

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05008

研究課題名(和文) 高次ナノ構造を持つ新規容器型物質カーボンナノポットの特異構造と複合協働的機能開発

研究課題名(英文) Development of novel pot-shaped nanomaterial Carbon Nanopot with a higher-ordered nanostructure and its multiple functions

研究代表者

横井 裕之 (Yokoi, Hiroyuki)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授

研究者番号：50358305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノポットの表面に密に露出したグラフェン端構造がOH基終端されたジグザグ端であることを、プローブ顕微鏡による表面電位分布計測と、第一原理計算による電子状態解析により強く示唆できた。また、そのような構造で磁性が発現する可能性も示すことができた。走査型透過電子顕微鏡を用いた元素分布解析からは、カーボンナノポットが還元状態の鉄触媒で形成されることが示唆されて、我々の提唱する成長モデルを強く支持することと、連結するカーボンナノポットの内部空間が気密になっていることを新たに示すことができた。電子物性ではカーボンナノポットに特有の量子振動現象が極低温での磁気伝導で現れる可能性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノポットの表面に密に露出したグラフェン端の構造を解明するにあたり、測定で得られた特性を第一原理計算で再現することで測定限界を超えた知見を得るという研究手法がうまく機能することを実証できた。カーボンナノポットが、開口部をファン・デル・ワールス力で封じられた容易に開封可能な気密ナノ容器物質である可能性を示せた。これは他に類を見ない機能である。磁気伝導特性においても新しいタイプの量子振動現象が現れる可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：It has been strongly suggested through surface potential mappings in probe microscopy and electronic state analyses in ab initio DFT calculation that graphene-edge structure on the tapering tube part of carbon nanopot is OH-terminated zig-zag edge. In addition, we have indicated that carbon nanopot with such a structure could have a magnetic property. Analysis of element distribution in scanning transmission electron microscopy has revealed that carbon nanopot is possibly formed with oxidized Fe catalysts, which is in line with our growth model of this nanomaterial, and that inner space in jointed carbon nanopots is airtight. We also observed oscillations in magnetic field dependence of electric resistance at low temperature, which has a possibility of a quantum oscillation phenomenon specific to carbon nanopot.

研究分野：ナノ物質科学

キーワード：新物質 第一原理計算援用物質開発 ファン・デル・ワールス・シール 気密ナノ容器 量子振動 薄層大口径カーボンナノチューブ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

[特異構造のナノ物質開発]

ゼオライトやナノチューブなどのナノ空間を利用することによって既存材料では実現できない新機能を発現させようという取り組みは、2000年から国内でERATO、科研費特定領域研究、CRESTの大型プロジェクトがほぼ途切れることなく続いているように、常に期待を集めてきた。実際、カーボンナノチューブ内に閉じ込められた水分子がアイスチューブを形成したり、ダイヤモンド分子からダイヤモンドナノワイヤが形成されたりといったバルクとは異なる機能が見出されている。ナノホーンやナノベルではドラッグデリバリの担体への応用などが検討されている。新たな高次構造をもつナノ空間カーボン物質の開発はナノ空間の利用に新機軸をもたらすものと位置づけられる。カーボンナノ物質は六員環ネットワークを骨格とする概して単調な構造をしていて、端を除けば様な構造をしている。七員環が導入されると負のガウス曲率を持った三次元的構造の構築が可能となる。負のガウス曲率を持った曲面部分の炭素原子には不対電子が安定に存在して磁性が発生することが理論的に予測されている。最近、7・8員環を含むワープドナノグラフェンが有機合成されるようになり、負のガウス曲率をもつ新規ナノカーボンに対する材料科学的関心が富に高まっている。カーボンナノポットの開発に関する横井(研究代表者)らの最近の論文もカナダのAIE社から注目されて、2016年7月にNanotechnology分野のKey Scientific Articleに選ばれた。

