

Material Matters™

Volume 10, Number 2

ALDRICH
Materials Science



グラフェンおよび カーボンナノ材料

Carbon in Multiple Dimensions

ポリマーを使用した
半導体性カーボンナノチューブの分離

新規グラフェン系ナノ構造:製造、機能化、
および設計

グラフェン系複合材料および
再生可能エネルギー分野における応用

生体センサーおよび化学センサー用
グラフェン電界効果トランジスタ

蛍光消光顕微鏡法:2次元材料のイメージング

SAJ1974

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

2015 年の **Material Matters**™ 第 2 号では、グラフェンおよびカーボンナノ材料の特集をお届けします。近年のナノテクノロジー分野の急速な成長は、ナノ材料の革新によってもたらされています。カーボンナノ材料はユニークな電氣的、光学的および機械的特性を示すため、フォトニクス、オプトエレクトロニクス、センサーなどに加え、エネルギーの生成と貯蔵といった幅広い分野で大きな注目を集めています。グラフェンおよびカーボンナノチューブへの関心が広がっているのは、近い将来、これら新材料の性能が、既存技術を凌駕する可能性があるとして予想されているためです。本号では、グラフェンおよびカーボンナノチューブを使用した将来有望な応用や技術、さらに合成、特性評価、および利用に関する最近得られたブレイクスルーについて解説します。



Jia Choi, Ph.D.
Aldrich Materials Science

最初の論文では、Michael S. Arnold 教授ら（米国）が、電子機器における単層カーボンナノチューブの性能を向上させるための有望な分離法を紹介しします。この分離法では、半導体性 SWCNT から金属性 SWCNT を分離するためにポリフルオレンを使用し、99.9%を超える純度の半導体 SWCNT が得られています。著者らは、SWCNT デバイスの性能向上のための単離および処理法と、1 次元材料の特性に関する知見の進展について特に紹介しています。

2 番目の論文では、Vincenzo Palermo 教授ら（イタリア）が、新規かつ独自のグラフェン系ナノ構造の化学的な剥離、機能化、および設計について概説します。本論文では、電子工学、複合材料、エネルギー貯蔵、触媒などの用途で使用される様々な形状のグラフェンのテラード合成に関して言及しています。単純な可溶性シートから、2 次元のグラフェンシートを集合させて 3 次元のバルク材料または発泡体を作製した階層構造までの幅広い形状について解説します。

第 3 の論文では、Andrew Y. Wang 博士ら（米国）が、グラフェンに様々な金属および金属酸化物を結合させる新規手法や、スーパーキャパシタ、直接メタノール燃料電池、水分解用光触媒に使用されるグラフェン系ハイブリッドデバイスを作製するための新たな方法について概説します。著者らは、支持材料としてグラフェンを利用し、界面活性剤や安定剤を使用せずに金属/金属酸化物ナノ結晶の凝集を防いで結晶サイズを制御することで、グラフェン/金属および金属酸化物ハイブリッド材料の特性を大幅に改善し、さらにグラフェン系ハイブリッドデバイスの性能および安定性を向上させる方法について議論します。

第 4 の論文では、Victoria Tsai 博士および Bruce Willner 氏（米国）が、最近注目を集めている、生体および化学センサー用グラフェン電界効果トランジスタについて説明し、センシング技術に使用されるグラフェン材料のユニークな特性、利点、および展望について議論します。

最後の論文では、Jiaxing Huang 教授ら（米国）が、グラフェン系材料やその他の新規 2 次元材料に対して幅広く利用可能なイメージング手法である、蛍光消光顕微鏡（FQM）法について解説します。FQM の原理と手法を説明し、特にその利点と優れた特性を紹介します。

表紙について

炭素系ナノ材料の電氣的、熱的、化学的、および機械的特性は非常に優れており、様々なナノ材料の中でも特に際立っています。これら特性により、電子工学、エネルギー、生物医学などの多様な分野でカーボンナノ材料が使用されています。本号の表紙では、カーボンナノチューブ、ナノリボン、およびグラフェン内の炭素原子の配列を反映した六角形模様でカーボンナノ材料を表し、六角形の内部には、カーボンナノ材料の将来有望とされる用途が描かれています。

Material Matters™

Vol. 10, No. 2

グラフェンおよび カーボンナノ材料

ご注文：

最寄の試薬代理店にご注文ください。代理店がご不明の場合は、弊社カスタマーサービス sialjpcs@sial.com へお問合せください。

お問合せ：

価格、納期については、弊社カスタマーサービスまでお問合せください。日本語 Web サイト www.sigmaaldrich.com/japan でも、各製品の価格や国内在庫の有無などをご確認いただけます。製品に関する技術的なお問い合わせは、テクニカルサポート sialjpts@sial.com へお問合せください。

本カタログに掲載の製品及び情報は 2016 年 3 月現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。



iPad版(英語)もご利用ください。
aldrich.com/mm



新製品、セミナー、お得なキャンペーンなどの情報をお届けする Eメールニュース配信登録はこちら
Aldrich.com/email

目次

Articles

ポリマーを使用した半導体性カーボンナノチューブの分離	3
新規グラフェン系ナノ構造:製造、機能化、および設計	11
グラフェン系複合材料および再生可能エネルギー分野における応用	19
生体センサーおよび化学センサー用グラフェン電界効果トランジスタ	26
蛍光消光顕微鏡法:2次元材料のイメージング	30

Featured Products

カーボンナノチューブ	7
A selection of single, double, and multi-walled CNTs and single-walled CNT inks	
フラーレン	9
A selection of C ₆₀ , C ₇₀ and their derivatives	
グラファイト	16
A list of graphite for use in graphene and graphene oxide production	
酸化グラフェン・還元型酸化グラフェン	16
A list of graphene oxide powder, dispersion and film and reduced graphene oxide	
2D材料前駆体	16
A selection of 2D material precursors	
グラフェンの加工に用いられる有機化合物	16
A selection of polycyclic aromatic hydrocarbons, porphyrin dyes, and polythiophenes	
グラフェンナノ複合材料	23
A selection of graphene and reduced graphene oxide-based nanocomposites	
グラフェン	24
A list of graphene, graphene nanoplatelets, graphene inks and graphene nanoribbons	
ナノ粒子	25
A selection of nanoparticles for use in nanocomposites	
蛍光色素	32
A selection of fluorescent dyes for use in graphene and 2D materials imaging	
蛍光消光顕微鏡法で用いられるポリマー	33
A selection of polyvinylpyrrolidones and poly(methyl methacrylate)s	

Your Materials Matter



Bryce P. Nelson

Bryce P. Nelson, Ph.D.
Aldrich Materials Science Initiative Lead

「こんな化合物を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせやご要望はございませんか？
皆様からの新製品のご提案をお待ちしております。
sialjpts@sial.com までお気軽にお問い合わせください。

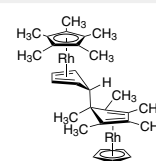
Seth Marder 教授および Steve Barlow 博士 (Georgia Tech, 米国) から、有機半導体、特にグラフェンなどの材料への表面ドーピングに使用する n 型ドーパントとして、pentamethylcyclopentadienyl cyclopentadienyl rhodium dimer (Aldrich 製品番号: 795615) の製品化のご提案をいただきました。この化合物はサンドイッチ型二量体の一種で^{1,2}、空気中で比較的安定であるものの、共蒸着や溶液プロセスなどを介して、電子親和力が約 3 eV 程度までの低いアクセプター材料を比較的容易に還元できます¹。反応の際に、二量体はアクセプター材料に電子 2 個を供与し、対応する 2 分子の単量カチオンが生成します (この場合はペンタメチルロドセニウム)。ペンタメチルロドセニウム二量体は特に、単層グラフェンの溶液プロセスによる表面ドーピングに利用されています。この方法では、2.5 mM の二量体溶液に基板を 10 分間浸漬したあと、さらに溶媒で洗浄することで、CVD グラフェンの仕事関数を 1 eV 以上低下させ (約 2.8 eV まで)、導電率を大幅に増加させることができます³。

References

- (1) Guo, S.; Kim, S. B.; Mohapatra, S. K.; Qi, Y.; Sajoto, T.; Kahn, A.; Marder, S. R.; Barlow, S. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 699.
- (2) Mohapatra, S. K.; Fonari, A.; Risko, C.; Yesudas, K.; Moudgil, K.; Delcamp, J. H.; Timofeeva, T. V.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Barlow, S. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15385.
- (3) Paniagua, S. A.; Baltazar, J.; Sojoudi, H.; Mohapatra, S. K.; Zhang, S.; Henderson, C. L.; Graham, S.; Barlow, S.; Marder, S. R. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 111.

Pentamethylcyclopentadienyl cyclopentadienyl rhodium dimer

[RhCp*₂]₂; 1,1,1,1,1-Pentamethylrhodocene dimer
C₃₀H₄₀Rh₂ FW 606.45



Used as n-dopant

795615-25MG

25 mg

CADMIUM-FREE QUANTUM DOTS

量子ドットは、高輝度、狭帯域発光などの優れたフォトルミネセンス、エレクトロルミネセンス特性を示します。毒性の心配されるカドミウムを含まないタイプの量子ドットは、下記の例をはじめとする、幅広い用途での応用が期待されています。

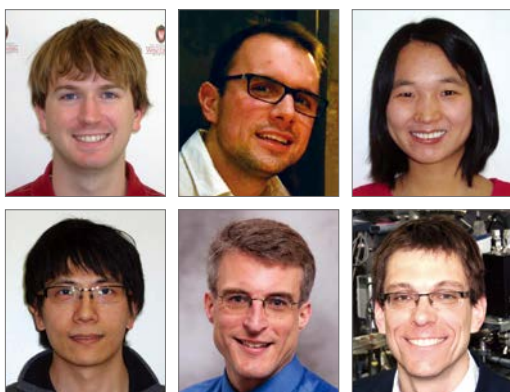
- LED
- ディスプレイ
- 固体照明
- 太陽電池
- トランジスタ、など

Name	Description	Fluorescence Emission (λ_{em})	Prod. No.
InP/ZnS Core-Shell Type Quantum Dots	Kit, 5 x 5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	530–650 nm	777285
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	530 nm	776750
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	560 nm	776793
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	590 nm	776769
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	620 nm	776777
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	650 nm	776785
PbS Core-type Quantum Dots	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,000 nm	747017
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,200 nm	747025
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,400 nm	747076
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1,600 nm	747084



量子ドット製品の最新製品リストは
aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

ポリマーを使用した 半導体性カーボンナノチューブの分離



Matthew J. Shea,¹ Gerald J. Brady,¹ Juan Zhao,^{1,2} Meng-Yin Wu,³ Harold T. Evensen,³ Michael S. Arnold^{1*}

¹Department of Materials Science and Engineering, University of Wisconsin-Madison, USA

²School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, China

³Department of Electrical and Computer Engineering, University of Wisconsin-Madison, USA

*Email: michael.arnold@wisc.edu

はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWCNT: single-walled carbon nanotube) は、非常に高い電荷移動度¹、調節可能な近赤外のバンドギャップ²、および強い吸光度³を示すため、電界効果トランジスタ (FET: field-effect transistor) のアクティブチャネルや太陽電池および光検出器の光吸収層としての使用が期待されている材料です。従来の半導体を半導体性 SWCNT (s-SWCNT) で置き換えることで、高速計算、広帯域および高効率の無線通信、ウェアラブルデバイス、再生可能エネルギーなどの用途の発展につながる可能性があります。

これらの用途で SWCNT を使用する際の大きな問題点の 1 つは、SWCNT の電子的不均一性です。合成された SWCNT は、金属性 SWCNT (m-SWCNT) と s-SWCNT の混合物として得られ、その比は 1:2 です。m-SWCNT が存在すると、電気的短絡経路の形成、および近傍の s-SWCNT の光励起状態が急速に消光するため、電子機器およびオプトエレクトロニクス機器の性能が制限されます。

過去 10 年間で、合成後の s-SWCNT の分離法と単離法は大きく進展しました。本論文では、最も有望な分離システムの 1 つであるポリフルオレン誘導体について解説します。ポリフルオレン誘導体を使用することで、99.9%を超える純度の s-SWCNT を単離することが可能です。さらに、各 SWCNT のカイラル指数 (n,m) で決定される SWCNT の直径およびバンドギャップに基づいた分離もできます。我々は、ポリフルオレン類

を使用して電子的性質の純度が極めて高い s-SWCNT を調製し、従来型のトランジスタやフレキシブルかつ伸縮性を有するトランジスタ、および太陽電池デバイスにおいて、s-SWCNT の非常に優れた特性を活用してきました。

分離法

カラムクロマトグラフィー⁴、DNA を使用した分離⁵、密度勾配超遠心分離法⁶、2 相分離⁷など、m-SWCNT と s-SWCNT の混合物から s-SWCNT を分離する有望な方法がいくつか開発されていますが、おそらく最も将来性が高いのは、共役ポリマーを使用して、電子的性質に基づいて SWCNT を分離する方法です。Nish らは⁸、芳香族ポリフルオレン類の 1 種、特に poly[9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl] (PFO) に、s-SWCNT の選択性があることを示しました。同グループは、単純でスケールアップが容易なワンポット処理法を使用して、直径が 0.8 ~ 1.2 nm の範囲の SWCNT の多分散混合物から、複数のカイラル指数 (n,m) の s-SWCNT を単離することに成功しました。同様の方法で単離された SWCNT 溶液のスペクトルを図 1 に示します。

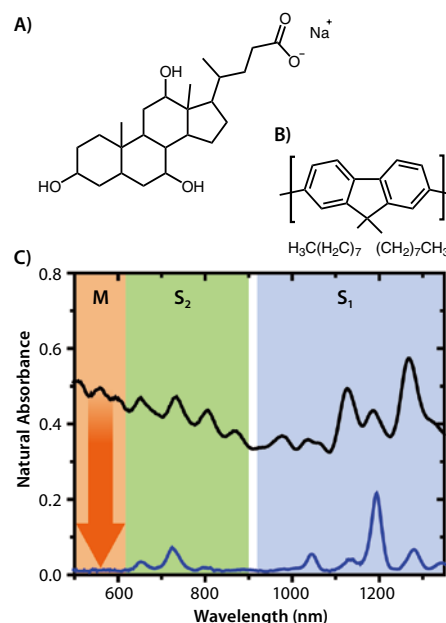


図 1 (A) コール酸ナトリウムおよび (B) PFO の化学構造。 (C) コール酸ナトリウム水溶液 (黒) およびトルエン中の PFO 溶液 (青) から超音波処理で単離された SWCNT の吸収スペクトル。S₁ (青)、S₂ (緑)、金属 (オレンジ) に特徴的なスペクトル領域が区別されています。重要な点は、PFO で分離した SWCNT に、m-SWCNT の吸収スペクトルの特徴が全く現れていないということです。

500 nm 付近に見られる金属性 SWCNT の吸収スペクトルの特徴から、界面活性剤のコール酸ナトリウム (図 1A) によって m-SWCNT と s-SWCNT の両方が分散していることは明らかです。PFO (図 1B) は、特定の (n,m) 指数の s-SWCNT のみを優先的に可溶化し、m-SWCNT は溶液中にほとんど分散しません。その後の研究では、より直径分布の狭い SWCNT 材料から出発し、PFO 骨格に共重合体ユニットを付加することで、直径とカイラル角分布の選択性を調節しています。これらの選択性を示す共重合体の中で、poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-co-(6,6'-(2,2'-bipyridine))] (PFO-BPy) は、CoMoCAT 法で合成された (6,5) ナノチューブ (Aldrich 製品番号: 773735)⁹ に対する著しい選択性を示し、同様に、ある範囲のカイラルティーで直径が 1.5 nm¹⁰ 付近のアーク放電法で作製されたナノチューブに対しても著しい選択性を示しました。その他の共役ポリマーおよび共重合体でも、様々な選択性が示されています¹¹⁻¹⁴。

これらのポリマーが選択性を示す機構はまだ解明されていませんが、骨格の組成やアルキル側鎖の長さ¹³が、SWCNT の直径、カイラル角、電子的性質の選択性に対して、非常に大きな影響を与えることが明らかになっています。本グループでは、直径の異なる 3 種類の SWCNT 表面での PFO の構造と結合係数を、分散液中の PFO 濃度の関数として調べました¹⁵。同様の方法で、特定のカイラルティーを選択して単離するために新しく開発されたポリマーの選択性を調べることが可能です。PFO 誘導体による s-SWCNT の分離は非常に高効率で、現在の計測法の感度を超えています。我々は、PFO-BPy で単離した 5519 本の SWCNT の電子的性質を電界効果トランジスタ測定で評価しましたが、m-SWCNT はまだ 1 本も見つかっておらず、半導体型の純度が少なくとも 99.98% あることを示しています¹⁶。処理方法と特性評価法をさらに改良することで、純度 99.9999% を超える s-SWCNT (m-SWCNT が 1 ppm 未満) も得られる可能性があります。

トランジスタ

高純度 s-SWCNT は、溶液プロセスで加工可能な優れた機械的弾性を有していることに加えて、電荷移動度と電流容量が高いため、様々なタイプの電界効果トランジスタにおいて魅力的なチャンネル材料です^{17,18}。基本的なバックゲート型 FET の概略図を図 2A に示します。s-SWCNT 上にパラジウム電極を配置するトップコンタクト型で、チャンネルコンダクタンスを静電的に変化させるために s-SWCNT が SiO₂/Si 基板に対して平行に配列しています。FET の性能を評価する上で重要なパラメータは、ゲートが開いているとき (「オン」) のチャンネルのコンダクタンスとオン/オフ比 (「オン」の状態のコンダクタンスとゲートが閉じているとき (「オフ」) のコンダクタンスの比) です。通常、FET のオンコンダクタンスはデバイスの幅に対して正規化され、FET のチャンネル長、s-SWCNT の品質、ソースコンタクトおよびドレインコンタクト、ならびに s-SWCNT の配向性などのパラメータの影響を受けます。オン/オフ比は主にチャンネルが電流を遮断する能力で決定されます。m-SWCNT は電流を遮断することができず、m-SWCNT がチャンネルを直接ブリッジするか、チャンネルをブリッジするパーコレーション構造のネットワークが形成された場合、オン/オフ比が低下します。

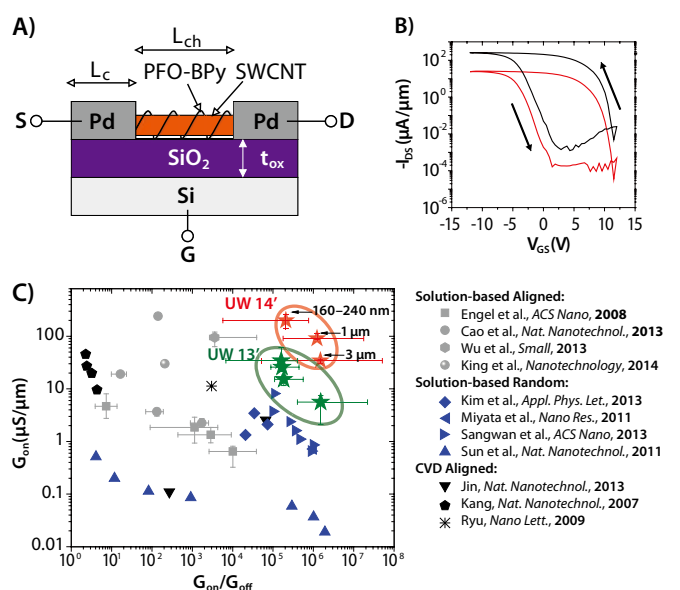


図 2 SWCNT FET の構造と性能。(A) SWCNT FET の概略図。(B) 配向型 SWCNT FET の電流電圧特性 (ソースドレインバイアス -1 V (黒)、 -0.1 V (赤))。(C) 最新の SWCNT FET と本研究で示す SWCNT FET の性能の比較 (赤および緑の星) (許可を得て文献 16 より転載。copyright 2014 American Chemical Society)。

m-SWCNT が存在しても、特定の条件下では高いオン/オフ比を達成することが可能です。その方法の 1 つは、パーコレーション領域に作用する SWCNT のランダムなネットワークを導入し、まばらに存在している m-SWCNT がソースからドレインまでパーコレーション経路を形成できないようにすることです。この方法で作製した SWCNT FET では $\sim 10^7$ という高いオン/オフ比を得ることができそうですが、通常、オンコンダクタンスは $10 \mu\text{S}/\mu\text{m}$ 未満です。チャンネル長が長く、ネットワークがまばらで、配向していないため、幅 $1 \mu\text{m}$ のネットワークの場合のコンダクタンスは、単一ナノチューブによる SWCNT FET で得られる $\sim 30 \mu\text{S}$ よりも低くなります¹⁹⁻²¹。オンコンダクタンスを増加させるため、SWCNT の位置と配向を制御して高密度のアレイにする方法が開発されています。

配向型の SWCNT FET を作製する方法の 1 つに、化学気相成長法で配向した SWCNT を直接成長させる方法があります。この方法の問題点の 1 つは、成長した SWCNT アレイが異なる電子的性質の混合物であり、m-SWCNT を焼き切らなければなりません²²。別の問題は、SWCNT 密度が比較的低いために高い正規化コンダクタンスの値を得ることが難しいという点にありますが、この問題は成長および転写を複数回行うことによって解決できる可能性があります^{22,23}。いくつかのグループが、分離した s-SWCNT を配向したアレイとして堆積する溶液法を開発しています。Langmuir-Blodgett 法²⁴ や Langmuir-Schaefer 法²⁵、誘電泳動法²⁶、evaporative self-assembly 法^{27,28} などの様々な方法があり、それぞれの利点があるものの、充填密度をさらに制御する必要があります。Langmuir-Schaefer 法で超高密度のアレイ ($>1,000$ tubes/ μm) を作製し、最高 $250 \mu\text{S}/\mu\text{m}$ のオンコンダクタンスが得られたことが示されていますが、純度の問題のため、オン/オフ比は $1,000$ 未満でした²⁵。我々が行った高性能 SWCNT FET の研究では、ポリフルオレンで分離した超高純度のカーボンナノチューブを配向させて、同じデバイスでオンコンダクタンス $260 \mu\text{S}/\mu\text{m}$ 、オン/オフ比 2×10^5 が達成されています¹⁶。

SWCNTのFloating Evaporative Self-Assembly

University of Wisconsin-Madison の Padma Gopalan グループとの共同研究として、我々は最近、Floating Evaporative Self-Assembly (FESA) と呼ばれる方法で SWCNT を配列させ、PFO-BPy で分離した s-SWCNT FET のオン/オフ比およびオンコンダクタンスを増加させる方法を報告しています²⁹。FESA は我々が先駆的に開発した方法で、サブフェーズ（水）から基板を引き上げる際に、SWCNT「インク」（クロロホルムに溶解したポリマーでラップされた SWCNT）の液滴を基板の近くに加える方法です（概略図を **図 3A** に示します）。インクは水面上で急速に拡がって、薄膜が基板に付着します。揮発性インク膜はすぐに蒸発し、配向した s-SWCNT が間隔の空いたストライプとして基板に堆積します。堆積のパラメータを調節することで、ストライプの間隔と各ストライプ内の SWCNT 密度を制御できます。**図 3B, C** に、1 本のストライプ内で配向した SWCNT の走査型電子顕微鏡（SEM：scanning electron microscopy）画像および原子間力顕微鏡（AFM：atomic force microscopy）画像を示します。AFM の高さプロファイルから、膜が個々の SWCNT のほぼ単層からなることが示唆されています。全体として、FESA により SWCNT が急速に堆積して配向したアレイが得られることが示され、この方法をマイクロエレクトロニクス分野の幅広い用途へ導入してスケールアップできる可能性があります。

