

**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：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13304

研究課題名(和文) グラフェンの人工血管の開発

研究課題名(英文) Development of artificial blood vessels from graphene

研究代表者

吾郷 浩樹 (Ago, Hiroki)

九州大学・グローバルイノベーションセンター・教授

研究者番号：10356355

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)：炭素からなる究極的な二次元原子膜材料であるグラフェンは、高い電気・熱伝導性、機械的柔軟性、光透過性などを示し、大きなポテンシャルをもつ材料である。本研究では、Niなどの金属細線を用い、熱CVD法によって細線上に多層グラフェンを選択的、かつ均一に合成する方法を開発した。その後、金属細線のエッチングを行い、人工血管に向けたグラフェン・マイクロチューブ構造体を作製した。さらに、多層グラフェンの歪みセンサーへの応用の可能性やその応答性向上のための新たな手法も提示することができた。

研究成果の概要(英文)：Graphene is a single atom-thick, two-dimensional (2D) material made only of carbon atoms. Graphene shows high electrical and thermal conductivities, good mechanical flexibility, and optical transparency, which promise many applications. In this work, we have developed a new method to synthesize multi-layer graphene with a micro-tubular structure. This structure can be applied to artificial blood vessels. Moreover, using multi-layer graphene, we have succeeded in demonstrating the mechanical strain sensors with high strain sensitivity.

研究分野：ナノマテリアル化学

キーワード：ナノカーボン応用 グラフェン 触媒成長 CVD

### 1. 研究開始当初の背景

炭素からなる究極的な二次元原子膜材料であるグラフェンは、高い電気・熱伝導性、機械的柔軟性、光透過性などを有する非常に大きなポテンシャルをもつ材料である。しかし、これまでの研究の多くは、その高いキャリア移動度などの優れた電子物性からエレクトロニクス分野への応用が中心であり、生体親和性やガスバリア性といった利点があるにもかかわらず、グラフェンのバイオ分野等への応用研究はほとんど行われてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、グラフェンのもつ機械的柔軟性、ガスバリア性、疎水性表面などの特徴を活かし、図1のようにグラフェンからなる機能性チューブを合成し、人工血管などバイオテクノロジー分野への応用展開を提案することを一つの目的とした。具体的には、金属細線を用いた化学蒸着法(CVD法)によって曲面上にグラフェンを合成することを試み、これまで平面状の金属触媒でしか行われてこなかったグラフェンCVD(図1左)を、金属細線のような曲面上にグラフェンを成長させる(図1右)という新規な試みを行う。そして、金属細線をエッチングし、自立したグラフェンチューブが生成可能かどうかを検討する。可能であれば、そのチューブ構造の中に液体を流せるかの検討も行う。上記に加えて、チューブの機械強度や電気伝導性にも着目し、新分野での応用可能性を探索することをもう一つの目的とした。

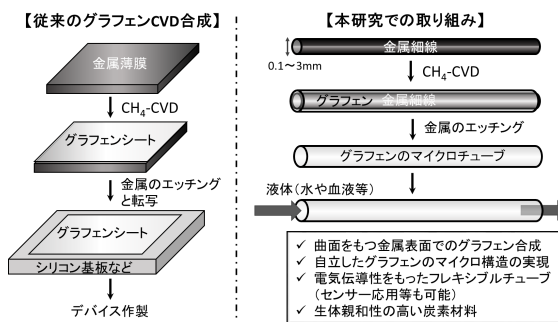


図1 本研究のコンセプト(従来のグラフェン成長(左)と本研究で試みたチューブ状グラフェン成長(右))

### 3. 研究の方法

本研究では、以下のプロセスで、グラフェンのマイクロチューブ構造体の合成と液体のハンドリングを行うことにした。

- 種々の金属細線上で熱CVD法を行い、金属表面に均一な多層グラフェンを合成する方法を開発する
- 金属細線をエッチングする方法の開発とそのグラフェン構造への影響を検討する。
- 液体をチューブ内に導入できるかどうかを調べる。

