

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24510153

研究課題名(和文) As-Grown 架橋型カーボンナノリボンの開発と構造・物性の解明

研究課題名(英文) Development of as-grown free-standing carbon nanoribbon and clarification of its structure and physical properties

研究代表者

横井 裕之 (Yokoi, Hiroyuki)

熊本大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：50358305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：液面下の高温勾配環境で化学気相合成が可能なサブマリン式基板加熱法を開発して、生成時点で架橋しているカーボンナノリボンの合成に成功した。さらにラマンスペクトルの二次元分布計測システムを組み上げて、ナノリボンがグラフェンシートで形成されていることを明らかにした。ただ、純度を高めることができなかったために電気伝導特性の解明には至らなかった。一方、その過程でサブマリン式基板加熱法を用いた新たなカーボンナノ物質の創製に成功し、カーボンナノポットと名づけた。カーボンナノポットは深底の壺状ユニットが連結してファイバー状に生成するため、ファイバーとしてもユニット単体としてもさまざまな分野で応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed a chemical vapor deposition (CVD) method named 'submarine-style substrate heating CVD method', where the deposition is enabled in the environment of a high temperature gradient under the liquid level, and succeeded to synthesize as-grown free-standing carbon nanoribbon. Moreover, we have set up a hand-made mapping measurement system of Raman spectra and revealed that the carbon nanoribbon is made of graphene sheets. However, we could not clarify its electric property as it was difficult to improve its purity. On the other hand, we have succeeded to create a novel carbon nanomaterial using the submarine-style CVD method and named the material 'carbon nanopot'. Carbon nanopot has a pot-like shape with a deep hollow space and is synthesized in series with the appearance of fiber. Therefore, we expect that the new material can be applied in various fields as fibers as well as pieces.

研究分野：材料科学

キーワード：架橋型グラフェンナノリボン カーボンナノポット 非平衡反応場 液面下化学気相合成 ラマンスペクトルマッピング グラフェン端 ナノ容器 ナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは究極の2次元物質であり、グラフェン中の電子は質量ゼロのディラック粒子として記述され、電子移動度が室温で $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達すると予想されていた[1]。しかしながら、このように高い移動度はグラフェンが基板と接している場合には得られず、架橋して基板によるキャリア散乱の影響を回避することによって得られた[2]。架橋グラフェンは従来、基板上にグラフェンを載せたあとでその下側の基板をエッチングすることにより作製されてきた。この処理はデバイス作製工程を増やすことになるので、グラフェン生成時に架橋したものが得られれば、そのメリットは大きいと考えられた。

一方、グラフェンの作製方法として、剥離法だけでなく金属基板への熱 CVD 法も開発されたが、生成したグラフェンを電子デバイスに応用するためには、グラフェンをシリコン基板等に転写する必要があった。

我々は、ナノカーボン物質の新規合成法として液面下 CVD 法（サブマリン式基板加熱法）の開発に取り組んできた。本方法では、固液界面接触蒸着法（液相堆積法）の利点である簡便さと非平衡（高温度勾配）合成場を活かしつつ、触媒の適用範囲を格段に広げることができた。その当時までに、ゼオライトに担持した酢酸鉄・酢酸コバルト触媒前駆体を用いて、液面下 CVD 法により単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブの合成に成功していた。さらに、ナノチューブの合成条件より合成温度を若干高く設定することにより、カーボンナノチューブの生成が抑制されて、カーボンナノウォールとリボン状物質（カーボンナノリボン）が生成することを見出していた。

カーボンナノリボンは電子顕微鏡観察の結果から、膜厚が非常に小さいことが示唆されたが、グラフェン層で構成された結晶性の物質か、アモルファス物質であるかは不明であった。グラフェン層で構成されたいわゆるグラフェンナノリボンであれば、架橋したグラフェンナノリボンを **As-grown** で製造することが可能となる。そこで、その構造を明らかにすることが重要であると考えられた。さらに、グラフェンナノリボンは、層数、リボン幅、エッジ構造などにより特性が異なるので、その制御が液面下 CVD 法により可能となることはたいへん有益であると考えられた。