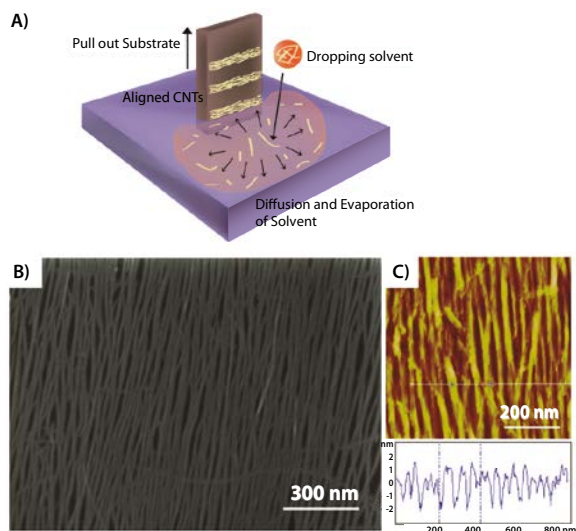


図 3 Floating Evaporative Self-Assembly (FESA) で調製した SWCNT の配向および膜特性。(A) FESA 実験手順の概略図。(B) FESA による堆積で作製された、配向した SWCNT の SEM 画像。(C) 配向した SWCNT の原子間力顕微鏡画像（タッピングモード）。挿入図は、配向した SWCNT の断面に沿った高さプロファイルで、各 SWCNT の単層を表しています（許可を得て文献 29 より転載。copyright 2014 American Chemical Society）。

高性能トランジスタ

我々は、オンコンダクタンスおよびオン/オフ比を主な測定基準として現時点で最高性能のナノチューブ FET を作製するため、FESA に関する研究を活用しました¹⁶。**図 2B** は、配向型 SWCNT FET のソース・ドレイン電流をゲート電圧の関数としてプロットしたものです。この測定から、オンコンダクタンス 260 $\mu\text{S}/\mu\text{m}$ 、オン/オフ比 2×10^5 という値が得られます¹⁶。**図 2C** に示すように、これまでの最新 SWCNT FET と比較して、オン/オフ比およびオンコンダクタンスに関する性能が著しく向上しました^{16,19,20,22,23,25,28,30-35}。オン/オフ比は最新 SWCNT FET と比較して 1,400 倍になり、デバイス幅について正規化したオンコンダクタンスは 250 $\mu\text{S}/\mu\text{m}$ でした。同様に、オン/オフ比の高い最新 SWCNT FET と比較した場合は、幅で正規化したオンコンダクタンスが 30 ~ 100 倍

になっていることが示されました。本デバイスの優れた性能は、半導体性 SWCNT の純度と SWCNT アレイの高い配向性に起因します。また、SWCNT が堆積する際に単離したままでバンドルしないため、SWCNT 間のクロストークの悪影響が最小限に抑えられ、電極/SWCNT の接触が改善されることもこの高性能に寄与しています。次に、これら FET アレイのオン/オフ比の大きさに基づいて、半導体性 SWCNT の純度を求めました。5519 本の SWCNT を含むこれらの FET すべてで 5×10^3 を超えるオン/オフ比が得られ、半導体純度が少なくとも 99.98% であることが示されました。これらは、ポリフルオレンで分離した配向型の SWCNT および FESA が、次世代薄膜 FET やコンピューティングの分野で有望であることを示しています。

フレキシブルで伸縮性を有するトランジスタ

SWCNT の優れた機械的弾性³⁶ を利用することで、固い基板だけでなく、フレキシブルで弾性を有する基板や、衣服、紙、生体組織のように、曲げたり伸縮したりすることも可能なこれまでにない基板³⁷⁻³⁹ を用いた、新たな種類の電子機器および電子回路への SWCNT 利用の可能性が広がります。高い柔軟性と伸縮性を持つ薄膜 FET の作製には、チャンネル、電極、誘電体、これらの界面を含むすべての構成要素が、変形した際にどのような機械的挙動を示すかを検討することが重要です。我々のグループでは、PFO で分離した s-SWCNT のランダムネットワークをあらかじめ引き伸ばしたエラストマー基板に堆積し、基板の歪みを緩和してネットワーク状の薄膜がつぶれることで、高い伸縮性を持つ FET を作製しました⁴⁰。コンタクトは歪められた金/クロム薄膜で構成され、柔軟性のある誘電体としてイオン伝導性ポリマーを使用しました。この方法で作製した FET は、歪みが 50% を超えても動作可能で、**図 4** に示すようにオン/オフ比、移動度などの電気的性能は低下しません⁴⁰。

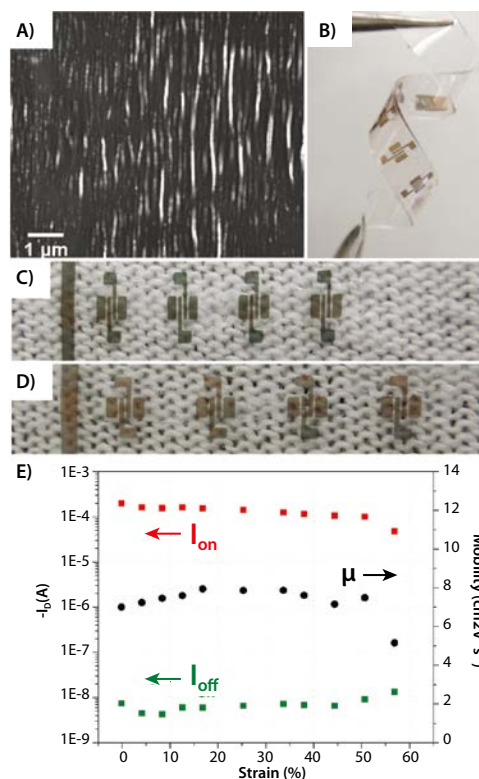


図 4 (A) あらかじめ加えた歪みを緩和した後のつぶれた s-oSWCNT 膜の SEM 画像と (B) 柔軟性および (C, D) 伸縮性の例。(E) 伸縮性 FET のオン電流 (I_{on})、オフ電流 (I_{off})、移動度 (μ) 対歪み（許可を得て文献 40 より転載。copyright 2014 American Chemical Society）。

カーボンナノチューブのオプトエレクトロニクスデバイス動作

s-SWCNT は強い光吸収体であり、バンドギャップが調節可能で、エネルギーおよび電荷を超高速で輸送し、化学的安定性が比較的高く、溶液加工できるため、次世代の太陽電池および光検出器の光吸収材料として期待されています。m-SWCNT が存在すると、近傍の s-SWCNT の光励起を消光してしまうことが知られています。そのため、m-SWCNT を除去する方法が最近になって開発されるまで、光起電力デバイスの高効率光吸収材料として s-SWCNT を使用することは不可能でした。

現在の問題点の 1 つは、s-SWCNT の光吸収によって電子 - 正孔対 (励起子) が生成する点にあります。励起子の電子と正孔は、室温の熱エネルギーを大幅に上回る >100 meV のエネルギーで互いに束縛されているため、自発的に解離して電気エネルギーの生成に必要な自由電荷になることが抑制されています⁴¹。我々は、s-SWCNT の薄膜を他の半導体と組み合わせることで、励起子結合エネルギーを克服できることを示しました⁴²。励起子を高効率で解離させるためには、このヘテロ接合のバンドオフセットが励起子結合エネルギーよりも大きくなければなりません。例えば、ポリフルオレンで分離した s-SWCNT の中で、カイラル指数が (6,5)、(7,5)、(7,6)、(8,6) などのバンドギャップの大きい s-SWCNT の薄膜に対して、フラレン C₆₀ が優れた電子受容体となります。吸収されたフォトンのうち、フォトンの吸収で生成した電子と正孔のペアが分離して、バイアスがない状態でデバイスコンタクトにおいて捕捉された割合を定量化した量が内部量子効率 (IQE: internal quantum efficiency) です。SWCNT の膜厚が ~ 5 nm 未満の場合、これらの s-SWCNT について IQE は $>85\%$ です⁴³。(8,7) および (9,7) の SWCNT の場合、バンドオフセットが減少して励起子を解離させる力が低下するため、SWCNT/C₆₀ ヘテロ接合の IQE は 50% 未満まで減少します⁴⁴。

IQE に影響を与える別の要素は励起子の拡散長です。二層ヘテロ接合デバイスにおいて、光生成励起子は、再結合して熱として失われる前に、解離が起きる SWCNT/C₆₀ ヘテロ界面まで拡散しなければなりません。励起子は、SWCNT の長軸 (チューブ内) に沿って拡散するか、SWCNT 間 (チューブ間) を移動できます。溶液キャスト法で SWCNT 膜を作製すると、SWCNT が横を向いた形状になります。したがって、励起子は、チューブ間のホッピングで C₆₀ 層まで拡散しなければなりません。チューブ間のホッピングの際に、励起子は、バンドギャップの大きい SWCNT からバンドギャップの小さいものへ移動する傾向があります (ダ

ウンヒル型エネルギー移動)。そのため、バンドギャップの小さいナノチューブは非効率なドナーとなり、励起子を閉じ込めてしまうので、m-SWCNT だけでなくバンドギャップの小さいナノチューブも避けることが重要です。最近のモデル計算で、s-SWCNT のカイラリティー分布が励起子の拡散長に著しい影響を与えることが示されており⁴⁵、励起子拡散長は、カイラリティーがほぼ単一の s-SWCNT 膜で最大となることが予測されています。

最近の進展

Bindl らは、ほぼ単一のカイラル指数 (7,5) の SWCNT 膜を使用して、(7,5) ナノチューブの S₁ 遷移における単色光での電力変換効率 7.1% が得られたことを報告しました⁴⁶。Shea らが後に最適化を行い、擬似太陽光 (AM1.5G) 下での電力変換効率がほぼ 1.0% (図 5A ~ D) に達しました⁴⁷。特に注目すべきは、これらのデバイスで電力変換を駆動する光吸収体の SWCNT 膜厚が数ナノメートルしかないという点です。SWCNT 膜を厚くすることで、電力変換効率が向上することが予想されるかもしれませんが。しかしながら、Bindl および Shea らは、s-SWCNT の膜厚が 5 ~ 8 nm の場合に、外部量子効率および電力変換が最適化されることを指摘しています。これは、上述したようにチューブ間のホッピングによる励起子の拡散長が短いため⁴⁸、膜を厚くした場合に励起子の拡散効率の減少が吸収による増加の効果を上回り、最適な膜厚が限定されるためだと考えられます。

励起子の拡散長が短いために生じる問題を回避する一般的な方法は、ドナー中の光生成励起子から励起子の拡散長以内にアクセプター材料が位置するようにバルク (ブレンド型) ヘテロ接合デバイスを作製する方法です。ポリマー系バルクヘテロ接合 (BHJ: bulk heterojunction) デバイスの大半は、P3HT などのドナーポリマーとフラレン誘導体アクセプターの両方を同程度の濃度で含む溶液をキャストする方法で作製されます。一般に使用される P3HT: フラレン BHJ を SWCNT: フラレン類似体と入れ替える際の問題点の 1 つは、分子サイズの小さいフラレン誘導体の電子受容体と比べて PFO でラップされた SWCNT の溶解度が比較的低いという点です。Ye らは、s-SWCNT のエアロゲルを作成し、フラレン誘導体溶液をエアロゲルに充填することで、溶解度の問題に対する 1 つの解決法を見出しました⁴⁹。この方法によって、励起子の拡散経路を制限することなく、SWCNT の遷移波長の吸光度を大幅に増加させることができました。Ye らは、AM1.5G における電力変換効率が最大で 1.7% だったことを報告しています (図 5E ~ H)。他にも、s-SWCNT の太陽電池^{50,51} および光検出器⁵² の光吸収体としての利用に向けた進展が近年報告されています。

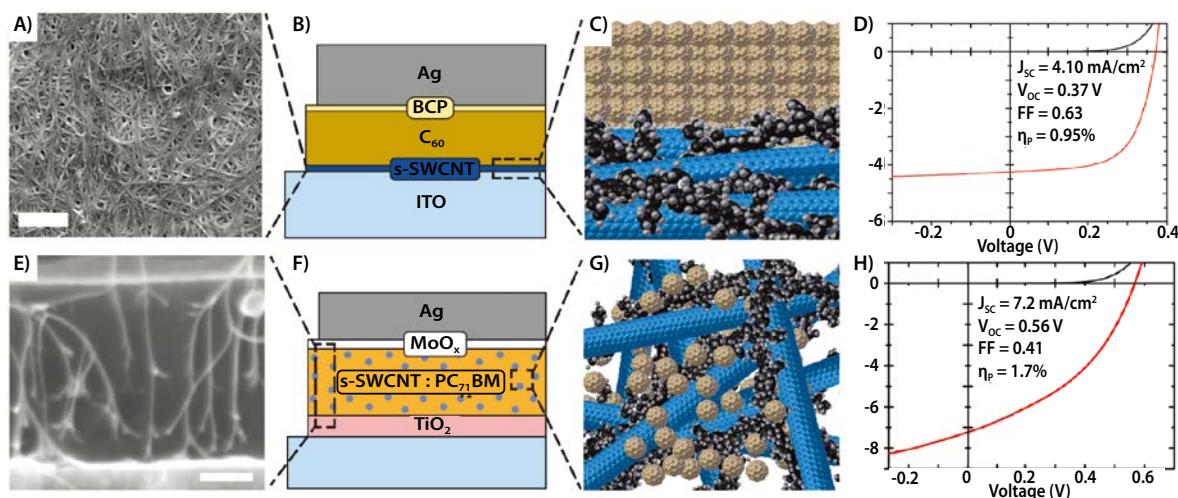


図 5 (A) s-SWCNT 膜の走査型電子顕微鏡画像。スケールバーは 200 nm。(B, C) 二層型 s-SWCNT / C₆₀ ヘテロ接合太陽電池のデバイス概略図。(D) AM1.5G の照射条件下の二層型太陽電池の性能 (許可を得て文献 47 より転載。copyright 2013 American Institute of Physics)。(E) s-SWCNT エアロゲルへの PC₇₁BM の挿入により作成されたバルクヘテロ接合の断面の顕微鏡写真。スケールバーは 100 nm。(F, G) バルクヘテロ接合型 s-SWCNT: PC₇₁BM 太陽電池デバイスの概略図。(H) AM1.5G の照射条件下の太陽電池の性能 (許可を得て文献 49 より転載。copyright 2014 Wiley)。

結論

ポリフルオレン分離法は、エレクトロニクスおよびオプトエレクトロニクス用途で使用可能な s-SWCNT を得るための単純でスケールアップ可能な方法です。この方法で単離した s-SWCNT は電子的性質の純度が少なくとも 99.98%あるので、次世代電子機器および光電子機器の魅力的な材料となります。その中でも特に、我々のグループは、ポリフルオレンで分離した s-SWCNT の高性能 FET ならびに柔軟性および伸縮性を有するデバイスへの組み込み、太陽電池および光検出器における光吸収体としての利用について研究を進めています。今後も、単離や処理方法の発展が SWCNT を使用するデバイス性能の向上につながり、これら 1 次元材料の特性や挙動に関する知見を進展させることが予想されます。

謝辞

Support is acknowledged from the National Science Foundation (CMMI-1129802), the University of Wisconsin National Science Foundation Materials Research Science and Engineering Center (MRSEC) (DMR-1121288), the National Science Foundation (DMR-1350537), the U.S. Army Research Office (W911NF-12-1-0025), and the Air Force Office of Scientific Research (FA9550-12-1-0063). GJB also acknowledges support from the National Science Foundation Graduate Research Fellowship Program under Grant No. DGE-1256259.

References

- (1) Durkop, T.; Getty, S. A.; Cobas, E.; Fuhrer, M. S. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 35.
- (2) Weisman, R. B.; Bachilo, S. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1235.
- (3) Avouris, P.; Freitag, M.; Perebeinos, V. *Nature Photonics* **2008**, *2*, 341.
- (4) Liu, H. P.; Nishide, D.; Tanaka, T.; Kataura, H. *Nat. Commun.* **2011**, *2*.
- (5) Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; McLean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G. *Nature Materials* **2003**, *2*, 338.
- (6) Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 60.
- (7) Khripin, C. Y.; Fagan, J. A.; Zheng, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6822.
- (8) Nish, A.; Hwang, J. Y.; Doig, J.; Nicholas, R. J. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 640.
- (9) Ozawa, H.; Ide, N.; Fujigaya, T.; Niidome, Y.; Nakashima, N. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 239.
- (10) Mistry, K. S.; Larsen, B. A.; Blackburn, J. L. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2231.
- (11) Berton, F.; Lemasson, F.; Poschlad, A.; Meded, V.; Tristram, F.; Wenzel, W.; Hennrich, F.; Kappes, M. M.; Mayor, M. *Small* **2014**, *10*, 360.
- (12) Wang, H.; Koleilat, G. I.; Liu, P.; Jimenez-Oses, G.; Lai, Y.-C.; Vosgueritchian, M.; Fang, Y.; Park, S.; Houk, K. N.; Bao, Z. *ACS Nano* **2014**, *8*, 2609.
- (13) Gomulya, W.; Costanzo, G. D.; de Carvalho, E. J. F.; Bisri, S. Z.; Derenskiy, V.; Fritsch, M.; Frohlich, N.; Allard, S.; Gordiichuk, P.; Herrmann, A.; Marrink, S. J.; dos Santos, M. C.; Scherf, U.; Loi, M. A. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2948.
- (14) Lemasson, F.; Berton, N.; Tittmann, J.; Hennrich, F.; Kappes, M. M.; Mayor, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 713.

- (15) Shea, M. J.; Mehlenbacher, R. D.; Zanni, M. T.; Arnold, M. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3742.
- (16) Brady, G. J.; Joo, Y.; Wu, M. Y.; Shea, M. J.; Gopalan, P.; Arnold, M. S. *ACS Nano* **2014**, *8*, 11614.
- (17) *Carbon Nanotube Electronics*, **2009**.
- (18) Chau, R.; Doyle, B.; Datta, S.; Kavalieros, J.; Zhang, K. *Nature Materials* **2007**, *6*, 810.
- (19) Sun, D. M.; Timmermans, M. Y.; Tian, Y.; Nasibulin, A. G.; Kauppinen, E. I.; Kishimoto, S.; Mizutani, T.; Ohno, Y. *Nat Nanotechnol* **2011**, *6*, 156.
- (20) Sangwan, V. K.; Ortiz, R. P.; Alaboson, J. M. P.; Emery, J. D.; Bedzyk, M. J.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7480.
- (21) Javey, A.; Guo, J.; Wang, Q.; Lundstrom, M.; Dai, H. *Letters to Nature* **2003**, *424*, 654.
- (22) Kang, S. J.; Kocabas, C.; Ozel, T.; Shim, M.; Pimparkar, N.; Alam, M. A.; Rotkin, S. V.; Rogers, J. A. *Nat Nanotechnol* **2007**, *2*, 230.
- (23) Ryu, K.; Badmaev, A.; Wang, C.; Lin, A.; Patil, N.; Gomez, L.; Kumar, A.; Mitra, S.; Wong, H. S. P.; Zhou, C. W. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 189.
- (24) Li, X.; Zhang, L.; Wang, X.; Shimoyama, I.; Sun, X.; Seo, W.-S.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4890.
- (25) Cao, Q.; Han, S. J.; Tulevski, G. S.; Zhu, Y.; Lu, D. D.; Haensch, W. *Nat Nanotechnol* **2013**, *8*, 180.
- (26) Shekhar, S.; Stokes, P.; Khondaker, S. I. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1739.
- (27) Shastri, T. A.; Seo, J. W. T.; Lopez, J. J.; Arnold, H. N.; Kelter, J. Z.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. *Small* **2013**, *9*, 45.
- (28) Engel, M.; Small, J. P.; Steiner, M.; Freitag, M.; Green, A. A.; Hersam, M. S.; Avouris, P. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2445.
- (29) Joo, Y.; Brady, G. J.; Arnold, M. S.; Gopalan, P. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2014**, *30*, 3460.
- (30) Brady, G. J.; Joo, Y.; Singha Roy, S.; Gopalan, P.; Arnold, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 083107.
- (31) Wu, J.; Gao, L.; Antaris, A.; Choi, C. L.; Xie, L.; Wu, Y.; Diao, S.; Chen, C.; Chen, Y.; Dai, H. *Small* **2013**, n/a.
- (32) King, B.; Panchapakesan, B. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 14.
- (33) Kim, B.; Jang, S.; Prabhumirashi, P. L.; Geier, M. L.; Hersam, M. C.; Dodabalapur, A. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 082119.
- (34) Miyata, Y.; Shiozawa, K.; Asada, Y.; Ohno, Y.; Kitauro, R.; Mizutani, T.; Shinohara, H. *Nano Research* **2011**, *4*, 963.
- (35) Jin, S. H.; Dunham, S. N.; Song, J.; Xie, X.; Kim, J. H.; Lu, C.; Islam, A.; Du, F.; Kim, J.; Felts, J.; Li, Y.; Xiong, F.; Wahab, M. A.; Menon, M.; Cho, E.; Grosse, K. L.; Lee, D. J.; Chung, H. U.; Pop, E.; Alam, M. A.; King, W. P.; Huang, Y.; Rogers, J. A. *Nat Nanotechnol* **2013**, *8*, 347.
- (36) Iijima, S.; Brabec, C.; Maiti, a.; Bernholc, J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2089.
- (37) Someya, T.; Sekitani, T.; Iba, S.; Kato, Y.; Kawaguchi, H.; Sakurai, T. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 9966.
- (38) Cao, Q.; Kim, H.-s.; Pimparkar, N.; Kulkarni, J. P.; Wang, C.; Shim, M.; Roy, K.; Alam, M. a.; Rogers, J. a. *Nature* **2008**, *454*, 495.
- (39) Zhou, L.; Wang, A.; Wu, S. C.; Sun, J.; Park, S.; Jackson, T. N. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 0.
- (40) Xu, F.; Wu, M. Y.; Safron, N. S.; Roy, S. S.; Jacobberger, R. M.; Bindl, D. J.; Seo, J. H.; Chang, T. H.; Ma, Z. Q.; Arnold, M. S. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 682.
- (41) Perebeinos, V.; Avouris, P. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 609.
- (42) Bindl, D. J.; Safron, N. S.; Arnold, M. S. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5657.
- (43) Bindl, D. J.; Wu, M. Y.; Prehn, F. C.; Arnold, M. S. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 455.
- (44) Bindl, D. J.; Wu, M.-Y.; Prehn, F. C.; Arnold, M. S. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 455.
- (45) Wu, M.-Y.; Jacobberger, R. M.; Arnold, M. S. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*.
- (46) Bindl, D. J.; Arnold, M. S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2390.
- (47) Shea, M. J.; Arnold, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 5.
- (48) Wu, M. Y.; Jacobberger, R. M.; Arnold, M. S. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 15.
- (49) Ye, Y.; Bindl, D. J.; Jacobberger, R. M.; Wu, M.-Y.; Roy, S. S.; Arnold, M. S. *Small* **2014**, n/a.
- (50) Gong, M.; Shastri, T. A.; Xie, Y.; Bernardi, M.; Jasion, D.; Luck, K. A.; Marks, T. J.; Grossman, J. C.; Ren, S.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5308.
- (51) Ramuz, M. P.; Vosgueritchian, M.; Wei, P.; Wang, C.; Gao, Y.; Wu, Y.; Chen, Y.; Bao, Z. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10384.
- (52) Nanot, S.; Cummings, A. W.; Pint, C. L.; Ikeuchi, A.; Akiho, T.; Sueoka, K.; Hauge, R. H.; Leonard, F.; Kono, J. *Scientific Reports* **2013**, *3*.

