

国際科学技術基盤整備事業（日本－台湾研究交流）

1. 研究課題名：「カーボンナノファイバー・ナノチューブを用いたセンサーおよび光電子材料のためのナノデバイスの開発」
2. 研究期間：平成21年4月～平成24年3月
3. 支援額： 総額 14,350,000 円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	迫田章義	東京大学 生産技術研究所 第4部	教授
研究者	藤田洋崇	東京大学 生産技術研究所 第4部	助教
研究者	小森喜久夫	東京大学 生産技術研究所 第4部	助教
研究者	高橋勇介	東京大学 生産技術研究所 第4部	博士課程学生
研究者	高晟齊	東京大学 生産技術研究所 第4部	修士課程学生
研究者	吉田翔	東京大学 生産技術研究所 第4部	修士課程学生
参加研究者 のべ 6名			

台湾側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	李元堯	台湾中正大学 化学工学科	教授
研究者	許力介	台湾中正大学 化学工学科	ポストドクター
研究者	巫宏智	台湾中正大学 化学工学科	ポストドクター
研究者	林旺樺	台湾中正大学 化学工学科	博士課程学生
研究者	邱皇傑	台湾中正大学 化学工学科	修士課程学生
研究者	林哲宇	台湾中正大学 化学工学科	修士課程学生
参加研究者 のべ 6名			

5. 研究・交流の目的

本研究の目標は、

- (1) 新しい一次元カーボンナノマテリアルを合成すること
- (2) センシングや光電子分野への応用を目指し、革新的な一次元カーボンナノデバイスを開発すること

である。これらを達成するため、以下の6つの課題に取り組む。

- ・ 課題1：新しい一次元カーボンナノマテリアルの合成（日本側、台湾側）
- ・ 課題2：カーボンナノマテリアルの修飾、官能基付加、パターンニング（日本側、台湾側）

- ・ 課題 3 : CNF/CNT ガスセンシングナノデバイス (日本側)
- ・ 課題 4 : CNF/CNT バイオセンシングデバイス (日本側)
- ・ 課題 5 : CNF/CNT フィールドエミッションナノデバイス (台湾側)
- ・ 課題 6 : CNF/CNT 電子発光ナノデバイス (台湾側)

また、日本側のカーボンナノマテリアルの修飾、ガス吸着、バイオセンシングに関する技術と台湾側のカーボンナノマテリアルの合成、ナノデバイスの技術を互いに習得し、これらの技術を組み合わせることによって上記課題の成果の促進を交流の目的とする。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

- 「新しい知の創造/画期的な科学技術の進展/新分野の開拓」の観点から
主な研究成果を以下に列挙する。

・マリモ状のカップ積層型カーボンナノファイバースマイクロ粒子の作製

カーボンナノチューブ (CNT) やカーボンナノファイバー (CNF) などで構成される球状のカーボンマイクロ粒子は、高い吸着性や導電性を持つため、電池やキャパシタの電極材料、薬剤や生体分子の吸着・分離材料、金属ナノ粒子や酵素などの触媒担体への応用が期待されている。これまでに、シリカなどを核にして、その表面から CNT や CNF を成長させたり、その表面にあらかじめ合成してあった CNT や CNF を被覆したりして、マイクロ粒子が作製されている。ここでは、核を使用しないで、CSCNF で構成されるマイクロ粒子の合成を試みた。具体的には、シリコン基板上に形成させた NiCl_2 を含む高分子ポリエチレングリコール膜 (Ni-PEG 膜) を原料として、化学気相成長法により CSCNF マイクロ粒子を合成した。Ni-PEG 膜を被覆したシリコン基板をアルゴン雰囲気下で、 $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で $400\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し、1 時間後にさらに $750\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱した後、10 分間温度を保持した。この加熱プロセスを用いることにより、繊維径約 30 nm のナノファイバーが絡み合った粒子径約 $2\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ のマイクロ粒子を合成できた (図 1)。得られたマイクロ粒子を構成しているナノファイバーをラマン分光法や X 線回折法、TEM で調べたところ、CSCNF であることが明らかになった。これらのことから、均一サイズの CSCNF マイクロ粒子の合成に成功した。

