



3次元グラフェンが生み出す特異物性の解明と開拓

著者	伊藤 良一
発行年	2018
URL	http://hdl.handle.net/2241/00158752

科研費

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 化学ドープ 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 Wevl 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 の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、電子易動 度を500 cm²/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が十分電子が高速 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。

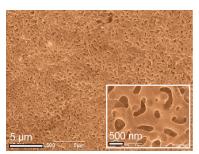


図1. 3次元ナノ多孔質グラフェンの走行 型電子顕微鏡像.

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 型がどのような物理を持っているかを調 る上で非常に重要である。本研究は世界で る上で非常に重要である。本研究は世界で とで非常に成功した3次元周期極小曲面 にジャイロイド構造で構成されてフェントで にて、その曲率半径を調整しながら3次元 りて、その曲率半径を調整しながら3次元 期極小曲面が生み出す新しい2次元物質 物理の理解を目的とする。また、3次元構つ 物理の理解を深めるために3次元構造つ 運動モデルを考案しディラック電子の動 について理解を深める研究を目的とする。

3. 研究の方法

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 μ m、 1 0 0~ 2 5 0 nm、 2 5~ 5 0 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構造欠る元。グラフェンの格子内にある構造欠略の量の指標である D がンドの強度が孔サイズが 1 μ m、 1 0 0~ 2 5 0 nm、 2 5~ 5 0 nm になるにつれてD が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 2 5 ~ 5 0 nm) を有するが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出 来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.

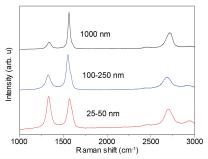
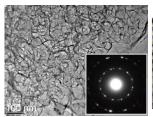


図3. 曲率半径に依存した3次元ナノ多孔 質グラフェンのラマンスペクトル.



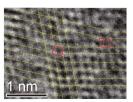


図4. 曲率半径に依存したナノ多孔質グラフェンの透過型電子顕微鏡像とその電子線回折像.

(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け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のかどうか 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。

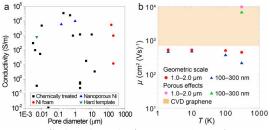


図5. 曲率半径に依存した3次元グラフェンの(a)電気伝導度と(b)電子易動度.

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 状況を考えた。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性がある。

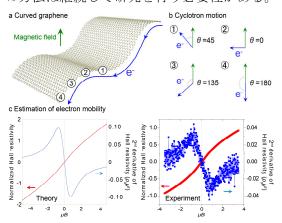


図6. (a-b) 3次元構造を持つグラフェン上を運動する電子と磁場のベクトル関係、(c)理論から導き出されたホール抵抗とその二階微分のホール抵抗、(d)実験から導き出されたホール抵抗とその二階微分のホール抵抗.

(3)曲率半径が持つ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(1 00~250 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 ンが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 元的な挙動をとり、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。

(a) 3D graphene transistor

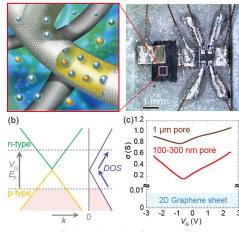


図7. (a)曲率半径に依存した3次元ナノ多孔質グラフェンのトランジスタデバイス模式図.(b)ゲート電圧に対するグラフェンの電子状態変調の模式図.(c)ゲート電圧に対する静電容量の依存性と2次元グラフェンシートで作製したトランジスタデバイスとの性能比較.

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/acsenergylett.8b00739.
- 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

B. Iolanda Di Bernardo, Giulia Avvisati, Chaoyu Chen, José Avila, Maria Carmen Asensio, Kailong Hu, <u>Yoshikazu Ito</u>, 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. <u>伊藤良一</u>、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, <u>Yoshikazu</u> <u>Ito</u>, Bottom-Up Synthesis of Porous NiMo Alloy for Hydrogen Evolution Reaction, *Metals*, **2018**, 8, 83. 査読

DOI:10.3390/met8020083

- Yoshikazu Ito, Yoichi Tanabe, Katsuaki Sugawara, Mikito Koshino, Takashi Takahashi, Katsumi Tanigaki, Aoki, Mingwei Hideo Chen, Three-dimensional porous graphene networks expand graphene-based electronic device applications, Phys. Phys., 2018, 20, Chem. Chem. 6024-6033. 査読あり DOI:10.1039/c7cp07667c
- Takaki Hiyama, Jun-ichi Fujita, Takahiro Kondo, Ayaka Hirukawa, Junji Nakamura, Shin-ichi Ito, Ryosuke Araki, Yoshikazu Ito, Masaki, Takeguchi, Woei Wu Pai, Near room temperature chemical 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, <u>Yoshikazu Ito</u>, 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. <u>Yoshikazu Ito</u>, 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/c1.161017

- 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. 查読あり

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 ドープ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. <u>伊藤 良一</u>, 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, <u>Y. Ito</u>, 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)
- 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. <u>Yoshikazu Ito</u>, 3D graphene expands graphene applications, The WPI-AIMR International Symposium 2017, 2017 (招待講演)
- 10. <u>伊藤 良一</u>, 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. <u>伊藤 良一</u>, 田邉 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, Jiuhui 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, <u>Y. Ito</u>, M. W. Chen. Bicontinuous nanoporous graphene materials for high-performance rechargeable Li-02 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 22nd Graphene, International Symposium on Metastable, Amorphous 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: <u>伊藤 良一</u>、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