かを調べる。

(d) 多層グラフェンの電気伝導度や機械強度などを評価し、ヒューマンインタフェースを指向したフレキシブルデバイスの可能性を探索する。

### 4. 研究成果

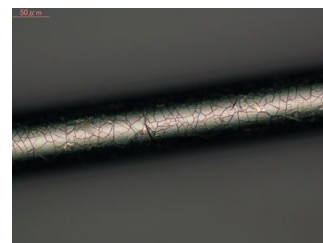
(1) 金属細線を用いた多層グラフェンのCVD成長に関する研究

チューブ構造を有するグラフェンを合成するため、まず熱CVD法により金属細線の表面に多層グラフェンを合成することを試みた。ここではNi、Fe、Cuの三種類の金属細線を用い、メタン濃度、水素濃度、合成温度がグラフェン成長に与える影響について系統的に検討を行った。しかし、均一な多層グラフェンの成長は容易ではないことが明らかとなった。これは、金属細線が多結晶であること、そしてその表面が粗いことに起因する。図2はNi細線で合成した結果の一例であるが、グラフェンがNi細線全面を被覆できていないことが分かる。



図2 Ni細線を用いた熱CVDの結果

そこで、金属細線の表面研磨等の前処理、メタン濃度や反応時間の更なる検討を行うことで、より均一性に優れたチューブ状多層グラフェンを合成することを目指した。検討の結果、図3に示すように金属細線の表面全面を覆う多層グラフェンを合成することに成功した。ラマンスペクトルでも、グラフェン由来のGバンド( $1585\text{ cm}^{-1}$ )と2Dバンド( $2675\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ )がそれぞれ明瞭に観察されており、またGバンドの強度が2Dバンドより強いことから多層のグラフェンの合成を確認できた。なお、多層グラフェンの表面には膜状構造を反映したリンクルも観察されている。



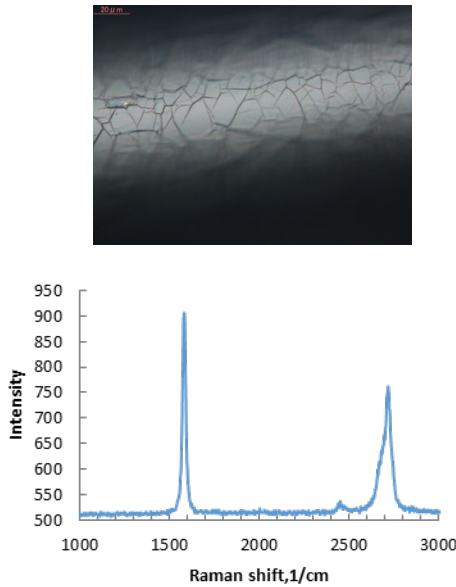


図3 最適化後の Ni 細線表面の多層グラフェンの顕微鏡写真、および多層グラフェンのラマンスペクトル

次に、この多層グラフェンのチューブ構造を得るため、内部の金属細線のウェットエッチングを試みた。エッチングは可能であることは確認できた。しかし、エッチングが進行すると、グラフェンに歪みが生じ、一部でひしゃげた構造になることが明らかとなった。多層グラフェンは力学的に強固な構造を持つと期待できるものの、そのグレインサイズは小さく、多層化によって柔軟性が失われたためと解釈できる。上記の結果から、自立したチューブ構造を得るためには、ポリジメチルシロキサン (PDMS) などの高分子でグラフェンを力学的に補強する必要があることが判明した。このような事情から、液体を流入することはできなかったものの、曲面でのグラフェン成長を実現できたことやグレインバンドリーの重要性などを見出したことは非常に有意義といえる。平面触媒上においてもシート抵抗を下げるために、グラフェンの多層化が望まれており、本研究はこの方向性に一つの指針を与えるものである。

