

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14500

研究課題名（和文）グラフェンにおける水素イオン透過の低速水素イオン照射を用いた機構解明

研究課題名（英文）Proton permeation mechanism of graphene revealed by ultraslow proton beam

研究代表者

寺澤 知潮（Terasawa, Tomoo）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究職

研究者番号：90772210

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：炭素原子六員環からなる原子一枚のシートであるグラフェンを水素イオンが透過する際に、軽水素イオンよりも重水素イオンの透過が遅いという同位体効果が知られている。そのメカニズムの解明のために、グラフェンに真空中で低速の水素イオンを照射するという研究手法を提案し、低速水素イオン照射装置の開発に取り組んだ。その結果、グラフェンへの低速かつエネルギー分解能の良い水素イオン照射装置の開発およびグラフェンを透過した水素イオンの検出に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンにおける水素イオン透過の同位体効果は、軽水素イオンと重水素イオンの分離膜の開発に重要である。しかし、分離能を決定的に左右する水素イオン透過メカニズムについては分かっていない点も多い。本研究で開発した低速水素イオン照射装置を用いることで、グラフェンの水素イオン透過機構の解明に新たなアプローチで取り組むことができ、学術的意義があるだけでなく、重水素イオンの分離膜の創製につながる社会的な意義がある。

研究成果の概要（英文）：When hydrogen ions permeate graphene, a single atomic sheet consisting of a six-membered ring of carbon atoms, an isotope effect is known in which deuterons permeate more slowly than protons. To elucidate the mechanism, we proposed a research method of irradiating graphene with slow protons in a vacuum and developed a slow proton irradiation system. As a result, we succeeded in irradiating graphene with slow protons with good energy resolution and in detecting protons transmitted through graphene.

研究分野：材料科学

キーワード：グラフェン 水素イオン 同位体効果

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは C 原子が六員環を組んだ単原子厚さのシートである。六員環の辺から対辺までの距離は 2.46\AA と、He 原子の直径(ファンデルワールス半径の 2 倍= 2.8\AA)よりも小さい。そのため、グラフェンは単原子厚さでありながら He 原子以上の大きさの物質を透過しないとされていた。2012 年に A.K.Geim らのグループが、軽水素イオンである H^+ であればグラフェンを透過できると報告した[S. Hu, *et al. Nature* **516**, 227 (2014)]。続けて Geim らは水素イオンの透過において重水素イオン D^+ が H^+ よりもグラフェンを透過しにくい同位体効果と、従来の材料に匹敵する同位体分離比 10 を報告した[M. Lozada-Hidalgo, *et al. Science* **351**, 68 (2016)]。この性質を用いた H^+ 分離膜は脱塩装置や重水素 D・三重水素 T の濃縮への応用が期待できる。(以下では水素同位体イオン H^+ 、 D^+ 、 T^+ の総称として「水素イオン」と記述する。)