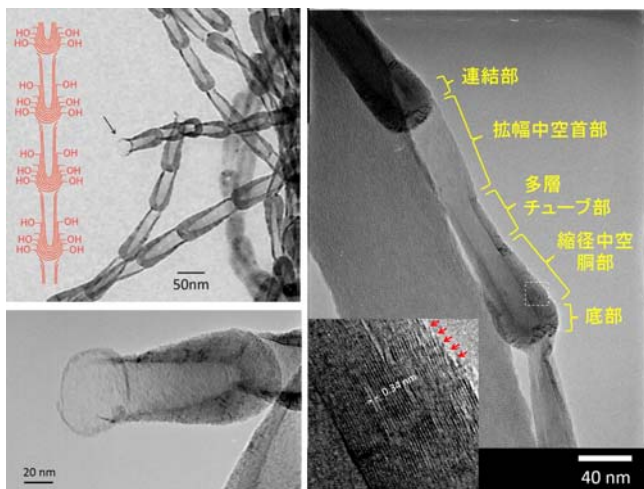


図1 カーボンナノポットのTEM画像

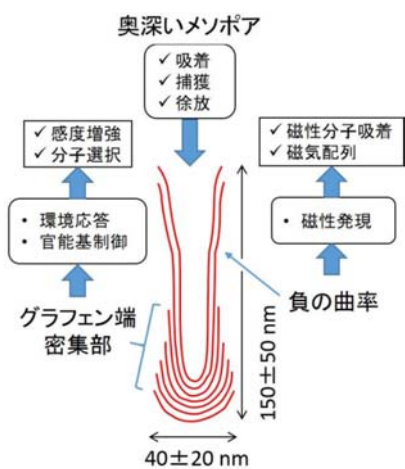


図2 ナノポットの構造モデルと機能

[着想に至った経緯]

独自開発の液面下CVD法によるカーボンナノリボンのAs-Grown成長の研究(基盤研究(C)課題番号24510153)の過程で、酸化グラフェンを触媒担体としたときに図1に示す構造を持つカーボンナノポットが生成することを見出した。この新物質はナノベルより格段に奥深いメソ孔を有し、グラフェン層数や表面形態が壺の各部位で異なる高次構造を持っていて、負のガウス曲率部分も有しているため、既存のナノ空間物質よりも優れた機能や材料プロセスを開発できると考えた(図2)。特に、胴部分表面に密集して形成されるグラフェン端はXPS測定によりOH基終端していると示唆されるため、水素終端の場合より容易にさまざまな官能基に置換して各種ガス分子の吸着を制御できると考えた。また、1本のカーボンナノポットの偏光顕微ラマン分光を行ったところ、通常のカーボンナノチューブとは異なって、励起レーザー光の偏光方向がチューブ軸に垂直の場合でも同程度の強度で観測された(図3)。また、DバンドとGバンドの強度比(D/G比)が軸に平行な偏光方向において特に大きくなった。Dバンドの増強は縮径中空胴部表面のグラフェン端の炭素原子の並び方に特徴があることを示唆していると考えられる。上述のようにグラフェン端はガス分子吸着サイトとして機能させるので、合成条件の異なるカーボンナノポットのグラフェン端の特徴をラマン分光で把握することにより、カーボンナノポットの構造を最適化して極微量高感度ガスセンサーに応用できるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究課題では、研究代表者らが最近創製した高次ナノ構造をもつ新規容器型ナノカーボン物質(カーボンナノポット)が、奥深いメソポアと、壺状形態の胴部分表面に特に密集したグラフェン端、さらに負の曲率を有するという特徴を活か

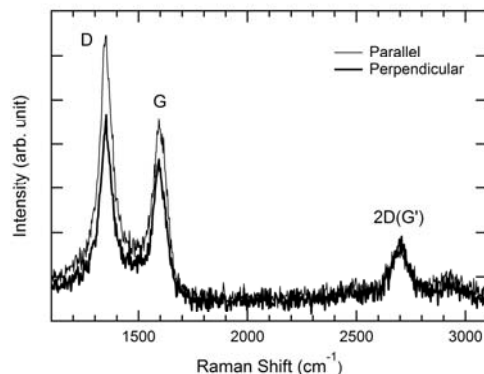


図3 1本のカーボンナノポットの偏光ラマンスペクトル

して、既存のナノ物質では実現が困難であった機能の発現と応用展開を図ることを目的とする。主なターゲットは、カーボンナノポットの構造制御と各種ガス検知機能の開発である。その過程で、カーボンナノポットの特異構造が形成されるメカニズムの解明と合成技術の確立を図るとともに、カーボンナノポットの微細構造や基礎物性の解明を図り、特異な高次ナノ構造に起因する複合協働的機能発現の可能性を探求する。

