

平成30年6月21日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13302

研究課題名(和文)3次元グラフェンナノリボン構造体「3D-GNR」の合成と機能解明

研究課題名(英文)Synthesis and characterization of 3D graphene nanoribbon structure

研究代表者

林 卓哉 (HAYASHI, Takuya)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：80313831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属触媒を1000℃の炉内に留置して3次元グラフェンを生成した。炭素源の流量を増減することで触媒に生成するグラフェン層数を数層から10数層まで変化させられることがラマン分光により確認できた。得られた試料の透過型電子顕微鏡観察でも結晶性の高いグラフェンの生成が確認できた。得られた試料に関して触媒を酸により溶解し、グラフェン構造体だけを取り出した。メッシュ状構造体に関しては油水分離が可能か検討するために濡れ性の測定を行った結果、金属メッシュ単体よりも疎水性が向上していることが明らかになった。また、構造体表面に炭素による二次構造を形成することでさらに優れた疎水性を示すことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Metal catalysts were used to prepare the 3D graphene structure. Depending on the flow rate of the carbon source, we were able to control the layer number from few layers to 10~ layers. After dissolving the catalyst templates, 3D graphene structure was obtained. Raman and TEM results showed that obtained graphene was highly crystalline. In order to separate oil from water, we used a mesh type graphene. In contrast to the metal mesh, which poorly separated oil and water, 3D graphene mesh successfully separated oil from water. It was due to the good hydrophobicity of graphene.

研究分野：カーボンナノ材料

キーワード：グラフェン

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは2次元シート構造に起因した優れた物理化学特性を有し、非常に注目されている (A.K.Geim Nature Mater.6(2007)183)。一方、グラフェンナノリボン(GNR)はリボン幅やエッジ形状の違いにより金属または半導体的特性に変化し、通常のグラフェンやカーボンナノチューブ(CNT)では発現しない電子的、化学的、磁氣的機能の発現が予測されている (L.Jiao et al., Nature458(2009)877)。そこで本研究では、GNRが3次元的にネットワークを組んだ新規構造体である『3D-GNR』を創成し、従来のグラフェンでは発現しない電気・電子、光、機械、化学特性を有した構造体の創成を目指すという挑戦的な研究の着想に至った。本研究により、基本ユニットであるGNRのリボン幅やエッジ形状の制御および機能解明を行う。また3D-GNRは活性なエッジを有するため、構造制御による分子・イオンの新規吸着・分離能発現を目指す。

2. 研究の目的

グラフェンナノリボン(GNR)の3次元構造体である『3D-GNR』の創成を目指した。グラフェンは優れた電気、熱、機械特性などにより注目されている。一方、GNRはリボン幅やエッジ構造の違いにより、金属または半導体転移し、通常のグラフェンでは発現しない電子的、化学的、磁氣的機能の発現が知られる。触媒を利用したCVD法を利用することで、3次元GNRの合成を目指す。

3. 研究の方法

グラフェンナノリボン(GNR)は特異なグラフェンエッジ構造に起因した従来のグラフェンでは発現しない電気・電子、化学特性の発現が期待され、世界中の研究者らに注目されている材料である (L.Jiao et al., Nature458(2009)877)。とくに、エッジ状態を制御することにより電子状態を金属から半導体まで制御することが可能である。またエッジ部が化学的活性点となることから、分子やイオンの選択的分離や吸着材料としても非常に興味深い物性が発現する可能性が高い。本研究では、高機能物性を有するGNRの3次元ネットワーク化した構造体である『3D-GNR』の創成を目指す。エッジ構造に起因したGNRの特異な電気・電子特性、光学特性、機械的特性、化学活性特性などをバルク体で発現させることが期待できる。本研究では3D-GNRの合成を、触媒CVD法、または合成したGNRの3次元ネットワーク化による3D-GNR作製、により行う。また合成した3D-GNRの更なる高機能化を目指すために、異元素ドーピングや原子欠陥導入を行う。また合成したサンプルの蓄電デバイス(電気2重層キャパシタ、リチウムイオン2次電池)としてのデバイスを試作し実際の特性を評価し、工学的有用性の検討を行う。ま

