

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820348

研究課題名(和文) 構造制御された高密度欠陥グラフェンの合成とその可視化

研究課題名(英文) Structurally-controlled graphene with highly densed defects and their visualization

研究代表者

山田 泰弘 (Yamada, Yasuhiro)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90546780

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)：黒鉛を一層にした構造を有するグラフェンは電極や触媒担体などへの応用が期待されている。本研究では、5、7員環や窒素を含む芳香族化合物を原料とし、脱水素反応のみを進行させ、原料の構造を維持した状態でグラフェンを合成することを試みた。そしてこのグラフェンを電子顕微鏡や種々の分光分析に計算を組み合わせ、解析した。アズレンを原料として低温合成することにより、一般的な6員環のみからなるグラフェンとは異なるグラフェンを合成できた。含窒素グラフェンに関しては、特にフェナジンを使用することによって、1種類に近い含窒素官能基をグラフェンに導入できた。

研究成果の概要(英文)：Graphene with one layer structure of graphite is expected to be applied for electrodes and catalyst supports. This work synthesized graphene without decomposing the structures of precursors by proceeding only dehydrogenation reactions. The graphene was analyzed by combining transmission electron microscope (TEM) and various spectroscopy techniques. Unlike conventional graphene, this work could synthesize graphene using precursors of azulene at low heat treatment temperatures. The structures of graphene were revealed by TEM observation, Raman spectra, and C1s XPS spectra. Nitrogen-doped graphene with close to one type of functional groups could be synthesized using phenazine.

研究分野：炭素材料

キーワード：グラフェン 構造制御 5員環 7員環 窒素

### 1. 研究開始当初の背景

黒鉛を1層にした構造のグラフェンは、電極材料[1]や触媒担体[2]、分子篩膜[3]などの分野に革新を起こす材料として研究が進められている。グラフェンの性質を劇的に向上させる唯一の方法は、1種類の欠陥の高密度で導入することである。つまり、この欠陥導入法の確立こそがグラフェン応用研究の大きな鍵となっている。

グラフェンには、空孔欠陥、5、7員環、官能基による欠陥構造が存在する(図1)。これらの欠陥の導入法は主に2種類に分類される。1つ目はイオン照射や酸素やアンモニアとの反応による導入法(Post synthesis)である。2つ目は、基板の上にアンモニアとベンゼンの混合ガスやピリジンを流通させ高温でグラフェンを合成する化学気相成長(CVD)法[4](Direct synthesis)である。前者は、黒鉛由来のグラフェンを主に使用し、一度に大量の欠陥導入が可能であるが、複数種の欠陥が導入されるため未来の高性能材料とは成りえない。一方で、後者は構造が明確な芳香族化合物を原料とするためナノレベルでの構造制御が可能で、今後精密制御が求められる分野でますます進展すると考えられる。CVD法で合成した含窒素グラフェンは報告されているが[4]、構造制御できているとは言い難い。例えば、ピリジン様官能基は1273 Kで加熱を行うと窒素が熱分解することが報告されている。つまり高温での合成は構造変化を伴い構造制御が不可能となる。5,7員環を高密度で含むグラフェンについては申請者の知る限りでは1報も報告されていない。このグラフェンは、ヘテロ元素を導入せずに電気的特性等を劇的に変化させる唯一の方法として注目されると考えられる。平成25年度から単年度で千葉大学の科研費への応募支援プログラムや村田学術振興財団の研究助成を受けて本研究の基礎となる研究を開始しており、本研究はそれらの研究を発展させた研究となる。

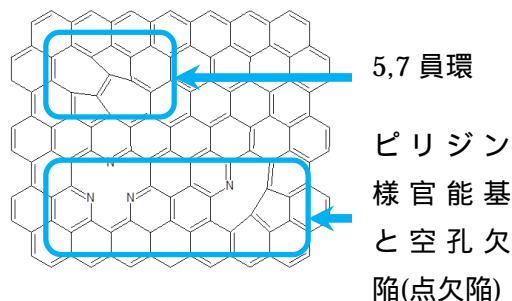


図1 グラフェンの欠陥構造の例

### 2. 研究の目的

黒鉛を一層にしたグラフェンは高比表面積、高電気伝導率などの特性から電極、触媒担体、分子篩膜への応用が期待されている。これらの特性を劇的に向上する唯一の方法は、1種類の構造制御された欠陥を高密度で