カーボンナノチューブ

最新製品リストはwww.aldrich.com/cntをご覧ください。

Single-walled Carbon Nanotubes

Production Method	Dimensions	Purity	Prod. No.
CoMoCAT® Catalytic Chemical Vapor Deposition (CVD) Method (6,5) chirality	diameter 0.7 - 0.9 nm (by fluorescence)	≥93% (carbon as SWNT)	773735-250MG 773735-1G
	diameter 0.7 - 0.9 nm (by fluorescence) L ≥700 nm	≥77% (carbon as SWNT)	704148-250MG 704148-1G
CoMoCAT® Catalytic Chemical Vapor Deposition (CVD) Method (7,6) chirality	diameter 0.7 - 1.1 nm L 300-2300 nm (mode: 800nm; AFM)	≥77% (carbon as SWNT)	704121-250MG 704121-1G
CoMoCAT® Catalytic Chemical Vapor Deposition (CVD) Method	diameter 0.6 - 1.1 nm	>95% (carbon as SWCNT)	775533-250MG 775533-1G
	diameter 0.7 - 1.4 nm	≥80.0% (carbon as SWNT)	724777-250MG 724777-1G
	diameter 0.7 - 1.3 nm L 450-2300 nm (mode: 800nm; AFM)	≥70% (carbon as SWNT)	704113-250MG 704113-1G

Production Method	Dimensions	Purity	Prod. No.
Catalytic Carbon Vapor Deposition (CCVD) Method	average diameter 2 nm × L × 3 (TEM)	>70%	755710-250MG 755710-1G
Electric Arc Discharge Method	diameter 1.2 - 1.7 nm L 0.3-5 μm	30% (Metallic) 70% (Semiconducting)	750492-100MG
	diameter 1.2 - 1.7 nm L 0.3-5 μm	30% (Metallic) 70% (Semiconducting)	750514-25MG
	diameter 1.2 - 1.7 nm L 0.3-5 μm	2% (Metallic) 98% (Semiconducting)	750522-1MG
	diameter 1.2 - 1.7 nm L 0.3-5 μm	98% (Metallic) 2% (Semiconducting)	750530-1MG

Single-walled Carbon Nanotube Inks

Form	SWCNT Concentration	Viscosity	Sheet Resistance	Prod. No.
dispersion in H ₂ O (black liquid)	0.20 +/- 0.01 g/L (by Absorbance at 854 nm)	~1.0 mPa.s	<400 Ω/sq (by 4-point probe on prepared film by spray)	791490-25ML 791490-100ML
	1.00 +/- 0.05 g/L (SWCNT concentration by Absorbance at 854 nm)	3.0 mPa.s (at 10 sec ⁻¹ shear rate)	<600 Ω/sq (at 85% VLT (ohm/square), by 4-point probe on prepared film by spray)	791504-25ML 791504-100ML
viscous liquid (black)	1 mg/mL	17.7 Pa.s at 25 °C (at 10 sec ⁻¹ shear rate)	<1000 Ω/sq (by 4-point probe on prepared, at 87.5% VLT (ohm/sq))	792462-25ML 792462-100ML

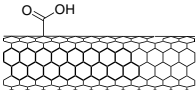
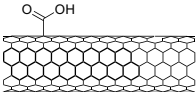
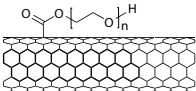
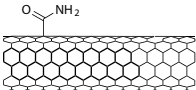
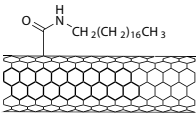
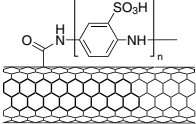
Double-walled Carbon Nanotubes

Production Method	Dimensions	Purity	Prod. No.
Catalytic Carbon Vapor Deposition (CCVD) Method	avg. diam. × L 3.5 nm × >3 μm (TEM)	Metal Oxide ≤10% TGA	755141-1G
	avg. diam. × L 3.5 nm × 1-10 μm (TEM)	Metal Oxide <10% TGA	755168-1G

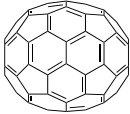
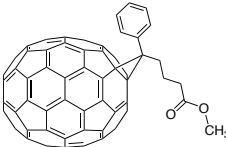
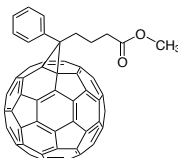
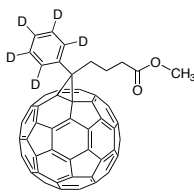
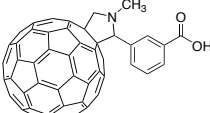
Multi-walled Carbon Nanotubes

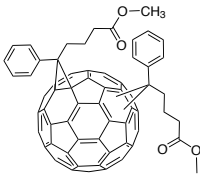
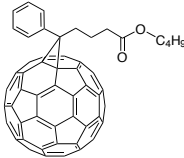
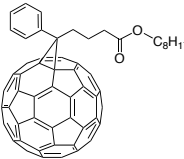
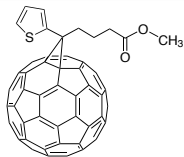
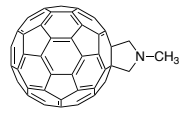
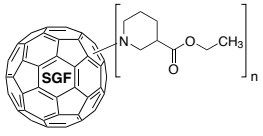
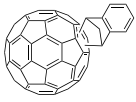
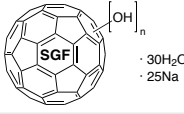
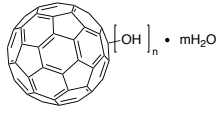
Production Method	Description	Purity	Prod. No.
CoMoCAT® Catalytic Chemical Vapor Deposition (CVD) Method	O.D. × I.D. × L 10 nm ±1 nm × 4.5 nm ±0.5 nm × 3~6 μm (TEM)	≥98% carbon basis	773840-25G 773840-100G
	O.D. × I.D. × L 10 nm × 4.5 nm × 4 μm Aspect ratio (L/D) 350-550 Tubes typically have 6-8 tube walls.	70-80% (carbon)	791431-25G 791431-100G
Catalytic Carbon Vapor Deposition (CCVD) Method	avg. diam. × L 9.5 nm × <1 μm (TEM) thin and short	Metal Oxide <5% TGA	755117-1G
	avg. diam. × L 9.5 nm × 1.5 μm (TEM) thin	Metal Oxide <5% TGA	755133-5G
Chemical Vapor Deposition (CVD) Method	O.D. × L 6-13 nm × 2.5-20 μm 12 nm (average diameter, HRTEM) 10 μm (average length, TEM)	>98% carbon basis	698849-1G
	D × L 110-170 nm × 5-9 μm	>90% carbon basis	659258-2G 659258-10G
Electric Arc Discharge Method	O.D. × L 7-12 nm × 0.5-10 μm powdered cylinder cores	20-30% MWCNT basis	406074-500MG 406074-1G 406074-5G
	O.D. × L 7-15 nm × 0.5-10 μm as-produced cathode deposit	>7.5% MWCNT basis	412988-100MG 412988-2G 412988-10G
Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) Method	diam. × L 100-150 nm × 30 μm (SEM) vertically aligned on silicon wafer substrate	>95 atom % carbon basis(x-ray)	687804-1EA

Functionalized Nanotubes

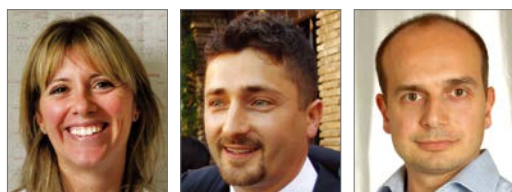
Structure	Name	Purity (%)	Dimensions	Production Method	Prod. No.
	Carbon nanotube, single-walled, carboxylic acid functionalized	>90	D × L 4-5 nm × 0.5-1.5 μm (bundle dimensions)	Electric Arc Discharge Method	652490-250MG 652490-1G
	Carbon nanotube, multi-walled, carboxylic acid functionalized	>80	avg. diam. × L 9.5 nm × 1.5 μm	Catalytic Carbon Vapor Deposition (CCVD) Method	755125-1G
	Carbon nanotube, single-walled, poly(ethylene glycol) functionalized	>80	D × L 4-5 nm × 0.5-0.6 μm (bundle dimensions)	Electric Arc Discharge Method	652474-100MG
	Carbon nanotube, single-walled, amide functionalized	>90	D × L 4-6 nm × 0.7-1.0 μm (bundle dimensions)	Electric Arc Discharge Method	685380-100MG
	Carbon nanotube, single-walled, octadecylamine functionalized	80-90	D × L 2-10 nm × 0.5-2 μm (bundle dimensions)	Electric Arc Discharge Method	652482-100MG
	Carbon nanotube, single-walled, polyaminobenzene sulfonic acid functionalized	75-85	D × L 1.1 nm × 0.5-1.0 μm (bundle dimensions)	Electric Arc Discharge Method	639230-100MG

フラーレン

Structure	Name	Purity (%)	Prod. No.
	[5,6]-Fullerene-C ₇₀	≥99	709476-250MG
		98	482994-100MG 482994-500MG
	[6,6]-Phenyl C ₆₁ , butyric acid methyl ester, mixture of isomers	99	684465-100MG 684465-500MG
	Fullerene-C ₆₀	99.9	572500-250MG 572500-1G 572500-5G
		99.5	379646-1G 379646-5G
		98	483036-1G 483036-5G
	[6,6]-Phenyl C ₆₁ , butyric acid methyl ester	>99.9	684457-100MG
		>99.5	684449-100MG 684449-500MG
		>99	684430-1G
	[6,6]-Pentadeuterophenyl C ₆₁ , butyric acid methyl ester	99.5	684503-100MG
	C ₆₀ -SAM	>99%	802832-100MG

Structure	Name	Purity (%)	Prod. No.
	[6,6] Diphenyl C ₆₀ bis(butyric acid methyl ester)(mixture of isomers)	99.5	704326-100MG
	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ butyric acid butyl ester	>97	685321-100MG 685321-1G
	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ butyric acid octyl ester	≥99	684481-100MG
	[6,6]-Thienyl C ₆₁ butyric acid methyl ester	≥99	688215-100MG
	N-Methylfulleropyrrolidine	99	668184-100MG
	Small gap fullerene-ethyl nipecotate	≥95, fullerenes 50%	707473-250MG
	ICMA	97	753947-250MG
	ICBA	99	753955-250MG
		99.9	745839-250ML
	Polyhydroxy small gap fullerenes, hydrated	Polyhydroxy SGFs(TGA) ~ 85%	707481-100MG
	Polyhydroxylated fullerenes, water soluble (n>40, m>8)	-	793248-100MG

新規グラフェン系ナノ構造 製造、機能化、および設計



Manuela Melucci,¹ Simone Ligi,² Vincenzo Palermo^{3*}
¹ISOF – Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Italy
²GNext sas, Italy
³ISOF – Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Italy
 *Email: vincenzo.palermo@isof.cnr.it

はじめに

グラフェンの発見から現在に至るまでのその進展度合いには目を見張るものがありますが、発見当初、この材料に関心を持ったのはほとんどが物理学者でした。十分な量の高品質グラフェンを製造することが困難だったため、接着テープで剥がした非常に単純な形状の単一シートのグラフェンを使用して、この新材料の驚くべき電子特性が研究されました。最初の革命から 10 年後、グラフェンは一般の人々からも注目され、オンラインのソーシャルメディアで最も「フォロー」されている材料となり、極めて優れた新材料と考えられています¹。

しかし、加工性が低いことや、エレクトロニクス分野では電子構造にバンドギャップがないことなど、グラフェンの利用拡大を妨げる大きな問題が残されています。

最近では、化学の分野でもこのユニークな材料の研究が活発となっており、グラフェンの加工性や多用途性を向上させ、機能化および加工に関する様々な手法の開発が進められています。安価なグラファイトから出発する大規模なグラフェンの製造が実現されており²、金属基板または炭化ケイ素上で高品質のグラフェンを成長させる方法が最適化され、様々な分野で商業的または試作品段階の実用例が示されています^{3,4}。

これまでに、我々はグラフェンの特異な 2 次元 (2D) 形状が、真空、液体、固体薄膜中での有機分子との相互作用などのユニークな特性に与える影響を明らかにしてきました^{5,6}。

化学的処理を加えることで、溶解度が低く化学的にほぼ不活性なこのグラフェン材料から、エレクトロニクス、複合材料、エネルギー貯蔵、触媒などの用途に合わせて、単純な可溶性シートから 2 次元のグラフェンシートを集合させた 3 次元のバルク材料または発泡体といった階層構造まで、様々な形状の材料を作製することができます。

単一シートレベルでの溶液中の グラフェンの化学

グラフェンの加工および用途に合わせた機能化を行うための最も単純な方法は、溶液中において単一シートに処理を行うことです。大規模な製造方法として、「温和 (soft)」な方法と「苛酷 (harsh)」な方法があります。「温和」な方法では、グラフェン格子を損なわない非共有結合性の超分子相互作用が利用され⁷⁻⁹、「苛酷」な化学的方法は、酸化グラフェン (GO: graphene oxide) へ酸化した後還元を行う手法で、シート表面に化学的欠陥が生じるのを避けることができません (図 1)¹⁰⁻¹²。

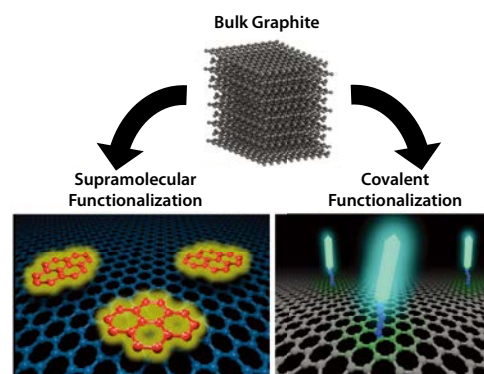


図 1 共有結合または非共有結合 (超分子) に基づく方法によるグラファイトの剥離およびグラフェンの機能化の概略図

GO は、グラフェンのユニークな物性の多くが化学的欠陥に打ち消されてしまうため、長い間、グラフェン系材料の中であまり注目されていない物質でした。しかし、GO の高い加工性、多用途性、水溶性は、まさにこの特徴からもたらされます。熱的、化学的、または電気化学的な還元により導電性を復活させることが可能ですが、常にある程度の格子の損傷が残ります。そのため、還元型酸化グラフェン (RGO: reduced graphene oxide) の性能は、グラフェンと比較するとかなり低下します。それでも、様々な形状の GO および RGO の製造と応用の成功例が報告されており¹³⁻²⁰、その一部は、最も注目されているグラフェンのエレクトロニクスまたは透明導電体への応用よりも実用化に近いように思われます。

グラファイトを剥離してグラフェンが得られる過程は、ナノスコピックおよびメソスコピックな複雑な現象です。他の可溶性処理と同様に、この過程は、化学的、静電的、およびファンデルワールス相互作用の間の複雑な競争に依存し²¹、マイクロスケールでの流体力学にも支配されます。我々は最近、機械的、化学的、および電気化学的な方法で剥離したグラフェンの系統的な比較研究を行いました²²。3 つの方法の中で、化学的酸化で GO を得る方法は非常に効率が良いものの、グラファイトの剥離には破壊を伴う方法であることが明らかとなりました。電場を使用して分子をグラファイト内に挿入する電気化学的な酸化法では、短時間でバルクのグラファイトの深部から剥離を行うことが可能ですが、同時にグラフェン格子の損傷も生じます。

超分子相互作用を利用する剥離法は有機溶媒中で超音波処理を行う方法で、最高品質のグラフェンが得られますが、超音波処理に高エネルギーが必要なため、シートの横の寸法が短くなります（通常 <1 μm ）。これらの3つの方法の違いを検討すると、剥離の速度および効率と材料品質の維持との間にトレードオフの関係があることがわかります²²。

溶液中で剥離したグラフェンシートを様々な分子またはナノ物体で化学的（共有結合的および非共有結合的）に修飾することで、固有の特性を持つ、目的に合わせた、新しいグラフェン系材料を得ることが可能です²³。グラフェンは高度に共役した sp^2 炭素構造を持つため、広範囲で非局在化した π 電子が特徴の有機半導体または工業用色素などの多環芳香族有機材料に対し、グラフェンは強い親和性を持ちます。これら化合物はグラフェンとは異なり容易に加工可能で、HOMO、LUMO、およびバンドギャップを調整できます⁶。

水または有機溶媒に対する溶解性を向上し、ポリマー複合材料中での分散性に優れ、新規のオプトエレクトロニクス機能を持つグラフェン-有機ハイブリッド材料を作製するため、グラフェンとこれら分子との間の親和性が現在調べられています。これまでに開発されたすべてのグラフェン系ハイブリッドシステムに対して公平で徹底的な概説を行うことは困難ですが、興味深い例として、有機材料に加え、金属ナノ粒子、生体分子、DNA などを使用したハイブリッドが挙げられます。一般的には、ペリレン類^{9,24,25}、ピレン類^{8,26-29}、ポルフィリン類³⁰⁻³⁴、フラーレン類³⁵、オリゴチオフェン類^{36,37}、ポリチオフェン類^{38,39} が使用されており、金属ナノ粒子^{40,41} や生物学的成分^{42,43} も利用されています。

溶媒の表面張力または溶解度をパラメータとして、異なる溶媒中のグラフェンの分散性を予測する複数の経験的モデル⁷ がありますが、グラフェンと効率よく相互作用する分子とそうでない分子があることについて、分子レベルでの明確な理解は得られていません⁷。我々は、液体剥離法で安定な水性懸濁液を調製するための剥離剤として、水溶性ピレン化合物である複数のピレンスルホン酸ナトリウムの効率性を系統的に比較する研究を行いました⁸。これらのピレン誘導体は pH 応答性を持ち、基礎研究の対象として興味深いだけでなく、フォトルミネセンス量子収率が高く、水溶性に優れ、毒性がないため、実用的な用途においても関心を集めています。また、ハイライトマーカー、鉛筆、石鹸などの用途で大量生産、実用化されています。

我々は、極性基の数を増加させた一連のピレン誘導体 4 種類を調べ、そのすべてがグラファイトを剥離して安定なグラフェンの懸濁液が得られることを見出しました。ピレン分子層 1 層で覆われた単層グラフェンシートがある比率で得られています²⁶。懸濁液中のグラフェンの全濃度は、中心の疎水性のピレンに付加した極性基の数に大きく依存します。ピレン誘導体とグラフェンの相互作用における重要な要素として、ピレン分子とグラフェン表面の間に閉じ込められた溶媒分子の薄層が関与していることが分子動力学計算で明らかになりました。両親媒性のピレンスルホン酸分子は非対称な形状で強い双極子を持ちます。この分子が表面に接近するとその向きを変えて、最も効率的にこの溶媒の層に滑り込みます。シミュレーションの結果では、分子の双極子自体が重要なのではなく、溶媒層へ分子が「滑り込む」のを双極子が促進し、その結果、ピレン色素の芳香族コア部とグラフェン間の水分子が横方向に押し出されることが示されています。

グラフェンシート上の有機分子のナノスケール相互作用は、グラフェンの剥離に関する理解を深め向上させるための基礎的な観点から大変興味深いだけでなく⁸、先端応用の点においても重要な意味を持ちます。たとえば、一般的な工業用色素でグラファイトを剥離するというこのピレンを用いた手法は、グラフェン-ポリマー複合材料の加工に応用されています⁴⁵。同じピレンスルホン酸を使用して、窒化ホウ素、二硫化タングステン、硫化モリブデン、セレン化物およびテルル化物などの 2D 材料を同様に可溶化できることが示されています（図 2）。これらの材料は、異なる 2D 材料を積層した光検出デバイスの作製にも使用できます⁴⁴。

Processing of 2D Materials with Supramolecular Interactions

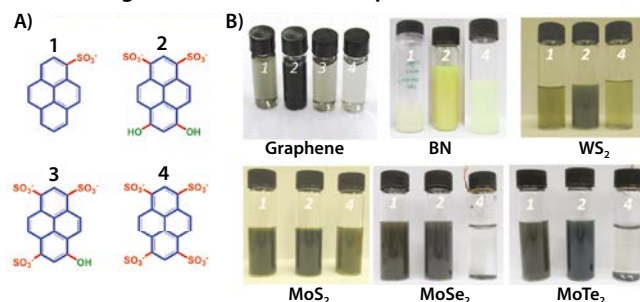


図 2 (A) 超分子グラファイト剥離法に使用したピレン誘導体 4 種類の化学式。(B) ピレン誘導体を使用して調製した 2D 結晶を含む分散液の光学画像（数字の 1、2、3、4 は (A) に示した有機色素のスルホン酸基の数）^{8,44}。

超分子相互作用に基づく非共有結合性の修飾方法と並行して、機能性有機化合物をグラフェンまたは酸化グラフェンに共有結合させる様々な合成法が世界中で提案されています。この目的を達成するためには、より高効率で制御可能な合成プロトコルの開発という難しい課題があります。グラフェンの分散性は低く、本質的に不活性な化学構造を持つため、GO と比較して反応性が遥かに限定されます。そのため、大半の場合、フリーラジカルまたはジエノフィルと C=C 結合との間に共有結合を生成する手法が使用されています^{46,47}。グラフェンとは異なり、GO は、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシド基、ヒドロキシル基を介して通常の方法で反応するので、容易に修飾できます。その中でも、GO の官能基化に最もよく使用される合成法は、カルボキシル基の活性化に続いて求核基（アミン類³⁷）と反応させる方法です。最近提案された別の GO 官能基化の方法では、マイクロ波照射で表面のヒドロキシル基をシリル化する手法が使用されています。この方法で、トリアルコキシシランを末端に持つ π 共役発色団を GO シートの表面にグラフトすることができます³⁶。

物理的ドーピング⁴⁸⁻⁵⁰ または共有結合によるグラフト^{37,51} の後で、機能性分子材料の特性がグラフェンの挙動に与える影響について複数の研究が報告されています。それと同時に、分子の性質がグラフェンの存在によってどのように影響されるかという疑問も残ります。グラフェンおよび GO が発光分子の光電子放出を強く消光することは広く知られていますが⁵²⁻⁵⁴、グラフェン-有機分子集合体のナノスケールの構造は、この相互作用にどの程度の影響を与えるのでしょうか。システムの構造をナノスケールで設計することで、この相互作用を調節することができます。例えば、柔軟なアルキル鎖をリンカーとしてオリゴチオフェン色素を GO に結合したときに観測される消光効率は低く（ $\sim 16\%$ ）³⁷、短いリンカーを使用すると強い消光（ $\sim 60\%$ ）が得られます⁵¹。同じオリゴチオ

フェン類が自己集合した単分子層に GO を堆積した場合、ほぼ完全な消光が達成されます⁵² (図 3A を参照)。

GO-Organic Covalent Composites

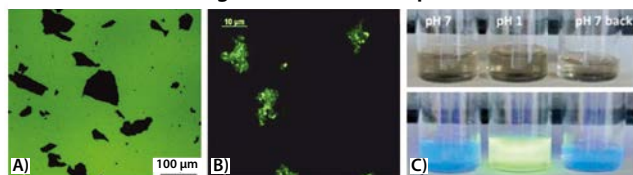


図 3 (A) GO シートによる SiOx 上のオリゴチオフェン分子薄層の蛍光消光⁵²。(B) 柔軟なジアミンをリンカーに使用してオリゴチオフェン色素で GO を官能基化して得られた蛍光性 GO シート³⁷。(C) エタノール中の共有結合性 GO-オリゴチオフェン複合体の画像。pH が中性 (左)、HCl で酸性化 (中央)、トリエチルアミン (TEA) で再び中性化 (右)。通常光 (上段) および UV 照射 (下段)。発光の切り替えが可逆的であることが示されています³⁷。

蛍光消光以外にも、同じ GO-オリゴチオフェン集合体を使用して、この分子 (オリゴチオフェン) を GO に結合したときに化学物理的な特性がどのように影響を受けるかについて研究が行われました。溶媒中で孤立している場合と、バルクの巨視的な表面に結合している場合で、分子は異なる挙動を示します。しかし、グラフェンまたは GO に結合している分子が置かれている環境は、2D シートのサイズが通常の分子より遥かに大きいので、これらの中間にあたる曖昧な状況です。実際には従来のバルク表面に結合している状況に近いものの、それと同時に溶液に溶解しています⁵。我々は、分子が溶液中で遊離している場合と GO に結合している場合の発光の変化を確認するために、pH 応答性の蛍光発光を利用して GO とテルチオフェン色素の相互作用を調べました (図 3B, C)。その結果、色素を GO に共有結合させても、色素の吸収および発光特性、特に pH 応答性が変化しないことが明らかになりました。