た体型的な材料解析を、TEM (JEOL2100F-4差補正装置完備(日本電子))、SEM (JEM6335F (日本電子))、Raman (T64000(堀場製作所))、Renishaw (Renishaw)、XPS (Ultra)、TGA、UV-vis-NIR (Shimadzu)、AFM、PPMS (日本カンタムデザイン)、窒素吸着測定 (Asap2010, Shimadzu) により行うことで、詳細な構造解析、熱安定性、光特性、表面化学特性、電気伝導特性解析などを行う。

4. 研究成果

触媒金属にはニッケル線やメッシュ状金属を使用した。ニッケル線をあらかじめ束ねておくことで、規則的構造を有した3次元グラフェン構造体を得ることを試みた。炭素源としてメタンを使用しアルゴンガスと共に炉に流した。事前に還元した金属触媒を1000の炉内に留置して3次元グラフェンを生成した。炭素源の流量を増減することで触媒に生成するグラフェン層数を数層から10数層まで変化させられることがラマン分光により確認できた。得られた試料の透過型電子顕微鏡観察でも結晶性の高いグラフェンの生成が確認できた。得られた試料に関して触媒を酸により溶解し、グラフェン構造体だけを取り出した(図1~4)。メッシュ状構造体に関しては油水分離が可能か検討するために濡れ性の測定を行った結果、金属メッシュ単体よりも疎水性が向上していることが明らかになった。また、構造体表面に炭素による二次構造を形成することでさらに優れた疎水性を示すことが分かった(図5)。束状グラフェン構造体に関しては優れた電気伝導性を示したが、機械強度が不足していることが明らかになった。

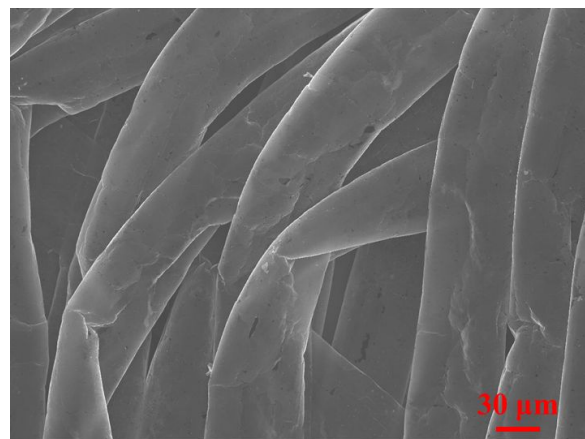


図1 金属触媒を溶解させた後のグラフェン構造体のSEM写真。3次元構造が維持されており、折れ曲がっている部分でも破断していないことから、ある程度の機械強度があることが分かる。