### 3. 研究の方法

カーボンナノポットをガス検知に適した構造に制御する技術開発のため、カーボンナノポット合成装置の改良ならびに合成条件の検討を行った。合成装置としては独自開発の液面下基板加熱式化学気相合成装置を用いた。本装置には合成環境の温度勾配が高いという特徴があり、それがカーボンナノポットの特異形態を生む要因になっていると考えられたので、温度勾配条件を調節するための設計変更などを行った。炭素源としては2-プロパノールを用いた。また、ガス検知能に特に影響すると予想されるグラフェン端のエッジ構造ならびに終端状態について、顕微ラマン分光ならびにケルビンフォースプローブ顕微鏡による表面電位マッピング、走査型透過電子顕微鏡でのエネルギー分散型X線分光分析 (STEM-EDX)、第一原理計算によるモデル構造の検証を通じて調査を行った。電気伝導特性とガス検知能については、カーボンナノポットを合成基板から別の熱酸化膜付きシリコン基板に転載して電極形成する方式とあらかじめ作製した平行電極列上に転載する方式の二通りで試験用素子を作製した。ガス応答性の確認には酸素を用いた。カーボンナノポットではグラフェンシートの面間伝導と面内伝導が周期的に繰り返されることに起因する電気伝導特性が期待されるため、極低温での磁気伝導特性についても調査した。

### 4. 研究成果

#### (1) カーボンナノポットの合成技術開発

合成チャンバー内の合成基板配置を水平あるいは鉛直としたところ、水平配置ではカーボンナノポットの生成が見られたが、鉛直配置では確認できなかった。また、水平配置では上面に触媒塗布した場合と下面に塗布した場合を比較すると、前者でナノポットの収量が特に多かった。塗布面の中でもエッジ部分に密に生成した (図4 (a) (b))。この結果から、カーボンナノポットの生成には合成環境の温度勾配だけでなく、原料ガス流も制御する必要があることが示唆された。生成温度は820~850℃という狭い温度範囲に限定された。カーボンナノポットの構造制御と収量向上には、これらの条件をさらに厳格に制御できる合成システムの開発が必要となる。一方で、水平配置で触媒を下面に塗布した場合に、直径が50 nm程度で内径/外径比が80%程度という薄層大口径のカーボンナノチューブが生成した (図5)。導電性材料や複合材料、大容量薬剤ナノ容器などとして、既存のカーボンナノチューブとは一線を画した機能を発揮する可能性がある。

#### (2) 構造・表面解析

カーボンナノポットの縮径中空胴部の外表面に密集して形成されるグラフェン端のエッジ構造と終端状態については以下の知見が得られた。

1) 表面電位マッピングにより、表面電位が開口端側で閉口端側よりも数 mV 程度高くなること分かった (図6)。

2) さまざまなエッジ構造と終端状態の構造モデルについて部分電荷密度を第一原理計算したところ、エッジ構造がジグザグ端であり、終端

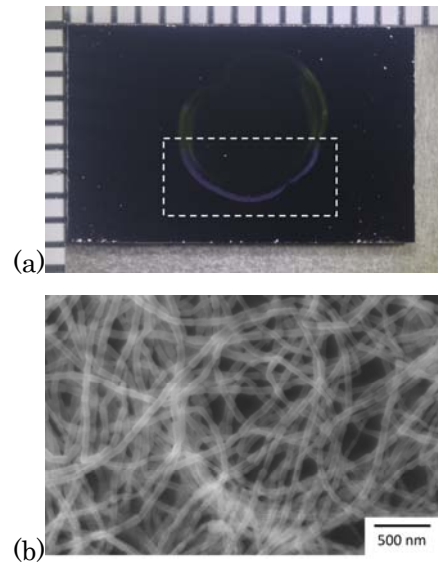


図4 (a)合成後の基板表面の光学顕微鏡像。触媒滴下領域のエッジ部のうち、破線で囲んだ薄紫色の帯状部分にカーボンナノポットが密に生成していた。(b) (a)で薄紫色の帯状部分に生成したカーボンナノポットのFE-SEM画像。

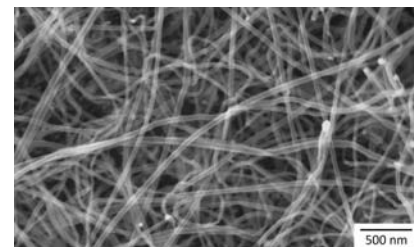


図5 触媒下面塗布水平基板配置で生成したカーボンナノチューブのFE-SEM像 (加速電圧5 kV)。チューブの中央部分が広い範囲で透けて見えることから内径が大きな中空チューブであることが示唆される。