溶液から実際の材料へ

グラフェン (または化学的に修飾したグラフェン) の 2D シートを溶液中で加工および機能化 (超分子相互作用を利用または酸化グラフェンを経由) した後は、マイクロ/ナノ電極と合わせてシリコン基板上に堆積して、トランジスタやセンサーなどのデバイスを非常に容易に作製できます。加工性の高さと、グラフェンと有機材料間の電荷移動が簡単なことを利用して、パーコレーション構造の調節が可能なデバイスを作製し、RGO が持つ良好な電荷移動度と有機材料の持つ半導体的挙動を融合することができます。

最近発表された例として、RGO/ポリ (3-ヘキシルチオフェン) 二重層¹⁸、グラフェン/フェニルオクタン、グラフェン/アラキジン酸混合物⁵⁵、グラフェンと poly[N,N-9-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5',9,9'-bithiophene] および (P(NDI2OD-T2)) などの高性能半導体ポリマーとの混合物⁵⁶ が挙げられます。

グラフェンと有機材料を同時に堆積して分厚い混合層を形成したり^{55,56}、順番に堆積して二重層¹⁸ とすることが可能です。

グラファイトを剥離する π 共有有機分子の能力を利用して^{8,55}、デバイスへの有機材料の堆積に使用する溶液の中でグラフェンの剥離を行うことができます。別の方法として、より「古典的」な溶媒を使用した 2 段階の *ex situ* 法でグラファイトを剥離した後、有機半導体と混合する方法も使用できます⁵⁶。適切な溶媒を使用して電場をかけることで、ソース、ドレイン、または電極間へ選択的にシートを堆積することができます^{57,58}。

より複雑な多層構造へのグラフェンの加工

半導体ポリマーとの単純な混合物または二重層に加えて、化学的に修飾したグラフェンの高い加工性と可変性 (tunability) を活かして、より複雑な構造を作製することが可能です。

交互積層 (LbL: layer-by-layer) 法で高品質グラフェンと 1-ピレン酢酸 N-ヒドロキシコハク酸イミドの自己組織化単分子層を交互に堆積した、多層「サンドイッチ」構造を作製できます。このような多層構造では、グラフェンにピレンがドーピングされているため電気伝導度が純粋なグラフェンと比較して 6 桁も向上することが示されています⁵⁹。

同様の方法で、GO とポリ-L-リジンを LbL 法で交互に堆積した多層構造も作製できます。GO を 800°C に加熱して還元しポリ-L-リジンをドーピングすると、約 488 F/cm³ という非常に大きい体積静電容量と、2,000 V/s に達する並外れたレート特性を持つマイクロスーパーキャパシタが得られます。

様々な長さのリンカーで共有結合的に官能基化することで、2D 多孔性を持つ GO 系の構造を作製できます。例えば、酸化グラフェン (GO) に *p*-キシレンジアミンを挿入するインターカレーション反応は、pillared-type グラフェン系材料を調製する簡便な方法です⁶⁰。この方法では、*p*-キシレンジアミンと隣接する GO シートの表面のエポキシド基との架橋反応により、グラフェンの *c* 軸に沿って束縛系 (共有結合性の「縫い目」) が生成するので、元の GO と比較して層間距離を大幅に変えることができます。GO の層間距離を増加させると、元の GO と比較して材料の多孔性と比表面積が最大で 5 倍増加します。

溶媒剥離グラフェンシートと真空蒸着による金属スズ薄層の多層構造を作製すると、より粗い構造が得られます。Ar/H₂ 中、300°C でアニール処理すると、スズ層が崩壊して孤立したナノピラーが生成され、グラフェンのスペーサーとしての役割を果たし、バッテリーのリチウムイオン貯蔵部になります (図 4A)⁶¹。

生成した 3D 多層ナノ構造は、ポリマーバインダーやカーボンブラックを加えることなく、リチウムイオン二次電池の負極としてそのまま使用可能です。電気化学測定では、5 Ag⁻¹ もの電流密度で非常に大きい可逆容量と優れたサイクル特性を示しました。これは、熱蒸着などの真空技術と液体プロセスを組み合わせることで新規構造の作製が可能になった良い例です。

別の例としては、イオン液体で機能化した酸化グラフェンシートを構造規定剤に、レゾルシノール/ホルムアルデヒドポリマーを炭素前駆体を使用して、高度に均一なサンドイッチ型 GO シートを多孔性炭素 (PC: porous carbon) に埋め込むことができます。この PC/GO/PC 多層サンドイッチ構造では、5 mV s⁻¹ で 341 F g⁻¹ という優れたレート特性と大きな比容量が得られ、導電助剤なしで 35,000 サイクルを超える良好なサイクル安定性も示します。

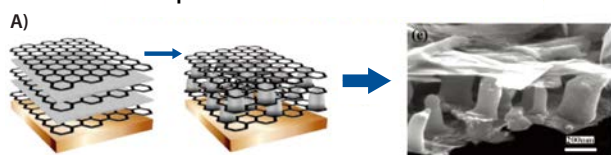
溶液中または平坦な基板上の非常に薄い層の中で単一シートレベルのグラフェン複合材料を製造する方法が、主にエレクトロニクス用途で報告されています。さらに、よりラージスケールの例を挙げると、メソスコピックなテンプレートを使用してより複雑な構造を作製し、巨視的な階層構造を持つバルク材料を得ることができます。

マクロスケールへの展開： エネルギー貯蔵または触媒用発泡体

GOの酸化、還元および化学的機能化などを行うことで、金属^{62,63}、ポリマー発泡体⁶⁴、無機 ZnO ナノ結晶⁶⁵、エマルジョン中の水-有機液体界面^{66,67}といったマイクロまたはナノ多孔性テンプレートのほぼすべてにおいて、様々な種類の 2D シートを加工することが可能で、テンプレート上で直接成長させることもできます。グラフェンを使用して、他のナノ構造⁶⁸や電極⁵⁸を包む (wrap) もしくは被覆 (coat) することもできます。逆に、表面を他の材料で被覆することで、導電性が低くあまり頑丈でない材料を支持する 2D 基板としてグラフェンを使用できます^{69,71}。

これらの構造は見た目が美しいことが多くだけでなく (図 4、5)、グラフェンの特性と相乗的および補完的な特性を持つ他の材料でさらに機能化できるため、技術的な観点からも興味深いものです。

Graphene-Metal Sandwich Structures



RGO/Metal Coaxial Cables

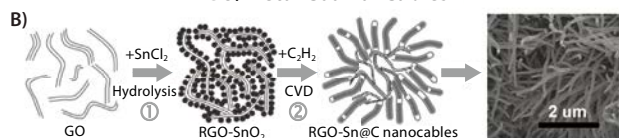
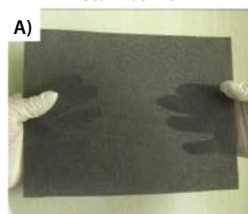


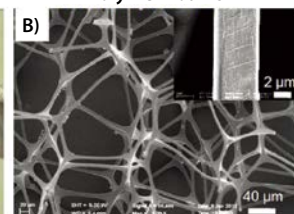
図 4 A) グラフェン/スズナノピラーのナノ構造の調製手順の概略図および対応する SEM 画像⁶¹。B) RGO で支持した Sn/C ナノケーブルの合成手順の概略図と対応する SEM 画像⁷¹。

Template-assisted Growth

Metal Foams



Polymer Foams



Liquid-Liquid Interfaces (e.g., Emulsions)

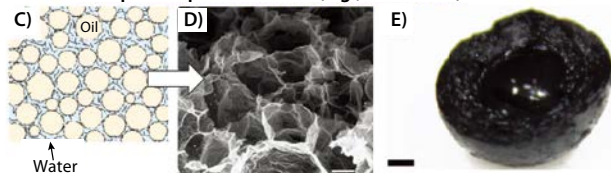


図 5 グラフェン系 3D 構造テンプレート。A) 金属発泡体⁶²、B) ポリマー発泡体⁶⁴を使用。C) ~ E) エマルジョン中⁶⁶。

グラフェンの電気的、光学的、機械的、熱的な特性は並外れたものですが、メディアで宣伝されているほどすべてに優れているわけではありません。エネルギー分野ではグラフェンよりも優れた特性を持つ材料もあります。Fe₂O₃ は豊富に存在する無毒で安価な材料で、擬似キャパシタ電極として有望な候補です。その静電容量の理論値は大きく (1,007 mA h g⁻¹)、一般的に使用されるグラファイト系材料の値 (372 mA h g⁻¹) を遥かに上回ります。しかし、電気伝導率が低く、サイクル安定性に優れていないため、Fe₂O₃ 系の電極の実用化は制限されています。そのため、次世代電池の開発においてグラフェンと Fe₂O₃ の

併用が大きな関心を集めています。

我々は、電気化学的手法と溶液プロセス法を組み合わせ、エネルギー貯蔵用の階層型グラフェン-Fe₂O₃ 複合材料を作製しました。グラファイト片を急速に拡張し、この層間を拡張したグラファイトを電気化学的に効率良く剥離できる特注装置を使用して、電気化学的に剥離した酸化グラフェン (EGO: exfoliated graphene oxide) シートを作製しました。作製したシートをコロイド前駆体の水酸化鉄と共に犠牲ニッケル発泡体に堆積しました。これに続いて焼成処理を行う際、EGO 発泡体に導電性が生じるのと同時に Fe(OH)₃ がヘマタイト (α-Fe₂O₃) に変換されて、メソ多孔性 EGO 発泡体の表面にナノ多孔性 Fe₂O₃ 層が形成されます。このようにして得られたグラフェン/金属酸化物ハイブリッドは、連続的で導電性のある 3D 複合材料であるため、階層型のメソ-ナノ多孔性構造 (図 7A ~ D) を特長とする、リチウム貯蔵に最適な構造 (図 6) となります。標準的なボタン型電池の電極としての性能を最大限に向上させるため、液体プロセスを使用して Fe₂O₃: EGO の比率を調節し、このナノ構造材料を最適化することができます⁶³。

ナノ多孔性 Fe₂O₃ 層で被覆することにより、初期放電容量を 701 mAh g⁻¹ まで上げることが可能です。これは市販の電池に匹敵する値で、初回の放電/充電サイクル後も高いエネルギー容量が維持されます (図 7E)。

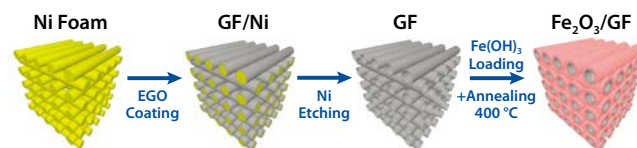


図 6 電気化学的に剥離した酸化グラフェン (EGO) のニッケル金属発泡体テンプレート上への堆積と、それに続く焼成によって、酸化鉄 (ヘマタイト) で被覆されていない/被覆された導電性発泡体 (GF: conductive foam) を与えるプロセスの概略図⁶³。

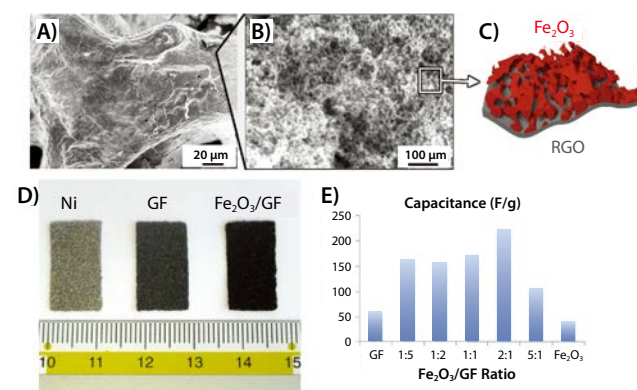


図 7 (A) ナノ多孔性酸化鉄層で被覆した、メソ多孔性の導電性グラフェン発泡体の SEM 画像。(B) (A) の挿入図。(C) 多孔性 Fe₂O₃/GF 層の階層構造を示す図。(D) 元の Ni 発泡体、GF および Fe₂O₃/GF の試料を比較した写真。(E) Fe₂O₃: GF の比率を変化させて得られた比容量の値⁶³。

エネルギー貯蔵に加えて、触媒の分野でもグラフェン系多孔性構造の可能性に期待が持たれています。特に、燃料電池において不可欠な酸素還元反応 (ORR: oxygen reduction reaction) の高効率正極触媒として、グラフェン系材料が有望であることが示されています。

より一般的な材料 (窒素ドーブカーボンブラックまたは窒素ドーブグラフェンシート) に担持した Fe₃O₄ ナノ粒子と比較して、Fe₃O₄/グラフェン発泡体は開始電位がより正の値になり、正極電流密度が高く、アルカリ性電解液中の ORR において電子移動数が多いことが判明しています。これらの性能向上は、グラフェン系支持材の 3D マクロ細孔と広い比表面積により ORR 特性が向上したためだと考えられます⁶⁹。電気化学的なエネルギー

ギ一貯蔵およびエネルギー変換の最先端で使用されている多孔性グラフェン材料に関する詳細なレビューが文献 72 で与えられています。

結論

現在、グラフェンの化学的な剥離、加工、および機能化の分野は急速に拡大しており、複数の科学的成果が毎月発表されています。グラフェンの品質標準化、特性制御、低価格化などが進むにつれて、この傾向は今後数年間でさらに加速し、世界中のより幅広い工業用途でグラフェンが使用されることが予想されます。多層グラフェン粉末は既に手頃な価格になっており、グラフェン系複合材料を実用化した製品が既に末端市場で販売されています。さらに、化学的機能化により複合材料中のグラフェンとポリマーマトリックスの相互作用が強化され、極めて少ない量のグラフェンを使用して機械的特性を向上することができます。

グラフェンの電子的特性は確かに際立っていますが、先進的で比類ない機能性を持つ非常に広範囲の材料の製造を可能にするのは、グラフェンの化学的な多用途性と加工性です。実際、グラフェン研究に刺激されて化学分野そのものが再び活気づいており、従来の有機化学的方法をグラフェンの機能化に改めて適用させるという、新たな課題が生まれています。これと並行して、様々な複合材料を作製するための新規の *ad hoc* な手順および反応の開発が必要で、分子薄層で被覆した単純なグラフェンシートからグラフェンと有機材料のバルク複合材料まで、さらには、有機材料、無機材料、生体材料と組み合わせるための頑丈で多機能な 3D 骨格としてのグラフェンを含む複雑な 3D 構造などの実現が期待されています。

謝辞

The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme under grant agreement n°604391 Graphene Flagship, the EC Marie-Curie ITN- iSwitch (GA no. 642196). The project UPGRADE acknowledges the financial support of the Future and Emerging Technologies (FET) programme within the Seventh Framework Programme for Research of the European Commission, under FET-Open grant number: 309056. We acknowledge the Operative Program FESR 2007-2013 of Regione Emilia-Romagna – Attività I.1.1.

References

- (1) Sechi, G.; Bedognetti, D.; Sgarrella, F.; Van Eperen, L.; Marincola, F. M.; Bianco, A.; Delogu, L. G. *Nanomedicine* **2014**, *9*, 1475–1486.
- (2) Paton, K. R.; Varila, E.; Backes, C.; et al. *Nat Mater* **2014**, *13*, 624–630.
- (3) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. *Nature* **2012**, *490*, 192–200.
- (4) Ferrari, A. C.; Bonaccorso, F.; Falko, V.; et al. *Nanoscale* **2014**, DOI: 10.1039/C1034NR01600A
- (5) Palermo, V.; *Chemical Communications* **2013**, 49, 2848–2857.
- (6) Schlierf, A.; Samor, P.; Palermo, V. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 3129–3143.
- (7) Coleman, J. N. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 14–22.
- (8) Schlierf, A.; Yang, H. F.; Gebremedhn, E.; et al., *Nanoscale* **2013**, *5*, 4205–4216.
- (9) Kozhemyakina, N. V.; Englert, J. M.; Yang, G. A.; Spiecker, E.; Schmidt, C. D.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 5483–5487.
- (10) Bagri, A.; Mattevi, C.; Acik, M.; Chabal, Y. J.; Chhowalla, M.; Shenoy, V. B. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 581–587.
- (11) Mattevi, C.; Eda, G.; Agnoli, S.; et al. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2577–2583.
- (12) Park, S.; Ruoff, R. S. *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 217–224.
- (13) Panzavolta, S.; Bracci, B.; Gualandi, C.; et al. *Carbon* **2014**, *78*, 566–577.
- (14) Zhao, X.; Xu, Z.; Zheng, B.; Gao, C. *Scientific Reports* **2013**, *3*, #3164.
- (15) Schopp, S.; Thomann, R.; Ratzsch, K.-F.; Kerling, S.; Altstaedt, V.; Muelhaupt, R. *Macromolecular Materials and Engineering* **2014**, *299*, 319–329.
- (16) Borini, S.; White, R.; Wei, D.; Astley, M.; Haque, S.; Spigone, E.; Harris, N.; Kivioja, J.; Ryhänen, T. *ACS Nano* **2013**, *7*, 11166–11173.
- (17) Prezioso, S.; Perrozzi, F.; Giancaterini, L.; Cantalini, C.; Treossi, E.; Palermo, V.; Nardone, M.; Santucci, S.; Ottaviano, L. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 10683–10690.
- (18) Liscio, A.; Veronese, G. P.; Treossi, E.; Suriano, F.; Rossella, F.; Bellani, V.; Rizzoli, R.; Samori, P.; Palermo, V. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 2924–2931.
- (19) S. Rapino, V.; Treossi, E.; Palermo, V.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Zerbetto, F. *Chemical*

- Communications* **2014**, *50*, 13117–13120.
- (20) Liu, Z.; Parvez, K.; Li, R.; Dong, R.; Feng, X.; Mullen, K. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2015**, *27*, 669–675.
- (21) Palermo, V.; Samori, P. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 4428–4432.
- (22) Xia, Z. Y.; Pezzini, S.; Treossi, E.; Giambastiani, G.; Corticelli, F.; Morandi, V.; Zanelli, A.; Bellani, V.; Palermo, V. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 4684–4693.
- (23) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S. *Chem Rev* **2012**, *112*, 6156–6214.
- (24) Englert, J. M.; Röhrli, J.; Schmidt, C. D.; Graupner, R.; Hundhausen, M.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4265–4269.
- (25) Backes, C.; Schmidt, C. D.; Rosenlehner, K.; Hauke, F.; Coleman, J. N.; Hirsch, A. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 788–802.
- (26) Yang, H.; Hernandez, Y.; Schlierf, A.; et al. *Carbon* **2013**, *53*, 357–365.
- (27) Parviz, D.; Das, S.; Ahmed, H. S. T.; Irin, F.; Bhattacharia, S.; Green, M. J. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8857–8867.
- (28) Su, Q.; Pang, S.; Alijani, V.; Li, C.; Feng, X.; Mullen, K. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 3191.
- (29) An, X.; Butler, T. W.; Washington, M.; Nayak, S. K.; Kar, S. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1003–1011.
- (30) Geng, J.; Kong, B.-S.; Yang, S. B.; Jung, H.-T. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 5091–5093.
- (31) Xu, Y.; Zhao, L.; Bai, H.; Hong, W.; Li, C.; Shi, G. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13490–13497.
- (32) Xu, Y. F.; Liu, Z. B.; Zhang, X. L.; Wang, Y.; Tian, J. G.; Huang, Y.; Ma, Y. F.; Zhang, X. Y.; Chen, Y. S. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1275.
- (33) Tu, W.; Lei, J.; Zhang, S.; Ju, H. *Chemistry-a European Journal* **2010**, *16*, 10771–10777.
- (34) Geng, J.; Jung, H.-T. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 8227–8234.
- (35) Zhang, X. Y.; Huang, Y.; Wang, Y.; Ma, Y. F.; Liu, Z. F.; Chen, Y. S. *Carbon* **2009**, *47*, 334–337.
- (36) Melucci, M.; Treossi, E.; Ortolani, L.; Giambastiani, G.; Morandi, V.; Klar, P.; Casiraghi, C.; Samori, P.; Palermo, V. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 9052–9060.
- (37) Melucci, M.; Durso, M.; Zambianchi, M.; et al. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 18237–18243.
- (38) Liu, Y. S.; Zhou, J. Y.; Zhang, X. L.; Liu, Z. B.; Wan, X. J.; Tian, J. G.; Wang, T.; Chen, Y. S. *Carbon* **2009**, *47*, 3113–3121.
- (39) Saxena, A. P.; Deepa, M.; Joshi, A. G.; Bhandari, S.; Srivastava, A. K. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 1115–1126.
- (40) Quintana, M.; Montellano, A.; Castillo, A. E. D.; Van Tendeloo, G.; Bittencourt, C.; Prato, M. *Chemical Communications* **2011**, 47, 9330–9332.
- (41) Su, C.; Tandiana, R.; Balapanuru, J.; Tang, W.; Pareek, K.; Nai, C. T.; Hayashi, T.; Loh, K. P. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 685.
- (42) He, S. J.; Song, B.; Li, D.; et al. *Advanced Functional Materials* **2009**, *20*, 453–459.
- (43) Patil, A. J.; Vickery, J. L.; Scott, T. B.; Mann, S. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 3159.
- (44) Yang, H.; Withers, F.; Gebremedhn, E.; et al. *2D Materials* **2014**, *1*, 011012.
- (45) Schlierf, A.; Cha, K.; Schwab, M. G.; Samori, P.; Palermo, V. *2D Materials* **2014**, *1*, 035006.
- (46) Sinitskii, A.; Dimiev, A.; Corley, D. A.; Fursina, A. A.; Kosynkin, D. V.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1949–1954.
- (47) Niyogi, S.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; et al. *Nano Letters* **2010**, *10*, 4061–4066.
- (48) Coletti, C.; Riedl, C.; Lee, D. S.; Krauss, B.; Patthey, L.; von Klitzing, K.; Smet, J. H.; Starke, U. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, #235401.
- (49) Zhang, Y. H.; Zhou, K. G.; Xie, K. F.; Zeng, J.; Zhang, H. L.; Peng, Y. *Nanotechnology* **2010**, *21*, #065201.
- (50) Dong, X. C.; Fu, D. L.; Fang, W. J.; Shi, Y. M.; Chen, P.; Li, L. J. *Small* **2009**, *5*, 1422–1426.
- (51) Melucci, M.; Treossi, E.; Ortolani, L.; Giambastiani, G.; Morandi, V.; Klar, P.; Casiraghi, C.; Samori, P.; Palermo, V. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 9052–9060.
- (52) Treossi, E.; Melucci, M.; Liscio, A.; Gazzano, M.; Samori, P.; Palermo, V. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15576–15577.
- (53) Kim, J.; Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J. X. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 260–267.
- (54) Gaudreau, L.; Tielrooij, K. J.; Prawiroatmodjo, G. E. D. K.; Osmond, J.; de Abajo, F. J. G.; Koppens, F. H. L. *Nano Letters* **2013**, *13*, 2030–2035.
- (55) Ciesielski, A.; Haar, S.; El Gemayel, M.; et al. *Angewandte Chemie-International Edition* **2014**, *53*, 10355–10361.
- (56) El Gemayel, M.; Haar, S.; Liscio, F.; et al. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 4814.
- (57) Mativetsky, J. M.; Liscio, A.; Treossi, E.; Orgiu, E.; Zanelli, A.; Samori, P.; Palermo, V. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 14320–14326.
- (58) Mativetsky, J. M.; Treossi, E.; Orgiu, E.; Melucci, M.; Veronese, G. P.; Samori, P.; Palermo, V. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14130–14136.
- (59) Liu, Y.; Yuan, L.; Yang, M.; et al. *Nature Communications* **2014**, *5*, #5461.
- (60) Tsoufis, T.; Tuci, G.; Caporali, S.; Gournis, D.; Giambastiani, G. *Carbon* **2013**, *59*, 100–108.
- (61) Ji, L. W.; Tan, Z. K.; Kuykendall, T.; An, E. J.; Fu, Y. B.; Battaglia, V.; Zhang, Y. G. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3611–3616.
- (62) Chen, Z. P.; Ren, W. C.; Gao, L. B.; Liu, B. L.; Pei, S. F.; Cheng, H. M. *Nature Materials* **2011**, *10*, 424–428.
- (63) Xia, Z. Y.; Wei, D.; Anitowska, E.; et al. *Carbon* **2015**, *84*, 254–262.
- (64) Yao, H.-B.; Ge, J.; Wang, C.-F.; Wang, X.; Hu, W.; Zheng, Z.-J.; Ni, Y.; Yu, S.-H. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 6692–6698.
- (65) Mecklenburg, M.; Schuchardt, A.; Mishra, Y. K.; Kaps, S.; Adelung, R.; Lotnyk, A.; Kienle, L.; Schulte, K. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3486–3490.
- (66) Zou, J.; Kim, F. *Nature Communications* **2014**, *5*, #5254.
- (67) Barg, S.; Perez, F. M.; Ni, N.; et al. *Nature Communications* **2014**, *5*, #4328.
- (68) Wei, W.; Yang, S.; Zhou, H.; Lieberwirth, I.; Feng, X.; Mullen, K. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2909–2914.
- (69) Wu, Z. S.; Yang, S. B.; Sun, Y.; Parvez, K.; Feng, X. L.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 9082–9085.
- (70) Jin, Z.-Y.; Lu, A.-H.; Xu, Y.-Y.; Zhang, J.-T.; Li, W.-C. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 3700–3705.
- (71) Luo, B.; Wang, B.; Liang, M.; Ning, J.; Li, X.; Zhi, L. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 1405–1409.
- (72) Han, S.; Wu, D.; Li, S.; Zhang, F.; Feng, X. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 849–864.