一方、上記の加熱プロセス以外でも検討したものの、CSCNF マイクロ粒子は得られなかった。例えば、一度に $750\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し、その後 1 時間温度を保持したとき、CSCNF とプレートレットカーボンナノファイバーの 2 種類がマイクロ粒子を形成することなく無秩序に合成された。この他に、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し、5 時間後さらに $750\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱した後、10 分間温度を保持した場合、アモルファスカーボンで構成されたマイクロ粒子が合成された。

次に、CSCNF マイクロ粒子の分散液の作製を試みた。 0.5% ナフィオン水溶液中に CSCNF マイクロ粒子を加えて超音波処理したところ、液体が黒色に変色した。これは、ナフィオンがファイバーの分散剤として機能したからである。この分散液を基板上に滴下して乾燥させた後、SEM で観察した。図 2 から、CSCNF マイクロ粒子はその形態を維持したまま分散しているものと推測された。したがって、ここで得られた CSCNF マイクロ粒子は、電極材料や触媒担体として利用できるものと期待される。

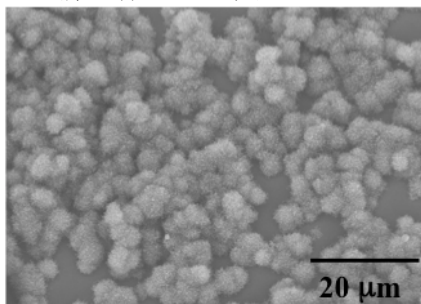


図 1 合成された CSCNF マイクロ粒子の SEM 像

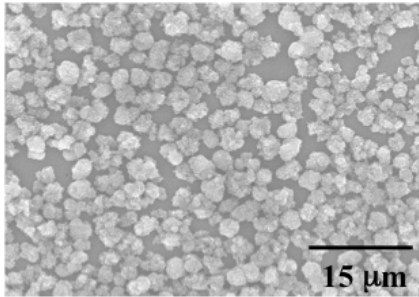


図2 0.5%ナフィオン水溶液中で分散されたCSCNFマイクロ粒子のSEM像

・ポリエチレングリコール (PEG) 熱分解法によるCNFの選択的成長メカニズムの解明

前述のNi-PEG被膜を使用した合成法によってPlatelet CNF (PCNF) やCSCNFなどのグラフェンエッジが豊富なCNFを選択的に合成可能であることを明らかにした。そこで異なるCNFを作り分けられる根拠について検討した。本合成法におけるCNFの作製条件を調整したところ、全く同じ条件で調整されたNi-PEG被膜を原料に、成長プロセスの昇温速度を変えることでPCNFとCSCNFが選択的に成長可能であることが明らかになった。昇温過程では、まず400°Cに到達した時点でPEGがCO、CH₄などの炭素含有ガスに分解され、さらにこれがNiと反応してアモルファスカーボンとして堆積することがわかった。ここで、昇温速度が15°C/minの場合は60°C/minの場合に比べてアモルファスカーボンの堆積が多く、同時に昇温過程におけるNi触媒微粒子の凝集がより抑制された。結果的にCNF成長に使われた触媒微粒子の平均サイズは、60°C/minの試料では約100nmなのに対して15°C/minの試料では約30nmと比較的小さい粒子であった。この時、60°C/minの試料ではPCNFが、15°C/minの試料ではCSCNFが成長したことがTEM分析によって確認された。これらの結果から、アモルファスカーボンはNi触媒微粒子の凝集を抑制する働きがあると考えられる。また、Ni触媒微粒子のサイズが制御された結果、その粒子サイズに応じて異なるタイプのCNFが成長したと思われる。(図3)。また、PCNFに関しては100nmのNi触媒微粒子1個からより細い複数のファイバーが多方向成長を示していることがわかった。これが、従来のCNF合成法で作製された試料と比較して直径が細い(<30nm)PCNFが本合成法で作製可能である根拠と考えられる。直径の細いPCNFやCSCNFは太いCNFよりも化学的に活性なグラフェンエッジが豊富なことから有望であり、その成長機構を調査した本研究を原動力にセンサー応用に向けて最適化されたCNF/CNT作製法の発展が期待される。

