

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月15日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22710127

研究課題名 単層単層カーボンナノチューブのユニット成長制御と機能サイト導入

研究課題名 Growth control and modification of functionalized sites into single walled carbon nanotube

研究代表者

保田 諭 (YASUDA SATOSHI)

北海道大学・大学院理学研究院・講師

研究者番号：90400639

研究成果の概要(和文): グラフェン構造の基本ユニットとなる芳香族分子を炭素源として用い、化学気相蒸着法を用いることで、単層カーボンナノチューブの基本構造であるグラフェン構造生成に成功した。また、Ni ナノ微粒子担持 Au 電極表面上で酢酸水溶液を電気化学還元させることで、微量ではあるが単層カーボンナノチューブの合成に成功した。また、合成された単層カーボンナノチューブの直径は、担持した Ni ナノ微粒子サイズに依存することが示された。

研究成果の概要(英文): Graphene sheet was successfully synthesized by chemical vapor deposition using aromatic molecule as carbon feedstock. In addition, single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) were produced by an electrochemical route by applying a small negative potential to a solution of acetic acid over a Au surface supporting Ni nanocatalysts. Raman spectroscopy and scanning probe microscopy observations of the catalyst and as-deposited samples and revealed that the catalyst structure strongly affects the SWCNT diameter distribution. The deposited carbon structure depended on the catalyst particle size and structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：単層カーボンナノチューブ、電気化学、化学気相蒸着法

## 1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、様々な電氣的・力学的特徴から新素材材料として注目を集めている。SWNTの一般的な合成手法は、触媒金属ナノ微粒子に熱分解した炭素ガスを供給して SWNT を生成する高温・気相プロセスである。しかしながらこのような合成雰囲気では、SWNT 生成過程の反応制御が難しく、機能発現の活性サイトとな

る欠陥構造やヘテロ原子を自在導入することは根本的に困難である。本研究では、上記気相合成法および電気化学的手法を用いて機能活性サイトとなる様々な構造をナノチューブ内に自在導入可能な基礎的合成技術を確認する。

## 2. 研究の目的

本研究では、以下の二つ研究を行う。

①グラフェン構造の基本ユニットとなる芳香族分子を炭素源として用い、気相プロセスで反応重合させることで、SWNTの基本構造であるグラフェン構造生成を試みる。  
 ②高速の反応制御が可能な室温・液相下の電気化学重合プロセスを用いて、SWNTへの機能サイト制御導入が可能な合成技術を確立する。

### 3. 研究の方法

①触媒基板のみ加熱が可能なコールド電気相蒸着合成炉 (CVD) を構築した。基板のみ加熱された合成炉内にArおよびH<sub>2</sub>ガス、SWNTの分子骨格となるピリジン(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)の飽和蒸気ガスを導入することで、炉内触媒基板上で反応させた。ピリジンは芳香族分子中に窒素原子を含んでおり、ドーパヘテロ原子の基本ユニットである。触媒基板には、NiおよびCuを用いた。グラフェン構造の生成についてはラマン分光法、原子間力顕微鏡を用いて評価を行った。

②電気化学プロセスによりSWNT合成を試みた。Au表面上にNi触媒ナノ微粒子を担持した。その後、0.1M硫酸ナトリウム水溶液下で炭素源となる酢酸分子を電気化学還元重合させることでSWNT合成を試みた。ナノ微粒子のサイズ評価は走査型トンネル顕微鏡を、SWNT生成については顕微ラマン分光法により評価を行った。

### 4. 研究成果

①原料にグラファイト骨格に近い環状分子を用い、触媒のみを加熱し重合反応させる合成を試みた。これにより原料分子骨格を維持したまま反応させることが可能となり、SWNT構造のみを選択的に合成可能となることが期待される。まずは、SWNTの骨格構造となるグラフェンを合成することを行い、上記プロセスの有効性について検討を行った。触媒基板のみ加熱が可能なコールド電気相蒸着合成炉 (CVD) を用いた。SWNTの基本骨格となるドーパモデル分子としてピリジン分子を用い、触媒表面上でグラフェン構造が重合形成するかどうか検証実験を行