グラファイト

Name	Form	Particle Size (mm)	Purity (%)	Prod. No.
Graphite	powder	<20 µm	-	282863-25G 282863-1KG

酸化グラフェン・還元型酸化グラフェン

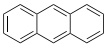
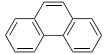
最新製品リストはwww.aldrich.com/grapheneをご覧ください。

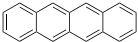
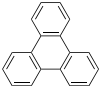
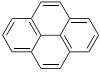
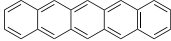
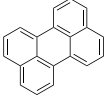
Name	Form	Description	Prod. No.
Graphene oxide	powder	15-20 sheets 4-10% edge-oxidized	796034-1G
	dispersion in H ₂ O	2 mg/mL	763705-25ML 763705-100ML
	dispersion in H ₂ O	4 mg/mL, Dispersibility: Polar solvents Monolayer content (measured in 0.5mg/mL): >95%	777676-50ML 777676-200ML
	dispersion in H ₂ O	1 mg/mL, 15-20 sheets, 4-10% edge-oxidized	794341-50ML 794341-200ML
	film	4cm (diameter) x 12-15mm (thickness), non-conductive	798991-1EA
Graphene oxide nanocolloids	dispersion in H ₂ O	2 mg/mL	795534-50ML 795534-200ML
Graphene oxide, ammonia functionalized	dispersion in H ₂ O	1 mg/mL	791520-25ML 791520-100ML
Graphene Oxide, alkylamine functionalized	dispersion in toluene	2.0 mg/mL	809055-50ML
Reduced graphene oxide	powder	chemically reduced	777684-250MG 777684-500MG
Reduced graphene oxide	powder		805424-1G
Reduced graphene oxide, amine functionalized	powder		805432-500MG
Reduced graphene oxide, piperazine functionalized	powder		805440-500MG
Reduced graphene oxide, tetraethylene pentamine functionalized	powder		806579-500MG

2D材料前駆体

Name	Form	Avg. Part. Size	Purity (%)	Prod. No.
Molybdenum(IV) selenide	powder	-325 mesh	99.9 trace metals basis	778087-5G
Molybdenum(IV) sulfide	powder	<2 µm	99	234842-100G 234842-500G
	powder	~6 µm (max. 40 µm)	-	69860-100G 69860-500G
Tungsten(IV) sulfide	nanopowder	90 nm (SEM)	99 trace metals basis	790583-5G
	powder	2 µm	99	243639-50G
Boron nitride	nanopowder	<150 nm (BET)	99 trace metals basis	790532-10G
	powder	~1 µm	98	255475-50G 255475-250G
Manganese(IV) oxide	powder and chunks	-	≥99.99 trace metals basis	529664-5G 529664-25G

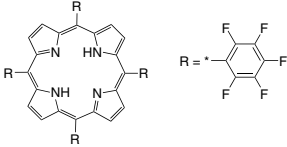
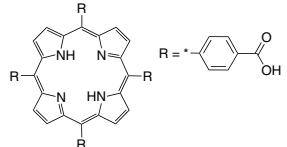
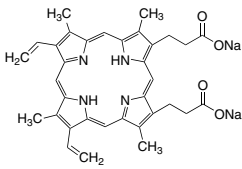
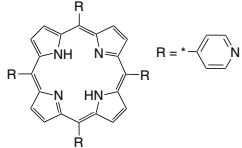
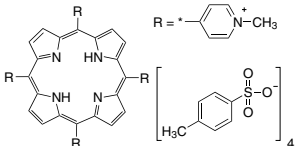
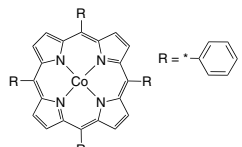
多環芳香族炭化水素 (PAH)

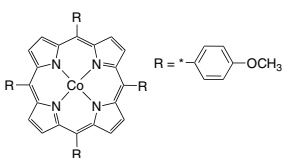
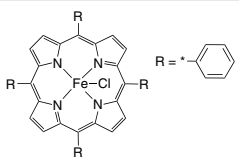
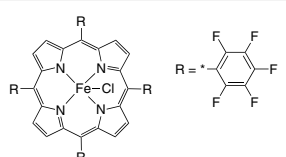
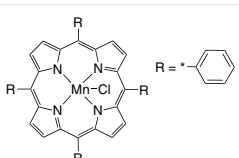
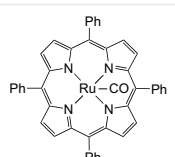
Structure	Name	Purity (%)	Prod. No.
	Anthracene	≥99 sublimed grade	694959-5G 694959-25G
	Phenanthrene	≥99.5 sublimed grade	695114-1G 695114-5G

Structure	Name	Purity (%)	Prod. No.
	Benz[b]anthracene	99.99 sublimed grade	698415-1G
	Triphenylene	98	T82600-1G
	Pyrene	99 sublimed grade	571245-1G
		98	185515-1G 185515-25G 185515-100G
	Pentacene	≥99.995 triple-sublimed grade	698423-500MG
		≥99.9 sublimed grade	684848-1G
	Perylene	≥99.5 sublimed grade	394475-1G 394475-5G

ポルフィリン

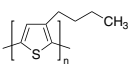
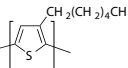
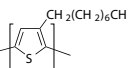
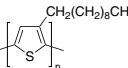
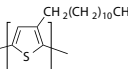
最新製品リストはwww.aldrich.com/porphyrinsをご覧ください。

Structure	Name	Purity (%)	Absorption	Prod. No.
	5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin	≥90.0	$\lambda_{\max} = 416 \text{ nm}$ $\lambda_{\max} = 507 \text{ nm}$	252921-100MG 252921-1G
	4,4',4''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzoic acid)	-	$\lambda_{\max} = 411 \text{ nm}$	379077-250MG 379077-1G
	Protoporphyrin IX disodium salt	≥90	$\lambda_{\max} = 406 \text{ nm}$	258385-250MG 258385-1G 258385-5G
	5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphine	97	$\lambda_{\max} = 412 \text{ nm}$	257613-1G 257613-5G
	5,10,15,20-Tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)porphyrin tetra(p-toluenesulfonate)	-	$\lambda_{\max} = 421 \text{ nm}$	323497-100MG 323497-250MG
	5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II)	-	$\lambda_{\max} = 409 \text{ nm}$ $\lambda_{\max} = 524 \text{ nm}$	252190-500MG

Structure	Name	Purity (%)	Absorption	Prod. No.
	5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II)	≥96.0	$\lambda_{\max} = 417 \text{ nm}$ $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$	275867-1G 275867-10G
	5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine iron(III) chloride	≥94	$\lambda_{\max} = 418 \text{ nm}$	259071-500MG
	5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)-21H,23H-porphyrin iron(III) chloride	≥95	$\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$ $\lambda_{\max} = 415 \text{ nm}$	252913-100MG
	5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine manganese(III) chloride	95	$\lambda_{\max} = 475 \text{ nm}$ $\lambda_{\max} = 583 \text{ nm}$	254754-500MG
	5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine ruthenium(II) carbonyl	-	$\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$	392448-100MG

ポリチオフェン

最新製品リストはwww.aldrich.com/polythiopheneをご覧ください。

Structure	Name	Regioregularity	Mol. Wt.	Prod. No.
	Poly(3-butylthiophene-2,5-diyl)	regioregular	M_w 54,000 (typical)	495336-1G
		regiorandom	-	511420-1G
	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)	regioregular	average M_n 54,000-75,000	698997-250MG 698997-1G 698997-5G
		regioregular	average M_n 15,000-45,000	698989-250MG 698989-1G 698989-5G
		regioregular	-	445703-1G
		regiorandom	-	510823-1G
	Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl)	regioregular	M_n ~34,000	445711-1G
		regioregular	average M_n ~25,000	682799-250MG
	Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl)	regioregular	average M_n ~30,000 average M_w ~42,000	495344-1G
	Poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl)	regioregular	average M_w ~60,000	450650-1G
		regioregular	average M_w ~27,000	682780-250MG

グラフェン系複合材料 および再生可能エネルギー分野における応用



Wen Qian, Andrew Y. Wang*
Ocean NanoTech, LLC, San Diego, CA 92126, USA
*Email: awang@oceannanotech.com

はじめに

グラフェンは、密にハニカム状配列した炭素原子の単層からなる特有な 2 次元 (2D) 構造体で、多様で魅力的な特性を示すため大きな関心を集めています¹。単層グラフェンが初めて単離された 2004 年以降²、ますます多くの機械的、物理的、化学的なグラフェン製造方法が開発されています。これらの多種多様な方法の中で今日最も安価なのは化学的な製造方法で、大量生産に多く使用されるようになっています。現在、グラフェンの化学的製造方法の原料として、以下の 3 つの主要な炭素供給源が使用されています：(1) グラファイト酸化物 (GO : graphite oxide) の化学還元^{3,4}；(2) ふるいにかけたグラファイト粉末 (SGP : sieved graphite powder)⁵⁻⁸；(3) 膨張グラファイト (EG : expanded graphite)⁹⁻¹²。化学的に還元した GO (rGO) には、酸素に富む官能基が相当数含まれ、表面を修飾するのに適しています。ただし、グラフェン格子に不可逆な欠陥が多数存在しています¹³⁻¹⁶。rGO と比較すると、EG および SGP から剥離したグラフェンシートは、結晶学的欠陥の密度が低いいため、高い電気伝導率を示します¹⁷。

グラフェンは単位質量あたりの比表面積が大きく ($2,600 \text{ m}^2/\text{g}$)¹⁸、電荷 - キャリア移動度 ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V s}$)¹⁹、引張強度 (130 GPa)²⁰、熱伝導率 ($(4.84 \sim 5.30) \times 10^3 \text{ W/m K}$)²¹ も優れています。そのため、様々な金属および金属酸化物のナノ結晶 (NC : nanocrystal) を成長、固定し、高性能ナノ複合材料を形成するための最適な支持材料と考えられています。これらのグラフェン系複合材料の作製には、グラフェンシートを低価格で大量に製造するだけでなく、グラフェン表面に金属/金属酸化物 NC を堆積させ、かつ均一に分散させることが必要です。本稿では、以下の異なる 3 種類のグラフェン系複合材料の製造、構造、および性能について紹介します：(1) 遷移金属 (Fe, Mn, Co) 酸化物 NC で修飾したグラフェン；(2) 貴金属 (Pt) および Pt 系合金で修飾したグラフェン；(3) TiO_2 NC で修飾したグラフェン。これらのグラフェン系複合材料の再生可能エネルギー分野への応用 (エネルギー貯蔵、変換、生成) についても解説します。

エネルギー貯蔵デバイスに向けたグラフェンと遷移金属 (Fe, Mn, Co) 酸化物の複合化

エネルギーの貯蔵と放出を行う電気化学的デバイスとして大きな期待が寄せられているのがスーパーキャパシタです。スーパーキャパシタは電力密度が高く、急速な充放電が可能で、サイクル寿命と信頼性に優れ、内部放電が極めて少ないという特長を有しています。遷移金属酸化物 NC は静電容量の理論値が大きく、豊富に存在し、環境に優しい性質を持つため、過去数十年にわたり、酸化還元による擬似キャパシタ用の電極材料として、 MnO_x ²²⁻²⁴、 RuO_2 ^{25,26}、 Fe_3O_4 ^{27,28} などの NC に関する研究が数多く行われてきました。しかし、これらの NC は電気抵抗が大きく、電気化学的な可逆性に優れていないため、実際の用途でのエネルギー貯蔵容量に限界があります。最近、活性炭素、カーボンナノチューブ、グラフェンなどの炭素材料が、電気二重層キャパシタ (EDLC : electrochemical double-layer capacitor) 材料として大きな可能性を持つことが示されています²⁹⁻³²。グラフェンは比表面積が大きく電気伝導率が高いため、遷移金属酸化物 NC の分散用支持材料としてのみならず、高速電子移動のための直接的な伝導経路とすることもできます。導電性グラフェンと遷移金属酸化物 NC の複合材料がデバイス性能に相乗効果を与える可能性から、関心が高まっています。遷移金属酸化物 NC がグラフェン上で十分に分散することで、グラフェンシートが重なり合うのを効果的に抑制し、電荷貯蔵に利用可能な表面積の増加につながります。導電性支持材料として高品質剥離グラフェンを使用すると、堆積している NC に高効率の電子移動経路を提供するだけでなく、二重層容量に寄与して全体のエネルギー貯蔵を増加させるため、スーパーキャパシタのエネルギー貯蔵容量を向上できる大きな可能性があります。ここ数十年にわたって、遷移金属酸化物 NC を GO 上で複合化する様々な手法が開発されてきました³³⁻⁴⁰。Yan らは、ソルボサーマル法により還元 GO を Fe_3O_4 NC で修飾する方法を開発し、複合材料の静電容量が還元 GO と Fe_3O_4 NC の単体と比較してはるかに大きくなることを明らかにしました³⁶。Wang らは、単純な化学的方法で GO / MnO_2 のナノ複合材料を水 - イソプロピルアルコール系で作製し、この複合材料がスーパーキャパシタの電極材料として使用できることを示しています³⁸。Qin らは、*in situ* の陽極電着法により還元 GO / MnO_2 複合材料の電極を作製しました⁴⁰。

これらの複合材料は、スーパーキャパシタ用の電極材料として期待できることが示されていますが、3 つの方法のすべてで GO または rGO が前駆体として使用されており、GO と rGO の構造には不可逆な格子欠陥が高密度で存在することが知られています。スーパーキャパシタの材料として期待されるこれらの複合材料のもう 1 つの欠点は、堆積させるナノ粒子 (NP : nanoparticle) のサイズと担持密度を精密に制御できない点にあります。さらに、これらの合成方法には複数の複雑な合成工程が含まれ、界面活性剤を加える必要もあります。これに対して、Qian らは、遷移金属酸化物 NC の作製とグラフェン表面への堆積を一段階で行う合成法を開発しました⁴¹。この単純なソルボサーマル法では、マグネサイト (Fe_3O_4) NC を堆積した高品質グラフェン系複合材料を容易に作製でき

ます。前駆体として鉄(III)アセチルアセトナートと膨張グラファイトを使用し、安全で無害な反応媒体としてエタノールを使用しました。これらナノ相複合材料の調製に界面活性剤は使用されていません。実験結果から、この簡便で環境に優しい化学的方法が、 Mn_3O_4 や CoO などの他の金属酸化物 NC の複合化にも適用できることが示されています。図 1 に示すように、TEM 解析の結果は、反応時間を変えることで、 Fe_3O_4 および Mn_3O_4 の粒子サイズと担持密度を容易に調節できることを示しています。

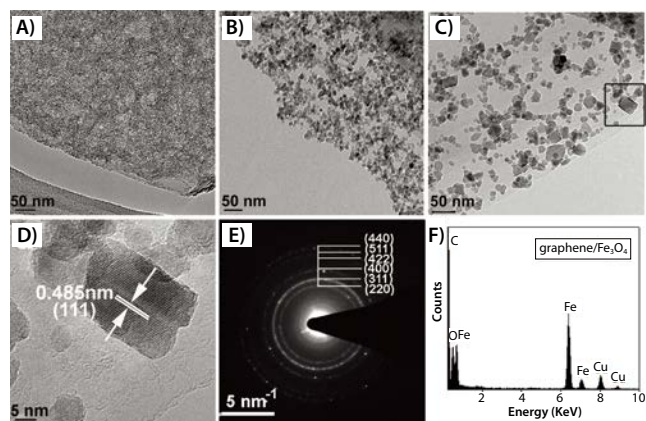


図 1 ソルボサーマル反応により調製したグラフェン/ Fe_3O_4 複合材料の TEM 解析。180℃で反応時間が (A) 4 時間、(B) 8 時間、(C) 16 時間、(D) (C) の四角で囲まれた領域の HRTEM 画像。(E) 対応する SAED パターン、(F) 堆積した Fe_3O_4 NC の典型的な EDS パターン。

さらに、スーパーキャパシタの負極材料としてのグラフェン/ Mn_3O_4 (Aldrich 製品番号: 803723)、グラフェン/ Fe_3O_4 (Aldrich 製品番号: 803715) およびグラフェン/ CoO 複合材料の電気化学的性能を調べた結果、元のグラフェンおよび純粋な NC と比較して、これら複合材料の静電容量が増加していること、および長期的なサイクル安定性を維持しながら高い電流密度を有することが明らかになりました (図 2)。

エネルギー変換デバイスに向けたグラフェンと貴金属および貴金属系合金の複合化

直接メタノール形燃料電池 (DMFC: direct methanol fuel cell) には性能面での優れた利点があるため、従来の自動車用および発電用燃料、特に移動および携帯型用途における代替燃料として関心を集めるようになってきました⁴²⁻⁴⁴。現在、燃料電池用触媒の炭素担体として最も広く使用されているのが、電気伝導率と大表面積のバランスに優れた XC-72 カーボンブラックです。しかし、市販の白金担持炭素 (Pt/C) を使用した燃料電池には重大な欠点も多く、酸素還元反応 (ORR: oxygen reduction reaction) の速度が遅い、高価な白金の使用、メタノールが負極側から正極側へプロトン交換膜を透過してクロスオーバーを起こす、一酸化炭素 (CO) による被毒で活性が低下する、ハロゲン化物イオンの存在により触媒活性が急速に失われるなどの点に加えて、触媒粒子の凝集および変形といった問題を抱えています^{45,46}。これらの理由で、この種の燃料電池はかなり短寿命です。Fe、Ni、Co、Cr、Pd、Ru、Bi などの比較的安価な遷移金属を用いた Pt 系合金を作製すると、Pt の d 軌道の電子空孔密度が増加し、かつ ORR に適した Pt-Pt 原子間距離に変化するため、Pt 単体を使用した場合よりも ORR に対する電極触媒活性が向上することが示されています⁴⁷⁻⁴⁹。Pt の触媒活性を最大化し、高価な Pt 材料の消費を最小限に抑えるためには、超微細サイズの Pt NC を調製する必要があります。NC のサイズが小さいと、アクセス可能な表面積と端や角の原子数が増えるため、触媒活性が大幅に向上することは明らかです。サイズの小さい NC の凝集を防ぐために、既存の合成方法では界面活性剤⁵⁰ および配位子⁵¹ を使用して NC を安定化しています。しかし、生成物に界面活性剤が含まれていると電極触媒としての性能が著しく低下します。したがって、DMFC の発展には、最適な支持材料を選択し、界面活性剤や安定剤を使用せずに Pt NC および Pt-M 合金を均一に分散させて複合化する方法の開発が急務です。

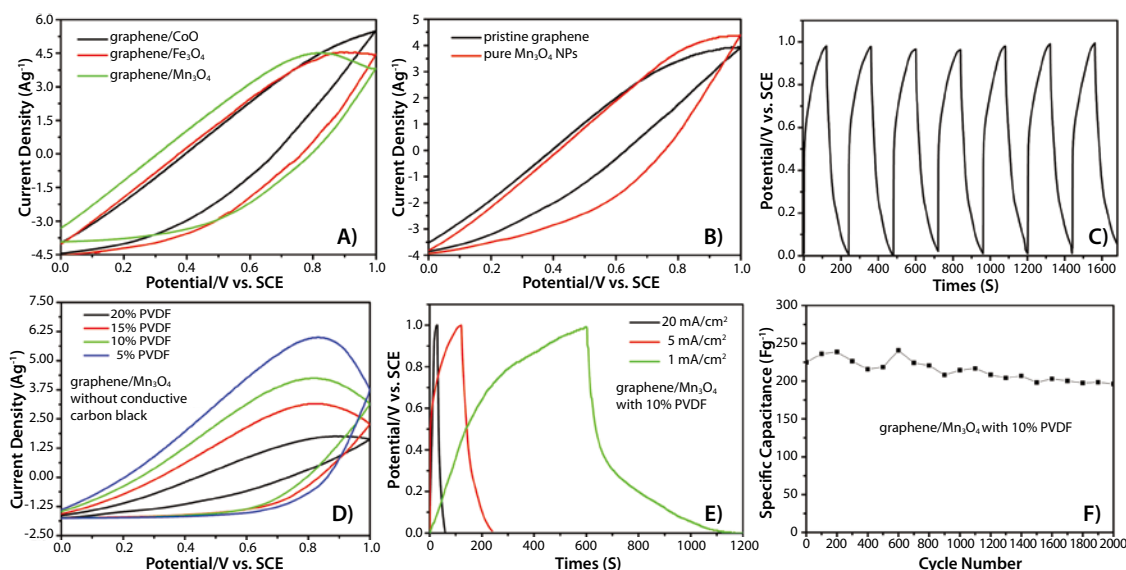


図 2 (A) グラフェン/ Fe_3O_4 、グラフェン/ Mn_3O_4 、グラフェン/ CoO 複合材料のサイクリックボルタンメトリー (CV: cyclic voltammetry) 曲線: 掃引速度 10 mV/s、0.5 M 塩化ナトリウム水溶液中。(B) グラフェン単体および純粋な Mn_3O_4 NP の CV 曲線: 掃引速度 10 mV/s、0.5 M 塩化ナトリウム水溶液中。(C) グラフェン/ Mn_3O_4 複合材料の定電流充放電曲線: 電流密度 2 A/g、0.5 M 塩化ナトリウム水溶液中。(D) 導電性カーボンブラックを使用せずにバインダーの PVDF の比率を変えたグラフェン/ Mn_3O_4 複合材料の CV 曲線: 掃引速度 10 mV/s、0.5 M 塩化ナトリウム水溶液中。(E) 0.5 M 塩化ナトリウム水溶液中のグラフェン/ Mn_3O_4 複合材料の定電流充放電曲線: 電流密度 1 mA/cm²、5 mA/cm²、20 mA/cm²。(F) 10 wt% PVDF を使用したグラフェン/ Mn_3O_4 複合材料の長時間サイクル特性。