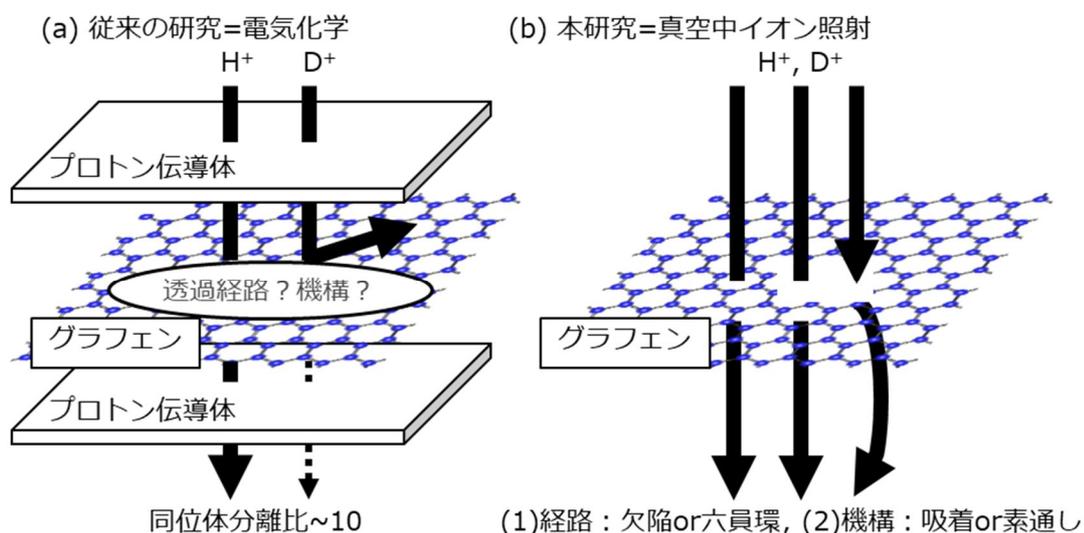


Fig. 1. (a) 従来の研究手法と(b)本研究のコンセプトの模式図。

しかし、水素イオンがグラフェンを透過する経路や機構は完全に解明されたとは言い難い。Geim らは実験から得た 0.3 eV 程度のエネルギー障壁から六員環の中心付近の電子雲の隙間を H^+ が透過するという経路を主張するが、複数の理論計算はこの過程について数 eV という高いエネルギー障壁の存在を示している [J. L. Achtyl, *et al., Nat. Commun.* **6**, 6539 (2015)]。また、グラフェン格子中の粒界や点欠陥、Stone-Wales 欠陥における七員環などは通常の六員環よりも空隙が大きく、欠陥の構造によってエネルギー障壁も同位体効果も異なるという報告もある[M. Miao, *et al., Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 16132 (2013)]。さらに、透過の機構についても、水素イオンが一旦グラフェンの端の水酸基への吸着を經由して透過する機構が提唱されている[J. L. Achtyl, *et al., Nat. Commun.* **6**, 6539 (2015)]。

以上の過去の研究を総合すると、水素イオンがグラフェンを透過する機構は未だ解決されていない。従来の研究におけるグラフェンの水素イオン透過能の評価はナフィオンや水などのプロトン伝導体中に支持された試料を用いたため(Fig. 1(a))、ナフィオンからグラフェン表面への水素イオンのホッピングなど複雑な素過程が加わり、結果の解釈が困難であった。そこで、プロトン伝導体に頼らない新たな実験的手法として、本研究では、真空中で中空に支持されたグラフェンに低速かつ 1 eV 以下のエネルギー分解能を持つ水素イオンビームを照射し、透過する水素イオンの検出によって水素イオン透過能を直接評価する全く新しい評価手法を提案した。

2. 研究の目的

真空中での分子・イオンビーム技術は、化学反応のエネルギー地形を調べるのに最も有効

な方法の一つである。前述のように水素イオンがグラフェンを透過する際のエネルギー障壁は 1eV 程度と考えられるため、これに近いエネルギーと分解能が本研究の水素イオンビームには必要である。しかし、一般的なイオン源の入射イオンビームエネルギーと分解能は、それぞれ $\sim 100\text{eV}$ と $5\sim 10\text{eV}$ に過ぎなかった(例えば[V. Grill, et. Al., Rev. Sci. Instrum. **72**, 3149 (2001)])。

そこで、本研究では、イオンビームのエネルギーと分解能を1eV未満に改善するため、(1)水素イオンを静電半球形モノクロメータに通して、加速電圧 V_a におけるエネルギー幅 ΔE が $\Delta E/V_a = 0.02$ を満たすイオン源と、(2)電位 V_s が印加された試料ステージに担持されたグラフェンを水素イオンが運動エネルギー $V_a - V_s$ で透過できる試料ステージと、(3)試料を透過したイオンをマイクロチャンネルプレートにより検出するイオン検出器との3要素からなる装置を開発する。試料電位 V_s の走査により水素イオンの運動エネルギー $V_a - V_s$ を走査し、透過イオン電流が低下する閾値から水素イオンが試料を透過する際のエネルギー障壁の高さが求まる。これによりグラフェンの水素イオン透過機構を解明することを目的とした。