導入することである。5、7員環、空孔欠陥、官能基などの欠陥を高密度で導入する最善の方法は、原料本来の分子構造を崩すことのない脱水素反応である。本研究では、5、7員環を含むアズレンや窒素を含むピリジンなどの芳香族化合物を原料とし、脱水素反応のみを利用することにより原料の分子構造を維持した状態でグラフェンを合成しその構造をナノレベルで制御しこれらを電子顕微鏡、分光分析解析、計算で解析を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高密度欠陥含有グラフェンの合成と解析

図2の含窒素芳香族化合物やアズレンを原料に使用し、還元した銅ホイル上で高密度欠陥含有グラフェンを473-973 Kで合成した。この合成したグラフェンは、XPSやラマン分光分析で測定を行い、量子化学計算と合わせ構造の解析を行った。次に、TEM観察では、高速フーリエ変換や電子線回折像のスポット形状からグラフェンの状態を解析した。主に単層と数層の高結晶性のグラフェンの判別と(6個のスポット(単層)か12個以上(2層以上)のスポットか)、アモルファス構造かどうかの判別(リング形状(アモルファス)かスポットか(結晶性))に用いた。

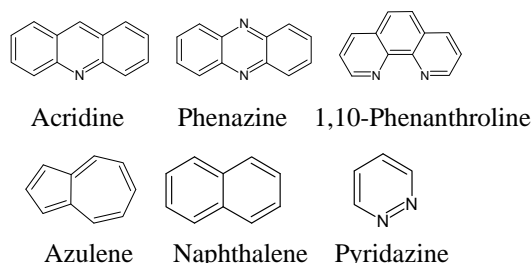


図2 本研究で使用した含窒素芳香族化合物の構造と化合物名の例

#### (2) 量子化学計算を用いた分光分析の解析

得られたグラフェンの構造を解析するために、量子化学計算を用いてXPSスペクトルの解析を行った。計算には、Gaussian09を使用し、b3lyp/6-31gdのレベルで構造最適化を行い、その後同じレベルでpop=full gfprintの計算を行った。これまで当研究室が行ってきたXPSスペクトル解析結果を用いて[5-7]、この結果にscaling factorをさらに適用して、計算値を実測値に近づけた。

### 4. 研究成果

#### (1) 高密度欠陥含有グラフェンの合成と解析

図3に合成したナフタレンとアズレンを原料としたグラフェンのXPSスペクトルを示す。アズレン由来のグラフェンのほうが、ナフタレン由来のグラフェンに比べ、半値幅が大きく、違いが出ていることがわかった。この実測値は、計算結果からも裏付けられた。図3の上部には、計算によりモデル化した5,7員環を含むグラフェンのスペクトルのシミュ

レーション結果を示した。シミュレーション結果も、アズレン由来のグラフェンのほうが半値幅が大きくなるという結果が得られたため、今回合成したグラフェンは、6員環以外の5、7員環などから形成されているグラフェンが合成できていることがわかった。

図4にはアズレンとピリダジンから合成したグラフェンのTEM像と電子線回折像を示す。電子線回折像(6個の六角形のスポット)よりグラフェンが単層であることを確認した。ピリダジン由来のグラフェンのスポットの強度に比べると、アズレン由来のグラフェンのスポットの強度が高いことがわかる。これは、アズレン由来のグラフェンに6員環以外の欠陥が含まれていることを示しており、5、7員環が含まれている可能性があることがわかる。

