

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05473

研究課題名(和文)3次元グラフェンが生み出す特異物性の解明と開拓

研究課題名(英文)Development of unique physical properties of three dimensional graphene

研究代表者

伊藤 良一 (ITO, Yoshikazu)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：90700170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：質量を持たないディラック電子とディラックコーン型電子状態密度を持つ2次元グラフェンに3次元構造を持たせて2次元グラフェンの特性を良く維持した3次元グラフェンを化学気相蒸着法を用いて作製しその基礎物性を明らかにした。また、磁場中で多孔質構造体をランダムに動く電子の挙動について基礎的な理解を深めた。これら基礎物性が明らかとなった3次元構造を持つグラフェンを用いて2次元グラフェンでは実現が難しかった様々な3次元構造が必要な応用デバイス(グラフェントランジスタ、テラヘルツによるグラフェン表面状上のプラズモン効果、金属を用いないグラフェン触媒など)を開発することに成功した。

研究成果の概要(英文)：3D graphene constructed by a single 2D graphene sheet preserved with graphene characters such as Dirac fermion system, high conductivity and high electron mobility has been developed to reveal the fundamental physics in the 3D graphene and to overcome limitations in 2D graphene based applications. The 3D graphene produced on porous metal by chemical vapor deposition methods has greatly extended the possible use of graphene materials in transistor, plasmon and catalysts as 3D graphene devices, and these physical properties were elucidated.

研究分野：物理化学

キーワード：グラフェン 多孔質 周期構造 3次元デバイス 化学ドーブ トランジスタ プラズモン 触媒

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは優れた電気伝導特性を持ち様々な物理特性が調べられている。近年、2次元平面を持つグラフェンに曲率を与えたときの物理挙動が理論的に予測されている。例えば、3次元周期極小曲面を持つジャイロイド構造(G-surface)についてのバンド構造を計算し、フェルミレベル近傍で多重ディラックコーンが存在することを理論的に予測されている。また、ジャイロイド構造を持つ物質はWeyl semimetal(3次元ディラックコーン)になる可能性があるとも指摘している。このように3次元周期極小曲面を持つ物質は興味深い電子物性と物理的な学術背景を持っている。しかしながら、3次元周期極小曲面を持つ物質を作製することは非常に困難であり、グラフェンを用いて作製することはこれまで不可能であった。近年、図1に示すような3次元ナノ多孔質グラフェンの作製に成功した。このナノ多孔質グラフェンはナノメートルサイズの孔を持ち1~2層で構成された3次元構造を有し、一繋がり連続体であることが明らかとなった。また、このグラフェンは3次元に入り組んだ多孔質構造を持っているにも関わらず、電子移動度を $500\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を保持しており、化学気相蒸着(CVD)法で作製された2次元グラフェンと比べると若干低いながらも電子が高速に移動でき、2次元グラフェンが持つディラックフェルミオンの状態密度を有していることが明らかとなり、その物性の起源の解明や応用デバイスの開発が望まれていた。

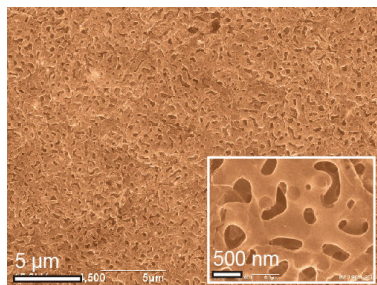


図1. 3次元ナノ多孔質グラフェンの走行型電子顕微鏡像。

2. 研究の目的

3次元周期極小曲面を持つ物質の物性は周期的連続曲面上に自由電子を束縛するモデルがどのような物理を持っているかを調べる上で非常に重要である。本研究は世界で初めて作成に成功した3次元周期極小曲面(主にジャイロイド構造で構成されている)を有している3次元ナノ多孔質グラフェンを用いて、その曲率半径を調整しながら3次元周期極小曲面が生み出す新しい2次元物質の物理的理解を目的とする。また、3次元構造体を磁場中でランダムに運動する電子についての理解を深めるために3次元構造中の運動モデルを考案しディラック電子の挙動について理解を深める研究を目的とする。