なお、本研究では水素イオンのうち最も入手が容易な軽水素イオン H^+ を用いた。 H^+ 生成のために H_2 ガスで真空装置内の全圧を $10^{-3}\text{-}10^{-2}$ Pa に維持したが、このとき同時に H_3^+ も大量に生成されることが明らかになった(この現象自体は例えば[T. R. Hogness and E. G. Lunn, Phys. Rev. **26**, 786 (1925)]で既知)。そこで、本研究では当初予定の装置に直交する電場と磁場を用いてイオンの質量分離を行うウィーンフィルタを追加し、1 原子質量単位 (amu) の質量分解能を達成することも目的に加えた。

3. 研究の方法

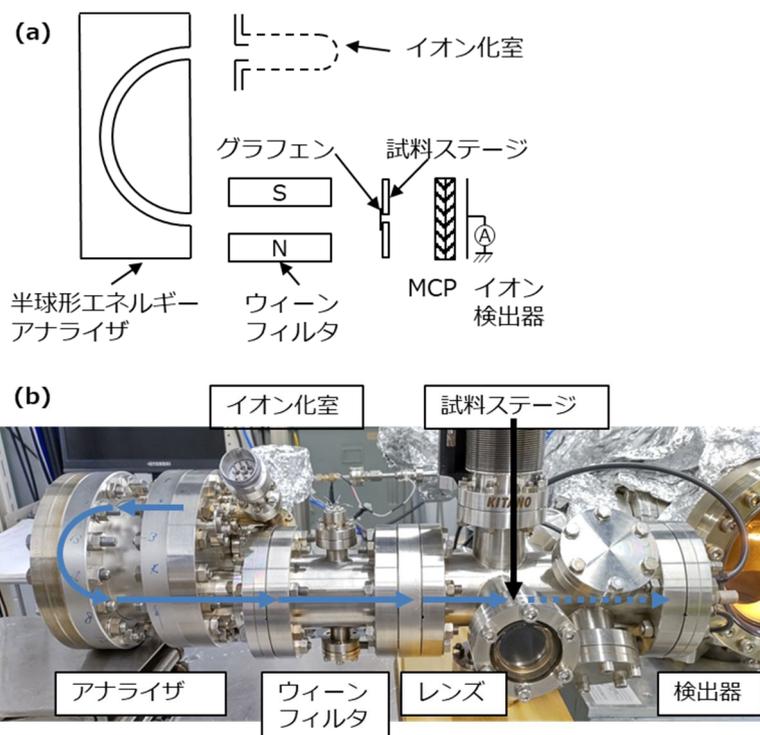


Fig. 2. (a)本研究で構築した真空中でのグラフェンの水素イオン透過能の評価装置の模式図と (b)本装置の写真。

Fig.2(a)に装置の模式図、(b)に装置の写真を示す。イオン源は電子衝撃型である。W フィラメントを用いて H_2 分子を電離させる。後述するように、 H^+ の運動エネルギー (E_{kin}) を 20eV に設定したため、加速電圧すなわちイオン化室の電位 V_a も 20eV に設定した。

イオン化室で生成されたイオンは半球型アナライザによりエネルギーを選別される。半球殻の直径 (2つの殻の中心 R) は 60mm に設計し、また入口と出口に設置したアパーチャの直径 (S) は 1mm であった。 E_{kin} を 20eV に設定したため、イオンのエネルギー分解能を表す $\Delta E/E_{\text{kin}}$ は $\Delta E/E_{\text{kin}} = S/R = 1/60$ の関係から 0.33eV になると予想された。