2. 研究の目的

前節に述べたような背景を踏まえて、本研究の目的を以下の4つとした。①カーボンナノリボンの合成法を確立して、結晶性と生成効率を高めるとともに、グラフェン層の層数ならびに架橋位置を制御可能とすること、②カーボンナノリボンの特性を解明すること、③カーボンナノリボンを応用したデバイスを試作すること、④本合成法の合成場の利点を

を明らかにして、新規ナノカーボン材料合成ならびに新規合成法開発に資する。

3. 研究の方法

液面下 CVD 法（サブマリン式基板加熱法）による合成装置の概略を図1に示す。この合成装置において、触媒前駆体を塗布したシリコン基板は、底面を開放した合成チャンバーに納められて、有機液体中に沈められた。チャンバー内のガス圧を制御することにより、チャンバー内は気相に保たれると同時に、炭素源である有機液体がチャンバーの下側開放面から蒸発して、合成基板に供給された。合成基板は基板裏面に密着したカーボンリボンの通電加熱により、最高 1000°C 程度まで加熱することができた。

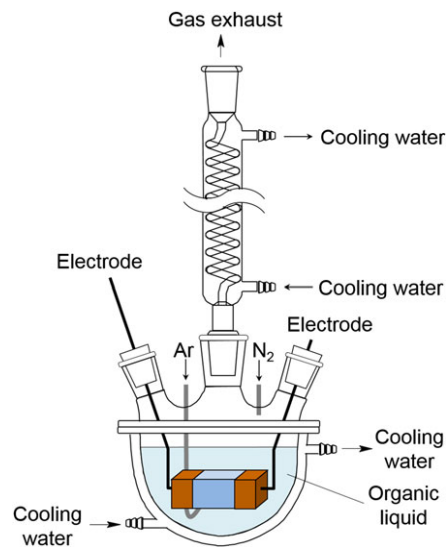


図1 液面下 CVD（サブマリン式基板加熱）装置の概容[3]。

触媒前駆体として、酢酸鉄や四水和酢酸コバルトなどの金属酢酸塩を用い、ゼオライトまたは酸化グラフェンに担持して熱酸化膜付きシリコン基板に滴下・塗布した。原料と冷却媒体を兼ねた有機液体にはエタノールまたは2-プロパノールを用いた。合成温度条件は $970 \text{ K} \sim 1270 \text{ K}$ の範囲で設定し、合成時間は 10 分とした。合成チャンバー内にはガス置換と内圧維持のため Ar ガスを流した。

基板上の生成物は合成基板に生成したまま走査電子顕微鏡 (SEM) や電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) で形態観察を行い、本研究でマッピング計測システムを構築した顕微分光により sp^2 ネットワークの結晶性を評価した。生成物の構造は、生成物の構造はマイクロプローブで合成基板からサンプリングすることにより、透過電子顕微鏡で観察した。また、マイクロプローブで別の酸化膜付きシリコン基板にトランスファーした生成物に電極付けを行い、電気伝導特性を調査した。

4. 研究成果

4-1 カーボンナノリボンの合成

有機液体としてエタノールを用いた場合と2-プロパノールを用いた場合で、生成物の合成温度依存性に大きな違いは見られなかった。ナノリボンのリボンの合成には合成温度 1170 K 近傍が適していることが分かった。また、幅が 100~200 nm (図2) ばかりでなく 10~20 nm (図3) のナノリボンも確認された。ジグザグ端のグラフェンナノリボンでは幅が狭くなるほどエネルギーギャップが広がり、5 nm では 0.144 eV になると予想されている [4]。本研究で幅 10 nm 程度のカーボンナノリボンが生成したことにより、その予想を実験的に検証できる可能性がある。ただ、ナノリボン生成時には、シリコン基板とゼオライト微粒子表面にカーボンナノウォールの生成も認められた。そのため、合成基板からカーボンナノリボンのみをサンプリングしてその電気伝導特性を調査することは困難であった。