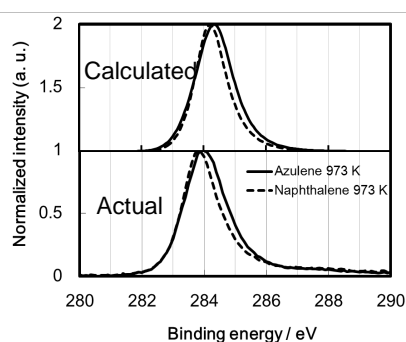


図3 アズレンとナフタレン由来のグラフェンの実測値と計算によるC1s XPSスペクトル。

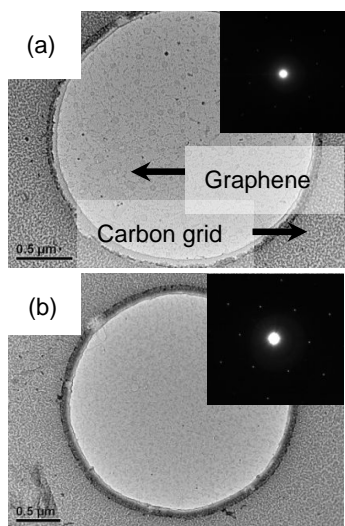


図4 原料にアズレン(a)とピリダジン(b)を使用して合成した単層グラフェンのTEM像と電子線回折像。電子線回折像の六角形のスポットが単層であることを示す。

高密度の欠陥を導入したグラフェン合成で重要になるのが、1種類の欠陥を導入するという点である。この1種類の欠陥が導入されているかどうかは半値幅を比較するこ

とにより判断が可能である。図5にPhenazineを原料としたグラフェンのN1s XPSスペクトルを示す。合成温度が473から873 Kと高温になるにつれ、その半値幅が1.8 eVから1.5 eVへと減少していることがわかる。本研究で使用しているXPSの最小の半値幅は1.2 eVであることから、1.5 eVはこの1.2 eVに近い。つまり、1種類に近い状態で官能基が導入されたことを示している。Phenazineの他にも、acridineや1,10-phenanthrolineもN1s XPSスペクトルによる解析を行ったが、どの反応温度においても1.7-2.0 eVの比較的広い半値幅を示した。つまり、phenazineは他の原料に比べると構造制御が容易であることがわかった。

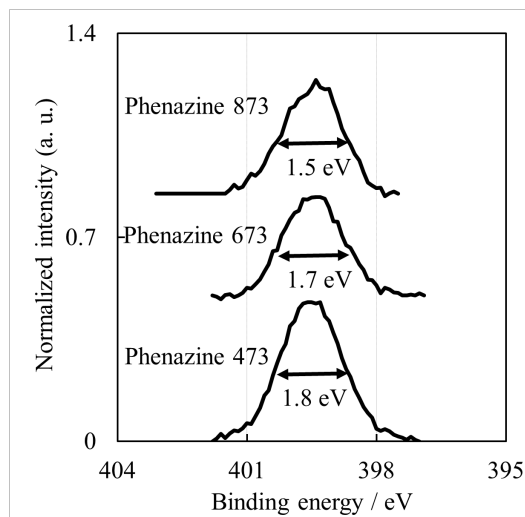


図5 Phenazineを原料としたグラフェンのN1s XPSスペクトル。

## (2)量子化学計算を用いた分光分析の解析

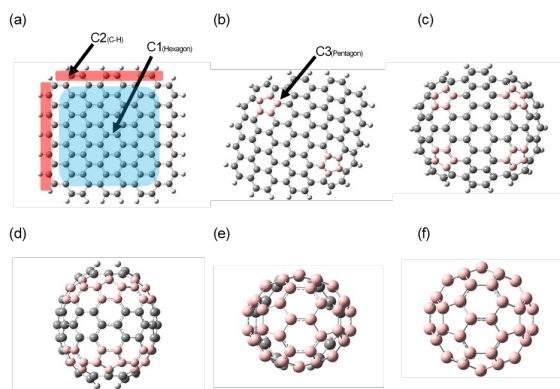


図6 XPSスペクトルのシミュレーションに使用したモデル構造。グラフェンに5員環を導入し、フルーレンへの変化。C1は、6員環の炭素、C2は水素と結合した炭素、C3は5員環と結合した炭素を示している。(a)水素で終端したグラフェン (b)2個の5員環 (c)4個の5員環 (d)6個の5員環 (e)8個の5員環 (f)12個の5員環(fullerene)。