3. 研究の方法

3次元ナノ多孔質グラフェンは、ニッケルマンガン固溶体合金フィルムからマンガン腐食して得られたナノ多孔質ニッケルもしくは酸化ニッケルナノ粒子をCVD法の鋳型とし、これらの表面にグラフェンを蒸着して作製した。グラフェン成長後、塩酸を用いてニッケル基盤を溶解させて目的とする3次元ナノ多孔質グラフェンを単離した。ひも状構造の直径と孔のサイズはCVDプロセスにおける加熱による結晶粗大化を制御しながら最終的な曲率半径と孔のサイズを調整した。周期性は可能な限り均一な加熱を行うことで整えた。これらの試料を用いて物性測定を行い、デバイスを作製してそれらの特性を調査した。

4. 研究成果

(1) 曲率半径を制御した3次元ナノ多孔質グラフェンの構造情報

塩酸を用いて鋳型であるニッケルを完全に溶解させたグラフェンの走行型電子顕微鏡(SEM)像を図2に示す。3次元ナノ多孔質グラフェンは $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $100\sim 250\text{ nm}$ 、 $25\sim 50\text{ nm}$ の孔を持つことが明らかとなった。図3に孔サイズ依存した3次元ナノ多孔質グラフェンのラマン分光法による結果を示す。グラフェンの格子内にある構造欠陥の量の指標であるDバンドの強度が孔サイズによって増減していることがわかる。孔サイズが $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $100\sim 250\text{ nm}$ 、 $25\sim 50\text{ nm}$ になるにつれてDバンドの強度が増大し、これはすなわち格子内の欠陥が多くなっていることを意味している。

この高い曲率(孔サイズ $25\sim 50\text{ nm}$)を有するナノ多孔質グラフェンが5-7欠陥を実際に持っているかどうか検証するために、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した結果を図4に示す。まず、低倍率でのTEM像では多孔質形状のグラフェンが由来していることが確認できた。電子線回折法を用いてその結晶性調べたところ、6回対称性の高い結晶性スポットが複数観測できた。これはグラフェンの結晶面が一方方向だけ向いているわけではなく、グラフェンで構成された多孔構造がランダムな方向に向いているためであり、それが複数のスポットに現れていることがわかった。さらに、高倍率でグラフェンが曲がっている部分を観察した。炭素原子1個を綺麗に観測するのは世界最高性能の電子顕微鏡でも困難とされているが、本研究では球面収差補正が入った高性能の電子顕微鏡を用いて図に示したようにグラフェンの格子方向が曲がっている様子を観測することができた。この観測結果を解析したところ、グラフェン格子の方向が曲がっている起点に5員環構造があることがわかった。これは高い曲率がもたらすであろうグラフェン格子内部にある欠陥(フラーレンを構成するための5員環や7員環の存在)を直接