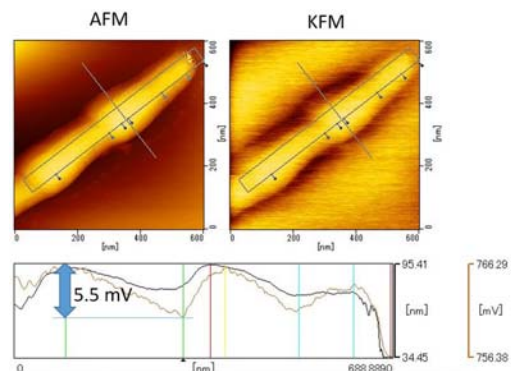


図6 カーボンナノポットのAFM像とKFM像、表面電位プロファイル

状態が OH 基である場合に表面電位マッピングの実験結果と定性的に一致するという結果が得られた (図 7)。他の場合 (アームチェア端、無終端あるいは水素終端) では定性的に一致しなかった。これらの結果は、グラフェン端が OH 基終端されていることを支持するだけでなく、ジグザグ端であることを示唆する。さらにこのような構造の場合に磁性が発現するという知見も得られた。

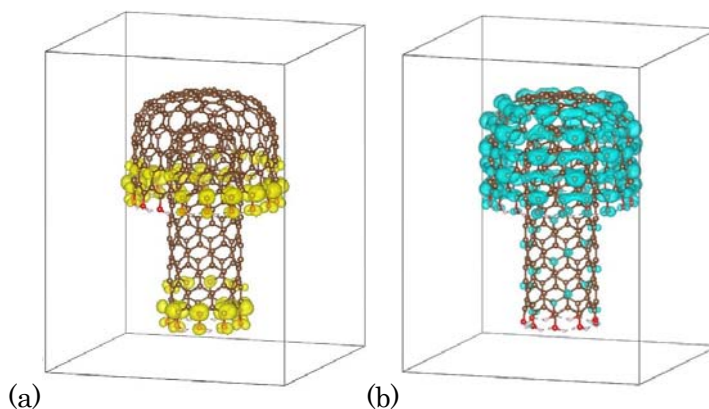


図 7 OH 基終端ジグザグ端をもつカーボンナノポットの構造モデルと HOMO 準位の (b, c) について第一原理計算で求めた HOMO(a)と第二 HOMO(b)の部分電荷密度分布。両者の間には 30 meV のエネルギーギャップがあり、HOMO は上向きスピン状態、第二 HOMO は下向きスピン状態となる。

3) STEM-EDX による元素分布マッピング (図 8, 9) により、縮径中空胴部～閉口端の表面に酸素が吸着していることがわかった。首部～開口端の表面についても、首部がテーパー形状の場合に同等の酸素吸着が認められたが、直管形状の場合には酸素吸着量が格段に低下していた (図 8)。また、シリコンも表面に吸着していて、その分布が酸素に類似していることがわかった。これらの結果から、カーボンナノポットに表面吸着していることが確認された酸素はシリコン酸化物由来である可能性があつて OH 基由来とは断定できないものの、縮径中空胴部の表面に限らず、直径が変化する領域に酸素等が吸着しやすい傾向があるといえる。直径が変化する領域にはグラフェン端だけでなく五員環や七員環等の欠陥が生じるので、そこが吸着サイトになっている可能性がある。

