

信州大学審査学位論文

巻物状カーボンナノチューブ の合成と電気的特性評価

2013年3月

信州大学大学院 総合工学系研究科
システム開発工学専攻

東城 友都

信州大学審査学位論文

巻物状カーボンナノチューブ の合成と電気的特性評価

2013年3月

信州大学大学院 総合工学系研究科
システム開発工学専攻

東城 友都

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	2
1.2 炭素同素体	2
1.2.1 ダイヤモンド	3
1.2.2 グラファイトとグラフェン	4
1.2.3 フラーレンとカーボンナノチューブ	5
1.3 グラフェンの電子構造	7
1.3.1 グラフェンのユニットセル	7
1.3.2 グラフェンのバンド構造	8
1.4 カーボンナノチューブの電子構造	10
1.4.1 カーボンナノチューブのユニットセル	10
1.4.2 カーボンナノチューブのバンド構造	12
1.5 カーボンナノスクロールの構造と電気的特性	14
1.5.1 カーボンナノスクロールの構造	14
1.5.2 カーボンナノスクロールの電子構造と量子効果	16
1.5.3 カーボンナノスクロールの合成方法	17
① グラファイト層間化合物からのカーボンナノスクロールの合成	17
② グラフェンの SiO_2 基板上剥離からのカーボンナノスクロールの合成	18
③ アーク放電および化学気相成長法によるカーボンナノスクロールの合成	19
1.6 結言	19
1.7 本論文の構成	20
第1章参考文献	21
第2章 構造評価手法	25
2.1 緒言	26
2.2 実験装置の原理と炭素材料の構造解析法	27
2.2.1 電界放出型走査電子顕微鏡	27
① 走査電子顕微鏡の構成原理	27
② 走査電子顕微鏡像の結像原理と発生電子の種類	28
2.2.2 透過電子顕微鏡	28
① 透過電子顕微鏡の構成原理	29
② 透過電子顕微鏡像の結像原理と発生電子の種類	29
2.2.3 Raman 分光	30

① Raman 分光分析の原理	30
② Raman 分光分析装置の構成原理	30
③ 炭素材料の Raman スペクトル	31
2.2.4 X 線回折	32
① X 線回折の原理	32
② X 線回折装置の構成原理	33
③ 炭素材料の X 線回折	34
2.2.5 X 線光電子分光	35
① X 線光電子分光法の原理	35
② X 線光電子分光装置の構成原理	36
2.3 計算手法と炭素材料の構造・物性予測法	36
2.3.1 分子力学法	36
① 分子力場	37
② 分子力場の種類	38
③ 構造最適化	39
④ 基準振動解析	41
2.3.2 分子動力学法	43
① 予測子法	43
② 予測子-修正子法	44
2.3.3 周期境界条件	46
2.3.4 分子軌道法	47
① 分子軌道の表現法	47
② Hückel 法(半経験的分子軌道法)	49
③ 非経験的分子軌道法およびそのパラメータ	51
2.3.5 密度汎関数法	52
2.3.6 非平衡グリーン関数法	52
2.4 結言	55
第 2 章参考文献	56
第 3 章 カーボンナノスクロールの合成と構造解析	62
3.1 緒言	63
3.2 高純度カーボンナノスクロールの大量合成法	63
3.2.1 酸化グラファイトを用いたカーボンナノスクロールの合成	64
① 酸化グラファイトの合成手順	64
② 酸化グラファイトを用いたカーボンナノスクロールの合成手順	64

3.2.2	カリウム-グラファイト層間化合物を用いた カーボンナノスクロールの合成	65
①	カリウム-グラファイト層間化合物の合成手順	65
②	カリウム-グラファイト層間化合物を用いた カーボンナノスクロールの合成手順	66
3.2.3	カーボンナノスクロールの高純度化	66
3.3	カーボンナノスクロールの構造解析の条件	66
3.3.1	電子顕微鏡の測定条件	67
3.3.2	X線回折の測定条件	67
3.3.3	Raman 分光分析の測定条件	67
3.3.4	X線光電子分光分析の測定条件	67
3.4	カーボンナノスクロールの理論的構造解析の条件	68
3.4.1	コンピュータの性能	68
3.4.2	分子動力学計算プログラムおよび計算条件	68
3.4.3	計算モデル	69
①	酸化グラファイトを用いたカーボンナノスクロールの計算モデル	69
②	カリウム-グラファイト層間化合物を用いた カーボンナノスクロールの計算モデル	70
3.5	カーボンナノスクロールの合成実験結果	71
3.5.1	電界放出型走査電子顕微鏡による試料観察	71
3.5.2	透過電子顕微鏡による試料観察	73
3.5.3	X線回折と Raman 分光による構造解析の結果	76
3.5.4	X線光電子分光による元素分析の結果	77
3.6	計算化学による構造解析の結果	79
3.6.1	酸化グラファイトを用いたカーボン ナノスクロールの合成シミュレーション結果	79
3.6.2	カリウム-グラファイト層間化合物を用いた カーボンナノスクロールの合成シミュレーション結果	80
3.7	高純度化後の構造解析結果	81
3.7.1	透過電子顕微鏡による試料観察	81
3.7.2	X線回折と Raman 分光による構造解析の結果	82
3.7.3	X線光電子分光による元素分析の結果	83
3.8	結言	85
	第3章参考文献	86
第4章	単一およびバルクのカーボンナノスクロールの電気的特性の評価	89

4.1	緒言	90
4.2	カーボンナノスクロールの高温熱処理および構造解析の条件	90
4.2.1	高温熱処理条件	90
4.2.2	透過電子顕微鏡の測定条件	91
4.2.3	X 線回折の測定条件	91
4.2.4	Raman 分光分析の測定条件	91
4.2.5	X 線光電子分光分析の測定条件	91
4.3	単一およびバルクのカーボンナノスクロールの電気伝導特性評価の条件	92
4.3.1	集束イオンビームによる単一試料の作製と電流-電圧特性の測定条件	92
4.3.2	バルク試料の作製と電流-電圧特性の測定条件	93
4.4	高温熱処理後の構造解析結果	94
4.4.1	透過電子顕微鏡による試料観察	94
4.4.2	X 線回折と Raman 分光による構造解析の結果	95
4.4.3	X 線光電子分光による元素分析の結果	98
4.5	カーボンナノスクロールの電気的特性の測定結果	99
4.5.1	単一試料の電気的特性の測定結果	100
4.5.2	バルク試料の電気的特性の測定結果	102
4.6	結言	107
	第 4 章参考文献	109
第 5 章	カーボンナノスクロールの電子状態と電気伝導特性の理論解析	111
5.1	緒言	112
5.2	カーボンナノスクロールの電気的特性解析の条件	112
5.2.1	カーボンナノスクロールの計算モデル	113
5.2.2	カーボンナノスクロールの電気的特性の計算条件	115
	① 構造最適化の計算手法と計算条件	116
	② 電子状態の計算手法と計算条件	117
	③ 電子輸送特性の計算手法と計算条件	117
5.3	カーボンナノスクロールの電気的特性解析の結果	118
5.3.1	カーボンナノスクロールの電子状態の計算結果	118
5.3.2	カーボンナノスクロールの電子輸送特性の計算結果	121
5.4	結言	124
	第 5 章参考文献	126
第 6 章	カーボンナノスクロールの磁気抵抗-温度特性評価	128
6.1	緒言	129

6.2	カーボンナノスクロールの磁気抵抗の測定条件	129
6.2.1	試料のシート化と電極作製方法	129
6.2.2	磁気抵抗-温度特性の測定条件	130
6.3	カーボンナノスクロールの磁気抵抗の測定結果	130
6.3.1	酸化グラファイトを母材にした カーボンナノスクロールの磁気抵抗-温度特性の測定結果	130
6.3.2	カリウム-グラファイト層間化合物を母材にした カーボンナノスクロールの磁気抵抗-温度特性の測定結果	132
6.4	結言	134
	第6章参考文献	136
第7章	カーボンナノスクロール電極の充放電特性評価	137
7.1	緒言	138
7.2	カーボンナノスクロールの充放電特性の測定条件	138
7.2.1	試料の比表面積および細孔径分布の測定条件	138
7.2.2	リチウムイオン二次電池の負極作製と測定条件	139
	① 負極作製手順	139
	② リチウムイオン二次電池の組み立て	139
	③ リチウムイオン二次電池の充放電特性の測定方法	140
7.2.3	電気二重層キャパシタの電極作製と測定条件	141
	① 電極作製手順	141
	② 電気二重層キャパシタの実験用セルの組み立ておよび測定方法	142
7.3	カーボンナノスクロールの充放電特性の測定結果	143
7.3.1	試料の比表面積および細孔径分布の測定結果	143
7.3.2	リチウムイオン二次電池の充放電特性の測定結果	145
7.3.3	リチウムイオン二次電池の交流インピーダンスの測定結果	151
7.3.4	電気二重層キャパシタの充放電特性の測定結果	154
7.3.5	電気二重層キャパシタの交流インピーダンスの測定結果	159
7.4	結言	161
	第7章参考文献	163
第8章	総括	165
8.1	本研究で得られた知見・成果	166
8.2	本研究の工学的意義	168
	研究業績	169
	謝辞	172

第 1 章

序 論

第1章 序論

1.1 緒言

炭素(Carbon)は自然界に最も多く存在し、その結合の多様性から複雑な鎖状構造や環状構造などの化合物を形成する元素である。これまでに知られている炭素化合物は、砂糖、アルコール、石炭、石油、化学繊維など、2900万種類にのぼると言われている^[1]。これらの有機化合物は炭素同士の結合数や配置によって物性が大きく異なるため、様々な分野で炭素材料の研究や製品開発が行われてきた^[2]。その中でも、球状構造をもつフラーレン(Fullerene)と円筒状構造をもつカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, CNT)の大量合成法の発見や^[3-7]、炭素六角網面であるグラフェン(Graphene)の簡易剥離の成功により^[8,9]、ナノカーボン材料の研究・開発が急激に進展している。これらのナノカーボン材料は炭素間の結合形態に依存して、従来の物質や材料にない極めて特異な性質や量子効果を有する他に^[10]、原子・分子の内包といった構造そのものの利用が可能であることも研究・開発を急激に発展させているといえる^[11-13]。

本研究では、グラフェンとCNTのハイブリッド構造から可逆的な構造変化と新規現象の発現が予測されている^[14-16]、グラフェンが巻物状に丸まったカーボンナノスクロール(Carbon Nanoscroll, CNS)に着目した。CNSは継ぎ目のない構造であるため、ジグザググラフェンナノリボン(Zigzag Graphene Nanoribbon, ZGNR)と同様にエッジ表面に電子が局在する効果を有することが理論計算により予測されている^[14]。ZGNRは平面構造であるため、エッジ起因の電子は直線状に移動するのに対し、CNSは巻物状構造であるため、エッジ起因の電子はCNSの構造に沿って円状に移動すると考えられる。これによりエッジ電子は円偏光するなどCNSの光学的特性がCNTやZGNRよりも特異になることが予想される^[15]。またCNSは円筒面が開いており、層間距離が可変であるため、CNTやグラフェンよりも原子・分子などの吸蔵・放出が可逆的かつ安定的に行えると考えられる^[16]。そのため、CNSは新たな電気・電子デバイスに応用が期待できるナノカーボン材料である。しかし現在までの合成方法ではCNSの収率が低いことや合成時の不純物の除去が困難であることから、CNSのみの物理的・化学的特性を定量的に評価することが困難であった^[17-19]。そこで本研究では今後のデバイス応用発展のために、実験と理論の両面からCNSの大量合成法の確立とCNSのみの物性解析・デバイス評価を行なっている。

本章ではCNSの特質を理解するための予備知識として炭素同素体の種類、構造、特徴について述べた後、CNSの構造と特性、CNSの合成方法について述べる。

1.2 炭素同素体

炭素原子は、周期律表の第IV族に属し、炭素間の結合形態によって複数の同素体(Allotrope)を形成することが可能である^[20]。例えば、3次元構造のダイヤモンド(Diamond)、2次元構造のグラ

ファイト(Graphite)、1次元構造のカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, CNT)やカルビン(Carbyne)、0次元構造のフラーレン(Fullerene)が代表的な炭素同素体として挙げられる。これらは価電子の共有数により sp^3 , sp^2 , sp 混成軌道を取り、共有電子や結合に関わらない自由電子が物理的・化学的特性を決める。そのため、ナノテクノロジーの応用のためには原子間の結合形態と、これに起因する特性を理解することが重要である。そこで次項からは炭素同素体の構造と特質について概説する。

1.2.1 ダイヤモンド

ダイヤモンドは sp^3 混成軌道から構成される炭素の結晶であり、全ての炭素原子の結合距離が 1.5445 \AA 、結合角が $109^\circ 28'$ になることが実験的に明らかにされている^[21]。つまり各炭素原子は、最近接する4個の炭素原子と共有結合し、正四面体を構成する(Fig. 1.1)。しかしダイヤモンドは、自由電子に起因する π 結合が存在しないため、 sp^2 混成軌道を形成するグラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブなどよりも電気伝導率が低下する。すなわち、バルクのダイヤモンド結晶はワイドギャップ(5.48 eV)をもつ半導体で実質的に絶縁体である^[22]。一方、ダイヤモンドナノロッドの場合は、表面効果によりバンドギャップを 5.48 eV から 0.45 eV まで制御できることが示唆されている^[22]。

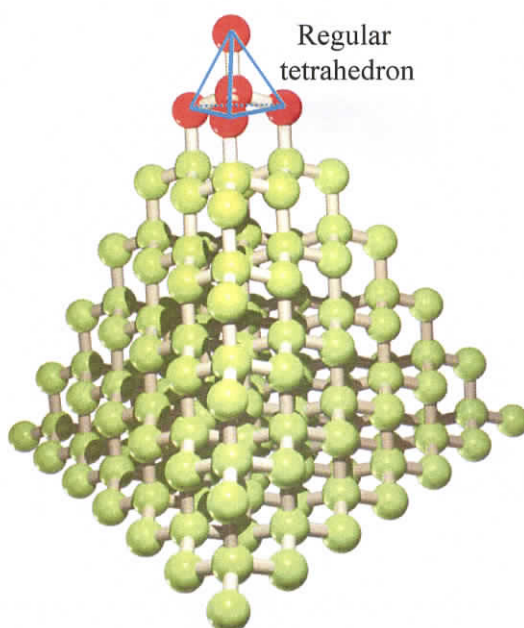


Fig. 1.1 ダイヤモンドの構造

ダイヤモンドのような結晶構造は、シリコン(Si)を含む構造体でも観測される。これはシリコン原子が炭素原子と同様の電子軌道を有するためである。また炭化シリコン(SiC)や二酸化シリコン(SiO_2)_xなどは、ダイヤモンドと類似構造をとることで、化学的性質が酷似している。しかし、炭素は軽元素であるためシリコンよりも内核軌道に電子を有し、内核電子同士が強く結合する。

これにより、ダイヤモンドはシリコンよりも高融点、高強度、良熱伝導性などの特性を有し、シリコンに代わる電子材料として期待されている^[21-23]。

1.2.2 グラファイトとグラフェン

グラファイトは sp^2 混成軌道から構成される炭素六角網面が積層した構造をとり (Fig. 1.2)、高融点、優れた電気伝導性、柔軟性などの特質を有する物質である^[24-26]。 sp^2 混成軌道のうち、炭素原子同士が 120° の角度をなすように共有結合 (σ 結合) を形成し、残りの $2p$ 軌道の電子は網面内の σ 結合に共鳴され、 π 結合を形成する。これにより炭素網面内の結合はダイヤモンドなどの単結合に比べて強固となり、その結合距離は 1.421 \AA となる。しかし積層方向に対しては直接結合しておらず、各層が弱い分子間力 (van der Waals 力) で結合している。そのため、積層方向の距離は 3.354 \AA であり、炭素間の結合距離に比べて長い。一方、この積層間の空隙を利用して、層間に他原子を挿入することも可能である^[27]。

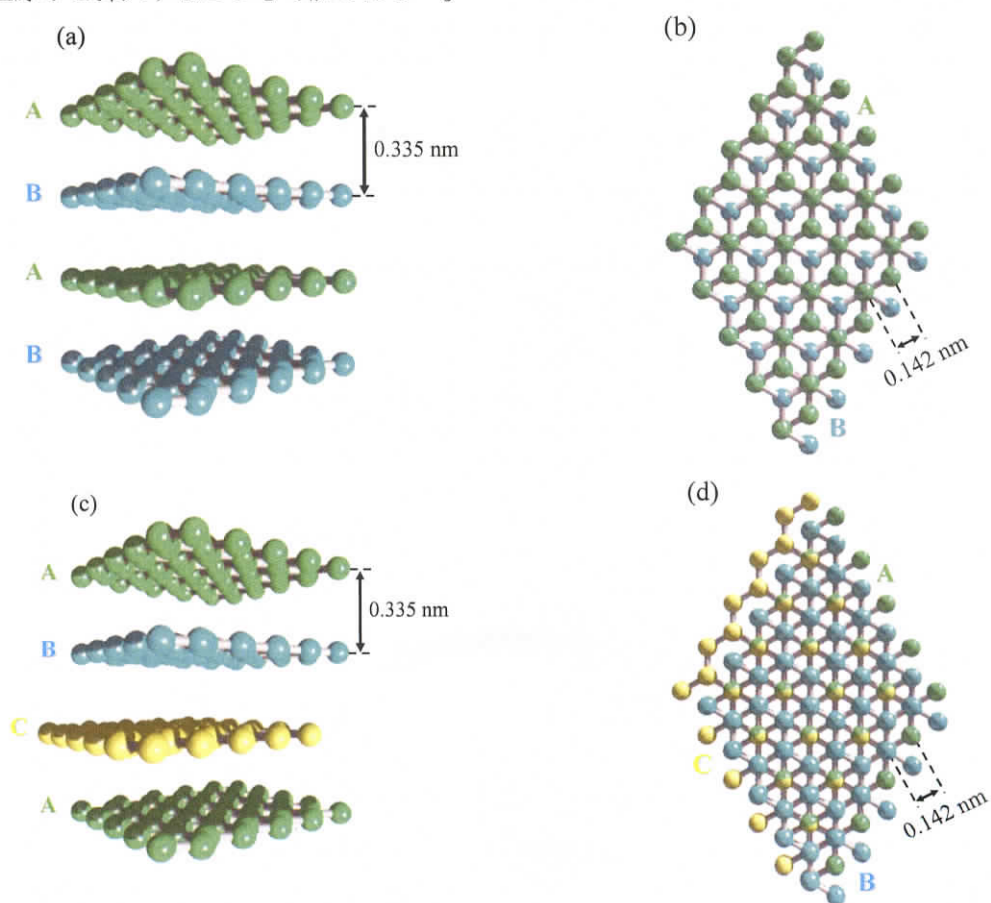


Fig. 1.2 グラファイトの結晶構造
(a) AB 積層グラファイトの側面, (b) AB 積層グラファイトの上面
(c) ABC 積層グラファイトの側面, (d) ABC 積層グラファイトの上面

グラファイトの各層は規則的に配列しており、層の重なり方によって、AB 積層グラファイト(六方晶グラファイト)と ABC 積層グラファイト(菱面体晶グラファイト)に分類される(Fig. 1.2)。またこのような積層規則性がないものは乱層構造グラファイトと呼ばれる。積層規則性をもつグラファイトの場合、面方向から力を加えると、綺麗なダイヤモンド構造に転移することが知られている^[28]。積層構造をとらず、グラファイト 1 層のみの構造体はグラフェン(Graphene)と呼ばれる。グラフェンは、グラファイトのみならず、フラーレン、カーボンナノチューブの母体構造であり、これらの電子構造は、グラフェンの電子構造から近似的に決定できる^[29]。

グラフェンは端面の構造による異方性があり(Fig. 1.3)、アームチェアーエッジとジグザグエッジで分子吸着などの反応性や電子的特性などが異なることが予想されている^[30,31]。これはジグザグエッジの 2 配位の原子サイトに電子の局在が起こるためである。特にナノスケールではバルクに比べてエッジ表面の炭素数が増えるため、ジグザグエッジでは電子の局在効果が大きく現れる^[32]。このようなナノスケール(~100 nm)のジグザグエッジをもつグラフェンをジグザググラフェンナノリボン(Zigzag Graphene Nanoribbon, ZGNR)と呼び、アームチェアーエッジをもつグラフェンをアームチェアーグラフェンナノリボン(Armchair Graphene Nanoribbon, AGNR)と呼ぶ。

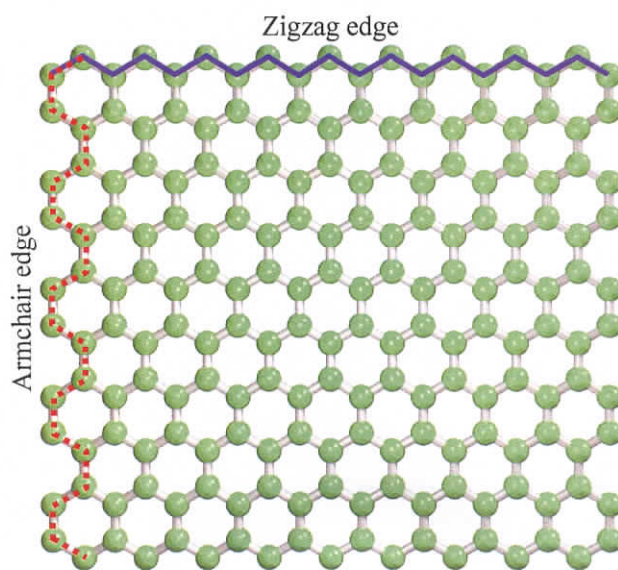
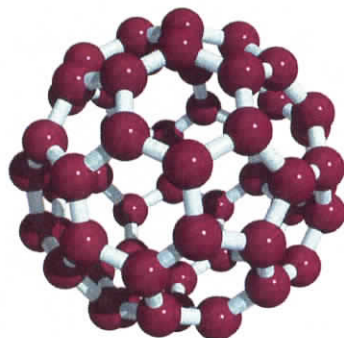


Fig. 1.3 グラフェンのエッジ構造

1.2.3 フラーレンとカーボンナノチューブ

フラーレン(C_{60})は 12 個の炭素五員環と 20 個の炭素六員環で構成される球状炭素である(Fig. 1.4)。各炭素原子は、 sp^2 混成軌道を形成し、 π 電子雲の非局在により、光などに過敏な分子である^[33]。一方、グラフェンと比較して構造に大きな曲率を有するため、曲率の角度(ピラミッド化角)分だけ sp^2 軌道の混成割合が変化し、グラフェンとは異なる電子状態になる^[34]。

Fig. 1.4 フラーレン C_{60} の構造

フラーレンは、炭素五員環と炭素六員環の数により、 C_{60} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} ……のような高次のクラスターをとることが可能である^[35]。このときの炭素五員環と六員環の数は Euler の公式によって定められ、対称性が高いフラーレンは構造的に安定である。また炭素五員環の数を変えずに、一部分に六員環の数を増やした場合、チューブ状のフラーレンとなる(Fig. 1.5)。これがカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, CNT)である。この他にも、CNT がフラーレンを内包したピーポッド(Peapod)^[36]、直径の異なる複数の CNT を内包した多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon Nanotube, MWCNT)^[37]、直鎖状分子のカルビン(Carbyne)を内包した CNT(Carbyne@CNT)などが存在する^[38]。特に二層カーボンナノチューブ(Double Walled Carbon Nanotube, DWCNT)は単層 CNT や MWCNT とは電子的・光学的に異なる性質を示すため^[39-41]、電子デバイス分野で注目を集めている。また Carbyne@CNT は sp 混成軌道を形成するカルビンが余剰電子を多く有するため、半導体的性質の CNT を金属的性質に変化させることや電気伝導特性を向上させることが可能であり^[38]、電子デバイスに有用な材料である。

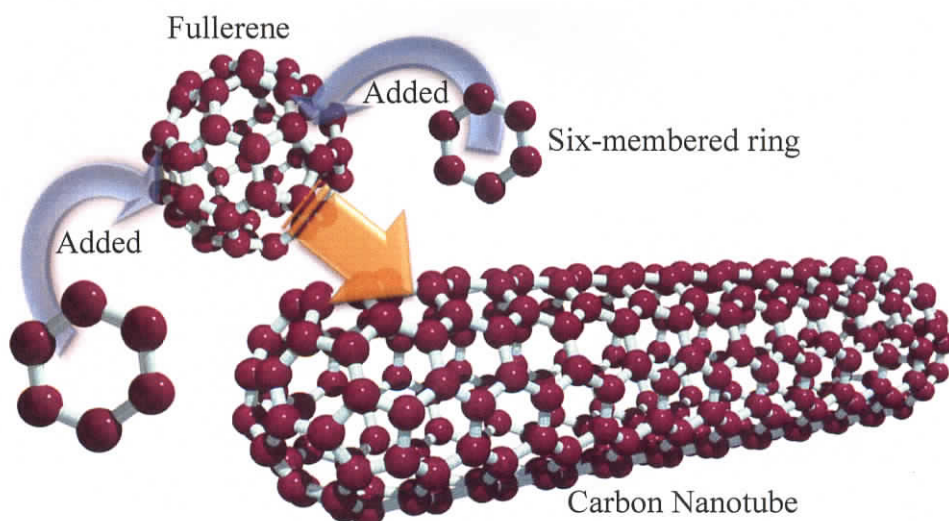


Fig. 1.5 フラーレンからみたカーボンナノチューブの構造

1.3 グラフェンの電子構造

CNT は、グラフェンを円筒状に丸めた構造として表現されることが多い(Fig. 1.6)。この理由は、グラフェンの電子構造から CNT の電子構造を近似的に決定できるためである。

グラフェンは、炭素六角格子が平面状に整列することにより、逆格子空間内のバンドが分裂せず特異な電子構造をとる^[42,43]。これは電子のエネルギーが波数に比例し、光や電磁波のエネルギー縮退の関係と同一であるためである。本節ではカーボンナノチューブの母体構造であるグラフェンの特異な電子構造について詳述する。

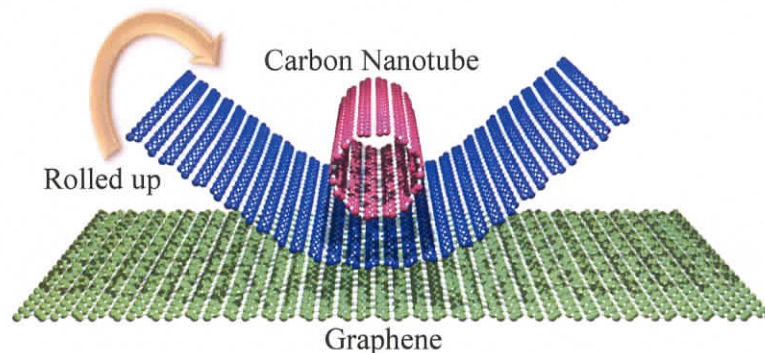


Fig. 1.6 グラフェンからみたカーボンナノチューブの構造

1.3.1 グラフェンのユニットセル

現実系にそって無限長のグラフェンを考えると、炭素原子 A, B を含む実空間のユニットセルは Fig. 1.7 (a)の赤色で示した菱形で表される。このユニットセルが x - y 平面に周期的に配列することでバルクのグラフェンを表現することができる^[42]。このときの炭素原子は系全体にわたり周期的なポテンシャルをもつため、2 原子の電子構造を計算することで全体の電子構造を予測することができる。電子構造は、エネルギーと波数の関係を表す逆格子空間から計算が可能である。グラフェンの逆格子空間のユニットセルは Fig. 1.7 (b)の緑色の六角形で表される。

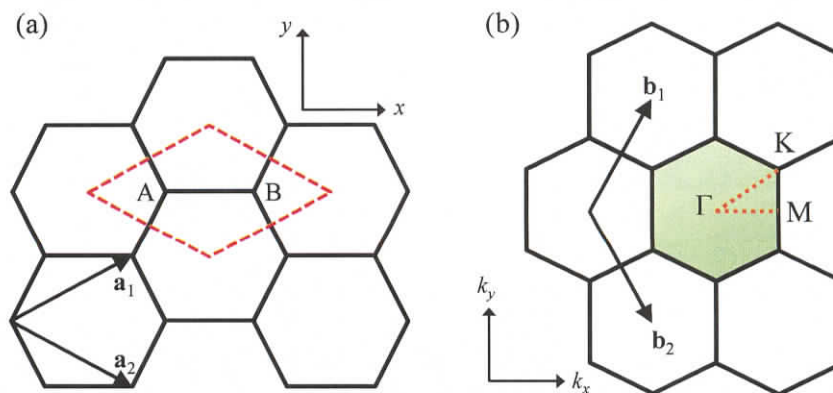


Fig. 1.7 グラフェンの基本ベクトル

(a) 実空間のユニットセル, (b) 逆格子空間のユニットセル

Fig. 1.7 の \mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 は実空間の単位ベクトルであり、 \mathbf{b}_1 と \mathbf{b}_2 は逆格子空間の単位ベクトルであり、次のように表現できる^[44]。

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right) \quad (1.1)$$

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.2)$$

ただしグラフェンの格子定数は $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42 = 2.46 \text{ \AA}$ と定義される (a_{C-C} は炭素間の結合距離を表す)。逆格子空間のユニットセルも実空間のセルと同様に菱形に取ることも可能であるが、六角形としてセルをとった方が菱形としてセルを取るよりも対称性が良くなるため、行列数が減り計算量が軽減される。

1.3.2 グラフェンのバンド構造

Fig. 1.7 (a)において、ユニットセル内の炭素原子 A, B は、Bloch の定理に従って周期的なポテンシャル関数(波動関数)となり、そのユニットセルに周期境界条件を適用できることと同様に、波動関数も周期境界条件を適用できる。このときの波動関数は強結合(Tight Binding, TB)近似を用いると次のように表現することができる^[44]。

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_\alpha} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad (\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad (1.3)$$

ここで \mathbf{R}_α は炭素原子 A, B の位置座標ベクトルを表し、 \mathbf{r} は電子の位置座標ベクトルを表す。 $\phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ は位置ベクトル \mathbf{R}_α に存在する $2p_z$ 軌道を示し、 $1/\sqrt{N}$ は規格化因子を表す。

Fig. 1.7 のようにユニットセル内に2原子を含む場合、そのハミルトニアンは (2×2) 行列となり、(1.3)式をハミルトニアン行列および重なり積分行列に代入することで求めることができる。このとき、ハミルトニアン $H_{ij}(\mathbf{k})$ および重なり積分 $S_{ij}(\mathbf{k})$ は以下のように定義される。

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = \int \psi_i^* H \psi_j d\tau \quad (1.4)$$

$$S_{ij}(\mathbf{k}) = \int \psi_i^* \psi_j d\tau \quad (1.5)$$

上式の*は複素共役を表す。ここで(1.3)式を(1.4)式および(1.5)式に代入し最近接原子間の積分

として展開すると、ハミルトニアン \mathbf{H} と重なり積分 \mathbf{S} は次のように書くことができる。

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & 2t \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}/2) \\ 2t \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}/2) & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2s \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}/2) \\ 2s \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}/2) & 1 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

ここで、Fig. 1.7 の座標を用いて非対角項を表現すれば、

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & t \left\{ e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\} \\ t \left\{ e^{-ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{+ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\} & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & s \left\{ e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\} \\ s \left\{ e^{-ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{+ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\} & 1 \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

となる。ここで、永年方程式 $\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$ を解くことにより、エネルギー固有値 $E(\mathbf{k})$ は波数 k_x, k_y の関数 $w(\mathbf{k})$ として次式のように得られる。

$$E_{g2D}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t w(\mathbf{k})}{1 \pm s w(\mathbf{k})} \quad (1.10)$$

ただし t は並進操作による積分値(共鳴積分値)、 ε_{2p} は $2p$ 軌道のエネルギー(フェルミエネルギー)、 s は重なり積分値である。(1.10)式の分子と分母が+符号のときには、結合性 π エネルギーバンド(価電子帯)を与え、分子と分母が-符号のときには、反結合性 π^* バンド(伝導帯)を与える。このとき関数 $w(\mathbf{k})$ は次のように与えられる。

$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (1.11)$$

グラフェンやカーボンナノチューブなどの炭素系では、 $\varepsilon_{2p} = 0$, $t = -3.033 \text{ eV}$, $s = 0.129$ というパラメーターを用い、(1.10)式を解くことで非常に高い精度で第一原理計算の結果を再現することができる^[45]。Fig. 1.8 は(1.10)式を MATLAB プログラムで描画したバンド図である。このバンド図から、K 点および K' 点(原子 A, B に対応した Dirac 点)において、価電子帯と伝導帯が点接触し、そこにフェルミレベルが一致する。これにより、K 点ではキャリア密度が 0 となるが、価電子帯の電子は質量のない電子(Dirac フェルミオン)として働く。そしてグラフェン表面の電子伝導は Dirac フェルミオンに帰属し、K 点において状態密度が存在するため、グラフェンはゼロバンドギャップ半導体(金属)を示す。

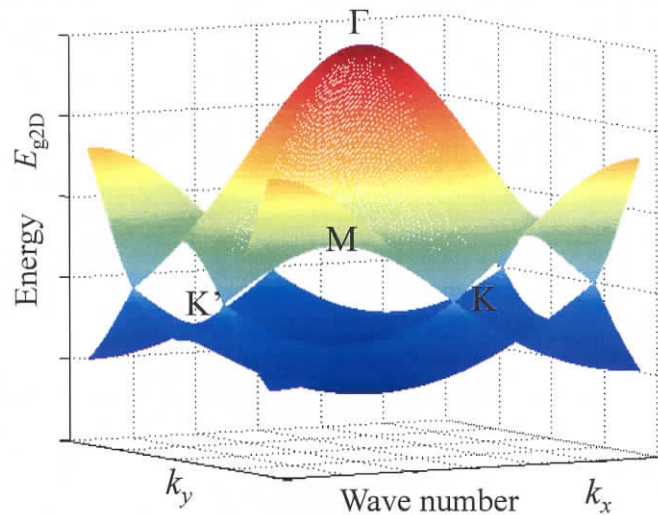


Fig. 1.8 グラフェンの3次元バンド構造

1.4 カーボンナノチューブの電子構造

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, CNT)は、グラフェンを円筒状に丸めたものとして表現され、CNT は軸対称をもつ 1 次元構造である。一般的に、CNT は螺旋構造を示し、カイラリティ(螺旋度)によって CNT の電気的特性が決定する。本節では CNT の電子構造について説明を行なう。

1.4.1 カーボンナノチューブのユニットセル

Fig. 1.9 に示すように CNT のユニットセルは円周の長さを決めるカイラルベクトル \mathbf{C}_h とチューブ軸方向の長さを決める並進ベクトル \mathbf{T} に囲まれた領域によって定義される。炭素六角格子の基本格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ とすると各々次のように表現できる。

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n, m) \quad (1.12)$$

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 = (t_1, t_2) \quad (1.13)$$

ただし n, m は整数であり、 $0 \leq m \leq n$ とする。このとき用いられる (n, m) によって CNT の構造が一意に決定する。 (n, m) を螺旋度(Chirality)と呼ぶ。並進操作の係数 t_1, t_2 は、直交ベクトルの内積公式 $\mathbf{T} \cdot \mathbf{C}_h = 0$ を適用すると、以下のように決定することができる。

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (1.14)$$

ここで d_R は、 $(2m+n)$ および $(2n+m)$ の最大公約数である。

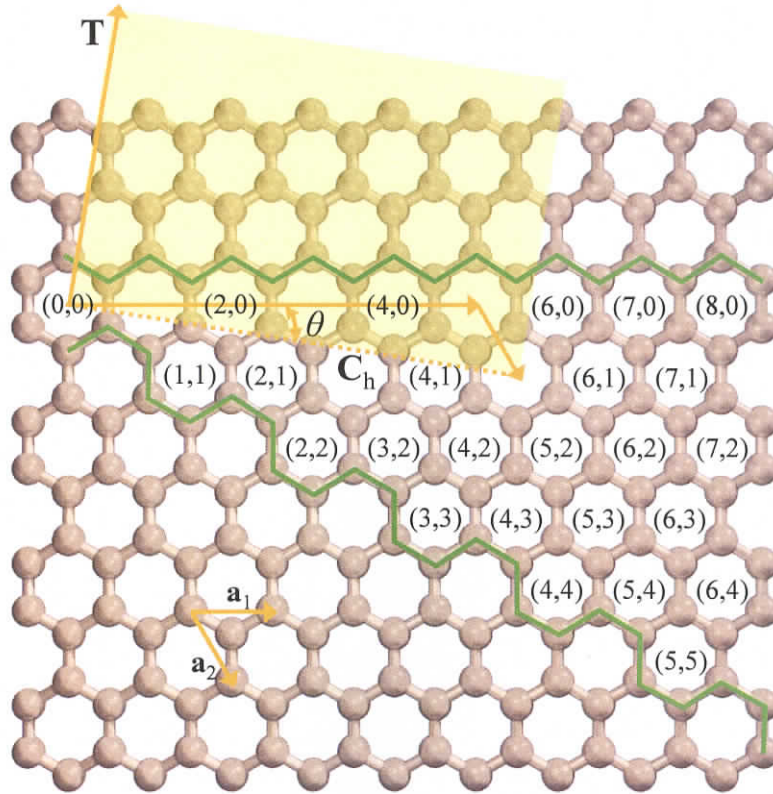


Fig. 1.9 カーボンナノチューブのカイラルベクトルと並進ベクトルの定義

CNT の直径 d_t は(1.12)式より、

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (1.15)$$

と表現できる。ただし、格子長 $a = 2.46 \text{ \AA}$ である。

また並進ベクトルの長さ T は、ユニットセルの面積 $|\mathbf{T} \times \mathbf{C}_h|$ と炭素原子の六角形の面積 $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ の関係から、次のように求められる。

$$T = |\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}|\mathbf{C}_h|}{d_R} = \frac{\sqrt{3}L}{d_R} = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{d_R} \quad (1.16)$$

ここで $n-m$ の値が 3 の倍数を取るときには CNT は金属的性質を示し、それ以外ときには CNT は半導体的性質を示す^[45]。したがって、実験で生成される CNT は確率的に 1/3 が金属、2/3 が半導体になる。またカイラルベクトル上の炭素配列(形状)に着目して、 $n=m$ のときがアームチェアー型、 $m=0$ のときがジグザグ型、これら以外ときはカイラル型 CNT と呼ばれる。

1.4.2 カーボンナノチューブのバンド構造

CNT のバンド構造は、グラフェンと同様に \mathbf{C}_h 方向と \mathbf{T} 方向の波数ベクトルを用いて計算することができる。このとき、 \mathbf{C}_h 方向の波数は等間隔で離散化するため、 \mathbf{C}_h 方向の波数ベクトルは離散的となる。しかし \mathbf{T} 方向の波数は Bloch の定理により周期的な波数が存在するため、 \mathbf{T} 方向の波数ベクトルは連続的になる^[45]。Fig. 1.10 において、CNT の逆格子のユニットセルを線分 $\mathbf{WW}' = 2\pi/T$ と定義すると、CNT 円筒方向の逆格子ベクトル \mathbf{K}_1 と CNT 軸方向の逆格子ベクトル \mathbf{K}_2 は(1.14)式を用いて次のように表現できる(Fig. 1.10)。

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-l_2\mathbf{b}_1 + l_1\mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) \quad (1.17)$$

ただし、 N はユニットセルに含まれる炭素原子の数である。これは波数 k のベクトルの N 個の離散値から、 N 個の 1 次元エネルギーバンドが現れることを意味する。

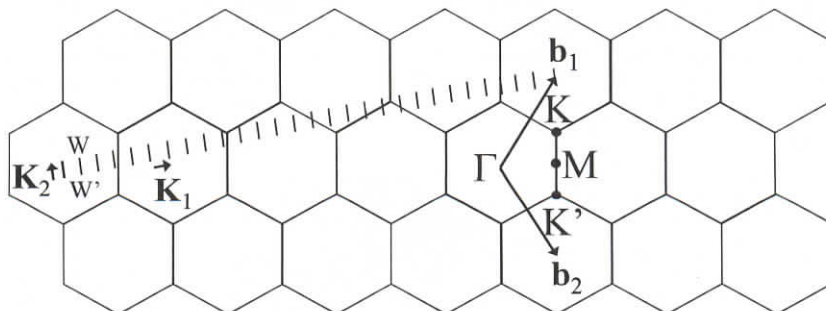


Fig. 1.10 カーボンナノチューブの逆格子空間と逆格子ベクトル

CNT のバンド構造は、Fig. 1.11 (a)に示すように、CNT の逆格子空間に相当する Γ -X(\mathbf{WW}')を

$\mu\mathbf{K}_1$ ($\mu=0,1,\dots,N-1$)だけ移動させた場合、 \mathbf{K}_2 と平行な波数ベクトルが \mathbf{WW}' と一致するように折り込まれる。そのため、Fig. 1.11 (b)に示すように CNT を輪切りにすることで CNT のバンド構造が求められる。

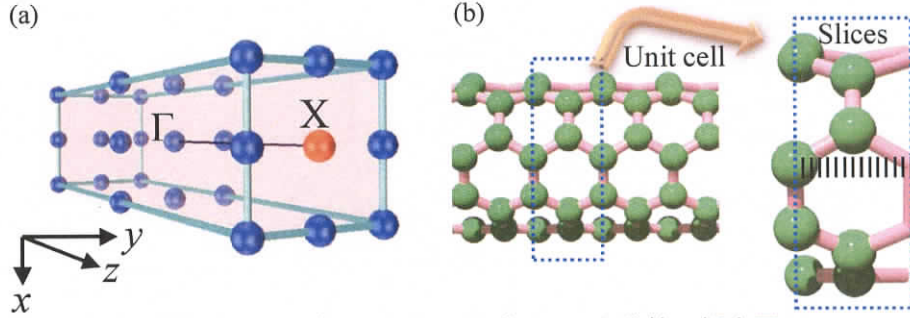


Fig. 1.11 カーボンナノチューブのバンド計算の概念図
(a) 逆格子空間のユニットセル, (b) 実空間のユニットセル

CNT のバンド分散はグラフェンのエネルギー関係 $E_{g2D}(\mathbf{k})$ を用いて、次のように表現することができる。

$$E_{\mu}(\mathbf{k}) = E_{g2D}\left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu\mathbf{K}_1\right) \quad (1.18)$$

$$(\mu=0,\dots,N-1), \quad \left(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}\right) \quad (1.19)$$

ただし、 μ は \mathbf{WW}' と等価な点に移動させるための倍数、 k は波数を表す。

ここで(1.18)式の $k\mathbf{K}_2/|\mathbf{K}_2| + \mu\mathbf{K}_1$ の切り口が \mathbf{K} 点を通る場合(Fig. 1.12 (a, b))、価電子帯と伝導帯が重なり、CNT は金属的性質を示す。このときバンドギャップは 0 となる。一方、切り口が \mathbf{K} 点を通らない場合(Fig. 1.12 (c))、有限なバンドギャップが現れる。

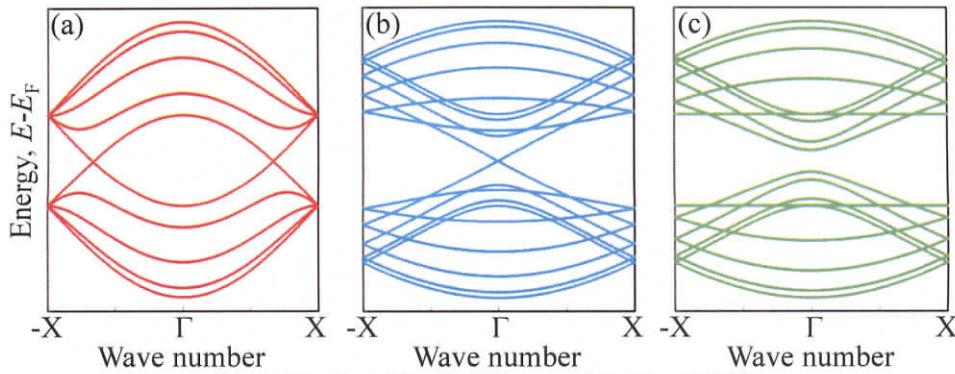


Fig. 1.12 カーボンナノチューブのバンド構造
(a) (4,4)CNT, (b) (9,0)CNT, (c) (8,0)CNT

1.5 カーボンナノスクロールの構造と電気的特性

カーボンナノスクロール(Carbon Nanoscroll, CNS)は前述のグラフェンを巻物状に丸めた構造を有しており、円筒面が閉じた CNT とは異なる構造を有する。そして、可逆的な層間距離の変化が可能であるため、水素貯蔵デバイスや電気二重層キャパシタなどの電気デバイス応用が期待されている^[14-19]。また円筒面にエッジが存在することにより、CNS は CNT と異なる電子構造を有することが予想される^[14,15]。特に、そのエッジ面がグラフェンナノリボン(Graphene Nanoribbon, GNR)のように系全体の電子構造に影響を与えるため、CNS は GNR のエッジ効果と CNT の曲率効果を有することが考えられる。本節では CNS の構造と CNS の電気的特性について説明した後、CNS の合成方法について述べる。

1.5.1 カーボンナノスクロールの構造

CNS は Fig. 1.13 のように巻物状構造をとるため、CNS の内層の半径 r_0 と外層の半径 r には次のような関係式が成り立つ^[46]。

$$r = r_0 + \frac{h}{2\pi}\theta \quad (1.20)$$

ただし、 h は層間距離、 θ はスクロール角を表す。グラファイトや MWCNT のような積層構造をとる場合、層間距離は約 3.4\AA であるが、CNS の場合は、開いた円筒面の部分と内面の部分で π - π 電子間の相互作用の影響が異なり、層間距離は $3.13\sim 3.55\text{ \AA}$ となることが第一原理計算から示唆されている^[15]。

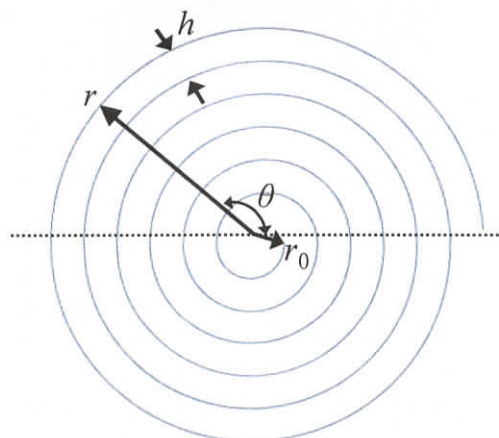


Fig. 1.13 カーボンナノスクロールの半径の定義

CNS の巻き数はグラフェンの長さに依存すると考えられるため、CNS の巻き数 N からグラフェンの長さ L を次のように求めることができる。

$$L \approx \int_0^{2\pi N} \left(r_0 + \frac{h}{2\pi} \theta \right) d\theta = 2\pi r_0 N + \pi h N^2 \quad (1.21)$$

上式から、合成した CNS の巻き数を同定することにより、母材のグラフェンの長さを算出でき、構造パラメーターの評価に利用できる。

CNS は層間の van der Waals 力により、湾曲したグラフェンよりもエネルギー的に安定であることが理論計算から示唆されている(Fig. 1.14)^[47]。特に van der Waals 力は巻き数が増える程、大きくなり、構造的に安定となる。また巻き方によって van der Waals 力が変わるため、積層パターンやエッジの形状によってもスクロールのしやすさが変わることが予想される。

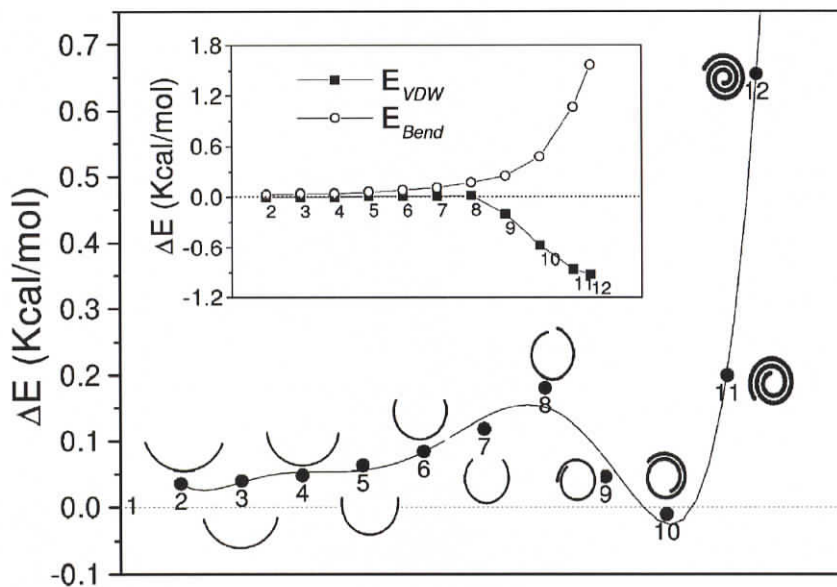


Fig. 1.14 湾曲グラフェンとカーボンナノスクロールのエネルギー推移^[47]
(挿入図はスクロール時のエネルギーと層間のエネルギーの相関性を表す。)

CNS の構造は van der Waals 力によって保たれるため、その構造を活かして、水素、二酸化炭素、メタンなどの吸着・脱離を可逆的に行なうことができる^[48-50]。また CNT よりも CNS 内に水やイオンなどを多く内包・通過させることが理論的に可能であるため、生体のタンパク質受容体(生体センサー)に応用が期待されている^[51]。さらに CNS に電荷を注入することで CNS の直径が大きくなることを利用して、アクチュエーターやオシレーターなどの電気素子への応用も期待されている^[52,53]。

1.5.2 カーボンナノスクロールの電子構造と量子効果

CNS は円筒方向にエッジ面を有するため(Fig. 1.15)、グラフェンナノリボン(Graphene Nanoribbon, GNR)と同様にエッジ形状によって表面効果(エッジ状態)が現れることが予測されている^[14,15]。