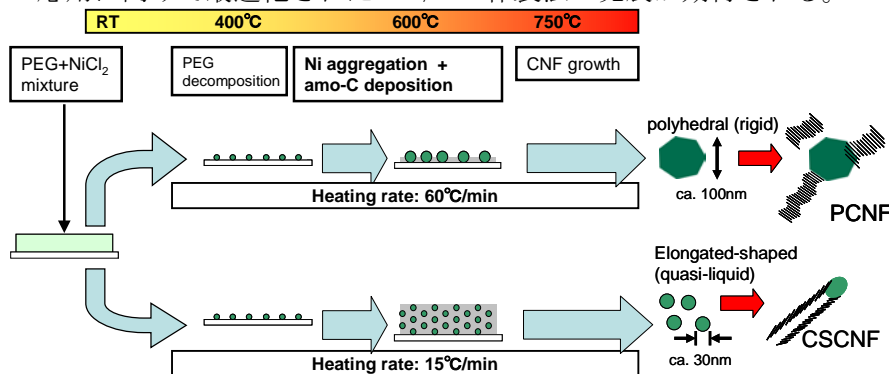


図3 Ni-PEG被膜を用いたCNFの選択的成長過程の概念図

・エッジリッチなCNFのガス吸着時の電気抵抗変化特性解析

2009・2010年度では、CNFガスセンサーデバイス開発に向けてCNFのガス吸着時における電気抵抗変化特性を明らかにするため、各種CNFのガス流通時の電気抵抗変化を測定した。その結果、CSCNFやPCNFなどのエッジリッチなCNFのように、化学処理によってより多くの官能基を担持できる材料ほどアンモニア流通時のガス吸着量および抵抗変化率が大きいことを明らかにした。これらの分析結果から、CNFのガス応答性は表面のグラフェンエ

ッジに担持される官能基量に依存することが示された。これは迫田研究室が作製したグラフフェンエッジが豊富な CNF (CSCNF 等) の有用性を意味する (図 4)。さらに、センサーデバイスの開発で常に問題とされるメモリ効果の改善にも取り組んだ。メモリ効果とは検知ガスの流通によって一度電気抵抗が変化すると検知ガスの流通を停めても抵抗が元に戻らず、2 度目以降の検知ガスに対する応答性が悪化する問題である。これを改善するため、CNF がアンモニアガスを検知した後にオゾンガスによってパーズすることで応答性を回復できる CNF センサーデバイスを試作した。その結果、通常の CNF 素子に比べて、試作センサーデバイスは電気抵抗が初期値付近まで迅速に回復し、高い繰り返し応答性を実現することに成功した (図 5) 以上の研究結果は、将来的な CNF センサーデバイスの実用化に大きく貢献する成果であると言える。

しかし、CNF のガス吸着量と抵抗変化の定量的な相関性や CNF の抵抗変化のメカニズムは未だ明らかにされていない。そこで 2011 年度は重量法吸着天秤によりアンモニア流通時のガス吸着量と電気抵抗変化を同時に測定したところ、吸着ガスの脱着による電気抵抗の回復量はアンモニア流通時の抵抗変化に対して約 30%程度に留まることが分かった (図 6)。このことから、CNF の抵抗変化は吸着以外の現象にも依存していることが確認された。次に、抵抗変化前後の CNF の組成を解析するため XPS による表面分析を実行したところ、アンモニア流通時に CNF 表面の酸素原子が約 30%減少することに加えて、窒素原子は逆に約 30%増大していることが明らかになった (図 7)。また、IR 分析によってアンモニアを流通した CNF はアミド基によって修飾されることも明らかになった。従って、アンモニアの可逆吸着による影響よりも、アンモニアと CNF 表面の官能基がアミドを形成 (化学吸着) することによる表面組成の変化が CNF の電気抵抗に大きな影響を与えていることが示唆された。この研究結果は CNF センサーの検知機構の解明に重要な知見であり、将来的にはガスセンサーに最適化された CNF 素子の作製法の確立が期待される。