### (2) 多層グラフェンの歪みセンサーに関する研究

多層グラフェンは単層グラフェンよりも高い電気伝導度を示すことから、これを歪みセンサーとして用いる研究も行った。図4にグラフェンの歪みセンサーの構造を示す。合金触媒を用いて合成した多層グラフェンをシリコンゴムである PDMS に固定することは、お互いに表面エネルギーが小さく、困難であった。接着法を工夫してシリコンゴムにグラフェンを固定し、さらに抵抗測定用の端子をつけて、治具を用いて引張りによる歪み印加と緩和を繰り返した。

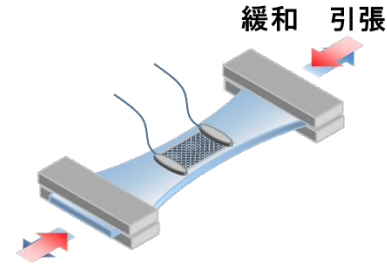


図4 多層グラフェンを用いた歪み印加の実験セットアップの模式図

その結果、歪みの印加により、明瞭な抵抗値の変化を観測できた。つまり引っ張りによって抵抗値が上昇し、緩和させると元の抵抗値に戻ることが実験的に示された。また、繰り返しの実験でも抵抗値は変わらないことが確認できた。多層グラフェンを PDMS シートに固定したデバイスでは、感度を表すゲージファクター (GF) は  $GF=5.4 \sim 6.8$  と比較的高い値を得ることが出来た。

さらに、大きな歪みを加えると、抵抗値が大きく減少した。これは、多層グラフェンにクラックが導入され、導電パスが著しく減少したことに由来すると考えられた。しかし、この積極的なクラックの導入により、機械歪みに関する感度が著しく向上することが判明した。この結果を図5に示す。青色がクラック導入前、赤色が導入後のサイクル特性で、抵抗値の変化がクラック導入によって大きくなったことが分かる。また、前述の通り、引っ張りで抵抗値が上がり、元の長さに戻すと抵抗値は元の値に戻ることも分かる。計算したところ、GF は  $15 \sim 17$  と、クラック導入前の3倍近くまで向上することを見出した。なお、このようなグラフェンの微細構造制御による GF の著しい向上はこれまで知られていなかった。

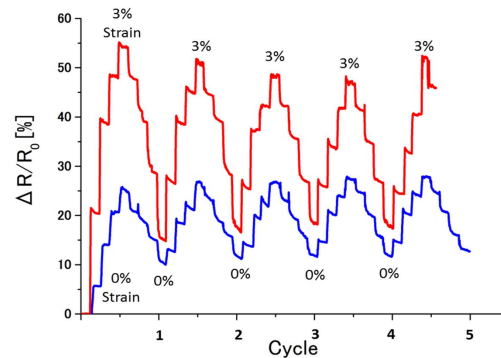


図5 多層グラフェンの歪み印加時の抵抗値変化

上記の結果は、多層グラフェンの微細構造の制御によって、歪みセンサーとして優れた特性が得られることを示すものであり、今後のウェアラブルデバイスなどのヒューマンインタフェースへの展開が期待されるもの

である。

チューブ状グラフェンに液体を流して人工血管の可能性を探索するための課題を明らかにできたこと、そして多層グラフェンが歪みセンサーとして機能することを見出した点は高く評価でき、グラフェンをはじめとした二次元材料の今後のデバイス、バイオ応用に役立つものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[ 雑誌論文 ] (計 9 件)

[1] D. Ding, P. Solís Fernández, R. Mohamad Yunus, H. Hibino, H. Ago\*  
“Behavior and role of superficial oxygen in Cu for the growth of large single-crystalline graphene”  
*Appl. Surf. Sci.*, **408**, 142–149 (2017)

DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.250 査読あり

[2] D. Ding, P. Solís Fernández, H. Hibino, H. Ago\*

“Spatially-controlled nucleation of single-crystal graphene on Cu assisted by stacked Ni”

*ACS Nano*, **10**, 11196–11204 (2016)

DOI: 10.1021/acsnano.6b06265 査読あり

[3] Y. Takesaki, K. Kawahara, H. Hibino, S. Okada, M. Tsuji, H. Ago\*

“Highly uniform bilayer graphene on epitaxial Cu-Ni(111) alloy”