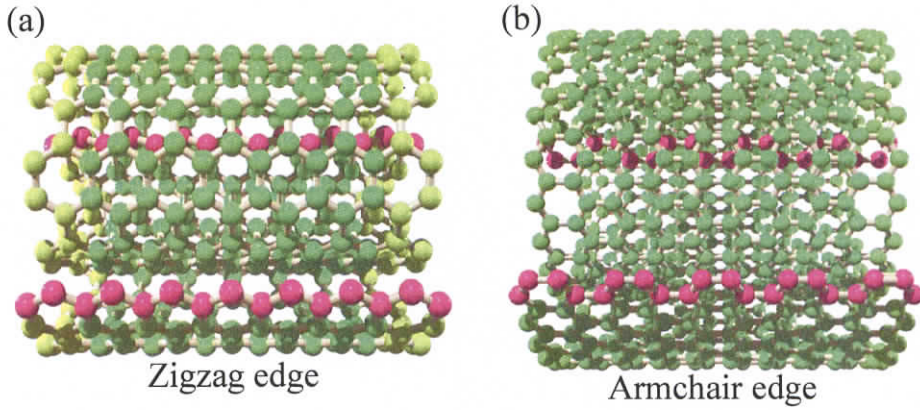


Fig. 1.15 カーボンナノスクロールのエッジ構造
(a) ジグザグエッジ, (b) アームチェアーエッジ

CNS も GNR と同様にジグザグエッジ(Fig. 1.15 (a))とアームチェアーエッジ(Fig. 1.15 (b))を有し、ジグザグエッジの場合、エッジ付近の波動関数がエッジ面で干渉して局在する(Fig. 1.16(a))。

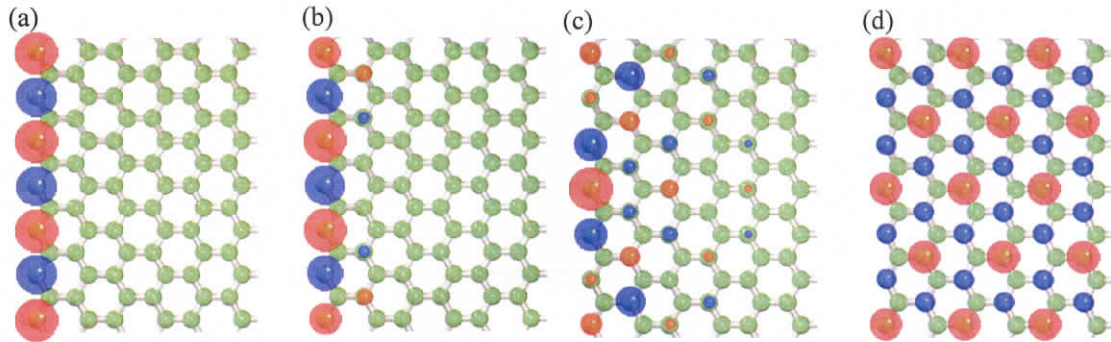


Fig. 1.16 ジグザグエッジを有するグラフェンナノリボンの波動関数(赤: 正位相, 青: 負位相)
(a) $k = \pi$, (b) $8\pi/9$, (c) $7\pi/9$, (d) $2\pi/3$

この際、非結合軌道の条件を満たす解が、エッジ面の波動関数であるため、波数 k が $2\pi/3 \leq |k| \leq \pi$ のみの領域でフェルミレベルに平坦バンドが構築される。特に $k = \pi$ で電子が完全にエッジ面に局在するため(Fig. 1.16(a))、 $k = \pi$ 近傍で平坦バンドが現れる(Fig. 1.17(a))。そのため、平坦バンドの起源がジグザグエッジに局在した電子状態、すなわちエッジ状態である^[32]。このエッジ状態は表面効果であるため、バルクのグラフェンに近づく程、エッジの電子状態の影響が系全体に現れない。また有限長であっても極めて細い幅のリボンでは、エッジ状態が系全体に占める重み

が小さくなり、エッジ状態は消失する。

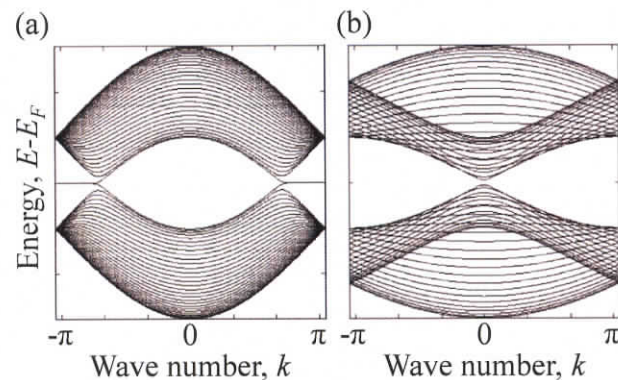


Fig. 1.17 グラフェンナノリボンのバンド構造
(a) ジグザグエッジ, (b) アームチェアーエッジ

エッジ状態はフェルミレベル付近に大きな状態密度を作るため(Fig. 1.17)、CNS の磁気特性、光学特性、電子輸送特性などの電子物性がグラフェンや CNT、芳香族分子と大きく異なることが予想される^[32]。例えば、エッジ状態を有する炭素系材料の磁気的特性はフェルミレベル近傍の電子に依存したパウリ帯磁率と π 電子の軌道に依存した軌道帯磁率で決まると考えられる。一般的に磁気的特性は温度依存性を示すため、これらの帯磁率は大きな温度依存性を示し、容易に磁性を制御できることが予測される。

CNS では、このエッジ状態の他に、巻物状構造をとるため、エッジ電子が螺旋状に移動し、1次元物質でありながら、円偏光などの特異な光学特性を示すことが考えられる。このため、CNS は今までの GNR や CNT には存在しない機能を有する新規炭素材料であると考えられる。

1.5.3 カーボンナノスクロールの合成方法

① グラファイト層間化合物からのカーボンナノスクロールの合成

CNS はグラフェン1枚から構成されるため、Fig. 1.18 に示すようにグラファイトの層剥離から CNS を合成する方法が多く報告されている^[18,19,54]。これらの方法は CNS 合成の出発材料として、グラファイト層間にイオンや分子を挿入した、グラファイト層間化合物(Graphite Intercalated Compound, GIC)を用いている。これにより、グラファイトの層間距離が広がり、層の剥離が容易になると考えられる。Fig. 1.18(a)の方法^[18]は GIC 内のカリウムとモノマーが減圧下でポリマー重合することを利用して、層の急激な剥離を行なう手法である。この方法では、ポリマー重合後にポリマーを有機溶媒で溶解し CNS を取り出すが、構造内にアルカリ金属や有機化合物が残留し、CNS の分離が困難である。そのため、ポリマーなどの不純物の量を低減させる方法として、ポリマーを使用せずに GIC に強力な超音波を印加することで CNS を合成する方法が提案されている(Fig. 1.18 (b))^[19]。この手法は 400W 以上のエネルギーを加えなければ CNS が合成できず、合成サンプルも数 10 枚の層がスクロールしてしまい、1 枚のグラフェンスクロールの合成は困難

である。Fig. 1.18 (c)に示すように、濃硝酸(赤煙硝酸)を GIC に挿入しオゾンバブリングを行なう手法^[54]では CNS の大量合成を達成できるが、酸素官能基や窒素酸化物などの不純物が構造内に残る点や、赤煙硝酸という爆発物を扱うため危険性が高い点が問題である。

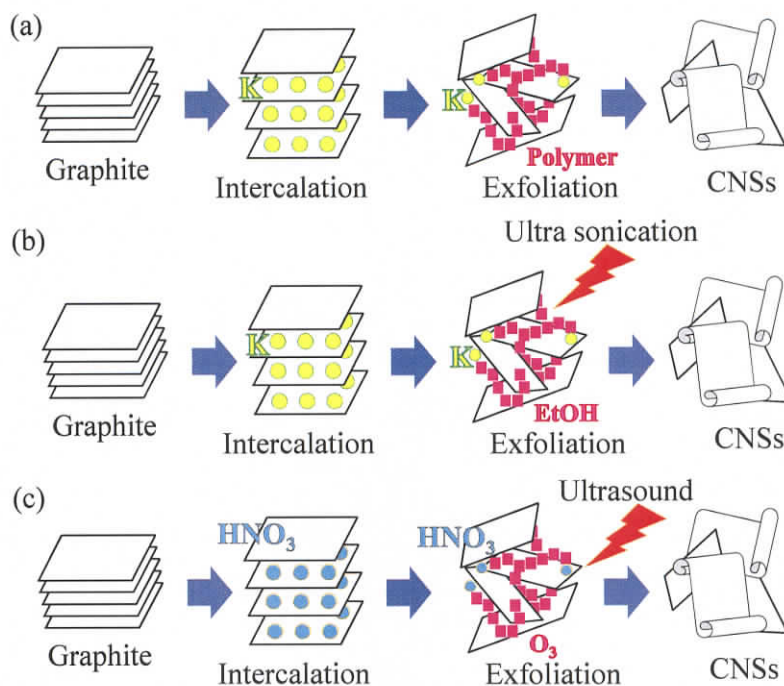


Fig. 1.18 グラファイト層間化合物の層剥離法を用いたカーボンナノスクロールの合成
(a) ポリマー重合による剥離法^[18], (b) 超音波分散による剥離法^[19],
(c) 強酸化と超音波分散による剥離法^[54],

② グラフェンの SiO₂ 基板上剥離からのカーボンナノスクロールの合成

GIC から CNS を合成した場合には、CNS と共に生成された不純物の除去が問題であった。そこで、SiO₂ 基板上に生成したグラフェンを剥離効果の高いイソプロピルアルコール(Isopropyl alcohol, IPA)で化学的に剥離を行ない、CNS を合成する手法が報告されている^[17]。この手法は、グラフェンと SiO₂ 基板間に IPA を挿入した後、IPA が揮発するのを利用してグラフェンをスクロールさせている(Fig. 1.19)。そのため、CNS に欠陥や不純物などがほとんど存在せず、高純度の CNS が得られる。しかし、CNS の合成量は~ng という微量であるため、バルク量の必要な電気貯蔵デバイスの応用などにはこの合成法を活用できない。

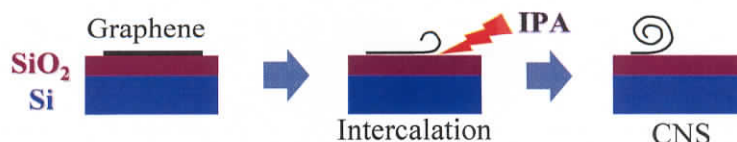


Fig. 1.19 グラフェンの化学的剥離法を用いたカーボンナノスクロールの合成^[17]

③ アーク放電および化学気相成長法によるカーボンナノスクロールの合成

CNS は CNT と同様にアーク放電法や化学気相成長(Chemical Vapor Deposition, CVD)法から合成することができる^[55-57]。アーク放電法では、Ar 雰囲気中で、高圧力下のグラファイト電極に高電圧を印加し、アーク放電を生じさせることで(Fig. 1.20 (a))、CNS の大量合成を図っている^[55]。一方、CVD 法では、Si 基板上に鉄フタロシアニン触媒を担持させ、750-900°C で加熱することで(Fig. 1.20 (b))、CNS の大量合成を行なっている^[57]。いずれの場合も、MWCNT の合成手法と類似しているため、合成したサンプルから円筒面が閉じたものと開いたものが観察されている。そのため、生成物からの CNS の単離が困難である。

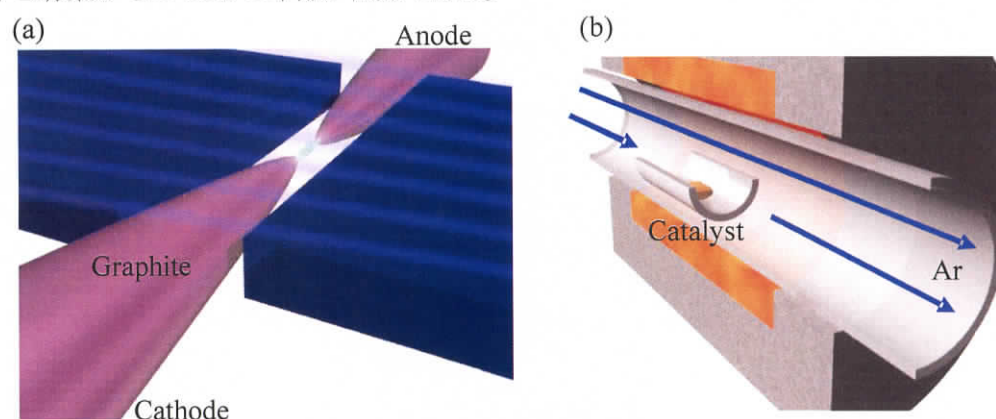


Fig. 1.20 カーボンナノスクロールの熱印加合成
(a) アーク放電法^[55], (b) 化学気相成長法^[57]

①～③で記述したように、CNS の高純度化かつ大量合成は難しいため、CNS のみの物性を実験的に評価することが難しく、電気・電子デバイス応用に至っていないのが現状である。

1.6 結言

本章では、カーボンナノスクロールの特性を理解するために、炭素同素体の構造と電気的特性について説明を行なった。また現在までに報告されているカーボンナノスクロールの合成法とその問題点について述べた。

カーボンナノスクロールは開いた円筒状構造を有するため、エッジに電子が局在するエッジ状態をもち、層間距離も可変であるため、Si 基板上のナノ電子素子などの電子デバイス以外にも、電気・燃料貯蔵デバイス、生体センサーなどの幅広い分野への応用が期待されている。しかし、カーボンナノスクロールの合成法が未だ確立しておらず、合成後のデバイス評価もほとんど行われていないのが現状である。このような事実から、本研究では、カーボンナノスクロールの大量合成とデバイス応用時の特性評価を行ない、新規分野への応用拡大を進めている。

1.7 本論文の構成

本論文は、本章を含めて全8章から構成される。以下に本章を含めた概略を説明する。

第1章では、本研究の主題であるカーボンナノスクロールの大量合成と特性評価に必要な予備知識として、炭素同素体の構造・特性について概説している。また現在までに報告されているカーボンナノスクロールの合成法と問題点を記述している。

第2章では、本研究で用いた実験装置の原理および計算化学の手法について説明している。

第3章では、カーボンナノスクロールの合成法の問題点である大量合成と高純度化を解決するために、新規手法を用いてカーボンナノスクロールの合成とその構造評価を行なっている。

第4章では、合成したカーボンナノスクロールの電子デバイス応用を目的として、単一およびバルクのカーボンナノスクロールの電気的特性の評価を行なっている。

第5章では、密度汎関数法および非平衡グリーン関数法を用いて、カーボンナノスクロールの巻き数とエッジ形状の違いによる電気的特性の解析を行なっている。

第6章では、エッジ状態に起因する磁気的特性を評価するために、バルクのカーボンナノスクロールの磁場印加時の抵抗-温度特性を評価している。

第7章では、カーボンナノスクロールの可逆的構造変化およびエッジ電子を利用するために、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタに応用し、それらの充放電特性を評価している。

第8章では、本研究で得られた知見および成果を各章ごとにまとめ、本研究の工学的意義について述べている。

第1章 参考文献

- [1] M. D. Uehling, The Story of CARBON. (2006) pp. 37-49, 大月書店.
- [2] 白石稔, 京谷隆, 大谷朝男, 山田能生, C の科学と技術(日本エネルギー学会 編). (2002) pp. 1-57, 87-92, コロナ社.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **318** (1985) 162-163.
- [4] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, C₆₀: A New Form of Carbon. *Nature* **347** (1990) 354-358.
- [5] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* **273** (1996) 483-487.
- [6] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, and A. Sarkar, Pyrolytic Carbon Nanotubes from Vapor-Grown Carbon Fibers. *Carbon* **33** (1995) 873-881.
- [7] M. Endo, M. S. Strano, and P. M. Ajayan, Potential Applications of Carbon Nanotubes. *Topics in Applied Physics* (Berlin: Springer) **111** (2008) 13-61.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306** (2004) 666-669.
- [9] A. K. Geim, Graphene: Status and Prospects. *Science* **324** (2009) 1530-1534.
- [10] T. Ando, The Electronic Properties of Graphene and Carbon Nanotubes. *NPG Asia Mater.* **1** (2009) 17-21.
- [11] S. Bandow, H. Shinohara, Y. Saito, M. Ohkohchi, and Y. Ando, High Yield Synthesis of Lanthanofullerenes via Lanthanum Carbide. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 6101-6103.
- [12] K. Komatsu, M. Murata, and Y. Murata, Encapsulation of Molecular Hydrogen in Fullerene C₆₀ by Organic Synthesis. *Science* **307** (2005) 238-240.
- [13] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, Encapsulated C₆₀ in Carbon Nanotubes. *Nature* **396** (1998) 323-324.
- [14] L. Lai, J. Lu, L. Wang, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, Y. Chen, H. Li, Z. Gao, G. Li, W. N. Mei, Y. Maeda, T. Akasaka, and S. Sanvito, Magnetism in Carbon Nanoscrolls: Quasi-Half-Metals and Half-Metals in Pristine Hydrocarbons. *Nano Res.* **2** (2009) 844-850.
- [15] H. Pan, Y. Feng, and J. Lin, Ab Initio Study of Electronic and Optical Properties of Multiwall Carbon Nanotube Structures Made Up of a Single Rolled-Up Graphite Sheet. *Phys. Rev. B* **72** (2005) 085415.
- [16] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis, Carbon Nanoscrolls: A Promising Material for Hydrogen Storage. *Nano Lett.* **7** (2007) 1893-1897.

- [17] X. Xie, L. Ju, X. Feng, Y. Sun, R. Zhou, K. Liu, S. Fan, Q. Li, and K. Jiang, Controlled Fabrication of High-Quality Carbon Nanoscrolls from Monolayer Graphene. *Nano Lett.* **9** (2009) 2565-2570.
- [18] H. Shioyama, and T. Akita, A New Route to Carbon Nanotubes. *Carbon* **41** (2003) 179-198.
- [19] L. M. Viculis, J. J. Mack, and R. B. Kaner, A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls. *Science* **299** (2003) 1361.
- [20] E. H. L. Falcao and F. Wudl, Carbon Allotropes: Beyond Graphite and Diamond. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82** (2007) 524-531.
- [21] K. E. Spear, Diamond—Ceramic Coating of the Future. *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 171-191.
- [22] A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook, Electronic Band Gaps of Diamond Nanowires. *Phys. Rev. B* **68** (2003) 235407.
- [23] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, Quasiparticle Band-Structure Calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC Using Gaussian-Orbital Basis Sets. *Phys. Rev. B* **48** (1993) 17791-17805.
- [24] M. Inagaki, I. The Structure of Carbons. *TANSO* **59** (1969) 286-290 [in Japanese].
- [25] A. I. Savvatimskiy, Measurements of the Melting Point of Graphite and the Properties of Liquid Carbon (a Review for 1963-2003). *Carbon* **43** (2005) 1115-1142.
- [26] P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **71** (1947) 622-634.
- [27] K. Yoshizawa, T. Kato, and T. Yamabe, Second-Order Perturbational Effect on the Interlayer Interactions in Graphite and Graphite Intercalation Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 2087-2095.
- [28] J. Sung, Graphite → Diamond Transition under High Pressure: A Kinetics Approach. *J. Mater. Sci.* **35** (2000) 6041-6054.
- [29] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, Band Structure of Graphite. *Phys. Rev.* **109** (1958) 272-279.
- [30] A. P. Seitsonen, A. M. Saitta, T. Wassmann, M. Lazzeri, and F. Mauri, Structure and Stability of Graphene Nanoribbons in Oxygen, Carbon, Dioxide, Water, and Ammonia. *Phys. Rev. B* **82** (2010) 115425.
- [31] F. Cervantes-Sodi, G. Csányi, S. Piscanec, and A. C. Ferrari, Edge-Functionalized and Substitutionally Doped Graphene Nanoribbons: Electronic and Spin Properties. *Phys. Rev. B* **77** (2008) 165427.
- [32] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Edge State in Graphene Ribbons: Nanometer Size Effect and Edge Shape Dependence. *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17954-17961.
- [33] Y. Yamakoshi, N. Umezawa, A. Ryu, K. Arakane, N. Miyata, Y. Goda, T. Masumizu, and T. Nagano, Active Oxygen Species Generated from Photoexcited Fullerene (C₆₀) as Potential Medicines: O₂^{•−} versus ¹O₂. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 12803-12809.
- [34] T. C. Dinadayalane and J. Leszczynski, Remarkable Diversity of Carbon–Carbon Bonds: Structures and Properties of Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphene. *Struct. Chem.* **21** (2010) 1155-1169.
- [35] E. F. Kustov, V. I. Nefedov, A. V. Kalinin, and G. S. Chernova, Classification System for Fullerenes. *Russ. J. Inorg. Chem.* **53** (2008) 1384-1395.

- [36] S. Bandow, T. Hiraoka, T. Yumura, K. Hirahara, H. Shinohara, and S. Iijima, Raman Scattering Study on Fullerene Derived Intermediates Formed within Single-Wall Carbon Nanotube: From Peapod to Double-Wall Carbon Nanotube. *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004) 320-325.
- [37] M. Endo, T. Hayashi, and Y. A. Kim, Large-Scale Production of Carbon Nanotubes and Their Applications. *Pure Appl. Chem.* **78** (2006) 1703-1713.
- [38] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno, and T. Suzuki, Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted Inside a Multiwalled Carbon Nanotube. *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 187401.
- [39] V. Zólyomi, J. Koltai, Á. Rusznyák, J. Kürti, Á. Gali, F. Simon, H. Kuzmany, Á. Szabados, and P. R. Surján, Intershell Interaction in Double Walled Carbon Nanotubes: Charge Transfer and Orbital Mixing. *Phys. Rev. B* **77** (2008) 245403.
- [40] P. M. Singer, P. Wzietek, H. Alloul, F. Simon, and H. Kuzmany, NMR Evidence for Gapped Spin Excitations in Metallic Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 236403.
- [41] D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, K. Fujisawa, K. Takeuchi, K. Oshida, and M. Endo, Optical Studies of Inner Tubes within Double-Walled Carbon Nanotubes. *TANSO* **239** (2009) 172-179 [in Japanese].
- [42] M. Koshino, Basic Electronic Properties of Graphenes. *TANSO* **243** (2010) 104-109 [in Japanese].
- [43] A. K. Geim and K. S. Novoselov, The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **6** (2007) 183-191.
- [44] P. Marconcini and M. Macucci, The $k \cdot p$ Method and its Application to Graphene, Carbon Nanotubes and Graphene Nanoribbons: the Dirac Equation. *La Rivista del Nuovo Cimento* **34** (2011) 489-584.
- [45] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes. (1998) pp. 32, 60-61, 62-66, *Imperial College Press* (London).
- [46] X. Shi, N. M. Pugno, and H. Gao, Tunable Core Size of Carbon Nanoscrolls. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **7** (2010) 1-5.
- [47] S. F. Braga, V. R. Coluci, S. B. Legoas, R. Giro, D. S. Galvão, and R. H. Baughman, Structure and Dynamics of Carbon Nanoscrolls. *Nano Lett.* **4** (2004) 881-884.
- [48] V. R. Coluci, S. F. Braga, R. H. Baughman, and D. S. Galvão, Prediction of the Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanoscrolls. *Phys. Rev. B* **75** (2007) 125404.
- [49] S. F. Braga, V. R. Coluci, R. H. Baughman, and D. S. Galvão, Hydrogen Storage in Carbon Nanoscrolls: An Atomic Molecular Dynamics Study. *Chem. Phys. Lett.* **441** (2007) 78-82.
- [50] X. Peng, J. Zhou, W. Wang, and D. Cao, Computer Simulation for Storage of Methane and Capture of Carbon Dioxide in Carbon Nanoscrolls by Expansion of Interlayer Spacing. *Carbon* **48** (2010) 3760-3768.
- [51] X. Shi, N. M. Pugno, and H. Gao, Tunable Water Channels with Carbon Nanoscrolls. *Small* **6** (2010) 739-744.
- [52] R. Rurali, V. R. Coluci, and D. S. Galvão, Prediction of Giant Electroactuation for Papyruslike Carbon Nanoscroll Structures: First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B* **74** (2006) 085414.

- [53] X. Shi, N. M. Pugno, Y. Cheng, and H. Gao, Gigahertz Breathing Oscillators Based on Carbon Nanoscrolls. *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 163113.
- [54] M. V. Savoskin, V. N. Mochalin, A. P. Yaroshenko, N. I. Lazareva, T. E. Konstantinova, I. V. Barsukov, and I. G. Prokofiev, Carbon Nanoscrolls Produced from Acceptor-Type Graphite Intercalation Compounds. *Carbon* **45** (2007) 2797-2800.
- [55] S. Karmakar, N. V. Kulkarni, A. B. Nawale, N. P. Lalla, R. Mishra, V. G. Sathe, S. V. Bhoraskar, and A. K. Das, A Novel Approach Towards Selective Bulk Synthesis of Few-Layer Graphenes in an Electric Arc. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 115201.
- [56] O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R. C. Haddon, A. P. Ramirez, and S. H. Glarum, Defects in Carbon Nanostructures. *Science* **263** (1994) 1744-1747.
- [57] W. Ruland, A. K. Schaper, H. Hou, and A. Greiner, Multi-Wall Carbon Nanotubes with Uniform Chirality: Evidence for Scroll Structures. *Carbon* **41** (2003) 423-427.

第 2 章

構造評価手法

第 2 章 構造評価手法

2.1 緒言

20 世紀後半から現在までに、炭素同素体であるフラーレン^[1]やグラフェン^[2]のノーベル賞受賞が相次ぎ、炭素系材料が注目を集めている。この背景にはナノスケールという微細な構造を直接評価したことが大きく関係している。他にも、フラーレンを 1 次元方向に伸ばしたカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, CNT)は電子顕微鏡の観察によって発見されている^[3]。間接的構造解析には Raman 分光法、赤外分光法、紫外分光法などの光学装置を用いて、原子間や分子間の振動から構造を決定・予測する方法が用いられている^[4]。また X 線光電子分光法や X 線回折法なども炭素材料に対して有効な構造解析手段として用いられる^[4]。現在では、電子顕微鏡内で構造を直接観察しながら、光学的解析を行なうことが可能である^[5]。このような構造の解析・評価法の進歩により、新規材料の創出につながっている。一方で、本研究対象であるカーボンナノスクロール(Carbon Nanoscroll, CNS)のように、積層パターンや巻き数が増えただけで電子物性が変化する材料は、実験機器だけでは十分な特性の解析が困難である。そこで構造上の微視的挙動や瞬間的に変化する諸物性をリアルタイムで予測・解析するためには、計算化学を用いたコンピュータシミュレーションが有効的な方法である^[6-8]。コンピュータシミュレーションは分子の最適構造や電子物性を力学や化学・物理学などから古典論的または量子論的に解析を行なう手法である。CNS の母材である、グラフェンナノリボン(Graphene Nanoribbon, GNR)のエッジ面に生じる量子効果も初めは理論的に予測され^[9]、その後、実験的にエッジ面の量子効果が観測されたことで^[10-12]理論予測の重要性が高まっている。そのため、構造解析および物性評価に実験装置と理論計算の両者を用いることで、実験結果の信頼性を高めることができる。そして構造が有する諸物性を解析しやすくなる。

本論文では、CNS の直接観察として走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)と透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)、CNS の格子欠陥・結晶性の評価として Raman 分光法と X 線回折(X-ray Diffraction, XRD)法、CNS の構成元素・結合形態の評価として X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)を用いている。理論計算では、CNS の合成シミュレーションとして分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法、電子状態や電子伝導特性の評価として分子軌道(Molecular Orbital, MO)法や非平衡グリーン関数(Non-Equilibrium Green's Function, NEGF)法などを用いている。実験装置の構成原理と計算手法の理解は実験を安全かつ円滑に進める上で重要であるため、本章では実験装置の原理と計算手法について説明を行なう。

2.2 実験装置の原理と炭素材料の構造解析法

炭素材料には複数の同素体や様々な種類の化合物が存在し、同じ化学組成をとっていても結合形態が異なったり、結合する官能基が異なったりするだけで、化学的、光学的、電気的性質などが大きく異なる^[13-17]。また分子間力などによる電子の授受によっても物性の変化が生じる。これらの理由から、デバイス応用には試料の表面構造や結合形態などの情報を解析することが重要である。本節では、炭素材料の構造を解析・分析するための実験的手法について概説する。

2.2.1 電界放出型走査電子顕微鏡

試料の表面観察では、微細構造になる程、波長の短い顕微鏡が使用される^[18]。これは波長が短くなる程、分解能が上がり表面構造を鮮明に観察することができるためである。光学顕微鏡の場合、光の波長が $0.3\sim0.8\ \mu\text{m}$ であるため、その分解能は数 μm オーダーとなる。一方、電子顕微鏡の場合、電子の波長は $0.01\ \text{nm}$ 前後であるため、分解能は数 nm オーダーとなる。そのため、ナノサイズの表面構造の解析には電子顕微鏡を用いた方が適切である。次段からはマクロ構造・形状の解析に有用な電界放出型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)の原理について説明を行なう。

① 走査電子顕微鏡の構成原理

FE-SEM は Fig. 2.1 に示すように、電子銃から発生した電子線を集束レンズと対物レンズで集束した後、偏向コイルにより電子線を試料表面で移動(走査)させ、試料表面から発生する電子を2次検出器で読み取ることで試料の構造を読み取る装置である^[19]。

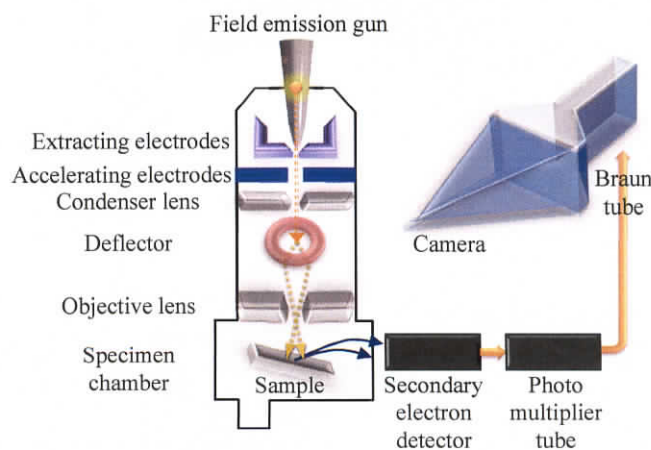


Fig. 2.1 電界放出型走査電子顕微鏡の装置構成

このとき発生した電子は2次検出器内の光電子増倍管で電気信号に変換・増幅され、電

子プローブからテレビジョンと同様の信号伝送方式により電子をブラウン管に投射することで SEM 像を得ることができる。FE-SEM の電子銃から発生する電子には電界放出型を採用しており、熱励起型よりも電子の広がり少なく電子線束を絞りやすい。このため、FE-SEM は熱励起型よりも高倍率において高解像度が得られる。

② 走査電子顕微鏡像の結像原理と発生電子の種類

FE-SEM で得られる像は、主に試料表面から反射した電子(反射電子)と試料表面で発生した 50 eV 以下の電子(2 次電子)が用いられる(Fig. 2.2)^[19]。

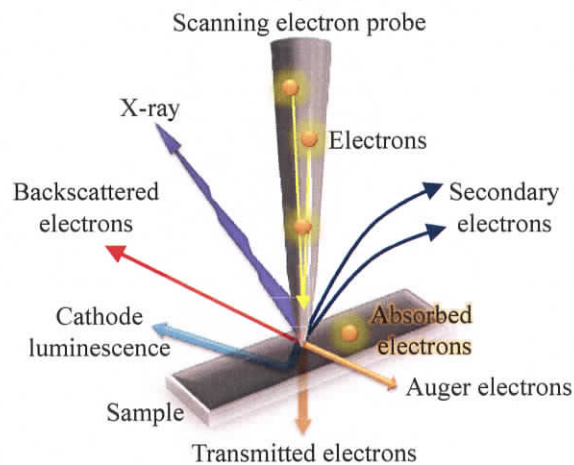


Fig. 2.2 入射電子線による試料表面の情報

Fig. 2.2 に示すように 2 次電子は試料表面から発生した ~ 50 eV の電子で、表面構造の情報を担い、SEM 像のほとんどがこの電子で結像される。反射電子は試料表面で完全反射(後方散乱)された電子で、組成像や凹凸像の結像に利用される。この他にもイオン化した電子から発生する特性 X 線やエネルギー吸収時に発生するオージェ電子、励起子が再結合するときに発生する陰極光、試料の厚みに依存して透過する透過電子、入射電子の吸収で生じる吸収電子などがある。特性 X 線やオージェ電子は元素の固有波長に依存するため、試料表面の元素分析などに利用できる。陰極光は発光ダイオードなどの半導体素子で見られるため、発光試料のマイクロ構造分析に用いられる。これらの発生電子を用途別に利用することで、表面観察から多くの情報を得ることができる^[19]。

2.2.2 透過電子顕微鏡

透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)では、SEM よりも加速電圧が高く分解能を高められるため、マクロ構造から原子配列まで観察することができる^[18]。また、電子回折像からは結晶の格子定数や結晶方位などもわかるため、周期欠陥や原子欠損などの原子レベルでの解析が可能である^[20]。そのため、TEM は結晶の内部構造の解析に有用な機器である。次段からは TEM の原理について説明を行なう。

① 透過電子顕微鏡の構成原理

Fig. 2.3 に示すように、TEM は電子銃から発生した電子を集束レンズで集束した後、試料に電子線を照射し、試料を透過した電子と散乱した電子を対物レンズと投影レンズに通すことで試料の構造を観察することができる装置である^[18,20]。この際、対物レンズと投影レンズにより倍率を変化させて、記録室(蛍光板と CCD カメラ)で直接試料の構造を観察することができる。

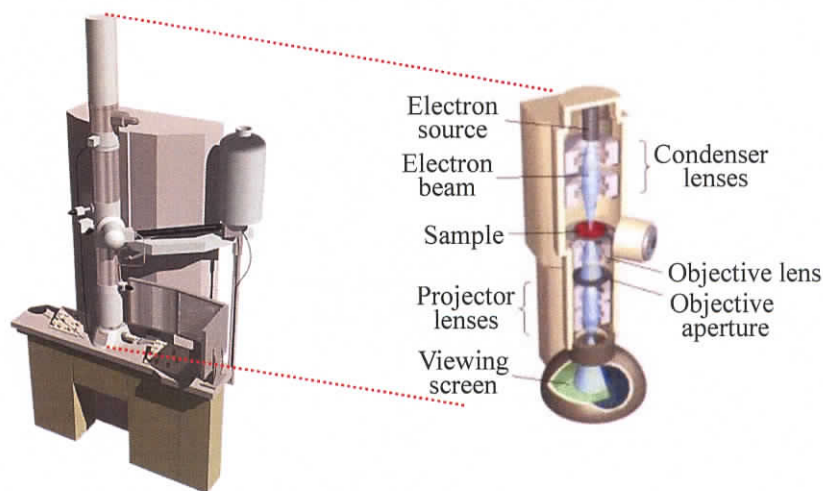


Fig. 2.3 透過電子顕微鏡の外観と内部構造

像の分解能は電子線の集束度合(球面収差)と電子線の波長のバラつき(色収差)によって大きく変化する^[21]。そのため本研究では、球面収差補正装置を搭載した TEM を使用し、分解能を高めている。

② 透過電子顕微鏡像の結像原理と発生電子の種類

TEM で得られる像は、試料を透過する電子(透過電子)と試料表面で散乱される電子(散乱電子)の2種類を用いている^[18]。透過電子は、原子と相互作用せずに出てくる電子であるため、原子の配列情報に関する情報は含んでいない。散乱電子は、弾性散乱電子と非弾性散乱電子に分類され、TEM 像の結像には弾性散乱電子が用いられる。弾性散乱では、散乱された電子の移動方向は変化するが、電子の速度とエネルギーは変化しない。構造内で Bragg の法則に従い反射された電子が弾性散乱電子であり、原子配列の情報を含む。これに対し、非弾性散乱では、原子内で入射電子の速度とエネルギーが変化する。この際、原子内では格子振動による散乱(フォノン散乱)、電子のエネルギーバンド間遷移、電子励起などが起きる。このような過程は元素によって程度が異なるため、非弾性散乱電子は元素分析に用いられている^[21]。

2.2.3 Raman 分光

Raman 分光分析は、構造の結合に関する情報を得ることができるため、構造欠陥や結晶性を評価するには有効な手段である^[22]。特に炭素材料に対する Raman 分光は、構造欠陥を敏感に検出することができるため、炭素材料分野では必要不可欠な構造解析法である。次段からは Raman 分光の原理について説明を行なう。

① Raman 分光分析の原理

単一の振動数 ν_i の光を物質に照射し、入射方向と異なる方向に散乱された光を分析すると、入射光と同じ振動数 ν_i を与える光(Rayleigh 散乱光)と $\nu_i \pm \nu_R$ のように振動数が変化した光(Raman 散乱光)が観測される^[22]。Raman 散乱光のうち、 $\nu_i - \nu_R$ の振動数をもつ成分を Stokes 散乱光、 $\nu_i + \nu_R$ の振動数をもつ成分を anti-Stokes 散乱光と呼ぶ。また入射光と Raman 散乱光の振動数差 $\pm \nu_R$ を Raman シフトと呼ぶ。Raman シフトは物質の種々のエネルギー準位によって決まり、物質固有の値を示す。そのため Raman 分光は結合状態や結晶性の評価に利用することができる^[23]。

② Raman 分光分析装置の構成原理

Raman 分光の装置(Fig. 2.4)は、主に可視光レーザー、試料台、分光器、検出器から構成される^[22]。レーザーには可視光範囲の 380~780 nm のものを使用する 경우가多く、Ar イオンレーザー(488.0/514.5 nm)、YAG レーザー(532.0 nm)、He-Ne レーザー(633.0 nm)、半導体レーザー(785.0 nm)などが用いられる。現在では集光部に光学顕微鏡を組み込み、この対物レンズで Raman 散乱光を集光することで、試料を観察しながら Raman 分光を測定できるものが主流である^[22,23]。このとき対物レンズで観察できる部分(数 μm)の構造解析が可能である。

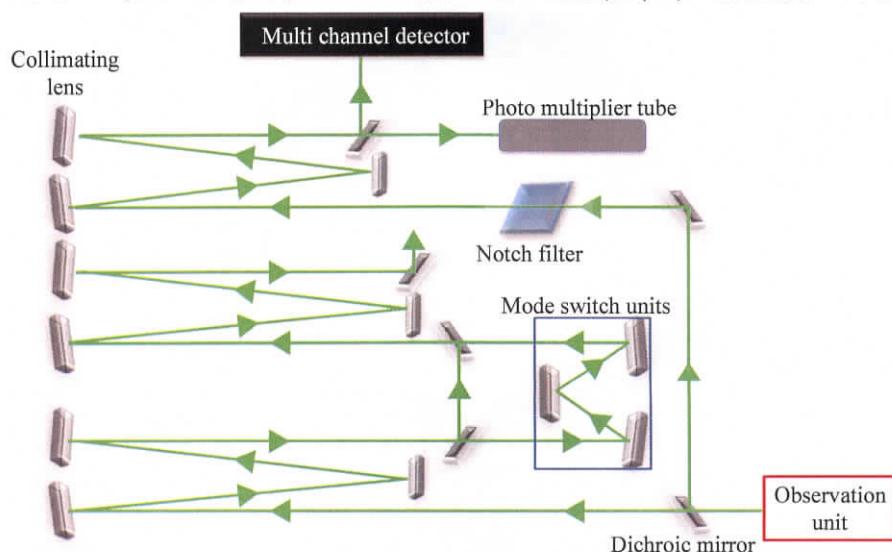


Fig. 2.4 Raman 分光装置の構成原理

Raman 分光分析では、ノッチフィルターで Raman 散乱光のみ取り出すため、非常に微弱な信号となる^[18]。そのため、参照試料(Si 基板などの強い Raman 散乱光が得られる試料)を用いてピーク位置をキャリブレーションする必要がある。また試料表面からの蛍光により Raman 散乱光が消失する場合もあるため、試料に適したレーザー波長を用いる必要がある。さらに試料に強いレーザー光を当て続けると、光吸収による発熱によって試料が変質する可能性があるため、レーザー光の強度なども測定には重要な条件となる^[18]。

③ 炭素材料の Raman スペクトル

グラファイトやカーボンナノチューブなどの炭素六員環骨格を有する炭素材料は Raman 散乱時の振動モードが似ており^[23,24]、グラファイトの Raman 散乱光は六員環の面に垂直に振動する面外振動モードの A_{2u} および、面内の格子間で振動する面内振動モードの B_{1g} 、 E_{1u} 、 E_{2g} から成る^[24]。このとき、逆格子空間の Γ 点における振動モードとして表現され、次式のよう表すことができる。

$$\Gamma = 2A_{2u} + 2B_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} \quad (2.1)$$

グラファイトの場合、 E_{2g} は $1581 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (E_{2g2} : 面内の伸縮振動)および $42 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (E_{2g1} : 面間のズレ振動)に観測され、Raman 活性(Raman 分光法でピークが現れること)である。この 2 本の Raman ピークのうち、 1581 cm^{-1} 付近のピークは G バンドと呼ばれ(Fig. 2.5 (a))、原子欠陥が少ないほど強く現れる。一方、結晶構造に欠陥を生じると、面内構造の乱れに起因する振動モードが 1360 および 1620 cm^{-1} に現れる。これらはそれぞれ D バンドおよび D' バンドと呼ばれ(Fig. 2.5 (a))、D と G バンドの強度比(R 値)をとって結晶性の評価に利用される^[23]。

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, CNT)の場合、曲率やバンドルを形成することにより、グラファイトとは結晶構造が異なり、G バンドは $1550 \sim 1605 \text{ cm}^{-1}$ にシフトし、D バンドは $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ にシフトする^[25]。また CNT には、円筒状構造に起因する動径方向の伸縮振動モード(Radial Breathing Mode, RBM)が Fig. 2.5 (b)に示すように低周波数領域($150 \sim 250 \text{ cm}^{-1}$)に現れる。またカイラリティー分布や層数、レーザー波長により低波数領域に現れる RBM の数も変化する。RBM は周波数 $\omega_R [\text{cm}^{-1}]$ とチューブの直径 $d_t [\text{nm}]$ に相関性があるため、カイラリティーに依存しない次式から直径を見積もることができる^[25]。

$$d_t = \frac{248}{\omega_R} \quad (2.2)$$

ただし、直径の細い CNT の場合、カイラリティー依存性が大きいと、様々なレーザー

波長(片浦プロット^[26])を用いて CNT の直径を推定すべきである。

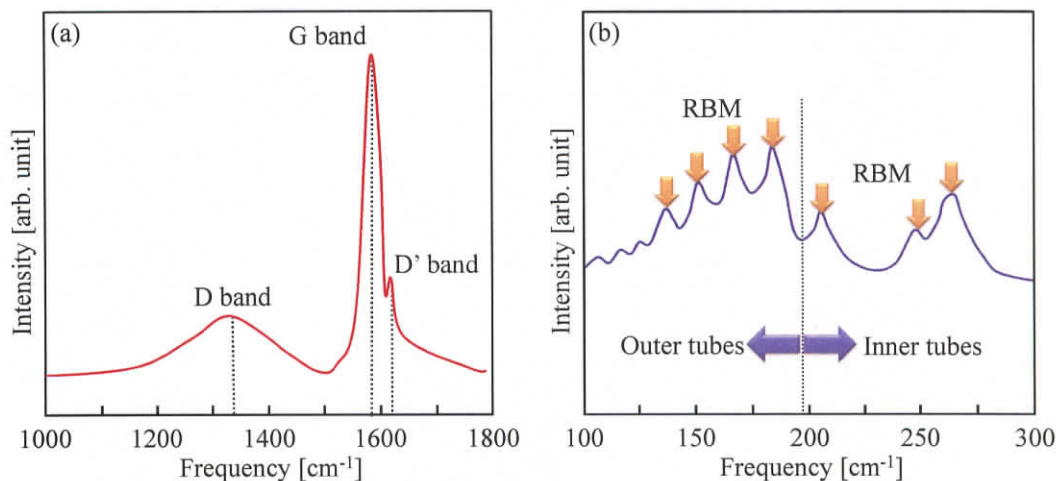


Fig. 2.5 炭素材料のラマンスペクトル
(a) グラファイト, (b) 2層カーボンナノチューブ

2.2.4 X線回折

X線回折(X-ray Diffraction, XRD)法では、試料の結晶子サイズ、格子歪み、配向度などの基本的な構造パラメータを見積もることができる^[27]。また XRD 法は構造生物学分野で広く利用され、DNA の螺旋構造の解明^[28]、ヘモグロビンのヘム構造の同定^[29]、生体センサー(カリウムイオンチャンネル)の構造の決定^[30]などに大きく寄与してきている。そのため、XRD 法は分子の構造パラメータの決定を行なうためには有効な手法である。次段からは XRD 法の原理について説明を行なう。

① X線回折の原理

XRD 法は、結晶表面に X 線を照射して、特定の角度で反射した X 線の回折強度を測定することで、結晶面や配列、結晶子サイズなどを測定する手法である。XRD 法には、多波長の X 線を静止した結晶表面に照射し X 線の回折強度を測定する Laue 法と、単波長の X 線を回転している結晶表面に照射し X 線の回折強度を測定する Bragg 法(回転法)がある^[31]。いずれの方法も回折の生じる条件は等価であるが、Laue 法は多波長の X 線を用いることで試料の回転を行わずに済むため、回折面の同定に要する時間が短い^[32]。しかし、多波長の X 線が一度に回折することにより、回折点が重なり分解能が悪いといった欠点をもつ。そのため、XRD の測定には Laue 法よりも測定精度の高い Bragg 法を用いることが多い。

Bragg 法では、Fig. 2.6 に示すように結晶面が積層したものを考え、入射角 θ で格子点(原子)に X 線が照射された際に、結晶面の反射波の光路差が入射波の波長 λ_0 の整数倍 n のときに X 線回折が生じる。このような X 線回折が生じる条件(Bragg の条件)は次式で表される^[33]。

$$n\lambda_0 = d \sin \theta \quad (2.3)$$

上式の面間距離 d はミラー指数(hkl)面の逆格子ベクトルの大きさの逆数で表されるため、XRD から結晶面の情報が得られる。例えば、立方晶の場合、 x, y, z 方向の格子定数を $a = b = c$ とすると、 $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ で表すことができる。

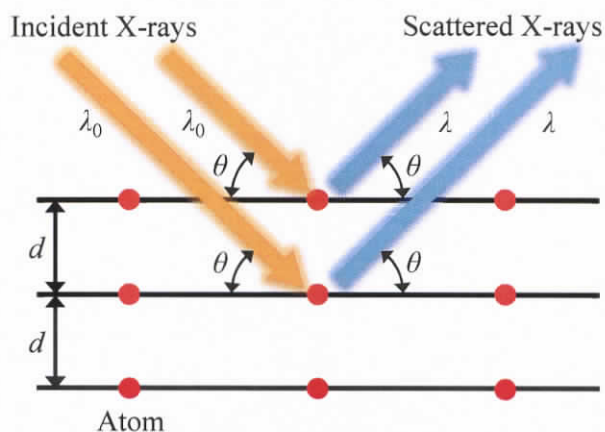


Fig. 2.6 X 線回折

② X 線回折装置の構成原理

XRD 装置は Fig. 2.7 に示すように、X 線発生源、試料台、分光スリット、回転自動記録計数器(ディフракトメーター)から構成される^[33]。

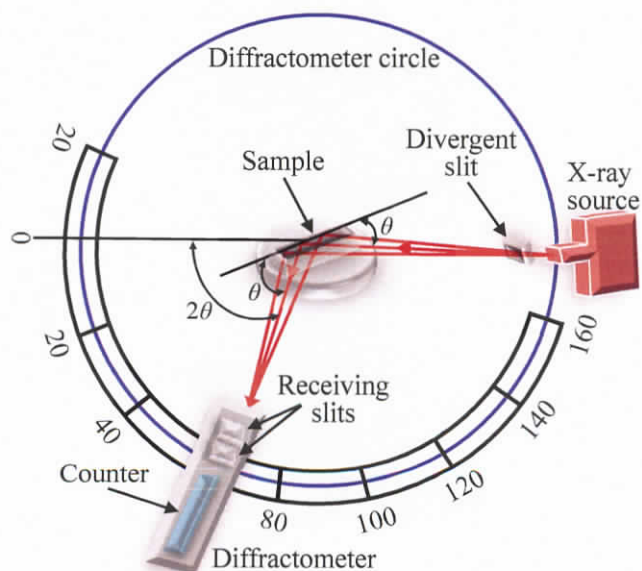


Fig. 2.7 X 線回折装置の構造

X 線発生源では、タングステン陰極を加熱して白色 X 線を発生させ、特定の波長の X 線

だけを取り出す仕組みをとっている。また特定の回折線を得るために、計数器または X 線発生源の位置を少しずつ変化させて、Bragg 条件に合う回折線を計数器で測定を行なう。これにより、原子の配列情報を把握することができる。

③ 炭素材料の X 線回折

グラファイトや多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon Nanotube, MWCNT)などの積層構造を有する炭素材料は熱処理を施すことで、乱層構造から積層規則性のある AB 積層構造または ABC 積層構造に変化することが知られている^[34]。本研究対象のカーボンナノスクロール(Carbon Nanoscroll, CNS)では、積層のカイラル角の変化により電気的特性が変化する可能性があるため^[35]、電気的特性を評価する場合には、CNS 内の積層割合(黒鉛化度)を見積もる必要がある。ただしピーク強度が低い場合には評価が困難である。