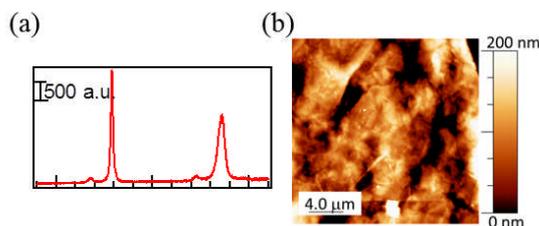


図 1(a)Ni 触媒上で合成したグラフェンのラマンスペクトルと(b)AFM 像。

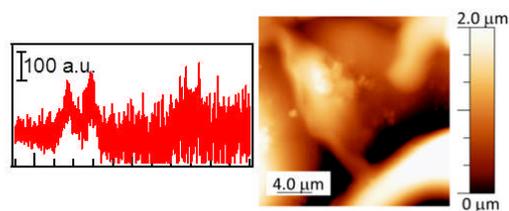


図 2(a)Cu 触媒上で合成したグラフェンのラマンスペクトルと(b)AFM 像。

った。加熱した Ni 触媒基板上で、ピリジン分子を導入した結果、グラファイトの面内振動に由来する G-band、欠陥構造由来である D-band、そしてグラフェン特有の D-band の倍音振動である 2D-band の 3 つの代表的なラマンバンドが観測され、グラフェン構造が生成しているのを確認した(図 1(a))。また、走査型原子間力顕微鏡から、触媒表面一様に、グラフェンが均一に生成していることも確認され、触媒加熱のみでグラフェン構造が均一かつ容易に生成可能であることを示した(図 1(b))。一方、触媒基板に Cu を用いた場合では、弱い D-band および G-band が観測されたが、明瞭な 2D-band は観測されなかった。この結果から、Cu 触媒基板上では均一なグラフェンが生成しないことが示された。また、AFM 像においてもグラフェン特有のリプル構造が観察されていないことから、Cu 触媒基板上では均一なグラフェンが生成しないことが示された。この結果は、触媒種によりピリジン分子の反応性が明白に異なることを示唆し、本研究の触媒加熱をベースとしたコールド CVD において、触媒選択が重要なパラメーターであることが明らかとなった。以上、コールド CVD 法を用いることで SWNT の基本構造であるグラフェン生成に成功した。

②室温・溶液下での原料炭素ガスの分解が可能な、電気化学プロセスに注目し、SWNTの液相合成することを試みた。まずは硫酸ニッケル水溶液中において、印加電圧・1V、印加時

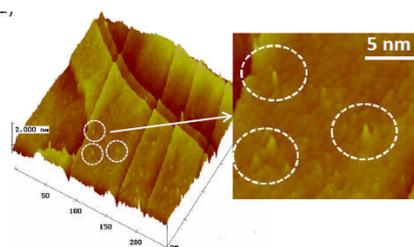


図 2. 電析電位-1V、電析時間 10ms により作製した Ni ナノ微粒子の AFM 像。

間10-100 msの電析プロセスを行った結果、Au電極表面上に数nm程度のNiナノ微粒子が形成するのを明らかにした(図2)。次に、炭素源に簡単な分子構造を持つ酢酸を用い、Niナノ微粒子が担持した金電極上にカソード電析を行うことで、SWNT合成を行った。その結果、酢酸の電気分解由来の大きなカソード電流が観察された(図3)。ラマン分光法による評価の結果、5、10msのNiナノ微粒子担持基板では、SWNTの直径方位振動由来のRBM、グラフェン構造由来のG・バンドの振動モードが明白に観察されたことから、電気化学プロセスにより、SWNTの合成に成功した。一方、100msNiナノ微粒子担持基板では、DLC状薄膜が形成されるのが観察され、触媒である