半球型アナライザの後、イオンは平行平板電極と磁石で構成されたウィーンフィルタを通過する。磁場は 150 Gauss である。ウィーンフィルタの内部ではイオンの運動、電場、磁場は互いに直交する。このとき、静電気力とローレンツ力とが相殺される条件を満たす速度のイオンのみがウィーンフィルタを通過できる。イオンの運動エネルギー E_{kin} が半球型アナライザで選別されているため、ウィーンフィルタが速度を選別することは結果的にウィーンフィルタが質量選別機として機能することを意味する。

質量を選別されたイオンは試料ステージを通過する。試料ステージにはグラフェン試料を支持する透過型電子顕微鏡 (TEM) 用の Cu メッシュを保持するため直径 3mm の穴が開いていた。サンプルステージは V_s にバイアスされており、試料を透過する際のイオンの運動エネルギーは $E_{kin}-V_s$ である。

試料ステージを通過したイオンがもたらすイオン電流は、マイクロチャンネルプレート (MCP) で出力パルスに変換され、プリアンプとメインアンプで増幅した後にレオメーターでカウント (Ip) に変換されて読み出された。

4. 研究成果

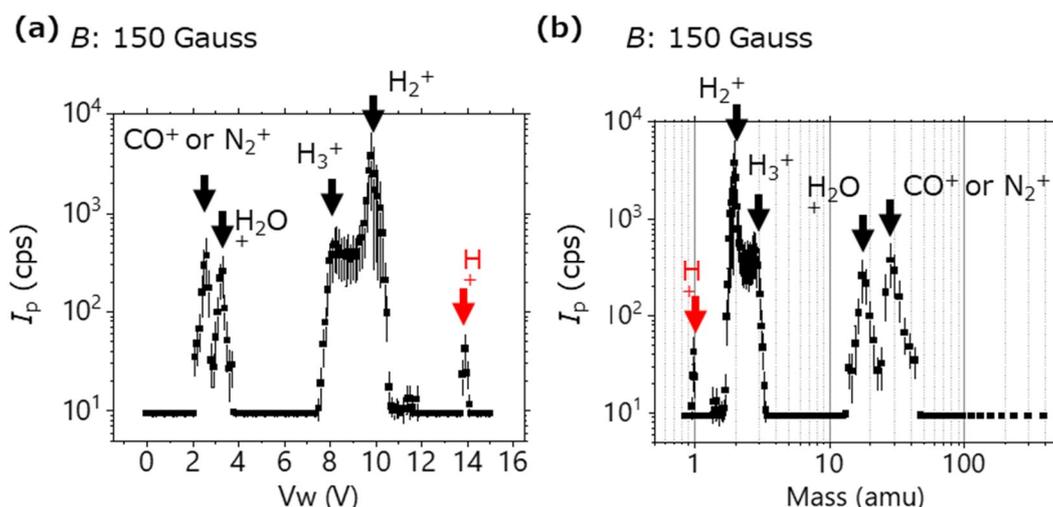


Fig. 3 . (a) 検出器における I_p をウィーンフィルタ電圧 (V_w) の関数として示したものを。ローレンツ力と静電気力とが釣り合うと、特定の質量を持つイオンがウィーンフィルタを通過することができる。(b) I_p をイオン質量 m の関数として示したものを。(b) の X 軸(対数スケール)は、 V_w が $m^{-1/2}$ に比例するという関係で(a)から m に変換された。1、2、3、18、28 の質量は、それぞれ H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ 、 H_2O^+ 、 CO^+ 、 N_2^+ に相当する。