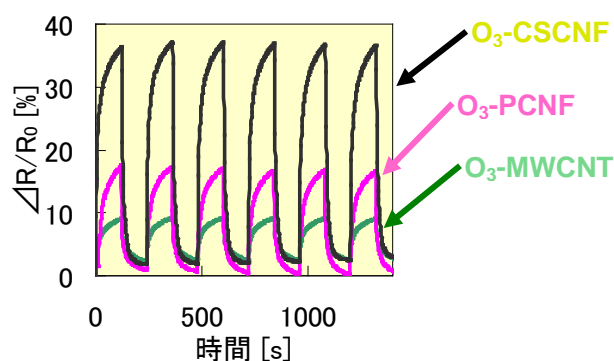


図 4 各 CNF/CNT のアンモニアに対する電気抵抗変化

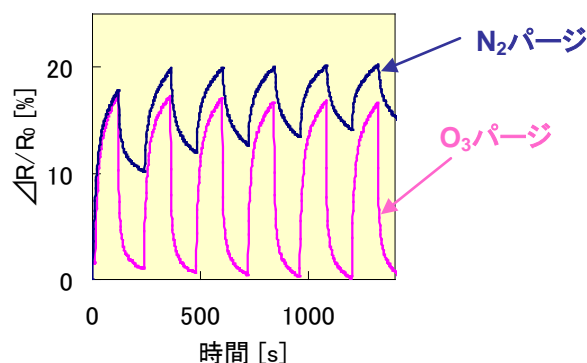


図 5 アンモニア流通時の PCNF のパーズガスによる電気抵抗変化の比較

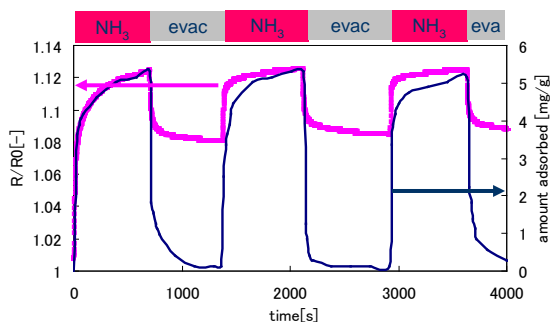


図6 アンモニア流通時のPCNFのアンモニア吸着量および電気抵抗変化

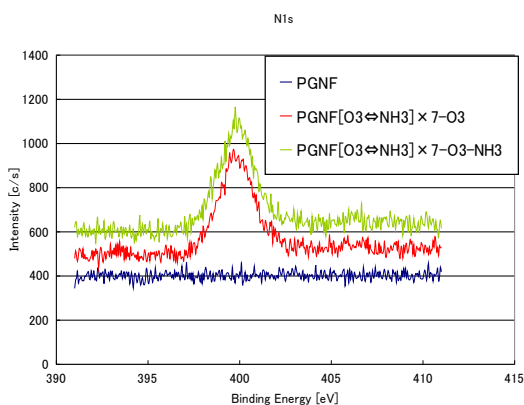


図7 XPSによるPCNFの表面分析(N1s、窒素ピーク)

