

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K21213

研究課題名（和文）酸化グラフェンから創製する高温超電導ダイヤモンドの開発

研究課題名（英文）Development of high-temperature superconducting diamond created from graphene oxide

研究代表者

速水 真也（Hayami, Shinya）

熊本大学・大学院先端科学研究部（理）・教授

研究者番号：30321912

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：酸化グラフェン（GO）をヒドラジンなどにより化学還元することで窒素原子をGO骨格内にドーピングすることに成功した。この窒素ドーピングGOを高温高压法によりダイヤモンドに相転移させることで窒素ドーピングダイヤモンドの合成に成功した。XPSにより窒素原子はダイヤモンド骨格内にドーピングされていることを確認し、磁化率測定によりマイスナー効果の測定を行った。130Kと30Kに磁化率の減少が確認され、それぞれバルクダイヤモンドとナノダイヤモンドに対応すると考えられるが、この磁化率の減少がマイスナー効果であるか再確認が必要である。今後詳細に検討を行っていく必要がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ドーピング酸化グラフェンに基づいたホウ素ドーピングのみならず窒素ドーピングや酸素ドーピングのダイヤモンドの合成および高温超伝導の発現さらには強磁性や強誘電性を目指し研究を行う。本研究を遂行することにより、原子を自在にドーピングさせることにより種々の原子をドーピングした酸化グラフェンを出発物質として、原子ドーピング次元制御による多機能性ダイヤモンドを開発することができる。したがって、原子を0次元から3次元まで思い通りに配列させる技術や、次元を自在に制御する次元化学の技術を開発することによって、新たな機能性炭素材料の開発や物性・機能の発現が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We succeeded in doping nitrogen atoms into the GO skeleton by chemical reduction of graphene oxide (GO) with hydrazine. The nitrogen-doped GO was successfully synthesized by the phase transition to diamond using a high-temperature and high-pressure method, and the nitrogen atoms were confirmed to be doped in the diamond framework by XPS, and the Meissner effect was measured by measuring the magnetic susceptibility. However, it is necessary to reconfirm whether this decrease in magnetic susceptibility is due to the Meissner effect or not. Further detailed investigation is needed.

研究分野：機能性材料

キーワード：ダイヤモンド 酸化グラフェン 超伝導 磁性

## 1. 研究開始当初の背景

科学技術におけるイノベーション創出をもたらすものは、科学技術的に新しいコンセプトをもたらす基礎・応用的研究である。炭素材料は色々な分野でイノベーションをもたらす材料として注目されており、なかでも、ダイヤモンドは、 $sp^3$  炭素骨格へのドーピングや表面修飾の特性やそれらの電荷による静電的相互作用により、様々な機能が期待できる。これらのダイヤモンドの機能を巧みに組み合わせることが可能であり、イノベーションをもたらす材料として極めて大きな可能性を有している。また近年では、レーザー照射による新たな炭素材料として Q カーボンも開発されており、真の有用な材料としてエネルギーデバイスや触媒の技術革新が渴望されているなか、ダイヤモンドや Q カーボンの機能開拓や材料開発に関する研究に対して非常に関心が高まってきている。ダイヤモンドは、高い屈折率を持つため、プリリアントカットと呼ばれる加工により美しく輝く宝石として古くから多くの人々に知られている。強い絶縁性を示すダイヤモンドは、ホウ素や窒素などをドーピングすることで半導体となり、高濃度ボロンドープダイヤモンド (BDD) は、超伝導転移を示すことが発見された。さらにレーザー溶融法による BDD は強磁性の性質を示すことが確認された。また炭素が抜けてできた空孔 (V) と窒素 (N) の対からなる NV 中心と呼ばれるものがあり、NV 中心の注目すべき点として、一つ一つの NV 中心を光学的に室温で観測でき、NV 中心が持つ一つ一つのスピンを室温で操作及び検出できる。それらの優れた特性から、NV 中心は磁場などの超高空間分解・超高感度センサや Spin-Qubit などの量子情報素子への応用も期待できる。現在、ダイヤモンドを合成する方法として、工業的には高温高压合成法と呼ばれる 1500 以上、5~6 GPa 以上の条件で、グラファイトなどの炭素材料からダイヤモンドが合成されている。また化学気相成長 (CVD) 法と呼ばれる気相で基板上に化学蒸着させ成長させる方法やレーザー照射法による Q カーボンも合成されている。しかしこれらの手法ではダイヤモンドや Q カーボンにドーピングできる元素の種類や量は限られるという課題がある。そこで研究代表者は、ドープダイヤモンドや Q カーボンの出発炭素材料として、酸化グラフェン (GO) などのナノ炭素材料に着目した。GO ナノシートは、その表面に多数の酸素官能基 (エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基など) を有しており、 $sp^3$  のドメインが広がっている。また GO の還元体である rGO は、GO を様々な手法 (化学還元、熱還元、光還元など) で還元することで得られ、例えば化学還元としてヒドラジン ( $NH_2-NH_2$ ) を用いて還元すると、酸素官能基の脱離に加えて GO の格子内に窒素をドーピングすることができる。そのほか、同様にホウ素やリンあるいはハロゲンなどもドーピングすることができる。

