

## 高い電気伝導性を持った3次元ナノ多孔質グラフェン

(東北大WPI-AIMR<sup>1</sup>,東北大物理<sup>2</sup>,上海交通大学<sup>3</sup>,CREST<sup>4</sup>)○伊藤 良一<sup>1</sup>,田邊 洋一<sup>2</sup>,H.-J. Qiu<sup>1</sup>,菅原 克明<sup>1</sup>,平郡 諭<sup>1</sup>,Ngoc Han Tu<sup>2</sup>,  
Khuong Kim Huynh<sup>1</sup>,藤田 武志<sup>1</sup>,高橋 隆<sup>1,2</sup>,谷垣 勝己<sup>1,2</sup>,陳 明偉<sup>1,3,4</sup>

**【序】**グラフェンは理想的な2次元物質でありその優れた物性は多岐に渡るが、安価で化学耐性、高熱伝導性、高耐熱性、透過性が強い材料として、また、高い電子移動度を持つためシリコンの代替品として有望視されている材料である。しなしながら、現状、実用化までには至っていない。考えられる一つの理由としてはグラフェンは理想的な2次元シートであるという点が挙げられる。つまり、2次元シート形状ゆえに多孔質構造がなく、内部への分子やイオンの出し入れが円滑に行えないために化学反応を試行する上での構造的問題を抱えている。このような背景から2次元シートであるグラフェンに何とかして3次元構造を持たせようと様々な試みが行われている。近年、3次元構造を持つ炭素材料開発が盛んに行われ、現在商品化されているカーボンブラックよりも表面積が広く、かつ、高性能な材料が実験室レベルで開発されている。しかし、それらの物質は結晶構造に乏しく、不連続体(粉状)のため電気が流れにくいという欠点があり、電気デバイス応用には向いていない。電気デバイス応用するためには1枚の連続した結晶性が高いシートであることが必要とされている。

**【実験】**化学気相蒸着法を用いてナノ多孔質ニッケルの表面にグラフェンを成長させることによって、ナノ多孔質ニッケルの幾何学構造を維持した3次元ナノ多孔質グラフェンを作成した。弱酸を用いてニッケルを溶解させることによって3次元ナノ多孔質グラフェンシート単体を得た。構造評価にはラマン分光光度計、走査透過電子顕微鏡(STEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、X光電子分光分析(XPS)、角度分解光電子分光法(ARPES)を用い、電気特性は物理物性測定装置(PPMS)を用いて評価を行った。

**【結果と考察】**図1(a)はナノ多孔質ニッケルの表面に3次元ナノ多孔質グラフェンが成長した捉えたSEM像とニッケルを溶かして得た3次元グラフェンのSEM像である。入り組んだひも状構造体と100-300 nm程度の多孔質構造が観察された。この状態からナノ多孔質ニッケルを弱酸で

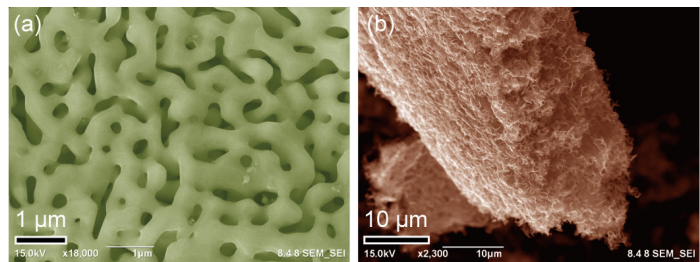


図1 3次元ナノ多孔質グラフェンのSEM像。(a)ナノ多孔質ニッケル上に成長した3次元ナノ多孔質グラフェンと(b)ニッケルを溶かした後の3次元ナノ多孔質ナノ多孔質グラフェン単体。

溶解させて図1(b)のスポンジ状のナノ多孔質グラフェンを得た。この3次元ナノ多孔質グラフェンを高解像度電子顕微鏡観察したところ、図2(a)のようなひも状構造体が観察された。また、その電子線回折像から格子方向がランダムに向いている、つまり、曲率を持ったチューブ形状をしているため様々な方向にグラフェン面が

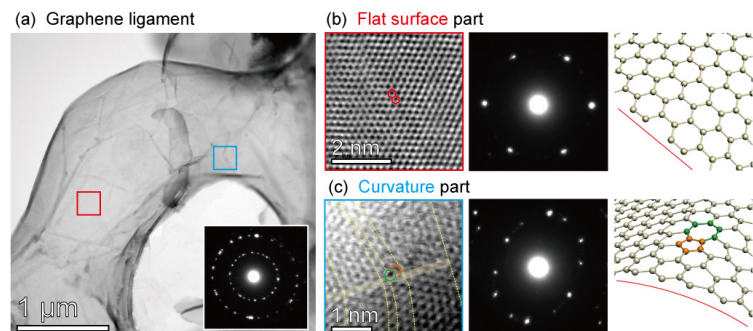


図2 3次元ナノ多孔質グラフェンのTEM像。(a)3次元構造を持つグラフェン、(b)平坦部分の高解像電子顕微鏡像、(c)曲率部分の高解像電子顕微鏡像。

向いていることが確認された。このひも状構造を拡大した高解像度電子顕微鏡像を図 2(b-c)に示す。図 2(b)の平坦部分には六員環の炭素原子が規則的に配列しており、図 2(c)の曲率部分には五員環や七員環の構造が混ざって曲面を作っていることが観察された。また、電子線回折像がゆがんでいることより、曲率部ではグラフェンの面が曲率を持っているが示唆された。この3次元ナノ多孔質グラフェンの電子状態密度を測定した結果を図 3 に示す。フェルミレベル付近で2次元グラフェンと同様な線形バンドを持つことが確認された。このことから 2 次元グラフェンのディラックフェルミオンの性質を持っていることが明らかとなった。