・カップ積層型カーボンナノファイバー電極表面でのバイオカタリストの異方配向性制御

2010年度までに、カップ積層型カーボンナノファイバー(CSCNF)が、酵素西洋ワサビペルオキシダーゼ(HRP)と電極との間をつなぐ導電性ナノワイヤーとして機能することを明らかにした。しかしながら、HRPはCSCNF表面で無秩序に修飾されているため、多くのHRPが直接電子移動反応に関与していない可能性が高い。これまでも、電極表面に無秩序にHRPを修飾した場合、その40-50%のみが電子移動反応に関与していると報告されている。可能な限り全ての酵素が機能するためには、酵素の異方配向性制御が必要になる。そこで2011年度には、電極表面上のCSCNFのグラフェンエッジ部分に、HRPの反応部位であるヘミンを化学的に修飾し、その反応部位をポリペプチド鎖のアポHRPで被覆することにより、HRPの異方配向性を制御したCSCNF電極(hr-HRP/CSCNF電極)を作製し、基質の H_2O_2 に対する触媒還元電流応答を調べた。

まず、CSCNF電極の最適化を行った。酸化処理した 1 g L^{-1} CSCNFを含む水分散液とカチオン性ポリマーを含む水溶液に、ITO電極を交互に浸漬させることにより、その表面にCSCNFを静電的に吸着させた。CSCNF水分散液に1-15回浸漬させて作製した電極を用いて、 $Fe^{2+/3+}$ のサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果、浸漬回数が多い電極ほどピーク電位差が狭くなり、5回以上浸漬させて作製した電極ではほぼ同じになった(図8)。これは、CSCNFのエッジ部分と $Fe^{2+/3+}$ の間での電子移動反応が進行したものと推測される。一方、電極表面をSEMで観察したところ、CSCNFが隙間無くITO電極表面を覆うためには、少なくとも10回($4.9\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$)以上、CSCNF水分散液に電極を浸漬させる必要があった。

次に、15回浸漬させたCSCNF電極を用いて、hr-HRP/CSCNF電極を作製した。鎖クリックボルタンメトリーを行ったところ、約 -0.3 V (vs. $Ag|AgCl$)でヘミン($Fe^{2+/3+}$)の可逆なボルタモグラムが得られた。一方、異方配向性制御をしていないHRP/CSCNF電極では、可逆なボルタモグラムが得られなかったことから、CSCNF表面でヘミンとアポHRPの異方配向性がある程度制御されているものと推測される。このことは高感度電気化学バイオセンサ

一の開発につながるものと期待される。

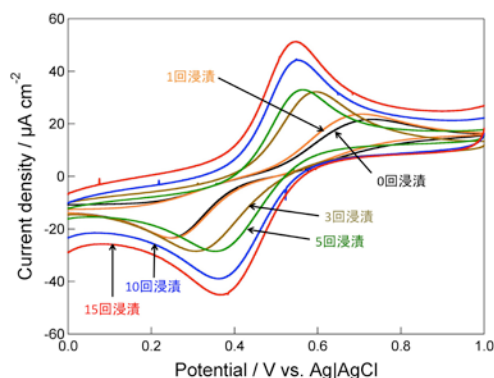


図8 0、1、3、5、10、15回浸漬 CSCNF 電極の 1.0 M H₂SO₄ 水溶液中での 1.0 mM Fe^{2+/3+} のサイクリックボルタモグラム (掃引速度: 10 mV s⁻¹)

● 「相手側との協力による研究への相乗効果」の観点から

- ・ 2009年：日本側（迫田研）の学生が台湾を訪問・研究交流

日本側の博士課程学生一名を台湾側に 20 日程度派遣し、ガスセンサー作製のノウハウを習得させた。台湾側で行っている垂直合成炉による CNF/CNT の大量合成方法のノウハウについても習得し、実際に本装置を現地で運転することによって、日本側で行うセンサーの開発において当面必要となる大量の CNF/CNT を確保し持ち帰った。これにより日本側の 21 年度初期におけるセンサーへの応用に関する基礎的検討を大いに促進することができた。また、双方での CNF/CNT の合成結果の違いを調査するため、台湾側の CNF/CNT 合成装置（炉の形状やサイズ等）を実際に見学、詳細な合成方法や条件についても再確認した。日本側との合成装置や合成方法の違いを明確化することによって、合成される CNF/CNT の種類や品質が管状炉のサイズに大きく依存することがわかり、高品質な CNF/CNT を大量合成するためには管状炉のサイズごとに合成条件を最適化する必要があると考察された。これが 2009～2011 年度の CNF/CNT ガスセンサーの研究成果の礎となった。同時に、CNF/CNT の合成・および合成メカニズムにおける知見を共有したことで、前述の CNF 成長メカニズムの研究成果に貢献した。