電子顕微鏡で観察することに成功した。これにより、高い曲率を構成するためには、グラフェンの格子内部に構造欠陥が含まれていることが実験的に明らかとなった。

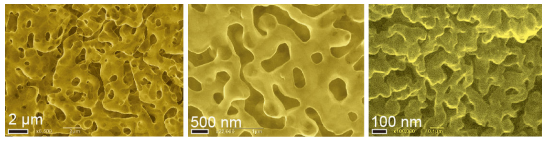


図 2. 曲率半径に依存した 3 次元ナノ多孔質グラフェンの走行型電子顕微鏡像。

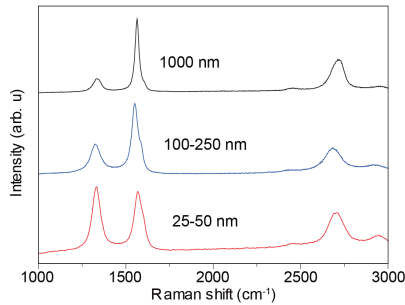


図 3. 曲率半径に依存した 3 次元ナノ多孔質グラフェンのラマンスペクトル。

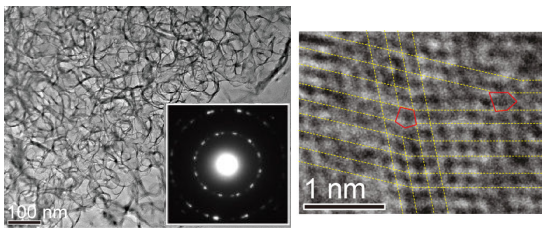


図 4. 曲率半径に依存したナノ多孔質グラフェンの透過型電子顕微鏡像とその電子線回折像。

(2) 3次元ナノ多孔質グラフェンの物性

3次元周期極小曲面を持つグラフェンは3次元構造を有しているために電気デバイスとしてみた場合、電子の移動経路が非常に特徴的である。まず、既存の3次元グラフェンと呼ばれている材料についてどのような電気特性を持っているか調べた。図5(a)は様々な3次元グラフェンに対して電気伝導度と多孔質における孔サイズの依存性を調べた結果であるが、それぞれの評価手法が統一されていないためか孔サイズと電気伝導度の関連性を見つめることが出来なかった。また、図5(b)は申請者が作製した3次元ナノ多孔質グラフェンの孔サイズと温度に依存した電子易動度のまとめたグラフであるが、一般的なCVD法を用いて作製した2次元グラフェンよりも圧倒的に電子易動度が低いことが明らかとなった。これらの結果からまず評価方法が正しいかどうかを検証する必要性が生じ、3次元の周期構造を持っている特異な物性の特徴を引き出すには従来方法での解析では難しいことを明

確となった。

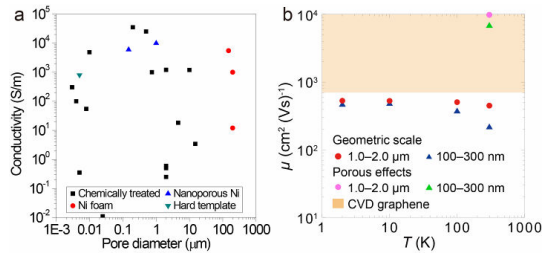


図 5. 曲率半径に依存した 3 次元グラフェンの (a) 電気伝導度と (b) 電子易動度。

3次元構造の経路と電子易動度の関係性を再考慮し図6(a)に簡単に示した。例えば3次元構造の曲面を持っているグラフェンの格子であるが、移動経路によって電子が感じるローレンツ力が局所的に異なるために正しく電子易動度を計算することが出来ないことがわかる。図2に示した実際の多孔質構造体では、磁場に対する電子の運動方向が反転することすらありえる。そこで本研究は電子が3次元構造を持つグラフェンを複雑に運動していることを加味するために円柱が繋がった単純な周期構造モデルを考えて磁場中で電子がサイクロトロン運動する状況を考えて。電子の移動経路を円柱と仮定し実効的なローレンツ力を図6(b)のように三角関数で表現した。これを用いてホール抵抗の関数を導入し、その二階微分を磁場にボーア磁子をかけたものをX軸としてプロットしたところ、図6(c)のような結果になった。さらに、図5(b)の実際の実験データも同じように処理したものを図6(d)に示した。理論モデルと実験データの挙動が一致したのでホール抵抗の二階微分のピークから電子易動度の計算を行ったところ、図5(b)の porous effects に示したように移動度が5000~9000 cm²/Vsになることが判明した。このように投影距離で計算するのではなく実際に電子が多孔質の中をランダムに動く経路を考慮しないと正しい電気特性を評価することが出来ないことを示せた。しかし、電気伝導度に関しては実際の移動経路と移動距離を見積もることが出来ないため、図5(a)の電気伝導度の規格化の方法は継続して研究を行う必要がある。