Fig.3 は、 H_2 分圧 $10^{-3} Pa$ の条件での検出器での I_p をウィーンフィルタ印加電圧 V_w の関数として示したものである。ウィーンフィルタでイオン質量 $m^{-1/2}$ が V_w に比例することを用いて、Fig.3(a)の X 軸をイオンの質量に換算すると Fig.3(b)となる。Fig.3(b)では $m=18-30$ 付近と $1-3$ 付近にピークが観測された。 m が 18 と 28 の複数のピークは H_2 雰囲気中の不純物で H_2O^+ と CO^+ または N_2^+ であると考えられた。また、質量 1,2,3 は H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ イオンと考えられる。これらの結果は、自作のウィーンフィルタが正常に動作し、 V_w を調整することにより質量 $1-3$ 付近で $1 amu$ の分解能でイオンの質量を選択できることを示した。

Fig.4 は、試料ステージにグラフェンがない Cu メッシュを設置した際のイオン検出器で検出されたイオン電流 I_p と V_s による微分を V_s の関数として示したものである。Fig.4(a)において、 $V_s = 19V$ での I_p の減少が見られた。これは Fig.4(d)における $V_s = 19V$ 付近での負のピークに相当する。ピークを中心と幅は E_{kin} と E_{kin} に対応し、それぞれ 18.74 と $0.39 eV$ である。その結果、 E_{kin} / E_{kin} の値は 0.021 となり、 S/R が 0.017 の半球型アナライザを用いたこととよく整合した。このことから、半球型アナライザによってエネルギー分解能が良い H^+ イオンビームを得ることに成功したと言える。以上の成果は国内学会日本表面真空学会学術講演会および国際学会 ALC'21 で発表するとともに、オープンアクセスジャーナル e-Journal of Surface Science and Nanotechnology にて論文発表した。

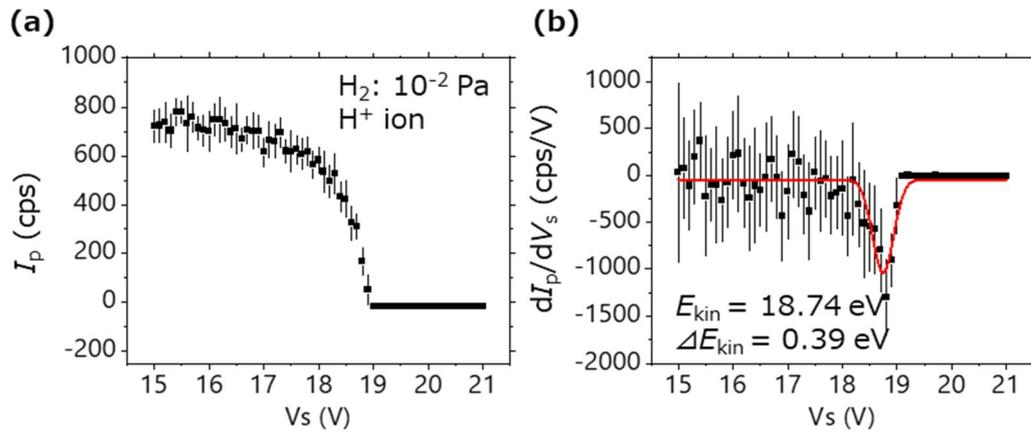


Fig. 4. (a) レートメーターで測定した I_p と (b) dI_p/dV_s を V_s の関数として示す図。(b)では、ピーク中心が 18.74eV、ピーク幅が 0.39eV である。