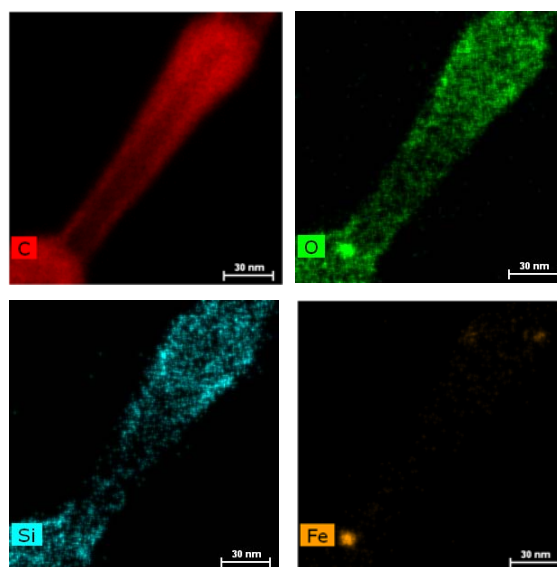


図 8 首部が直管形状をしたカーボンナノポットの STEM-EDX 像

4) 元素マッピングでは鉄微粒子を含有するナノポットも確認された。触媒として用いた鉄がナノポット形成時に残留する場合はあったものと考えられる。鉄微粒子が確認された部位は閉口端近傍と首部であったが、閉口端近傍の鉄微粒子は酸化していた一方で、首部のものは酸化していなかった (図 9)。このことから、カーボンナノポット形成時の鉄触媒は酸化していなかったと考えられる。これは、触媒が流動的に中空部分を出入りしながらナノポットを形成するという我々の提唱する成長モデルを支持する知見である。さらに、首部に見出された鉄微粒子はナノポットの内部空間に存在していて、内部空間は気密であることも示された。これまでに高分解透過電子顕微鏡観察でカーボンナノポットが単体間でグラフェン層を共有している観察結果は得られておらず、単体に分離したナノポットも確認されている。そのためカーボンナノポットはファイバー状に連結して生成するものの、単体間ではグラフェン層を共有していないと考えている。その場合、隣接するナノポットは互いの開口部と閉口部のグラフェン面をファン・デル・ワールス結合させて連結していると考えられる。本研究で内部空間が気密性であり、それがナノポットの閉口端と閉口端のファン・デル・ワールス接合により実現している可能性を示すことができた。

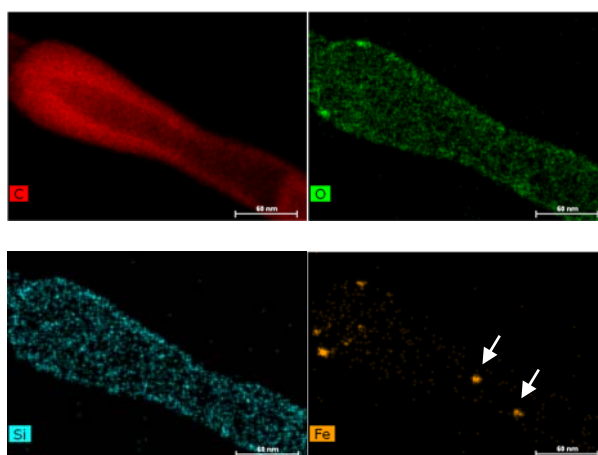


図 9 首部がテーパー形状をしたカーボンナノポットの STEM-EDX 像。矢印で示した Fe の分布は O の分布と対応していない。

(3) ガス検知機能の調査では、くし形電極試料において電気抵抗が真空引きにより 30%ほど減少し、大気圧の酸素への暴露により 15%ほど増大することを観測した。しかしながら、素子ごとに特性のばらつきがあり、同一素子でもサイクル測定で再現性が得られないなどの問題点があった。

(4) 電気伝導特性の調査では、1.7 K の極低温、15 T までの強磁場下での磁気抵抗測定において電気抵抗が磁場変化に対して振動するのを観測した。この振動現象は測定電流を小さくした場合にも温度を 19 K まで上げた場合にも消失した

(図 11, 12)。測定電流を小さくするにつれて弱局在に由来するとみられる負の磁気抵抗の振る舞いが顕著に表れたことから、熱擾乱と弱局在による散乱が小さい条件下で振動現象が現れたものと考えられる。カーボンナノポット連結ファイバーではグラフェンシートの面内伝導と面間伝導が交互に繰り返される。また、ポテンシャル変動も同じ周期で生じる。このような特殊な条件下で生じる量子現象であると期待される。

以上の通り、本研究ではカーボンナノポットの構造制御と収量向上、ガス検知機能の開発において計画通り進まなかったものの、いくつかの新たな知見を得ることができた。合成技術開発では既存の多層カーボンナノチューブより薄層で大口径のカーボンナノチューブの生成に成功した。そのようなナノチューブは既存のカーボンナノチューブとは一線を画した機能を発揮する可能性がある。また、部位に応じてカーボンナノポット上で表面電位が変動することを明らかにして、第一原理計算による検討結果と合わせて、縮径中空胴部のグラフェン端が OH 終端されたジグザグ端であることを強く示唆することができた。また、そのような構造で磁性が発現する可能性も示せた。元素分布解析からは、カーボンナノポットが還元状態の鉄触媒で形成されることが示唆されて、我々の提唱する成長モデルを強く支持することと、連結したカーボンナノポットの内部空間が気密になっていることを示すことができた。ナノポット同士はファン・デル・ワールス力で結合していることが示唆されるので、カーボンナノポットが開口部をファン・デル・ワールス力で封じられた容易に開封可能な気密ナノ容器物質である可能性を示せた。電子物性ではカーボンナノポット特有の量子振動現象が現れる可能性を示すことができた。