## 2. 研究の目的

ドープ酸化グラフェンなどのナノ炭素材料からしか成し得ない高効率で高濃度な方ソドープのみならず窒素ドープや酸素ドープされたダイヤモンドや Q カーボンの合成、およびそれらの NV 中心における Spin-Qubit の発現や高温超伝導の発現、さらには強磁性や強誘電性を目指し研究を行う。本研究を遂行することにより、原子を自在にドーピングさせることにより種々の原子をドーピングした酸化グラフェンなどのナノ炭素材料を出発物質として、原子ドープ次元制御による多機能性ダイヤモンドや Q カーボンを開発することができる。したがって、原子を 0 次元から 3 次元まで思い通りに配列させる技術

や、次元を自在に制御する次元化学の技術を開発することによって、新たな機能性炭素材料の開発や物性・機能の発現が期待できる。したがって本研究では、GO ナノシートを様々な方法で還元することで、窒素や酸素などの電子リッチな元素をドーブした X-rGO ナノシートからドーブダイヤモンドを合成し、また液中プラズマ法や爆轟法により表面修飾ダイヤモンドし、高温超伝導をはじめ、強磁性、強誘電性、発光性および触媒機能などを発現させることを目的とする。基盤となるナノシート上に、異なる原子あるいは種々の分子などの異種物質を化学的にハイブリッド化することで、次元制御することで特異なバンド構造や局在スピンさらにはダイポールが発現する。これを“原子配列次元制御”と定義し、原子配列次元制御に基づく機能開発を行うことで、ナノシートの特徴を最大限に活かしつつ、ハイブリッド原子配列次元制御における単一ナノシートでは実現不可能な機能発現を目指す。

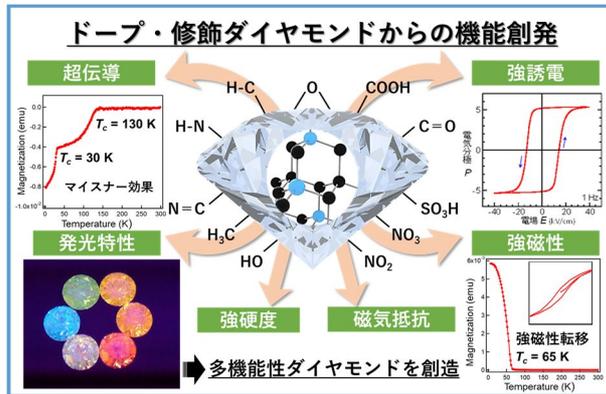


図1 本研究の目的

### 3. 研究の方法

本研究では、酸化グラフェン (GO) を種々の元素でドーブすることにより原子の自在配列に基づいたドーブ酸化グラフェンを構築し、高温高压法やレーザー溶融法などを用いてドーブダイヤモンドの高温超伝導の発現を目指す。これまでに明らかにされたナノシートの構造や特性、および、申請者のこれまでの研究から得た知見に従い、

GOナノシートへの種々の原子のドーピング

ドーブ酸化グラフェンのダイヤモンドへの相転移

ドーブダイヤモンドの高温超伝導発現および強磁性、強誘電性、発光などの発現

液中プラズマ法および爆轟法による表面修飾ダイヤモンドの触媒特性

ARPESおよびSTEMによるドーブダイヤモンドの観察

材料インフォマティクスに基づいたドーブダイヤモンドの開発

に研究開発の焦点を当てる。

では、多彩な酸素官能基を有した GO ナノシートを様々な還元手法により、還元体である rGO に種々の原子をドーブした N-rGO、B-rGO や O-rGO などを合成する。