黒鉛化度 P_1 は炭素六角網面の積層情報を含むため、(002)面の層間距離 d_{002} から次のように求めることができる^[36]。

$$d_{002} = 3.35P_1 + 3.44(1 - P_1) \quad (2.4)$$

ここで第 1 項目が AB および ABC の規則的積層構造の寄与を表し、第 2 項目が乱層構造の寄与を示す。

上式からは規則的積層構造の区別がつかないため、炭素六角網面を含む別の回折面を調べることで積層構造の割合を見積もることができる^[34]。具体的には、(10)および(11)面のピークの Fourier 級数 $A(hk)$ をとることで積層パターンの確率を求めることができる。ここで、AB 積層パターンの確率を P_{AB} とし、ABC 積層パターンの確率を P_{ABC} とすると、各々次のように表現される^[34]。

$$P_{AB} = \frac{1}{3} \{2A(10) + A(11)\} \quad (2.5)$$

$$P_{ABC} = \frac{2}{3} \{A(11) - A(10)\} \quad (2.6)$$

このような積層確率を見積もる場合、結晶子サイズの小さな試料や黒鉛化度の低い試料では回折ピーク強度やピーク幅に誤差が大きく現れるため、測定の精度が重要となる。そのため、炭素系材料の高精度な評価を行なう手法として、Si 標準試料を炭素材料の回折ピークの補正に利用する学振法が提案されている^[37]。

2.2.5 X 線光電子分光

X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)では、物質を構成する元素の結合形態や構造表面に付着している官能基や分子の種類などを分析することができる^[34]。特に、化学結合状態の異なる分子では、結合エネルギーの値がシフト(化学シフト)するため^[38,39]、化学シフトから化学結合の性質を評価することが可能である。これにより、多くの化学結合を有した炭素系材料に対して、XPS では構造をある程度予測することもでき、元素分析・結合状態解析に有効な手法である。次段からは XPS の原理について説明する。

① X 線光電子分光法の原理

固体試料表面に X 線を照射すると、光電効果により電子が放出される。このときの固体内の電子の結合エネルギー E_B はエネルギー保存則により、入射 X 線のエネルギー($h\nu$)と電子の運動エネルギー E_K の差で表されるため、電子の運動エネルギーを測定することで結合状態を把握することができる^[34]。ただし、Fig. 2.8 のように試料とエネルギー分光器(分析器)が同電位でない場合、フェルミ準位のエネルギー ϕ_S が加算され、結合エネルギー E_B は次のような関係となる。

$$E_B = h\nu - E_K - \phi_S \quad (2.7)$$

フェルミ準位のエネルギー ϕ_S はエネルギー分光器に依存する定数であるため、標準試料を用いて E_K を予め校正しておくことで正確な測定を行なうことができる。

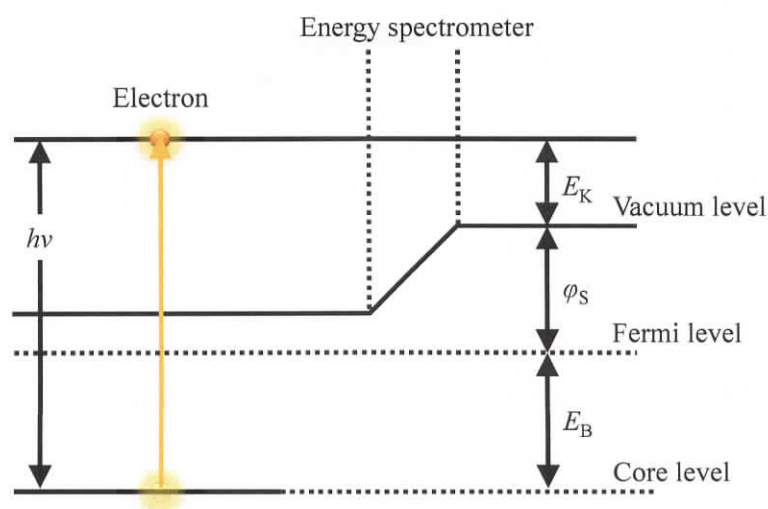


Fig. 2.8 固体表面の光電効果

② X線光電子分光装置の構成原理

XPS 装置は Fig. 2.9 に示すように、X 線発生源、検出器、電子エネルギー解析器、中和銃、試料室などから構成される^[34]。X 線には軟 X 線を発生させる $AlK\alpha$ や $MgK\alpha$ などを用いているため、モノクロメーターで単色化を行ない X 線強度を高めている。また検出器に電子増倍管やマイクロチャンネルプレートなどを用いることにより、励起した光電子の数を増加させ検出感度を高めている。電子エネルギー解析器では X 線照射による光電子を取り込むために、同心半球型(パラボラ)の形状を利用している。これにより電子を一点に集束させスポット分析を可能としている。試料室内に設置してある中和銃は、電子の運動エネルギーを正確に見積もるために、絶縁体などの表面に帯電した電子を取り除く目的で使用している。

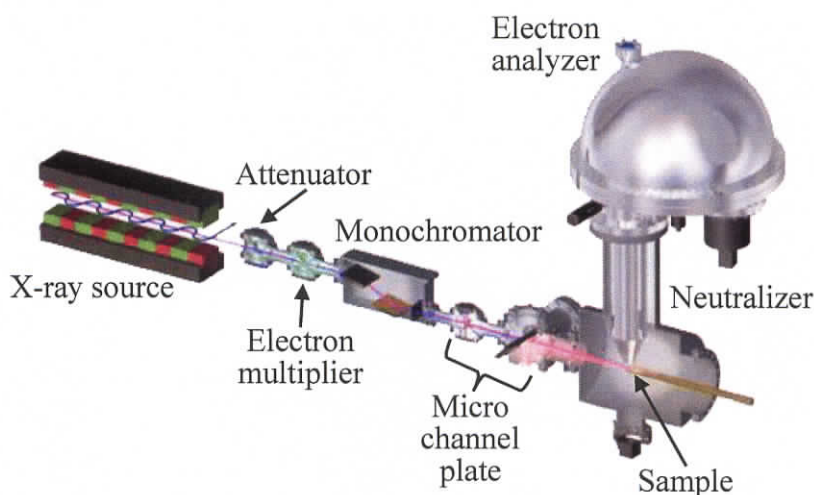


Fig. 2.9 X 線光電子分光装置の構成原理

2.3 計算手法と炭素材料の構造・物性予測法

炭素材料の構造解析や物性評価には 2.2 節で述べたような装置を使用して構造体の分析を行なうが、ナノレベルの計測や実験は容易ではない。そのため、ナノレベルの構造変化や微小時間に起こる物理・化学現象を予測するためにコンピュータシミュレーションが使用される^[40-42]。また生体に炭素材料を応用した際の挙動予測なども行なわれており^[43,44]、デバイス開発に必要な材料設計の実現を目指している。本節では、ナノレベルでの構造変化や物性予測に使用される代表的な計算手法について説明を行なう。

2.3.1 分子力学法

分子力学(Molecular Mechanics, MM)法とは、古典力学に基づき、原子を質点、化学結合を

バネとして取扱い、各原子のポテンシャルエネルギーの総和から原子核の挙動を解析する手法である^[45]。このときの電子は、原子に追従している(Born-Oppenheimer Approximation, BO 近似)と仮定し、電子間の相互効果を顕わに考慮していないため、電子の振る舞いを正確に考慮した量子力学法に比べて、計算速度が $1/10^4$ 以下に軽減される。そのため、大規模分子系や既知構造の分子の構造最適化計算に用いられる。また近赤外線スペクトルや Raman スペクトルで観測される基準振動、熱力学諸量、ポテンシャル関数などは、実験値を再現するように構成されるため、最適な条件を指定すれば実験に対する再現性を向上することができる^[46,47]。これにより、実験結果の評価を行なうことも可能である。本節では、MM 法の計算原理について概説を行なう。

① 分子力場

分子力場とは、原子間に働く力や各原子のエネルギー状態などを数式化したものであり、分子の構造や性質を理論的に予測可能にするための基盤となるものである。分子力学では、分子中の原子核の位置変化に対応して電子も追従できるという BO 近似の下で計算される。そのため、ポテンシャルエネルギー(原子核の位置変化)を精度良く表現できるような経験的パラメータを用いることで、分子構造とエネルギーを正確に計算することが可能となる^[45]。

分子力場では、理想構造からの構造変化をエネルギー損失として記述するためにポテンシャルエネルギー(位置エネルギー)を用いる。実際には、各原子に固有の関数を与え、それらの総和をポテンシャルエネルギーの関数として分子力場を表現している。このとき、原子間の結合はバネとして取り扱われるため、物理法則すなわち Hooke の法則に従って各種ポテンシャルエネルギーが決定される。

この最も簡単な分子力場として、原子価力場(Valence Force Field, VFF)が存在する。この力場は、原子間の結合距離 l 、結合角 θ 、ねじれ角(二面角) ω を変数とするポテンシャルから構成される。

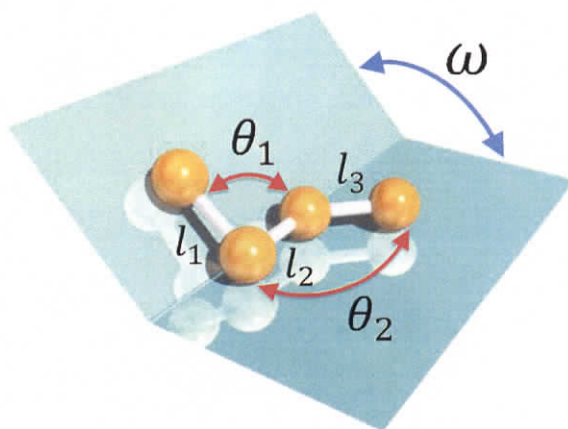


Fig. 2.10 原子価力場の各変数

ここで、エネルギーが極小値となる結合距離を l_0 、結合角を θ_0 、二面角を ω_0 のように定義すると、分子力場 E_{sbt} は下記のように表現される。

$$E_{sbt} = \sum \{E_s + E_b + E_t\} = \frac{1}{2} \sum \{k_{l,i} (l_i - l_{0i})^2 + k_{\theta,j} (\theta_j - \theta_{0j})^2 + k_{\omega,k} (\omega_k - \omega_{0k})^2\} \quad (2.8)$$

ただし、上式の第 1 項目は結合伸縮ポテンシャル項、第 2 項目は結合変角ポテンシャル項、第 3 項目は結合二面角ポテンシャル項であり、 k はバネ定数に対応する力の定数である。この第 3 項目はねじれ配座や重なり配座をとったときの不安定なエネルギーを調整するパラメータである。

この力場を用いた場合、分子間に働く力(van der Waals 力)を考慮していないため、グラフィットのような層間距離を正確に表現できなかつたり、分子間の配置を正確に再現できなかったりする。またこの力場では、溶媒中などの分極や偏極といった作用も再現できない。そこでこれらを考慮するために、van der Waals ポテンシャル項 E_{vdW} 、イオン間の静電相互作用ポテンシャル項 E_{qq} 、イオン-双極子相互作用ポテンシャル項 E_{qd} 、双極子同士の相互作用ポテンシャル項 E_{dd} などの非結合相互作用項を取り入れて多分子の計算を行なう手法が主流である^[48,49]。このうち E_{qq} 、 E_{qd} 、 E_{dd} は点電荷間の相互作用として、クーロンの法則により求めることができる^[50]。 E_{vdW} もクーロンの法則に従う静電気力によって表現することができるが、Lennard-Jones ポテンシャルおよび非結合の原子間の平衡距離(van der Waals 半径)を用いた方が、実験値に一致することがわかっている^[51,52]。

これらの作用項を全て取り込んだ分子力場は下記のように表現される。

$$E_{tot} = \sum \{E_{sbt} + E_{oop} + E_{sb} + E_{st} + E_{bb} + E_{bt} + E_{vdW} + E_{qq} + E_{qd} + E_{dd}\} \quad (2.9)$$

ここで、 E_{oop} は面外変角相互作用ポテンシャル項、 E_{sb} 、 E_{st} 、 E_{bb} 、 E_{bt} はカップリング相互作用ポテンシャル項と呼ばれる。面外変角(面外ねじれ角)項は平面構造からの歪みをエネルギーとして考慮するための関数である。またカップリング相互作用項は隣接原子間の振動(格子振動)の影響を考慮した補正項である。

② 分子力場の種類

分子力場は Table 2.1 に示すように、世代ごとに分子力場の精度が高くなってきており、構造予測の適用範囲も広がってきている^[53]。Class 1 では主に、タンパク質といった生体高分子の構造を予測するために、OPLS や AMBER といった分子力場が考案された。またこのような生物化学、有機化学の他に無機化学の構造の予測を可能とした CHARMM が考案され、様々な分子の最適化構造を予測できるようになった。一方、配座異性体の構造や基準振動数の再現性を高めるために、Class 2 が登場し、水素結合や電子対の効果などの相互

作用を取り込んだ分子力場が確立された。その後、Class 3 で化学的効果が詳細に取り込まれ、基準振動については $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$ の精度で実験値を再現することが可能となった。

Table 2.1 分子力場の種類と特徴

世代	特徴	分子力場
Class 1	伸縮（結合距離・結合角）、二面角、非結合相互作用のみを考慮した分子力場。平衡構造を再現するために考案された。	OPLS
		AMBER
		CHARMM
Class 2	高次の補正項（カップリング相互作用項）を取り入れ、現実系との対応性を考慮した分子力場。平衡構造以外にも基準振動数も正確に表現するために考案された。	MM2 MMFF94
Class 3	上記に加えて、超共役、誘起静電相互作用などの作用を考慮した分子力場。有機分子の結晶構造などの最適化を行なうために考案された。	MM3 MM4

③ 構造最適化

構造最適化とは、実験で得られた平衡構造と一致するように、分子力場を用いて系の安定構造を決定することである。この手法として最急降下(Steepest Descent, SD)法、共役勾配(Conjugated Gradient, CG)法、Newton-Raphson (NR)法などがある^[54-57]。これらの方法はいずれもポテンシャルエネルギーが極小となる点を求め、最適化構造を決定する。つまり位置ベクトル(結合距離、結合角、二面角)でポテンシャルエネルギーを微分した値が0になる点を探索することに相当する(Fig. 2.11)。このとき、1次微分および2次微分を利用し、極小点を探索するように原子座標の移動方向を決定する。これにより徐々にエネルギーが極小になるように安定構造が確定される。

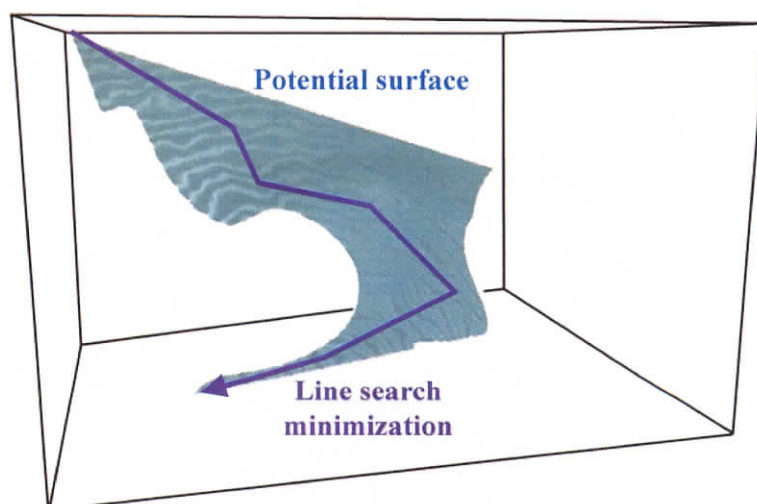


Fig. 2.11 ポテンシャル面と探索ベクトル

ここで、構造最適化の概要を説明する。ある系の位置ベクトルを \mathbf{r}_n 、構造探索の補正ベクトルを \mathbf{d} とし、新しい構造の位置ベクトル \mathbf{r}_{n+1} を次のように定義する。

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \alpha \mathbf{d} \quad (2.10)$$

ただし、 α はスケール因子と呼ばれる定数である。この値は構造最適化に用いる手法によって異なる。(2.10)式でポテンシャル関数を偏微分することでこの系の極小点を求めることができる。つまり、

$$\nabla \mathbf{E}_{tot}(\mathbf{r}_n) = \left\{ \frac{\partial \mathbf{E}_{tot}}{\partial \mathbf{r}_1}, \frac{\partial \mathbf{E}_{tot}}{\partial \mathbf{r}_2}, \dots, \frac{\partial \mathbf{E}_{tot}}{\partial \mathbf{r}_i}, \dots, \frac{\partial \mathbf{E}_{tot}}{\partial \mathbf{r}_N} \right\} = \mathbf{0} \quad (2.11)$$

を満たすように極小点を求める。このとき \mathbf{d} の値によって収束の精度が決まる。

・最急降下法

SD 法は最も高速に構造最適化を行なう手法である^[55]。つまり、ポテンシャル関数の 1 次微分までしか行なわないため、この計算に要する時間を短くすることができる。

この手法では、構造探索のベクトル \mathbf{d} を求め、(2.10)式で原子位置が平衡状態($\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n$)となるまで繰り返し計算が行なわれる。このとき \mathbf{d} は次式から求められる。

$$\mathbf{d} = -\nabla \mathbf{E}_{tot} \quad (2.12)$$

このように計算量が少ないため、数 1,000 原子を超えるような分子の構造最適化に用いられることが多い。しかし、本来取るべき極小値以外の値で収束する場合が多い。そのため、SD 法で構造最適化を行なった後に共役勾配法を適用することが一般的である。

・共役勾配法

CG 法は SD 法で得られた探索ベクトルを再利用して原子座標を決定する手法である^[56]。このとき、SD 法で数回計算した後、CG 法に切り替えるため、SD 法のみで計算したときと同様の計算量で構造最適化を行なうことが可能である。

ここで、CG 法における探索ベクトルは、

$$\mathbf{d}_n = -\nabla \mathbf{E}_{tot,n} + \frac{|\nabla \mathbf{E}_{tot,n}|^* \cdot |\nabla \mathbf{E}_{tot,n}|}{|\nabla \mathbf{E}_{tot,n-1}|^* \cdot |\nabla \mathbf{E}_{tot,n-1}|} \mathbf{d}_{n-1} \quad (2.13)$$

のように求めることができる。上式の右辺の第2項目は、エネルギー勾配の共役をとることで、探索ベクトルの大きさを決めている。このようにして各探索ベクトルを最適化し、反復計算を行なう。

この方法は、SD法よりもエネルギー収束性が1桁以上高いが、エネルギー極小点付近で細かく探索ベクトルを更新するため、ある程度のエネルギー勾配が得られると収束しにくくなる。そこでエネルギー極小点近傍で収束させやすくするためにNR法が考案された。

・ Newton-Raphson 法

NR法はポテンシャル関数をTaylor展開して最適解を得る方法である^[57]。このとき探索ベクトルは(2.12)式で表されるように、ポテンシャルを変数としているため、ポテンシャル関数が複雑な場合には最適解を繰り返し探索することになる。これによりエネルギー極小点付近で収束性を高めることができる。

まず、(2.11)式をTaylor展開し、各原子のポテンシャルの2次微分をとると、

$$\mathbf{H}\Delta\mathbf{d} = -\mathbf{d}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

となる。上式の \mathbf{H} は、Hessian行列と呼ばれ、力の定数行列を表現している。

ここで(2.14)式の両辺に \mathbf{H} の逆行列をかけると、新たな補正座標のベクトル $\Delta\mathbf{d}$ は以下のように表される。

$$\Delta\mathbf{d} = -\mathbf{H}^{-1}\mathbf{d}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

(2.14)式および(2.15)式から、Hessian行列およびこの逆行列を計算するために、全固有値と全固有ベクトルを計算する必要がある^[58]。これにより、SD法やCG法よりも計算時間が長くなる。またHessian行列は、原子数に依存して大きくなるため、高分子への適用は不向きである。この他にも最近接原子のみの計算から同様の精度を得られるNewton法などがある^[59]。

④ 基準振動解析

最適化した構造の化学的安定性を実験値と比較するために、基準振動解析が用いられる。実験的には、赤外(Infrared, IR)分光法から官能基特有の赤外線吸収を観測することで、系の化学的安定性や化学修飾の度合いを把握している。そのため、理論計算では、IRスペクトル測定における吸収波長と基準振動のモードを正確に再現できなければならない。(2.9)式に示したような分子力場では、結合距離、結合角、二面角などの伸縮項の力の定数を求めることで基準振動を求めることができる^[47]。この力の定数を得るには、平衡構造の得られる

点で(2.14)式の Hessian 行列を求めればよい。そのため、構造最適化時にポテンシャルエネルギーの 2 階微分を行なう手法を用いることで基準振動解析を行なうことができる(Fig. 2.12)。

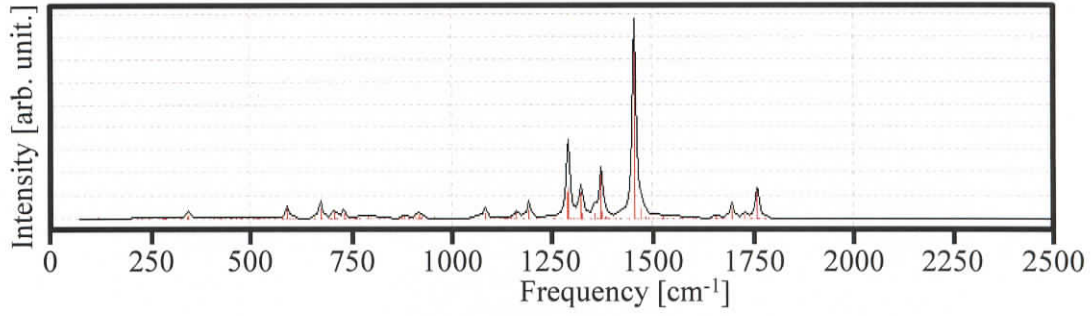


Fig. 2.12 (4,4)カーボンナノチューブの Raman スペクトル

ここで、(2.14)式の Hessian 行列を用いて振動モードを計算する手順を以下に示す。まず、Hessian 行列をデカルト座標に基づいた行列 \mathbf{F} に変換すると以下ようになる。

$$\mathbf{F} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{H} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

ただし、 $\mathbf{M}^{1/2}$ は原子量の対角化行列を表す。この対角化成分を取り出すと、

$$\text{diag}\left(\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}\right) = \left\{ m_1^{-\frac{1}{2}}, m_1^{-\frac{1}{2}}, m_1^{-\frac{1}{2}}, \dots, m_N^{-\frac{1}{2}}, m_N^{-\frac{1}{2}}, m_N^{-\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.17)$$

となる。この対角化成分は各固有値(波長) λ_i [nm] に対応しており、基準振動周波数 ω_i [cm⁻¹] とは下記の関係が成り立つ。

$$\omega_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi c} \quad (2.18)$$

ただし、 c は光速を表す。ここで求められる基準振動を(2.17)式のようなベクトル表記に置き換えることで基準振動モードの重ね合わせを計算することができる。これにより、IR スペクトルや Raman スペクトルなどの分子振動スペクトルを高い精度で再現することができる^[47]。

2.3.2 分子動力学法

前項では分子力学法について説明したが、分子は通常、安定構造のまま静止しているわけではなく、振動スペクトル計算からもわかるように常に動いている。特に有限温度では熱エネルギーを運動エネルギーに変換して運動を行なう。このような動的挙動をコンピュータ上で解析する手法が分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法である^[60]。

MD 法は、各原子に対する Newton の運動方程式を数値積分することで、系全体の時間的な構造変化を計算できる。ただし、各原子の運動方程式を解くため、(2.9)式のように細かな効果まで考慮する場合、莫大な時間を要する。そのため、原子間ポテンシャルとして適当な関数形を仮定し、量子力学計算(非経験的パラメータ)または実験結果(経験的パラメータ)などに対応するようにポテンシャルを決定することが多い。

このような手法で原子間のポテンシャルを決定できれば、この微分値から各原子に働く力を Newton の運動方程式から求めることができる。つまり、下記の運動方程式から各原子に働く力を計算することができる。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t) = -\text{grad}(\mathbf{E}_{tot}) \quad (2.19)$$

ここで、 m_i 、 \mathbf{r}_i は i 番目の原子質量および位置ベクトル、 \mathbf{F}_i は i 番目の原子に働く力である($i=1, 2, \dots, N$)。このとき、他原子から受ける作用を位置ベクトルおよび速度ベクトルに反映する必要があるため、下記のような積分を行わなければならない。

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{v}(\tau) d\tau \quad (2.20)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{a}(\tau) d\tau \quad (2.21)$$

実際の計算では、上式の位置ベクトル \mathbf{r} 、速度ベクトル \mathbf{v} 、加速度ベクトル \mathbf{a} を連続値として取り扱う程、計算時間・計算量が莫大となる(コンピュータでは二値の離散値しか取り得ない)ため、離散的な運動に置き換える必要がある。つまり、運動方程式を差分方程式に置き換え、微小時間間隔でサンプリングする。この方法として予測子法および予測子-修正子法などが用いられる。

① 予測子法

予測子法(Predictor Method)は、差分方程式に利用する変数が少なく、解の安定性がよいた

め、MD 法に用いられることが多い。この手法は一般的に Verlet 法として知られている^[61]。Verlet 法では、長時間の積分によって保存エネルギーに変動が生じてしまう問題を解消しており、時間反転を用いることで対称な差分方程式を導出しやすい。

Verlet 法では、位置ベクトル $\mathbf{r}(t)$ を Taylor 展開し、ここで得られた速度ベクトルの変化を運動方程式に代入することで、差分方程式を得る。そこで、位置ベクトル $\mathbf{r}(t)$ を微小時間 $\pm \Delta t$ で Taylor 展開すると、

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} (\Delta t)^2 + \dots \quad (2.22)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \frac{d\mathbf{r}}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} (\Delta t)^2 - \dots \quad (2.23)$$

が得られる。両式を加算し、2 次近似として 3 次項以降を無視すると、

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{v}(t) &= \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t) - \{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)\}}{\Delta t} \\ &= \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} = \boldsymbol{\alpha}(t) \Delta t \end{aligned} \quad (2.24)$$

となる。ただし、 $\boldsymbol{\alpha}(t)$ は加速度ベクトル、 $\Delta \mathbf{v}(t)$ は速度ベクトルの微小変化である。したがって、運動方程式の差分方程式は $\mathbf{F}_i(t) = m_i \Delta \mathbf{v}(t) / \Delta t$ を用いて、下記のように書き直される。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.25)$$

この式より、時刻 t における位置 $\mathbf{r}_i(t)$ と加速度 $\mathbf{F}_i(t)/m_i$ 、少し前の時刻における位置 $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を用いて、新しい位置ベクトル $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ を計算することができる。この方法に類似した方法として速度 Verlet 法(Velocity Verlet Method)があり、これは位置ベクトルの他に速度ベクトルの差分方程式を用いて新しい原子座標を決定する方法である^[62,63]。これらの手順により次の座標を予測するため、予測子法と呼ばれている。

② 予測子-修正子法

予測子-修正子法(Predictor-corrector Method)^[64]は、予測子法よりも精密なエネルギー保存(定温、定圧での動的挙動解析)を必要とするときに利用する。この方法は、各原子に働く力を用いて、予測子法と同様の方法で次のステップの位置を予測する。そして、実際に次の

ステップの力および位置を計算し、予測したものとの差を使って位置や速度を補正する。この代表的手法として、Gear 法や Leapfrog 法などがある^[65-67]。

・ Gear 法

Gear 法は、(2.24)式で予測した加速度ベクトル $\mathbf{a}(t + \Delta t)$ と Taylor 展開から求められる加速度ベクトル $\mathbf{a}^C(t + \Delta t)$ を比較することで、次のステップの原子位置や速度を修正する手法である。ここで、加速度の予測値と Taylor 展開による計算値の差は、

$$\Delta \mathbf{a}(t + \Delta t) = \mathbf{a}^C(t + \Delta t) - \mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (2.26)$$

であり、これを(2.10)式のように補正項として表現すれば、

$$\mathbf{r}^C(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t + \Delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (2.27)$$

$$\mathbf{v}^C(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \Delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (2.28)$$

$$\frac{\mathbf{a}^C(t + \Delta t)}{2} = \frac{\mathbf{a}(t + \Delta t)}{2} + c_2 \Delta \mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (2.29)$$

$$\frac{\mathbf{b}^C(t + \Delta t)}{6} = \frac{\mathbf{b}(t + \Delta t)}{6} + c_3 \Delta \mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (2.30)$$

となる。ただし、 \mathbf{b}^C は \mathbf{a}^C を時間微分したものである。また(2.29)式および(2.30)式の 1/2 および 1/6 の係数は、Taylor 展開したことによって生じるものである。Gear は上式の係数 c_0, c_1, c_2, c_3 をそれぞれ $c_0 = 1/6$, $c_1 = 5/6$, $c_2 = 1$, $c_3 = 1/3$ のように決定し、これらを最良値として定めている^[65,66]。

従来の方では、1 ステップの間に 2 回の力(加速度)の計算を行っていたが、Gear 法では 1 ステップの間に 1 回の力の計算で次の原子位置を決定することができる。そのため、計算効率を向上させることが可能である。

・ Leapfrog 法

Leapfrog 法は速度を先に計算し、そこから原子座標の更新(修正)を行なう手法である。この方法は、今までのタイムステップを半分の $\Delta t/2$ にすることで平均二乗誤差を半分以下に抑えることができる。そのため、MD 法で使用される技法のうち、最も正確で安定したもの

の1つである^[67]。この手法では、まず $\pm \Delta t/2$ で速度ベクトル $\mathbf{v}(t)$ を Taylor 展開し、その両式の差を利用する。

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \mathbf{a}(t)\Delta t + \dots \quad (2.31)$$

このとき、時刻 $t + \Delta t$ で位置ベクトル $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ に関しても Taylor 展開すると、

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t + \dots \quad (2.32)$$

となり、(2.31)式および(2.32)式の両式から位置ベクトルの更新を行なうことができる。このとき速度を用いて位置を更新する(速度は位置を飛び越えて更新する)ため、蛙飛び法(Leapfrog 法)と呼ばれる^[68,69]。

2.3.3 周期境界条件

ある系に含まれている原子数が少数の場合、現実系(アボガドロ数個の原子数)の性質と比較して、その記述に大きな誤差を生じる。そこで、少数原子系の表面効果を取り除くために、周期境界条件(Periodic Boundary Condition, PBC)が用いられる^[70]。これは、基本セルの周囲にこれと同一の分子配置と速度をもったセル(レプリカセル)が周期的に存在しているものと仮定し、系から表面を取り除くことである(Fig. 2.13)。つまり基本セル内の分子が隣接するセルに移動した際には元のセルの反対側からその分子が入ってくることになる。このとき原子 i の位置座標 \mathbf{r}_i の範囲は、セルの一边の長さを L とすると、

$$\begin{aligned} 0 \leq r_i \leq nL \\ (0 \leq x_i \leq L, 0 \leq y_i \leq L, 0 \leq z_i \leq L) \end{aligned} \quad (2.33)$$

と表される。ただし n = 整数である。このときのポテンシャルエネルギー U_{tot} は、

$$U_{tot}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u(|\mathbf{r}_{ij}|) + \sum_{n=1}^N \sum_{i < j} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + n\mathbf{L}|) \quad (2.34)$$

となる。ただし、 $|\mathbf{r}_{ij}|$ は原子 i と j の距離を表す。実際の計算では、右辺の第2項目の無限和を有限値に置き換えている。このとき、原子間距離の計算範囲を決定しなければならない。この値は実験値に基づいて選択する必要があり、この距離をカットオフ半径 r_c と呼ぶ^[71]。

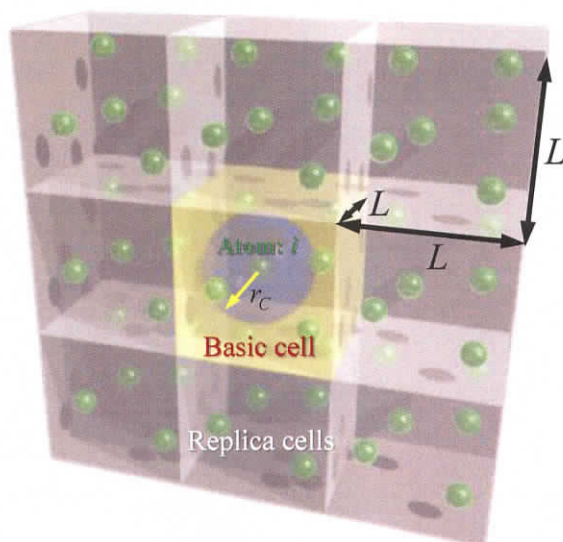


Fig. 2.13 周期境界条件とカットオフ半径

Fig. 2.13 に示すように、ある原子に働く力を計算する場合、カットオフ半径 r_c 内に存在する原子の相互作用のみを考慮することで無限遠方から受ける非常に弱い相互作用を無視し、計算量を削減することが可能となる^[70,71]。この半径は系やセルの大きさによって適当なものを採用しなければならないが、この値を大きくすると r_c^3 のオーダーで計算量が増大するため注意が必要である^[72]。

2.3.4 分子軌道法

力学法を使った計算では、構造の安定化や基準振動の解析などを行なうことができるが、電子的特性を求めることができない。そのため、この特性を求めるために、分子軌道法 (Molecular Orbital, MO) 法やこれに類似した密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT)、非平衡グリーン関数 (Non-equilibrium Green's Function, NEGF) 法などが用いられる^[73]。また MD 法と時間依存した Schrödinger 方程式を組み合わせた TD-DFT MD (Time-Dependent DFT MD) 法なども存在する^[74]。これらの手法は分子の軌道 (エネルギーバンド)、電子の状態密度、電流電圧特性といった電気的特性を求めることができる。本項ではこれらの性質について求めることが可能な MO 法について詳述し、DFT や NEGF 法についても概説する。

① 分子軌道の表現法

MO 法とは各原子の電子軌道を波動とみなし、各電子軌道の集合体である分子軌道 (MO) ψ を求める手法である^[75]。通常、Schrödinger の波動方程式 $H\psi = E\psi$ のエネルギー固有関数 H からエネルギー E を算出することができ、この方程式の電子波を決めるものが MO である。このとき、各々の原子軌道 (Atomic Orbital, AO) の加算により、その系の MO を表現す

る。つまり、分子の波動関数(軌道) ψ を n 個の原子軌道 ϕ_i を用いて下記のように表現する。

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \phi_i \quad (2.35)$$

ただし $\{C_i\}$ は展開係数と呼ばれ、これをエネルギー期待値 ε が最小になるように決定する。すなわち、

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.36)$$

となるようにエネルギー値 ε を決定する。このとき(2.35)式で表されるMOは下記のように規格化されていなければならない。

$$\int \psi^2 d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i C_j \int \phi_i \phi_j d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i C_j S_{ij} = 1 \quad (2.37)$$

上式の波動関数の2乗 ψ^2 は電子の存在確率を示し、全空間で積分を行なうと必ず電子が存在することを表す。ここでSchrödinger方程式で表されるハミルトン演算子を H とすると、系のエネルギーの期待値 ε は、

$$\varepsilon = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i C_j \int \phi_i H \phi_j d\tau}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i C_j \int \phi_i \phi_j d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i C_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i C_j S_{ij}} \quad (2.38)$$

となる。ここで、各積分の名称は下記のように決められている。

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau: \text{重なり積分} \quad (2.39)$$

$$H_{ii} = \int \phi_i H \phi_i d\tau = \alpha_i: \text{クーロン積分} \quad (2.40)$$

$$H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j d\tau = \beta_{ij}: \text{共鳴積分 (交換積分)} \quad (2.41)$$

(2.38)式を変形し、

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i C_j H_{ij} - \varepsilon \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i C_j S_{ij} = 0 \quad (2.42)$$

これを(2.36)式に適用することで、下記のような方程式が得られる。

$$\sum_{j=1}^n (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) C_j = 0 \quad (2.43)$$

(2.43)式が解を得るためには、下記のような永年方程式を満たす必要がある。

$$\det |H_{ij} - \varepsilon S_{ij}| = \begin{vmatrix} \alpha_1 - \varepsilon & \beta_{12} - \varepsilon S_{12} & \cdots & \beta_{1n} - \varepsilon S_{1n} \\ \beta_{21} - \varepsilon S_{21} & \alpha_2 - \varepsilon & \cdots & \beta_{2n} - \varepsilon S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \beta_{n1} - \varepsilon S_{n1} & \beta_{n2} - \varepsilon S_{n2} & \cdots & \alpha_n - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (2.44)$$

クーロン積分値 $\alpha_1 = \alpha_2 = \cdots = \alpha_0$ のときには、各原子のエネルギー準位が縮重する。分子の対称性が高い程、このようなエネルギー縮重を生じる。

以上のように展開係数 $\{C_i\}$ を用いて AO から MO を表現する手法を原子軌道の線形結合 (Linear Combination of Atomic Orbital, LCAO) 近似と呼び、これを用いて波動方程式を解く手法を LCAO-MO 法と呼ぶ^[75]。

② Hückel 法(半経験的分子軌道法)

分子軌道計算には、Hückel-MO(Hückel Molecular Orbital, HMO)法^[76]と非経験的 MO 法が用いられる。HMO 法はクーロン積分などの積分に実験値を用いて計算するため、半経験的 MO 法とも呼ばれる。前者は上述したような LCAO 近似を用い、後者は縮約基底と呼ばれる波動関数を用いる。非経験的 MO 法は、計算のパラメータに一切実験値を用いず、量子的な効果を顕に取り入れて計算を行なうため、半経験的 MO 法よりも計算精度が高いという利点がある。その一方で計算時間の長期化や波動関数の複雑化などの問題点がある。HMO 法は電子間反発などの現象を顕に取り扱えないが、ほとんどの化学現象は波動関数の位相と空間的広がり(球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ と動径波動関数 $R_{n,l}(r)$)によって決まるため、HMO 法でも分子軌道を上手く表現できる。また現在では、 π 電子系しか表現できない HMO 法を σ 電子系にも適用できるように拡張した拡張 HMO(Extended Hückel MO, EHMO)法が用いられる^[77]。

・Slater 行列

粒子の同一性から電子の位置座標を交換したときにも、系を表現する波動関数が元の波

動関数と一致しなければならない。電子はフェルミオンということから、粒子の交換に際して波動関数の符号が反転するという反対称性の性質をもつ。そのため、粒子の交換回数が偶数のときは正、奇数のときは負の値をもつ規格化因子 N を用いて、波動関数 $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ の動径部分 $R_{n,l}(r)$ を下記のように表現しなければならない。

$$R_{n,l}(r) = N r^{n^*-1} e^{-\xi r} \quad (2.45)$$

ここで n^* は有効主量子数と呼ばれ、主量子数 n を修正した値である。また ξ は軌道指数と呼ばれ、 $\xi = (Z - s) / n^* a_B$ と定義される (Z : 原子番号、 s : 遮蔽定数、 $a_B = 0.529 \text{ \AA}$: Bohr 半径)。この遮蔽定数は、遮蔽効果(原子核からの Coulomb 引力が他の電子からの影響で弱められる効果)を表現している。

このように Coulomb 力および軌道の広がり表現したものを Slater 軌道(Slater Type Orbital, STO)という。この軌道関数は最外殻軌道の状態を高精度で表現できるため、化学結合を上手く説明することができる^[78]。

・Hückel 近似

HMO 法では、3つの近似を取り入れて MO を計算する手法であり、計算の単純化を行なっても系の性質を失わないため、現在でも用いられている。特に π 電子系であるカーボンナノチューブやフラーレンといったものに適用されることが多い。また Hückel 近似と同様に π 電子にのみ着目して計算を行なう近似法を Tight Binding (TB) 近似という^[79]。

Hückel 近似では、 π 電子系だけを取り扱い(第1近似)、重なり積分 S_{ij} は Kronecker のデルタに従って、 $i = j$ のとき $S_{ij} = 1$ 、 $i \neq j$ のとき $S_{ij} = 0$ とする(第2近似)^[80]。また共鳴積分 β_{ij} は隣接原子のみを考慮し、それ以外は 0 として扱う(第3近似)^[80]。

第1近似では σ 電子は π 電子と電子軌道が直交しており、各々のエネルギー準位および軌道の空間的広がりも相対的に小さいため無視することを意味する。第2近似ではエネルギー準位の結合性軌道と反結合性軌道が等しく、 π 軌道のエネルギー準位が対称になることを意味する。これは重なり積分を無視したことによるものであるが、第3近似では隣接原子間の重なり積分が考慮されていることを意味する。これは共鳴積分が重なり積分に比例するため、結果的に第2近似を補間するようになっている。

・半経験的パラメータ

Hückel 法のような半経験的分子軌道法は、外殻・内殻の電子を全て考慮して計算するが、積分に実験で得られた値を用いたり、近似を用いて積分を部分的に無視したりする。Hückel 法のようにエネルギー準位の値にはそれほど計算精度がないが、分子量の大きな系の電子構造(化学反応)予測には優れた面が多い。そのため、数々のハミルトニアン(エネルギー固有値を求めるための関数)が提案され、代表的なものに MNDO(Modified Neglect of

Differential Overlap)法、AM1(Austin Model 1)法、PM3(Parameterization Model 3 of MNDO)法が挙げられる^[81]。

MNDO 法は、Hückel 法と同様に外殻電子を考慮した CNDO(Complete Neglect of Differential Overlap)法から派生したものであり、共役分子のエンタルピー(生成エネルギー)や結合角を正確に予測するために考案された手法である。

AM1 法は、分子間力(van der Waals 力)の斥力を上手く再現するために MNDO 法を拡張した手法である。

PM3 法は、AM1 法と同様の手法であるが、積分計算時の近似パラメータの値が AM1 法と異なっている。そのため、構造最適化時の生成エネルギーに相違が現れるが、物性を予測する精度はほぼ同じである^[82]。

③ 非経験的分子軌道法およびそのパラメータ

非経験的分子軌道(ab initio MO)法とは、元素ごとに決定された AO を用いて、重なり積分、共鳴積分、クーロン積分などを精密に計算する手法である。この手法は波動関数の表現に STO を用いず、GTO(Gaussian Type Orbital)を用いる^[83]。GTO は(2.45)式で表される動径波動関数を、

$$R_{n,l}(r) = N r^{n-1} e^{-ar^2} \quad (2.46)$$

のように表現する。STO では波動関数の変化が $r = 0$ で急激となり、 s, p, d, f 軌道のように軌道の形が変化するほど 2 電子積分の精度が悪くなる。一方、GTO ではこの問題を解決できるため、精度の高い結果が導かれる。特に安定構造やエネルギー準位などの定量的計算に優れており、精度良く実験データを再現できる。

ab initio MO 法の中には、電子相関(電子間の相互作用)を考慮する MP2 法(Møller Plesset 2nd order perturbation theory)と、それを考慮しない HF(Hartree Fock)法が存在する^[84]。

HF 法では、LCAO 近似を用い、展開係数 $\{C_i\}$ を変分原理および Lagrange の未定乗数法から求める。この際、適当な波動関数を設定し、これとハミルトニアン H (Fock 行列)を対角化する。これにより真の波動関数に近い結果が得られるため、これを用いて再度 Fock 行列を対角化する。この計算を行列が変化しなくなるまで続ける。ちなみに、この操作を自己無撞着(Self-Consistent Field, SCF)計算という。また、閉殻構造(1 つの軌道にスピンの異なる 2 個の電子が入る電子構造)を取り扱う場合を RHF(Restricted HF)法、開殻構造(1 つの軌道に 1 つの電子しか入らない電子構造)を取り扱う場合を UHF(Unrestricted HF)法という^[84]。後者の場合は、磁性、励起状態、ラジカルなどの計算で用いられる。

MP2 法では、HF 法で得られた電子状態からの摂動(真のハミルトニアンと Fock 行列の差)を取り入れることで、電子相関を考慮した計算を行なうことができる^[84]。

2.3.5 密度汎関数法

分子の電子状態や遷移構造を計算する際、HF 法では実験データを正確に再現することはできないが計算時間は速い。一方、MP2 法では実験データの再現性は高いが計算時間は莫大となる。そこで、分子間力による相互作用を忠実に再現でき、計算量を削減している手法が密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)である^[85]。この手法は波動関数に擬波動関数(Pseudo-potential, PP)というものを採用している。これはある距離(原子核からの距離)の範囲の電子密度分布を緻密に再現できるように作られており、電子的特性を上手く反映しているため精度の高い結果が得られる。しかし、内殻電子は無視するため、光学遷移などの内殻電子の寄与を計算するためには、MP2 法などの手法を用いなければならない。

2.3.6 非平衡グリーン関数法

非平衡グリーン関数(Non-Equilibrium Green's Function, NEGF)法とは、電極間に挟んだ構造(散乱体)の電子輸送特性を計算する手法である^[86]。この手法は、電子間相互作用や電子-フォノン相互作用によって生じる電子波の励振を計算に取り込むことができる。これは位相の異なる電子波の相関関係を表現することのできる Green 関数を用いることで、電子の伝搬波(進行波、後退波)が正確に表現できるためである(Fig. 2.14)。このとき、Poisson 方程式で電子が外部環境(不純物や電界など)から受ける実効的なポテンシャルを計算し、輸送方程式で与えられたポテンシャルに対して電子密度と電流(電流密度)を計算する。そしてこれら2つの方程式から得られたポテンシャルを SCF 的に解くことで電子輸送特性が求まる。

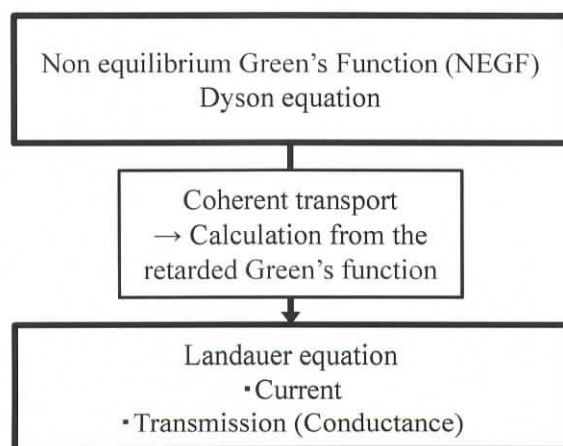


Fig. 2.14 非平衡の電子輸送の計算手順

NEGF 法では、デバイスの固有状態およびキャリア占有度(キャリア密度)が Fermi-Dirac 分布関数によって決定されるため、キャリア密度に Green 関数を適用し、この方程式を解くことで状態密度や電流、コンダクタンスなどの電子輸送特性を求めることができる。

ここで 2 電極に挟まれた測定領域(Fig. 2.15)の電子輸送特性について説明を行なう。このとき、バイアスが印加され、異なるフェルミレベル μ_L, μ_R をもつ電極に測定領域(散乱領域)が接続されている状態を考える。

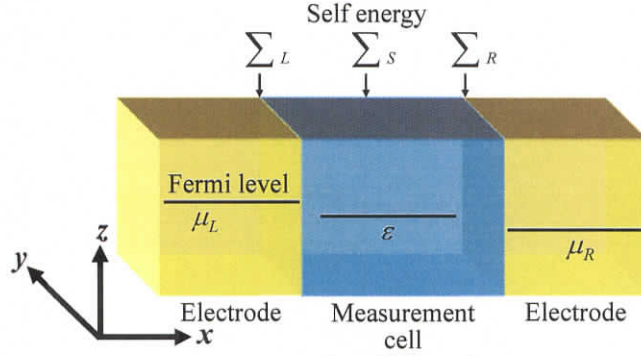


Fig. 2.15 電子輸送モデル

密度行列 $[\rho]$ は 2 つの電極からの電子波の流入に伴うスペクトル関数 $[A(E)]$ によって与えられる。スペクトル関数は、グリーン関数 $[G(E)]$ という伝搬波によって表される。このときのスペクトル関数は、

$$[A(E)] \equiv i([G(E)] - [G(E)]^\dagger) \quad (2.47)$$

のように定義される。伝搬波は進行波と後退波の 2 方向をもち、進行波を先進グリーン関数 $[G(E)]$ 、後退波を遅延グリーン関数 $[G(E)]^\dagger$ という。

またグリーン関数 $[G(E)]$ に、電極の境界面および測定領域の電子散乱項を自己エネルギー $-\sum_{L,S,R}$ という形で下記のように取り込むことで、散乱効果を取り扱うことができる。

$$[G(E)] = [E\Delta - H - (\sum_L + \sum_R + \sum_S)] \quad (2.48)$$

ただし、 E はエネルギー行列、 H はハミルトニアン行列、 Δ は H と同様の次元をもつ単位行列である。

(2.47) 式を孤立スペクトル関数として考え、左右の電極に適用することによって、下記のように密度行列を定義できる。

$$[\rho] = \int \frac{dE}{2\pi} \{F_{FD}(E - \mu_L)[A_L] + F_{FD}(E - \mu_R)[A_R]\} \quad (2.49)$$

(2.49) 式は、各電極のフェルミ分布関数に各電極の状態密度(局所状態密度: $[A(E)]/2\pi$)の

積を全エネルギー空間で積分することにより、単位体積当たりの電子数(密度行列)を求めることができることを意味する。(2.49)式から密度行列が得られると、次式から電流 I が得られる。

$$I = (-2q) \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{J}) \quad (2.50)$$

ただし、 \hat{J} は電流演算子であり、電流の流れる方向に従って決定される。例えば Fig. 2.15 の x 軸方向に着目すれば、 $\hat{J} = -(\hbar/m)(\partial/\partial x)$ のように表現できる。

(2.50)式の他に、測定領域に注入されたエネルギー(自己エネルギー)から電流を求める手法がある。この方法は測定領域を流れる電流の流入出の差分から正味の電流を求めるものである。ここで各電極の自己エネルギー差 Γ を次式のように表現する。

$$\Gamma_L = i(\sum_L - \sum_L^\dagger) \quad (2.51)$$

$$\Gamma_R = i(\sum_R - \sum_R^\dagger) \quad (2.52)$$

上式は測定領域と電極の接続界面におけるエネルギー損失を表し、測定領域からの電子波が電極に漏れることによる固有エネルギーの広がり意味する。

(2.51)式を用いると、測定領域から左電極(Fig. 2.15)へ流出する電流 I_{out} は、

$$I_{out} = -\frac{2q}{\hbar} \int dE \text{Tr}(\Gamma_L \hat{\rho}) \quad (2.53)$$