*Chem. Mater.*, **28**, 4583–4592 (2016)

DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01137 査読あり

[4] H. Ago\*, S. Fukamachi, H. Endo, P. Solís Fernández, R. M. Yunus, Y. Uchida, V. Panchal, O. Kazakova, M. Tsuji

“Visualization of grain structure and boundaries of polycrystalline graphene and two-dimensional materials by epitaxial growth of transition metal dichalcogenides”

*ACS Nano*, **10**, 3233–3240 (2016)

DOI: 10.1021/acsnano.5b05879 査読あり

[5] P. Solís Fernández, S. Okada, T. Sato, M. Tsuji, H. Ago\*

“Gate-tunable Dirac point of molecular doped graphene”

*ACS Nano*, **10**, 2930–2939 (2016)

DOI: 10.1021/acsnano.6b00064 査読あり

[6] H. Wang, K. Kurata, T. Fukunaga, H. Takamatsu,\*, X. Zhang,\*, T. Ikuta, K. Takahashi, T. Nishiyama, H. Ago, Y. Takata

”*In-situ* measurement of the heat transport in defectengineered free-standing single-layer graphene”

*Sci. Rep.*, **6**, 21823 (2016)

DOI: 10.1038/srep21823 査読あり

[7] H. Wang, K. Kurata, T. Fukunaga, H. Takamatsu,\*, X. Zhang,\*, T. Ikuta, K. Takahashi, H. Ago, Y. Takata

“A simple method for fabricating free-standing large area fluorinated single-layer graphene with size-tunable nanopores”

*Carbon*, **99**, 564–570 (2016)

DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.070 査読あり

[8] H. Ago\*, Y. Ohta, H. Hibino D. Yoshimura, R. Takizawa, Y. Uchida, M. Tsuji, T. Okajima, H. Mitani, S. Mizuno

“Growth dynamics of single-layer graphene on epitaxial Cu surfaces”

*Chem. Mater.*, **27**, 5377–5385 (2015)

DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01871 査読あり

[9] R. Mohamad Yunus, H. Endo, M. Tsuji, H. Ago\*

”Vertical heterostructure of MoS<sub>2</sub> and graphene nanoribbons by two-step chemical vapor deposition for high-gain photodetectors”

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 25210–25215 (2015)

DOI: 10.1039/C5CP03958D 査読あり

[ 学会発表 ] (計 2 5 件)

[1] (招待講演) H. Ago

”Exploring the growth of high-quality graphene and 2D heterostructures for electronic applications”

The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology, 2017/3/20, Fukuoka, Kyushu University, Centennial Hall

[2] (招待講演) H. Ago

“Synthesis and application of graphene and 2D heterostructures”

ISPlasma2017/IC-PLANTS2017, 2017/3/5, Nagoya, Chubu University

[3] S. Nakandakari, P. Solis Fernandez, A. Sukma, Aji, H. Ago

”Graphene-Based Flexible Strain Sensors”

18th CSS-EEST, 2016/12/5

Shanghai, China

[4] (招待講演) H. Ago, Y. Takesaki, K. Kawahara, H. Hibino, S. Okada, M. Tsuji

“Highly uniform bilayer graphene on epitaxial Cu-Ni(111) alloy”