- ・ 2010年：台湾側（台湾中正大学）の学生及びポストドクが日本を訪問・研究交流

台湾側 2 名が日本側を訪問し、ガス吸着の測定・解析技術を習得した。また、台湾側で蓄積されているガスセンサーのノウハウと日本側の吸着の測定技術を組み合わせ、合同実験を行うことによりアンモニア導入時の CNF の抵抗変化のメカニズムの解明を試みた。カーボンナノ材料を用いたアンモニアセンサーについての研究は多く報告されているが、そのメカニズムの詳細は不明であった。台湾側と日本側の合同実験により、アンモニア導入時の電気抵抗変化とアンモニアのグラフェンエッジへの吸着を同時に測定することに成功し、アンモニアのグラフェンエッジへの吸着が CNF の抵抗変化の要因となっていることを明らかにした。また、グラフェンエッジに修飾されている含酸素官能基を測定するため、TPD 装置を合同で作製し、これにより、CNF の電気抵抗変化の要因としてグラフェンエッジへの吸着以上に、グラフェンエッジに修飾されているカルボキシル基のアンモニアによるアミド化が大きく寄与していることを明らかにした。

- ・ 2011年：交流を経て日本側（迫田研）の研究推進・論文発表

2011 年度は直接的な研究室間の訪問・研究交流はなかったものの、両研究室の間で電子メールを利用した議論・研究成果の共有が継続して進められた。特に 2011 年度春期は東日本震災の影響で一部の実験装置の利用が困難になり研究が一時中断される事態になったが、台湾側の協力によって実験結果を補完することができた。さらに、日台交流の副産物として日本側の研究員同士の連携がより強化されたことが成果の一つとして挙げられる。ガス

センサーの担当とバイオセンサーの担当が共通の研究課題について実験・考察する体制が確立され、特に CNF 合成法に関して頻繁に議論することで、前述の「カップ積層型カーボンナノファイバー電極表面でのバイオキャタリストの異方配向性制御」「マリモ状のカップ積層型カーボンナノファイバーマイクロ粒子の作製」「PEG 熱分解法による CNF の選択的成長メカニズムの解明」の研究成果を得るに至った。これらの研究成果は下の 7. に挙げた論文以外にも 2012 年度以降に投稿論文として発表される見込みである。以下に掲載（投稿）予定の論文名を列挙する。

- Ko Seongjae, Takahashi Yusuke, Sakoda Akiyoshi, Sakai Yasuyuki, Komori Kikuo. “Direct Synthesis of Cup-Stacked Carbon Nanofiber Microspheres by the Catalytic Pyrolysis of Poly(ethylene glycol)” Langmuir. Under review.
- Yusuke Takahashi, Hirotaka Fujita, Akiyoshi Sakoda. “Adsorption of Ammonia and Water onto Functionalized Edge-rich Carbon Nanofibers” Adsorption. Under review.
- Yusuke Takahashi, Hirotaka Fujita and Akiyoshi Sakoda. “Roles of amorphous carbon on catalyst configuration for carbon nanofiber growth in poly(ethylene glycol) thermal decomposition method” Adsorption. In preparation.