グラフェン材料の登場により、Pt⁵²⁻⁵⁵、Pd^{56,57}、PtPd⁵⁸、PtRu⁵⁹などの貴金属 NC および貴金属系合金 NC を成長、固定する支持材として、黒鉛化 2D 平面構造を高性能電極触媒デバイスに利用しようとする新たな動きが生まれました。Jalan らは、より小さい遷移金属原子を加えることで、Pt-Pt の原子間距離が縮むため、電極触媒活性が向上するという説を提案しました⁶⁰。Ross らは、遷移金属の添加により Pt 表面が粗化されることで ORR の向上が説明できる可能性があるという見解を示しました^{61,62}。Mukerjee らは、これについて、Pt の d 軌道の空孔密度が増加し、かつ Pt-Pt の平均原子間距離が ORR に有利な距離になるという説明を与えました^{63,64}。これら方法のほとんどが、H₂PtCl₆ および GO を前駆体として選択しているため、触媒活性が急速に失われます。Qian らは、数層の剥離グラフェンシートを Pt ナノ結晶 (Pt / グラフェン) ならびに Pt 系合金 (PtPd / グラフェンおよび PtCo / グラフェン) と複合化する、単純、安価で環境に優しい手法を開発しました⁶⁵。TEM 画像から、得られた Pt NC (図 3) と合金 (図 4) 各粒子がグラフェン表面に均一に分布していることと、反応時間により担持密度を容易に制御できることがわかります。最も重要な点は、この反応全体で界面活性剤もハロゲン化物イオンも全く使用されていないということです。

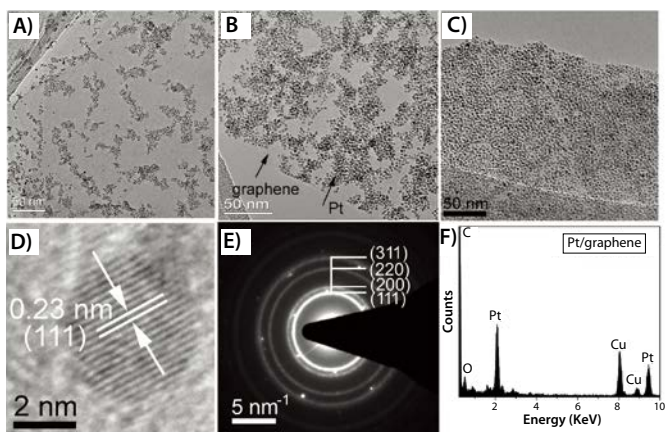


図 3 ソルボサーマル反応により調整した Pt / グラフェン複合材料 (Aldrich 製品番号: 803693) の TEM 解析。115℃で反応時間が (A) 6 時間、(B) 12 時間、(C) 18 時、(D) Pt / グラフェン複合材料の HRTEM 顕微鏡写真、(E) 対応する SAED パターン、(F) 堆積した Pt NC の EDX スペクトル。

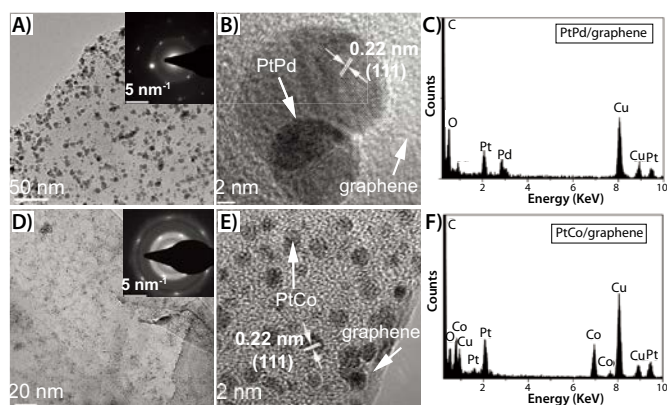


図 4 115℃、6 時間のソルボサーマル反応により調整した Pt 系合金 / グラフェン複合材料の TEM 解析。(A ~ C) PtPd / グラフェン複合材料 (Aldrich 製品番号: 803758)、(D ~ F) PtCo / グラフェン複合材料 (Aldrich 製品番号: 803766)。(A) PtPd 合金 NC を堆積させたグラフェンシートの TEM 画像と、対応する SAED パターン (挿入図)。(B) PtPd / グラフェン複合材料の HRTEM 顕微鏡写真。(C) 堆積した PtPd 合金 NC の EDX スペクトル。(D) PtCo 合金 NC を担持したグラフェンシートの TEM 画像と、対応する SAED パターン (挿入図)。(E) PtCo / グラフェン複合材料の HRTEM 顕微鏡写真。(F) 堆積した PtCo 合金 NC の EDX スペクトル。

市販の Pt/C 触媒と比較して、高品質グラフェン担体に担持された Pt、PtPd、PtCo NC 複合材料は電極触媒として優れた電子輸送特性を示し、メタノール酸化効率、CO 被毒に対する耐性、長期的安定性が向上しました (図 5)。

エネルギー生成デバイスのためのグラフェンと TiO₂ の複合化

水素は究極のクリーン燃料として知られており、クリーンエネルギーおよび再生可能エネルギーシステムにおいて、太陽光を利用した水素の製造は重要な役割を果たします^{66,67}。太陽光から水素への変換方法の中で最も簡便な方法が、光触媒による直接水分解法です⁶⁸。ワイドバンドギャップ半導体材料のアナターゼ型 TiO₂ は、特有の光学的および電子的特性を利用した光触媒としての使用が広く知られています。UV 照射下で価電子帯から伝導帯に電子が励起され、電子 - 正孔対が生成します。グラフェンを使用する目的は、図 6 に示すように、電子 - 正孔対を分離し、正孔を TiO₂ に残してラジカルを生成することで光触媒活性を得ることです。

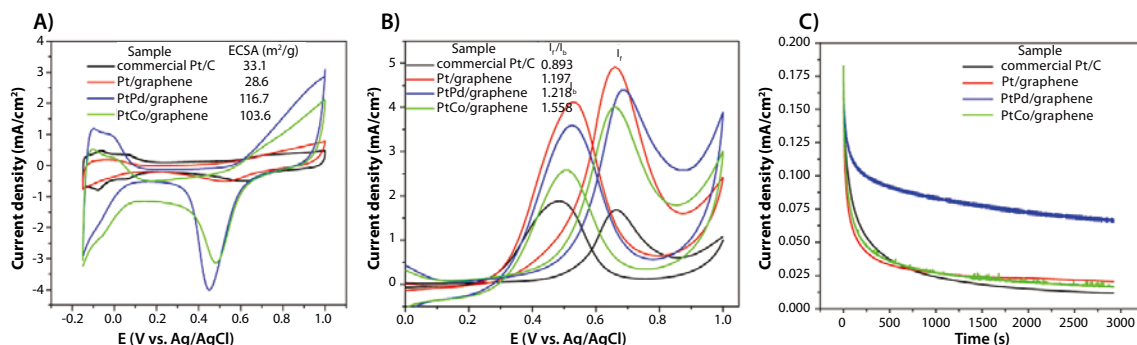


図 5 (A) 市販の Pt/C (黒)、Pt / グラフェン (赤)、PtPd / グラフェン (Aldrich 製品番号: 803758) (青)、PtCo / グラフェン (Aldrich 製品番号: 803766) (緑) のサイクリックボルタモグラム。N₂ 飽和 0.5 M HClO₄ 電解液、掃引速度 50 mV/s。(B) 市販の Pt/C (黒)、Pt / グラフェン (赤)、PtPd / グラフェン (青)、PtCo / グラフェン (緑) のサイクリックボルタモグラム。0.5 M CH₃OH/0.5 M HClO₄ 電解液、掃引速度 50 mV/s。(C) 0.65 V (vs Ag/AgCl) で記録した電極触媒のクロノアンペロメトリー曲線。0.5 M CH₃OH/0.5 M HClO₄ 電解液、3,000 秒。

TiO₂で光生成した電子 - 正孔対は、10⁻⁹ 秒程度の超短時間で再結合しますが、TiO₂と吸着した汚染物質との化学的相互作用は 10⁻⁸ ~ 10⁻³ 秒の時間スケールで起きます^{69,70}。さらに、TiO₂の光触媒活性は、形態^{71,72}および粒子サイズ⁷³に強く依存します。TiO₂粒子のサイズを小さくすると、通常、電子 - 正孔対の再結合速度がバルク結晶中で低下して、光触媒活性が向上することが実験で示されています。粒子サイズがおよそ 15 nm 未満になると、表面における再結合速度が主な相互作用となり、それ以上粒子サイズを小さくすると光触媒活性が減少します⁷⁴。TiO₂/グラフェン複合材料の電荷分離能力を利用することで、この表面における再結合効果を軽減し、15 nm という限界を超えて粒子サイズを小さくすることで光触媒活性をさらに向上できるのではないかと考えられています。グラフェン/TiO₂複合材料が特に関心を集めているのはこのためで、単独のTiO₂触媒と比較して光触媒性能および光起電力性能が大幅に向上することが示されています^{75,76}。

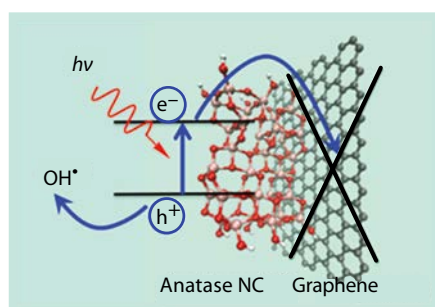


図 6 TiO₂ NC における光励起電子 - 正孔対の分離の概略図。

これまで、水質浄化および水素エネルギー生成における TiO₂ NC 光触媒の応用の可能性について、長年研究が行われてきました⁷⁷⁻⁷⁹。理論的予測と実験結果の双方で、アナターゼ型 TiO₂の(001)面が、熱力学的に安定な他の結晶面よりも遥かに反応性に富むことが示されています⁸⁰⁻⁸³。Lu らによる(001)面を高い比率で含むマイクロメートルサイズのアナターゼ型結晶の合成に関する先駆的な研究⁸⁰に続き、切頭(truncated)双四角錐や正方形シートなど、(001)面が露出している比率が異なるアナターゼ型結晶の精密合成に大きな関心が集まっています⁸²⁻⁸⁵。形状を制御した TiO₂ NC をグラフェンシート表面で複合化することで、NC の分散性が高くなるだけでなく、特有の電子移動度により光触媒活性も向上する可能性があります。Zhang らは、水熱反応により化学的に結合した TiO₂ (P25)-グラフェン複合光触媒材料を初めて調製しました⁸⁶。それ以来、GO / TiO₂ 複合材料の合成による光触媒の高効率化の試みが多数行われてきましたが⁸⁷⁻⁸⁹、前駆体に剥離結晶グラフェンを使用したものはありませんでした。最近、Qian らは、高導電性グラフェンとナノキューブ状 TiO₂ NC の複合化に成功しています⁹⁰。図 7A ~ B に示すように、この複合材料は、アナターゼ型 TiO₂の(101)面に対応する 0.35 nm の格子間隔を明確に示しています。アナターゼ型 TiO₂が格子定数 $a = b = 0.377$ nm および $c = 0.950$ nm の正方晶構造を取ることを考慮すると、結晶構造の正方形の表面を(001)面に帰属できます。

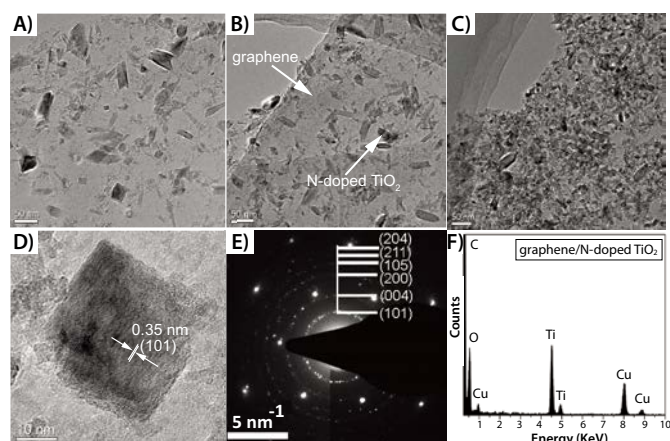


図 7 180℃の低温で調製した n 型ドーパ TiO₂/グラフェンの TEM 解析。反応時間が (A) 7 時間、(B) 14 時間、(C) 21 時間、(D) 堆積した n 型ドーパ TiO₂ NC の HRTEM 画像、(E) 対応する SAED パターン、(F) 堆積した n 型ドーパ TiO₂ NC の典型的な EDX パターン。

結論

より高性能のクリーンエネルギーデバイスの開発に向けて、高品質グラフェンと様々な金属および金属酸化物 NC を組み合わせた新規グラフェン系複合材料の作製が、非常に有望なアプローチであることが明らかになっています。これらの新しいグラフェン系金属および金属酸化物は、クリーンエネルギー分野において、エネルギー貯蔵(スーパーキャパシタ)、エネルギー変換(燃料電池)、エネルギー生成(水分解による水素生成)の3つのカテゴリで貢献することが予想されています。技術的問題と性能の問題が完全に解消されれば、これらナノ複合材料を工業規模で製造し、世界経済および地球環境の大きな問題の解決に寄与できる可能性があります。

References

- Geim, A. K.; Novoselov, K. S., *Nat. Mater.* **2007**, 6 (3), 183–191.
- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., *Science* **2004**, 306, (5696), 666–669.
- Si, Y.; Samulski, E. T., *Nano Lett.* **2008**, 8, 1679–1682.
- Xu, Y. X.; Bai, H.; Lu, G. W.; Li, C.; Shi, G. Q., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5856–5857.
- Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z. Y.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N., *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 563–568.
- Valles, C.; Drummond, C.; Saadaoui, H.; Furtado, C. A.; He, M.; Roubeau, O.; Ortolani, L.; Monthieux, M.; Penicaud, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15802–15804.
- Liu, N.; Luo, F.; Wu, H. X.; Liu, Y. H.; Zhang, C.; Chen, J., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 1518–1525.
- Viculis, L. M.; Mack, J. J.; Kaner, R. B., *Science* **2003**, 299, 1361–1361.
- Li, X. L.; Wang, X. R.; Zhang, L.; Lee, S. W.; Dai, H. J., *Science* **2008**, 319, 1229–1232.
- Li, X. L.; Zhang, G. Y.; Bai, X. D.; Sun, X. M.; Wang, X. R.; Wang, E.; Dai, H. J., *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 538–542.
- Hao, R.; Qian, W.; Zhang, L. H.; Hou, Y. L., *Chem. Commun.* **2008**, 6576–6578.
- Qian, W.; Hao, R.; Hou, Y. L.; Tian, Y.; Shen, C. M.; Gao, H. J.; Liang, X. L., *Nano Res.* **2009**, 2 (9), 706–712.
- Fan, X. B.; Peng, W. C.; Li, Y.; Li, X. Y.; Wang, S. L.; Zhang, G. L.; Zhang, F. B., *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4490–4493.
- Tung, V. C.; Allen, M. J.; Yang, Y.; Kaner, R. B., *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 25–29.
- Park, S.; An, J. H.; Piner, R. D.; Jung, I.; Yang, D. X.; Velamakanni, A.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., *Chem. Mat.* **2008**, 20, 6592–6594.
- Stankovich, S.; Piner, R. D.; Chen, X. Q.; Wu, N. Q.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 155–158.
- Zhu, J., *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 528–529.

- (18) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, 442 (7100), 282–286.
- (19) Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3 (8), 491–495.
- (20) Lee, C.; Wei, X. D.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, 321 (5887), 385–388.
- (21) Baldandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W. Z.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, 8 (3), 902–907.
- (22) Wei, W. F.; Cui, X. W.; Chen, W. X.; Ivey, D. G. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, (3), 1697–1721.
- (23) Hu, C. C.; Wu, Y. T.; Chang, K. H. *Chem. Mater.* **2008**, 20, (9), 2890–2894.
- (24) Toupin, M.; Brousse, T.; Belanger, D. *Chem. Mater.* **2004**, 16, (16), 3184–3190.
- (25) Liu, T. C.; Pell, W. G.; Conway, B. E. *Electrochim. Acta* **1997**, 42 (23–24), 3541–3552.
- (26) Subramanian, V.; Hall, S. C.; Smith, P. H.; Rambabu, B. *Solid State Ion.* **2004**, 175 (1–4), 511–515.
- (27) Cottineau, T.; Toupin, M.; Delahaye, T.; Brousse, T.; Belanger, D. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2006**, 82, (4), 599–606.
- (28) Wu, N. L.; Wang, S. Y.; Han, C. Y.; Wu, D. S.; Shiue, L. R. *J. Power Sources* **2003**, 113, (1), 173–178.
- (29) Miller, J. R.; Outlaw, R. A.; Holloway, B. C. *Science* **2010**, 329, (5999), 1637–1639.
- (30) Futaba, D. N.; Hata, K.; Yamada, T.; Hiraoka, T.; Hayamizu, Y.; Kakudate, Y.; Tanaike, O.; Hatori, H.; Yumura, M.; Iijima, S. *Nat. Mater.* **2006**, 5, (12), 987–994.
- (31) Frackowiak, E.; Beguin, F. *Carbon* **2001**, 39, (6), 937–950.
- (32) Zhu, Y. W.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ganesh, K. J.; Cai, W. W.; Ferreira, P. J.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Cychosz, K. A.; Thommes, M.; Su, D.; Stach, E. A.; Ruoff, R. S. *Science* **2011**, 332, (6037), 1537–1541.
- (33) Wang, H. L.; Robinson, J. T.; Diankov, G.; Dai, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, (10), 3270–3271.
- (34) Cong, H. P.; He, J. J.; Lu, Y.; Yu, S. H. *Small* **2010**, 6, (2), 169–173.
- (35) He, H. K.; Gao, C. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2, (11), 3201–3210.
- (36) Shi, W. H.; Zhu, J. X.; Sim, D. H.; Tay, Y. Y.; Lu, Z. Y.; Zhang, X. J.; Sharma, Y.; Srinivasan, M.; Zhang, H.; Hng, H. H.; Yan, Q. Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, (10), 3422–3427.
- (37) Li, B. J.; Cao, H. Q.; Shao, J.; Qu, M. Z.; Warner, J. H. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, (13), 5069–5075.
- (38) Chen, S.; Zhu, J. W.; Wu, X. D.; Han, Q. F.; Wang, X. *ACS Nano* **2010**, 4, (5), 2822–2830.
- (39) Wu, Z. S.; Ren, W. C.; Wang, D. W.; Li, F.; Liu, B. L.; Cheng, H. M. *ACS Nano* **2010**, 4, (10), 5835–5842.
- (40) Cheng, Q.; Tang, J.; Ma, J.; Zhang, H.; Shinya, N.; Qin, L.-C. *Carbon* **2011**, 49, (9), 2917–2925.
- (41) Qian, W.; Chen, Z.; Cottingham, S.; Swartz, N.; Goforth, A.; Clare, T.; Jiao, J. *Green Chem.* **2012**, 14, 371–377.
- (42) Wasmus, S.; Kuver, A. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 461 (1–2), 14–31.
- (43) Arico, A. S.; Srinivasan, S.; Antonucci, V. *Fuel Cells* **2001**, 1 (2), 133–161.
- (44) Liu, H. S.; Song, C. J.; Zhang, L.; Zhang, J. J.; Wang, H. J.; Wilkinson, D. P. *J. Power Sources* **2006**, 155 (2), 95–110.
- (45) Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*; Wiley: New York, **2003**.
- (46) Girishkumar, G.; Rettker, M.; Underhile, R.; Binz, D.; Vinodgopal, K.; McGinn, P.; Kamat, P. *Langmuir* **2005**, 21 (18), 8487–8494.
- (47) Antolini, E.; Salgado, J. R. C.; Gonzalez, E. R. *J. Power Sources* **2006**, 160 (2), 957–968.
- (48) Siracusano, S.; Stassi, A.; Baglio, V.; Arico, A. S.; Capitanio, F.; Tavares, A. C. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (21), 4844–4850.
- (49) Li, H. Q.; Sun, G. Q.; Li, N.; Sun, S. G.; Su, D. S.; Xin, Q. J. *Phys. Chem. C* **2007**, 111, (15), 5605–5617.
- (50) Pileni, M. P. *Nat. Mater.* **2003**, 2 (3), 145–150.
- (51) Son, S. U.; Jang, Y.; Yoon, K. Y.; Kang, E.; Hyeon, T. *Nano Lett.* **2004**, 4 (6), 1147–1151.
- (52) Seger, B.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, (19), 7990–7995.
- (53) Xu, C.; Wang, X.; Zhu, J. W. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, (50), 19841–19845.
- (54) Yoo, E.; Okata, T.; Akita, T.; Kohyama, M.; Nakamura, J.; Honma, I. *Nano Lett.* **2009**, 9, (6), 2255–2259.
- (55) Li, Y. J.; Gao, W.; Ci, L. J.; Wang, C. M.; Ajayan, P. M. *Carbon* **2010**, 48, (4), 1124–1130.
- (56) Gotoh, K.; Kawabata, K.; Fujii, E.; Morishige, K.; Kinumoto, T.; Miyazaki, Y.; Ishida, H. *Carbon* **2009**, 47, (8), 2120–2124.
- (57) Jin, Z.; Nackashi, D.; Lu, W.; Kittrell, C.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2010**, 22, (20), 5695–5699.
- (58) Guo, S. J.; Dong, S. J.; Wang, E. W. *ACS Nano* **2010**, 4, (1), 547–555.
- (59) Dong, L. F.; Gari, R. R. S.; Li, Z.; Craig, M. M.; Hou, S. F. *Carbon* **2010**, 48, (3), 781–787.
- (60) Jalan, V.; Taylor, E. J. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130 (11), 2299–2301.
- (61) Beard, B. C.; Ross, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137 (11), 3368–3374.
- (62) Paffett, M. T.; Beery, J. G.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135 (6), 1431–1436.
- (63) Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; Soriaga, M. P.; McBreen, J. J. *Electrochem. Soc.* **1995**, 142 (5), 1409–1422.
- (64) Min, M. K.; Cho, J. H.; Cho, K. W.; Kim, H. *Electrochim. Acta* **2000**, 45 (25–26), 4211–4217.
- (65) Qian, W.; Hao, R.; Zhou, J.; Eastman, Micah.; Manhat, B. A.; Sun, Q.; Goforth, A. M.; Jiao, J. *Carbon* **2013**, 52, 595–604.
- (66) Sun, J. W.; Zhong, D. K.; Gamelin, D. R. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3 (9), 1252–1261.
- (67) Navarro, R. M.; Sanchez-Sanchez, M. C.; Alvarez-Galvan, M. C.; del Valle, F.; Fierro, J. L. G. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2 (1), 35–54.
- (68) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (1), 253–278.
- (69) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (1), 69–96.
- (70) Woan, K.; Pyrgiotakis, G.; Sigmund, W. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (21), 2233–2239.
- (71) Yang, H. G.; Liu, G.; Qiao, S. Z.; Sun, C. H.; Jin, Y. G.; Smith, S. C.; Zou, J.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (11), 4078–4083.
- (72) Han, X. G.; Kuang, Q.; Jin, M. S.; Xie, Z. X.; Zheng, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (9), 3152–.
- (73) Chae, S. Y.; Park, M. K.; Lee, S. K.; Kim, T. Y.; Kim, S. K.; Lee, W. I. *Chem. Mat.* **2003**, 15 (17), 3326–3331.
- (74) Zhang, Z. B.; Wang, C. C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (52), 10871–10878.
- (75) Wang, W. D.; Serp, P.; Kalck, P.; Faria, J. L. *Appl. Catal. B-Environ.* **2005**, 56 (4), 305–312.
- (76) Ou, Y.; Lin, J. D.; Fang, S. M.; Liao, D. W. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429 (1–3), 199–203.
- (77) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238 (5358), 37–.
- (78) Oregan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737–740.
- (79) Wijnhoven, J.; Vos, W. L. *Science* **1998**, 281 (5378), 802–804.
- (80) Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q. *Nature* **2008**, 453 (7195), 638–U4.
- (81) Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotzinger, F. P.; Gratzel, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81 (14), 2954–2957.
- (82) Dai, Y. Q.; Copley, C. M.; Zeng, J.; Sun, Y. M.; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2009**, 9 (6), 2455–2459.
- (83) Han, X. G.; Kuang, Q.; Jin, M. S.; Xie, Z. X.; Zheng, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (9), 3152–.
- (84) Amano, F.; Prieto-Mahaney, O. O.; Terada, Y.; Yasumoto, T.; Shibayama, T.; Ohtani, B. *Chem. Mat.* **2009**, 21 (13), 2601–2603.
- (85) Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (7), 2891–2959.
- (86) Zhang, H.; Lv, X. J.; Li, Y. M.; Wang, Y.; Li, J. H. *ACS Nano* **2010**, 4 (1), 380–386.
- (87) Zhang, X. Y.; Li, H. P.; Cui, X. L.; Lin, Y. H. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, (14), 2801–2806.
- (88) Williams, G.; Seger, B.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2008**, 2, (7), 1487–1491.
- (89) Liang, Y. Y.; Wang, H. L.; Casalongue, H. S.; Chen, Z.; Dai, H. J. *Nano Research* **2010**, 3, (10), 701–705.
- (90) Qian, W.; Fowler, S.; Greaney, A.; Chiu, S. K.; Goforth, A. M.; Jiao, J. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, 2, 1802–1810