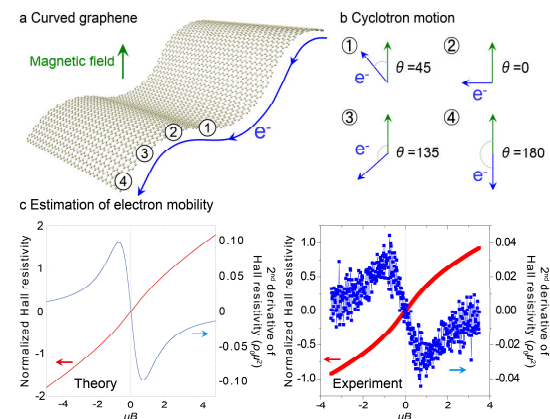


図6. (a-b) 3次元構造を持つグラフェン上を運動する電子と磁場のベクトル関係、(c)理論から導き出されたホール抵抗とその二階微分のホール抵抗、(d)実験から導き出されたホール抵抗とその二階微分のホール抵抗。

(3) 曲率半径を持つ3次元ナノ多孔質グラフェンの物性解釈

異なる孔サイズを持つグラフェンの曲率半径依存性がある物性を理解するために光電子分光測定と電気伝導度測定を行った。光電子分光測定結果より、曲率半径が大きい試料(1 μm)ではフェルミレベル近傍での挙動が直線的となり、曲率半径が小さい試料(100~250 nm)ではフェルミレベル近傍で放物線のような挙動を取ることが明らかとなった。これは3次元周期極小曲面がナノ多孔質グラフェンの電子状態密度に影響を与えている可能性を示唆し、2次元グラフェンを持つ直線的な電子状態密度(Dirac cone)とは大きく異なることが考えられる。そこで、曲率半径をもっと小さい試料(25~50 nm)を測定したところ、放物線のような電子状態密度を持っているが顕著に表れることが明らかとなった。このサイズでは100~250 nm以上の曲率と違って非常に高い曲率を形成するために6員環が崩れた欠陥がグラフェンの格子内部に多く導入されるため、バンドギャップが空いているような挙動があることが予想される。このような電子状態密度の曲率半径依存性を理解するために、電気伝導度測定を行った。100~250 nm曲率半径の試料と25~50 nm曲率半径の試料を比較すると室温で電気伝導度が二桁違うことが明らかとなった。また、両サンプルともに低温で温度の関数に対して2次元的な挙動を取り、25~50 nm曲率半径の試料は室温付近でも温度の関数に対して線形挙動を取り続け、100~250 nm曲率半径の試料とは異なる温度依存性の電気伝導挙動であることが示された。(3)と同様の手法で解析を試みたが、25~50 nm曲率半径の試料はあらゆる物性挙動が曲率半径の大きい(100~250 nm以上の居率半径)グラフェン試料と大きく異なっているため、解析が非常に困難であることがわかった。この解析結果から、曲率半径が極限まで小さくなると先ほどの円柱モデルでは考慮しきれてない現象・物性が現れることが示唆された。これらの結果から、正確に3次元系の電子の伝導経路を記述し、電子状態密度の影響を入れられる解析モデルの構築、および、更なる解析方法や物理的解釈を考えなければいけないことが明確となった。本研究で得られた新たな課題は継続して研究を続ける予定である。

