

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Fabrication of high-quality large-size graphene and TEM observation of graphene liquid cell**
(高品質大面積グラフェンの合成法の確立とグラフェン液体セルの透過型電子顕微鏡観察)

氏 名 佐々木 祐生

論 文 内 容 の 要 旨

水は我々生物にとって、無くてはならない物質であるとともに、地球上で最も異常な性質を示す物質の一つである。例えば固体の水、氷は特定の環境下において様々な構造を示すことで知られており、その数 15 種類と他の物質と比較しても非常に多い。また、水は高い溶解性を持つことでも知られ、これを利用して日常的に化学反応の媒体として、我々は水溶液を利用している。こうした水自体の挙動や相転移、化学反応の瞬間を顕微鏡などで直接観察することで、種々の反応のより詳細な理解が可能であるが、現在までにこのような報告はなされていない。水溶液の観察が困難である大きな理由に、観察に用いる電子顕微鏡では観察対象を高真空下に置く必要であることが挙げられる。水溶液を真空中に持ち込むため、通常は環境セルと呼ばれる非晶質窒化シリコン膜に液体を閉じ込めて観察を行う。シリコン膜は十分な強度を持たせるために数十ナノメートルの厚みがあり、水自体のコントラストよりもシリコン膜の方が強く、水溶液中の重元素の観察には適用可能だが、水の詳細な観察は困難であった。

そこで本研究では、窒化シリコン膜の代わりにグラフェンを用いることで、水の挙動や水溶液その他液体の直接観察を試みた。グラフェンは原子一層分の厚みを持つ物質であるにもかかわらず、鋼鉄の 200 倍もの強度を持つことで知られ、これを利用して液体の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行うことで、水や水溶液の詳細な挙動が観察可能になると考えた。まずグラフェンを用いた環境セル、グラフェン液体セル (GLC) の作製のため、高結晶性かつ大面積なグラフェン合成法の確立を行った。十分な強度を必要とする GLC には、高結晶性のグラフェンは必要不可欠である。また、GLC の作製には汚れや液体プロセスの少ないグラフェン転写法が求められるが、グラフェンが高品質大面積グラフェンの場合、基板を除去したグラフェンに直接 TEM グリッドを乗せることで、

グラフェン表面や GLC 内部を極力汚すことなく転写が可能になる。通常のポリマーを用いる転写ではグラフェンにポリマーを塗布し、これを後で除去する必要があるため、グラフェンの表面にポリマーが残りやすく、またポリマー除去の際にグラフェンや GLC を痛めやすい。これに対して我々の手法では、高品質大面積グラフェンの合成とポリマーを用いない転写の開発によってより簡便に、より清浄な GLC の作製法開発に成功した。

高品質大面積グラフェンは、大気圧水素アニールによって疑似単結晶表面へと変化させた銅箔上に化学気相成長法によって合成した。硝酸鉄水溶液で銅箔を除去した後、TEM グリッドに2度転写することでグラフェンサンドイッチ構造を作製した。2度目の転写の際、グラフェンに予め観察したい液体試料をスプレー噴霧することで、2枚のグラフェン層間に液滴を内包することに成功した。本研究では観察対象として、純水、超純水、硝酸鉄水溶液、塩化カルシウム水溶液、クロロホルム、メタノール、イソプロパノールをグラフェン層間に挟んだ。どの試料においても TEM 像、電子線エネルギー損失分光法 (EELS)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による元素分析の両面から内包が確認できた。水は液体の状態で存在していることが確認でき、電子線の照射により水が分解、気泡が生じる様子が観察された。ごく一部のセルでは気泡が生じた後、結晶を生じる現象が見られ、超純水では確認されなかったが、純水や水溶液で比較的多く結晶化現象が確認できた。元素分析結果と電子線回折像からそれぞれ氷、硝酸鉄、塩化カルシウム、クロロホルムの結晶が得られたものと判断した。硝酸鉄水溶液では水の分解に伴う鉄クラスターもしくは硝酸鉄クラスターの析出と、溶解を繰り返す様子が確認され、塩化カルシウム水溶液からの塩化カルシウム 6 水和物の析出と併せて、溶媒である水の減少が直接原因となる析出が確認された。また、常温でクロロホルムは 600~790 MPa 程度で凝固することが知られており、クロロホルムの結晶がグラフェン層間に生じたことから、GLC 内の圧力が約 700 MPa であることが推察できた。

上記 GLC 内の水が電子線照射によって常温で氷へと変化する現象の解明のため、超純水よりも不純物が多く存在する純水でのみ凝結が確認できたことから、金属不純物の存在に着目した。金属不純物として、酸化物をつくりにくい金を超純水と共に GLC に内包した試料を作製、これを TEM 観察した。これまでと比較して高頻度で水の相転移が観察され、水の凝結に金などの純金属の存在が、氷の安定化に寄与している可能性があることを突き止めた。氷の結晶は電子線で蒸発もしくは分解していくが、この時金属原子と思われる強いコントラストを持つクラスターが氷結晶のあった場所に析出する様子が確認できた。この現象も、氷の傍に、もしくは空孔内部に金属原子を含むことで構造安定化している可能性を示唆する結果である。以上から、高品質なグラフェンを用いた GLC の作製法の確立によって、種々の液体挙動の直接観察が可能となったことが確認できた。