グラフェンナノ複合材料

最新製品リストはwww.aldrich.com/grapheneをご覧ください。

Graphene-based Nanocomposites

10 mg/mL dispersion in acetone

Name	Particle Size (nm)	Composition	Prod. No.
Pt/graphene nanocomposite	2 - 5 (Pt nanocrystal)	acetone ~ 80 wt. % graphene 6-10% Pt nanoparticle 1-4%	803693-SML
Pd/graphene nanocomposite	5 - 50 (Pd nanocrystal)	acetone ~ 80 wt. % graphene 6-10% Pd nanoparticle 2-6%	803707-SML
PtPd/graphene nanocomposite	5 - 50 (PtPd nanocrystal)	acetone ~ 80% graphene 10-15% PtPd nanocrystal 5-10%	803758-SML
PtCo/graphene nanocomposite	2 - 5 (PtCo nanocrystal)	acetone ~ 80% graphene 10-15% PtCo nanocrystal 5-10%	803766-SML
Fe ₃ O ₄ /graphene nanocomposite	5 - 25 (Fe ₃ O ₄ nanocrystal)	acetone ~ 80 wt. % graphene 3-8% Fe ₃ O ₄ nanocrystal 4-9%	803715-SML
Mn ₃ O ₄ /graphene nanocomposite	5 - 25 (Mn ₃ O ₄ nanocrystal)	acetone ~ 80 wt. % graphene 3-8% Mn ₃ O ₄ nanocrystal 4-9%	803723-SML

Reduced Graphene Oxide-based Nanocomposites

10 mg/mL dispersion in acetone

Name	Particle Size (nm)	Composition	Prod. No.
Pt/reduced graphene oxide nanocomposite	2 - 5 (Pt nanocrystal)	acetone ~ 80% reduced graphene oxide 5-20% Pt nanocrystal < 5%	803782-SML
Pd/reduced graphene oxide nanocomposite	5 - 50 (Pd nanocrystal)	acetone ~ 80% reduced graphene oxide 5-20% Pd nanocrystal < 5%	803790-SML
PtPd/reduced graphene oxide nanocomposite	5 - 50 (PtPd nanocrystal)	acetone ~ 80% reduced graphene oxide 10~18% PtPd nanocrystal 2~10%	803820-SML
Fe ₃ O ₄ /reduced graphene oxide nanocomposite	5 - 25 (Fe ₃ O ₄ nanocrystal)	acetone ~ 80% reduced graphene oxide 10~17% Fe ₃ O ₄ nanocrystal < 3~8%	803804-SML
Mn ₃ O ₄ /reduced graphene oxide nanocomposite	5 - 25 (Mn ₃ O ₄ nanocrystal)	acetone ~ 80% reduced graphene oxide 10~17% Mn ₃ O ₄ nanocrystal < 3~8%	803812-SML
PtCo/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite	2 - 5 (PtCo nanocrystal)	acetone ~ 80% reduced graphene oxide 10-18% PtCo nanocrystal 2-10%	803901-SML

グラフェン

最新製品リストはwww.aldrich.com/grapheneをご覧ください。

Graphene and Graphene Nanoplatelets

Name	Form	Sheet Resistance	Prod. No.
Graphene dispersion	10 mg/mL, dispersion in NMP	<10 ³ Ω/sq (graphene)	803839-SML
Graphene nanoplatelets	1 mg/mL, dispersion in H ₂ O	10 (+/-5) Ω/sq (for a 25μm film)	799092-50ML
Graphene nanoplatelets	powder	10 (+/-5) Ω/sq (for a 25 μm film)	799084-500MG
Graphene nanoplatelets	powder, hydrocarbon functionalized, hydrophobic		806633-25G
Graphene nanoplatelets	powder, oxidized		806641-25G
Graphene nanoplatelets	powder, hydrophobic		806668-25G

Graphene Nanoribbons

Name	Purity (%)	Dimension	Surface Area	Prod. No.
Graphene nanoribbons, alkyl functionalized	≥85	L × W 2-15 μm × 40-250 nm	BET surf. area 38 m ² /g	797766-500MG
Graphene nanoribbons	≥90.0	L × W 2-15 μm × 40-250 nm	BET surf. area 48-58 m ² /g	797774-500MG

Graphene Inks

Name	Descriptions	Prod. No.
Graphene dispersion	with ethyl cellulose in cyclohexanone and terpineol, inkjet printable	793663-SML
Graphene dispersion	with ethyl cellulose in terpineol, gravure printable	796115-10ML
Graphene dispersion	with ethyl cellulose in terpineol, screen printable	798983-10ML

ナノ複合材料用ナノ粒子

Name	Size (nm)	Description	Form	Prod. No.
Cobalt(II,III) oxide	particle size <50 (TEM)	99.5% trace metals basis	nanopowder	637025-25G 637025-100G 637025-250G
Iron(III) oxide	particle size <50 (BET)	crystalline (primarily γ)	nanopowder	544884-5G 544884-25G
Iron(II,III) oxide	particle size 50 - 100 (TEM)	97% trace metals basis	nanopowder spherical	637106-25G 637106-100G 637106-250G
Iron oxide(II,III), magnetic nanoparticles solution	avg. part. size 10 particle size 9 - 11 (TEM; conforms)	-	solution	700312-5ML
	avg. part. size 5 particle size 5 ± 1 nm (TEM; conforms)	-	solution	700320-5ML
	avg. part. size 20 particle size 18 - 22 (TEM)	-	solution	700304-5ML
	avg. part. size <30 (APS) particle size <100 (DLS)	-	nanoparticles	720704-100G
Iron(III) oxide, dispersion	avg. part. size <30 (APS) particle size <100 (DLS)	-	nanoparticles	720704-100G
Magnesium oxide	particle size <50 (BET)	-	nanopowder	549649-5G 549649-25G
Titanium(IV) oxide, anatase	particle size <25	99.7% trace metals basis	nanopowder	637254-50G 637254-100G 637254-500G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	particle size <50 (XRD) particle size <100 (BET)	99.5% trace metals basis	nanopowder	634662-25G 634662-100G
Titanium(IV) oxide, rutile	particle size <100, diam. × L ~10 × ~40 nm	99.5% trace metals basis	nanopowder	637262-25G 637262-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	particle size <150 (volume distribution, DLS) particle size ~21 (primary particle size of starting nanopowder)	99.5% trace metals basis	dispersion nanoparticles	700347-25G 700347-100G
	particle size <100 nm	99.99% trace metals basis	nanopowder	791326-5G
Titanium(IV) oxide, brookite	particle size <100 nm	99.99% trace metals basis	nanopowder	791326-5G
Platinum	particle size <50 (TEM)	-	nanopowder	685453-100MG 685453-250MG
Platinum, nanoparticle dispersion	particle size 3	99.99% trace metals basis	dispersion nanoparticle	773875-25ML
Platinum	particle size 200 (SEM)	99.9%, metals basis	nanopowder	771937-250MG
Palladium	particle size <25 (TEM)	≥99.5% trace metals basis	nanopowder	686468-500MG
Gold nanoparticles	diameter 200	reactant free stabilized suspension in 0.1 mM PBS	suspension	746657-25ML 746657-100ML
	diameter 150	reactant free stabilized suspension in 0.1 mM PBS	suspension	746649-25ML 746649-100ML
	diameter 400	reactant free stabilized suspension in 0.1 mM PBS	suspension	746681-25ML
	diameter 300	reactant free stabilized suspension in 0.1 mM PBS	suspension	746673-25ML
	diameter 250	reactant free stabilized suspension in 0.1 mM PBS	suspension	746665-25ML 746665-100ML
	diameter 10	dispersion in H ₂ O silica coated	dispersion	747564-5ML
	diameter 20	dispersion in H ₂ O silica coated	dispersion	747572-5ML
	diameter 5	dispersion in H ₂ O silica coated	dispersion	747556-5ML

生体センサーおよび化学センサー用 グラフェン電界効果トランジスタ



Victoria Tsai* and Bruce Willner
Graphene Frontiers, Philadelphia, PA 19104, USA
*Email: victoria@graphenefrontiers.com

はじめに

医用診断、環境モニタリング、バイオ研究において極めて重要となるのが、バイオマーカーの検出および定量化です。この分野では長年、蛍光マーカーや高度な分光装置を必要とする、光学的な読み取り方法が主に用いられてきました。他の分野では半導体集積回路の技術革新に基づいた新技術の恩恵を受けているものの、化学センサーおよび生体センサーに必要な感度や選択性は、半導体を基盤としたセンサーで達成することが困難であり、依然として従来の生物化学的方法に依存しています。シリコントランジスタを使った読み取りセンサーが開発されていますが、シリコン構造の根本的な欠点のため、これらセンサーの感度と選択性は十分ではありません。

最近、低次元材料、ナノワイヤ、ナノチューブ、2次元（2D）フィルムの開発により、現在のシリコンセンサーの限界を克服する新たな電子センサーが登場しています。1次元（1D）構造に基づいたセンサー、特にカーボンナノチューブ（CNT：carbon nanotube）を使用したセンサーは優れた感度を有し、少なくとも選択性が得られる可能性があることが示されていますが、1D構造からのデバイス作製は困難であることが判明しています。グラフェンを使用すると、1D構造と同等の性能が得られると同時に、平面フィルムで作業を行うことができるという利点があります。

グラフェン

初の2D原子結晶材料であるグラフェンは、六方格子状に配列した炭素原子の単層です。グラフェンに関する革新的実験を行った Andre Geim 氏と Konstantin Novoselov 氏は、2010年にノーベル物理学賞を受賞しました。グラフェンは複数の特異な材料特性を有していますが、中でも電気伝導率などはセンサー用途に非常に適しています¹⁻³。グラフェンの理想的な移動度は $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達すると推定されています⁴。SiO₂で被覆したシリコンウエハ上の剥離グラフェンについて $10,000 \sim 15,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の移動度が報告されており^{5,6}、上限は $40,000 \sim 70,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とされています^{6,7}。グラフェンは非常に安定しており、非常に強く強い共有結合から成り、全ての結合がフィルム面内にありま

す。グラフェンの電気伝導率、安定性、均一性、組成、2次元的性質は、センサー用の材料として非常に優れたものであり、シリコン系化学センサーおよび生体センサーの欠点を克服することが可能です。

GFET

グラフェン電界効果トランジスタ（GFET：graphene field effect transistor）は、2つの電極間のグラフェンチャンネルと、チャンネルの電子応答を検出するゲートコンタクトで構成されます（図1）。グラフェンは露出した状態であり、チャンネル表面の修飾、およびチャンネル表面への受容体分子の結合が可能です。GFETチャンネル表面に、特定の標的に対する受容体分子を結合させて機能化します。

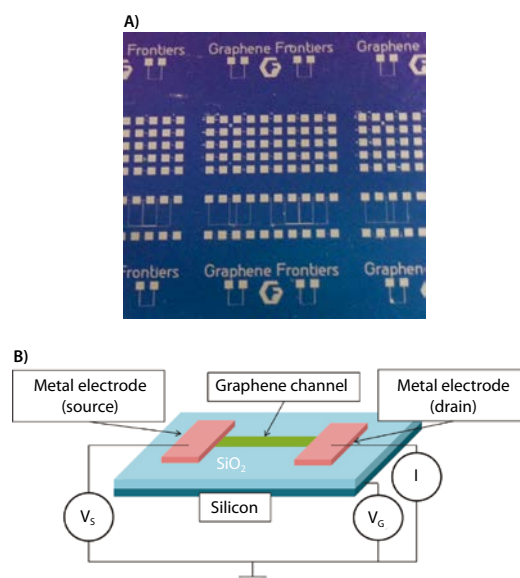


図1 グラフェン電界効果トランジスタ（GFET）。A) 30個のGFETからなるチップ B) GFETの構造図

グラフェン表面上の受容体に標的分子が結合すると電荷再配分が発生し、FETチャンネル領域にかかる電界が変化します。この電界の変化によりチャンネル内の電気伝導率およびデバイスの全体的な応答に変化が生じます（図2、3）。数年前からシリコンFETでも同様のデバイスが作製されていますが、その感度は限定的で、十分な選択性は得られていません。通常、グラフェンの反応性は低く、ほとんどの材料と結合しません。しかし、グラフェンは炭素でできているため、いくつかの化学的方法で表面に結合部位を生成し、機能化することが可能です。本セクションでこれら方法の詳細について議論します。

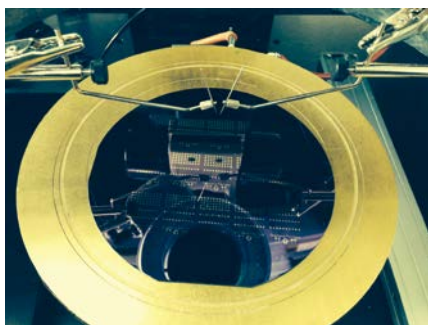


図2 GFETの電気的特性評価用プローブステーション

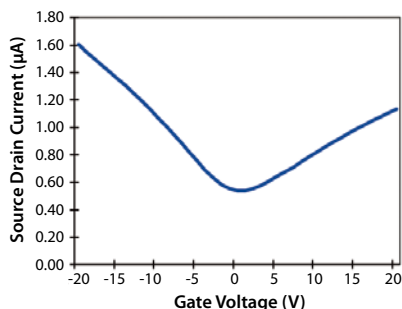


図3 ゲート電圧に対する GFET デバイスの応答性

2D チャンネル材料を用いた GFET センサーには、シリコンを含むバルク半導体デバイスに対していくつかの利点があります。多くの半導体トランジスタセンサーの場合、チャンネル表面での局所的な電界変化はデバイスチャンネルの深い部分まで影響が及びにくいいため、応答感が限定されてしまいます。これに対して GFET の場合は、グラフェンチャンネルの厚さが原子 1 個分しかないため、チャンネル全体が実質的に表面にあり、環境に直接露出しています。そのため、チャンネル表面に結合したどのような分子でも、デバイスの深さ全体の電子移動に影響を与えます。シリコンまたはその他のバルク半導体を原子 1 個の薄さに近づけた場合、表面欠陥が材料特性を支配してしまうため、効果的ではありません。グラフェンなどの二次元材料には、表面に欠陥を形成するダングリングボンドを有していないため、グラフェンは高い伝導率と同時に表面効果に対する高い応答性を示します。さらに、ダングリングボンドを持たないことから、他の FET 系センサーで問題となる非特異的結合が起こらず、偽陽性を除外することができます。GFET 表面を適切に修飾することで、分析ターゲットの高感度、高選択性、直接的、非標識での検出を、全て電子的に制御、出力することが可能となります。

カーボンナノチューブ (CNT) やナノワイヤなどの 1D 材料を用いたデバイスの作製と比較して、グラフェン系 FET センサーの作製には大きな利点があります。グラフェンと同様に、単層 CNT の伝導率は高く (カイラリティが適切な場合)、実質的に全てが表面となります。グラフェンは、均一な材料特性を持つ均一なフィルムとして製造可能ですが、現段階ではグラフェンに匹敵する一貫性を持つ 1D 材料を作製することはできません。その上、1D 物質の数と配向は均一にならずに一定の分布をとるため、ランダムに並んだナノワイヤまたはナノチューブを使用したデバイスをアレイ化して均一で高い応答を得ることは不可能です。この位置、配向に関する不均一性のため、応答特性はデバイス間で大きく変動し、1D 物質間の寸法の不均一性によりさらに大きく変動する場合もあります。これに対して、2D 材料はデバイス間の一貫性を改善する手段の一つとなります。さらに、均一でウエハスケールのグラフェンフィルムを化学気相成長法で作製することが可能であり、これらのフィルムに対して半導体集積回路の製造工程に用いられているフォトリソグラフィ法を適用することができます。

GFETの作製

集積回路産業で用いられているリソグラフィ、堆積、および集積化といった、低コストで信頼性の高い確立された工程を利用するため、GFET をシリコンウエハ上に作製します。これらデバイスに用いるグラフェンフィルムは、大気圧化学気相成長法で生成します⁸。堆積用の基板となる銅箔を加熱炉に入れ、アルゴン/水素の還元雰囲気中で 1000℃ に加熱し、銅表面上の酸化物を除去します。アルゴン/水素のガス流に少量のメタンを加えます。グラフェンの生成が少数の核生成部位で開始し、ドメインが相互に接触するまで単原子層のグラフェン結晶が横方向に成長して、銅表面を完全に被覆します。メタンは銅表面で分解し、吸着した炭素原子はグラフェン結晶に接触するまで表面を移動し、グラフェン結晶に組み込まれます。成長時間は主にガス流量比に依存し、5 ~ 30 分の短時間で連続的な単原子層グラフェン (SLG: single atomic layer graphene) が生成します。

金属電極をシリコンウエハ上に熱蒸着により堆積させ、リソグラフィ法でパターン化します。SiO₂ 表面への接着にはチタンまたはクロムの薄層を必要とします。グラフェンとの電気的接触には金またはパラジウムを用います。電極の作製後、堆積用の銅基板からグラフェンフィルムをウエハ上に転写します。転写のために、銅基板のグラフェン面にポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA) をスピンコーティングします。水の電気分解を用いた機械的分離方法で、PMMA / グラフェンと銅を分離します。グラフェンフィルムをウエハ表面に置き、グラフェンをウエハおよび電極に接着させるためベークした後、アセトンで PMMA を除去します。さらにフォトリソグラフィ法でグラフェンを電極間の FET チャンネルにパターン化します。保護されていないグラフェンの除去には酸素プラズマが有効です。IC 製造設備での作業が必要なため、グラフェンフィルム中の金属不純物を最小限に抑えることが極めて重要であり、したがって銅基板の表面を削り取るような工程は避けなければなりません。

GFETの機能化

この数年間で、GFET との適合性を有する、制御可能な化学的修飾方法がいくつか開発されています。さまざまな用途向けのセンサー作製のために、タンパク質、化学物質、DNA 分子によるグラフェン FET の機能化が行われています。

タンパク質で修飾する場合、非特異的なタンパク質結合は、一般にタンパク質の構造やそれに伴う機能発現が制御できなくなるため、望ましくありません⁹。ペンシルバニア大学の A.T. Charlie Johnson のグループは、グラフェンデバイスに適した多くの化学的結合方法を報告しており、グラフェン表面と共有結合を生成するジアゾニウム化合物¹⁰ や、 π - π スタッキングによりグラフェンと相互作用する二官能性ピレン化合物^{10,11} が用いられています。タンパク質との結合は、タンパク質の外側にある適切なアミノ基で可能なアミド結合¹¹ か、ニッケル-ニトリロ三酢酸結合を介した組み換えタンパク質のヒスチジンタグとの結合¹² により得られます。それぞれの場合において、化学的結合を行う際の濃度、温度、時間などのパラメータを制御することにより、グラフェンデバイスの高い感度をもたらす優れた特性 (特に高いキャリア移動度および良好なノイズ特性) を保ちながら、機能化を実施することができます。

生体センサーおよび化学センサーとしての応用

グラフェンは、優れた電子的および熱的特性ならびに大きな比表面積（体積当たりの表面積）を有しているため、生体センサー^{13,14}、ガスセンサー^{15,16}、高性能トランジスタ¹⁷⁻¹⁹などの用途に特に適しています。グラフェン系デバイスを用いることで、医療機関でのポイントオブケア診断や化学検出用途の高速、高感度センサーが実用化され、従来の高コスト、低感度で手間のかかる他の手法に取って代わる可能性があります。

A.T. Charlie Johnson のグループは、pg/mL レベルの濃度の低分子を検出できる GFET センサーを開発しています¹⁴。同グループでは、4-carboxybenzenediazonium tetrafluoroborate でグラフェン上にカルボン酸基を導入し、1-ethyl-3-[3-dimethylaminopropyl] carbodiimide hydrochloride / sulfo-*N*-hydroxysuccinimide (EDC / sNHS) でさらに活性化および安定化を行いました²⁰。コンピュータにより設計したヒト μ -オピオイド受容体（G タンパク質共受容体）の水溶性変異体をこれらのカルボン酸基に修飾することで GFET を機能化しました。機能化の各段階において、バックゲート電圧の関数としてソース-ドレイン電流を測定することで、再現性のあるコンダクタンスのシフトが示されました。 μ -オピオイド受容体のターゲットであるナルトレキソン（オピオイド受容体拮抗薬）を、10 pg/mL という低濃度でも高い特異性で検出できたことが報告されています¹⁴。改変した一本鎖抗体（scFv：single chain variable fragment）を完全な抗体の代わりに受容体分子として用いた他の炭素系 FET センサーの研究では、検出限界が 1000 倍向上したことが示されています²¹。改変融合タンパク質である scFv は抗原に対する特異性を有する抗体の変換領域を含んでいて、抗体の大部分を占める定常領域が除去されているにも関わらず、元の抗体の特異性を保持しています。scFv で機能化した FET センサーの感度が向上する理由は、ターゲットのバイオマーカーの結合する位置が GFET チャネルに近いことで、静電相互作用が強まり、電気信号が増大するためであると考えられています²¹。

GFET のもう一つの用途は、化学センサー（Chemical Vapor Sensing）、すなわち「匂い」センサー計測です。様々な化学物質ガスを検出するために、一本鎖 DNA で修飾した GFET が使用されています。これら GFET 系化学センサーは、応答時間が高速で、室温で速やかにベースラインへ回復し、メチルホスホン酸ジメチルおよびプロピオン酸などの複数の類似したガス分子を識別できることが示されています¹⁶。

結論および今後の展望

グラフェンの優れた電子的特性には、今後もセンサー計測用途において大きな期待が寄せられます。生体および化学 GFET センサーでは、高速、高感度、高特異性、低コストで、全てを電子的に出力することが可能になると予想されます。さらに、GFET センサーは多重化することができるため、単一の小型チップ上で多数のターゲット（数十～数千個）を高感度で高速に検出することも可能になります。GFET センサー技術は、医療、創薬、化学検出の市場に大きな変革をもたらす可能性を秘めています。

References

- (1) Novoselov, K. S. et al. A roadmap for graphene. *Nature* **2012**, 490, 192–200, doi:10.1038/nature11458.
- (2) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature materials* **2007**, 6, 183–191, doi:10.1038/nmat1849 [pii] 10.1038/nmat1849.
- (3) Geim, A. K. Graphene: status and prospects. *Science* **2009**, 324, 1530–1534, doi:10.1126/science.1158877.
- (4) Bolotin, K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* **2008**, 146, 351–355.
- (5) Novoselov, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004** 306, 666–669, doi:10.1126/science.1102896.
- (6) Chen, J.-H.; Jang, C.; Xiao, S.; Ishigami, M.; Fuhrer, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature nanotechnology* **2008**, 3, 206–209.
- (7) Chen, F.; Xia, J.; Ferry, D. K.; Tao, N. Dielectric screening enhanced performance in graphene FET. *Nano Lett.* **2009**, 9, 2571–2574, doi:10.1021/nl900725u.
- (8) Luo, Z. et al. Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of Wafer-Scale Graphene at Atmospheric Pressure. *Chemistry of Materials* **2011**, 23.
- (9) Alava, T. et al. Control of the graphene-protein interface is required to preserve adsorbed protein function. *Analytical chemistry* **2013**, 85, 2754–2759, doi:10.1021/ac303268z.
- (10) Lu, Y. et al. Graphene-Protein Bioelectronic Devices with Wavelength-Dependent Photoresponse. *Applied Physics Letters* **2012**, 100.
- (11) Lerner, M. B. et al. Toward quantifying the electrostatic transduction mechanism in carbon nanotube molecular sensors. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 14318–14321, doi:10.1021/ja306363v.
- (12) Goldsmith, B. R. et al. Biomimetic chemical sensors using nanoelectronic readout of olfactory receptor proteins. *ACS Nano* **2011**, 5, 5408–5416, doi:10.1021/nn200489j.
- (13) Wang, Y.; Shao, Y.; Matson, D. W.; Li, J. & Lin, Y. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. *ACS Nano* **2010**, 4, 1790–1798, doi:10.1021/nn100315s.
- (14) Lerner, M. B. et al. Scalable production of highly sensitive nanosensors based on graphene functionalized with a designed G protein-coupled receptor. *Nano Lett.* **2014**, 14, 2709–2714, doi:10.1021/nl5006349.
- (15) Schedin, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials* **2007**, 6, 652–655, doi:10.1038/nmat1967.
- (16) Lu, Y., Goldsmith, B. R., Kybert, N. J. & Johnson, A. T. C. DNA-decorated graphene chemical sensors. *Applied Physics Letters* **2010**, 97.
- (17) Wu, Y. et al. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nature* **2011**, 472, 74–78, doi:10.1038/nature09979.
- (18) Liao, L. et al. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature* **2010**, 467, 305–308, doi:10.1038/nature09405.
- (19) Lin, Y. M. et al. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science* **2010**, 327, 662, doi:10.1126/science.1184289.
- (20) Lerner, M. B., Dailey, J., Goldsmith, B. R., Brisson, D. & Johnson, A. T. Detecting Lyme disease using antibody-functionalized single-walled carbon nanotube transistors. *Biosens Bioelectron* **2013**, 45, 163–167, doi:S0956-5663(13)00038-9 [pii] 10.1016/j.bios.2013.01.035.
- (21) Lerner, M. B. et al. Hybrids of a genetically engineered antibody and a carbon nanotube transistor for detection of prostate cancer biomarkers. *ACS Nano* **2012**, 6, 5143–5149, doi:10.1021/nn300819s.