(4) 3次元ナノ多孔質グラフェンのデバイス応用例

3次元の周期構造を持つ多孔質グラフェンを用いた電気二重層トランジスタ作成とその物性解析を進めた。図7(a-b)に示した模式図のようなデバイスを作製し、フェルミレベルを変調するためにイオン液体を多孔質内部に吸わせゲート電圧を印加することでキャリア注入が可能とした。3次元ナノ多孔質グラフェンを用いてトランジスタの性能評価を行ったところ、図7(c)のように幅広いゲート電圧レンジで線形応答を示し、2次元グラフェンの100倍以上のキャパシタンスを持っていることが明らかとなった。ゲート電圧によって挙動が反転している。これは、ディラック電子系に特徴的な両極性伝導として理解することが出来る。このように3次元ナノ多孔質グラフェンの物性を利用した2次元グラフェンよりも性能が優れた3次元グラフェンデバイスの作製に成功した。

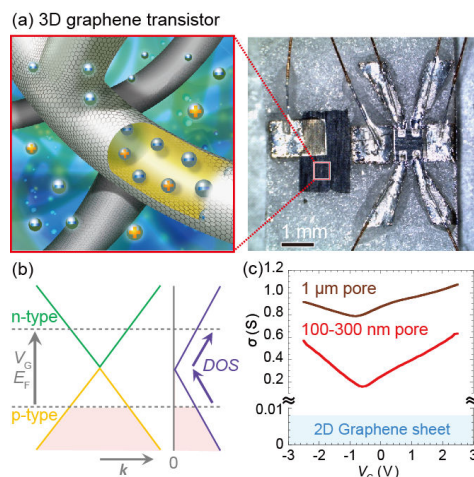


図7. (a)曲率半径に依存した3次元ナノ多孔質グラフェンのトランジスタデバイス模式図。(b)ゲート電圧に対するグラフェンの電子状態変調の模式図。(c)ゲート電圧に対する静電容量の依存性と2次元グラフェンシートで作製したトランジスタデバイスとの性能比較。

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12件)

1. Kailong Hu, Tatsuhiko Ohto, Linghan Chen, Jiuhui Han, Mitsuru Wakisaka, Yuki Nagata, Jun-ichi Fujita, Yoshikazu Ito, Graphene Layer Encapsulation of Non-Noble Metal Nanoparticles as Acid-Stable Hydrogen Evolution Catalysts, *ACS Energy Lett.*, **2018**, in press 査読あり
DOI: 10.1021/acseenergylett.8b00739.
2. Yoshikazu Ito, Tatsuhiko Ohto, Daisuke Hojo, Mitsuru Wakisaka, Yuki