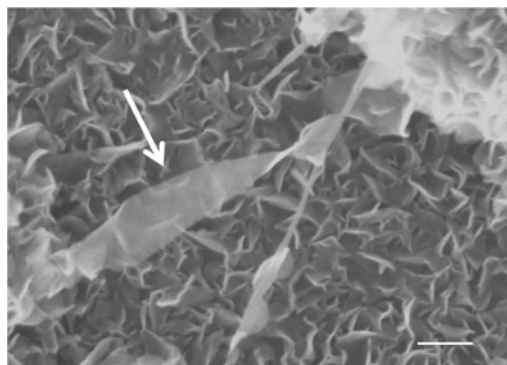


図2 架橋型カーボンナノリボンのFE-SEM画像。スケールバーは200 nmの長さを表している。

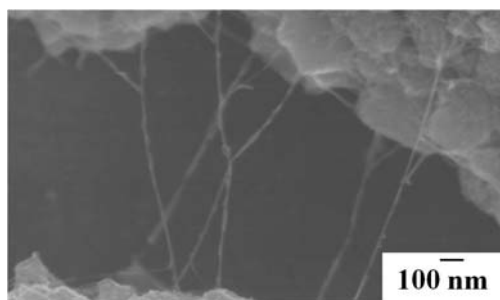


図3 幅の狭い架橋型カーボンナノリボンのFE-SEM画像。

4-2 カーボンナノリボンの構造解析

ナノリボンの顕微ラマンスペクトルの典型例を図4に示す。マッピング測定は、図5の中央に観察されたナノリボンを中心とする $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ の矩形領域を縦横ともに $0.5 \mu\text{m}$ ステップでスキャンして、25箇所(5x5)のラマンスペクトルを自動計測した。各測定箇所での 2D バンドと G バンドの積分強度比 (2D/G 比) と G バンドと D バンドの積分強度比 (G/D 比)、G バンドの半値全幅を図5の測定位置に対応させて対比・解析した。その中で G バンドの半値全幅のマッピングを図6に

示す。2D/G 比の高い測定位置では G/D 比が低くなるという負の相関関係が認められた。また、G/D 比と G バンドの強度には正の相関関係があった。G バンドの強度は sp^2 結合を主体とするカーボン物質の生成量を反映しているので、ナノカーボン物質の生成量が少ない領域ほど 2D/G 比が高くて G/D が低くなる傾向があるといえる。この結果はナノリボンあるいはナノウォールのようなシート状ナノカーボンの生成過程において、生成初期には薄層の微小グラフェンが形成されて、それが面方向に成長するとともに層数も増大することを示唆している。

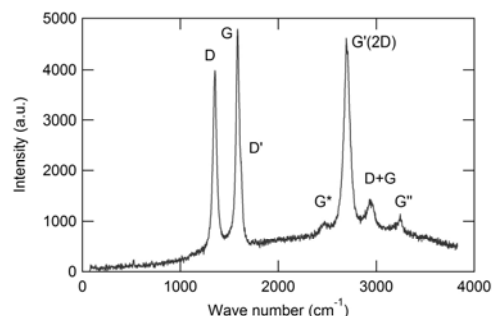


図4 架橋型カーボンナノリボンの顕微ラマンスペクトルの例。励起波長: 532 nm。

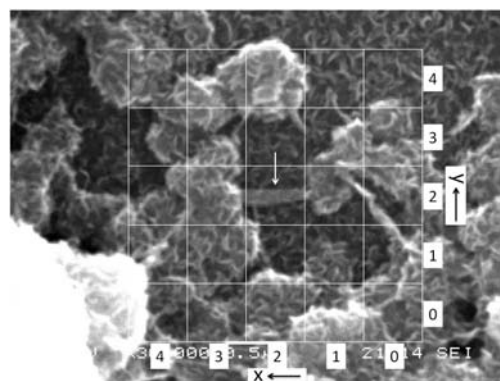


図5 顕微ラマンスペクトルのマッピング測定を行った領域のSEM画像。生成したナノリボンを矢印で示す。白線で区切った各区画は各測定での照準位置を示していて $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ の大きさである。