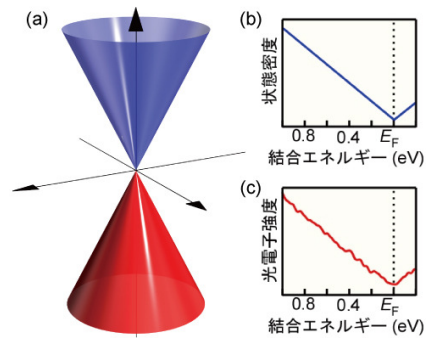


図 3 (a)ディラックコーン型状態密度, (b) 2次元グラフェンの電子状態密度, (c) 3次元ナノ多孔質グラフェンの電子状態密度(実測)。

次に、3次元ナノ多孔質グラフェンが持つ曲率がどの程度の電気伝導特性に影響を与えるか調べた。図 4 は異なる曲率を持った3次元ナノ多孔質グラフェンの電気伝導率の温度依存性である。実験には孔の直径が 1.5-2.0  $\mu\text{m}$  の低曲率グラフェンと孔の直径が 100-300 nm の高曲率グラフェンを採用した。図 4(a)は低曲率グラフェンと高曲率グラフェンの電気伝導率の温度依存性である。高曲率グラフェンのほうが、低温でより電子が局在化する傾向を示すことがわかった。電気伝導特性は対数プロットで直線的な振る舞いを持つため、2次元的な振る舞いをしていることが明らかとなった。図 4(b-c)は低曲率グラフェンと高曲率グラフェンの磁気抵抗効果である。低曲率グラフェンは低磁場側で負の磁気抵抗効果、高磁場側で線形磁気抵抗効果を示し、磁気抵抗の温度変化がほとんどないことが観察された。一方で、高曲率グラフェンも低磁場側で顕著な負の磁気抵抗効果、高磁場側で線形磁気抵抗効果を示した。しかし、大きな磁気抵抗の温度変化が観測された。これらの振る舞いから、3次元ナノ多孔質グラフェンに特徴的といえる挙動は、低温部における低磁場側の負の磁気抵抗効果と温度変化する高磁場側の線形の磁気抵抗効果であると考えられる。また、3次元ナノ多孔質グラフェンの電子移動度を図 3(d)に示す。CVD 法で作成された 2次元グラフェンはオレンジ部分で示したように 700-4000  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  の移動度を持つことが実験的に示されているが、低曲率グラフェンと高曲率グラフェン共に 200 - 500  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  の電子移動度を持つことが明らかとなった。

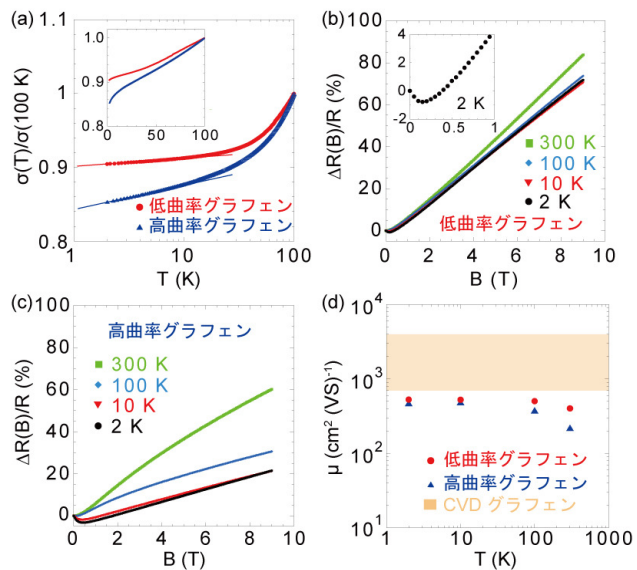


図 4 (a)異なる曲率を持つ3次元ナノ多孔質グラフェンの電気伝導率の温度依存性. (b) 低曲率グラフェンの磁気抵抗効果の温度依存性. (c) 高曲率グラフェンの磁気抵抗効果の温度依存性. (d) 低曲率と高曲率を持つ3次元ナノ多孔質グラフェンの電子移動度。

本講演では、新しい機能を創出するために物質の出し入れが円滑に行える空隙を持った3次元ナノ多孔質グラフェンの作製・同定について詳細な検討を行った結果を報告する。

参考文献

1) [Yoshikazu Ito et al., Angew. Chem. Int. Ed. 126, 4922 \(2014\). \(Hot Paper\)](#) 2) [Yoshikazu Ito et al., Adv. Mater. 26, 4145–4150 \(2014\).](#)