図7にC1s XPS スペクトルのシミュレーションにより得た半値幅とピーク位置の変化を示す。横軸に導入した5員環の数、左側の縦軸はC1s スペクトルの半値幅、右側の縦軸はピークトップの位置を示している。半値幅は5員環の増加と共に増加し、その後フラレーンに近づくにつれて減少した。この2つの変化を利用することにより、グラフェン上の5員環の密度を推定できる可能性があることがわかった。本計算結果はすでに論文として掲載されている[雑誌論文]。

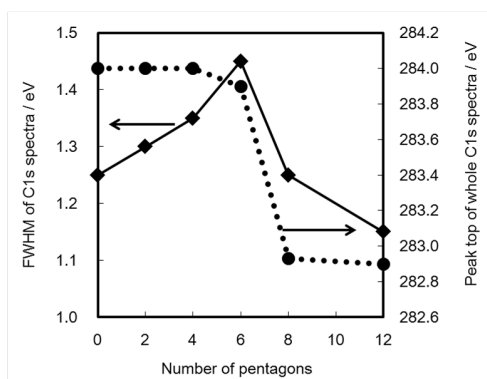


図7 C1s XPS スペクトルのシミュレーションにより得た半値幅とピーク位置の変化。

#### < 引用文献 >

- L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, ACS Nano 4 (3), 2010, 1321-1326.  
 B. Xiong, Y. Zhou, et al., Carbon 52, 2013, 181-192.  
 K. Sit, B. Wang, P. Kral, J. Am. Chem. Soc. 130, 2008, 16448-16449.  
 H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, ACS Catal. 2 (5), 2012, 781-794.  
 Y. Yamada, H. Yasuda, K. Murota, M. Nakamura, T. Sodesawa, S. Sato, J. Mater. Sci. 48(23), 2013, 8171-8198.  
 Y. Yamada, J. Kim, S. Matsuo, S. Sato, Carbon 70, 2014, 59-74.  
 Y. Yamada, S. Sato, Tanso 269, 2015, 181-189.

#### 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1件)

- J. Kim, Y. Yamada, M. Kawai, T. Tanabe, S. Sato, "Spectral change of simulated X-ray photoelectron spectroscopy from graphene to fullerene", J. Mater. Sci. 査読有, Vol. 50, 2015, pp. 6739-6747. DOI:10.1007/s10853-015-9229-0

[学会発表](計7件)

- Y. Yamada, J. Kim, A. Fujimoto, S. Satoshi, "Review for analyses of defects in carbon materials using X-ray photoelectron spectroscopy and computation", Carbon 2016, Pennsylvania, USA, July 10-15, 2016.  
 T. Tanabe, Y. Yamada, S. Sato, "Knoevenagel condensation utilizing nitrogen-containing carbon materials", Carbon 2016, Pennsylvania, USA, July 10-15, 2016.  
山田泰弘, "[Keynote lecture] Analysis of carbon materials using X-ray photoelectron spectroscopy and calculation", 炭素材料学会年会, 関西大学, 大阪, 2015年12月3日.  
山田泰弘, [依頼講演] 計算化学を用いた炭素材料の欠陥構造解析, 炭素材料学会年会 次世代の会 第1回定例会, 福岡大野城まどかぴあ, 2014年12月10日.  
 田邊剛大, 山田泰弘, Kim Jungpil, 佐藤智司, [ポスター賞] 含窒素多環芳香族化合物を塩基触媒とする Knoevenagel 縮合反応, 第41回炭素材料学会年会, 福岡大野城まどかぴあ, 2014年12月8日.  
 J. Kim, Y. Yamada, S. Sato, "X-ray photoelectron spectroscopy analyses of graphene including pentagons and heptagons", Carbon 2014, Jeju, Korea, July 1, 2014.  
 J. Kim, Y. Yamada, S. Sato, "High-density pentagons and heptagons on graphene", Carbon 2014, Jeju, Korea, July 1, 2014.

[その他]

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/~y-yamada/publication.htm>

#### 6 . 研究組織

(1) 研究代表者

山田 泰弘 (YAMADA, Yasuhiro)  
 千葉大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号: 90546780