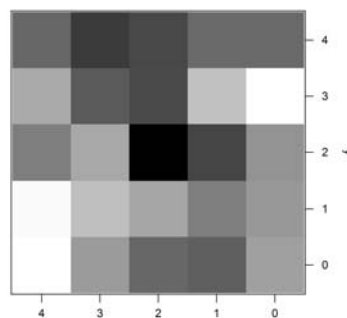


図6 G バンドの半値全幅 (FWHM) のマッピング。グレースケールは黒が 37.2、白が 44.5 に相当する。座標は図5と対応している。

2D/G 比と G/D 比の全体的な傾向に対して、図 5 に矢印で示したナノリボンの生成位置 (2, 2) では、どちらも平均値を上回っていた。また、図 6 に示されているように、G バンドの半値全幅がナノリボンの生成位置で局所的に小さくなっていることがわかる。これらの特徴はカーボンナノリボンに由来していると考えられる。したがって、カーボンナノリボンの構造は同時に生成しているナノウォールにくらべてグラフェンシートが発達していて薄層であるといえる。グラフェンにおける顕微ラマン測定結果[5]に基づいて 2D/G 比から層数を推察すると、ナノリボンを構成するグラフェンシートの層数は 2 ~ 3 層と予想される。また、G/D 比からグラフェンシートの面内結晶サイズは 24 nm 程度と算出される。励起光のエアリーディスクサイズがナノリボンの大きさよりも大きいため、周囲のナノウォールからのラマン信号も重なって G/D 比が低くなっていると考えられるので、実際にはもっと大きな結晶サイズのグラフェンシートから成ると期待される。

上述したように、カーボンナノリボンをサンプリングして別の基板上で電気伝導特性を計測することが困難であったために、金蒸着シリコン基板上に触媒担持ゼオライトを塗布してカーボンナノリボンの合成を試みたが、合成は認められなかった。つぎに、触媒担体自体を電気伝導性のある還元型酸化グラフェンとすることで、合成基板上に生成したままカーボンナノリボンの電気伝導特性を測定することを検討した。

4-3 カーボンナノポットの生成と特性

触媒担体としてゼオライトのかわりに酸化グラフェンを用いたところ、ナノリボンは生成しなかった。ところが、1110-1120 K の合成温度において新規ナノ構造をもつカーボン物質が生成することがわかった。合成条件はナノリボンの場合と同様に、酢酸鉄と四水和酢酸コバルトを触媒前駆体とし、2-プロパノールを有機液体として用いた。

FE-SEM による観察では、図 7 に示すように数珠状のナノファイバーの生成が認められた。TEM グリッド上にサンプリングした生成物を TEM で観察したところ、それらは壺のように開口端をもつ有底容器状で形の揃ったナノ物質が数珠繋ぎになったファイバーであることが分かった (図 8)。個々の壺状ユニットの典型的なサイズは外直径が 20-40 nm、内直径が 5-30 nm、長さが 100-200 nm、中空空間のアスペクト比が 10 程度であった。ファイバーとしての長さは 20 μm 程度であり、100 μm に達するものも認められた。高分解の TEM 観察により、壺状ユニットはグラフェンシートで構成されていて、その層数がユニットの部位によって大きく変化していることがわかった。そのような層数変化により、ユニットの閉口端側の外壁にグラフェン端が密集するという特徴を持つことが確認され

た。また、ユニット同士はグラフェン層を共有しておらず独立していることが確認された。このような特異な構造をもつカーボンナノ物質はこれまで報告されたことがなかったため、我々は「カーボンナノポット」と名づけた。