のように書ける。ここで Γ/\hbar は電子が測定領域から電極に移動する際の速さを表す。また左電極から測定領域に流入する電流は、測定領域と電極が平衡状態にあるとすれば流出する電流と等しくなる。そのため、流入する電流 I_{in} は、

$$I_{in} = -\frac{2q}{\hbar} \int dE \text{Tr}(\Gamma_L \hat{\rho}_L) \quad (2.54)$$

となる。(2.54)式の密度行列 $[\hat{\rho}_L]$ は左電極からの電子流入のみしかないので、このときの密度行列は左電極のみの電子密度から決定される。ただし(2.53)式および(2.54)式の密度行列は、

$$[\hat{\rho}] = \frac{1}{2\pi} \{F_L[A_L(E)] + F_R[A_R(E)]\} \quad (2.55)$$

$$[\hat{\rho}_L] = \frac{1}{2\pi} \{F_L[A_L(E)] + F_L[A_R(E)]\} \quad (2.56)$$

と表現できる。

正味の電流は $I = I_m - I_{out}$ から求めることができ、(2.53)式～(2.56)式を用いると下記のように表現することができる。

$$\begin{aligned} I &= -\frac{2q}{h} \int dE \text{Tr}(\Gamma_L A_R) [F_L - F_R] \\ &= -\frac{2q}{h} \int dE \text{Tr}(\Gamma_R A_L) [F_L - F_R] \end{aligned} \quad (2.57)$$

平衡状態のときには正味の電流はゼロとなる。上式は **Landauer-Büttiker** の式と呼ばれる。これは密度行列を電極部の電子密度から求めるため、(2.50)式よりも顕に電流を計算できない(流れる電流の軌跡を計算することができない)が、密度行列を求める際の計算時間が短く、第一原理法に基づいて計算されるため高精度の結果を得ることができる^[86]。

2.4 結言

本章では、安全かつ円滑に実験を進めるために、構造解析および元素分析に用いる実験装置の原理について概説した。また実験で観測が困難な事象や物性を説明するために有用なコンピュータシミュレーションによる理論的解析手法について概説した。

カーボンナノチューブやフラーレンなどの新たな構造体の発見には、走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡を用いてマクロレベルの構造と原子レベルの構造を直接観察することが重要である。また構造体がナノスケールになる程、原子レベルで物性が変化するため、電子・X線回折や元素分析などを用いて、格子定数や結晶子サイズなどの構造パラメータ、構造内の化学結合状態を解析することがデバイス設計には不可欠であると考えられる。このような構造パラメータの変化は理論計算を用いることで動的に変化を追うことができる。また精度の高い理論を用いることで現実系の物性値を再現・予測することができる。これらにより、新物質・新材料の開発や今後のデバイス応用には、実験と理論の両者を選択することが必要不可欠であるといえる。

第 2 章 参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature* **318** (1985) 162-163.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306** (2004) 666-669.
- [3] S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **354** (1991) 56-58.
- [4] T. W. Ebbesen, Carbon Nanotubes: Preparation and Properties. (1996) pp. 66-73, 91-96, *CRC Press* (London).
- [5] D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, D. Styers-Barnett, H. Hu, B. Zhao, H. Cui, C. M. Rouleau, G. Eres, J. J. Jackson, R. F. Wood, S. Pannala, and J. C. Wells, In Situ Time-Resolved Measurements of Carbon Nanotube and Nanohorn Growth. *Phys. Stat. Sol. (b)* **244** (2007) 3944-3949.
- [6] J. Sun, Z. Guo, and W.-Z. Liang, Harmonic Generation of Open-Ended and Capped Carbon Nanotubes Investigated by Time-Dependent Hartree-Fock Theory. *Phys. Rev. B* **75** (2007) 195438.
- [7] W. J. Hehre, J. Yu, P. E. Klunzinger, and L. Lou, A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. (1998) pp. 101-156, *Wavefunction Inc.*
- [8] W. Y. Kim and K. S. Kim, Carbon Nanotube, Graphene, Nanowire, and Molecule-Based Electron and Spin Transport Phenomena Using the Nonequilibrium Green's Function Method at the Level of First Principles Theory. *J. Comput. Chem.* **29** (2008) 1073-1083.
- [9] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Edge State in Graphene Ribbons: Nanometer Size Effect and Edge Shape Dependence. *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17954-17961.
- [10] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, and K. Kusakabe, Edge State on Hydrogen-Terminated Graphite Edges Investigated by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. B* **73** (2006) 125415.
- [11] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, and Y. Kaburagi, Observation of Zigzag and Armchair Edges of Graphite Using Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **71** (2005) 193406.
- [12] K. A. Ritter and J. W. Lyding, The Influence of Edge Structure on the Electronic Properties of Graphene Quantum Dots and Nanoribbons. *Nat. Mater.* **8** (2009) 235-242.
- [13] H. Fliegl, A. Köhn, C. Hättig, and R. Ahlrichs, Ab Initio Calculation of the Vibrational and Electronic Spectra of trans- and cis-Azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9821-9827.
- [14] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, and G. Orlandi, On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene: S_0 , S_1 , and T_1 . *J. Am.*

- Chem. Soc.* **126** (2004) 3234-3243.
- [15] L. Brzozowski and E. H. Sargent, Azobenzenes for Photonic Network Applications: Third-Order Nonlinear Optical Properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **12** (2001) 483-489.
- [16] A. P. Seitsonen, A. M. Saitta, T. Wassmann, M. Lazzeri, and F. Mauri, Structure and Stability of Graphene Nanoribbons in Oxygen, Carbon, Dioxide, Water, and Ammonia. *Phys. Rev. B* **82** (2010) 115425.
- [17] F. Cervantes-Sodi, G. Csányi, S. Piscanec, and A. C. Ferrari, Edge-Functionalized and Substitutionally Doped Graphene Nanoribbons: Electronic and Spin Properties. *Phys. Rev. B* **77** (2008) 165427.
- [18] 服部敏明, 額額守, 川口健, 吉野明広【編】, 機器分析ナビ. (2006) pp. 16-32, 129-132, 化学同人.
- [19] A. Yoshida, Scanning Electron Microscope (SEM), *TANSO* **141** (1990) 56-69 [in Japanese].
- [20] M. Shiraishi, Electron Diffraction, *TANSO* **189** (1999) 197-202 [in Japanese].
- [21] 遠藤守信, 白石稔, 押田京一, マイクロ解析技術と最近の炭素研究. 高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)、電子線エネルギー損失分光(EELS)と走査型トンネル顕微鏡(STM). *TANSO* **144** (1990) 194-209.
- [22] G. Katagiri, Raman Spectrum for Carbon Materials. *TANSO* **183** (1998) 168-172 [in Japanese].
- [23] M. Osada and M. Kakihana, Application of Raman Spectroscopy to Characterization of Carbon-Based Materials: Recent Advances and Their Applications to Nano-Carbons. *TANSO* **228** (2007) 174-184 [in Japanese].
- [24] H. Zabel and S. A. Solin (Eds.), Graphite Intercalation Compounds I. Structure and Dynamics. (1990) pp. 169-172, *Springer-Verlag* (London).
- [25] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza-Filho, and R. Saito, Raman Spectroscopy on Isolated Single Wall Carbon Nanotubes. *Carbon* **40** (2002) 2043-2061.
- [26] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Synth. Met.* **103** (1999) 2555-2558.
- [27] H. Fujimoto, Recent X-ray Diffraction Theory for the Structural Analysis of Carbon Material and the Next-Generation Perspective. *TANSO* **228** (2007) 185-194 [in Japanese].
- [28] J. D. Watson and F. H. C. Crick, The Structure of DNA. *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.* **18** (1953) 123-131.
- [29] M. F. Perutz, M. G. Rossmann, ANN F. Cullis, H. Muirhead, G. Will, and A. C. T. North, Structure of Hæmoglobin: A Three-Dimensional Fourier Synthesis at 5.5 Å. Resolution, Obtained by X-Ray Analysis. *Nature* **185** (1960) 416-422.
- [30] Y. Zhou, J. H. Morais-Cabral, A. Kaufman, and R. MacKinnon, Chemistry of Ion Coordination and Hydration Revealed by a K⁺ Channel-Fab Complex at 2.0 Å Resolution. *Nature* **414** (2001) 43-48.

- [31] B. E. Warren, X-Ray Diffraction. (1990) pp. 75-83, 85-93, *Addison-Wesley Pub. Co. Inc.* (USA).
- [32] T. Nonaka, Time-Resolved Laue Crystallography as a Technique to Study the Structural Dynamics of Proteins. *J. Crystallogr. Soc. Jpn.* **38** (1996) 35-40.
- [33] 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫 【監修】, 機器分析のてびき③. (2009) pp. 73-88, 化学同人.
- [34] 炭素材料学会 【編】, 最新の炭素材料実験技術(分析・解析編). (2001) pp. 38-43, 120-127, リアライズ社(Sipec).
- [35] L. Lai, J. Lu, L. Wang, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, Y. Chen, H. Li, Z. Gao, G. Li, W. N. Mei, Y. Maeda, T. Akasaka, and S. Sanvito, Magnetism in Carbon Nanoscrolls: Quasi-Half-Metals and Half-Metals in Pristine Hydrocarbons. *Nano Res.* **2** (2009) 844-850.
- [36] I. Ioka, S. Yoda, and T. Konishi, Plastic Strain Caused by Contraction of Pores in Polycrystalline Graphites. *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.* **38** (1989) 1247-1253 [in Japanese].
- [37] N. Iwashita, Report for Round Robin Test of Revised XRD Gakushin-Method. *TANSO* **231** (2008) 30-41 [in Japanese].
- [38] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. M. D. Brown, and T. McNally, Surface-to-Depth Analysis of Functionalized Multi-Wall Carbon Nanotubes (FMWCNTs). *Fullerene, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **13** (2005) 477-484.
- [39] A. Nikitin, H. Ogasawara, D. Mann, R. Denecke, Z. Zhang, H. Dai, K. Cho, and A. Nilsson, Hydrogenation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 225507.
- [40] Y. Shibuta and S. Maruyama, Molecular Dynamics Simulation of Formation Process of Single-Walled Carbon Nanotubes by CCVD Method. *Chem. Phys. Lett.* **382** (2003) 381-386.
- [41] D. Umadevi and G. N. Sastry, Quantum Mechanical Study of Physisorption of Nucleobases on Carbon Materials: Graphene versus Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 1572-1576.
- [42] T. Kupka, M. Stachów, M. Nieradka, and L. Stobiński, DFT Calculation of Structures and NMR Chemical Shifts of Simple Models of Small Diameter Zigzag Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs). *Magn. Reson. Chem.* **49** (2011) 549-557.
- [43] S. Joseph, R. J. Mashl, E. Jakobsson, and N. R. Aluru, Electrolytic Transport in Modified Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **3** (2003) 1399-1403.
- [44] G. Hummer, J. C. Rasaiah, and J. P. Noworyta, Water Conduction through the Hydrophobic Channel of a Carbon Nanotube. *Nature* **414** (2001) 188-190.
- [45] 榑原和久, コンピュータで分子の形をみる. (2005) pp. 2-5, 26-30, 裳華房.
- [46] T. Miwa and K. Machida, Molecular Mechanics Calculations for Aliphatic Ethers Including the Simulations of Infrared and Raman Spectra. *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7733-7739.
- [47] J.-H. Lii and N. L. Allinger, Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 2.

- Vibrational Frequencies and Thermodynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8566-8575.
- [48] N. L. Allinger, MM2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V_1 and V_2 Torsional Terms. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127-8134.
- [49] J. H. Lii and N. L. Allinger, The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 3. The van der Waals' Potentials and Crystal Data for Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8576-8582.
- [50] 深海龍夫, 脇若弘之, 基礎 電気磁気学. (2002) pp. 2-16, 昭晃堂.
- [51] J. P. Hansen and L. Verlet, Phase Transitions of the Lennard-Jones System. *Phys. Rev.* **184** (1969) 151-161.
- [52] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii. *Phys. Chem.* **68** (1964) 441-451.
- [53] M. Möllhoff and U. Sternberg, Molecular Mechanics with Fluctuating Atomic Charges – A New Force Field with a Semi-Empirical Charge Calculation. *J. Mol. Model* **7** (2001) 90-102.
- [54] U. Burkert and N. L. Allinger, Molecular Mechanics. (1982) pp. 68-74, *Am. Chem. Soc.* (Washington D.C.).
- [55] R. Battiti, First- and Second-Order Methods for Learning: Between Steepest Descent and Newton's Method. *Neural Comput.* **4** (1992) 141-166.
- [56] M. R. Hestenes and E. Stiefel, Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **49** (1952) 409-436.
- [57] R. P. Goldstein and R. B. Stanfield, Flexible Method for the Solution of Distillation Design Problems using the Newton-Raphson Technique. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **9** (1970) 78-84.
- [58] R. Delgado-Buscalioni and P. V. Coveney, An Algorithm for Particle Insertion in Dense Fluids. *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 978-987.
- [59] W. Craig and C. E. Wayne, Newton's Method and Periodic Solutions of Nonlinear Wave Equations. *Commun. Pure Appl. Math.* **46** (1993) 1409-1498.
- [60] W. Cui, F. Li, and N. L. Allinger, Simulation of Conformational Dynamics with the MM3 Force Field: The Pseudorotation of Cyclopentane. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 2943-2951.
- [61] L. Verlet, Computer "Experiments" on Classical Fluids. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* **159** (1967) 98-103.
- [62] N. S. Martys, Velocity Verlet Algorithm for Dissipative-Particle-Dynamics-Based Models of Suspensions. *Phys. Rev.* **59** (1999) 3733-3736.
- [63] M. Tuckerman and B. J. Berne, Reversible Multiple Time Scale Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 1990-2001.
- [64] L. Reatto, D. Levesque, and J. J. Weis, Iterative Predictor-Corrector Method for Extraction of the Pair Interaction from Structural Data for Dense Classical Liquids. *Phys. Rev.* **33** (1986) 3451-3465.

- [65] C. W. Gear, The Simultaneous Numerical Solution of Differential–Algebraic Equations. *IEEE Trans. Circuit Theory* **18** (1970) 1-20.
- [66] C. W. Gear, Parallel Methods for Ordinary Differential Equations. *Calcolo* **25** (1988) 1-20.
- [67] H. P. Hratchian and H. B. Schlegel, Accurate Reaction Paths using a Hessian Based Predictor–Corrector Integrator. *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 9918-9924.
- [68] B. Hess, H. Bekker, H. J. C. Berendsen, and J. Fraaije, A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations. *J. Comput. Chem.* **18** (1997) 27-42.
- [69] J. A. Snyman, The LFOPC Leap-Frog Algorithm for Constrained Optimization. *Comput. Math Applic.* **40** (2000) 1085-1096.
- [70] D. W. Heermann, シミュレーション物理学. (1990) pp. 18, *Springer Verlag* (Tokyo).
- [71] J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins, The Lennard-Jones Equation of State Revisited. *Mol. Phys.* **78** (1993) 591-618.
- [72] R. D. Skeel, I. Tezcan, and D. J. Hardy, Multiple Grid Methods for Classical Molecular Dynamics. *J. Comput. Chem.* **23** (2002) 673-684.
- [73] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter—Wave Functions and Density Functionals. *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1253-1266.
- [74] J. Werschnik, E. K. U. Gross, and K. Burke, Time-dependent Density Functional Theory: Past, Present, and Future. *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 1-9.
- [75] 齋藤理一郎, 量子物理学. (2006) pp. 120-126, 培風館.
- [76] W. Kutzelnigg, What I Like About Hückel Theory. *J. Comput. Chem.* **28** (2006) 25-34.
- [77] A. M. Schaffer, M. Gouterman, and E. R. Davidson, Extended Hückel Calculations on Metal Phthalocyanines and Tetrazaporphins. *Theoretica. Chimica. Acta.* **30** (1973) 9-30.
- [78] E. R. Davidson and D. Feller, Basis Set Selection for Molecular Calculations. *Chem. Rev.* **86** (1986) 681-696.
- [79] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes. (1998) pp. 17-33, *Imperial College Press*.
- [80] 友田修司, Frontier Orbitals Control the World of Molecules. (2007) pp. 83, 講談社サイエンティフィク.
- [81] J. J. P. Stewart, Optimization of Parameters for Semiempirical Methods IV: Extension of MNDO, AM1, and PM3 to More Main Group Elements. *J. Mol. Model.* **10** (2004) 155-164.
- [82] M. Karelson, A. R. Katritzky, and M. C. Zerner, AM1, PM3, and MNDO Calculations of Radical Formation Energies in the Gas Phase and in Solution. *J. Org. Chem.* **56** (1990) 134-137.
- [83] B. Roos and P. Siegbahn, Polarization Functions for First and Second Row Atoms in Gaussian Type MO-SCF Calculations. *Theoretica. Chimica. Acta.* **17** (1970) 199-208.
- [84] A. P. Scott and L. Radom, Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock,

- Møller-Plesset Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semi-empirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16502-16513.
- [85] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. (2004) pp. 49-72, *Springer Verlag* (Tokyo).
- [86] S. Datta, Quantum Transport Atom to Transistor. (2008) pp. 4-40, 66-79, 101-123, 丸善.

第 3 章

カーボンナノスクロールの合成と構造解析

第3章 カーボンナノスクロールの合成と構造解析

3.1 緒言

カーボンナノスクロール(Carbon Nanoscroll, CNS)の合成法には、第1章で述べたように、グラファイト層間化合物(Graphite Intercalation Compounds, GIC)を層剥離することで合成する方法^[1-3]、 SiO_2 基板上でグラフェンを化学的剥離することで合成する方法^[4]、カーボンナノチューブの合成と同様の化学気相成長(Cheical Vapor Deposition, CVD)法^[5]やアーク放電法により合成する方法^[6]などがある。しかし、GIC の層剥離法や CVD 法・アーク放電法では、CNS 合成時の不純物の大量残留や CNS の単離が困難であり、CNS の物性評価に至っていない。またグラフェンの化学的剥離法は、バルク量の回収ができないため定量的な物性評価が行われていない^[4]。これらの理由により、CNS の優れた可逆的構造変化や量子効果を観測できず、デバイス応用に至っていないのが現状である。このため一刻も早い高純度の CNS の大量合成法の確立が求められている。そこで本研究では、グラファイト層の急激な拡張・歪みが層の巻物化の促進に重要であると考え、グラファイトを母材として CNS の大量合成と高純度化を目指した。

本章では2章で記した装置を用いて、合成した CNS の構造解析を行ない、考察・検討を行なった。また分子動力学計算を行ない、CNS の合成メカニズムについて検討・考察を行なった。次節では CNS の合成方法、構造解析に用いた装置の測定条件、シミュレーション条件、構造解析結果などについて順に示す。

3.2 高純度カーボンナノスクロールの大量合成法

グラファイト層の巻物化には、グラファイトの層間距離が広い方が通常のグラファイト結晶よりも1枚のグラフェンに剥離しやすいため^[1-3]、本研究では K-GIC^[7]と酸化グラファイト(Graphite oxide, GO)^[8]を母材として採用した。そしてグラファイト層の剥離には、剥離効果の高いイソプロピルアルコール(Isopropyl alcohol, IPA)^[4]を利用した。

また CNS の合成として、グラフェンを急激に湾曲させ、構造の折り込み時に働く van der Waals 力により巻物化を促進することで CNS の大量合成を達成できると考え、IPA 中で K-GIC や GO に対して強酸化処理を施した。通常、酸化処理された材料は構造表面に酸素官能基が付着すると考えられる。しかし、ヒドラジンなどの還元剤を用いることで容易に酸素官能基を除去できる^[9]。これにより合成した CNS の高純度化を図った。次項では本研究で用いた CNS の合成実験の手順を説明する。

3.2.1 酸化グラファイトを用いたカーボンナノスクロールの合成

この方法による CNS の合成には GO を母材として用いるため、まず GO の合成を行なう必要があった。GO はグラフェン表面またはエッジに C-O, C=O, O-C=O 基などの酸素官能基が付与されており部分的に sp^3 結合をもつため、グラファイトよりも積層距離が広い材料である。GO の合成には他の手法に比べて酸化度の高い Hummers 法^[8]を用いたため、本節では GO の合成手順とそれを用いた CNS の合成手順について述べる。

① 酸化グラファイトの合成手順

500 mL 用のナスフラスコに粉末グラファイト(Wako 製, 強熱残分~20.0 %)を 5 g、硝酸ナトリウム(Aldrich 製, 99.995%)を 1g 入れ、100 mL の濃硫酸(Aldrich 製, 96~98%)を少しずつ加えた。そして 0°C で冷却をしながら、スターラーで 250 rpm, 10 分間攪拌を行なった。その後、10 g の過マンガン酸カリウム(Aldrich 製, ~99.0%)を少しずつ溶液中に投入した。反応がおさまった後、室温で 48 時間放置し、酸化を促進させた。いずれの工程もドラフトチャンバー内で行なった。

未反応の過マンガン酸カリウムを溶解するために、その溶液を蒸留水に入れ、30 分間反応させた。また過マンガン酸カリウムを硫化マンガンとして取り出すために、過酸化水素水を溶液中に気泡が生じなくなるまで加え、反応させた。その後、吸引濾過を行ない、濾過液の pH が 7 程度になるまでメタノールで何度も洗浄を行なった。

得られた粉末を 70°C で 24 時間真空乾燥させ赤褐色の GO 粉末を得た。

② 酸化グラファイトを用いたカーボンナノスクロールの合成手順

Fig. 3.1 に GO を用いた際の CNS の合成手順を図示した。CNS の合成法は次の通りである。

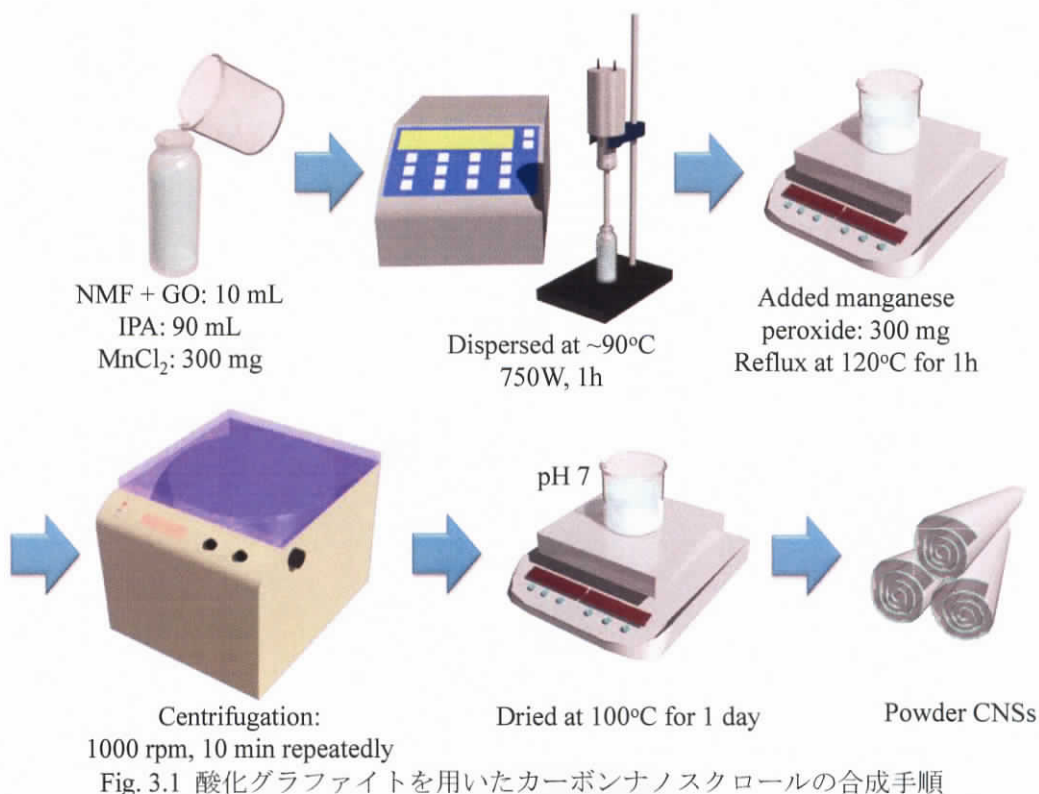
①で得られた 200 mg の GO と 10 mL の N-Methylformamide (NMF, Aldrich 製)を 50 mL のサンプル管瓶に入れ、800 rpm で 2 週間攪拌を行なった。これにより、GO の層間に有機溶媒を挿入し^[10]、さらなる層間距離拡大を図った。

この溶液(10 mL)と 90 mL の IPA(関東化学製)を 110 mL 用のサンプル管瓶に入れ、750 W チップの超音波分散機(Sonics 製, VCX-750)で 80~90°C、1 時間超音波分散を行なった。この際、更なる GO の酸化・構造変化を図るために 300 mg の塩化マンガン(II)-四水和物(Aldrich 製)を加えながら超音波分散を行なった。超音波分散後、150 mg の過マンガン酸カリウム(Aldrich 製)を混濁液に加え、120°C で 1 時間還流させて強酸化処理を施した。

得られた赤褐色の溶液を 1000 rpm で 10 分間遠心機にかけ、上澄み液を除去した。そして除去した分だけ IPA を補填し、溶液の pH が 7 程度になるまでこの工程を繰り返した。

中性になった溶液を 100°C で 24 時間乾燥させ固体試料を得た。これを 1 分間スパチュラで裏漉しするように粉碎し粉末状の試料を得た。

ここで得られた試料に対し構造解析を行なった。この試料の I.D.を以後 GO-CNS とする。



3.2.2 カリウム-グラファイト層間化合物を用いた カーボンナノスクロールの合成

この方法による CNS の合成には K-GIC を母材として用いるため、本節ではまず K-GIC の合成手順について説明を行なう。そして、K-GIC を用いた CNS の合成手順について説明を行なう。

① カリウム-グラファイト層間化合物の合成手順

K-GICはガラス管内にグラファイトとカリウムを真空封入・加熱することで合成できる^[11]。そのため、Fig. 3.2 に示すように、Ar 雰囲気中のグローブボックス内で、外径 15 mm, 厚み

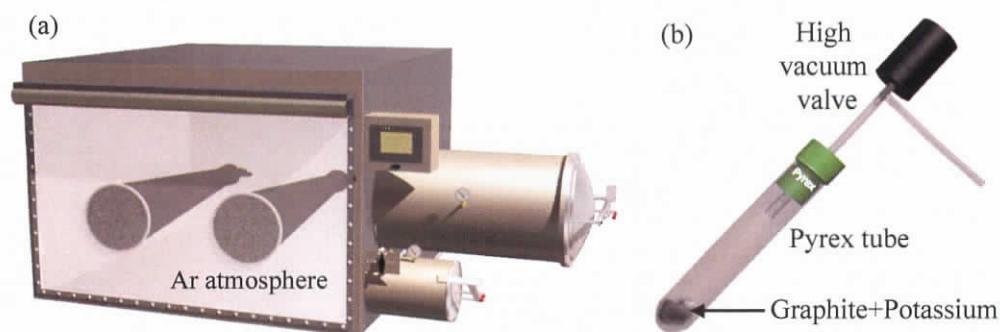


Fig. 3.2 カリウム-グラファイト層間化合物の合成手順
(a) グローブボックスの外観, (b) グラファイトとカリウム金属の真空封入

1.2 mm の Pyrex ガラス管に 102 mg のカリウム金属(Aldrich 製, 99.95%)と 250 mg のグラファイト粉末(Wako 製, 強熱残分~20.0%)を真空封入し、これを 200°C で 3 日間保持することで金色の K-GIC 粉末が得られた。この際、第 1 ステージの K-GIC が得られるような割合でグラファイトとカリウムを Pyrex ガラス管に封入した。

② カリウム-グラファイト層間化合物を用いた

カーボンナノスクロールの合成手順

K-GIC は空気中では酸化しやすいため、Ar 雰囲気中のグローブボックス内で CNS の合成過程の一部を行なった。まず 110 mL 用のサンプル管瓶に 250 mg の塩化マンガン(II)-四水和物(Aldrich 製)と 80 mL の IPA(関東化学製)を入れ、 MnCl_2 をこの溶液に溶解させた。ここに冷却していない K-GIC 粉末を 300 mg 入れ、GIC の層間に MnCl_2 を挿入した。そして、反応中の溶液をすぐにグローブボックスから取り出し、オゾン発生装置(コトヒラ工業株式会社製, KLO-01A)を用いて 500 mL/min でオゾンバブリングを 3 時間行なった。この酸化処理により、更なる層間の拡大・構造変化を促した。

オゾンバブリング終了後、その溶液に対し、1000 rpm で 10 分間遠心分離を行ない、上澄み液の除去を行なった。この工程を溶液の pH が 7 になるまで繰り返し行ない、中性の溶液を 100°C で 24 時間乾燥させた。

ここで得られた黒色の粉末状試料に対して、構造解析を行なった。またこの試料の I.D. を以後 GIC-CNS とする。

3.2.3 カーボンナノスクロールの高純度化

CNS の合成には金属や酸化物を多く用いているため、CNS 生成後に不純物が残留する可能性が高い。そこで、金属化合物の除去には塩酸(関東化学, 濃度 35%)を用い、酸素官能基の除去にはヒドラジンを用いた。この際、100 mg の試料に対して、塩酸を 10 mL, ヒドラジンを 5 mL 入れ 1 時間反応させた後、吸引濾過と蒸留水による洗浄(1 L)を行ない、真空乾燥機で 100°C、24 時間乾燥させた。この処理を行なった試料の I.D. を以後 c-GO-CNS, c-GIC-CNS とする。

3.3 カーボンナノスクロールの構造解析の条件

CNS の構造解析には 2 章で述べた解析装置を用いた。まず CNS の外形を把握するために電界放出型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)と CNS の表面構造および内部構造を解析するために透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)を用いた。そして、結晶子サイズや層間距離などの構造パラメーターを見積もるために X 線回折(X-ray diffraction, XRD)装置や、構造中の格子欠陥を評価するために Raman 分光

分析装置を用いた。構造内の結合形態や不純物量の評価には、X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Microscopy, XPS)分析装置を用いた。またエネルギー分散分光法(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)を用いて、TEM 内で単一の CNS の元素分析を行なった。次項では本研究で用いた実験装置の測定条件について記載する。

3.3.1 電子顕微鏡の測定条件

FE-SEM による構造観察には、日本電子社製の JSM-6335FS を用いた。構造観察時にはグラフェンほど試料が薄いがないため、試料への電子透過は少ないと考え、加速電圧を 5 または 10 kV, 作動距離を 4mm に設定した。

TEM による構造観察には、日本電子社製の JEM-2100F を用いた。この TEM は像の分解能を高めるために、球面収差補正装置(GmbH 製, CEOS)を搭載している。加速電圧は電子線による試料の損傷を少なくするために、80 kV に設定した。

3.3.2 X 線回折の測定条件

XRD による構造パラメーターの測定には、理学製の RINT2000 を用いた。炭素材料の構造パラメーター解析には学振法^[12]が有効であるが、本研究では装置の構成上、管電圧・電流の変更ができないことにより学振法を用いなかった。測定条件として、X 線の管電圧は 40 kV, 電流は 20 mA とし、スキャンスピードは 0.75 °/min を採用した。

3.3.3 Raman 分光分析の測定条件

Raman 分光による結晶性の評価には、Renishaw 製の inVia Reflex 532 を用いた。今回、不純物および炭素構造の結晶性評価を行なうために、レーザー波長には 532 nm(レーザーのエネルギーが高いもの)を採用した。また得られた試料の粒子サイズが小さかったため、光学顕微鏡のレンズには、最大倍率の 100 倍を採用した。使用したレーザーの出力は最大値の 1 % に設定した。これにより試料の損傷を抑えた。

3.3.4 X 線光電子分光分析の測定条件

XPS による元素分析には、Kratos 製の Axis-Ultra を用いた。試料の測定は全元素の存在を確認した後、ピークが観測された元素の詳細な測定を行なった。この際、管電圧は 15 kV とし、管電流は 15 mA とした。試料室内の不純物を除去するために、試料導入前にこれらの条件で試料室を 10 分間エージングし、その後、試料の導入を行なった。

3.4 カーボンナノスクロールの理論的構造解析の条件

CNS の合成実験では、グラファイト層の巻物化のプロセスを直接観察することができないため、計算化学を用いて溶液中におけるグラファイト層の動的挙動を理論的に解析した。この際、CNS の合成実験と同条件を用いて分子動力学(Molecular Dynamics, MD)計算を行ない、微視的な挙動から構造解析を行なった。次項では、本研究で用いたコンピュータの性能、MD 計算の条件、計算モデルについて記述する。

3.4.1 コンピュータの性能

本シミュレーションでは、CNS の合成実験の条件を MD 計算に適用するため、原子数が膨大となり、計算時間も莫大となることが予想される。そのため、電気陰性度により電子相互作用を考慮した古典 MD 法を用いることで、第一原理法や半経験的手法よりも原子数を多く扱うことができ、また計算時間を抑えることができると考えた。これにより、1 台の高性能コンピュータで MD 計算を行なった。

今回の計算に用いたコンピュータの性能を下記に示す。

CPU: Intel (R) Core (TM) i7 CPU960 3.20 GHz

メモリ: 24.0 GB

HDD: 1 TB

Ethernet: Gigabit Ethernet

OS: Windows 7 Ultimate

3.4.2 分子動力学計算プログラムおよび計算条件

本研究では、2 つの計算化学ソフトウェアを利用した。

モデルの作成には Hypercube 社が提供している化学計算プログラムパッケージである *HyperChem. Professional ver. 7.0.1* を用いた。構造最適化には古典力場である MM+法および CHARMM 法を用いた^[13]。

CNS の合成シミュレーションには、古典 MD 計算プログラムパッケージ: *XenoView ver. 3.7* を用いた^[14]。XenoView は塩化マンガンおよびカリウム等の結合状態や相互作用を再現できる無撞着原子価力場(Consistent Valence Force Field, CVFF)を利用している^[15,16]。

今回、MD 計算の条件として、CNS の合成実験の条件に合わせて下記のものを利用した。

・カットオフ半径

カットオフ半径は原子または分子間の相互作用の及ぶ距離を示す。以前行なった研究(修士論文)では水分子とイオンの第 1 殻の溶媒和半径が 4 Å であり、第 2 殻の溶媒和半径が 7 Å

であった。今回のシミュレーションでは水分子の代わりに IPA を用いているが、同様の溶媒と構造をとると仮定して、カットオフ半径を 7 \AA とした。このとき CNS のユニットセルはカットオフ半径が基本セルからはみ出さないように、 x, y, z 全方向に対して 14 \AA 以上とした。ユニットセルの大きさは GO-CNS と KGIC-CNS で異なるためモデルの説明時に示す。

・温度

CNS の合成実験の条件では GO-CNS の場合、還流時の温度が 120°C であるため、計算条件にも同じ温度を採用した。KGIC-CNS の場合、加熱は行なっていないため、計算条件として室温(27°C)を採用した。

・タイムステップと総ステップ数

今回の計算ではグラファイト層の構造変化を高精度で観察するために、タイムステップを 0.1 fs に設定し、系が完全な平衡状態となる 1000 ps ($10,000,000$ ステップ)まで計算を行なった。

・周期境界条件

今回のシミュレーションでは、溶液中の分子の状態を表現するために、 x, y, z 方向全てに対して周期境界条件を適用した。

3.4.3 計算モデル

3.2 節で述べたように、CNS の合成に用いる材料は GO-CNS と KGIC-CNS で異なり、各々グラファイト層の巻物化のメカニズムも異なると考えられる。そのため、計算モデルも各々の実験条件に合わせることで CNS 合成時の微視的構造解析を行なうことができる。本項では GO-CNS と KGIC-CNS の計算モデルの条件について示す。

① 酸化グラファイトを用いたカーボンナノスクロールの計算モデル

Hummers 法によって合成した GO の場合、層間距離が $\sim 9 \text{ \AA}$ ^[18]であり、層間に分子を挿入することで更に層間距離が広がる^[19]と考えられる。そのため、GO 表面では分子が自由に移動できると考えられる。そこで、1 枚の GO シートの周りに、酸化度の高いマンガンと IPA が存在する計算モデルを採用した。今回実験で用いた IPA は脱水処理を行なっていないため、水分子も存在することが予想され、計算モデルにも水分子を追加した。水分子の数は IPA と H_2O の分子量比率から計算した。この際、IPA は原子数が水分子の 4 倍であったため計算時間を短縮する目的で、IPA の代わりに水分子の量を IPA の 10 倍(280 分子)とした。GO の長さ(CNS の円筒の長さ)は、CNS が形成されるように、2 層カーボンナノチューブと同じ円周長(原子数)で表現される 80 \AA とした。これは 1.5 巻の CNS に相当する。またグラフェ

ンナリボン(Graphene Nanoribbon, GNR)を表現するために、幅の長さは円筒の長さの約 1/5 倍の 18 Å とした。

GO 層間に種々の分子が挿入されたとして、層間距離を 15 Å としたため、積層方向のセルは 30 Å とした。また溶液中では分散性が高いため、幅方向に対しては GO が凝集していないと考え、幅方向のセルの長さも 30 Å とした。GNR の長手方向のセルの大きさは、幅方向と同様に GO の凝集がないと考え、GO シート間の相互作用の及ばない長さである 88.5 Å とした。つまり、ユニットセルとして、 $(x, y, z) = (30, 30, 88.5)$ Å を採用した。

以上の条件を適用した計算モデルを Fig. 3.3 に示す。

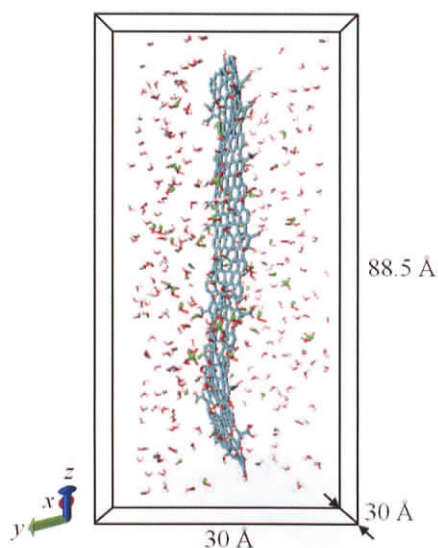


Fig. 3.3 酸化グラファイトを用いたカーボンナノスクロールの計算モデル
(青: 炭素, 赤: 酸素, 白: 水素, 緑: マンガン)

Fig. 3.3 のモデルは、事前に *HyperChem* を用いて CHARMM 法で構造最適化を行なったものである。この際、IPA は GO 表面に集まりやすく、水分子は均一にセル内に広がった。

② カリウム-グラファイト層間化合物を用いた

カーボンナノスクロールの計算モデル

K-GIC を実験的に合成した際には、金色粉末として得られたため、第 1 ステージ^[11]をとっていると考えられる。そのため、計算モデルにも AAAA 積層している K-GIC^[20]を用いた。この際、AAAA 積層であるため、グラフェンは 4 枚の積層とし、グラフェンの長さと同様は GO-CNS と同様の 80 と 18 Å を採用した(Fig. 3.4)。

K-GIC の合成実験で利用した IPA にモレキュラーシーブ 4A で脱水処理を施すことで、カリウムと水の急激反応を抑制したため、計算モデルは水分子を全体量の 1%に設定した。また実験ではオゾンバブリングによる酸化処理を行なったため、オゾン分子を IPA と等量の 44 個配置した。塩化マンガン分子と GIC 層間のカリウムを反応させるために実験よりも高濃度とし、塩化マンガン分子は 22 個配置した。

溶液分子は K-GIC のエッジから進入すると考え、K-GIC の周囲に多くの分子を配置したため、グラフェン平面方向のセルは GO-CNS よりも大きくとった。また AAAA 積層したグラフェン 4 枚の挙動をみるために、積層方向に対しては孤立系として考え、積層方向のセルも GO-CNS よりも大きくした。すなわち、ユニットセルとして、 $(x, y, z) = (45, 90, 60)$ Å を採用した。

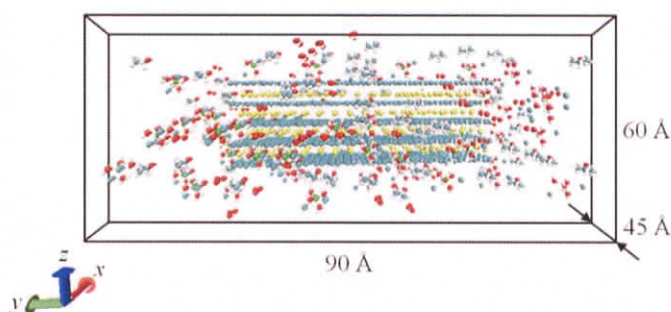


Fig. 3.4 カリウム-層間化合物グラファイトを用いたカーボンナノスクロールの計算モデル
(青: 炭素, 赤: 酸素, 白: 水素, 緑: マンガン, 黄: カリウム)

3.5 カーボンナノスクロールの合成実験結果

3.2 節で述べた 2 つの手法により CNS の合成を行なったため、本節では、各々の手法で合成した CNS の構造解析結果を示す。

3.5.1 電界放出型走査電子顕微鏡による試料観察

Fig. 3.5 に FE-SEM による GO-CNS の表面観察像を示す。また Fig. 3.6 に GIC-CNS の表面観察像を示す。

Fig. 3.5 および Fig. 3.6 の(a)より、GO-CNS の方が GIC-CNS よりもグラファイトのような多角形状の薄片が少なくなった。また Fig. 3.5 と Fig. 3.6 の(b)より、いずれの試料も薄片の表面には繊維状物質が凝集していることが観察されたが、GO-CNS の方が GIC-CNS よりも均一に繊維状物質が分布した。薄片の像を拡大すると(Fig. 3.5 と Fig. 3.6 の(c, d))、いずれの試料も直径が 20 nm、長さが 1 μ m 程度のもが多く存在した。この際、GO-CNS は Fig. 3.5 (c)の挿入図および(d)に示すような球状の物質が多く確認された。このため、GO-CNS は GIC-CNS よりも多くの不純物を有することが示唆される。

ここで、各々の試料の SEM 像 200 枚から、直径の平均値と標準偏差を見積もると、GO-CNS は 24.6 ± 10.8 nm となり、GIC-CNS は 18.6 ± 8.9 nm となった。また長さは、GO-CNS が 200~1500 (平均 800) nm、GIC-CNS が 800~3000 (平均 1600) nm となった。長さに関して、いずれの試料もバラつきが大きく標準偏差が算出できなかった。アスペクト比は最大直径と平均長を用いると、GO-CNS が 22.6、GIC-CNS が 58.2 となり、GO-CNS は GIC-CNS よりも直径が大きく、長さが短いことがわかる。これにより、GO-CNS は GIC-CNS よりも繊維

第3章 カーボンナノスクロールの合成と構造解析

同士の絡み合いが少なく、孤立分散させやすい試料であることがわかる。多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon Nanotube, MWCNT)のアスペクト比は 800 以上であり^[21]、MWCNT に比べて CNS のアスペクト比は 1/10 以下であるため、CNT よりも CNS は分散性が高いと考えられる。

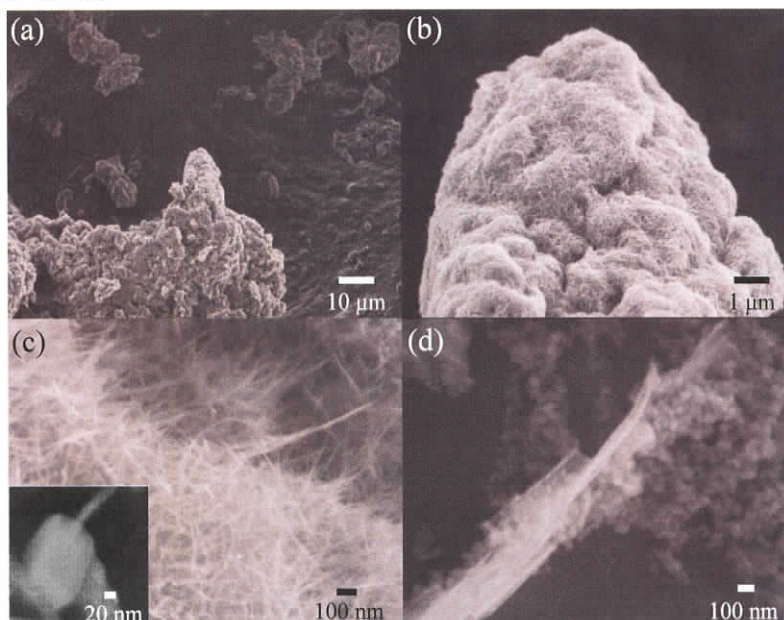


Fig. 3.5 GO-CNS の走査電子顕微鏡像 (10 kV)

(a, b) 全体像, (c, d) 拡大像

(c)の挿入図は最大倍率で撮影した像を示す。

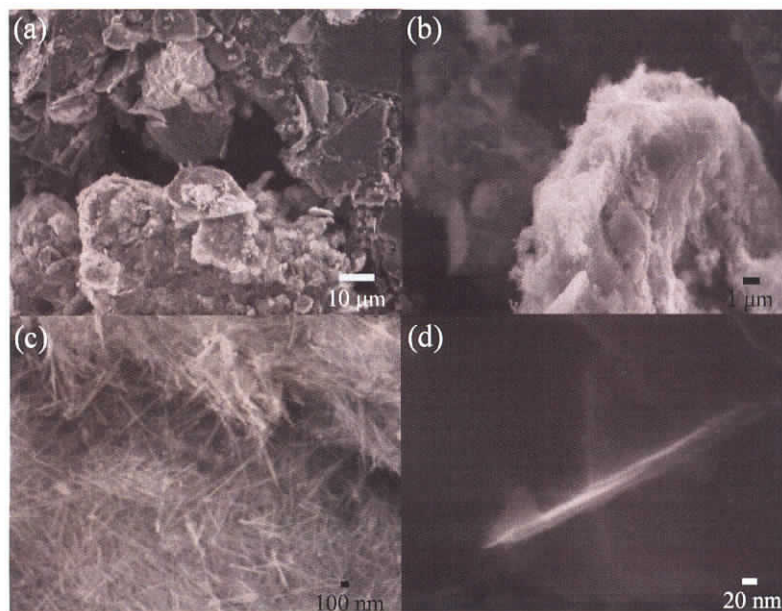


Fig. 3.6 GIC-CNS の走査電子顕微鏡像 (10 kV)

(a, b) 全体像, (c, d) 拡大像

3.5.2 透過電子顕微鏡による試料観察

Fig. 3.7 に高分解能 TEM による GO-CNS の表面・内部観察像を示す。また Fig. 3.8 に GIC-CNS の表面・内部観察像を示す。各々の TEM 像に、電子回折に対応する高速フーリエ変換(Fast Fourier Transform, FFT)像も示した。

Fig. 3.7 および Fig. 3.8 の(a)より、いずれの試料も FE-SEM 像で観察されたような繊維状物質が数多く観察された。いずれの試料もアスペクト比が小さいため分散性が高く、束状ではなく単一で存在するものが多く観察された(Fig. 3.7 および Fig. 3.8 の(b))。この際、試料表面には六員環構造が観察された。ここで格子間距離を測定すると、GO-CNS は結晶方位によって 0.692 と 0.266 nm となり、GIC-CNS は 2 次元方向では 0.254 nm となった。炭素六員環の格子定数は $0.246 \text{ nm}^{[22]}$ であるため、GO-CNS は結晶構造が大きく変化していることが示唆される。ここで FFT 像を見ると、GO-CNS はきれいな六回対称スポットが観察され、周期的な六員環構造をとっていることがわかる(Fig. 3.7 (c))。一方、GIC-CNS も六回対称スポットが観察されたが(Fig. 3.8 (c))、他の結晶構造に起因するスポットが観察されたため、GIC-CNS は不純物を多く含んでいることが推察される。GO-CNS の更なる表面観察を行なうと(Fig. 3.7 (d))、層間距離が 0.703 nm になっていることが確認され、GO (0.9 nm 前後)よりも層間距離が小さくなった。GIC-CNS の表面観察では(Fig. 3.8 (d))、部分的にきれいな六員環構造を取り、この FFT 像からもきれいな六回対称スポットが観察された。

TEM 像(50 枚)から繊維形状の割合を見積もると、GO-CNS の場合、77%, GIC-CNS の場合、40%となった。これは GO-CNS の方が GIC-CNS に比べて、グラファイト層間が広いため、層の剥離・巻物化を行ないやすかったためであると考えられる。

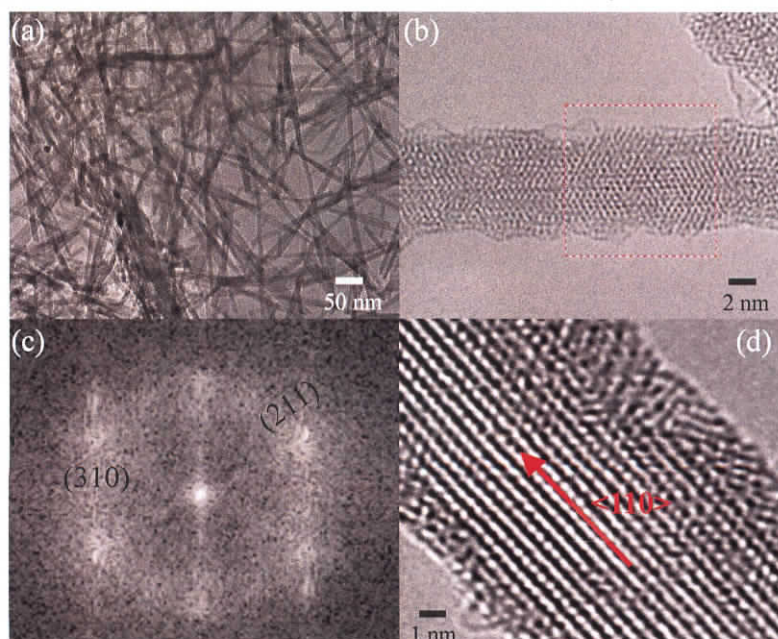


Fig. 3.7 GO-CNS の透過電子顕微鏡像 (80 kV)