- Nagata, Linghan Chen, Kailong Hu, Masahiko Izumi, Jun-ichi Fujita, Tadafumi Adschiri, Cooperation between holey graphene and NiMo alloy for hydrogen evolution in acidic electrolyte, *ACS Catal.* **2018**, 8, 3579-3586. 査読あり
DOI:10.1021/acscatal.7b04091
3. Iolanda Di Bernardo, Giulia Avvisati, Chaoyu Chen, José Avila, Maria Carmen Asensio, Kailong Hu, **Yoshikazu Ito**, Peter Hines, Josh Lipton-Duffin, Llew Rintoul, Nunzio Motta, Carlo Mariani, Maria Grazia Betti, Topology and doping effects in three-dimensional nanoporous graphene, *Carbon*, **2018**, 131, 258-265. 査読あり
DOI:10.1016/j.carbon2018.01.076
 4. **伊藤良一**、グラフェンの3次元化による用途開拓、炭素、Vol. 281, 8-15, 2018. 査読あり
DOI:10.7209/tanso.20188
 5. Kailong Hu, Samuel Jeong, Mitsuru Wakisaka, Jun-ichi Fujita, **Yoshikazu Ito**, Bottom-Up Synthesis of Porous NiMo Alloy for Hydrogen Evolution Reaction, *Metals*, **2018**, 8, 83. 査読あり
DOI:10.3390/met8020083
 6. **Yoshikazu Ito**, Yoichi Tanabe, Katsuaki Sugawara, Mikito Koshino, Takashi Takahashi, Katsumi Tanigaki, Hideo Aoki, Mingwei Chen, Three-dimensional porous graphene networks expand graphene-based electronic device applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 6024-6033. 査読あり
DOI:10.1039/c7cp07667c
 7. Jun-ichi Fujita, Takaki Hiyama, Ayaka Hirukawa, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Shin-ichi Ito, Ryosuke Araki, **Yoshikazu Ito**, Masaki, Takeguchi, Woei Wu Pai, Near room temperature chemical vapor deposition of graphene with diluted methane and molten gallium catalyst, *Sci. Rep.*, **2017**, 7, 12371. 査読あり
DOI:10.1038/s41598-017-12380-w
 8. Iolanda Di Bernardo, Giulia Avvisati, Carlo Mariani, Nunzio Motta, Chaoyu Chen, José Avila, Maria Carmen Asensio, Stefano Lupi, **Yoshikazu Ito**, Mingwei Chen, Takeshi Fujita, Maria Grazia Betti, Two-Dimensional Hallmark of Highly Interconnected Three-Dimensional Nanoporous Graphene, *ACS Omega*, **2017**, 2, 3691-3697. 査読あり
DOI:10.1021/acsomega.7b00706b
 9. Fausto D' Apuzzo, Alba R. Piacenti, Flavio Giorgianni, Marta Autore, Mariangela Cestelli Guidi, Augusto Marcelli, Ulrich Schade, **Yoshikazu Ito**, Mingwei Chen, Stefano Lupi, Terahertz and mid-infrared plasmons in three-dimensional nanoporous graphene, *Nat. Comm.* **2017**, 8, 14885. 査読あり
DOI:10.1038/ncomms14885
 10. **Yoshikazu Ito**, Masahiko Izumi, Daisuke Hojo, Mitsuru Wakisaka, Tsutomu Aida, Tadafumi Adschiri, One-step nanoporous structure formation using NiO nanoparticles: pore size control and pore size dependence of hydrogen evolution reaction, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 267-270. 査読あり
DOI:10.1246/cl.161017
 11. **Yoshikazu Ito**, Yuhao Shen, Daisuke Hojo, Yoji Itagaki, Takeshi Fujita, Linghan Chen, Tsutomu Aida, Zheng Tang, Tadafumi Adschiri, Mingwei Chen, Correlation between Chemical Dopants and Topological Defects in Catalytically Active Nanoporous Graphene, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 10644-10651. 査読あり
DOI:10.1002/adma.201604318
 12. Yoichi Tanabe, **Yoshikazu Ito**, Katsuaki Sugawara, Daisuke Hojo, Mikito Koshino, Takeshi Fujita, Tsutomu Aida, Xiandong Xu, Khuong Kim Huynh, Hidekazu Shimotani, Tadafumi Adschiri, Takashi Takahashi, Katsumi Tanigaki, Hideo Aoki, Mingwei Chen, Electric Properties of Dirac Fermions Captured into 3D Nanoporous Graphene Networks, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 10304-10310. 査読あり
DOI:10.1002/adma.201601067
- [学会発表] (計18件)
1. 岡本 拓也, **伊藤良一**, 藤田 武志, 河野 行雄, ナノポーラスグラフェンにおける弱局在の幾何学的制御, 日本物理学会第73回年次大会, 2018年
 2. **伊藤良一**, 太陽光熱を高効率に利用した3次元グラフェンデバイスの開発, 第二回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」, 2018年
 3. 胡 凱龍, 藤田 淳一, **伊藤良一**, 窒素ドーピンググラフェンで保護されたNiMoナノ粒子による強酸性水溶液中での高効率水素発生材料の開発, 第11回分子科学討論会, 2017年
 4. **伊藤良一**, 北條 大介, 脇坂 暢, 阿尻 雅文, 穴が空いたグラフェンで表