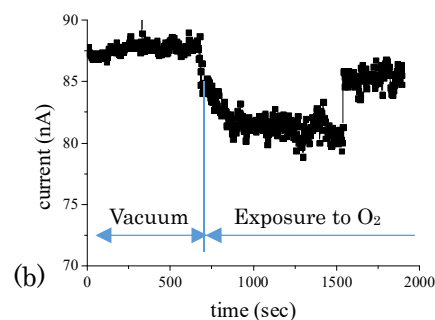
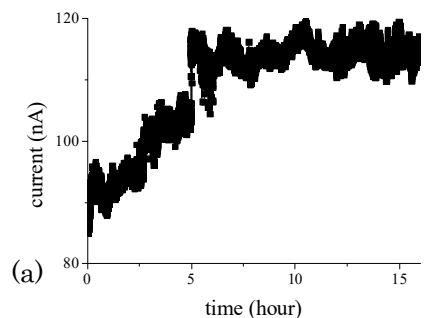


図 10 くし形電極をつけたカーボンナノポット素子における(a)脱気、(b)酸素雰囲気暴露時の電流の経時変化。印加電圧は 10 mV。

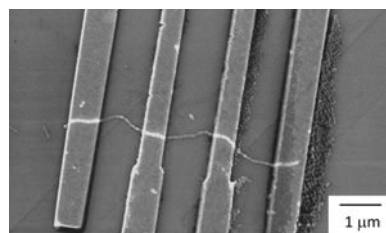


図 11 磁気伝導特性測定用カーボンナノポット素子の FE-SEM 像

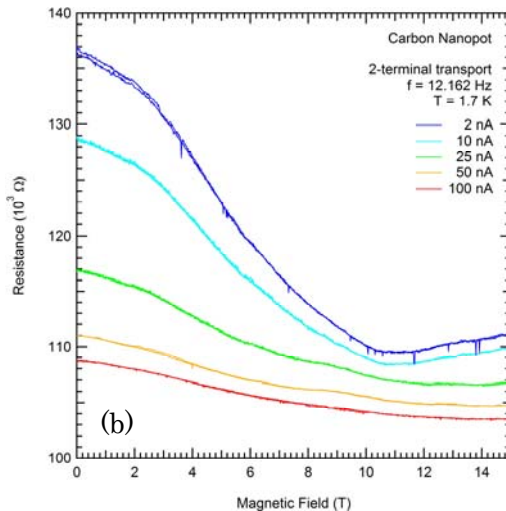
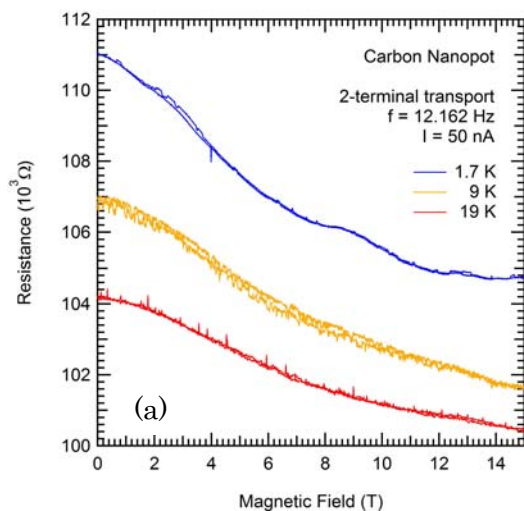