(a) 全体像, (b, d) 拡大像, (c) (b)の選択箇所的高速フーリエ変換像

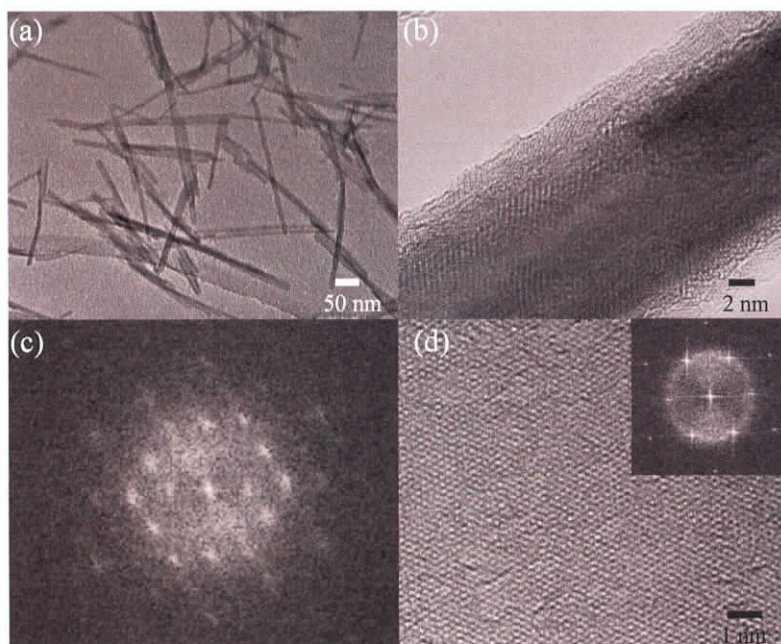


Fig. 3.8 GIC-CNS の透過電子顕微鏡像 (80 kV)
(a) 全体像, (b, d) 拡大像, (c) (b)の全体の高速フーリエ変換像
(d)の挿入図も(d)全体の高速フーリエ変換像

ここで CNS 内の不純物について解析するために EDS 分析を行ない、ナノスケール元素マッピング像を Fig. 3.9 および Fig. 3.10 に示した。Fig. 3.9 の IMG1 は EDS 分析の原画像を表し、C, O, Mn は元素マッピング像を表す。また MnO は Mn と O の像を重ねたもの、COMn は C, O, Mn の像を重ねたものである。Fig. 3.10 に記載の元素名もこれと同様の意味である。

Fig. 3.9 より、GO-CNS の原画像 IMG1 の一次元核部分に Mn と O の元素分布が集中していることがわかる。また Mn と O の元素を取り巻くように C が分布していることが観察された。これにより、GO-CNS は CNS 内に一次元状の MnO_x を内包していることが推測される。ここで、内包物を MnO_x であると仮定して、Fig. 3.7 で見積もった格子定数と層間距離をもとに構造の同定を行なうと、 $\alpha\text{-MnO}_2$ ナノワイヤーの格子定数 $a = 0.237 \text{ nm}$, $b = c = 0.696 \text{ nm}$ にほぼ一致した^[23]。これにより、GO-CNS は MnO_2 ナノワイヤーを内包していると考えられる。これを踏まえて Fig. 3.7 (c)の FFT 像の結晶スポットの指数づけを行なうと、(211)面と(310)面が得られた。また Fig. 3.7 (d)の結晶成長方向は $\langle 110 \rangle$ であると考えられる。

Fig. 3.10 より、GIC-CNS の原画像 IMG1 の一次元核部分に K, Cl を微量に含んだが、大部分が C によって構成された。また O も核部分には存在しなかった。一方、Fig. 3.8 (c)に多くの結晶スポットが得られているため、KCl 結晶などが CNS 表面または内部に存在していることが示唆される。

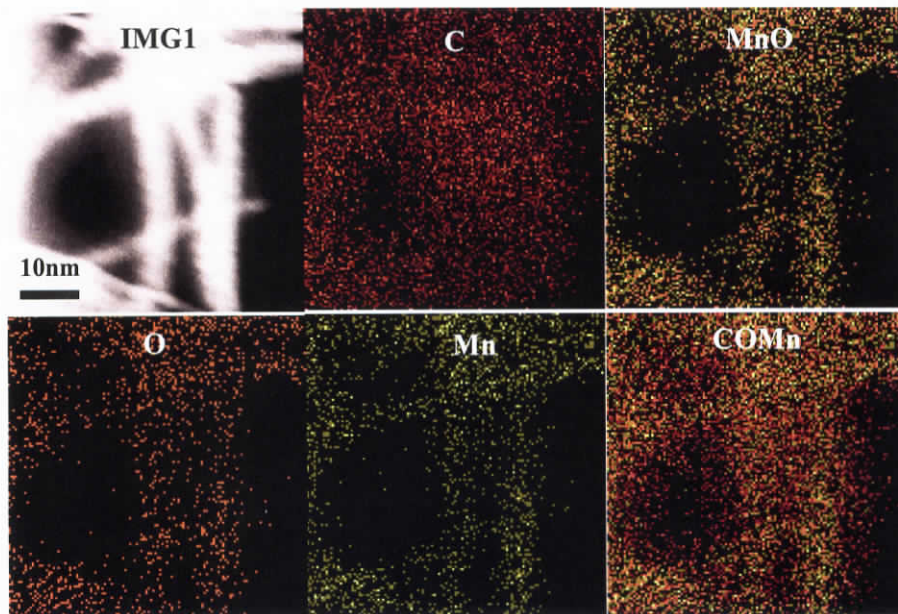


Fig. 3.9 GO-CNS の元素マッピング

IMG1 は原画像であり、EDS で確認された元素の C, O, Mn を示した。
また Mn と O の元素マッピングを重ねた MnO および、全ての元素マッピングを重ねた COMn を示した。

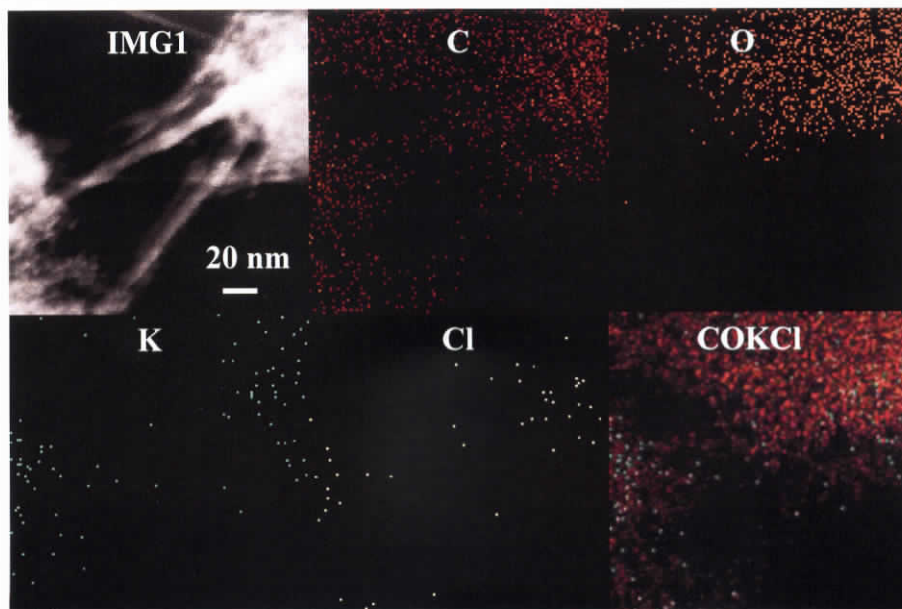


Fig. 3.10 GIC-CNS の元素マッピング

IMG1 は原画像であり、EDS で確認された元素の C, O, K, Cl を示した。
また全ての元素マッピングを重ねた COKCl を示した。

3.5.3 X 線回折と Raman 分光による構造解析の結果

GO-CNS の XRD と Raman 分光スペクトルを Fig. 3.11 に示し、GIC-CNS の XRD と Raman 分光スペクトルを Fig. 3.12 に示す。GO-CNS の場合、比較のために母材のグラファイト、Hummers 法により合成した GO、市販の MnO_2 結晶(関東化学製)のスペクトルも Fig. 3.11 に示した。また GIC-CNS の場合、グラファイトと市販の KCl 結晶(関東化学製)のスペクトルを Fig. 3.12 に示した。

Fig. 3.11 (a)より、GO-CNS には、 $2\theta = 26.5^\circ$ 付近にグラファイト由来の(002)回折ピークが微弱ながらも観察された。一方、 MnO に起因する回折ピークが $36, 42, 59, 70^\circ$ に現れ(JCPDS Card No. 07-0230)、 Mn_3O_4 に起因する回折ピークが $18, 29, 60^\circ$ に確認された(JCPDS Card No. 24-0734)。TEM 像から推定された $\alpha\text{-MnO}_2$ の回折ピークは、 $2\theta = 12.8, 18.0, 28.7, 37.5, 42.0, 49.7, 59.9, 65.4, 69.1, 73.0^\circ$ に観察され、各々のピークは(110), (200), (310), (211), (301), (411), (521), (002), (541), (332)と指数付けできる(JCPDS card No. 44-0141)。これにより、結晶面が Fig. 3.7 (c, d)と一致し、GO-CNS には MnO_2 ナノワイヤーを含むと考えられる。また GO-CNS の XRD には、市販の MnO_2 よりも多くの回折面が観察されたことから、GO-CNS は結晶性の高い MnO_2 から構成されることが考えられる。

Fig. 3.11 (b)より、GO-CNS には 1590 cm^{-1} 付近に炭素網面構造に起因する G バンド^[24]が確認され、 1310 cm^{-1} 付近に構造欠陥に起因する D バンド^[24]も観測された。この際、D バンドの半値幅はグラファイトよりも広がり、ピーク強度も増加しているため、酸化処理の効果が高いことがわかる。また GO-CNS の Raman スペクトルにおいて、 640 cm^{-1} 付近にピークが出現した。これは市販の MnO_2 においても観測されており、 Mn-O に起因する伸縮振動^[25]であると考えられる。これにより Raman 分光分析においても、GO-CNS は多くの MnO_2 を含有することがわかる。

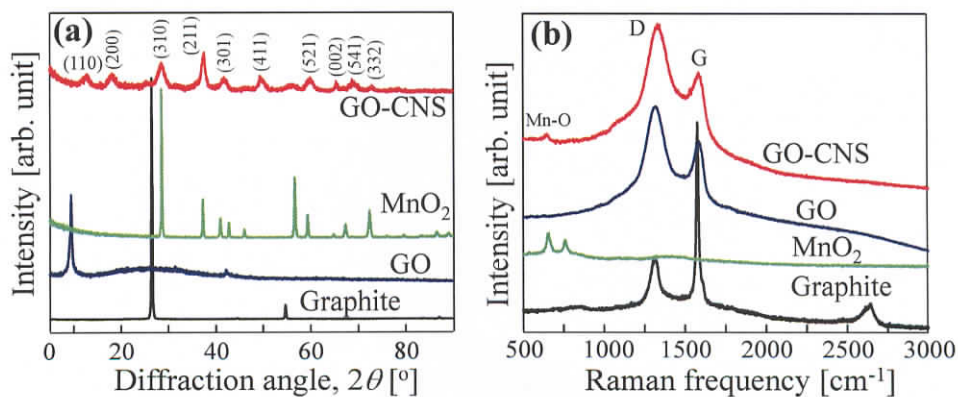


Fig. 3.11 GO-CNS の(a) X 線回折と(b) Raman スペクトル(波長: 532 nm) 比較のために未処理のグラファイト粉末, GO, MnO_2 結晶のスペクトルを示した。

Fig. 3.12 (a)より、GIC-CNS はグラファイト由来の(002)面の回折ピークが $2\theta = 26.5^\circ$ に確認された。しかし、この回折角の前後にショルダーピークが観測された。このピークは $2\theta = 25$

と 27.5° に観測され、後者の回折角に市販の KCl でもピークが確認された。そのため、KCl 結晶^[26] が形成されたと考えられる。一方、(002)面よりも低角度側のピークはグラファイト層間に酸化物が挿入されていることを示す^[27]。そして、GIC-CNS の構成要素は Fig. 3.10 の EDS により K, Cl, O であるため、 $2\theta = 25^\circ$ のピークは KClO_x の層間挿入に起因している^[28] と考えられる。これにより、GIC-CNS の表面または内部にカリウム化合物が存在していると推測される。

Fig. 3.12 (b) より、GIC-CNS には 1580 cm^{-1} 付近に炭素網面構造に起因する G バンドおよび、 1320 cm^{-1} 付近に構造欠陥に起因する D バンドが観測された。これらのバンド強度比から R 値を求めると、未処理のグラファイトおよび GIC-CNS は、 0.300 ± 0.04 および 0.317 ± 0.03 となった。このとき、D バンド付近に KCl に起因するピークも観測されているため、 R 値には KCl 結晶に起因するピーク^[29] も含んでいると考えられる。また R 値の変化が小さいことから、オゾンバブリングによる CNS への構造欠陥の導入はほとんどないと考えられ、オゾンは主に KClO_x を形成するために利用されていると推察される。

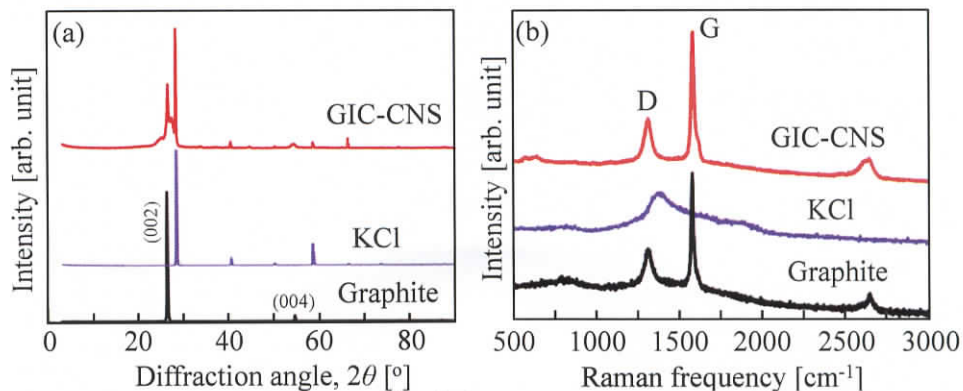


Fig. 3.12 GIC-CNS の(a) X 線回折と(b) Raman スペクトル(波長: 532 nm) 比較のために未処理のグラファイト粉末および KCl 結晶のスペクトルを示した。

3.5.4 X 線光電子分光による元素分析の結果

Fig. 3.13 に GO-CNS と GIC-CNS の構成元素の XPS スペクトルを示す。また図中に元素名と電子軌道名を示した。

Fig. 3.13 より、GO-CNS および GIC-CNS には K, Cl, Mn, O, C のピークが観測され、化学組成は炭素を基準にして考えると GO-CNS は $\text{CMn}_{0.15}\text{O}_{0.51}\text{K}_{0.08}\text{Cl}_{0.09}$ 、GIC-CNS は $\text{CMn}_{0.33}\text{O}_{0.97}\text{K}_{0.34}\text{Cl}_{0.03}$ となった。いずれの試料も金属化合物や酸化物を多く含み、GIC-CNS は GO-CNS よりも Mn, O の含有量が 2 倍ほど多くなった。しかし、GIC-CNS は XRD や EDS による構造解析から MnO_x 結晶の存在が確認されなかったため、 MnO_x 結晶の生成量は GO-CNS よりも少ないと考えられる。一方 GO-CNS は XPS スペクトルに K, Cl が観測されたが、XRD と EDS による解析から K, Cl の存在が確認されなかったため、K, Cl は結晶構造をとっていないと考えられる。

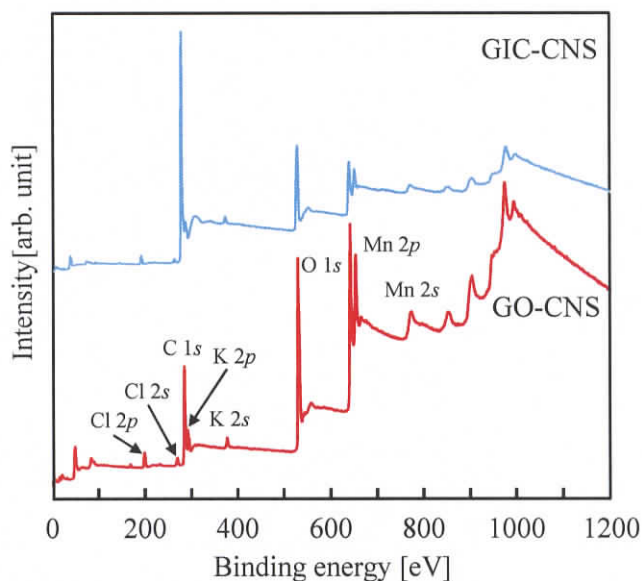


Fig. 3.13 GO-CNS および GIC-CNS の X 線光電子分光スペクトル

ここで、ピークが観測された K 2p, Cl 2p, Mn 2p, O 1s, C 1s のスペクトルを Fig. 3.14 に示す。いずれもピーク分離を行ない、各々のピークに結合形態の名称を記載した。

Fig. 3.14 (a)より、GO-CNS の K 2p のピークに KCl 結晶に起因するピーク(295.3, 292.3 eV)^[30]は確認できなかったが、GIC-CNS には KCl 結晶由来のピークが確認された。また GIC-CNS において、KCl 以外に C-K-O₂ のピーク^[31]が現れた。この酸化物の存在は XRD のインターカレーションのピークと一致するため、GIC-CNS 内部にカリウム酸化物が残留していることが示唆される。Fig. 3.14 (b)の Cl 2p のピークにおいて、電子スピンの影響により Cl 2p_{3/2} と Cl 2p_{1/2} に分裂し、GIC-CNS のみ KCl 形成時の結合エネルギー値^[30]に一致したため、GIC-CNS には KCl 結晶を多く含むと考えられる。

Fig. 3.14 (c)より、GO-CNS では、MnO(640.5 eV)、Mn₃O₄(641.6 eV)、MnO₂(642.4 eV)、Mn(643.3 eV)のピークに分離でき^[32]、各々の占める割合は 19.79、17.43、29.45、33.32%となった。このため、GO-CNS には MnO₂ 以外の結晶構造を多く有していることがわかる。またこれは XRD の結果と一致している。一方、GIC-CNS では、MnO₂ と Mn の存在が確認され、KCl や KClO_x の他に多くの金属化合物を有することがわかる。また Fig. 3.14 (d)において、いずれの試料も MnO に起因するピークが 531.2 eV に現れ^[33]、マンガン酸化物の存在が多いことがわかる。そしていずれの試料にも C-O, C=O のピークが現れているため^[34]、酸化処理によって CNS 表面に酸素官能基が結合していることがわかる。529 eV 付近には酸素イオンの存在が確認され、すべての酸素が CNS もしくは金属と結合していないことが示唆される。

いずれの試料も C 1s ピーク(Fig. 14 (e))に、C-C (285.0 eV)、C-O (286.4 eV)、O-C=O (288.5 eV)が観測されたが、287.7 eV に C-Cl 結合のピークが得られなかった^[35]。これにより、Cl は炭素と結合せず、そのほとんどが KCl 形成や単体で存在していることが推察される。

GIC-CNSにおいてC 1sからもC-K-O₂結合^[31]が観測されたため、K 2p_{3/2}のピークにはC-K-O₂を含んでいると考えられる。

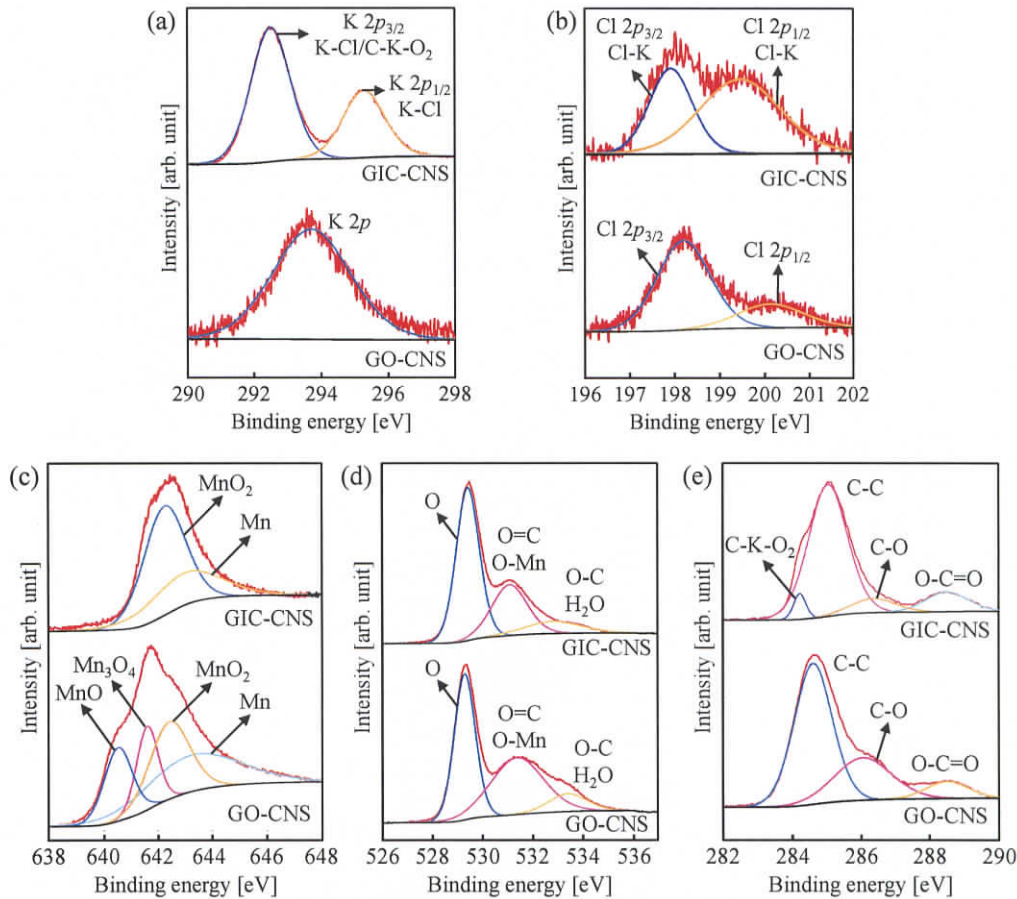


Fig. 3.14 GO-CNS および GIC-CNS の結合形態の解析
(a) K 2p, (b) Cl 2p, (c) Mn 2p, (d) O 1s, (e) C 1s

3.6 計算化学による構造解析の結果

本節では、3.4節で示した2つの構造に対してCNS合成シミュレーションを行なった結果を述べる。

3.6.1 酸化グラファイトを用いたカーボン

ナノスクロールの合成シミュレーション結果

Fig. 3.15 に微視的な構造変化を見るために計算したGO-CNSの結果を示す。いずれも前のステップに比べて大きく構造が変化した際の結果を表示した。また構造変化後のモデル

は見やすくするために、GO 表面以外に存在する分子やイオンは削除した。

Fig. 3.15 に示すように、645 ps において、溶液中の Mn イオンは凝集しながら GO 表面の酸素官能基と結合し、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ のような形態をとりやすくなった。この際、Mn クラスターを取り囲むように GO の構造が変化した。そして 918 ps 付近から $\text{Mn}(\text{OH})_2$ を多く形成しながら、GO が丸まった構造に変化した。そのため、実験で合成した GO-CNS も Mn クラスターを内包しながら GO シートが巻物状構造に変化していることが予測される。実験的に構造解析をした結果からも GO-CNS は MnO_2 ワイヤを内包していることが示唆され、計算結果と一致した。

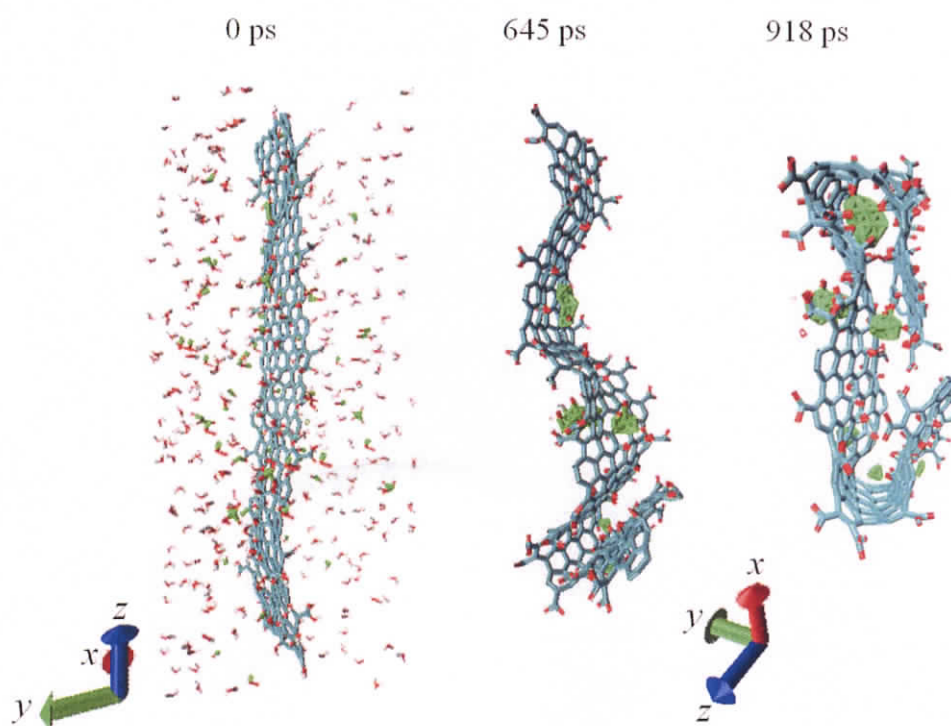


Fig. 3.15 GO シートの構造変化
(青: 炭素, 赤: 酸素, 白: 水素, 緑: マンガン)

3.6.2 カリウム-グラファイト層間化合物を用いた

カーボンナノスクロールの合成シミュレーション結果

Fig. 3.16 に微視的な構造変化を見るために計算した GIC-CNS の結果を示す。いずれも前のステップに比べて大きく構造が変化した際の結果を表示した。また構造変化後のモデルは見やすくするために、グラフェン表面以外に存在する分子やイオンは削除した。

Fig. 3.16 に示すように、169 ps 付近から、溶液中の Mn やグラファイト層間に存在した K イオンは凝集しながらグラフェン表面に吸着し、部分的にグラフェンの端が折りたたまれ

た形状に変化した。この際、K は水分子と溶媒和しながら移動した。そして 931 ps 付近から Mn クラスターや $K(H_2O)_x + O_2$ を含みながらグラフェンが丸まった構造に変化した。そのため、実験で合成した GIC-CNS はカリウム化合物やマンガンなどの金属化合物を内包しながらグラフェンが巻物状構造に変化していることが予想される。また 3.6.1 項と共通して金属クラスターが巻物状構造を形成する土台(核)になることが示唆される。

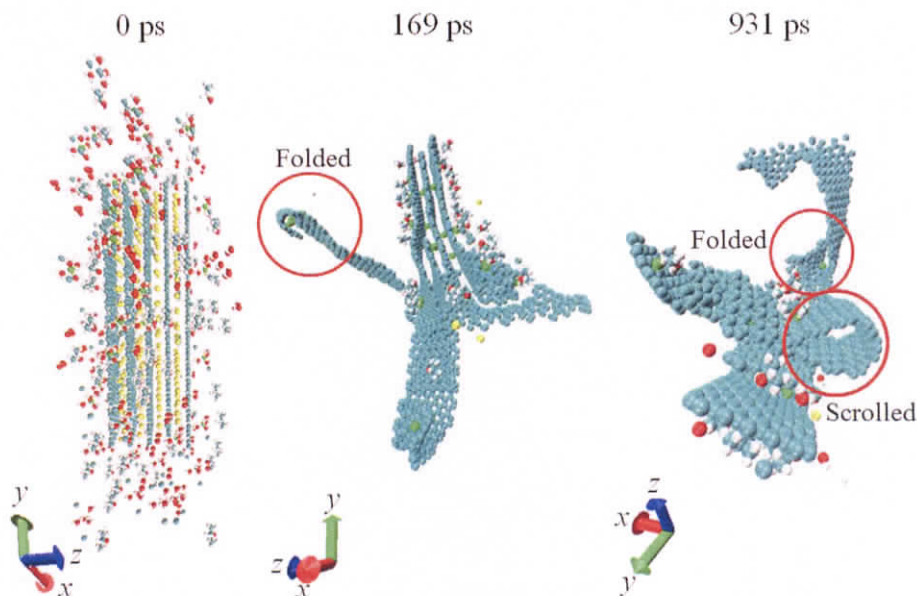


Fig. 3.16 KGIC の構造変化
(青: 炭素, 赤: 酸素, 白: 水素, 緑: マンガン, 黄: カリウム)

3.7 高純度化後の構造解析結果

3.2 節で述べた 2 つの手法により CNS の大量合成は達成できたが、3.5 節で構造解析を行なった結果、金属不純物や酸素官能基が多く存在した。また 3.6 節ではグラフェンが金属不純物を内包することで巻物状構造をとることが示唆された。そのため、CNS の高純度化および巻物状構造の確認にはそれらの不純物を除去する必要がある。本節では、塩酸・ヒドラジン処理による CNS の高純度化を目指し、還元処理後の構造解析を行なった。

3.7.1 透過電子顕微鏡による試料観察

Fig. 3.17 に高分解能 TEM による c-GO-CNS および c-GIC-CNS の内部観察像を示す。

いずれの試料も塩酸・ヒドラジン還元を行なうと、Fig. 3.17 からわかるように試料内部が中空となった。そのため、Fig. 3.7 および Fig. 3.8 では CNS 内部で金属結晶が成長していたと考えられる。また c-GO-CNS および c-GIC-CNS の直径は各々 13.1 ± 3.49 nm、 10.5 ± 4.12 nm となり、還元前の試料よりも直径が 8 nm 以上小さくなった。このことから金属不純物が CNS

内部から除去され、直径方向に縮んだと考えられる。Fig. 3.17 からレイヤーが確認できないため、CNS 合成時および、塩酸とヒドラジンの還元処理時に構造が壊れていることが予想される。

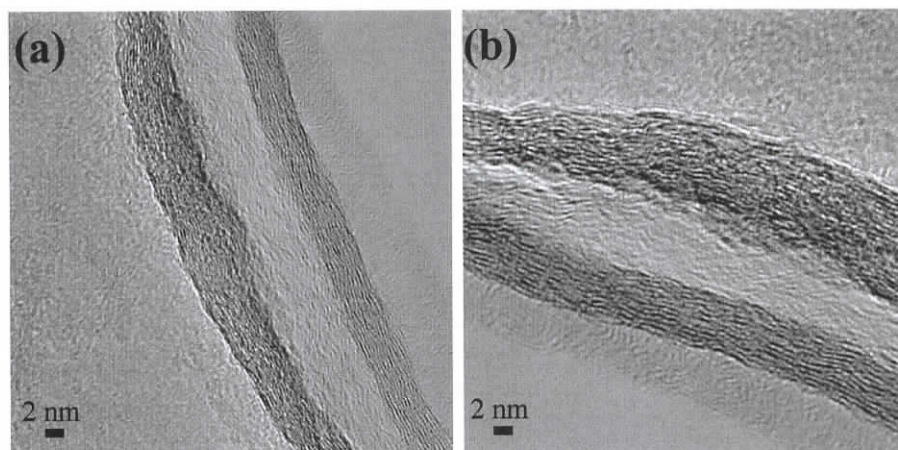


Fig. 3.17 塩酸・ヒドラジン処理後のカーボンナノスクロールの透過電子顕微鏡像
(a) c-GO-CNS, (b) c-GIC-CNS

3.7.2 X線回折と Raman 分光による構造解析の結果

c-GO-CNS および c-GIC-CNS の XRD と Raman 分光スペクトルを Fig. 3.18 に示す。

Fig. 3.18 (a)より、c-GO-CNS には、 MnO_2 に起因する回折ピークも消失し、 $2\theta = 26.5^\circ$ 付近にグラファイト由来の(002)面のピークが確認された。このことから c-GO-CNS は塩酸・ヒドラジン還元処理により MnO_2 および酸素官能基が減少したことがわかる。c-GIC-CNS において、 $2\theta = 26.5^\circ$ 付近に(002)面のピークが確認されたが、 25° 付近に KClO_x に起因するピークが未だ存在するため、カリウム酸化物が構造内に多く残留していると考えられる。また c-GIC-CNS は $43\sim 44^\circ$ 付近に(10)面のピークが観測でき、(002)回折ピークの半値幅が小さいことから、c-GIC-CNS の方が c-GO-CNS よりも構造欠陥が少ないと推察される。

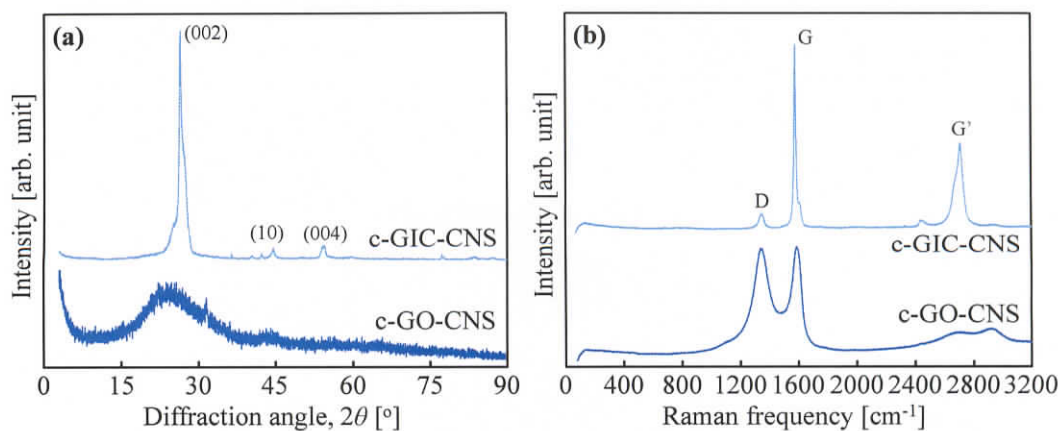


Fig. 3.18 還元処理後のカーボンナノスクロールの(a) X線回折および(b) Raman スペクトル

Raman スペクトル(Fig. 3.18 (b))をみると、いずれの試料も 1580 cm^{-1} 付近に炭素網面構造に起因する G バンドおよび、 1320 cm^{-1} 付近に構造欠陥に起因する D バンドが観測された。これらのバンド強度比から R 値を求めると、c-GO-CNS および c-GIC-CNS の R 値は、1.02 および 0.28 となった。c-GO-CNS の還元処理前の R 値は 1.3 以上であり、c-GO-CNS は還元処理により炭素網面内から原子・分子欠陥が低減したことがわかる。また c-GIC-CNS は還元前と比べてほとんど R 値に変化がないため、還元処理による構造変化が小さいといえる。

3.7.3 X 線光電子分光による元素分析の結果

Fig. 3.19 に c-GO-CNS と c-GIC-CNS の構成元素の XPS スペクトルを示す。また図中に元素名と電子軌道名を示した。

Fig. 3.19 より、c-GO-CNS および c-GIC-CNS には K, Mn のピークが消失し、Cl, O のピーク強度も低下した。また化学組成は炭素を基準にして考えると c-GO-CNS は $\text{CN}_{0.06}\text{Mn}_{0.00}\text{O}_{0.20}\text{K}_{0.00}\text{Cl}_{0.02}$ 、c-GIC-CNS は $\text{CN}_{0.01}\text{Mn}_{0.00}\text{O}_{0.10}\text{K}_{0.00}\text{Cl}_{0.11}$ となり、還元処理により金属化合物の除去や酸素官能基の低減が行われたと考えられる。しかし、いずれの試料も XPS スペクトルに N 1s が観測された。これはヒドラジンの主元素であるため、酸化物の還元時にヒドラジンが CNS 表面または内部に付着していると考えられる。

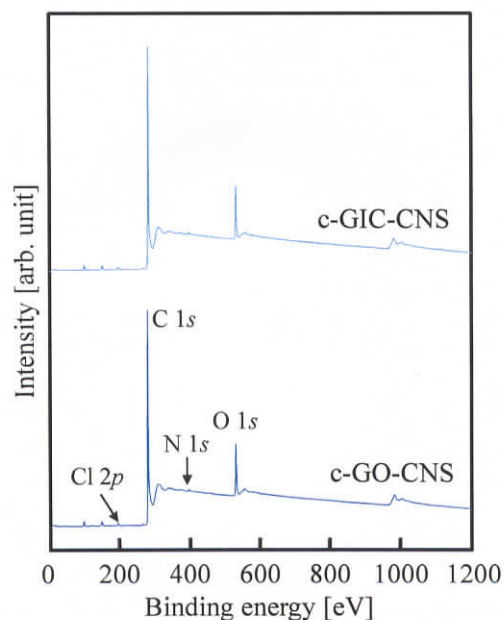


Fig. 3.19 還元処理後のカーボンナノスクロールの X 線光電子分光スペクトル

ここで、ピークが観測された Cl 2p, O 1s, N 1s, C 1s のスペクトルを Fig. 3.20 に示す。いずれもピーク分離を行ない、各々のピークに結合形態の名称を記載した。

Fig. 3.20 (a)より、いずれの試料も構造内に酸素官能基を有しており、c-GIC-CNS はエーテルの存在も確認された。そのため、ヒドラジン還元により酸素官能基を完全に除去することは困難であると考えられる。また Fig. 3.20 (b)より、塩酸・ヒドラジン還元前に観測された Cl 2p のスピン電子によるピーク分裂は見られなかった。そのため、KCl は還元処理により分解・除去されたと考えられる。一方、Cl 2p の存在が明らかなため、Cl は HCl として試料内に残留していると考えられる。Fig. 3.20 (c)より、いずれの試料においても N 1s の存在が確認できた。しかし、c-GIC-CNS の方が c-GO-CNS よりも N 1s のピークが明瞭に確認できるため、c-GIC-CNS の方が多くの酸素官能基とヒドラジンが化学反応し、酸素含有率の低下につながったと考えられる。C 1s のスペクトルを見ると(Fig. 3.20 (d))、いずれの試料も還元前(Fig. 3.14)とはスペクトルの形状が変化し、C-O, O-C=O からの寄与が少なくなった。そのため、ヒドラジン還元によって、CNS 表面の酸素官能基が減少したと考えられる。

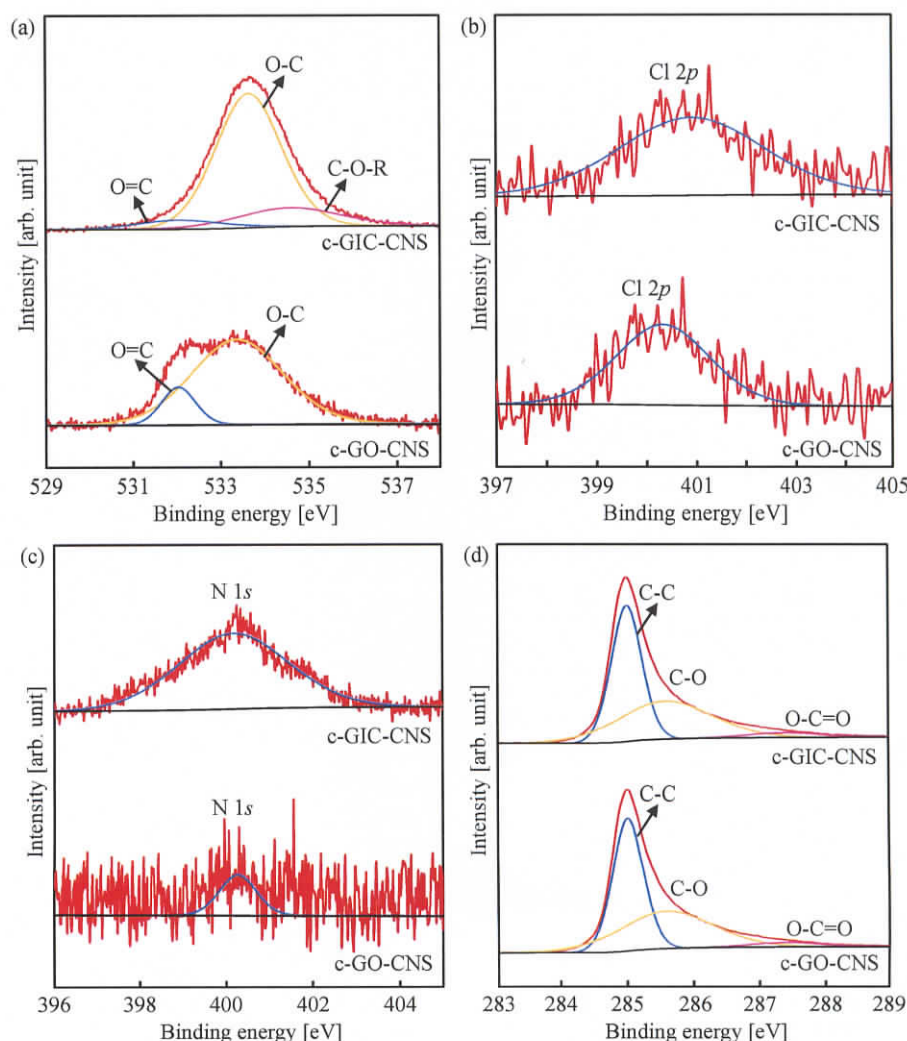


Fig. 3.20 c-GO-CNS および c-GIC-CNS の結合形態の解析

(a) O 1s, (b) Cl 2p, (c) N 1s, (d) C 1s

3.8 結言

本章ではカーボンナノスクロールの大量合成を目的として、酸化グラファイトおよびグラファイト層間化合物の強酸化処理によりカーボンナノスクロールの合成および構造解析を行なった。またカーボンナノスクロールの大量合成を確認後、高純度化を目指すために、合成試料に塩酸・ヒドラジン還元処理を施し、不純物の除去および構造解析を行なった。

酸化グラファイトを母材として巻物化した場合、直径は $24.6 \text{ nm} \pm 10.8 \text{ nm}$ となり、長さは約 800 nm となった。グラファイト層間化合物を母材とした場合、直径は $18.6 \pm 8.9 \text{ nm}$ となり、長さは約 1600 nm となった。いずれの試料もアスペクト比は 100 以下であり、多層カーボンナノチューブと比較しても 1/10 以下であるため、単一分散が容易となることが示唆された。試料内には、繊維形状以外に、粒子状のものが電子顕微鏡観察から観察され、粒子と繊維の割合から収率を見積もると、酸化グラファイトを母材とした場合、77%、グラファイト層間化合物を母材とした場合、40%となり、前者の方法を用いることで大量合成が達成できることが判明した。いずれの試料も層間距離の拡大および酸化処理に用いた金属酸化物が構造内部または表面に残留することがエネルギー分散分光分析および透過電子顕微鏡像(フーリエ変換像)より明らかとなった。その際、金属ナノワイヤー(クラスター)を土台としてグラフェンが巻きつくことで巻物状構造に変化することが分子動力学計算から予測された。酸化グラファイトを母材とした場合、 MnO_2 ナノワイヤー、グラファイト層間化合物を母材とした場合、 KCl/KClO_x ナノワイヤーが主に生成されることが X 線回折および X 線光電子分光分析から明らかとなった。Raman 分光分析により、酸化グラファイトから合成した試料は、炭素六員環網面内に多くの格子欠陥を有することが示唆されたが、グラファイト層間化合物から合成した試料は、酸化処理を施したにも関わらず、炭素網面の構造変化は小さいことが示唆された。

塩酸・ヒドラジンによる還元処理を行なった際に、カーボンナノスクロール内部の金属ナノワイヤーが分解され、中空構造になることが透過電子顕微鏡像から明らかとなった。しかし、レイヤーが明瞭に確認できなかったため、巻き数の同定には至らなかった。Raman 分光分析や X 線回折より、酸化グラファイトから合成した試料は構造欠陥が還元前よりも低減することが判明した。また X 線光電子分光分析から Mn や K などの金属化合物を除去することができ、酸素官能基の量も 1/5 以下に低減できることが明らかとなった。これによりカーボンナノスクロールの高純度化が達成できたと考えられる。

大量合成・高純度化のプロセスでは、構造に大きな損傷があるため、電子デバイス応用時には構造欠陥が電気伝導率を低下させる要因になる。そこで、高温熱処理などにより黒鉛化を進行させ、格子内の歪みや原子欠損を低減させることが必要である。

次章では、結晶性と電気伝導性の相関性を明らかにし、カーボンナノスクロールの有用性を示すために、単一およびバルクの電気伝導性評価を行なった。

第3章 参考文献

- [1] H. Shioyama, and T. Akita, A New Route to Carbon Nanotubes. *Carbon* **41** (2003) 179-198.
- [2] L. M. Viculis, J. J. Mack, and R. B. Kaner, A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls. *Science* **299** (2003) 1361.
- [3] M. V. Savoskin, V. N. Mochalin, A. P. Yaroshenko, N. I. Lazareva, T. E. Konstantinova, I. V. Barsukov, and I. G. Prokofiev, Carbon Nanoscrolls Produced from Acceptor-Type Graphite Intercalation Compounds. *Carbon* **45** (2007) 2797-2800.
- [4] X. Xie, L. Ju, X. Feng, Y. Sun, R. Zhou, K. Liu, S. Fan, Q. Li, and K. Jiang, Controlled Fabrication of High-Quality Carbon Nanoscrolls from Monolayer Graphene. *Nano Lett.* **9** (2009) 2565-2570.
- [5] W. Ruland, A. K. Schaper, H. Hou, and A. Greiner, Multi-Wall Carbon Nanotubes with Uniform Chirality: Evidence for Scroll Structures. *Carbon* **41** (2003) 423-427.
- [6] S. Karmakar, N. V. Kulkarni, A. B. Nawale, N. P. Lalla, R. Mishra, V. G. Sathe, S. V. Bhoraskar, and A. K. Das, A Novel Approach Towards Selective Bulk Synthesis of Few-Layer Graphenes in an Electric Arc. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 115201.
- [7] S. Tanuma, Graphite Intercalation Compounds –Variety of Species and Peculier Behavior of Intercalants–. *TANSO* **145** (1990) 311-326 [in Japanese].
- [8] W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1339.
- [9] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon* **45** (2007) 1558-1565.
- [10] R. Bissessur, P. K. Y. Liu, W. White, and S. F. Scully, Encapsulation of Polyanilines into Graphite Oxide. *Langmuir* **22** (2006) 1729-1734.
- [11] H. Shioyama, Techniques for the Preparation of Metal Chloride- and Alkali Metal-GICs. *TANSO* **184** (1998) 202-205 [in Japanese].
- [12] N. Iwashita, Report for Round Robin Test of Revised XRD Gakushin-Method. *TANSO* **231** (2008) 30-41 [in Japanese].
- [13] M. Möllhoff and U. Sternberg, Molecular Mechanics with Fluctuating Atomic Charges – A New Force Field with a Semi-Empirical Charge Calculation. *J. Mol. Model* **7** (2001) 90-102.
- [14] S. Shenogin and R. Ozisik, Simulation of Plastic Deformation in Glassy Polymers: Atomistic and Mesoscale Approaches. *J. Polymer Sci. B : Polymer Phys.* **43** (2005) 994-1004.
- [15] J.-R. Hill, C. M. Freeman, and M. H. Rossouw, Understanding γ -MnO₂ by Molecular Modeling. *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 165-175.

- [16] S. Hwang, K. H. Lee, G. H. Ryu, Y. H. Jang, S. B. Lee, W. Y. Lee, J.-I. Hong, and D. S. Chung, Relative Binding Affinities of Alkali Metal Cations to [1₈]Starand in Methanol: Computational and Experimental Studies. *J. Org. Chem.* **65** (2000) 536-542.
- [17] L. Reatto, D. Levesque, and J. J. Weis, Iterative Predictor-Corrector Method for Extraction of the Pair Interaction from Structural Data for Dense Classical Liquids. *Phys. Rev.* **33** (1986) 3451-3465.
- [18] C. Nethravathi and M. Rajamathi, Chemically Modified Graphene Sheets Produced by the Solvothermal Reduction of Colloidal Dispersions of Graphite Oxide. *Carbon* **46** (2008) 1994-1998.
- [19] C. Nethravathi and M. Rajamathi, Delamination, Colloidal Dispersion and Reassembly of Alkylamine Intercalated Graphite Oxide in Alcohols. *Carbon* **44** (2006) 2635-2641.
- [20] K. Yoshizawa, T. Kato, and T. Yamabe, Second-Order Perturbational Effect on the Interlayer Interactions in Graphite and Graphite Intercalation Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 2087-2095.
- [21] S. H. Lee, E.-N.-R. Cho, S. H. Jeon, and J. R. Youn, Rheological and Electrical Properties of Polypropylene Composites Containing Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Compatibilizers. *Carbon* **45** (2007) 2810-2822.
- [22] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **9** (2009) 30-35.
- [23] Y. Zheng, Y. Cheng, F. Bao, Y. Wang, and Y. Qin, Multiple Branched α -MnO₂ Nanofibers: A Two-Step Epitaxial Growth. *J. Crystal Growth* **286** (2006) 156-161.
- [24] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza-Filho, and R. Saito, Raman Spectroscopy on Isolated Single Wall Carbon Nanotubes. *Carbon* **40** (2002) 2043-2061.
- [25] J. Striova, C. Lofrumento, A. Zoppi, and E. M. Castellucci, Prehistoric Anasazi Ceramics Studied by Micro-Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **37** (2006) 1139-1145.
- [26] W. K. Hsu, W. Z. Li, Y. Q. Zhu, N. Grobert, M. Terrones, H. Terrones, N. Yao, J. P. Zhang, S. Firth, R. J. H. Clark, A. K. Cheetham, J. P. Hare, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, KCl Crystallization within the Space between Carbon Nanotube Walls. *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 77-82.
- [27] N. Akuzawa, T. Fujisawa, and T. Amemiya, Stability of Potassium-Graphite Intercalation Compounds in an Oxygen Atmosphere. *Synth. Metals* **7** (1983) 57-63.
- [28] Y. V. Isaev, N. D. Lenenko, L. V. Gumileva, A. G. Buyanovskaya, Y. N. Novikov, and E. Stumpp, A Novel Type of Reaction in the Chemistry of Graphite Intercalation Compounds. The Preparation of Alkali Metal Graphite Intercalation Compounds by Ion Exchange Reactions. *Carbon* **35** (1997) 563-566.

