

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25708002

研究課題名（和文）グラフェン環境セルを利用した生体分子の直接観察法の開発

研究課題名（英文）Direct observation of molecules in liquids with graphene-liquid cells

研究代表者

北浦 良 (Kitaura, Ryo)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50394903

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高分解能溶液観察を目的としたグラフェン環境セルの作製法を確立することを通して、生体物質を始めとする種々の溶液の原子分解能観察を可能とすることを旨とした。この基盤技術の確立に向けて、本研究では（1）欠陥のない高品質な大面積グラフェンの成長技術、（2）グラフェンをクリーンにマニピュレートする手法の高度化、さらに（3）2枚のグラフェンの層間へ高分解能TEM観察に適した超微量の溶液を再現性よく挟み込む手法の開発、を行った。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this work is development of the fabrication method of graphene-liquid cells, which can be used to observe various molecules in liquid with TEM. For this purpose, we have developed (1) growth method of high-quality large-area graphene, (2) clean transfer method of the CVD-grown graphene, and (3) reliable method for liquid-encapsulated graphene cell structure.

研究分野：物質科学

キーワード：グラフェン 透過型電子顕微鏡 液体観察

1. 研究開始当初の背景

球面収差補正装置の開発を契機とした TEM の高度化は著しく、分解能 1 \AA での観察はもはや当たり前になりつつある。低加速電圧を用いた試料に対する照射ダメージの低減化と相まって、TEM による構造科学を基盤としたサイエンスが大きく発展しつつある。この最先端 TEM を溶液中の生体分子の直接観察に応用できれば、創薬ひいては生命科学の発展に大きなインパクトを与える新たな構造解析法となりうる。これを実現するには、試料周りを高真空に保たねばならないという TEM における問題を克服することが鍵となる。これまでに、SiN 薄膜を観察用の窓として用いたサンプルセルを利用した溶液の観察例があるが、膜厚 10 nm 以上の SiN 膜を通して観察することになるため、その空間分解能は大きく制限されている。

2. 研究の目的

本研究では、高分解能溶液観察を目的としたグラフェン環境セルの作製法を確立し、生体物質を始めとする種々の溶液の原子分解能観察への適用性を実証することを目指す。これを可能とするためには、(1) 欠陥のない高品質な大面積グラフェンの成長技術、(2) グラフェンをクリーンにマニピュレートする手法の高度化、さらに(3) 2枚のグラフェンの層間へ高分解能 TEM 観察に適した超微量の溶液を再現性よく挟み込む手法の開発、が必要となる。これに加えて、電子線ダメージに敏感であると予想される物質への電子線照射の影響も調べ、最適な観察条件を確立する必要がある。これらの課題を1つずつ解決し、研究期間内に完成度の高い手法として確立したい。

3. 研究の方法

本研究で用いるグラフェンは、化学気相成長法(CVD法)によって作製する。本研究では、メタンを原料に銅箔を基板にそれぞれ用いた CVD 法を採用する。この方法では、高温アンニールによって(111)を出した銅箔上に 1050 においてメタンを流し込むことで、メタンの分解・表面拡散・反応を経て、グラフェンが生成する。図1に CVD 法の装置写真を示す。この装置では、写真左側からメタン



図 1. CVD 法による NbS_2 成長の概要

を流し、反応炉の中央付近に設置している銅箔上にグラフェンを成長させる。

成長させたグラフェンは、硝酸鉄水溶液を用いて銅箔を溶解除去した後、TEM 観察用のグリッドに転写する。こうして転写したグラフェン上に観察対象となる液体を噴霧し、その上から更にもう一枚のグラフェンを転写する。これによって、二枚のグラフェン層間に挟まれた液体(グラフェン液体セル)を作製した。作製したグラフェン液体セルは、 80 kV の低加速電圧 TEM でその構造を観察した。

4. 研究成果

図 2(a)に、銅箔上に生成したグラフェンの SEM 像を示す。ファセット成長したドメインサイズ約 $100 \mu\text{m}$ のグラフェンが生成してい

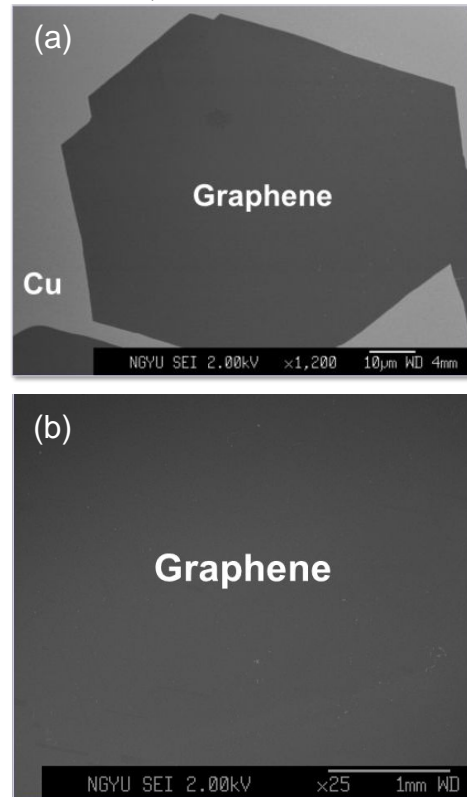


図 2. CVD 成長したグラフェンの SEM 像

ることがわかる。グラフェンは多核成長をしており、隣り合うドメインと衝突するとドメイン境界を生じる。図 2(b)には、長時間成長によって生成したグラフェン連続膜の SEM 像を示す。ドメイン境界は、SEM 像からは明確には確認できず、センチメートルスケールで大きな穴のないグラフェン膜を成長することが出来た。なお、グラフェン連続膜を用いて TEM グリッドに転写する際には、ドメイン境界におけるグラフェン連続膜の開裂を起こさない、"well-stitched"なグラフェン膜が必要である。詳細は割愛するが、これを実現するためには、グラフェンの結晶方位を揃えることが重要であり、そのためには(111)面を出した銅箔を用いて CVD 成長することがポイントであることがわかった。