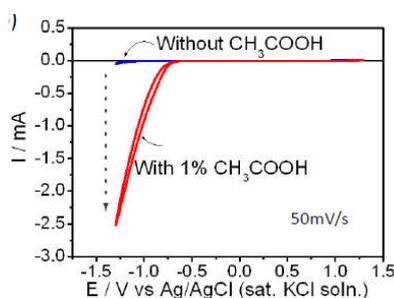


図 3. 炭素源である酢酸の有無による電流-電圧曲線。

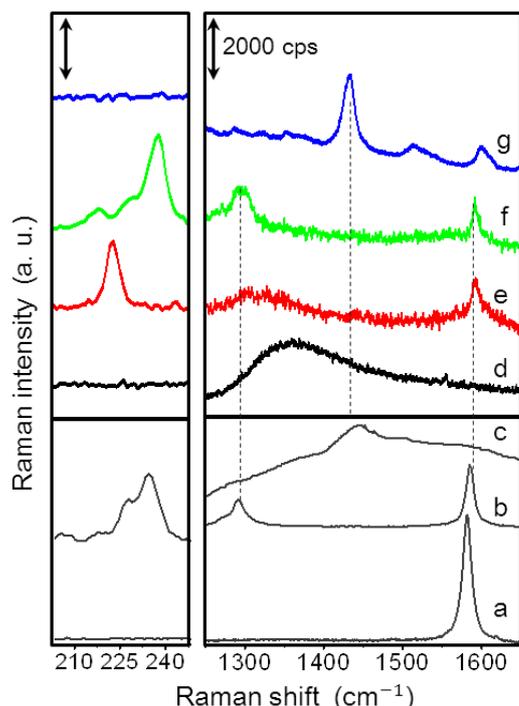


図 4. 本手法で得られたカーボン材料のラマンスペクトルと参考スペクトル。(a)HOPG、(b)市販のSWNTs、(c)DLC フィルム、(d)Ni 触媒無し、(e) (f) (g)5、10、100ms 電析時間をした Ni ナノ微粒子担持。

Niナノ微粒子サイズにより重合生成する炭素形態が依存するものも示された。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① S. Yasuda, K. Ikeda, L. Yu, and K. Murakoshi, "Characterization of an Isolated Individual Single-walled Carbon Nanotube using Electrochemical STM", *Jpn. J. Appl. Phys.* accepted. 査読あり
- ② L. Yu, S. Yasuda, K. Murakoshi, "Synthesis of Nanometer Size Single Layer Graphene by Moderate Electrochemical Exfoliation", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* accepted. 査読あり
- ③ A. Shawky, S. Yasuda, and K. Murakoshi, "Room-temperature synthesis of single-wall carbon nanotubes by an electrochemical process" *Carbon*, in press. 査読あり
- ④ S. Yasuda, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, "Gas Dwell Time Control for Rapid and Long Lifetime Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Forests", *Nano Lett.*, 11, 3617 (2011). 査読あり

[学会発表] (計 16 件)

- ① S. Yasuda, A. Shawky and K. Murakoshi "Electrochemical Single-Wall Carbon Nanotubes Synthesis at Room Temperature", *International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics 12 (CNTNE12)*, 2012.6.11-13, Nagoya, Japan. Oral
- ② 保田諭、アームド シャウキイ、足達優太、村越敬 "溶液・気相化学合成法によるカーボン材料合成とその構造制御" 電気化学会第 79 回大会, 2011. 3.29-31, アクトシティ浜松、口頭発表
- ③ S. Yasuda, K. Ikeda, and K. Murakoshi "Local Electronic Characterization of Individual Single-walled Carbon Nanotube using Electrochemical STM", *19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (19<sup>th</sup> ICSPM)*, Toya lake, Hokkaido, Poster
- ④ A. Shawky, M. Tanabe, S. Yasuda and K. Murakoshi "Control on the Electrochemical Process at Carbon Nanotube Synthesis at Room Temperature", 第 40 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, 2010. 3. 8-10, 名城大学, ポスター

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 2 件)

- ① 名称: カーボンナノチューブの製造方法  
発明者: 村越 敬、保田 諭、アハマド シャウキイ

権利者：北海道大学  
種類：特許  
番号：出願 PCT/JP2011/055689  
出願年月日：2011 年 3 月 10 日  
国内外の別：国内

[その他]

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/pc/>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

保田 諭 (YASUDA SATOSHI)  
北海道大学・大学院理学研究院・講師  
研究者番号：90400639

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし