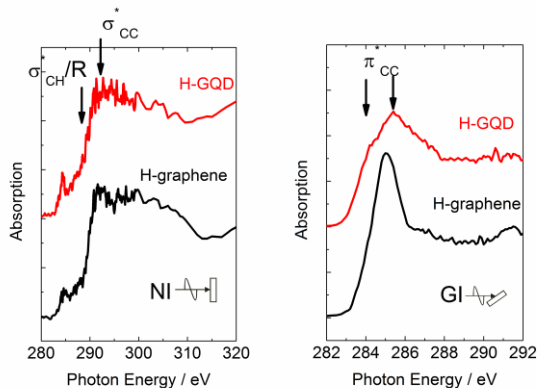


図 3. 白金(111)面における GQD および graphene の水素化による C K-NEXAFS スペクトル変化。