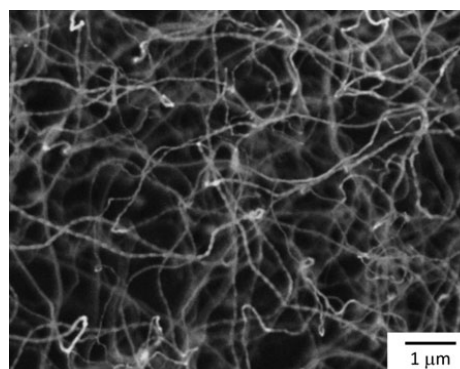


図 7 1110 K における生成物の FE-SEM 画像[3]。

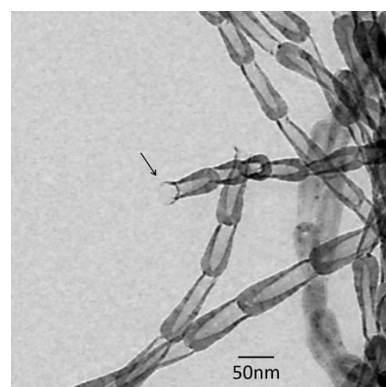


図 8 1110 K における生成物の TEM 画像。矢印は開口端を示す[3]。

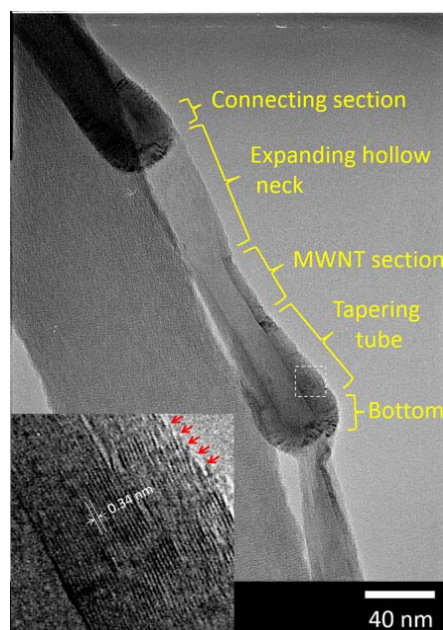


図 9 1110 K での生成物の高分解 TEM 画像。挿入図は破線で囲んだ領域の拡大図。矢印はグラフェン端を示す[3]。

顕微ラマン測定で得られたDバンドとGバンドの強度比が0.95であったことから結晶子サイズが20 nm程度と見積もられた。これはカーボンナノリボンよりもやや小さいことから、より非平衡な合成条件で生成していることが示唆された。また、X線光電子分光(XPS)によりカーボンナノポット表面の炭素の結合状態を調べたところ、9.5%の炭素にヒドロキシル基が結合しているという結果が得られた。官能基はグラフェン面よりもグラフェン端に優先的に結合していると予想されることと、閉口端側の外壁にグラフェン端が密集していることを考慮すると、カーボンナノポットにおいては閉口端側にヒドロキシル基が密集して結合していることが示唆された。閉口端側と閉口端側とで疎水性/親水性に差が生じると予想されるので、このような構造的特徴を活かした新しいナノ材料プロセスが可能になると期待される。

SEM観察においては、合成基板上的触媒微粒子から閉口端を先頭にして成長するナノポットファイバーが確認された。このことから、カーボンナノポットは根元成長であることが示唆された。カーボンナノポットは炭素 sp^2 面をもつ酸化グラフェンを触媒担体としたときに生成したことから、カーボンナノポットと酸化グラフェンの sp^2 炭素面の間で触媒微粒子を綱引きして、触媒粒子の底部が酸化グラフェン面に固着したまま頭部が伸縮することによりカーボンナノポットの生成を一個一個繰り返してカーボンナノポットのファイバーを形成するという生成モデルを考えた。