- [29] R. Vogt and B. J. Finlayson-Pitts, A Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopic Study of the Surface Reaction of NaCl with Gaseous NO₂ and HNO₃. *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 3747-3755.
- [30] R. L. Mills, B. Dhandapani, M. Nansteel, J. He, T. Shannon, and A. Echezuria, Synthesis and Characterization of Novel Hydride Compounds. *Int. J. Hydrogen Energy* **26** (2001) 339-367.
- [31] A. Caballero, J. P. Espinós, A. Fernández, L. Soriano, and A. R. González-Elipe, Adsorption and Oxidation of K Deposited on Graphite. *Surf. Sci.* **364** (1996) 253-265.
- [32] H. W. Nesbitt and D. Banerjee, Interpretation of XPS Mn(2p) Spectra of Mn Oxyhydroxides and Constraints on the Mechanism of MnO₂ Precipitation. *Am. Mineral.* **83** (1998) 305-315.
- [33] S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, R. Zong, and Y. Zhu, Effect of Phase Structure of MnO₂ Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 5307-5315.
- [34] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, and W.-K. Yuan, Characterization of Surface Oxygen Complexes on Carbon Nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* **45** (2007) 785-796.
- [35] W. H. Lee, S. J. Kim, W. J. Lee, J. G. Lee, R. C. Haddon, and P. J. Reucroft, X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Surface Modified Single-Walled Carbon Nanotube Material. *Appl. Surf. Sci.* **181** (2001) 121-127.

第 4 章

単一およびバルクのカーボン
ナノスクロールの電気的特性の評価

第4章 単一およびバルクのカーボン ナノスクロールの電気的特性の評価

4.1 緒言

カーボンナノスクロール(Carbon Nanoscroll, CNS)は円筒面が開いた構造を有しており、電子がエッジ面に局在するエッジ状態が発現する可能性がある点^[1]や、可変な直径変化によりイオンや分子などを可逆的に吸脱着することが可能という点^[2]などから電気・電子デバイスへの応用が期待できる。前章では、金属不純物および酸素官能基の量を減少させ、高純度試料の大量合成を達成した。しかし、強酸化・還元処理により、炭素網面内に構造欠陥が多く存在することが明らかとなった。電子デバイス応用においては、原子欠損や構造欠陥などで不純物電子散乱が生じることにより電気伝導率の変化が考えられるため^[3]、構造欠陥を少なくすることが重要である。また CNS の層間距離の変化によって層間の電子状態が変化することが考えられ、層間距離と電気伝導性に相関性があれば電気伝導特性を制御できると考えられる。そこで本章では CNS に高温熱処理を施し^[4,5]、構造欠陥の低下および積層構造の変化が電気伝導性に与える影響を明らかにするため、単一およびバルク試料に対して構造解析および電気伝導特性評価を行なった。次節では熱処理を施した CNS の構造解析および電気伝導特性評価に用いた装置の測定条件、結果などについて順に示す。

4.2 カーボンナノスクロールの

高温熱処理および構造解析の条件

今回、CNS の結晶性の向上および積層状態の変化を観察するために、高温熱処理法^[4,5]を用いた。熱処理後の試料に対して、表面構造および内部構造を解析するために透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)を用いた。そして、結晶子サイズや層間距離などの構造パラメーターを見積もるために X 線回折(X-ray diffraction, XRD)装置および、構造中の格子欠陥を評価するために Raman 分光分析装置を用いた。構造内の結合形態や不純物量の評価には、X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Microscopy, XPS)分析装置を用いた。本節では CNS の熱処理条件および構造解析に用いた装置の条件について説明を行なう。

4.2.1 高温熱処理条件

3 章で高純度化した試料(100 mg)を黒鉛化炉(SCC-30/220 株式会社倉田技研製)に入れ、Ar

第4章 単一およびバルクのカーボンナノスクロールの電気的特性の評価

雰囲気中で熱処理を施すことで不純物の除去、結晶性の向上、層間距離の変化を促した。この際、多層カーボンナノチューブの構造変化は 1500~2800°C で起きるため^[4,5]、熱処理温度(Heat Treatment Temperature, HTT)には 1500, 2000, 2500°C を採用した。

昇温中の熱印加時間を極力短くするために、昇温速度は目標温度到達まで装置の上限である 20 °C/min とした。また目標温度到達後 30 分間保持し、Ar 雰囲気中で室温まで自然冷却させた後、試料を回収した。

今後サンプル I.D.は酸化グラファイトを母材にしたものは c-GO-HTT1500, c-GO-HTT2000, c-GO-HTT2500 とし、グラファイト層間化合物を母材にしたものは、c-GIC-HTT1500, c-GIC-HTT2000, c-GIC-HTT2500 とする。

4.2.2 透過電子顕微鏡の測定条件

TEM による構造観察には、日本電子社製の JEM-2100F を用いた。この TEM は像の分解能を高めるために、球面収差補正装置(GmbH 製, CEOS)を搭載している。加速電圧は電子線による試料の損傷を少なくするために、80 kV に設定した。

4.2.3 X 線回折の測定条件

XRD による構造パラメーターの測定には、理学製の RINT2000 を用いた。炭素材料の構造パラメーター解析には学振法^[6]が有効であるが、本研究では装置の構成上、管電圧・電流の変更ができないことにより学振法を用いなかった。測定条件として、X 線の管電圧は 40 kV、電流は 20 mA とし、スキャンスピードは 0.75 °/min を採用した。

4.2.4 Raman 分光分析の測定条件

Raman 分光による結晶性の評価には、Renishaw 製の inVia Reflex 532 を用いた。今回、不純物および炭素構造の結晶性評価を行なうために、レーザー波長には 532 nm(レーザーのエネルギーが高いもの)を採用した。また得られた試料の粒子サイズが小さかったため、光学顕微鏡のレンズには、最大倍率の 100 倍を採用した。また使用したレーザーの出力は最大値の 1%に設定した。これにより試料の損傷を抑えた。

4.2.5 X 線光電子分光分析の測定条件

XPS による元素分析には、Kratos 製の Axis-Ultra を用いた。試料の測定は全元素の存在を確認した後、ピークが観測された元素の詳細な測定を行なった。この際、管電圧は 15 kV とし、管電流は 15 mA とした。試料室内の不純物を除去するために、試料導入前にこれらの

条件で試料室を10分間エージングし、その後、試料の導入を行なった。

4.3 単一およびバルクのカーボン

ナノスクロールの電気伝導特性評価の条件

4.2節で構造解析を行なった試料に対して、孤立分散させたCNSおよびシート化したCNSの電流-電圧特性を測定した。本節では、測定試料の作製方法や測定条件に関して述べる。

4.3.1 集束イオンビームによる単一試料の作製と電流-電圧特性の測定条件

単離したCNSの電流-電圧特性の測定に至るまでの過程をFig. 4.1に示す。

0.001 mgのCNS試料と4 mLのエタノールを4 mLのスクリュ管瓶に入れ、750 Wチップの超音波分散機(Sonics製, VCX-750)で1分間超音波分散を行なった。その後、Eppendorfのマイクロピペットを用いて、1×1 cmのSiO₂基板に分散溶液を10 μL滴下した。このとき、試料がSiO₂基板上に均等に広がるように300 rpmでスピncóートを1分間行なった。スピncóート後、100°Cで保持したホットプレートにエタノールが蒸発するまでSiO₂基板を置いた。更に水分などを除去するために、70°Cに保持した真空乾燥機にSiO₂基板を入れ、24時間乾燥させた。

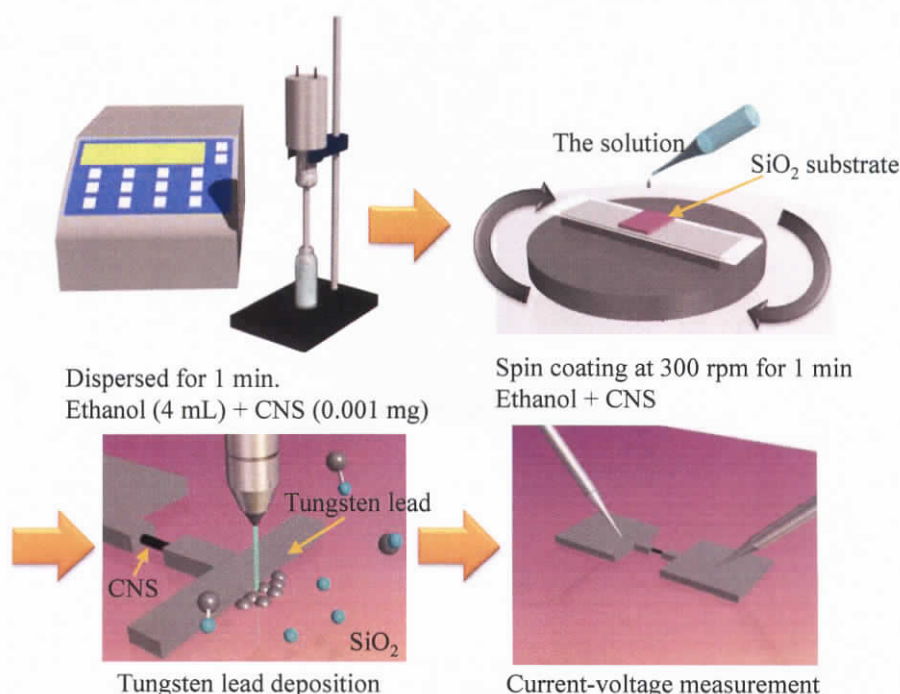


Fig. 4.1 単一試料の作製および電流-電圧特性の測定手順

第4章 単一およびバルクのカーボンナノスクロールの電気的特性の評価

乾燥後、 SiO_2 基板を集束イオンビーム装置(SII 製, SMI2050)に入れ、CNS の両端にタングステン電極を作製した。タングステン電極の大きさは $50 \times 50 \mu\text{m}$ が妥当であると判断した。これは、電流-電圧特性測定時に用いた光学顕微鏡で確認できる大きさであり、電圧印加に用いる針と接触が可能な最小の大きさである。厚みは 500 nm 以下になると、針とタングステン電極を接触させる際に、タングステン電極が破損し上手く測定できなかったため、厚さが 600 nm 以上になるように作製した。

タングステン電極作製後、電極間に電圧を $-2 \sim 2 \text{ V}$ まで印加した際の電流を測定した。このとき、電圧の印加幅を細かく取りすぎると、試料がジュール熱による損傷で上手く測定できなかったため、電圧のサンプリング点を $101 (30\text{--}45 \text{ mV 刻み})$ とした。電流-電圧特性の測定装置には Keithley 製, 2612A を用いた。単一試料の抵抗は $\text{k}\Omega$ オーダーであり、接触抵抗の影響を無視できるとして^[7]、2 端子法で測定を行なった。

4.3.2 バルク試料の作製と電流-電圧特性の測定条件

バルク CNS の電流-電圧特性の測定に至るまでの過程を Fig. 4.2 に示す。

100 mg の CNS 試料を直径 1 cm の圧縮筒に入れ、3 分間 9.8 kN の力で押し固めた。そして圧縮成形した試料を物理特性測定装置(Physical Property Measurement System, PPMS)のサンプルパックに入る大きさに切断した。

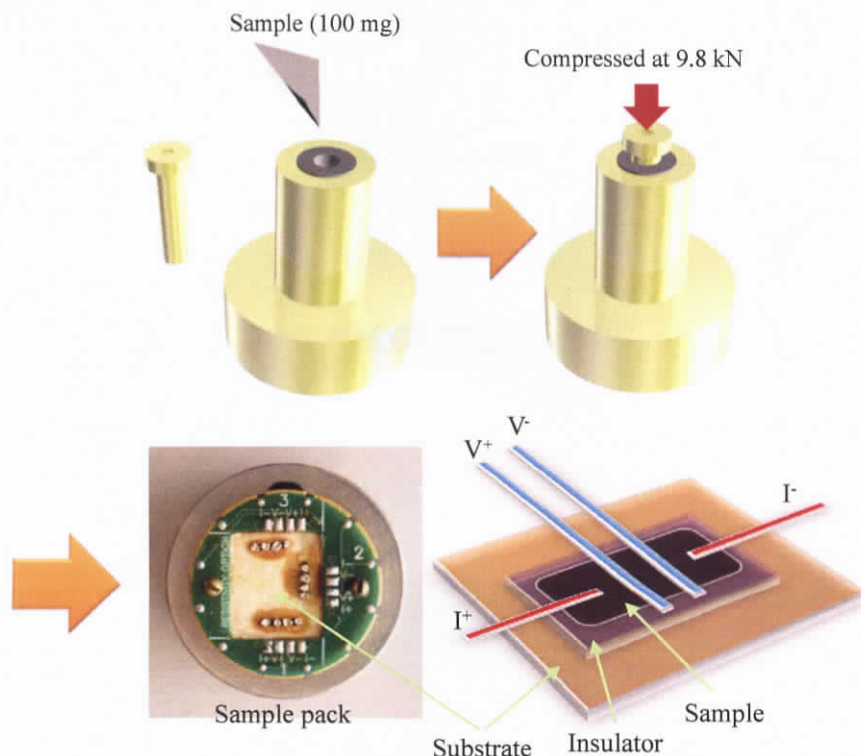


Fig. 4.2 バルク試料の作製および電流-電圧特性の測定手順

切断試料の大きさの違いによる電気伝導性の変化の影響を極力小さくするために、試料の寸法は $4 \times 1 \text{ mm}$ としてすべての試料で統一した。切断試料のみの特性を測定するために、サンプルパック基板を絶縁した。このとき、絶縁ワニス(GE7031、GE 製)及びシガーペーパーを用いた。試料とサンプルパックとの配線は銅線(直径 0.03 mm 、株式会社ニラコ製)を用い、銅線と試料表面との固定には銀ペースト(シルベスト P-255、日新 EM 製)を用いた。試料のシート抵抗は数 Ω/\square 程度であり、接触抵抗の影響を抑えるために^[7]、四端子電極を作製し、四端子法の電流-電圧特性の測定から抵抗率を計算した。

PPMS の温度制御には液体ヘリウムが用いられており、最低で 1.9 K まで温度を下げるができるため、抵抗率の温度依存性について測定を行ない、電気的性質について評価を行なった。この際、装置の最大・最小の温度範囲である $1.9\text{--}300 \text{ K}$ を採用した。

4.4 高温熱処理後の構造解析結果

4.2 節で述べたように、高温熱処理法により CNS の結晶性および積層状態の変化を評価したため、本節では熱処理後の試料の構造解析結果を示す。

4.4.1 透過電子顕微鏡による試料観察

Fig. 4.3 に高分解能 TEM による c-GO-HTT シリーズおよび c-GIC-HTT シリーズの表面・内部観察像を示す。また Fig. 4.4 に多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon Nanotube, MWCNT)と CNS の TEM シミュレーション像を示す。

Fig. 4.3 より、いずれの試料においても、レイヤーが明瞭に観察され、レイヤー数は左右非対称となった。Fig. 4.4 の TEM シミュレーションの像からもわかるように、MWCNT は円筒面が閉じているためレイヤー数はどの箇所でも等しくなったが、CNS は円筒面が開いているためレイヤー数が非対称になる箇所があった。そのため熱処理試料はいずれも CNS であると考えられる。

Fig. 4.3 より、熱処理温度が高くなる程、レイヤー数も増える傾向にあり、c-GO-HTT2500 では、10 層以上のレイヤーを有する構造が多く確認された。また c-GIC-HTT2000 および HTT2500 は、HTT1500 に比べてレイヤー数が数層分増加した。このことから、熱処理により、積層構造に変化があることが示唆される。

各々の試料の直径分布を TEM 像(20 枚)から見積もと、c-GO-HTT1500 では $14.8 \pm 3.0 \text{ nm}$ 、c-GO-HTT2000 では $11.6 \pm 2.7 \text{ nm}$ 、c-GO-HTT2500 では $11.3 \pm 2.5 \text{ nm}$ となった。また c-GIC-HTT1500 では $12.1 \pm 3.8 \text{ nm}$ 、c-GIC-HTT2000 では $11.8 \pm 4.2 \text{ nm}$ 、c-GIC-HTT2500 では $10.9 \pm 4.5 \text{ nm}$ となった。いずれの試料も熱処理温度上昇により CNS の直径が小さくなる傾向が得られた。熱処理温度上昇に伴い巻き数も増加傾向にあることから、熱処理により積層構造が変化し、巻物化が進行することで直径が小さくなっていることが推察される。

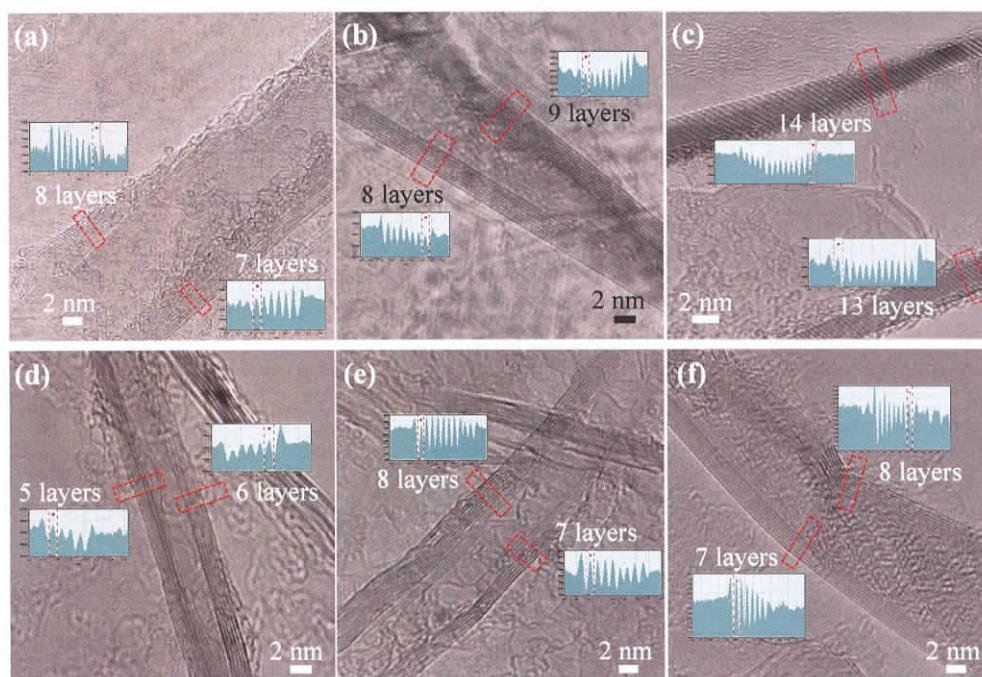


Fig. 4.3 熱処理後の試料の透過電子顕微鏡像
(a) c-GO-HTTP1500, (b) c-GO-HTTP2000, (c) c-GO-HTTP2500,
(d) c-GIC-HTTP1500, (e) c-GIC-HTTP2000, (f) c-GIC-HTTP2500

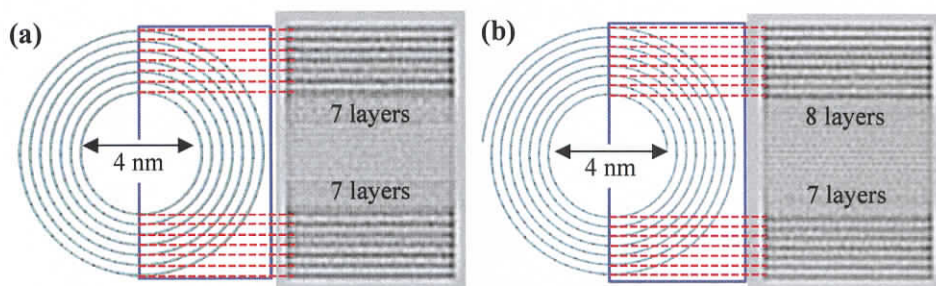


Fig. 4.4 透過電子顕微鏡シミュレーション像
(a) 多層カーボンナノチューブ, (b) カーボンナノスクロール

4.4.2 X線回折と Raman 分光による構造解析の結果

c-GO-HTTP シリーズの XRD と Raman 分光スペクトルを Fig. 4.5 に示す。また比較試料として、熱処理を施していない c-GO-CNS のスペクトルも示した。Table 4.1 には、XRD の(002)面から求めた CNS の層間距離 $d_{(002)}$ 、結晶子サイズ $L_{(002)}$ 、Raman 分光から求めた R 値を示す^[8]。同様に c-GIC-HTTP シリーズの XRD と Raman 分光スペクトルを Fig. 4.6 に示し、各々のスペクトルから求めた構造パラメータを Table 4.2 に示す。

Fig. 4.5 (a)より、c-GO-CNS に観察されていた $2\theta = 26.5^\circ$ の(002)面の回折ピーク^[8]が、熱処
平成 25 年 3 月

理温度上昇に伴い鋭くなった。また Table 4.1 より、(002)方向の結晶子サイズが熱処理により小さくなり、層間距離も理想的なグラファイト(0.335 nm)^[9]に近づいた。このとき、Fig. 4.5 (b)の 2600 cm⁻¹ 付近にグラファイト積層に起因する G'バンド(2D バンド)の存在^[10]が確認されたため、熱処理温度上昇に伴い、c-GO-CNS は乱層構造から規則的な積層構造に変化していると考えられる。また 1300 cm⁻¹ 付近の D バンドのピーク強度が減少し、1580 cm⁻¹ 付近の G バンドのピーク半値幅が減少しているため、熱処理により網面内の構造欠陥が修復されていると考えられる。特に 2000°C 以上において *R* 値(Table 4.1)が c-GO-CNS に比べて 1/8 以下となり、2000°C 以上で大きな構造変化が起きていることが予測される。

Fig. 4.5 (b)において、2000°C 以上でグラファイトエッジに起因する D'バンド^[11]が 1620 cm⁻¹ 付近に現れているため、熱処理によってエッジに結合していた不純物が消失していると考えられる。これにより、c-GO-HTT2000 および 2500 には露出エッジを有していると考えられる。

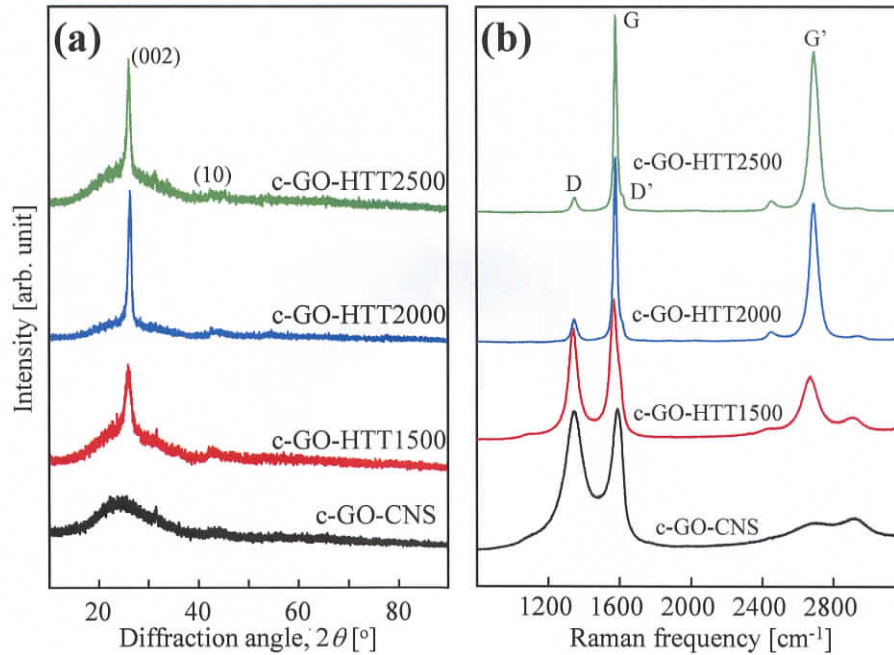


Fig. 4.5 c-GO-CNS の熱処理後試料の
(a) X 線回折および(b) Raman スペクトル

Table 4.1 c-GO-CNS および c-GO-HTT シリーズの構造パラメーター

Sample I. D.	Pristine (c-GO-CNS)	HTT [°C]		
		1500	2000	2500
$d_{(002)}/L_{(002)}$ [nm]	0.385/54.9	0.342/3.42	0.340/10.5	0.339/10.3
$R (I_D/I_G)$	1.02	0.78	0.12	0.07

Fig. 4.6 (a)より、c-GIC-CNS の $2\theta = 25^\circ$ 付近のインターカレーションに起因する回折ピークが熱処理により消失し、 $2\theta = 26.5^\circ$ 付近の(002)回折ピークが鋭くなった。そのため、熱処理温度上昇に伴い、CNS の層間または内部から金属化合物が分解・放出されている^[12]と考えられる。また Table 4.2 より、(002)方向の結晶子サイズが熱処理により大きくなり、 1500°C 以上で層間距離が理想的なグラファイト(0.335 nm)^[9]と一致した。TEM 観察で直径を見積もった際に、熱処理により直径は小さくなっているため、結晶子サイズの増加は巻き数の増加に伴うものであると考えられる。

Fig. 4.6 (b)より、熱処理温度上昇に伴い、 1300 cm^{-1} 付近の D バンド^[10]のピーク強度が減少し、c-GIC-HTT2500 では D バンドのピークがほとんど観測できなくなった。 R 値(Table 4.2)も 0.02 と非常に小さい値となり、炭素網面内にほとんど欠陥が存在していないと考えられる。熱処理温度上昇に伴い、G バンドのピーク強度が 1620 cm^{-1} 付近の D' バンド^[11]よりも相対的に大きくなっていることで、D' バンドは 1500°C 以上で消失しているように見えるが、 1500°C 以上でも D' バンドが観測された。このため、c-GIC-HTT シリーズでも c-GO-HTT シリーズと同様の露出エッジを有していると考えられる。

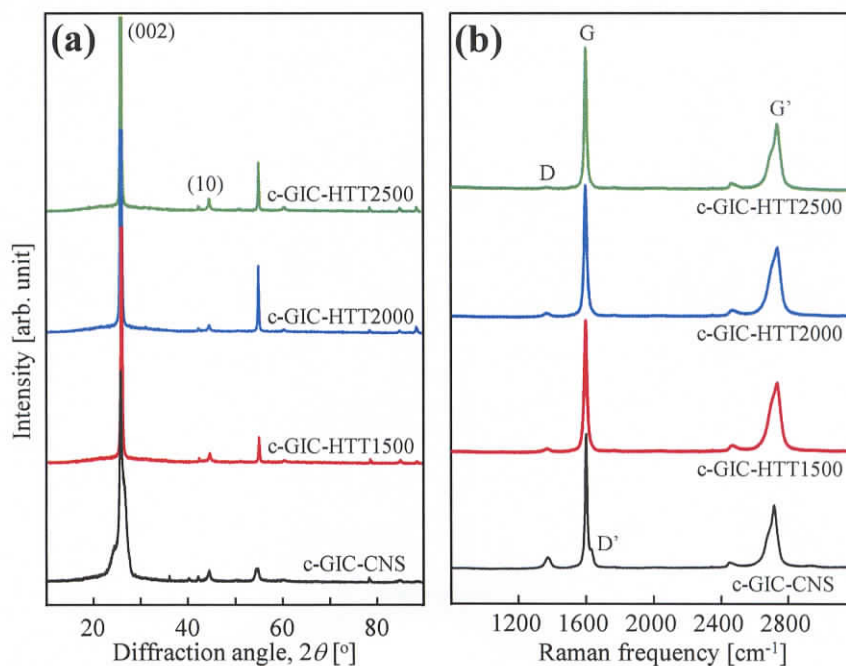


Fig. 4.6 c-GIC-CNS の熱処理後試料の
(a) X 線回折および(b) Raman スペクトル

Table 4.2 c-GIC-CNS および c-GIC-HTT シリーズの構造パラメーター

Sample I. D.	Pristine (c-GIC-CNS)	HTT [$^\circ\text{C}$]		
		1500	2000	2500
$d_{(002)}/L_{(002)}$ [nm]	0.350/20.9	0.335/43.3	0.335/46.2	0.335/45.9
$R (I_D/I_G)$	0.28	0.03	0.02	0.02

4.4.3 X線光電子分光による元素分析の結果

Fig. 4.7およびFig. 4.8にc-GO-HTTシリーズおよびc-GIC-HTTシリーズの構成元素のXPSスペクトルを示す。また図中に元素名と電子軌道名を示した。また各々の試料の組成及びC 1sに含まれる結合形態の割合をTable 4.3およびTable 4.4にまとめた。

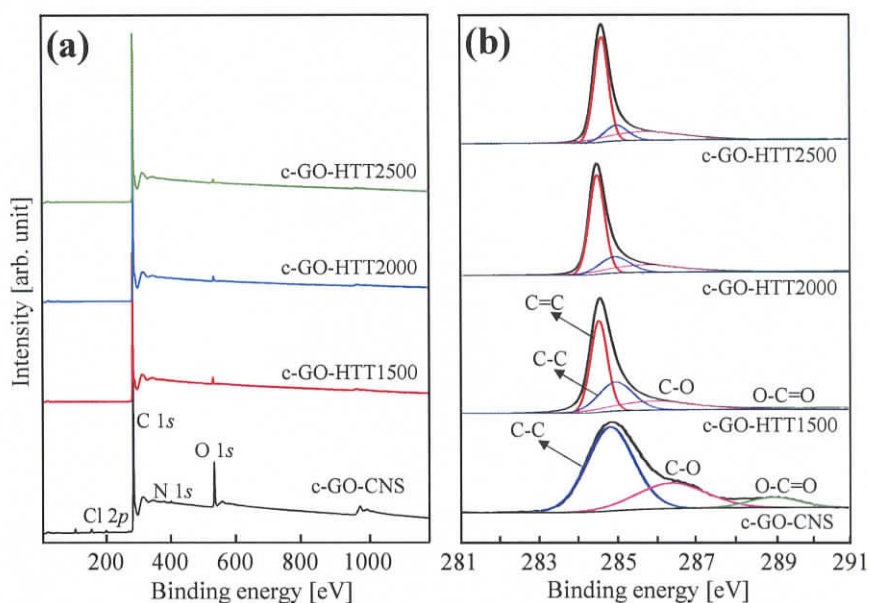


Fig. 4.7 c-GO-HTT シリーズの結合形態の解析
(a) 全範囲の XPS スペクトル, (b) C 1s スペクトル

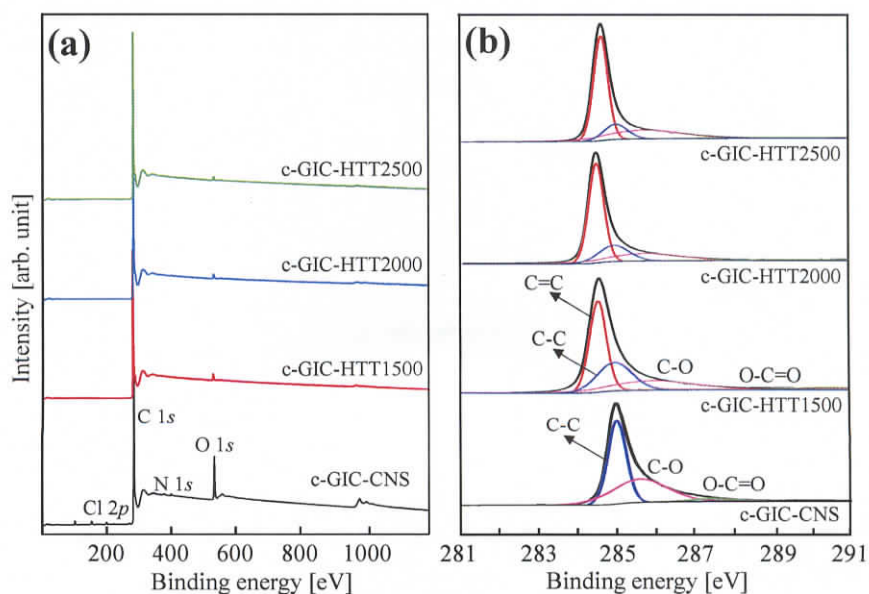


Fig. 4.8 c-GIC-HTT シリーズの結合形態の解析
(a) 全範囲の XPS スペクトル, (b) C 1s スペクトル

Fig. 4.7 および Fig. 4.8 の(a)より、熱処理を施した試料はいずれも N, Cl のピークが消失し、O 1s のピーク強度も弱くなった。Table 4.3 および Table 4.4 から CNS の構成要素が C, O のみとなった。そのため、CNS の合成時および還元時に生成された酸化物やヒドラジンなどを熱処理によって熱分解できたといえる。

Fig. 4.7 および Fig. 4.8 の(b)より、熱処理を施すことで 284.5 eV 付近に C=C に起因するピークが確認できた^[13]。また Table 4.3 および Table 4.4 において、C=C の割合が 50%以上となり、酸素官能基の割合(C-O と O-C=O)も Pristine に比べて半分以下となった^[13]。これにより炭素網面内の結晶構造が整列していると考えられる。これは Raman 分光分析の結果と一致するため、熱処理により、結晶性が向上しているといえる。

Table 4.3 c-GO-CNS および c-GO-HTT シリーズの組成と C 1s の結合形態の割合

Sample I. D.	Pristine (c-GO-CNS)	HTT [°C]		
		1500	2000	2500
Atomic composition	CN _{0.06} Mn _{0.00} O _{0.20} K _{0.00} Cl _{0.02}	CO _{0.02}	CO _{0.01}	CO _{0.01}
Components [%]				
C=C	-	50.33	53.96	55.33
C-C	49.67	25.81	21.11	21.29
C-O	28.65	20.47	23.34	22.11
O-C=O	21.68	3.39	1.59	1.27

Table 4.4 c-GIC-CNS および c-GIC-HTT シリーズの組成と C 1s の結合形態の割合

Sample I. D.	Pristine (c-GIC-CNS)	HTT [°C]		
		1500	2000	2500
Atomic composition	CN _{0.01} Mn _{0.00} O _{0.10} K _{0.00} Cl _{0.11}	CO _{0.02}	CO _{0.01}	CO _{0.01}
Components [%]				
C=C	-	53.86	55.94	56.65
C-C	51.90	23.36	21.61	22.75
C-O	43.67	20.12	20.38	19.47
O-C=O	4.43	2.67	2.07	1.13

4.5 カーボンナノスクロールの電気的特性の測定結果

前節では、CNS 試料に高温熱処理を施すことによって、層間距離の変化や結晶性の向上が確認された。本節では熱処理後の試料の積層構造・結晶性と電気伝導特性の相関性について評価した結果を示す。

4.5.1 単一試料の電気的特性の測定結果

Fig. 4.9 に c-GO-HTT シリーズの単一電流-電圧特性の測定結果を示す。また Fig. 4.10 に c-GIC-HTT シリーズの単一電流-電圧特性の結果を示す。いずれの試料も比較対象として熱処理を施す前の結果を示した。図中の左上の挿入図はタングステン電極と CNS の接触の様子を示す SEM 像である。また各々の試料の電気抵抗率を図中に示した。電流-電圧が線形に変化している箇所のコンダクタンス G [S]、TEM から見積もった CNS の半径 r [m]、電極間距離 l [m]を用い、電気抵抗率 ρ [$\Omega \cdot m$]を次式から計算した^[14]。

$$\rho = \frac{2\pi r^2}{Gl} \quad (4.1)$$

c-GO-HTT シリーズの場合(Fig. 4.9)、HTT2000 までは熱処理前の c-GO-CNS の電流-電圧曲線と似た傾き(線形)となったが、電圧 2 V のときの電流は c-GO-CNS に比べて 1.5 倍以上となった。また抵抗率は c-GO-CNS が $51.04 \mu\Omega \cdot m$ であるのに対し、HTT1500 は $45.28 \mu\Omega \cdot m$ 、HTT2000 は $35.26 \mu\Omega \cdot m$ となり、大きな抵抗率減少が見られた。ここで電極間距離はほぼ一定として電極を作製しているため、電流の増加および抵抗率の低下は、CNS の直径・結晶性の変化などが寄与していると考えられる。c-GO-HTT2500 のみ電流-電圧特性は非線形となり、電圧 2 V のときの電流は c-GO-CNS に比べて 4 倍近く増加した。この際、非線形部分は電極間とのエネルギー障壁であると考え^[15]、線形部分から抵抗率を求めると、 $23.42 \mu\Omega \cdot m$ となり、熱処理前の試料に比べて半分以下の抵抗率となった。そのため、熱処理によって、抵抗率に変化が現れることがわかる。MWCNT の単一の抵抗率は $100 \mu\Omega \cdot m$ オーダーであり^[15]、CNS は MWCNT の半分以下の抵抗率であるため、CNS は電気伝導性に優れた一次元炭素材料であるといえる。

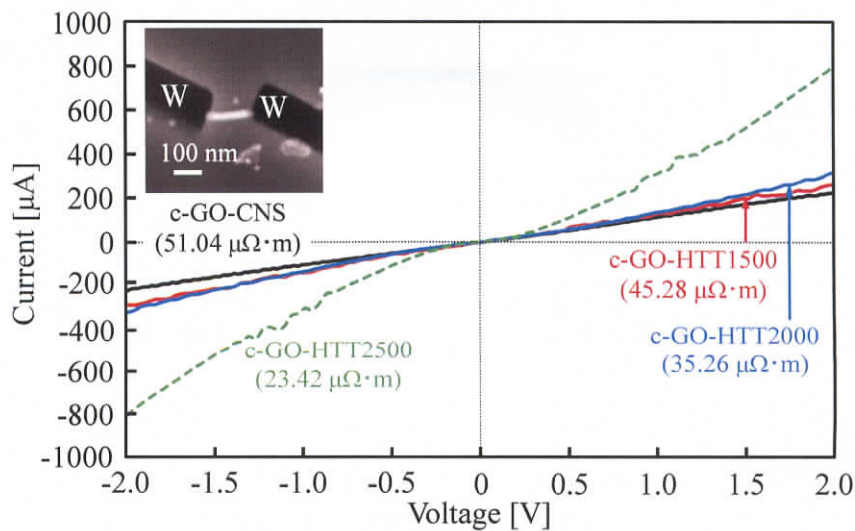


Fig. 4.9 c-GO-CNS および c-GO-HTT シリーズの単一電流-電圧特性

ここで電流-電圧特性曲線に変化が見られた c-GO-HTT2000 と HTT2500 に着目する。両者の試料は XRD, Raman スペクトル, XPS に大きな差異はないが、TEM 像において、HTT2000 以下では巻き数(レイヤー数)に変化がなく、HTT2500 から CNS の巻き数の増加が確認されていた。そのため、抵抗率の低下には、結晶性よりも巻き数が大きく寄与していると考えられる。

Fig. 4.10 を見ると、2000°C 以上で c-GO-HTT と同じ非線形の電流-電圧曲線となった。このことから、c-GIC-HTT2000 および c-GIC-HTT2500 は電極間でエネルギー障壁が形成されていると考えられる。また 2 V における電流値も熱処理前の試料に比べて 2 倍以上となり、熱処理の効果が確認された。このとき、HTT2000 以上の抵抗率は c-GIC-CNS($145.4 \mu\Omega\cdot m$) に比べて 1/3 以下に低下した。

ここで電流-電圧曲線が変化した c-GIC-HTT1500 と HTT2000 に着目すると、XRD, Raman スペクトル, XPS に大きな差異はなく、TEM 観察で HTT2000 から巻き数が増加傾向にあることが確認されていた。そのため、c-GIC-HTT シリーズにおいても抵抗率の減少には、巻き数すなわち層間の電子相互作用^[16]が関係していると考えられる。

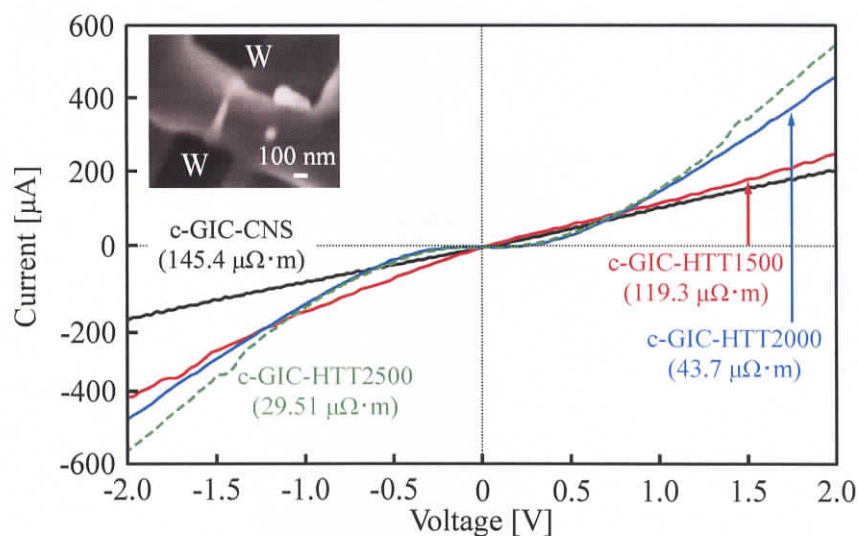


Fig. 4.10 c-GIC-CNS および c-GIC-HTT シリーズの単一電流-電圧特性

今回作製した CNS が何枚のグラフェンから構成されているのか確認するために、ジュール熱で構造を破壊し、ブレイクダウン現象を観察した(Fig. 4.11)。c-GO-HTT1500 の場合(Fig. 4.11 (a))、7.4 分後に電流値がほぼ 0 A になるブレイクダウン現象が起こり、c-GIC-HTT1500 の場合(Fig. 4.11 (b))、24 分後にブレイクダウン現象が起こった。MWCNT の場合、外層から一層または複層ずつ消失していくため^[17]、Fig. 4.11 (c)のような階段状な変化となる。そのため、本研究で用いた CNS は合成法に関わらず、1 枚のグラフェンから構成されていることが示唆される。また c-GO-HTT1500 と c-GIC-HTT1500 では巻き数に 2~3 巻の違いが見ら

れたが、一度のブレイクダウンしか観測されないことから1枚のグラフェンから構成されていることが推察される。

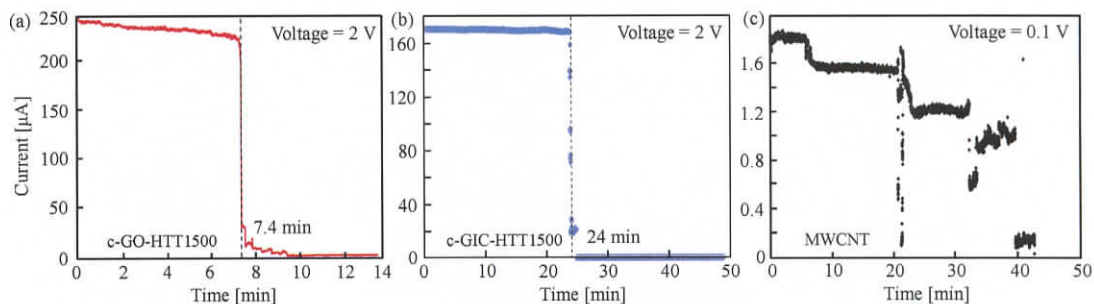


Fig. 4.11 ブレイクダウン現象

(a) c-GO-HTT1500, (b) c-GIC-HTT1500, (c) MWCNT (直径: 20-30 nm)

4.5.2 バルク試料の電気的特性の測定結果

Fig. 4.12 に各々のバルク試料に対する抵抗率と温度依存性を示す。この測定時に、c-GO-CNSのみオーバーレンジとなり、80 K未満の抵抗率が測定できなかったため、80 K以上の温度範囲の抵抗率のみ示した。

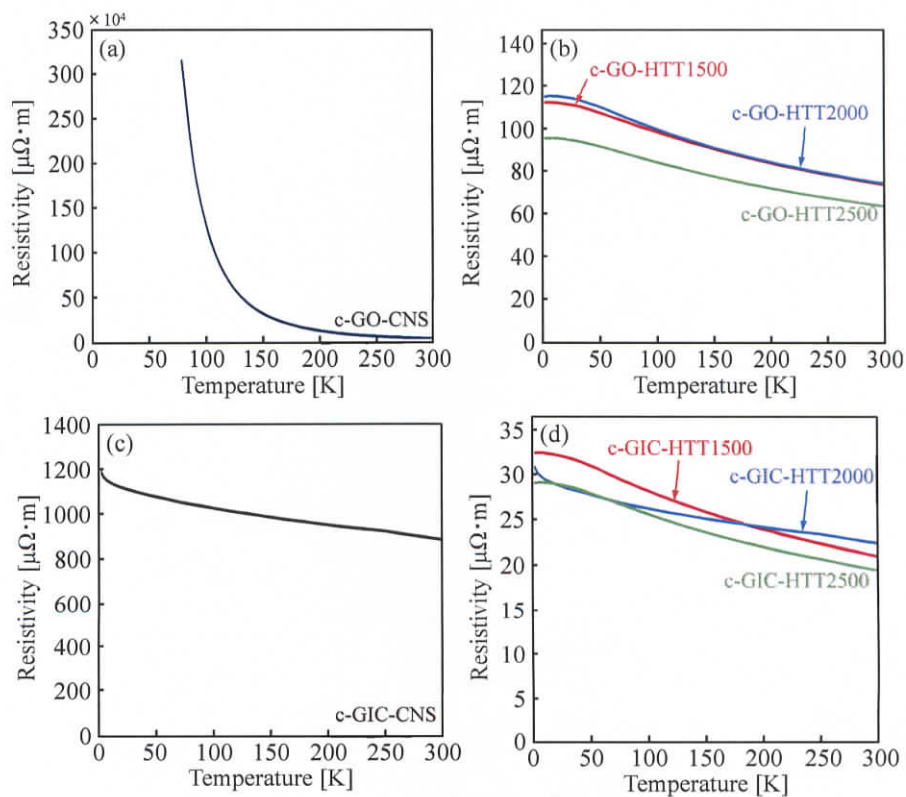


Fig. 4.12 CNSの抵抗率-温度依存特性

(a) c-GO-CNS, (b) c-GO-HTT シリーズ, (c) c-GIC-CNS, (d) c-GIC-HTT シリーズ

Fig. 4.12 に示すように、熱処理前のバルク試料の抵抗率は、いずれも単一試料の抵抗率(Fig. 4.9 および Fig. 4.10)に比べて 10 倍以上高いため、試料内に残留した酸素化合物による影響が大きいといえる。一方、c-GO-HTT シリーズの抵抗率は単一試料の抵抗率よりも高くなり、c-GIC-HTT シリーズの抵抗率は単一試料の抵抗率よりも低くなった。ここで、3.5.1 項で観測された CNS の長さ と 4.4.1 項で観測された CNS の直径から c-GO-HTT シリーズと c-GIC-HTT シリーズのアスペクト比を見積もると、前者が約 70、後者が約 140 となった。c-GO-HTT シリーズのアスペクト比は MWCNT^[18]や c-GIC-HTT シリーズと比較すると 1/2~1/10 であるため、c-GO-HTT シリーズは CNT と同じ重量充填率でも CNS の本数が少ないことや CNT よりも配向性が低いことから、長さ方向に対する導電パスが形成されにくくなったことでバルク抵抗率が単一抵抗率よりも増加したと考えられる^[19]。一方、c-GIC-HTT シリーズは c-GIC-HTT シリーズよりも 2 倍以上のアスペクト比を有するため、c-GIC-HTT シリーズよりも長さ方向に導電パスが形成されやすく、バルク抵抗率が単一抵抗率よりも低下したと考えられる。

ここで CNS の電子輸送機構を解析するために、300 K の抵抗率 ρ_{300K} を基準とした抵抗比 ρ/ρ_{300K} の変化を Fig. 4.13 に示した。

Fig. 4.13 (a)より、c-GO-CNS は温度低下に伴い、抵抗比が線形に上昇しているため、半導体的性質^[20]を示すと考えられる。一方 c-GO-HTT シリーズは温度低下に伴い、60 K までは抵抗比が上昇したが、60 K 以下では抵抗比に変化はなく、ほぼ一定な値となった。そのため、60 K 以下では電気的性質に大きな変化があるといえる。また Fig. 4.13(b)の c-GIC シリーズに同様の変化が見られた。このとき、c-GIC-HTT1500 および HTT2500 は 70 K 以下から、c-GIC-HTT2000 および c-GIC-CNS は 90 K 以下から抵抗比に変化が見られなくなった。c-GIC-HTT シリーズや c-GO-HTT シリーズは XRD, Raman, XPS で観察されたように、熱処理によって結晶性に大きな違いが見られなかったが、TEM 像より巻き数が異なることから、巻き数によって電気的性質に変化が生じていると考えられる。