図 12 (a)温度 1.7 K においていくつかの電流値での電気抵抗の磁場依存性。(b)電流値 50 nA においていくつかの温度での電気抵抗の磁場依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takaaki Taniguchi, Shisheng Li, Leanddas Nurdiwijayanto, Yu Kobayashi, Tetsuki Saito, Yasumitsu Miyata, Seiji Obata, Koichiro Saiki, Hiroyuki Yokoi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Kazuhito Tsukagoshi, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Minoru Osada	4. 巻 13
2. 論文標題 Tunable Chemical Coupling in Two-Dimensional van der Waals Electrostatic Heterostructures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 11214-11223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b04256	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Alekha Tyagi, Kamal K. Kar, Hiroyuki Yokoi	4. 巻 571
2. 論文標題 Atomically dispersed Ni/NixSy anchored on doped mesoporous networked carbon framework: Boosting the ORR performance in alkaline and acidic media	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 285-296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2020.03.043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 横井裕之
2. 発表標題 酸化グラフェンのセメント強化効果
3. 学会等名 第10回酸化グラフェンシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyuki Yokoi, Kazuto Hatakeyama, Michio Koinuma, Masahiro Hara
2. 発表標題 Experimental and Theoretical Study of the Surface State of Carbon Nanopot
3. 学会等名 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横井裕之
2. 発表標題 アセチレン架橋構造をもつ二層グラフェンの第一原理計算
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横井裕之
2. 発表標題 アセチレン架橋構造をもつ二層グラフェンの第一原理計算による電子状態
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横井裕之
2. 発表標題 環状配置アセチレン架橋構造をもつ二層グラフェンの第一原理計算による電子状態
3. 学会等名 第11回酸化グラフェンシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyuki Yokoi
2. 発表標題 Ab initio study on magnetism in double-layered graphene with acetylenic crosslinks
3. 学会等名 The 56th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横井裕之
2. 発表標題 トポロジカルな状態を持つ水素修飾グラフェンの第一原理計算
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横井裕之, 畠山一翔, 鯉沼陸央
2. 発表標題 カーボンナノポットの表面電位変調
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 横井裕之
2. 発表標題 カーボンナノポットの表面電子状態の第一原理計算
3. 学会等名 第53回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 横井裕之
2. 発表標題 新規壺型ナノカーボン物質「カーボンナノポット」の開発
3. 学会等名 第7回ソフトな物理・工学の未来を考える会（招待講演）
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 横井裕之, 原正大, 今中康貴, 竹端寛治
2. 発表標題 カーボンナノボットの低温強磁場下電気伝導特性の特異なふるまい
3. 学会等名 強磁場研究会2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田 凌, 緒方悠人, 司 韵, 山口 信, 横井裕之
2. 発表標題 モルタルの機械的特性に及ぼす酸化グラフェン添加効果
3. 学会等名 第12回酸化グラフェン研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横井裕之
2. 発表標題 トポロジカルな状態をもつ水素修飾グラフェンの第一原理計算II
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 司 韵, 緒方悠人, 横井裕之
2. 発表標題 酸化グラフェンへの銅担持法開発
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 緒方悠人, 司 韵, 横井裕之
2. 発表標題 カーボンナノボットの合成法開発
3. 学会等名 2019年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 司 韵, 緒方悠人, 横井裕之
2. 発表標題 光還元法による酸化グラフェンへの銅系微粒子その場担持
3. 学会等名 グラフェン・酸化グラフェン合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>ご案内 - 熊大ナノカーボン研  <a href="http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~yokoi-gr/information.html">http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~yokoi-gr/information.html</a>          新しい「壺型」ナノ炭素物質を開発 (AIE社が注目すべき論文として紹介)  <a href="https://www.kumamoto-u.ac.jp/whatsnew/sizen/20160712">https://www.kumamoto-u.ac.jp/whatsnew/sizen/20160712</a>          熊本大学ナノカーボン材料学研究室 / 研究紹介  <a href="http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~yokoi-gr/information.html">http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~yokoi-gr/information.html</a></p>
--

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	戸田 敬  (Toda Kei)  (90264275)	熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・教授    (17401)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	堀内 伸  (Horiuchi Shin)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・接着・界面現象研究ラボ・上級主任研究員	
連携研究者	原 正大  (Hara Masahiro)  (50392080)	熊本大学・大学院先端科学研究部（理）・准教授   (17401)	
連携研究者	今中 康貴  (Imanaka Yasutaka)  (70354371)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・グループリーダー   (82108)	
連携研究者	栗原 清二  (Kurihara Seiji)  (50225265)	熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・教授   (17401)	
連携研究者	鯉沼 陸央  (Koinuma Michio)  (70284742)	熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・准教授   (17401)	