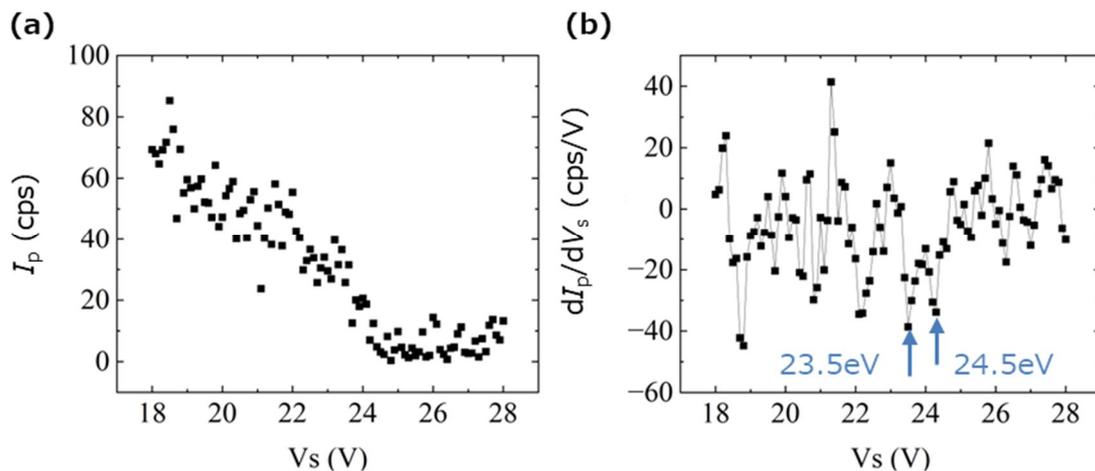


Fig. 5. (a) グラフェン透過後にレートメーターで測定した I_p と (b) dI_p/dV_s を V_s の関数として示すグラフ。(b)ではピーク中心 24.5eV の他に 23.5eV のピークが見られた。

最後にグラフェンに本装置において生成した運動エネルギー 24.5eV の低速単色 H^+ ビームを照射した際のイオン電流とその微分を Fig. 5 に示す。Fig. 5(b) ではピーク中心 24.5eV のピークの他に 23.5eV の位置にもピークが検出された。運動エネルギー 24.5eV のグラフェンの欠陥を透過したと考えられるイオンの他に、運動エネルギー 23.5eV の時にグラフェンを透過できなくなるすなわち透過障壁が 1eV である現象の可能性が示唆された。しかし、これらのピーク位置には再現性が見られるが、ピーク位置に再現性がない他のノイズ由来と思われるピークと強度的な峻別は困難であった。これは、イオン透過能が 10^{-4} 程度と低い [S. Yasuda, T. Terasawa, *et al.*, ACS nano, **16**, 14362, (2022)] ことに由来する。この問題は水素イオン照射量の改善により解決できると考えられる。

以下で、本研究の成果を総括する。半球型アナライザとウィーンフィルタで構成されるイオン源を開発した。半球型アナライザは、 E_{kin} が 18.74eV のとき、エネルギー分解能 E_{kin} として 0.39eV を達成した。ウィーンフィルタは、1-3amu 付近で 1amu の質量分解能を示した。したがって、超低速、単色、質量選択イオンビームで動作するイオン源の開発に成功したと結論づけられる。また、グラフェンを透過した H^+ イオンの検出に成功し、本手法によってグラフェンの水素イオン透過能の運動エネルギー依存性を評価できることが明らかになった。すなわち、本研究で開発された水素イオン透過能の直接評価手法により今後水素イオンの透過機構の解明の研究が進展すると期待される。ただし、水素イオンの透過確率が低いことに由来してイオン電流が小さいという問題も明らかになった。今後、水素イオン源の高輝度化により、グラフェンの水素イオン透過機構が解明されることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Terasawa Tomo-o, Fukutani Katsuyuki, Yasuda Satoshi, Asaoka Hidehito	4. 巻 20
2. 論文標題 Development of Ultraslow, Monochromatic, and Mass-selected Ion Source Toward Measurement of Hydrogen Ion Permeability of Graphene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 196 ~ 201
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2022-032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tomoo Terasawa, Katsuyuki Fukutani, Satoshi Yasuda, and Hidehito Asaoka
2. 発表標題 Development of Low Energy H+ Gun for Evaluation of H+ Permeability of Graphene
3. 学会等名 ALC'21（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺澤 知潮, 福谷 克之, 保田 諭, 朝岡 秀人
2. 発表標題 グラフェンのH+透過能評価に向けた低速H+照射装置の開発
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------