カーボンナノポットの電気伝導特性は、酸化膜つきシリコン基板上にサンプリングしたカーボンナノポットファイバーにフォトリソグラフィで電極付けした試料において調査した。予備的な測定では金属的であることが示唆された。

カーボンナノポットはユニット単体に分離できるため、高アスペクト比のナノ容器物質としてドラッグデリバリーへの応用したり、ファイバーとして次世代電池電極材料や高感度ガスセンサーとして利用したりするなど、多岐に渡る分野への応用が期待される。

本研究において、カーボンナノリボンの合成条件を特定し、その構造を解明したものの、高純度化が達成できなかったためにその電気伝導特性を解明することができなかった。一方、目的④に挙げた新規ナノカーボン物質開発については、カーボンナノポットの創製に成功してその構造的特徴を明らかにし、電気伝導特性についても予備的な結果を得ることができた。

<引用文献>

- [1] K. S. Novoselov et al., *Nature*, **438**, 197 (2005).
- [2] J.H. Chen et al., *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 206 (2008).

- [3] H. Yokoi et al., *J. Mater. Res.*, **31**, 117 (2016).
- [4] Y.W. Son et al., *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 216803 (2006).
- [5] Z. Ni et al., *Nano Res.*, **1**, 273 (2008).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

① H. Yokoi, K. Hatakeyama, T. Taniguchi, M. Koinuma, M. Hara and Y. Matsumoto, “Novel pot-shaped carbon nanomaterial synthesized in a submarine-style substrate heating CVD method”, *Journal of Material Research*, 査読有, **31**, 117-126 (2016). (Invited Feature Paper)

DOI:10.1557/jmr.2015.389

Reposit.: <http://hdl.handle.net/2298/34681>

② T. Taniguchi, S. Kurihara, H. Tateishi, K. Hatakeyama, M. Koinuma, H. Yokoi, M. Hara, H. Ishikawa, Y. Matsumoto, “pH-driven, reversible epoxy ring opening/closing in graphene oxide”, *Carbon*, 査読有, **84**, 560-566 (2015).

DOI:10.1016/j.carbon.2014.12.054

③ T. Taniguchi, H. Yokoi, M. Nagamine, H. Tateishi, A. Funatsu, K. Hatakeyama, C. Ogata, M. Ichida, H. Ando, M. Koinuma, and Y. Matsumoto, “Correlated Optical and Magnetic Properties in Photoreduced Graphene Oxide”, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, **118**, 28258-28265 (2014).

DOI: 10.1021/jp509399x

④ A. Tanaka, K. Hatakeyama, A. Oku, K. Matsuzaki, N. Saitou, H. Yokoi, T. Taniguchi, Y. Matsumoto, M. Hara, “Giant humidity dependence of conductivity in a single exfoliated titania nanosheet”, *Applied Physics Letters*, 査読有, **104**, 163106-1-3 (2014).

DOI: 10.1063/1.4872469

[学会発表] (計 17 件)

① 横井裕之, 「酸化グラフェンを利用した新規ナノ構造カーボン物質の開発」, 第6回酸化グラフェンシンポジウム, 2016年6月17日, 九州大学(春日市), 招待講演。

② 横井裕之, 「新規壺型ナノカーボン物質『カーボンナノポット』の創製と特性調査」, カーボンナノ材料研究会, 2016年1月14日, 大阪科学技術センター(大阪市), 招待講演。

③ H. Yokoi, K. Hatakeyama, M. Koinuma, T. Taniguchi, Y. Matsumoto, “Synthesis of Carbon Nanopot with Fe Catalyst supported on Graphene Oxide”, 第49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, 2015年9月7日~9日, 北九州国際会議場(北九州市)。

④ H. Yokoi, K. Hatakeyama, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, “Development of

a novel pot-shaped carbon nanomaterial”, The 16th Int. Conf. on Sci. and Appl. of Nanotubes, 2015年6月29日～7月3日, 名古屋大学(名古屋市, 日本)。