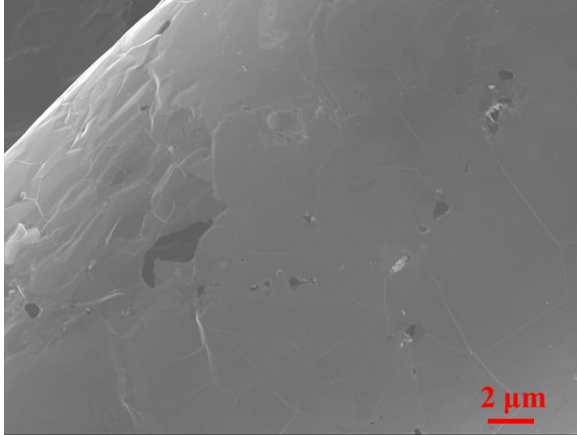


図2 図1に示したグラフェン構造体の拡大SEM写真。表面観察から複数のグラフェンシートが折り重なっていることが分かる。また、所々に欠陥部位も存在する。

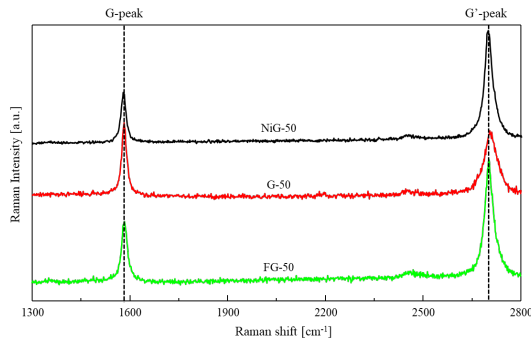


図3 グラフェン構造体のラマン分光分析結果。一番上から触媒金属付き、触媒金属溶解と共に形状が潰れたグラフェン構造体、そして触媒金属溶解後も形状を維持したグラフェン構造体のラマンスペクトル。この結果より、構造体が数層のグラフェンからなることが分かり、触媒金属溶解後も高品質なグラフェン構造が維持されていることが分かる。

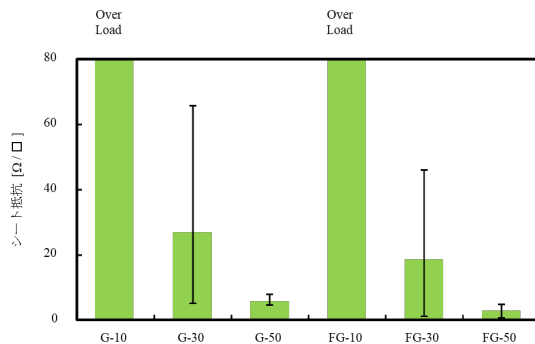


図4 グラフェン構造体の生成時間によるシート抵抗の測定結果。生成時間が長い方が抵抗が下がっており、グラフェンが積層した方が電気抵抗は下がることが分かった。

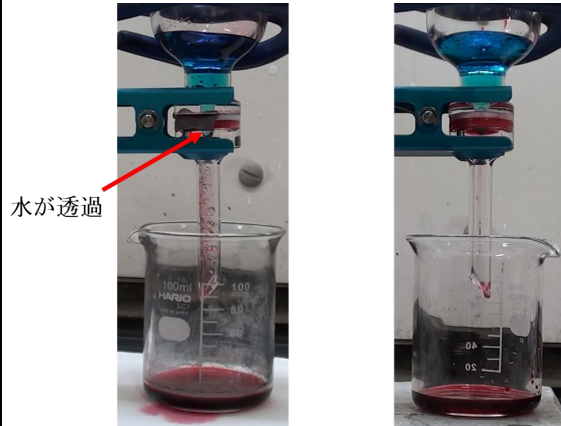


図5 グラフェン構造体のメッシュによる油水分離実験結果の写真。左は金属メッシュのみの場合で、右はグラフェン構造体のメッシュである。油が赤く着色されており、水が青く着色されている。金属メッシュでは分離がうまくいかず、水が透過した。一方でグラフェンメッシュでは効果的に水の透過を阻止できた。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計5件)

(1)岡田昂樹, 林卓哉, 村松寛之, Ni ワイヤを用いた管状グラフェンの生成及び構造解析、情報通信学会信越支部大会、2017年

(2)勝呂博, 村松寛之, 林卓哉, GNR@CNT 生成シミュレーションにおけるCNTの内径の検討と生成物の電気伝導性、情報通信学会信越支部大会、2017年

(3)中西 誠, 姜 天水, 高橋 昌宏, 早坂 祥, 稲田 剛基, 村松 寛之, 林 卓哉, Ni ワイヤを用いた3Dグラフェンの合成及び構造解析、情報通信学会信越支部大会、2016年

(4)稲田 剛基, 姜 天水, 高橋 昌宏, 早坂 祥, 中西 誠, 村松 寛之, 林 卓哉, 炭化ケイ素熱分解法を用いた粉殻由来カーボンナノチューブの生成及び構造解析、情報通信学会信越支部大会、2016年

(5)早坂 祥, 姜 天水, 高橋 昌宏, 村松 寛之, 林 卓哉, ホウ素ドーパ粉殻由来グラフェンの特性評価、情報通信学会信越支部大会、2016年

6. 研究組織

(1)研究代表者

林 卓哉 (HAYASHI, Takuya)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：80313831

(2)研究分担者

村松寛之 (MURAMATSU, Hiroyuki)
信州大学・学術研究院工学系・准教授
研究者番号：70509984