- 面を保護された強酸性水溶液中での卑金属水素発生電極の開発, 第 11 回分子科学討論会, 2017 年
5. T. Okamoto, D. Suzuki, **Y. Ito**, T. Fujita, Y. Kawano, Analyzing nanoscale optical and thermal properties in nanoporous graphene by near-field infrared microscopy, 42nd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), 2017
 6. **Yoshikazu Ito**, 3D graphene expands graphene applications for sustainable societies, Interdisciplinary Symposium for Up-and-coming Material Scientists 2017 (ISUMS2017), 2017 (招待講演)
 7. **Yoshikazu Ito**, 3D Graphene Provide New Ways for Creating Graphene Applications, 2017 TIMS-CENIDE-NTHU Joint Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, 2017 (招待講演)
 8. **伊藤 良一**, 泉 正彦, 北條 大介, 脇坂 暢, 相田 努, 阿尻 雅文, ワンステップで作成したナノ多孔質ニッケル電極による水素発生電極の開発, 日本化学会第 97 春季年会 (2017), 2017 年
 9. **Yoshikazu Ito**, 3D graphene expands graphene applications, The WPI-AIMR International Symposium 2017, 2017 (招待講演)
 10. **伊藤 良一**, 3 次元グラフェンの合成と物性評価およびデバイス応用, 物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 (招待講演)
 11. **伊藤 良一**, 北條 大介, 板垣 陽地, Yuhao Shen, 藤田 武志, Tang Zheng, 相田 努, 阿尻 雅文, 陳 明偉, 金属を使用しないナノ多孔質グラフェンを用いた水素発生電極の開発, 第 10 回分子科学討論会, 2016 年
 12. **Yoshikazu Ito**, Three-dimensional nanoporous graphene for metal-free energy harvesting devices, 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2016 (招待講演)
 13. **伊藤 良一**, 田邊 洋一, 韓 久慧, 藤田 武志, 谷垣 勝己, 陳 明偉, ナノ多孔質グラフェンを用いた高効率水蒸気発生材料, 日本化学会第 96 春季年会 2016 年
 14. **Yoshikazu Ito**, H.-J. Qiu, Xianwei Guo, Jiuhi Han, Yoichi Tanabe, Haixin Chang, Pan Liu, Daisuke Hojo, Tsutomu Aida, Katsuaki Sugawara, Satoshi Heguri, Ngoc Han Tu, Khuong Kim Huynh, Hamzeh Kashani, Luyang Chen, Yongwen Tan, Takeshi Fujita, Akihiko Hirata,

Takashi Takahashi, Tadafumi Adschiri, Katsumi Tanigaki, Mingwei Chen, High quality three dimensional nanoporous graphene: two years progresses, The AIMR International Symposium 2016, 2016. (Poster Presentation)

15. J. H. Han, **Y. Ito**, M. W. Chen. Bicontinuous nanoporous graphene materials for high-performance rechargeable Li-O₂ battery. *2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science*, 2015. (Poster presentation)
16. S. Lupi, F. D' Apuzzo, R. A. Piacenti, M. Autore, F. Giorgianni, M. Cestelli-Guidi, A. Marcelli, **Y. Ito**, M. W. Chen, "Terahertz and Infrared Plasmonic Absorption of 3-Dimensional Nano Porous Graphene". NEEM 2015 Italy/India Bilateral Workshop CNR Aula Marconi-Roma, 2015. (Oral presentation)
17. **伊藤 良一**, Qiu H.-J., 藤田 武志, 陳 明偉, 3 次元ナノ多孔質グラフェンを用いた高効率エネルギー創生, 分子科学討論会, 2015 年
18. **Yoshikazu Ito**, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, High Quality Three-Dimensional Nanoporous Graphene, 22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), 2015. (Oral presentation)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 多孔質体およびその製造方法並びに電極

発明者: **伊藤 良一**、陳 明偉、阿尻 雅文、北條 大介、藤田 武志、相田 努

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許出願

番号: 2016-091928

出願年月日: 2016 年 4 月 28 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<https://orcid.org/0000-0001-8059-8396>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤良一 (ITO, Yoshikazu)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号: 90700170