では、種々の原子がドーブされた X-rGO を、高温高压法や爆轟法により次元制御に基づき相転移させ、ドーブダイヤモンドを開発する。

では、ドーブダイヤモンドの物性評価(高温超伝導、強磁性、強誘電、発光)を行う。また第一原理計算に基づいたメカニズムの解明も行う。

では、液中プラズマ法や爆轟法により表面修飾ダイヤモンド合成を行う。表面修飾ダイヤモンドでは、その酸素官能基から酸化触媒能や親水性置換基によるイオン伝導が期待できる。

では、放射光による ARPES 測定により、ドーブ・表面修飾ダイヤモンドのバンド構造を明らかにし、また STEM あるいは ETEM による表面観察により反応メカニズムを解明する。

では、第一原理計算および材料インフォマティクスを駆使し、実験と理論的裏付けや予測などを行い、材料開発などにフィードバックする。

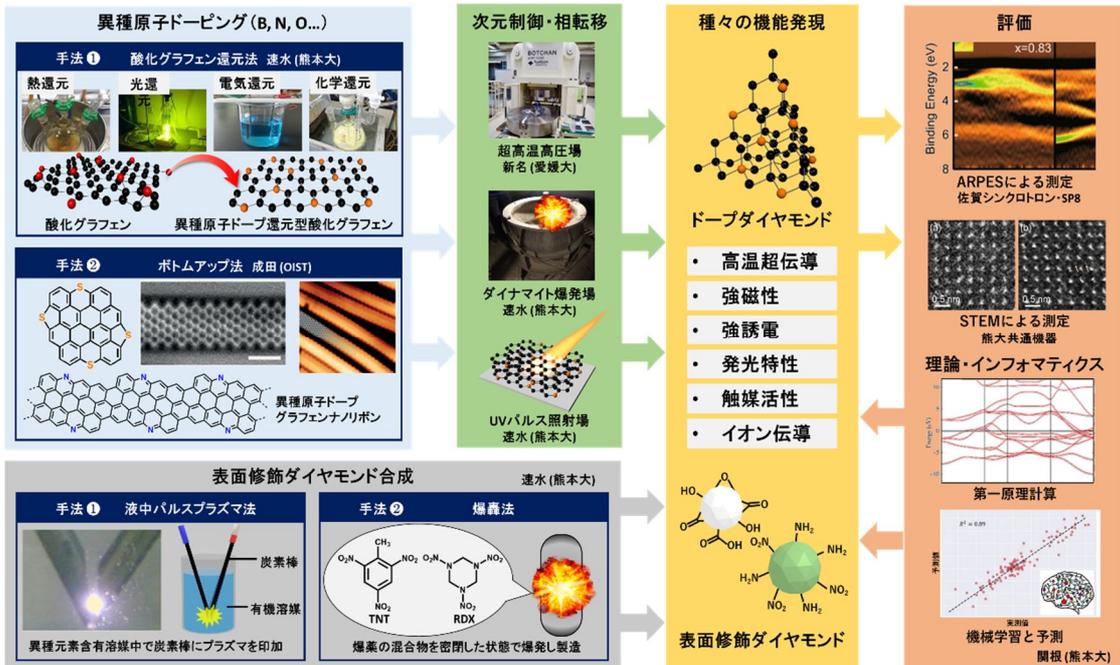


図7 本研究の実験内容

#### 4. 研究成果

研究代表者は、GO ナノシートに関する基礎物性から応用に関する研究を行ってきた。GO ナノシートや GO 膜におけるイオン伝導では、ナフィオンを上回るイオン伝導性を見出した。また還元体の rGO では、その還元手法により p 型、n 型およびアンバイポーラーな半導体特性の制御にも成功している。さらに GO の酸素官能基は負に帯電しており、様々な金属イオンと静電的相互作用によりハイブリッドを形成し、その還元体である rGO のハイブリッドでは rGO ナノシート上に金属酸化物や金属ナノ粒子が担持することを見出した。GO や rGO ナノシートの合成では、液中プラズマにより、様々な原子をドーピングすることにも成功し、水熱合成や凍結乾燥での GO や rGO ナノシートから形成された 3D 構造体の開発にも成功した。そこで得られた材料におけるダイヤモンド相転移の研究に着目し、まずは N-rGO から窒素ドーピングダイヤモンドを合成した。プレリミナリーな結果ではあるが、