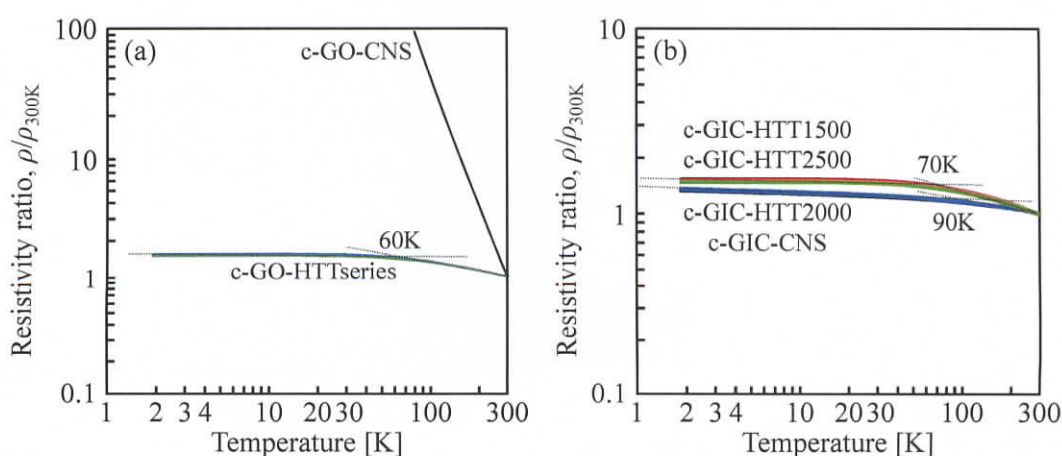


Fig. 4.13 CNS の抵抗比-温度依存特性(対数表示)

(a) c-GO-CNS および c-GO-HTT シリーズ, (b) c-GIC-CNS および c-GIC-HTT シリーズ

第4章 単一およびバルクのカーボンナノスクロールの電気的特性の評価

電気伝導機構に変化が見られた熱処理後の試料の電気的性質を評価するために、Variable Range Hopping (VRH)伝導モデル^[20]に照らし合わせて考える。VRH 伝導モデルは材料の d 次元の伝導を評価するのに用いられる。c-GO-HTT シリーズは Fig. 4.14 に $d=1, 2, 3$ の結果を示し、c-GIC-HTT シリーズは Fig. 4.15 に結果を示した。c-GO-HTT シリーズの場合、60 K を境界に電気的特性が変化したため、60 K 以下および 60 K 以上の結果を別々に示した。一方、c-GIC-HTT シリーズの場合、70~90 K を境界に電気的特性が変化しているため、その範囲の midpoint である 80 K を境界にして VRH 伝導モデルの温度依存特性の結果を示した。

Fig. 4.14 (a, c, e)の 60 K 以上の結果に着目すると、温度低下に伴い、c-GO-HTT シリーズの抵抗率(対数値)は非線形的に変化した。このとき、抵抗率の曲線が点線の直線で示した VRH 伝導モデルに上手くフィットしなかった。しかし、 $d=3$ のときに抵抗率曲線が最も近似直線に近づいた。カーボンナノチューブの場合^[20]、半導体的性質が増えるほど測定点が $d=1$ の直線に近づくことが報告されているが、c-GO-HTT シリーズでは $d=3$ の直線に近づいたため、c-GO-HTT は金属的性質を有することが示唆される。

Fig. 4.14 (b, d, f)の 60 K 以下の結果に着目すると、c-GO-HTT シリーズの抵抗率曲線は全ての VRH 伝導モデルにフィットしなかった。このとき、金属的なカーボンナノチューブ^[20]よりも近似直線に合わず、c-GO-HTT シリーズの抵抗率曲線の変化が大きいため、電子の弱い局在性(Weak Localization, WL)^[20]が現れていると考えられる。このとき、c-GO-HTT シリーズは、構造に起因して電子が局在するエッジ状態^[1,21]の影響が大きく現れていると考えられる。

Fig. 4.15 (a, c, e)の 80 K 以上の結果に着目すると、温度低下に伴い、c-GIC-HTT シリーズの抵抗率(対数値)は c-GO-HTT シリーズと同様に非線形的に変化した。このとき、抵抗率の曲線が点線の直線で示した VRH 伝導モデルに上手くフィットしなかった。しかし、 $d=3$ のときに抵抗率曲線が最も近似直線に近づいたため、c-GO-HTT シリーズと同様に c-GIC-HTT シリーズは金属的性質^[20]を有することが示唆される。

また Fig. 4.15 (b, d, f)の 80 K 以下の結果に着目すると、c-GIC-HTT シリーズの抵抗率曲線はどの VRH 伝導モデルにもフィットしなかった。このとき、近似直線にフィットできず、c-GO-HTT シリーズの抵抗率曲線の変化が大きいため、c-GIC-HTT シリーズにも WL 効果が現れていると考えられる。c-GIC-HTT2000 では他の熱処理試料に比べて抵抗率曲線の変化が著しくなった。c-GIC-HTT2000 では単一の電気伝導特性にも大きな抵抗率減少が見られていることから(Fig. 4.10)、c-GIC-HTT シリーズの場合、2000°C 付近で試料の電子状態が変化していることが示唆される。

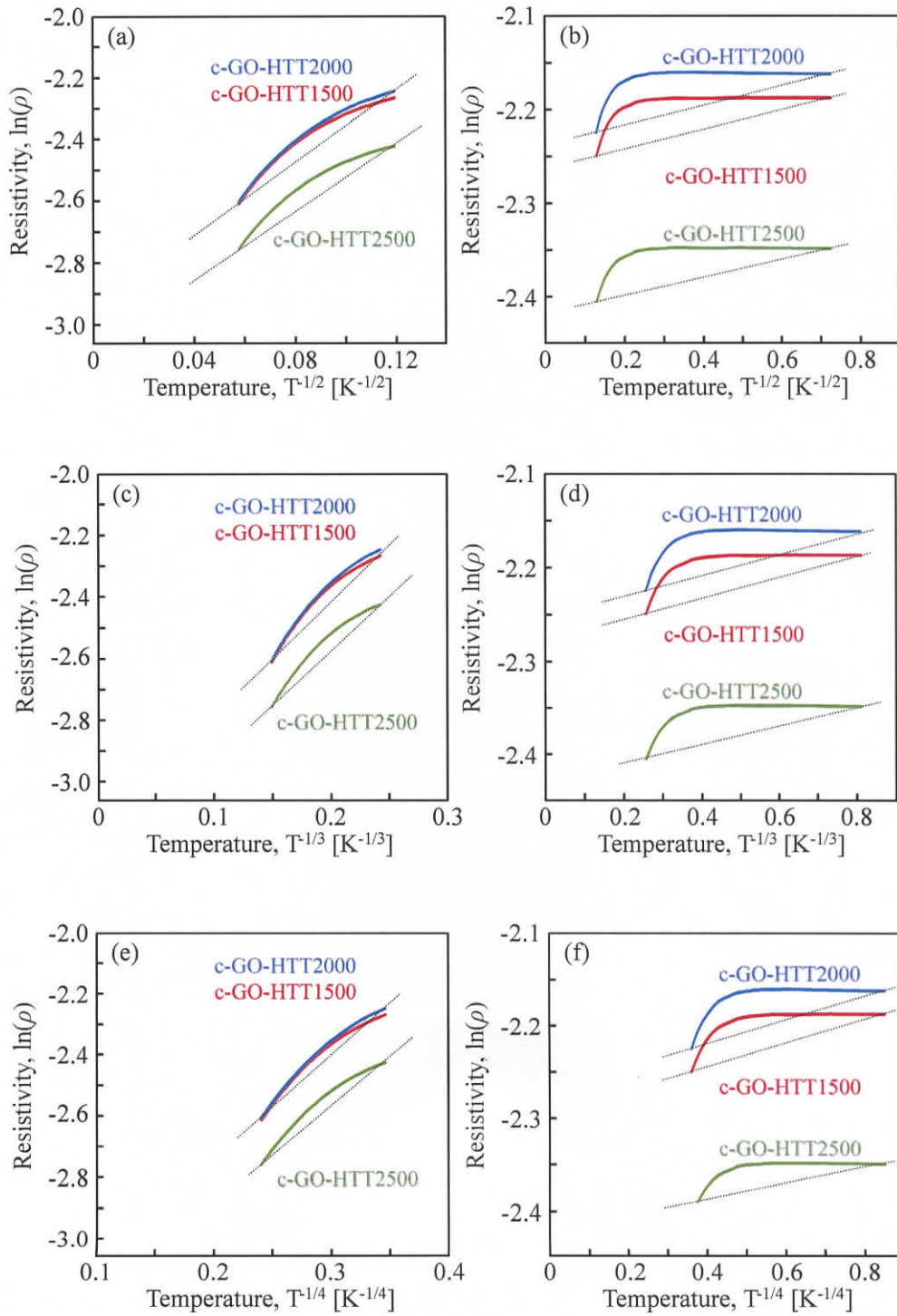


Fig. 4.14 VRH 伝導モデルを適用した c-GO-HTT シリーズの温度依存性

(a, b) $d = 1$, (c, d) $d = 2$, (e, f) $d = 3$
 (a, c, e) 60 K 以上, (b, d, f) 60 K 以下

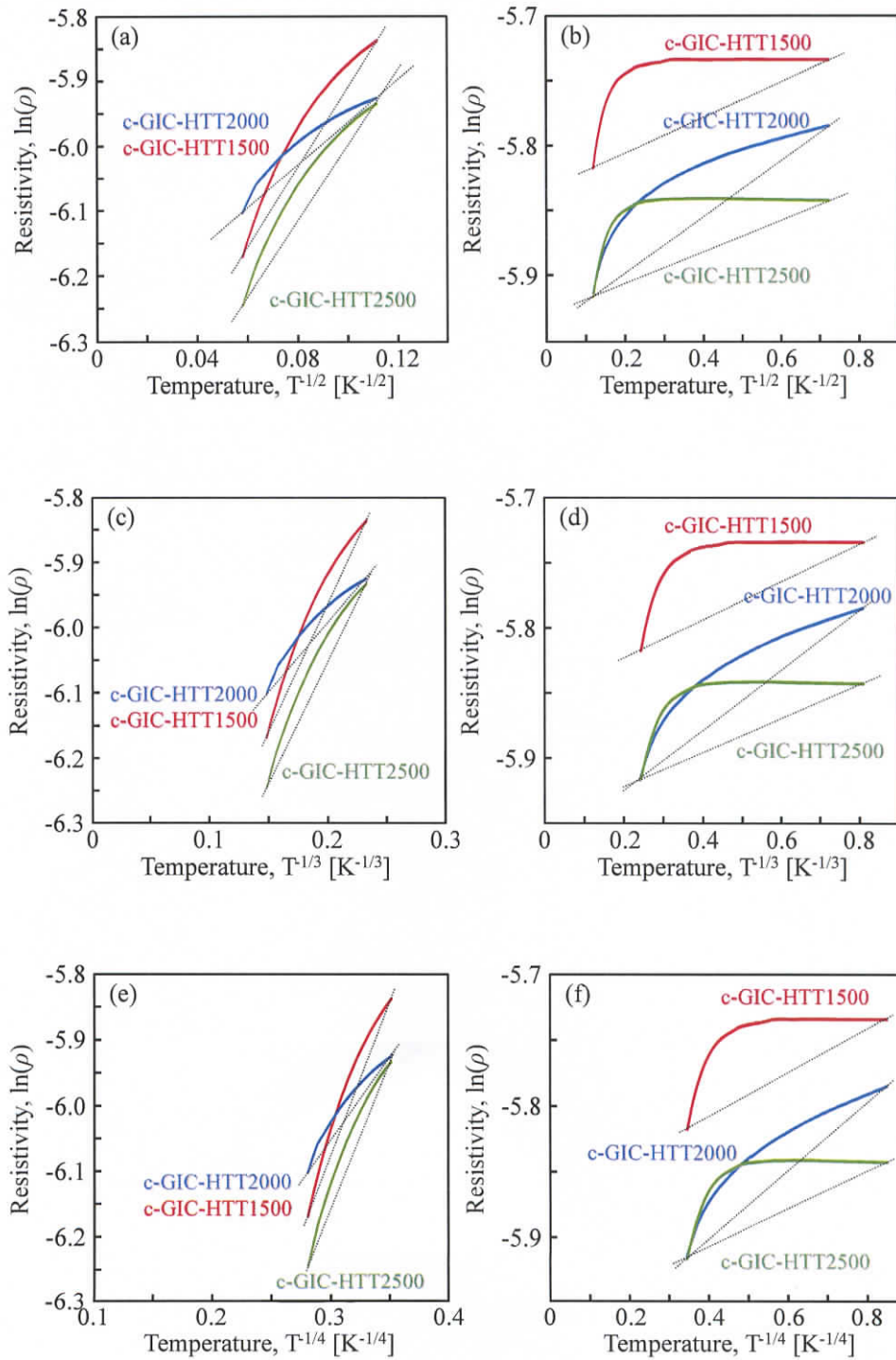


Fig. 4.15 VRH 伝導モデルを適用した c-GIC-HTT シリーズの温度依存性

(a, b) $d = 1$, (c, d) $d = 2$, (e, f) $d = 3$

(a, c, e) 60 K 以上, (b, d, f) 60 K 以下

4.6 結言

本章では、構造内の欠陥および積層構造が電気的特性に与える影響を明らかにすることを目的とし、カーボンナノスクロールに高温熱処理を施した際の構造解析および電流・電圧特性評価を行なった。

酸化グラファイトを母材としたカーボンナノスクロールは、高温熱処理を施すことによって、直径が $24.6 \pm 10.8 \text{ nm}$ から最大で $11.3 \pm 2.5 \text{ nm}$ に小さくなり、レイヤーが明瞭に観察された。熱処理温度が 2000°C 以下の試料において、レイヤー数が 7, 8 枚であったのに対して、 2500°C になると、10 枚以上のものが多くなり、明らかな巻き数増加が確認された。グラファイト層間化合物を母材とした場合、直径は $18.6 \pm 8.9 \text{ nm}$ から最大で $10.9 \pm 4.5 \text{ nm}$ と小さくなり、 2000°C 以上からレイヤー数の増加が確認された。いずれの試料も左右の円筒面のレイヤー数が非対称であることからグラフェンが巻物化していることが示唆された。また単一の試料に対して、電流を流し続けて抵抗過熱を行なった際に、同軸状構造の場合、外層から消失するため電流値は階段状に変化するが、今回の試料においては電流値が約 $200 \mu\text{A}$ から一気に $0 \mu\text{A}$ に低下する現象が観測された。このことから、外層から内層までが 1 枚のグラフェンで構成されていることが明らかとなった。

X 線回折解析から、酸化グラファイトを母材としたカーボンナノスクロールは、熱処理温度が 1500°C 以上でグラファイト積層に起因する(002)回折ピークが $2\theta = 26.5^\circ$ 付近に現れ、Raman 分光分析から熱処理により炭素網面の欠陥が修復されることが明らかとなった。またグラファイト層間化合物を母材にした場合も同様の結果が得られ、X 線回折にカリウム酸化物などのインターカレーションに起因するピーク($2\theta = 25^\circ$ 付近)が消失し、この試料に関しても高結晶化を達成できた。いずれの試料においても、X 線光電子分光分析から、Cl, N の存在が確認されず、酸素量の低下も確認された。特に、酸素官能基の量が熱処理前の試料に比べて半分以下になったことで、炭素網面内の結合に sp^2 結合が増え、炭素網面の欠陥修復が示唆された。

単一の電流・電圧特性を測定した結果、 2500°C で熱処理した試料において、酸化グラファイトを母材としたカーボンナノスクロールの抵抗率は、 $23.42 \mu\Omega \cdot \text{m}$ 、グラファイト層間化合物を母材としたものは $29.51 \mu\Omega \cdot \text{m}$ となり、熱処理前のものに比べて $1/2 \sim 1/5$ となった。そのため、熱処理による結晶性の向上が電気伝導性の向上に寄与していることが明らかとなった。グラファイトの母材に関係なく、 1500 および 2500°C の熱処理を施した試料において、X 線回折、Raman 分光分析、X 線光電子分光分析の結果に大きな差異はなく、透過電子顕微鏡像観察よりレイヤー数のみが異なるため、電気伝導性向上にはレイヤー数も影響していることが示唆された。

物理特性測定により、いずれの熱処理試料においても 60 K または 80 K を境界として抵抗率の変化割合が大きく異なった。またその変化は非線形となった。このとき、Variable Range Hopping 伝導機構の電子輸送の結果とは一致せず、金属的なカーボンナノチューブの抵抗率

第4章 単一およびバルクのカーボンナノスクロールの電気的特性の評価

の変化と類似していたため、熱処理後のカーボンナノスクロールは金属的性質を示すことが明らかとなった。また極低温領域においては抵抗率の変化が金属的カーボンナノチューブよりも顕著となったため、円筒面の開いたカーボンナノスクロールでは電子の弱い局在効果(エッジ状態)が発現していることが示唆された。

今回、カーボンナノスクロールは、熱処理による結晶性向上の他に巻き数の変化が電気伝導性向上に寄与することが示唆されたが、熱処理後の試料の巻き数にはバラつきがあり、巻き数と電気伝導性の関係が解明できなかった。

そこで次章では、カーボンナノスクロールの巻き数およびエッジ形状が電気的特性に与える影響を明らかにし、電子デバイス応用の有用性を示すために、密度汎関数法および非平衡グリーン関数法により、理論的に電気伝導性評価を行なった。

第4章 参考文献

- [1] L. Lai, J. Lu, L. Wang, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, Y. Chen, H. Li, Z. Gao, G. Li, W. N. Mei, Y. Maeda, T. Akasaka, and S. Sanvito, Magnetism in Carbon Nanoscrolls: Quasi-Half-Metals and Half-Metals in Pristine Hydrocarbons. *Nano Res.* **2** (2009) 844-850.
- [2] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis, Carbon Nanoscrolls: A Promising Material for Hydrogen Storage. *Nano Lett.* **7** (2007) 1893-1897.
- [3] M. Bockrath, W. Liang, D. Bozovic, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Tinkham, and H. Park, Resonant Electron Scattering by Defects in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **291** (2001) 283-285.
- [4] H. Estrade-Szwarckopf, XPS Photoemission in Carbonaceous Materials: A “Defect” Peak beside the Graphitic Asymmetric Peak. *Carbon* **42** (2004) 1713-1721.
- [5] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, and E. C. Dickey, Purification and Structural Annealing of Multiwalled Carbon Nanotubes at Graphitization Temperatures. *Carbon* **39** (2001) 1681-1687.
- [6] N. Iwashita, Report for Round Robin Test of Revised XRD Gakushin-Method. *TANSO* **231** (2008) 30-41 [in Japanese].
- [7] 大浦宣徳, 関根松夫, 大学過程基礎コース2 電気・電子計測. (2004) pp. 98-100, 昭晃堂.
- [8] 炭素材料学会【編】, 最新の炭素材料実験技術(分析・解析編). (2001) pp. 38-43, 89-99, リアライズ社(Sipec).
- [9] G. Chen, W. Weng, D. Wu, C. Wu, J. Lu, P. Wang, and X. Chen, Preparation and Characterization of Graphite Nanosheets from Ultrasonic Powdering Technique. *Carbon* **42** (2004) 753-759.
- [10] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza-Filho, and R. Saito, Raman Spectroscopy on Isolated Single Wall Carbon Nanotubes. *Carbon* **40** (2002) 2043-2061.
- [11] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, and A. Jorio, Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges. *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 247401.
- [12] M. Caris, F. Lewen, H. S. P. Müller, and G. Winnewisser, Pure Rotational Spectroscopy of Potassium Chloride, KCl, up to 930 GHz and Isotopically Invariant Analysis of KCl and NaCl. *J. Mol. Struct.* **695-696** (2004) 243-251.
- [13] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, and W.-K. Yuan, Characterization of Surface Oxygen Complexes on Carbon Nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* **45** (2007) 785-796.
- [14] 増田英二, わかりやすい電気基礎. (2004) pp. 37-40, コロナ社.
- [15] Q. Chen, S. Wang, and L.-M. Peng, Establishing Ohmic Contacts for in Situ Current-Voltage Characteristic Measurements on a Carbon Nanotube inside the Scanning Electron Microscope.

第4章 単一およびバルクのカーボンナノスクロールの電気的特性の評価

Nanotechnol. **17** (2006) 1087-1098.

- [16] Q. Yan, J. Wu, G. Zhou, W. Duan, and B.-L. Gu, Ab Initio Study of Transport Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **72** (2005) 155425.
- [17] P. G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, and Ph. Avouris, Current Saturation and Electrical Breakdown in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 3128-3131.
- [18] S. H. Lee, E.-N.-R. Cho, S. H. Jeon, and J. R. Youn, Rheological and Electrical Properties of Polypropylene Composites Containing Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Compatibilizers. *Carbon* **45** (2007) 2810-2822.
- [19] M. H. Kim, J.-Y. Choi, H. K. Choi, S.-M. Yoon, O. O. Park, D. K. Yi, S. J. Choi, and H.-J. Shin, Carbon Nanotube Network Structuring Using Two-Dimensional Colloidal Crystal Templates. *Adv. Mater.* **20** (2008) 457-461.
- [20] K. Yanagi, H. Udoguchi, S. Sagitani, Y. Oshima, T. Takenobu, H. Kataura, T. Ishida, K. Matsuda, and Y. Maniwa, Transport Mechanisms in Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Networks. *ACS Nano* **4** (2010) 4027-4032.
- [21] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Edge State in Graphene Ribbons: Nanometer Size Effect and Edge Shape Dependence. *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17954-17961.

第 5 章

カーボンナノスクロールの 電子状態と電気伝導特性の理論解析

第5章 カーボンナノスクロールの電子 状態と電気伝導特性の理論解析

5.1 緒言

カーボンナノスクロール(Carbon Nanoscroll, CNS)はグラフェンナノリボン(Graphene Nanoribbon, GNR)のような開いた π 電子系のエッジを有しており、電子がエッジに局在するエッジ状態を発現する可能性がある^[1,2]。また CNS は巻物状構造であるため局在電子が円周方向に移動した場合、円偏光を起こすなど、光学的特性に大きな変化を生じることが示唆されている^[3]。これらの理由により、CNS は電子デバイス応用において有用な材料である^[1-4]。前章では、熱処理を施した CNS の電気的特性の評価を行ない、巻き数が電気伝導特性向上に寄与することが示唆された。これにより、CNS に熱処理を施し、巻き数を変化させることで、電気伝導特性を制御できると考えられる。しかし、ナノ電子素子への応用では、原子一層分の電子状態の変化や積層間の電子相互作用などの効果^[5]も解析する必要があるが、実験的にそれらの評価を行なうことは困難である。そのため、理論計算を用いて微小な電子変化を解析することが重要である。現在までに巻き数と電気伝導特性の計算は行なわれているが、原子一層ごとに巻き数を変化させたモデルの解析は行なわれておらず、CNS の電子輸送特性は理論的に明らかとなっていない^[2,3,6,7]。そこで、本章では巻き数と電気的特性の相関性を明らかにすることを目的に、密度汎関数理論(Density Function Theory, DFT)^[8]および非平衡グリーン関数(Non-equilibrium Green's Function, NEGF)法^[9]を用いて、CNS の巻き数を原子一層ごとに変化させた際の電子状態および電気伝導特性の評価を行なった。次節では CNS の電気的特性評価に用いた計算モデルの条件、結果などを順に示す。

5.2 カーボンナノスクロールの電気的特性解析の条件

今回、CNS の価電子帯および伝導帯などのバンド構造や電子の存在状態(Density of State, DOS)などの計算には DFT 法を用いており、コンダクタンスの計算には NEGF 法を用いている。DFT 法は電子間の相互作用が外殻電子からの寄与のみとして考えている。そして全電子平面波基底関数を用いる手法よりも計算量が少なく、計算時間の短縮につながるため^[8]、本研究では DFT 法を採用した。コンダクタンスの導出には、CNS の層間方向や平面方向に対する電子の透過反射率および電子数の計算が可能な NEGF 法を用いた^[9]。本節ではこれらの計算に用いたモデルや計算条件などについて説明を行なう。

5.2.1 カーボンナノスクロールの計算モデル

モデルの作成には Hypercube 社が提供している化学計算プログラムパッケージである *HyperChem. Professional ver. 7.0.1* を用いた。構造最適化には古典力場である MM+法および CHARMM 法を用いた^[10]。

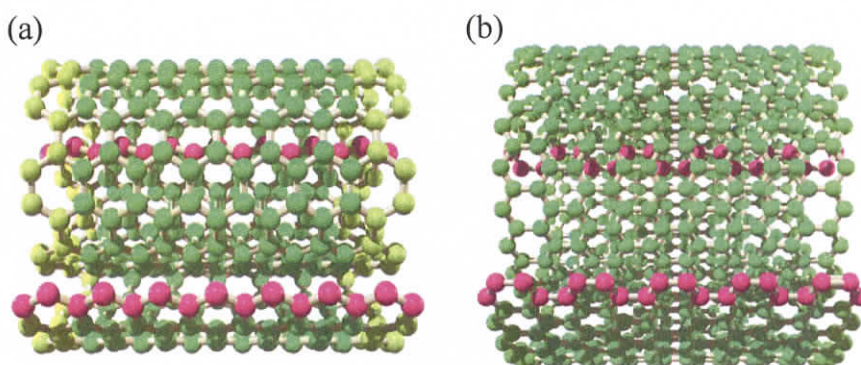


Fig. 5.1 CNS の計算モデルのエッジ形状
(a) ジグザグエッジ, (b) アームチェアーエッジ

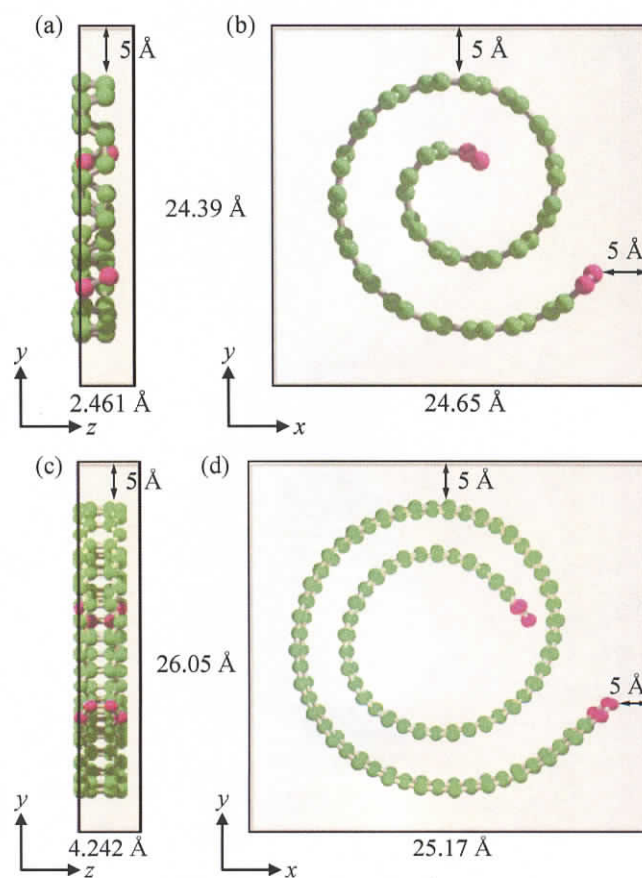


Fig. 5.2 CNS のユニットセル
(a, b) ジグザグエッジ, (c, d) アームチェアーエッジ

バンド図やDOSはBlochの定理により結晶系でないと波動関数も周期的にならないため計算できない。そのためCNSの計算モデルとして周期が取れるものを採用した。

CNSの円筒面がカイラルエッジの場合は並進ベクトルを長く取る必要があり、ユニットセル内の原子数がジグザグおよびアームチェアーエッジの数倍～数100倍となる。そして計算量も莫大となるため、今回、CNSの円筒面にはジグザグエッジおよびアームチェアーエッジの2種類を採用した(Fig. 5.1)。このとき、チューブ軸方向には数原子層の厚さで周期が取れるため、Fig. 5.2に示すような最小のユニットセルサイズを採用し、電子状態の計算を行なった。また今回のモデルは2層カーボンナノチューブと同じ原子数で表現できる1.5巻モデルを採用した。今後、ジグザグエッジのCNSは1.5zCNS、アームチェアーエッジのCNSは1.5aCNSと呼ぶ。

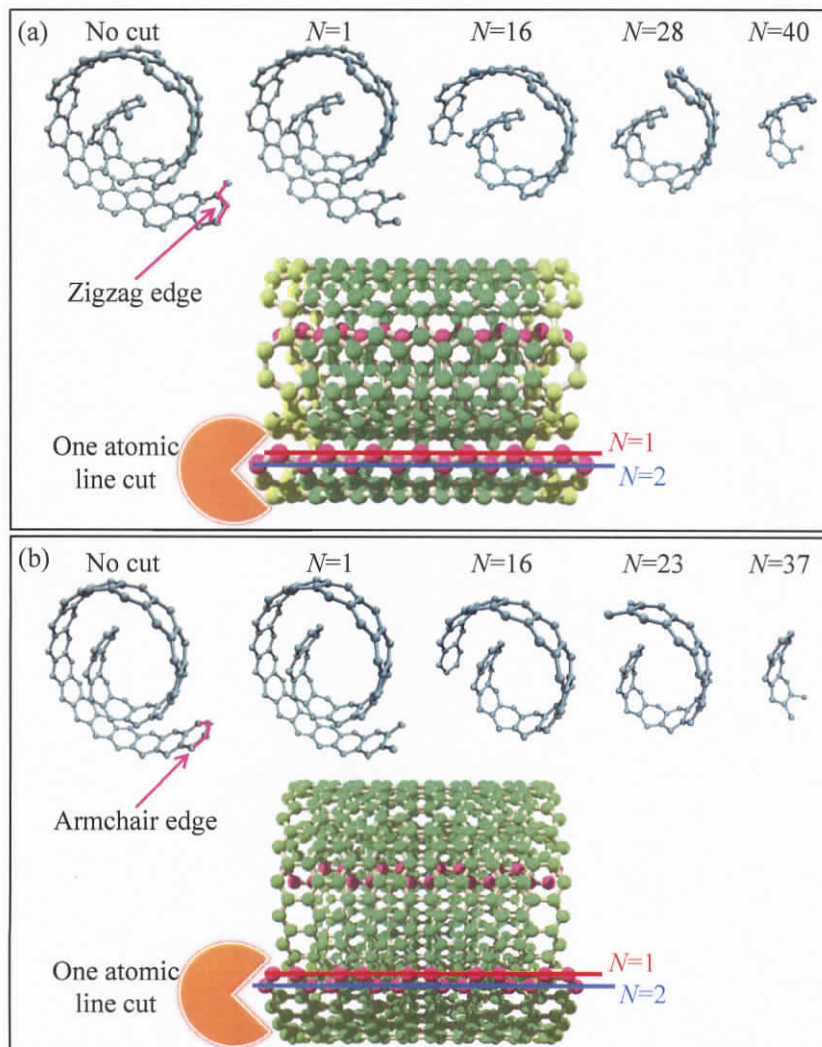


Fig. 5.3 CNSの最外層カットモデル
(a) ジグザグエッジ, (b) アームチェアーエッジ

CNS の巻き数と電子状態に相関性を見出すために、Fig. 5.3 に示すように最外層から 1 原子列ずつ炭素原子をカットし、全てのモデルに対して電子状態および電子輸送特性の計算を行なった。このとき、外層のカット数を N としている。例えば、 $N=1$ の場合、外層を 1 原子列分カットしたことを表し、 $N=10$ の場合、外層を 10 原子列分カットしたことを表す。

電子輸送特性の計算では、散乱領域に求めたい構造体を無限長の電極間に置き、両電極間の遅延グリーン関数から電子密度行列および電極界面の Hartree ポテンシャルから Poisson 方程式を自己無撞着的に解くことで電流値(透過率やコンダクタンス)が求まる。このとき、散乱領域と電極間の境界付近は電子の広がりががあるため、電極のユニットセルの 3 倍以上のセルを散乱領域にとることで計算精度が高まる。そこで、Fig. 5.4 に示したように、Fig. 5.2 の最小単位のユニットセルの 3 倍を電極のセルに適用し、Fig. 5.2 のセルの 9 倍を散乱領域のセルに適用した。ただし、 x, y 方向の真空層は増やしても計算時間が長くなるだけであるため、チューブ軸(z 軸)方向のセルサイズのみ変更した。Fig. 5.4 は 1.5zCNS のモデルであるが、1.5zCNS も同様のセルサイズの変更を行ない、電子輸送特性の計算を行なった。

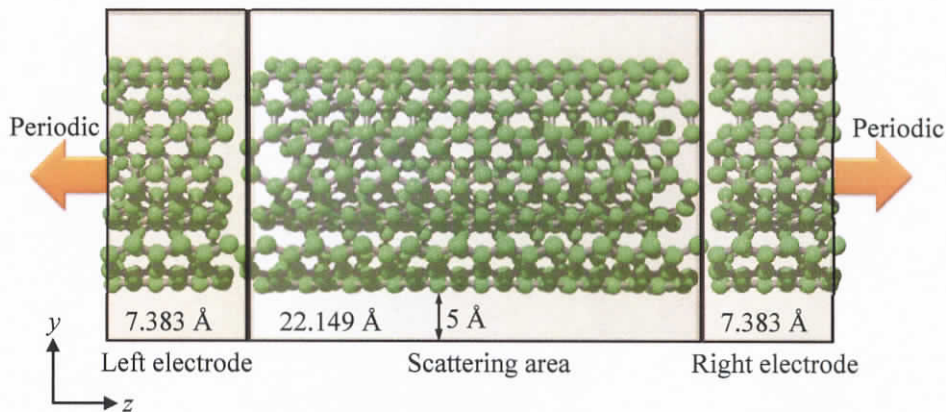


Fig. 5.4 CNS の 2 端子の電子輸送計算モデル
(ex. 1.5zCNS)

5.2.2 カーボンナノスクロールの電気的特性の計算条件

CNS の電子状態の計算には、量子力学に基づいた第一原理法を用いたため、構造最適化も同一ポテンシャルを用いた第一原理法により行なう必要があった。そこで、Fig. 5.2 に示すモデルを構造最適化した後、電子状態(バンドおよび DOS)の計算を行なった。また Fig. 5.3 の外層カットモデルも同様の手順で電子状態を計算した。この際、1.5zCNS は $N=28$ 以上、1.5aCNS は $N=23$ 以上で、構造最適化時にグラフェンのように平面構造をとった。このため、これらの条件のときのみ、両端を固定して構造最適化を行ない、巻物状構造(湾曲構造)を維持させたモデルとした。

CNS の電子輸送特性(コンダクタンス)の計算では、擬ポテンシャルの作成段階での差異を無くし、電子状態計算の結果と対応づけるために、同一のソフトウェア上で計算すること

が望ましい。そのため、電子状態計算で用いたモデルを利用し、同一のソフトウェア上でコンダクタンスの計算を行なった。

次段からは第一原理法による構造最適化および電子状態の計算条件などについて説明を行なう。

① 構造最適化の計算手法と計算条件

構造最適化にはカーパリネロ分子動力学(Car-Parrinello Molecular Dynamics, CPMD)法^[11]に基づいた第一原理分子動力学計算ソフトウェア; *CPMD* ver. 3.13.1 を用いた。このソフトウェアは IBM 社から提供されている無償のソフトウェアである。

CPMD 法は、電子が原子核に追従するという Born-Oppenheimer (BO) 近似を施すことで、構造最適化や MD 計算をしながら波動方程式を解くことができる^[11]。このとき、波動方程式は密度汎関数法に基づき定義される。また基底関数には擬ポテンシャルを用いているため、全電子基底関数を用いるよりも計算量が低減できる^[11]。計算精度は擬ポテンシャルの種類、カットオフエネルギー、エネルギーの収束条件などによって決まり、今回、*CPMD* に用いた計算条件は次の通りである。

・擬ポテンシャル

擬ポテンシャルには、ウルトラソフト型^[12]ではなくノルム保存型^[13]を用いた。これは平面波基底の数がウルトラソフト型よりも増加してしまうが、ノルム保存を課すことで静電ポテンシャルや電子状態の再現性が高いためである。また今回の計算では、CNS の層間の電子相互作用を考慮するために、交換相関ポテンシャル作成時に局所密度近似(Local Density Approximation, LDA)を用いた。LDA ではグラファイトのような積層数が多いものは電子の平均化により計算精度が下がるが、2 層グラフェンのように 2 分子間の電子-電子相互作用では計算精度が高いため^[14]、LDA の使用は本研究に有効であると考えた。さらに原子軌道の精度を高めるために、基底関数には Double Zeta (DZ) 型を用いた^[15]。

・カットオフエネルギー

カットオフエネルギーは原子または分子間の相互作用の及ぶ波数空間を示し、エネルギーが高い程、精度の高い計算ができる。今回、単層カーボンナノチューブのエネルギー計算において、最大カットオフエネルギーに対して、収束時のエネルギー誤差が 1 %未満になるように選定を行ない、カットオフエネルギーには 100 Ry を採用した。

・収束条件

構造最適化時の収束エネルギーとして 1×10^{-5} eV 以下、構造内に働く力として 0.01 eV/Å 以下を採用した。これもカットオフエネルギーの条件と同様に、単層カーボンナノチューブの構造最適化を行なった際のエネルギー誤差が 1 %未満になるように選定を行なった。

・ユニットセル

1.5zCNS および 1.5aCNS のユニットセルはチューブ軸方向以外、真空層を約 5 Å 設けて、各々 $(x, y, z) = (24.65, 24.39, 2.461)$ Å および $(25.17, 26.05, 4.242)$ Å とした。このとき、チューブ軸方向は周期境界条件を適用するため、C-C の原子間距離を 1.421 Å^[16] としてセルサイズを決定した。

② 電子状態の計算手法と計算条件

電子状態の解析(バンドおよび DOS の計算)には DFT 法に基づいた電子状態計算プログラムパッケージ; *Atomistix Tool Kit-DFT (ATK-DFT)* ver. 11.2.3 を用いた。このソフトウェアは Quantum Wise 社から販売されているソフトウェアである。

構造最適化に用いた CPMD も DFT 法に基づいているが、プログラム上、局所状態密度 (Local Density of State, LDOS) や原子軌道ごとの状態密度などを求めることができないため、本研究では電子状態の解析に適した *ATK-DFT* を採用した。構造最適化にのみ CPMD を用いた理由は、コンピュータ(CPU)の並列化に上限がなく、計算時間を短縮できると考えたためである。

電子状態の計算条件として、①と全て同じ条件を利用した。これにより同程度の精度の計算ができると考えた。このときエネルギーバンド・DOS 計算で使用する逆格子空間の k 点サンプリングは次のように設定した。

・ k 点サンプリング

逆格子空間の k 点サンプリングには Monkhorst-Pack 法^[17]を用い、単層カーボンナノチューブの計算において、系のエネルギーが最大メッシュ数に対して 1% 以内の誤差に収まるように k 点の数を決定した。 k 点の倍数的には実空間のユニットセルより、1.5zCNS は $(k_x, k_y, k_z) = (1, 1, 10)$ 、1.5aCNS は $(1, 1, 6)$ が好ましいが、エネルギー値の誤差率が 1 % 以内であったため、いずれもサンプリング数は $(1, 1, 2)$ とした。

③ 電子輸送特性の計算手法と計算条件

電子輸送特性の解析(コンダクタンスの計算)には NEGF 法^[9]に基づいた電子輸送計算プログラムパッケージ; *Atomistix Tool Kit-NEGF (ATK-NEGF)* ver. 11.2.3 を用いた。このソフトウェアは Quantum Wise 社から販売されているソフトウェアである。

コンダクタンスの計算では、擬ポテンシャルの交換相関エネルギーのカットオフ条件の差異をなくし、電子状態計算の結果と直接比較できるように、計算条件には①と全て同じものを用いた。このとき電極と測定領域(散乱領域)のセル境界面における電子の広がりを考慮するために、Fig. 5.4 に示したように、ユニットセルを電子状態計算に用いたものより大きくとる必要があった。またこれに追従して k 点サンプリング数も次のように設定した。

・ユニットセル

1.5zCNS および 1.5aCNS の x, y 軸方向の真空層は広げすぎても計算時間が長くなるだけであるため、セルサイズは変化させず、 z 軸方向のみのセルを大きくとった。このとき、各々 $(x, y, z) = (24.65, 24.39, 22.149) \text{ \AA}$ および $(25.17, 26.05, 38.178) \text{ \AA}$ とした。

・ k 点サンプリング

k 点サンプリングの方法として、電極および散乱領域の境界条件を厳密に再現し、Hartree ポテンシャルの計算を容易にする 2D-FFT 法^[18,19]を用いた。この方法は散乱領域の表面 Green 関数を解く際の漸化式に連分数を用いることで計算精度は変わらず、計算量のみ低減させている。そこでこの分だけ、 k 点メッシュを増やして計算精度を上げるために、本研究では $(k_x, k_y, k_z) = (1, 1, 100)$ とした。

5.3 カーボンナノスクロールの電気的特性解析の結果

CNS の巻き数と電気的特性の相関性を解明するために、CNS の巻き数およびカイラルを変化させたときの電子状態および電子輸送特性の計算を行なった。本節では、これらの計算結果について示す。

5.3.1 カーボンナノスクロールの電子状態の計算結果

Fig. 5.5 および Fig. 5.6 に巻き数・エッジ形状を変化させた CNS の DOS およびエネルギーバンドを示す。いずれもフェルミレベル E_F は 0 eV にとった。また DOS およびバンドに大きな変化が見られた結果を表示し、Fig. 5.5 にはそのときの構造を示した。

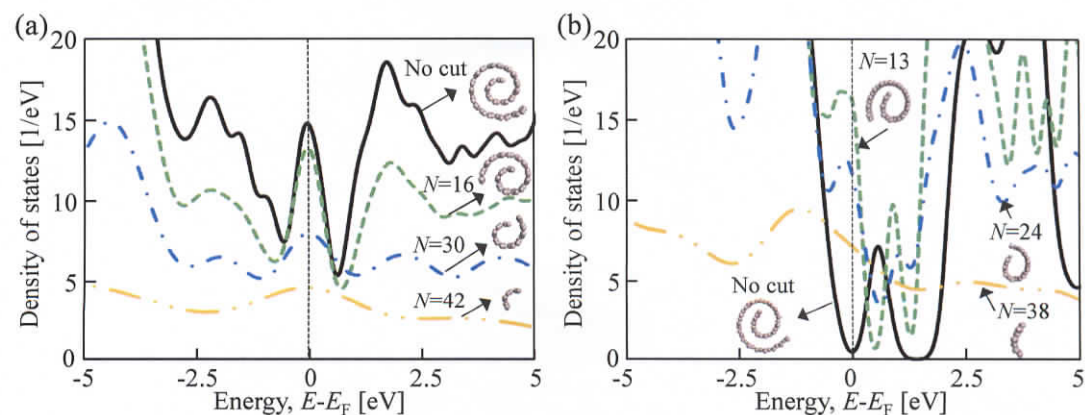


Fig. 5.5 CNS の状態密度
(a) ジグザグエッジ, (b) アームチェアーエッジ

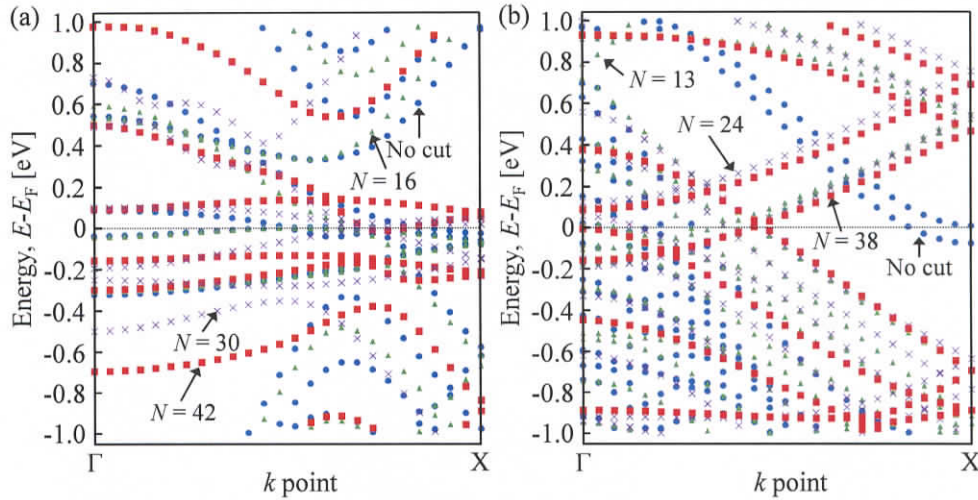


Fig. 5.6 CNS のエネルギーバンド
(a) ジグザグエッジ, (b) アームチェアーエッジ

Fig. 5.5 (a)において、1.5zCNS は外層のカット数に関わらずフェルミレベル付近に鋭いピークが見られ、ピーク位置の変化も見られなかった。これにより、開いた円筒面において1.5zCNS はジグザググラフェンナノリボン(Zigzag Graphene Nanoribbon, ZGNR)と同様のエッジ状態^[1,5]が発現していると考えられる。また外層を1原子列ずつカットした場合、フェルミレベル付近の状態数は徐々に低下した。積層した巻物状構造を維持している間(No cut ~ $N=28$)は外層をカットしてもその状態数はNo cut モデルから10~20%しか低下が見られなかったが、積層がなくなる $N=30$ 付近から状態数は約50%に低下した。これにより、積層した巻物状構造がエッジ電子の状態数に影響していることが示唆される。

Fig. 5.5 (b)において、1.5aCNS は外層のカットに伴い、DOS が高エネルギー側にアップシフトし、 $N=13$ から $N=24$ 付近までフェルミレベル近傍にピークが確認された。2層カーボンナノチューブでは、外層が縮むと曲率の影響により $2p$ 軌道の σ 電子と π 電子の混成率が変化し、DOS が高エネルギー側にシフトすることが予想されている^[20]。また金属的な2層カーボンナノチューブの場合、内外層の積層パターンが変化することで、フェルミレベル近傍に電子局在のピークが現れることが予測されている^[21]。そのため、1.5aCNS は巻き数によって曲率および積層パターンが変化しやすく、電子状態が変化していると考えられる。一方、1.5zCNS は DOS に大きな変化が見られないため、曲率や積層パターンよりもエッジ電子が系全体に及ぼす影響が大きいといえる。

Fig. 5.6 (a)を見ると、CNS の層間相互作用および低い構造対称性により^[3,22]、フェルミレベル近傍で最高被占軌道および最低空軌道のエネルギー準位(π および π^* バンド)の縮退が見られなかった。しかし、いずれのモデルも $k = X$ 点において2つのバンドが接触し、DOS で見られたようなエッジ状態の存在が確認された。そのため、1.5zCNS は ZGNR のように半金属的な性質を示すことが示唆される。

1.5aCNS の π および π^* バンド(Fig. 5.6 (b))は、 $N=13$ から $N=24$ において、フェルミレベ

ル近傍の $k = 1/3$ 付近で交差し、No cut モデルとは明らかにバンド構造に違いが見られた。このバンドの交差は半導体的な 2 層カーボンナノチューブの層間距離を縮めた場合に見られる現象であるため^[23]、巻き数の変化により CNS の積層間で π - π 電子相互作用が起きていることが示唆される。このとき、1.5aCNS は金属的な性質を示すことが予測される。この結果は aCNS の直径を変えている結果とは異なり^[6]、微小な巻き数の変化により電気的特性を制御できると考えられる。

ここで 1.5zCNS 上の電子の存在を見るために Fig. 5.7 にエネルギー等値面を示した。また 1.5aCNS のエネルギー等値面は Fig. 5.8 に示した。いずれも DOS およびエネルギーバンドに大きな変化が見られたモデルを用いた。等値面は赤色が最もエネルギーの高い箇所、青色が最もエネルギーの低い箇所を表す。

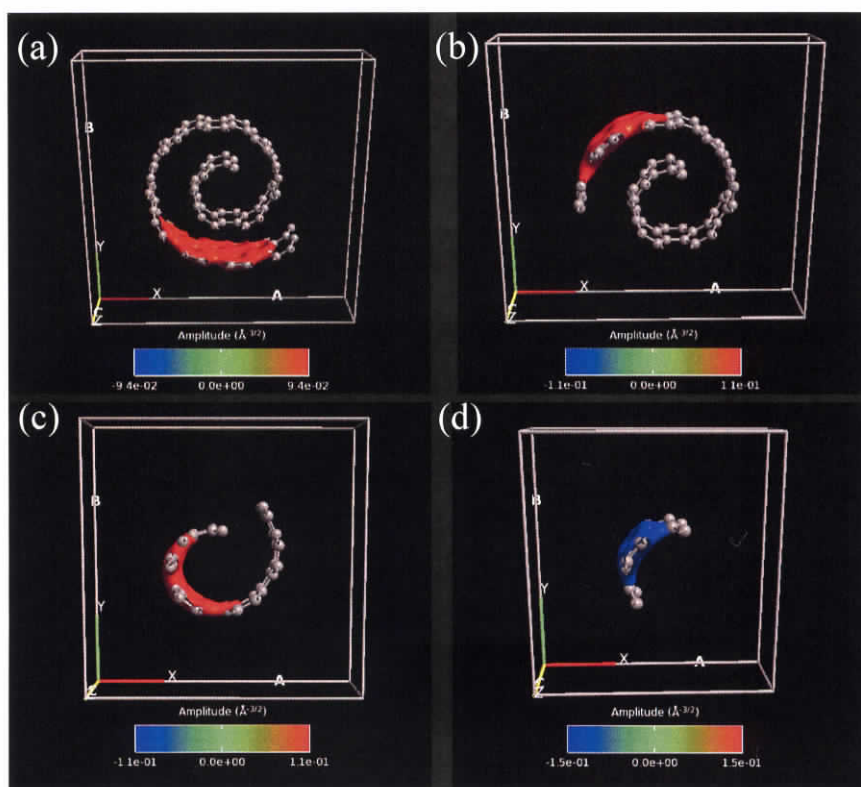


Fig. 5.7 1.5zCNS のエネルギー等値面
 (a) No cut, (b) $N = 16$, (c) $N = 30$, (d) $N = 42$

積層した巻物状構造を有している場合(Fig. 5.7 (a, b))、外層エッジ付近に電子が存在した。一方、外層カットにより積層がなくなると(Fig. 5.7 (c, d))、内層エッジ付近に電子が存在しやすくなった。そのため、Fig. 5.6 (a)に示した 1.5zCNS のエネルギーバンドの非縮退と同様に、層間において電子相互作用がある^[21]と考えられる。また Fig. 5.5 (a)における状態数の急激な低下は外層エッジ付近の電子分布が変化したことで起きたと考えられる。