グラフェン膜

最新製品リストはwww.aldrich.com/grapheneをご覧ください。

Name	Sheet Resistance	Prod. No.
Monolayer graphene film, 1 cm x 1 cm on copper foil	600 Ω /sq	773697-4EA
Monolayer graphene film, 1 in. x 1 in. on copper foil	350 Ω /sq	799009-1EA
Monolayer graphene film, 1 cm x 1 cm on quartz	600 Ω /sq	773719-4EA
Monolayer graphene film, 1 cm x 1 cm on SiO ₂ /Si substrate	600 Ω /sq	773700-4EA
Monolayer graphene film, 1 in. x 1 in. on PET film	700 Ω /sq	745863-1EA 745863-5EA
Monolayer graphene film, 2 in. x 2 in. on PET film	700 Ω /sq	745871-1EA
Suspended monolayer graphene on TEM grid substrate (Quantifoil gold)	170 Ω /sq	798177-1PK

ALDRICH
Materials Science

MATERIALS FOR INNOVATION

BIOMEDICAL

Materials for drug delivery, tissue engineering, and regenerative medicine; PEGs, biodegradable and natural polymers; functionalized nanoparticles; block copolymers, dendrimers and nanoclays

ELECTRONICS

Nanowires; printed electronics inks and pastes; materials for OPV, OFET, OLED; nanodispersions; CNTs and graphene; precursors for PVD, CVD, and sputtering

ENERGY

Ready-to-use battery grade electrode and electrolyte materials; nanopowders, nanostructures and dispersions; quantum dots; perovskites; fuel cells and membrane; hydrogen storage materials including MOFs; phosphors; thermoelectrics; high purity salts

aldrich.com/ms-jp

蛍光消光顕微鏡法： 2次元材料のイメージング



Alane Lim and Jiaxing Huang*
Department of Materials Science and Engineering,
Northwestern University, Evanston, IL 60208, USA
*Email: jiaxing-huang@northwestern.edu

はじめに

ここ数年で開発された蛍光消光顕微鏡（FQM：fluorescence quenching microscopy）法¹⁻³は、グラフェン系シートおよび MoS₂ などの 2 次元（2D）材料を高速、安価、高い信頼性で可視化できる方法です。グラフェンおよびその他の新規 2D 材料は、これまでにはない特性および応用の可能性を有しているため、近年、非常に高い関心を集めています⁴、これら材料の特性評価は課題として残されています。従来の蛍光顕微鏡法では蛍光標識が必要で、色素を励起・蛍光させ、暗いバックグラウンドに対して標的を発色させます。しかし、グラファイトやグラフェン系シートなど、測定対象が強い蛍光消光性を示す場合、この方法は非効率的になります^{1,5,6}。FQM 法では逆のアプローチを使用し、標的とその周辺領域を共に蛍光層で被覆して励起すると、明るい背景に対してグラフェン系シートが暗く現れます。2D 材料は長距離での蛍光消光能力を有するため^{1-3,5}、層の重なり、しわ、ひだが単層シートよりも暗く見え、これらを識別することも可能です。そのため、FQM 法では、原子間力顕微鏡（AFM：atomic force microscopy）法および走査型電子顕微鏡（SEM：scanning electron microscopy）法と同等の、層レベルの分解能を持つ高コントラストの鮮明な画像が得られます。FQM 法のさらなる利点はその適応性の高さにあり、任意の基板上や溶液中で 2D シートの画像を得ることができます。

FQM による 2D 材料イメージングの基本原理

グラフェン系シートによる色素分子の蛍光消光は、双極子-双極子相互作用を介した長距離のエネルギー移動または短距離の電子／電荷移動によって起こります。電荷移動が起きるには軌道の重なりが必要であるため、電荷移動は分子の接触する距離内に限定される現象です。これとは逆に、双極子-双極子相互作用は、分子間の距離が離れていても、または分子で占有された空間においても、遥かに長距離まで働きます⁷。蛍光消光は両方の機構で起きますが、FQM 法で様々な数の層を区別することができるのは、基本的にフェルスター共鳴エネルギー移動（FRET：Förster resonance energy transfer）である長距離機構によるものです^{1-3,8}。FQM 測定における信号のコントラストは、測定試料と基板の蛍光消光性の差から得られます（これはすべての材料についてほぼ共通しています）。標準的な光学顕微鏡で FQM 法を実施する場合、横方向の解像度が回折限界で決まるため、グラフェンシートや酸化グラフェン、その他 2D 材料の薄片などの、横寸法がマイクロメートル程度の物体の画像化に特に適しています。

FQM の方法と手順

FQM の試料調製は、色素をドープしたポリマー層を基板にスピンコートすることで簡便に行うことができます（図 1A）。ポリマーは、画像化のための蛍光色素を分散した均一な薄膜を形成するために用いられます。グラフェン系シートは幅広い波長において消光する能力を持つため、FQM は照射する励起光波長に限定されず、広範囲の蛍光性物質を使用できます。したがって、異なる溶媒中での加工性や薄膜形成能力に応じて、多数の色素／ポリマーの組み合わせが使用可能です。例えば、フルオレセイン／ポリビニルピロリドン（FL／PVP）は、水およびエタノール中で調製可能です。4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran／ポリ（メタクリル酸メチル）（DCM／PMMA）は、クロロホルム、トルエン、アニソールなどの有機溶媒中で調製できます。蛍光層は試料の上下どちらに被覆することも可能です。色素／ポリマー層の厚さは FQM 画像のコントラストに影響し、数十ナノメートルの厚さの色素層を使用した場合に、高コントラストで様々な数の層を識別できる最高画質の FQM 画像が得られることが示さ

れています。図 1B に、カバーガラスに堆積した酸化グラフェン（GO：graphene oxide）シートを、蛍光顕微鏡の接眼レンズを通してデジタルカメラで直接撮影した FQM 画像を示します。この画像は、裸眼で見た FQM 像に相当します。注目すべきは、基板自体が蛍光性を持つ場合は、その自家蛍光を利用して FQM 法を直接実施でき、色素層を追加する必要がないという点です。

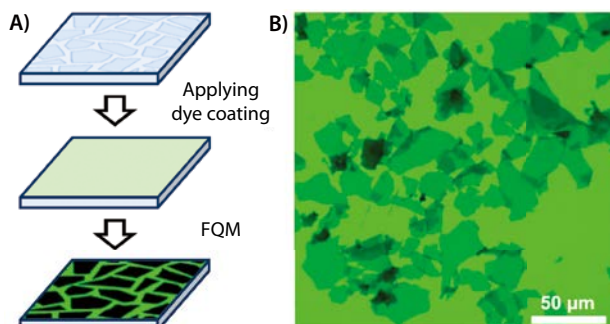


図 1 (A) 任意の基板に堆積した試料を色素で被覆することで、簡便に FQM を実施することができます。(B) カバーガラス上の GO シートを顕微鏡の接眼レンズを通してデジタルカメラで直接撮影した、裸眼で見た FQM 像に対応する画像。様々な数の層が高いコントラストで確認可能で、しわ、ひだ、重なりが明確に判別できます。色素層は FL / PVP を使用しています（許可を得て文献 1 より転載。copyright American Chemical Society）。

2D 材料のイメージングに最も一般的に使用されている顕微鏡法である、光学顕微鏡の反射モード、原子間力顕微鏡（AFM）法、走査型電子顕微鏡（SEM）法の 3 つと比較して、FQM 法には大きな利点があります。これらの一般的な顕微鏡法はすべて、特定の基板に堆積した 2D シート以外には使用できません。光学顕微鏡の反射モードでは、特定の種類の Si ウエハに堆積した試料を使用しないと十分なコントラストが得られません。一方、AFM 法はスループットが非常に低い測定方法で、分子レベルで平坦な基板上的狭い領域の画像しか得られません。SEM 法では、シートを導電性基板に堆積させる必要があり、真空中でしか測定できません。これらとは対照的に、FQM 法は、AFM 法および反射型分光法と比較してかなり粗い表面でも測定可能で、金属、ガラス、プラスチックを含む幅広い基板が使用可能です。従来では、ガラスまたはプラスチック製基板上のグラフェンおよび関連する 2D 材料のイメージングは困難でしたが、FQM 法でようやく、一般的な化学物質および実験器具を使用して、これら 2D シートの顕微鏡画像を短時間で得ることができるようになりました。

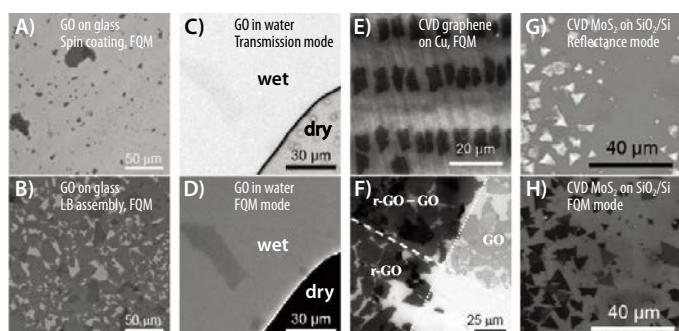


図 2 (A) スピンコート法および (B) LB 法でカバーガラスに堆積した GO シートの FQM 画像。(C) 透過モードおよび (D) FQM モードで撮影した、フルオレセイン溶液に懸濁させた GO シートの光学顕微鏡画像。(E) 銅箔上で成長させた CVD グラフェン片の FQM 画像。(F) FQM 法では、黒鉛化の程度が異なるグラフェン系シートを容易に識別できます。(G) 反射モードおよび (H) FQM モードで撮影した、SiO₂/Si 基板上で CVD 成長させた MoS₂ シートの光学顕微鏡画像。FQM 画像では、層が薄いほど明確に見えます。((C ~ D) は許可を得て文献 1 より転載。copyright American Chemical Society。(F ~ H) は許可を得て文献 3 より転載。copyright John Wiley & Sons, Inc.)。

FQMの可能性

FQM は簡便かつ安価なため、すでに多くの研究グループがグラフェン系シートの特性評価に FQM を使用しています。FQM が特に適しているのは、試料または薄膜の形態を短時間で確認したい場合で、従来は SEM による解析が必要でした。FQM では、カバーガラスなどの遥かに安価な基板を使用して、SEM と同等の高画質が得られるので、マイクロメートルサイズの多数のシートに関する一般的な画像化については SEM と置き換えることができます。実際に、Northwestern 大学では学部生向けの実験モジュールの 1 つに FQM を導入し、グラフェン系シートの最終的な薄膜のミクロ構造に対する製造方法の影響を調べるために FQM 法を使用しています。図 2A および B は、それぞれスピンコート法および Langmuir-Blodgett (LB) 法でカバーガラスに堆積させた GO シートの FQM 画像です⁹。被覆率が明らかに異なるだけでなく、LB 法で調製した試料と比較して、スピンコート法による試料にはサイズの小さい GO 粒子が非常に高い割合で含まれています。これは、GO の両親媒性がサイズに依存するため¹⁰⁻¹²、シートが小さいほど電荷密度が増加してより親水性になり、LB 法において水表面に留まる可能性が低くなることを表しています。また、FQM 法では水中の GO シートを直接可視化することもできます。フルオレセイン水溶液に懸濁させた GO シートが、透過モード（図 2C）ではかろうじて見えているのに対し、図 2D の FQM 画像では明確に現れています。この特性を利用して、脱濡れ（dewetting）の際に毛細管現象で GO シートがどのような挙動を示すのかをリアルタイムで観測することが可能となり、我々はエアロゾルを基盤とした合成法によって丸めた紙のような形状のグラフェンを得ることができました^{8,13}。前述したように、FQM 法は、サンプルと基板の蛍光を消光する能力の差が検出可能である限り、一般的に適用できます。したがって、金属表面は強い消光性を示しますが、金属表面に堆積したグラフェンでも FQM 法で可視化可能です。1 つの例として、化学気相成長（CVD：chemical vapor deposition）法により銅箔上で成長させたグラフェン片を図 2E に示します³。FQM 法に特有なもう 1 つの特長は、黒鉛化の程度が異なるグラフェン試料を非常に容易に比較できる点にあります。図 2F の FQM 画像では、GO と r-GO との間で非常に強いコントラストが見られますが、還元型酸化グラフェン（r-GO）の蛍光消光性が GO よりも強いことから、r-GO の黒鉛化度がより高いことが言えます¹。この特性は、グラフェンシート上に絶縁性 sp³ 領域を形成することで作製されたグラフェンパターンまたはグラフェン回路の可視化に非常に有効で¹⁴、さらに最近では、MoS₂ シートの可視化にも FQM 法が使用されています（図 2G ~ H）³。

FQM 法では色素／ポリマー層による被覆を行うために、新たなプロセスの導入が必要な点、および試料への不純物の混入の可能性が高まる点について懸念があります。しかし、ほとんどの一般的なサンプル検査では、顕微鏡での観察後に大半の試料は他の実験で使えないため、このような問題は生じません。同一の試料についてさらに実験を行う場合でも、FQM は、難しい手順を追加することなく既存のプロセスに容易に組み込むことができ、FQM を用いることで新たな可能性が見いだされることもあります。例えば、CVD 成長させたグラフェン試料を金属箔基板から転写する際によく使用される PMMA 層は、FQM の蛍光層として使用することが可能です。同様に、デバイス作製の際には、通常、フォトリソグレイまたは電子線露光用レジストポリマー層で試料を被覆する工程が含まれているので、この層を FQM に利用することも可能です。実際、シートを限定した投影リソグラフィで薄片 1 個を最初を選択し、次に蛍光顕微鏡下でその薄片にフォトリソグラフィを実施することができます²。最後に、色素はポリマー層内に分散しているので、2D シートと接触する色素分子数は非常に少なく抑えられます。少なくとも FL / PVP システムでは、蛍光層の下シートを分断したり汚染したりすることなく、水やエタノールで蛍光層を簡便に洗い流すことができます¹。

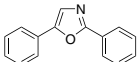
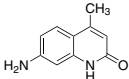
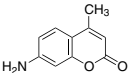
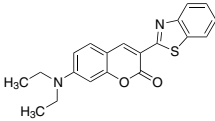
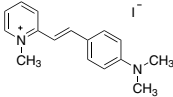
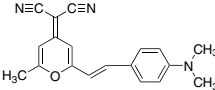
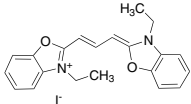
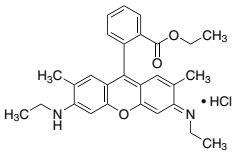
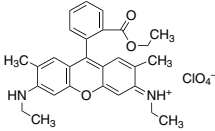
謝辞

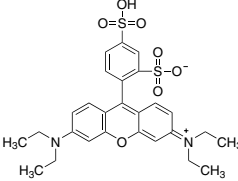
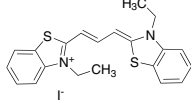
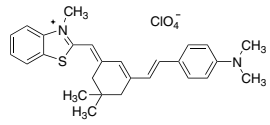
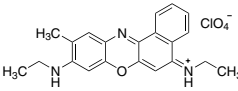
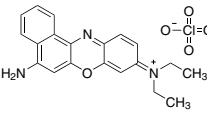
This work was supported by the National Science Foundation through a CAREER award (DMR 0955612).

References

- (1) Kim, J.; Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 260–267.
- (2) Kim, J.; Kim, F.; Huang, J. X. *Mater. Today* **2010**, *13*, 28–38.
- (3) Tan, A. T. L.; Kim, J.; Huang, J. K.; Li, L. J.; Huang, J. X. *Small* **2013**, *9*, 3253–3258.
- (4) Butler, S. Z.; Hollen, S. M.; Cao, L. Y.; Cui, Y.; Gupta, J. A.; Gutierrez, H. R.; Heinz, T. F.; Hong, S. S.; Huang, J. X.; Ismach, A. F.; Johnston-Halperin, E.; Kuno, M.; Plashnitsa, V. V.; Robinson, R. D.; Ruoff, R. S.; Salahuddin, S.; Shan, J.; Shi, L.; Spencer, M. G.; Terrones, M.; Windl, W.; Goldberger, J. E. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2898–2926.
- (5) Swathi, R. S.; Sebastian, K. L. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*.
- (6) Kagan, M. R.; Mccreery, R. L. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4159–4165.
- (7) Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Principles of molecular photochemistry: An introduction*; University Science Books: Sausalito, Calif., **2009**.
- (8) Luo, J. Y.; Kim, J.; Huang, J. X. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2225–2234.
- (9) Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1043–1049.
- (10) Kim, F.; Cote, L. J.; Huang, J. X. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1954–1958.
- (11) Kim, J.; Cote, L. J.; Kim, F.; Yuan, W.; Shull, K. R.; Huang, J. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8180–8186.
- (12) Cote, L. J.; Kim, J.; Tung, V. C.; Luo, J. Y.; Kim, F.; Huang, J. X. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 95–110.
- (13) Luo, J. Y.; Jang, H. D.; Sun, T.; Xiao, L.; He, Z.; Katsoulidis, A. P.; Kanatzidis, M. G.; Gibson, J. M.; Huang, J. X. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8943–8949.
- (14) Sun, Z. Z.; Pint, C. L.; Marciano, D. C.; Zhang, C. G.; Yao, J.; Ruan, G. D.; Yan, Z.; Zhu, Y.; Hauge, R. H.; Tour, J. M. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 559.

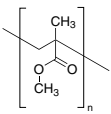
蛍光色素

Structure	Name	Purity (%)	Absorption	Prod. No.
	2,5-Diphenyloxazole	99	$\lambda_{\max} = 303 \text{ nm}$	D210404-25G D210404-100G D210404-500G
	Carbostyryl 124	99	$\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$	363308-100MG 363308-500MG
	7-Amino-4-methylcoumarin	99	$\lambda_{\max} = 354 \text{ nm}$	257370-100MG 257370-500MG
	Coumarin 6	98	$\lambda_{\max} = 444 \text{ nm}$	442631-1G 442631-5G
	2-[4-(Dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide	Dye content 95	$\lambda_{\max} = 466 \text{ nm}$	280135-5G
	4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran	Dye content 98	$\lambda_{\max} = 468 \text{ nm}$	410497-250MG 410497-1G
	3,3'-Diethyloxacarboaniline iodide	98	$\lambda_{\max} = 483 \text{ nm}$	320684-1G
	Rhodamine 6G	Dye content 99	$\lambda_{\max} = 524 \text{ nm}$	252433-250MG 252433-1G
	Rhodamine 6G perchlorate	Dye content 99	$\lambda_{\max} = 528 \text{ nm}$	252441-250MG 252441-1G

Structure	Name	Purity (%)	Absorption	Prod. No.
	Sulforhodamine B, acid form	Dye content 95	$\lambda_{\max} = 558 \text{ nm}$	341738-1G 341738-5G
	3,3'-Diethylthiacarbocyanine iodide	Dye content 95	$\lambda_{\max} = 560 \text{ nm}$	173738-250MG 173738-1G
	Styryl 9M	Dye content ~98	$\lambda_{\max} = 584 \text{ nm}$	417025-1G
	Oxazine 170 perchlorate	Dye content 95	$\lambda_{\max} = 624 \text{ nm}$	372056-100MG 372056-500MG
	Nile Blue A perchlorate	Dye content 95	$\lambda_{\max} = 628 \text{ nm}$	370088-1G 370088-5G

ポリ(メチルメタクリレート)

最新製品リストはwww.aldrich.com/pmmaをご覧ください。

Structure	Average M_w	Prod. No.
	~15,000 by GPC	200336-50G 200336-100G
	~120,000 by GPC	182230-25G 182230-500G 182230-1KG
	~350,000 by GPC	445746-25G 445746-500G 445746-1KG
	~996,000 by GPC	182265-25G 182265-500G 182265-1KG

ポリビニルピロリドン

最新製品リストはwww.aldrich.com/pvpをご覧ください。

Structure	Average M_w	Prod. No.
	~29,000	234257-5G 234257-100G 234257-500G
	~55,000	856568-100G 856568-500G
	~1,300,000 by LS	437190-25G 437190-500G 437190-1KG

Aldrich Materials Science Web Portal

- 新製品情報、最新テクノロジーの解説
- ニュースレター「Material Matters™」、「材料科学の基礎」のダウンロード
- 製品検索（構造式、化学名、CAS 番号など）
- Web製品カタログ
- ニュースレター、E-mailニュース定期配信の申し込み

Energy

リチウムイオン電池・燃料電池用材料、水素貯蔵材料、金属有機構造体(MOF) 蛍光材料、熱電材料、ナノ材料

Electronics

ナノワイヤ、プリンテッドエレクトロニクス用インク、OPV・OFET・OLED用材料
ナノ粒子分散液、カーボンナノチューブ、グラフェン、PVD・CVD用前駆体材料

Biomedical

薬物送達、組織工学用材料、PEG、生分解性ポリマー、機能性ナノ材料、ブロック共重合体、デンドリマー、ナノクレイ



www.aldrich.com/ms-jp

©2016 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved. SIGMA, SAFC and SIGMA-ALDRICH are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC, registered in the US and other countries. FLUKA is a trademark of Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH. Sigma-Aldrich, Sigma and SAFC brand products are sold by affiliated Sigma-Aldrich distributors. Purchaser must determine the suitability of the product(s) for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see product information on the Sigma-Aldrich website at www.sigmaaldrich.com.

本記載の製品および情報は2016年3月1日現在の情報であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。／最新の情報は、弊社Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) をご覧ください。／掲載価格は希望納入価格（税別）です。詳細は販売代理店様へご確認ください。／弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品原料並びに工業用原料等としてご購入の際は、こちらのWeb サイト (sigma.com/safc-jp) をご覧ください。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

E-mail: sialjpcs@sial.com

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