7th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, 2016/11/1

Buyeo, Korea

- [5] (招待講演) H. Ago  
"Epitaxial growth of graphene and related 2D materials for electronic applications"  
The 6th NIMS-UR1-CNRS-SG Workshop, 2016/10/28  
Fukuoka, ACROS Fukuoka
- [6] (招待講演) 吾郷浩樹  
"二次元原子膜の CVD 成長とそのフロンティア"  
第 7 回 分子アーキテクニクス研究会、2016/10/21  
福岡, 九州大学筑紫ホール
- [7] 仲村渠翔, P. Solís Fernández, A. Sukma, Aji, 吾郷浩樹  
"グラフェンのフレキシブル歪みセンサーへの応用"  
第 7 回 分子アーキテクニクス研究会、2016/10/20  
福岡, 九州大学筑紫ホール
- [8] (招待講演) H. Ago  
"Synthesis and processing of graphene and related 2D materials for electronic applications"  
4th Malaysia 2D Materials and Carbon Nanotube Workshop (2DMC2016), 2016/10/17  
Kuala Lumpur, Malaysia
- [9] (招待講演) 吾郷浩樹  
"二次元物質の CVD 成長とそのフロンティア"  
第 77 回 応用物理学会秋季学術講演会 シンポジウム「機能性原子薄膜材料の新展開 - 成膜技術 - 」, 2016/9/14  
新潟, 朱鷺メッセ
- [10] (招待講演) 吾郷浩樹  
"高度に制御されたグラフェンの CVD 成長とヘテロ構造への展開"  
学振 167 委員会 (ナノプロブテクノロジー) 研究会「二次元層状物質の新展開」, 2016/7/19  
東京, 東京工業大学キャンパスイノベーションセンター
- [11] (招待講演) H. Ago  
"Vertical and In-Plane Heterostructures of Graphene and MoS<sub>2</sub>"  
IUMRS-IECM2016 (IUMRS International Conference on Electronic Materials), 2016/7/6  
Singapore, SUNTEC Singapore Convention Centre
- [12] (招待講演) 吾郷浩樹  
"熱 CVD 法によるグラフェンなどの二次元原子薄膜の創製とその成長メカニズム"  
資源・素材学会 平成 28 年度春季大会, 2016/3/28  
東京, 東京大学本郷キャンパス
- [13] (招待講演: チュートリアル) 吾郷浩樹  
"グラフェン CVD 成長と評価、そして応用"  
第 50 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, 2016/2/20  
東京, 東京大学伊藤国際学術研究センター-伊藤謝恩ホール
- [14] (招待講演) 吾郷浩樹  
"グラフェンからはじまる二次元材料の新たな世界"  
ナノテク展 2016 ナノ学会シンポジウム, 2016/1/28  
東京, 東京ビックサイト
- [15] (招待講演) H. Ago  
"Exploring the growth of graphene and related 2D materials for electronic applications"  
Pacifichem2015 (Carbon Nanotubes: Preparation, Characterization and Applications), 2015/12/15-20  
Hawaii, USA
- [16] (招待講演) H. Ago  
"Epitaxial CVD Growth of High-Quality Graphene and Recent Development of 2D Heterostructures"  
IEDM 2015 (International Electron Devices Meeting 2015), 2015/12/9  
Washington DC, USA
- [17] (招待講演) H. Ago  
"Vertical and in-plane heterostructures of graphene and MoS<sub>2</sub>"  
The 6th A3 Symposium on Emerging Materials - Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment, 2015/11/11  
Fukuoka, Kyushu University Chikushi Hall
- [18] (招待講演) H. Ago  
"Exploring the growth of graphene and related 2D materials for electronic applications"  
1st EU-Japan Workshop on Graphene and Related 2D Material, 2015/10/31  
Tokyo, Sapia Tower
- [19] (招待講演) H. Ago  
"Exploring the Growth of Graphene and Related 2D Materials for Electronic Applications"  
11th International Conference of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim-11), 2015/9/1  
Jeju, Korea
- [20] (招待講演) H. Ago  
"Synthesis, Characterization, and Applications of Single- and Double-Layer Graphene Grown on Epitaxial Metal Films"  
227th ECS Meeting, 2015/ 5/27  
Chicago, USA

〔図書〕(計1件)

[1] 吾郷浩樹

"高品質グラフェンのCVD成長"

「カーボンナノチューブ・グラフェンの応用  
研究最前線」

(株)エヌ・ティー・エス, 450 ページ (2016)

〔その他〕

ホームページ

九州大学グローバルイノベーションセンタ  
ー(吾郷研究室)

<http://www.gic.kyushu-u.ac.jp/ago/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

吾郷 浩樹 (Hiroki Ago)

九州大学・グローバルイノベーションセンタ  
ー・教授

研究者番号：

10356355