図 3 には、作製したグラフェン液体セル(水を内包)の TEM 像と回折像を示す。TEM 像に見えているほぼコントラストが見えない領域が、二枚のグラフェンに相当している。

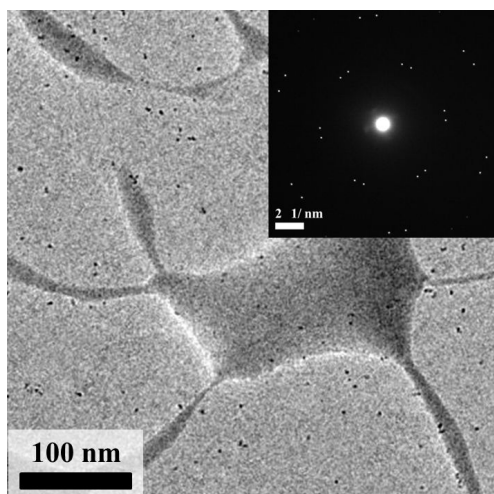
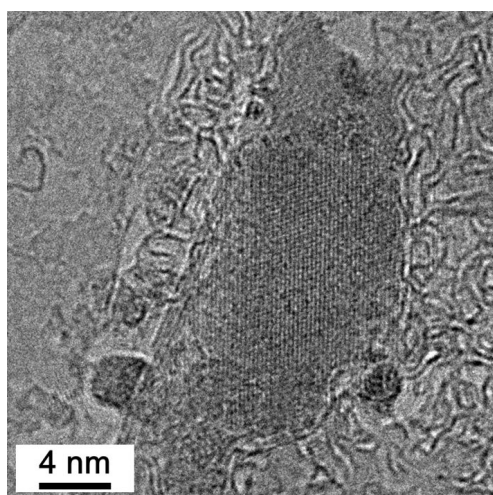


図 3. グラフェン液体セルの TEM 像

このことは、回折像に二セットの六角形の回折パターンが見えていることからわかる。なお、二つの回折パターンの相対角度から、二枚のグラフェンは 15° 傾いて積層していることがわかった。中央付近にあるコントラストが、セル内に閉じ込められた水に相当する。回折像には、グラフェン以外のスポットは認められず、セル内にある水は規則構造を持たない液体の状態にあることを示している。実際、閉じ込められた水の様子を観察していると、気泡がセル内を動き回る様子が観察でき、閉じ込められた水は、まさに液体であることを直接確認できた。

大きな水では確かに液体であることがわかったが、極めて小さな領域に閉じ込められた水はどうだろうか？これを調べるために、10 nm 以下のセルに閉じ込められた水の観測を行った。図 4 に 10 nm 以下の微小セルに閉

図 4. 微小液体セルの TEM 像



じ込められた水の TEM 像を示す。大きなセルに閉じ込められている場合とは異なり、明確な格子模様が観測された。電子線回折像には、明確なスポットが観測されたことから、セル内部に規則構造をもつ結晶様のものが存在することがわかった。回折スポットの詳細な解析の結果、結晶は六方晶の氷と考えると矛盾のないものであることが明らかになった。極微小な疎水空間に閉じ込められている

こと、高圧状態にあること、などが結晶化に寄与していると考えられる。

このように、当初の生体分子の観察を目的としていたときには予想できなかったことを見出すことに成功した。これは、グラフェン液体セルが、微小空間に閉じ込められた物質の相挙動を直接観測できる有力な手法を提供することを示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Y. Sasaki et. al., Efficient preparation of graphene liquid cell utilizing direct transfer with large-area well-stitched graphene, *Chem. Phys. Lett.*, 650, 107-112 (2016)、査読有り

〔学会発表〕(計 5 件)

Yuki Sasaki et. al., Imaging graphene sandwiched water by HR-TEM, 6th A3 symposium on Emerging Material, 九州大学(福岡県春日市), 2015.11.10

Yuki Sasaki et. al., Applications and preparations of graphene-sandwiched-type environmental cells, NT15, 豊田講堂(名古屋大学), 2015.7.1

Yuki Sasaki et. al., Direct and real-time TEM observation of aqueous solution sandwiched by graphene layers, 第 48 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東大本郷キャンパス、2015.2.21-23

Yuki Sasaki et. al., Applications and preparations of graphene-sandwiched-type environmental cells, NT15, 豊田講堂(名古屋大学), 2015.7.1

佐々木 祐生、北浦 良、Jong Min Yuk、Alex Zettl、篠原 久典、「グラフェンサンドイッチ構造を利用した液体の透過型電子顕微鏡観察手法の開発と応用」、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東工大 大岡山キャンパス(東京都目黒区)、2016/3/19-22

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/japanese/people/kitaura/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

北浦 良 (Kitaura, Ryo)

名古屋大学・理学系研究科・准教授
研究者番号：50394903

(4)研究協力者

佐々木祐生(Sasaki, Yuki)