ナノ粒子相では  $T_c = 30$  K、バルク相では  $T_c = 130$  K のマイスナー効果を観測した。また GO から高温高压により合成したダイヤモンドは  $T_c = 65$  K の強磁性転移を示した。さらにホウ素ドーピングや酸素ドーピングのダイヤモンドの合成にも取り組んでいる。これらの結果は、ドーピングダイヤモンドにおける多彩な機能性材料の開発の有効性を示唆しており、早急にドーピングあるいは表面修飾ダイヤモンドの研究開発を推進する必要性がある。

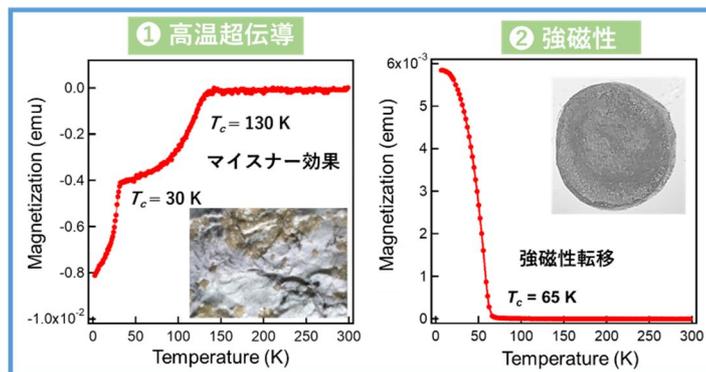


図8 本研究成果

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 7件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Rabin Nurun Nahar, Islam Md. Saidul, Fukuda Masahiro, Yagyu Junya, Tagawa Ryuta, Sekine Yoshihiro, Hayami Shinya	4. 巻 12
2. 論文標題 Enhanced mixed proton and electron conductor at room temperature from chemically modified single-wall carbon nanotubes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 8632 ~ 8636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA00521B	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
1. 著者名 Islam Md. Saidul, Yagyu Junya, Sekine Yoshihiro, Sawa Shinichiro, Hayami Shinya	4. 巻 3
2. 論文標題 High water adsorption features of graphene oxide: potential of graphene oxide-based desert plantation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 3418 ~ 3422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2MA00126H	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
1. 著者名 Atiqur Rahman Mohammad, Islam Md. Saidul, Fukuda Mashahiro, Yagyu Junya, Feng Zhiqing, Sekine Yoshihiro, Lindoy Leonard F., Ohyama Junya, Hayami Shinya	4. 巻 87
2. 論文標題 High Proton Conductivity of 3D Graphene Oxide Intercalated with Aromatic Sulfonic Acids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 e202200003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202200003	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
1. 著者名 Yagyu Junya, Islam Md. Saidul, Yasutake Hiroki, Hirayama Haruka, Zenno Hikaru, Sugimoto Akira, Takagi Shunji, Sekine Yoshihiro, Ohira Shin-Ichi, Hayami Shinya	4. 巻 95
2. 論文標題 Insights and Further Understanding of Radioactive Cesium Removal Using Zeolite, Prussian Blue and Graphene Oxide as Adsorbents	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 862 ~ 870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220058	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

1. 著者名 Atiqur Rahman Mohammad, Nahar Rabin Nurun, Islam Saidul, Fukuda Mashahiro, Yagyu Juny, Feng Zhiqing, Sekine Yoshihiro, Lindoy Leonard F., Ohyama Junya, Hayami Shinya	4. 巻 17
2. 論文標題 Synergistic Strengthening in Graphene Oxide and Oxidized Single walled Carbon Nanotube Hybrid Material for use as Electrolytes in Proton Exchange Membrane Fuel Cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry-An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e202200376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202200376	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

1. 著者名 Fukuda Masahiro, Islam M. Saidul, Sekine Yoshihiro, Shinmei Toru, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 6
2. 論文標題 Crystallization of Diamond from Graphene Oxide Nanosheets by a High Temperature and High Pressure Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 3399 ~ 3402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202100574	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

1. 著者名 Fukuda Masahiro, Islam M. Saidul, Sekine Yoshihiro, Shinmei Toru, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 6
2. 論文標題 Crystallization of Diamond from Graphene Oxide Nanosheets by a High Temperature and High Pressure Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 3399 ~ 3402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202100574	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2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 速水真也
2. 発表標題 スーパーマテリアルとしての酸化グラフェン
3. 学会等名 炭素材料学会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinya Hayami
2. 発表標題 Graphene Oxide as a Super Material
3. 学会等名 International Workshop for Materials in Energy and Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

速水研究室 <a href="http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/~hayami/index.html">http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/~hayami/index.html</a>
--

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------