● 「当該研究の今後の展開見込、社会への波及効果」の観点から

・ 今後の研究展開見込みについて

日本側ではセンサーの更なる性能向上を実現するために、新規 CNF/CNT の合成の試みが継続されるとともに、本研究交流の成果を基盤として「CNF/CNT の配向が制御されたセンサーデバイスの製作」を行う予定である。この研究課題は本研究交流のガスセンサーの開発に関する成果を基板としており、計画の立案の際には、台湾側から様々な有用なアドバイスをもらっている。

・ 社会への波及効果について

従来のセンサーデバイスに比べ、常温稼働が可能で小型化できることが CNF/CNT センサーデバイスのメリットであり、これまで専門的な用途に限定されていたセンシングデバイスが社会のより多くの場面で活用される可能性がある。具体的には CNF/CNT センサーデバイスが携帯電話などの日用品に組み込まれる可能性が考えられる。しかし、CNF/CNT センサーデバイスの実現のためには未解決の課題がまだ残されており、本研究ではデバイスの「応答性の回復」についての改善手段を見出したが、さらに「応答感度の向上」「ガス選択性の向上」「CNF/CNT 電極の安定性の向上」といった問題があり、CNF/CNT ナノデバイス研究の更なる進展が必要である。

6-2 人的交流の成果

● 「相手側との研究交流につながる人材育成」の観点から

本研究交流が始まり互いを訪問しあうことによって、互いの強みである CNF/CNT の合成技術、ナノデバイスの作製技術、吸着現象の解析手法などを学びあい、互いの人材が新たな技術を習得するとともに見識を広げることができた。具体的には、2009 年度には日本側 1 名が台湾側を訪問することによって、CNF/CNT の大量合成技術、ガスセンサー素子の作製技術を台湾側から直接習得し、それを日本側に持ち帰った。また、2010 年度には台湾側 2 名が日本側を訪問し、ガス吸着の測定・解析技術を直接学びとるとともに、台湾側で蓄積されているガスセンサーのノウハウと日本側の吸着の測定技術を組み合わせ、CNF/CNT へのガス吸着と電気抵抗の応答を同時に測定する装置を試作するに至った。このように双方の技術を組み合わせることによって初めて可能な試みを行うことができた。また、学生間でお互いのレベルを確認することにより、競争意識が生まれるとともに英語の議論を通して国際感覚を養うのに有益であった。

- 「当該事業を端緒とした相手側との研究交流の増加/持続的発展の可能性（終了後の交流計画を含む）」の観点から

今年度より日本側の博士課程学生が修了後にポストドクターとして台湾側に雇用されることが内定している。また、日本側・台湾側研究室の連携体制は今後も維持され、新規CNF/CNTの製作、ナノデバイス開発の研究を継続する。現在確定している日本側の具体的なテーマのひとつは、「CNF/CNTの配向が制御されたセンサーデバイスの作製」である。この研究課題は本研究交流のガスセンサーの開発に関する成果を基板としており、計画の立案の際には、台湾側から様々な有用なアドバイスをもらっている。

7. 主な論文発表・特許等（5件以内）

相手側との共著論文については、その旨を備考欄にご記載ください。

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	S. Ko, Y. Takahashi, H. Fujita, T. Tatsuma, A. Sakoda, and K. Komori, “Peroxidase-modified cup-stacked carbon nanofiber networks for electrochemical biosensing with adjustable dynamic range”, <i>RSC Adv.</i> , 2, 1444-1449, 2012 .	
論文	Y. Takahashi, H. Fujita, Wan-Hua Lin, Yuan-Yao Li, Takao Fujii, A. Sakoda “Synthesis of carbon nanofibers from poly(ethylene glycol) with controlled structure”, <i>Adsorption</i> , 16, 57-68, 2010 .	台湾側との共著
論文	Hung-Chin Wu, Chun-Jung Huang, Meng-Jey Youh, Chun-Lung Tseng, Hung-Ting Chen, Yuan-Yao Li, Akiyoshi Sakoda, Thin-walled Carbon Nanotubes Growth Using a Zirconium Catalyst, <i>Carbon</i> , 48, 7, 1897-1901, 2010 .	