⑤ H. Yokoi, K. Hatakeyama, S. Matsumoto, M. Ueda, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, “Photo-reduction of graphene oxide for improvement of the purity of carbon nanopot”, 第48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, 2015年2月21日～23日, 東京大学伊藤謝恩ホール(東京都文京区)。

⑥ 横井裕之, 畠山一翔, 上田茉莉, 松本正吾, 谷口貴章, 鯉沼陸央, 松本泰道, 「壺型ナノカーボンファイバーの合成と構造」, 第41回炭素材料学会年会, 2014年12月8日～10日, 大野城まどかびあ(福岡県大野城市)。

⑦ H. Yokoi, K. Hatakeyama, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, “A New Type of Beaded Carbon Nanotubes Synthesized in the Submarine-Style CVD”, 2014 Materials Research Society Fall Meeting, 2014/11/30-12/5, Hynes Convention Center (Boston, MA, USA)。

⑧ 横井裕之, 畠山一翔, 谷口貴章, 鯉沼陸央, 松本泰道, 「ネックレス型類似新規カーボンナノチューブの合成」, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月17日～9月20日, 北海道大学(札幌市)。

⑨ H. Yokoi, K. Hatakeyama, S. Matsumoto, M. Ueda, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, “Synthesis of carbon nanotube with an unconventional beaded structure”, 第47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, 2014年9月3日～5日, 名古屋大学IB電子情報館(名古屋市)。

⑩ 横井裕之, 大坪一輝, 平山翔太, 「液面下CVD法によるナノカーボン物質の合成」, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年9月16日～20日, 同志社大学(京田辺市)。

⑪ エリヤ インダヒヤンティ, 横井裕之, 畠山一翔, 松本泰道, ” Synthesis of Nanocarbon Composites Based on Reduced Graphene Oxides”, 第45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, 2012年9月5日～7日, 東北大学百周年記念会館(仙台市)。

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

名称: ポット型ナノカーボン材料およびその製造方法

発明者: 横井裕之、松本泰道

権利者: 国立大学法人熊本大学

種類: 特許権

番号: 特願 2014-156523

出願年月日: 2014年7月31日

国内外の別: 国内

名称: ポット型ナノカーボン材料およびその製造方法

発明者: 横井裕之、松本泰道

権利者: 国立大学法人熊本大学

種類: 特許権

番号: PCT/JP2015/072436

出願年月日: 2015年7月31日

国内外の別: 国外

〔その他〕

○報道関連情報

① 雑誌論文①が Key Scientific Article として Advances in Engineering 社(カナダ)のホームページで紹介されることが決定(2016年7月に掲載予定)。

○アウトリーチ活動情報

① くまもと発新技術説明会(JST 他主催)発表、「新規壺型ナノカーボン物質『カーボンナノポット』の開発」、横井裕之、2015年7月30日、JST 東京本部別館(市ヶ谷)。

② イノベーションジャパン2014(JST 主催)出展、「壺型を有する新規構造のナノカーボン材料の創製」、横井裕之、2014年9月11-12日、東京ビッグサイト。

○依頼記事

① 横井裕之、「新規壺型ナノカーボン物質『カーボンナノポット』の開発」、化学工業((株)化学工業社)、査読無、66巻、743-748頁、2015年。

② H. Yokoi, “Creating a New Pot-shaped Carbon Nanomaterial”, CONVERTECH & e-Print (Converting Technical Institute Head Editorial and Sales Office, Tokyo), 査読無、5(2), 104-107 (2015)。

③ 横井裕之、「壺型構造を持つ新規ナノカーボン材料の創製」、コンバーテック((株)加工技術研究会)、査読無、42(12)、54-57頁、2014年。

○ホームページ

<http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~yokoi-gr/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横井 裕之(YOKOI, Hiroyuki)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 50358305

(2) 連携研究者

原 正大(HARA, Masahiro)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 50392080

岸木 敬太(KISHIGI, Keita)

熊本大学・教育学部・准教授
研究者番号: 60359966