Fig. 5.8 を見ると、外層のカット数増加により電子の存在箇所に変化がなかったが、エネルギー等値面の符号に変化が見られた。このとき、内層の電子は円周の長さ変化に敏感であり、DOS およびエネルギーバンドで見られたように、電子の状態が積層パターンや巻き数に依存している^[23]と考えられる。

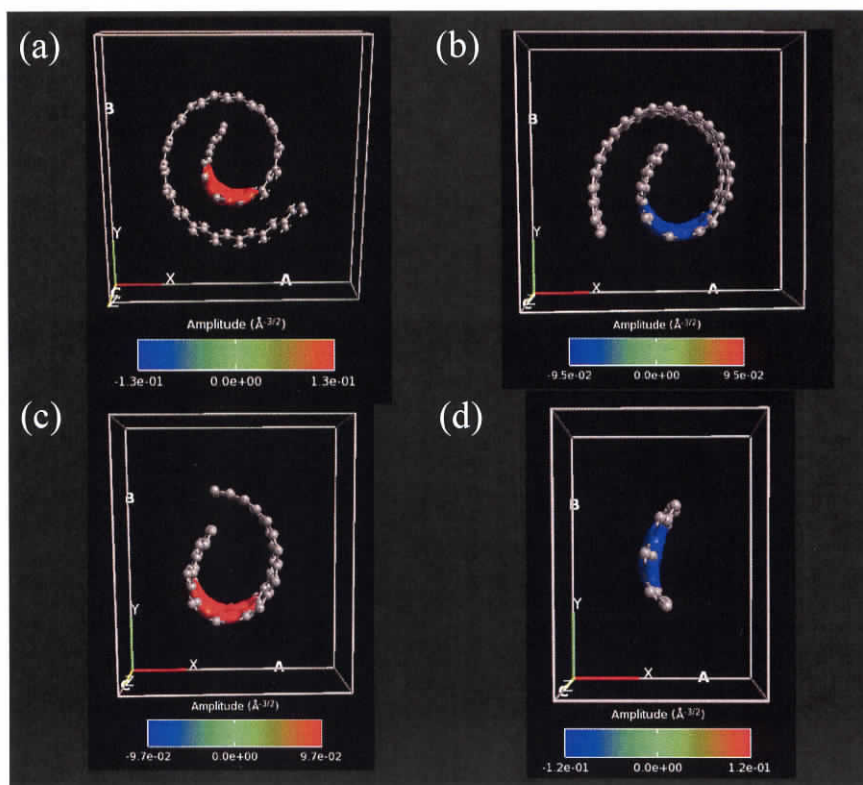


Fig. 5.8 1.5aCNS のエネルギー等値面
(a) No cut, (b) $N = 13$, (c) $N = 24$, (d) $N = 38$

5.3.2 カーボンナノスクロールの電子輸送特性の計算結果

Fig. 5.9 に巻き数の変化に対する 1.5zCNS および 1.5aCNS の平均コンダクタンスを示す。このとき、コンダクタンスには、量子化コンダクタンス; $G_0 = 1/12.9 \text{ mS}$ を 1 つの単位として採用した。また DOS およびエネルギーバンドで大きな変化が見られたときの構造を図中に示した。

Fig. 5.9 より、1.5zCNS では外層のカット数が $N = 9 \sim 28$ のときに、量子化コンダクタンスが $3G_0$ と $4G_0$ を交互にとり、コンダクタンスに周期的な変化が見られた。そして積層構造がなくなる $N = 30$ 付近でコンダクタンスが低下し、外層カット数を増加させると再度周期的なコンダクタンス変化が見られた。ジグザグエッジの場合、1 原子列ずつカットしていくと Fujita エッジと Klein エッジが交互に現れる^[24]。このときエッジ面と隣接原子の結合配置が変わり、エッジ形状によって電子スピン分布が変化する^[25]と考えられる。したがって、

1.5zCNS の外層を 1 原子列ずつカットすることにより、周期的なコンダクタンス変化が生じたと考えられる。一方、 $N=9$ 以下のコンダクタンスには外層カット数に応じて変化が見られなかった。そのため、DOS、バンド、エネルギー等値面で示唆されたように、外層エッジ形状よりも層間の電子相互作用が効いている^[3,22]と考えられる。また $N=30$ 付近でコンダクタンスが減少したのは、両端のエッジが最近接したことで電子フィルタリングによる電子遮蔽が生じたためである^[26]と考えられる。

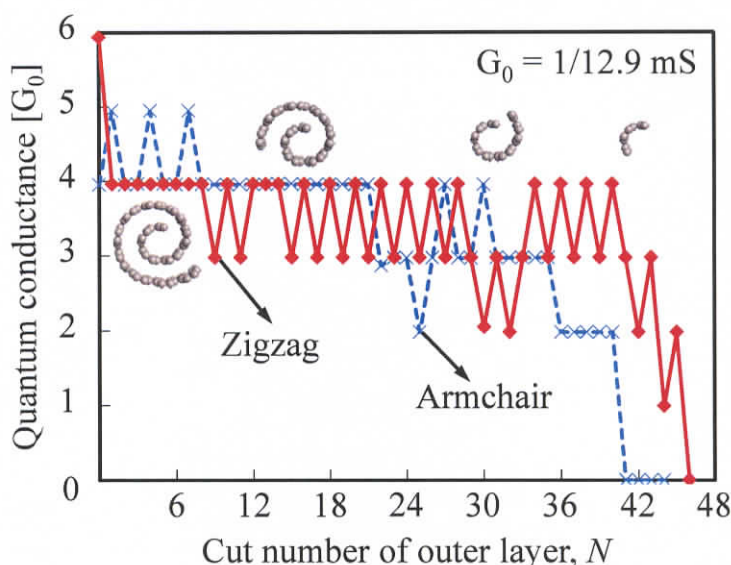


Fig. 5.9 外層カット時における CNS のコンダクタンス変化

次に Fig. 5.9 の 1.5aCNS のコンダクタンスに着目すると、外層のカット数が $N=9$ 以下のときに、量子化コンダクタンスは $4G_0 \sim 5G_0$ に変動し、 $N=9 \sim 21$ のときに、量子化コンダクタンスは $4G_0$ 一定となった。Fig. 5.8 のエネルギー等値面で観察されたように $N=24$ 以下ではエネルギー等値面の符号の反転が生じており、この変化が Fig. 5.9 のコンダクタンスの変化に一致している。そのため、1.5aCNS の積層パターンや巻き数がコンダクタンス値に影響を与えている^[21,23]と考えられる。Fig. 5.9 において 1.5zCNS と同様に、両端のエッジが最近接する $N=24$ 付近で 1.5aCNS のコンダクタンスに大きな変化が見られた。そのため、このカット数のときに電子フィルタリングによる電子遮蔽が生じている^[26]と考えられる。 $N=30$ 以降からはコンダクタンスが段階的に減少しているため、原子数の低下に追従していると考えられる。

ここで 1.5zCNS のエッジ形状の電子寄与を把握するために、Fig. 5.10 に Fujita エッジおよび Klein エッジの最高被占分子軌道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)と最低空分子軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)を示した。赤色は波動関数の位相が正、青色は位相が負を示す。また 1.5aCNS のエッジの電子分布についても検討するために、Fig. 5.11

に両端エッジが対称的なものと非対称的なものの HOMO および LUMO を示した。

Fig. 5.10 の HOMO に注目すると、両モデル全体の波動関数の位相は揃っているが、Fujita エッジで存在していた分子軌道が Klein エッジでは消失した。また LUMO において、ローブが隣接原子と干渉して系全体に広がったが、Fujita エッジでは分子軌道が存在し、Klein エッジでは分子軌道が確認されなかった。このため、Fujita エッジでは電子局在によるエッジ状態が出現し、Klein エッジでは電子波の打ち消しにより、エッジ状態を消失させているといえる。したがって、Fig. 5.9 の 1.5zCNS のコンダクタンスの変化($N=9\sim 28$)は、このようなエッジ電子の存在形態が大きく寄与していると考えられる。

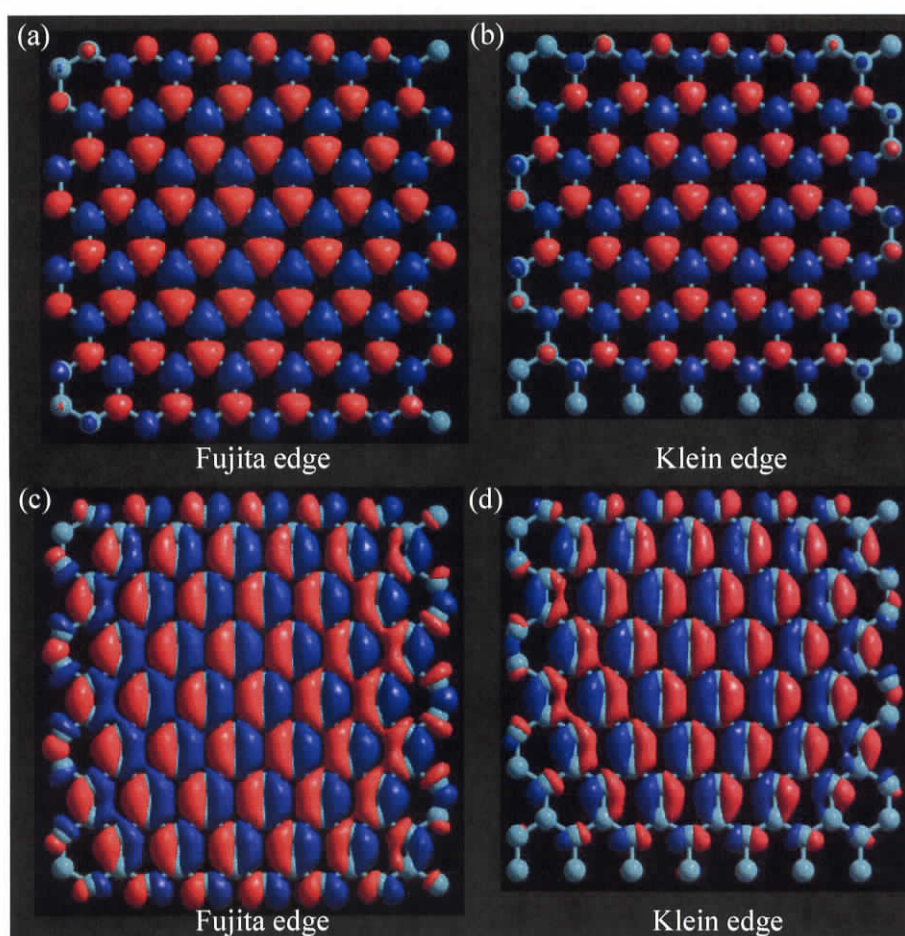


Fig. 5.10 ジグザググラフェンの分子軌道
(a) Fujita エッジの HOMO, (b) Klein エッジの HOMO,
(c) Fujita エッジの LUMO, (d) Klein エッジの LUMO

Fig. 5.11 のアームチェアグラフェンについてみると、1 原子列のカットに関わらず、波動関数は系全体に広がり、HOMO はローブが同位相、LUMO は両端のエッジ形状の違いによる位相反転が起きた。アームチェアエッジにおいてジグザグエッジのようなエッジ形状の違いによる電子分布の差異は小さいため、Fig. 5.9 の 1.5aCNS のコンダクタンス($N =$

9~21)は、一定になったと考えられる。

一方、Fig. 5.9 の 1.5zCNS および 1.5aCNS は $N = 9$ 以下でコンダクタンスが $N = 9$ 以上と比べて異なる変動を見せているため、 $N = 9$ 以下では上述したエッジ電子の存在よりも層間の π - π 電子相互作用の方がコンダクタンスに与える影響が大きいと考えられる。

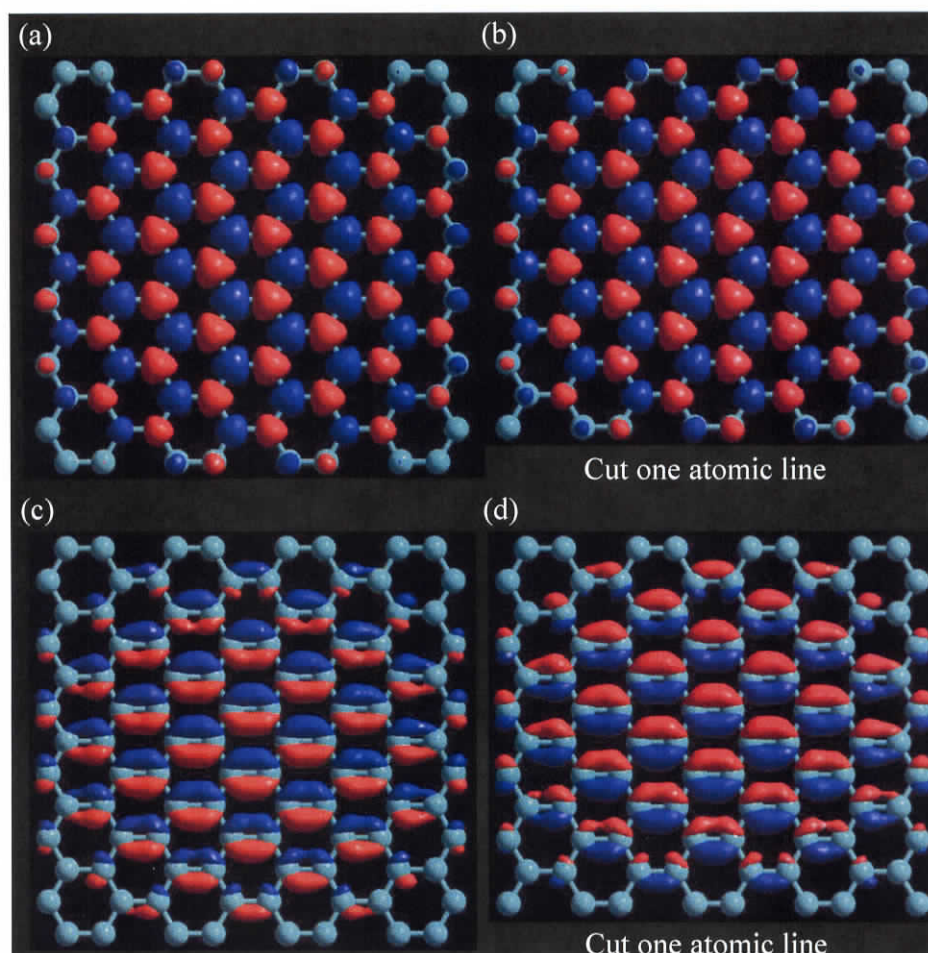


Fig. 5.11 アームチェアグラフェンの分子軌道
(a) 対称エッジの HOMO, (b) 非対称エッジの HOMO,
(c) 対称エッジの LUMO, (d) 非対称エッジの LUMO

5.4 結言

本章では、カーボンナノスクロールの巻き数と電気的特性の相関性を明らかにすることを目的として、円筒面にジグザグエッジおよびアームチェアエッジを有するカーボンナノスクロールの巻き数を 1 原子列ずつ変化させたときの電子状態および電子輸送特性の理論的解析を行なった。

ジグザグエッジを有するカーボンナノスクロールは、巻き数に関係なくフェルミレベル

第5章 カーボンナノスクロールの電子状態と電気伝導特性の理論解析

近傍に電子が集中し、エッジ面に多くの電子が局在することが明らかとなった。また巻物状構造を維持している間はフェルミレベルにおける状態数の低下が10~20%であったが、積層がなくなると状態数が50 %以下に低下した。このとき、エネルギー等値面が外層から内層に広がったため、層間に電子相互作用があると考えられる。エネルギーバンドにはエネルギー縮退が見られなかったが、 $k=X$ 点で π バンドと π^* バンドの接触が見られた。このため、ジグザグエッジのカーボンナノスクロールはジグザググラフェンナノリボンのような半金属的性質を示すことが示唆された。

アームチェアーエッジのカーボンナノスクロールは、外層をカットすることで、状態密度が高エネルギー側にアップシフトし、フェルミレベル近傍にピークが現れた。またエネルギーバンドにおいても、フェルミレベル近傍の $k=1/3$ で π バンドと π^* バンドの交差が見られた。このとき、エネルギー等値面は外層のカット数に過敏に反応し、エネルギー等値面の大きさが著しく変化した。これらの結果は2層カーボンナノチューブの層間距離を縮めた結果や積層パターンを変化させた結果と似た傾向となった。このとき、アームチェアーエッジのカーボンナノスクロールには層間の π - π 電子相互作用が現れ、金属的性質を示すことが明らかとなった。

電子輸送特性においてジグザグエッジのカーボンナノスクロールは、外層のカット数に追従してコンダクタンスが $3 G_0$ ($G_0 = 1/12.9 \text{ mS}$)および $4 G_0$ を交互に取る傾向が見られた。1原子列ずつ外層をカットした際に、ジグザグエッジではFujita エッジとKlein エッジが交互に現れる。このときFujita エッジでは電子がエッジに局在し、Klein エッジでは電子が構造内部に拡散することがフロンティア軌道から明らかとなったため、ジグザグエッジのカーボンナノスクロールはエッジの形態によってコンダクタンスが周期的に変化することが示唆された。

アームチェアーエッジでは、フロンティア軌道にそのようなエッジ電子の存在形態の変化が見られず、 $4 G_0, 3 G_0, 2 G_0$ のような原子数に応じた段階的なコンダクタンス変化となった。そのため、アームチェアーエッジの方がジグザグエッジよりも電気伝導特性の制御には適していると考えられる。

今回、カーボンナノスクロールはエッジ形態に関係なく、金属的性質をもつことが示唆されたため、4章で実際に測定したカーボンナノスクロールも金属的性質をもっていたことで抵抗率がカーボンナノチューブよりも低下したと考えられる。実験においてもエッジ状態が発現している可能性があるため、磁気抵抗-温度特性を測定しエッジ状態を確認することで更なる電子デバイス応用につながると考えられる。

次章では、物理特性測定装置を用いてカーボンナノスクロールの磁気的特性評価を行なった。

第5章 参考文献

- [1] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Edge State in Graphene Ribbons: Nanometer Size Effect and Edge Shape Dependence. *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17954-17961.
- [2] L. Lai, J. Lu, L. Wang, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, Y. Chen, H. Li, Z. Gao, G. Li, W. N. Mei, Y. Maeda, T. Akasaka, and S. Sanvito, Magnetism in Carbon Nanoscrolls: Quasi-Half-Metals and Half-Metals in Pristine Hydrocarbons. *Nano Res.* **2** (2009) 844-850.
- [3] H. Pan, Y. Feng, and J. Lin, Ab Initio Study of Electronic and Optical Properties of Multiwall Carbon Nanotube Structures Made Up of a Single Rolled-Up Graphite Sheet. *Phys. Rev. B* **72** (2005) 085415.
- [4] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis, Carbon Nanoscrolls: A Promising Material for Hydrogen Storage. *Nano Lett.* **7** (2007) 1893-1897.
- [5] K. Wakabayashi, Physical Properties of Nano-Graphene. *TANSO* **243** (2010) 116-120 [in Japanese].
- [6] Y. Chen, J. Lu, and Z. Gao, Structural and Electronic Study of Nanoscrolls Rolled up by a Single Graphene Sheet. *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1625-1630.
- [7] R. Ruruli, V. R. Coluci, and D. S. Galvão, Prediction of Giant Electroactuation for Papyruslike Carbon Nanoscroll Structures: First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B* **74** (2006) 085414.
- [8] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. (2004) pp. 49-72, *Springer Verlag* (Tokyo).
- [9] S. Datta, Quantum Transport Atom to Transistor. (2008) pp. 4-40, 66-79, 101-123, 丸善.
- [10] M. Möllhoff and U. Sternberg, Molecular Mechanics with Fluctuating Atomic Charges – A New Force Field with a Semi-Empirical Charge Calculation. *J. Mol. Model* **7** (2001) 90-102.
- [11] J. Hutter and M. Iannuzzi, CPMD: Car-Parrinello Molecular Dynamics. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **220** (2005) 549-551.
- [12] David Vanderbilt, Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892-7895.
- [13] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494-1497.
- [14] M. Birowska, K. Milowska, and J. A. Majewski, Van Der Waals Density Functionals for Graphene Layers and Graphite. *Acta Phys. Pol. A* **120** (2011) 845-848.
- [15] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J. M. Sole, Linear-Scaling Ab-Initio Calculations for Large and Complex Systems. *Phys. Stat. Sol. B* **215** (1999) 809-817.
- [16] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, Physics of Carbon Nanotubes. *Carbon* **33** (1995) 883-891.

- [17] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188-5192.
- [18] T. Ozaki, K. Nishio, and H. Kino, Efficient Implementation of the Nonequilibrium Green Function Method for Electronic Transport Calculations. *Phys. Rev. B* **81** (2010) 035116.
- [19] T. Ozaki, Continued Fraction Representation of the Fermi-Dirac Function for Large-Scale Electronic Structure Calculations. *Phys. Rev. B* **75** (2007) 035123.
- [20] Y. H. Ho, C. P. Chang, F. L. Shyu, R. B. Chen, S. C. Chen, and M. F. Lin, Electronic and Optical Properties of Double-Walled Armchair Carbon Nanotubes. *Carbon* **42** (2004) 3159-3167.
- [21] R. Moradian and A. Fathalian, Effects of Inter Wall Hopping on the Electronic Properties of Double-Wall Carbon Nanotubes. *Solid State Commun.* **149** (2009) 491-495.
- [22] X. Zhong, R. Pandey, and S. P. Karna, Stacking Dependent Electronic Structure and Transport in Bilayer Graphene Nanoribbons. *Carbon* **50** (2012) 784-790.
- [23] W. Song, M. Ni, J. Lu, Z. Gao, S. Nagase, D. Yu, H. Ye, and X. Zhang, Electronic Structures of Semiconducting Double-Walled Carbon Nanotubes: Important Effect of Interlay Interaction. *Chem. Phys. Lett.* **414** (2005) 429-433.
- [24] T. Enoki and K. Takai, The Edge State of Nanographene and the Magnetism of the Edge-State Spins. *Solid State Commun.* **149** (2009) 1144-1150.
- [25] K. Kusakabe and M. Maruyama, A Theoretical Study of Possible Synthesis Method of Magnetic Nanographite and Magnetic Nanotubes. *TANSO* **205** (2002) 238-243 [in Japanese].
- [26] B. Wang and J. Wang, First-Principles Investigation of Transport Properties through Longitudinal Unzipped Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **81** (2010) 045425.

第 6 章

カーボンナノスクロールの 磁気抵抗-温度特性評価

第6章 カーボンナノスクロールの磁気 抵抗-温度特性評価

6.1 緒言

カーボンナノスクロール(Carbon Nanoscroll, CNS)は開いた円筒面のジグザグエッジに局在電子を有する^[1]。そしてこの電子がフェルミレベル近傍に集中した状態密度を発生させることでエッジ状態^[2]が発現する。このときジグザグエッジに沿って局在スピンの生じ、両端でスピン偏極する^[3]。外部磁場などによって電子スピン注入^[4]を行なうことで、スピン偏極した電子に起因する磁気的特性を変化させることができると考えられる。このようなエッジ電子を利用してスピントロニクス分野に応用するためには、CNS の磁気的特性を解析する必要がある。現在までに、CNS の磁気的特性の測定は報告されておらず、開いた円筒面のエッジ効果を確認する意味でも磁気的特性の測定は重要である。そこで本章では、室温から極低温の範囲でバルク量の CNS に磁場を印加した際の磁気抵抗を測定することにより、CNS の磁気的特性の評価を行なった。次節では CNS の磁気的特性評価に用いた装置の測定条件、結果などについて順に示す。

6.2 カーボンナノスクロールの磁気抵抗の測定条件

4 章の電気的特性測定と同条件で特性を評価するために、4 章で用いた試料のサイズに合わせ、物理特性測定装置(Physical Property Measurement System, PPMS)により、磁気抵抗-温度特性を測定した。本節では、測定試料の作製方法や測定条件に関して述べる。

6.2.1 試料のシート化と電極作製方法

4 章と同条件で作製した 100 mg の CNS 試料を直径 1 cm の圧縮筒に入れ、9.8 kN の力で 3 分間押し固めた。そして圧縮成形した試料を PPMS のサンプルパックに入る大きさに切断した。このとき試料の測定誤差を少なくするために、寸法は 4×1 mm として統一した。

切断試料のみの特性を測定するために、サンプルパック基板を絶縁した。絶縁膜には絶縁ワニス(GE7031、GE 製)及びシガーペーパーを用いた。試料とサンプルパックとの配線は銅線(直径 0.03mm、株式会社ニラコ製)を用い、銅線と試料表面の固定には銀ペースト(シルベスト P-255、日新 EM 製)を用いた。試料のシート抵抗は数 Ω/\square 程度であり、試料と電極の接触抵抗や電極の内部抵抗の影響を抑えるために^[5]、四端子電極を作製し四端子法による磁気抵抗-温度特性の測定を行なった。

試料名は、4 章と同じく、酸化グラファイト(Graphite Oxide, GO)を母材にして合成した CNS を GO-CNS, これを塩酸・ヒドラジン還元した試料を c-GO-CNS, これに熱処理を施した試料を c-GO-HTT シリーズとする。HTT の後につける数字は熱処理温度を示す。またグラファイト層間化合物(Graphite Intercalated Compound, GIC)を母材にした場合も、GO を GIC に置き換えた試料名とする。ただし本章では、4 章で CNS のレイヤーが確認され、CNS と断定した c-GO-HTT シリーズおよび c-GIC-HTT シリーズのみの磁気抵抗の測定を行なった。

6.2.2 磁気抵抗-温度特性の測定条件

磁場の印加範囲には PPMS の最大・最小の範囲である -6 ~ 6 T を採用し、試料には 0.1 T ずつ磁場を印加した。また測定温度には液体ヘリウムの冷却可能範囲である 1.9 ~ 300 K を採用した。シート化した試料は粘性が低かったため、サンプルパックを傾けると試料がこぼれて試料室を汚染する恐れがあった。そこで今回、磁場は試料と垂直方向にのみ印加し、平行方向には印加しなかった。

6.3 カーボンナノスクロールの磁気抵抗の測定結果

本節では、前節で述べた測定条件の下に c-GO-HTT および c-GIC-HTT シリーズの磁気抵抗を測定した結果について示す。

6.3.1 酸化グラファイトを母材にした

カーボンナノスクロールの磁気抵抗-温度特性の測定結果

Fig. 6.1 に c-GO-HTT の磁気抵抗-温度特性を示す。このとき、磁気抵抗 R_M は、磁場を印加していない抵抗 R_{0T} および磁場を印加した抵抗 R_B の比率から次のように求めた^[6]。

$$R_M = \frac{R_B}{R_{0T}} - 1 \quad (6.1)$$

また磁気抵抗の変化をみやすくするために、ゼロ磁場付近の拡大図を全体図の右側に各々示した。このとき、磁気抵抗曲線に大きな変化が見られた温度のものを表示した。

c-GO-HTT シリーズの磁気抵抗曲線(Fig. 6.1 (a, c, e))を見ると、いずれも 2 次曲線的な変化が見られた。金属的な多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon Nanotube, MWCNT)の場合、 $B = 0$ T のときに最大ピークをもつ多項式曲線であり、 ± 4 T という広範囲にわたり弱い電子の局在(Weak Localization, WL)が見られる^[7]。c-GO-HTT シリーズでは磁気抵抗曲線

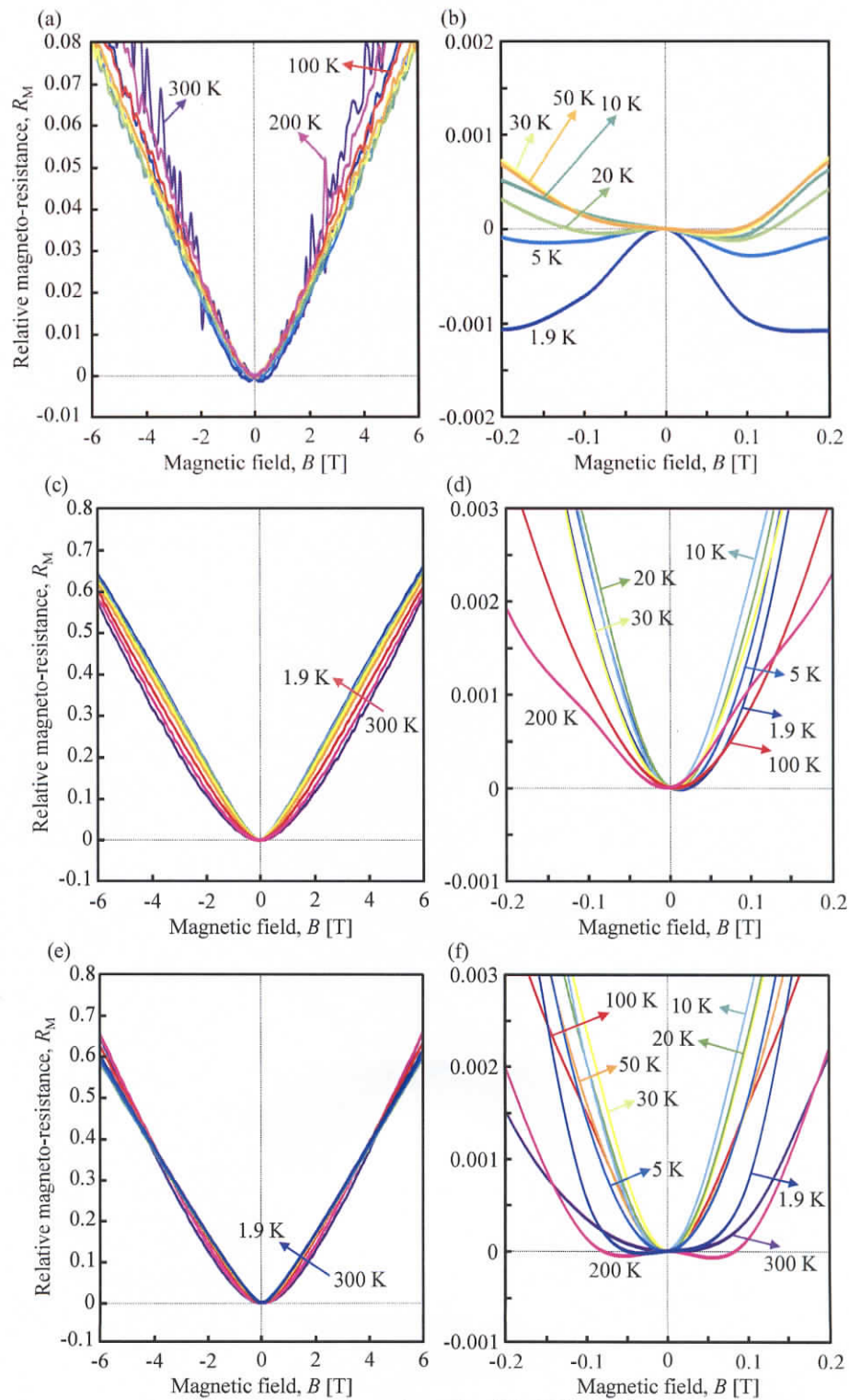


Fig. 6.1 c-GO-HTT シリーズの磁気抵抗-温度特性
(a, b) c-GO-HTT1500, (c, d) c-GO-HTT2000, (e, f) c-GO-HTT2500
右図はいずれも左図の拡大図である。

が広範囲にわたり変化していないため、MWCNT とは異なる電子スピン分布をもつと考えられる。また Fig. 6.1 (a)において、磁気抵抗値が振動しながら 2 次曲線を描いた。MWCNT の場合、WL 効果は $h/2eA$ (e : 電気素量, h : プランク定数, A : 周期定数)の位置に現れるが^[7]、c-GO-HTT1500 では、その位置でピークが見られないことから、1 次元構造由来の WL 効果は現れていないと考えられる。また 0 T に対して磁気抵抗曲線が左右非対称なのは、わずかな各電極の形状・配置の非対称によって生じる電子のヒステリシス要素の影響である^[8]。

ここで 2 次元構造(グラフェン)由来の WL 効果について評価するために、0 T 前後の微小範囲に着目すると、c-GO-HTT1500(Fig. 6.1 (b))は、温度が 1.9 K に近づく程、上に凸の曲線となった。これは電子の非局在(Anti-localization, AL)から局在に移行したことを示し^[9]、c-GO-HTT1500 では電子スピンをもつと考えられる。またこのような推移はグラフェンなどに見られる WL 効果であるため^[9]、c-GO-HTT1500 ではグラフェンのエッジ由来^[10]の二次元 WL 効果を発現していると考えられる。

一方、c-GO-HTT2000(Fig. 6.1 (d))では、温度変化に関わらず磁気抵抗曲線に変化はないため、常に非局在電子をもつと考えられる。また Fig. 6.1 (c)の全体図では、温度低下に伴い磁気抵抗曲線が鋭くなっているため、c-GO-HTT2000 は金属的性質を示す^[11]と考えられる。

c-GO-HTT2500(Fig. 6.1 (f))の磁気抵抗曲線は、200 K および 1.9 K のときのみ Fig. 6.1 (b)のような上に凸の形状となった。通常、CNT やグラフェンでは温度低下に伴い、電子の非局在から局在に移行するが、c-GO-HTT2500 では 300 K で WL、200 ~ 5 K まで AL、1.9 K で WL となっているため、c-GO-HTT シリーズは電子スピンの振る舞いが CNT やグラフェンと全く異なると考えられる。

6.3.2 カリウム-グラファイト層間化合物を母材にした

カーボンナノスクロールの磁気抵抗-温度特性の測定結果

Fig. 6.2 に c-GIC-HTT の磁気抵抗-温度特性を示す。このとき、磁気抵抗 R_M は、6.3.1 項と同様に(6.1)式から求めた^[6]。また磁気抵抗の変化をみやすくするために、ゼロ磁場付近の拡大図を全体図の右側に各々示した。このとき、磁気抵抗曲線に大きな変化が見られた温度のものを表示した。

c-GIC-HTT シリーズの磁気抵抗曲線(Fig. 6.2 (a, c, e))を見ると、c-GO-HTT シリーズと同様に、いずれも 2 次曲線的な変化が見られ、1 次元 WL 効果に起因するピーク^[7]は見られなかった。そのため、c-GIC-HTT シリーズも 1 次元構造を有する MWCNT とは異なる電子構造をとると考えられる。

ここで 2 次元 WL 効果について評価するために、磁場が 0 T 前後の微小範囲に着目すると、c-GIC-HTT1500(Fig. 6.2 (b))の磁気抵抗曲線は、温度が 20 K 以下で上に凸の曲線となった。これは電子の非局在から局在に移行したことを示し^[9]、c-GIC-HTT1500 においても電子スピ

ンをもつと考えられる。また c-GIC-HTT1500 の磁気抵抗曲線は c-GO-HTT1500 よりも

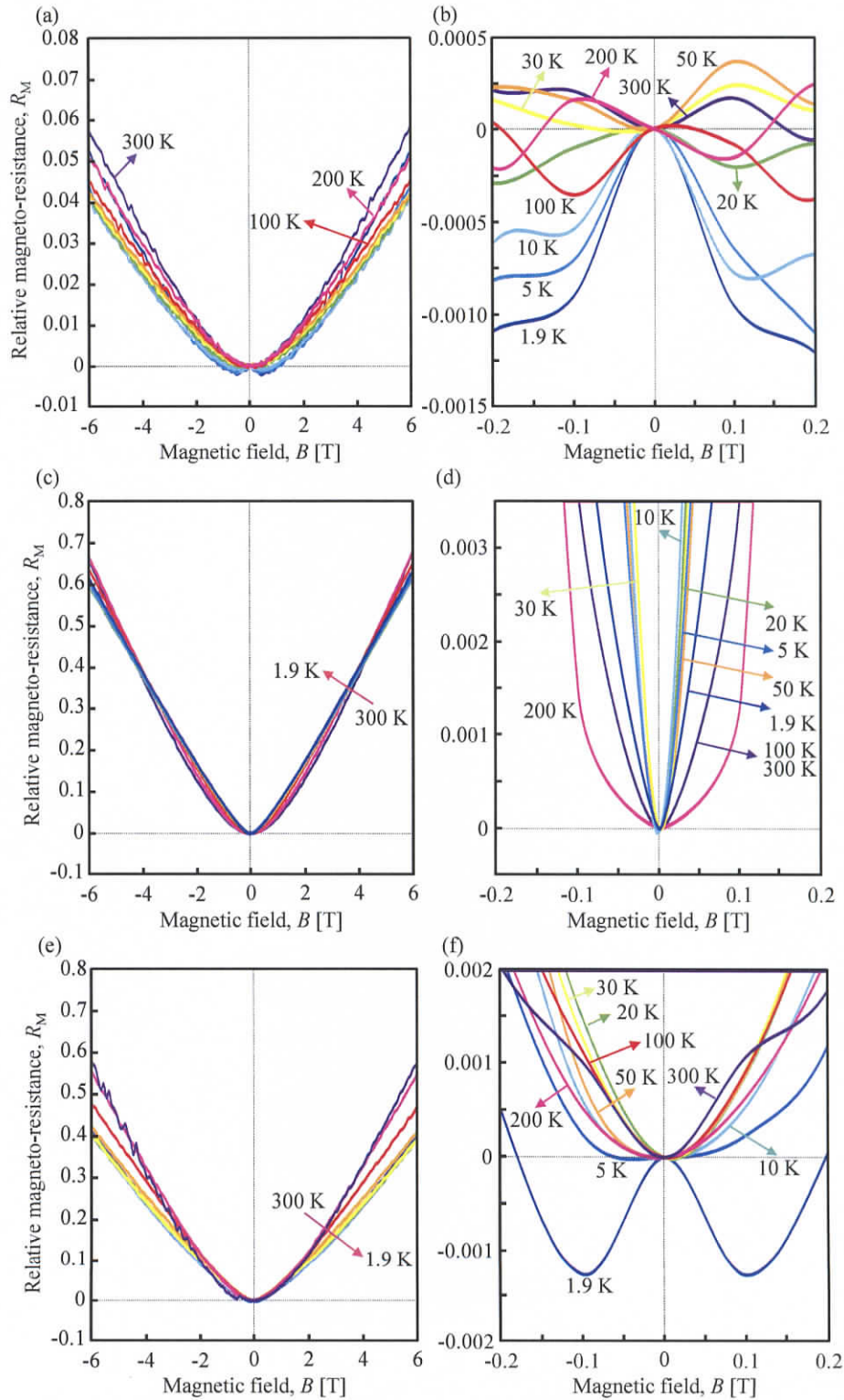


Fig. 6.2 c-GIC-HTT シリーズの磁気抵抗-温度特性
(a, b) c-GIC-HTT1500, (c, d) c-GIC-HTT2000, (e, f) c-GIC-HTT2500
右図はいずれも左図の拡大図である。

高温で上に凸となるため、グラフェンエッジに由来する WL 効果^[10]の影響が大きいといえる。さらに 100 K においても WL 効果が見られることから、c-GIC-HTT1500 は c-GO-HTT1500 よりも局在電子スピン^[2-4]が多いことで、2 次元 WL 効果が発現しやすいと考えられる。

一方、c-GIC-HTT2000(Fig. 6.2 (d))では、温度変化によらず磁気抵抗曲線の形状に変化はないため、常に非局在電子をもつと考えられる。また Fig. 6.2 (c)の全体図では、c-GO-HTT2000 と同様に温度低下に伴い磁気抵抗曲線が鋭くなっているため、c-GIC-HTT2000 も金属的性質を示す^[11]と考えられる。

c-GIC-HTT2500(Fig. 6.2 (f))の磁気抵抗曲線は、1.9 K のときのみゼロ磁場付近で上に凸の形状となった。このとき c-GO-HTT2500 よりも明確な WL 効果が見られたが、AL 効果は見られなかった。そのため合成手法の違いにより、エッジ以外の構造が磁気特性に影響を与えていると考えられる。

HTT2000 の Fig. 6.1 および Fig. 6.2 (c, d)において、いずれも WL 効果が観察されなかったが、HTT2500 の Fig. 6.1 および Fig. 6.2 (e, f)において、いずれも WL 効果が再度現れた。これは、5 章の理論計算において、巻き数(積層パターン)が変化することでエッジ電子の分布が変化したこと、熱処理温度によるエッジ形状や積層状態の変化が WL 効果の発現・消失に寄与していると考えられる。

6.4 結言

本章では、カーボンナノスクロールの磁気特性、特に電子スピン効果を明らかにすることを目的として、4 章で熱処理を施したカーボンナノスクロールの磁気抵抗-温度特性の評価を行なった。

酸化グラファイトおよびグラファイト層間化合物を母材としたカーボンナノスクロールは、いずれも磁気抵抗曲線が、 $-6 \sim 6$ T の磁場の範囲で 2 次曲線的な変化をとり、1 次元構造をもつカーボンナノチューブとは異なる磁気抵抗曲線となった。この際、 1500°C で熱処理を施したカーボンナノスクロールは、 $-0.2 \sim 0.2$ T の微小範囲で温度が 1.9 K に近づく程、磁気抵抗曲線が上に凸の形状をとり、グラフェンのエッジに由来する弱い電子局在(Weak Localization, WL)効果が現れることが判明した。また結晶性の高いグラファイト層間化合物を母材としたカーボンナノスクロールは、20 K 以下で明確に WL 効果が現れたため、グラファイト層間化合物を用いた方が局在電子を有効に利用できることが示唆された。

$-6 \sim 6$ T の磁場の範囲において、 2000°C で熱処理したカーボンナノスクロールの磁気抵抗曲線は温度が 1.9 K に近づく程、2 次曲線の傾きが大きくなり、金属的性質を示すことが明らかとなった。このとき、 1500°C で熱処理を施した試料で観測された WL 効果が 2000°C で熱処理を施した試料では発現しなかった。

2500°C で熱処理を施したカーボンナノスクロールは、母材の種類に関係なく、1.9 K で

WL 効果が発現した。しかし、酸化グラファイトを母材にした場合、200 Kにおいても WL 効果が見られた。通常、電子の非局在から局在への移行は、高温から低温であるため、酸化グラファイトを母材に用いたカーボンナノスクロールは電子の振る舞いが他の材料に比べて特異になることが示唆された。

2000°C で熱処理した試料では WL 効果が消失したが、2500°C で熱処理した試料には WL 効果が再度現れたため、カーボンナノスクロールの熱処理温度によって局在電子およびスピンの分布を変化させられることが明らかとなった。

今回、カーボンナノスクロールに施す熱処理温度によって、エッジ状態の発現度合いを制御できることが示唆された。エッジ電子は電気伝導性の他にも化学的・物理的結合にも重要な役割を担うと考えられる。そのため、この電子を利用することで電気貯蔵デバイスの特性向上に寄与できると考えられる。

そこで次章では、電気貯蔵デバイスの応用を目的として、リチウムイオン二次電池および電気二重層キャパシタの電極にカーボンナノスクロールを利用し、それらの容量特性評価を行なった。

第6章 参考文献

- [1] L. Lai, J. Lu, L. Wang, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, Y. Chen, H. Li, Z. Gao, G. Li, W. N. Mei, Y. Maeda, T. Akasaka, and S. Sanvito, Magnetism in Carbon Nanoscrolls: Quasi-Half-Metals and Half-Metals in Pristine Hydrocarbons. *Nano Res.* **2** (2009) 844-850.
- [2] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Edge State in Graphene Ribbons: Nanometer Size Effect and Edge Shape Dependence. *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17954-17961.
- [3] K. Kusakabe and M. Maruyama, A Theoretical Study of Possible Synthesis Method of Magnetic Nanographite and Magnetic Nanotubes. *TANSO* **205** (2002) 238-243 [in Japanese].
- [4] M. Shiraishi, Spin Injection into Graphene at Room Temperature. *Surf. Sci.* **29** (2008) 310-314 [in Japanese].
- [5] 大浦宣徳, 関根松夫, 大学過程基礎コース2 電気・電子計測. (2004) pp. 98-100, 昭晃堂.
- [6] T. Ciuk, J. Krupka, C. Jastrzebski, J. Judek, W. Strupinski, S. Butun, E. Ozbay, and M. Zdrojek, Contactless Magnetoresistance in Large Area Epitaxial Graphene Grown on SiC Substrates. *J. Mater. Sci. Eng. A* **2** (2012) 489-493.
- [7] P. R. Bandaru, Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7** (2007) 1-29.
- [8] L. Meng, Z.-D. Chu, Y. Zhang, J.-Y. Yang, R.-F. Dou, J.-C. Nie, and L. He, Enhanced Intervalley Scattering of Twisted Bilayer Graphene by Periodic AB Stacked Atoms. *Phys. Rev. B* **85** (2012) 235453.
- [9] F. V. Tikhonenko, A. A. Kozikov, A. K. Savchenko, and R. V. Gorbachev, Transition between Electron Localization and Antilocalization in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 226801.
- [10] E. McCann, K. Kechedzhi, V. I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, and B. L. Altshuler, Weak-Localization Magnetoresistance and Valley Symmetry in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 146805.
- [11] M. Liu, J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, X. Feng, K. Li, K. He, L.-L. Wang, X. Chen, X. Dai, Z. Fang, Q.-K. Xue, X. Ma, and Y. Wang, Crossover between Weak Antilocalization and Weak Localization in a Magnetically Doped Topological Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 036805.

第 7 章

カーボンナノスクロール電極の
充放電特性評価

第7章 カーボンナノスクロール電極の 充放電特性評価

7.1 緒言

カーボンナノスクロール(Carbon Nanoscroll, CNS)は開いた円筒面を有するため、動径方向に可逆的な伸縮が可能である^[1]。またエッジ面に局在電子を有するため^[2]、イオンおよび分子の伝導パスとして働き、イオンおよび分子の物理的吸着・脱離に有効である^[3,4]と考えられる。CNS はこのような特徴を有するため、電子デバイス以外に電気貯蔵デバイスへの応用が期待されている^[1-5]。一方、現在までにエッジ状態を有するバルク量の CNS の合成が達成されておらず、CNS 応用時の電気貯蔵デバイスの特性評価が行われていなかった。そのため、実験的に CNS の有用性が示されていなかった。しかし前章まででバルク量の CNS にエッジ電子の存在が確認できたため、電気貯蔵デバイスの特性評価が可能となった。そこで本章では、リチウムイオン二次電池(Lithium Ion secondary Battery, LIB)および電気二重層キャパシタ(Electric Double Layer Capacitor, EDLC)の電極に CNS を応用した際の充放電特性を測定することにより、CNS の物理的特性の評価を行なった。次節では CNS の充放電特性評価に用いた装置の測定条件、結果などについて順に示す。

7.2 カーボンナノスクロールの充放電特性の測定条件

今回、3 章および 4 章と同様の手順で合成したバルクの CNS を LIB および EDLC に使用して、充放電特性を測定した。LIB の電極ではグラファイトエッジから層間に Li イオンがインターカレーション・デインターカレーションすることにより充放電が行われるが^[6]、EDLC の電極ではグラファイトエッジや細孔にイオンが吸着・脱離することにより充放電が行われ^[7]、各々の充放電機構は異なる。これにより、CNS の構造の有用性も評価できると考えた。また試料内へのイオンの進入経路について検討するために、事前に気体吸着法により、CNS の細孔構造について評価を行なった。

本節では CNS の細孔構造の評価方法と、LIB および EDLC で用いる CNS 電極の作製方法や測定条件などについて説明する。

7.2.1 試料の比表面積および細孔径分布の測定条件

LIB および EDLC の電極作製前に各試料に対し、気体吸着法による細孔構造の評価を行なった。この解析には高機能比表面積/細孔分布測定装置(島津製作所製, ASAP2020)を用い、気

体吸着分子として N_2 を用いた。

まず 100 mg の試料をフラスコ型真空密閉用サンプルチューブに入れ、容積を稼ぐためにガラス棒を挿入した。そして、試料に含まれる水分やガスを除去するために真空引きを行ないながら 170°C で 12 時間デガスを行なった。デガス終了後、 -196°C の液体窒素中で N_2 吸着量を測定するにより試料の比表面積および細孔径分布の測定を行なった。測定試料には、4 章の熱処理後の CNS を用いた。試料名は、3, 4 章と同じく、酸化グラファイト(Graphite Oxide, GO)を母材にして合成した CNS を GO-CNS, これを塩酸・ヒドラジン還元した試料を c-GO-CNS, これに熱処理を施した試料を c-GO-HTT シリーズとする。HTT の後につける数字は熱処理温度を示す。またグラファイト層間化合物(Graphite Intercalated Compound, GIC)を母材にした場合も、GO を GIC に置き換えた試料名とする。ただし本章では、3, 4 章で CNS の中空構造が確認され、CNS と断定した c-GO-CNS と c-GO-HTT シリーズおよび c-GIC-CNS と c-GIC-HTT シリーズを用いた。

7.2.2 リチウムイオン二次電池の負極作製と測定条件

LIB 作製には、炭素負極の作製後、正極やバインダーなどと共にコイン電池に組み立てる工程がある。そのため、本項では負極の作製法およびコイン電池の組み立てについて説明を行なう。また作製した LIB の測定手順および測定条件についても述べる。

① 負極作製手順

負極作製には、3, 4 章で合成した試料、電子授受を行なう活物質用バインダー、活物質の集電体の Ni メッシュを用いた。活物質用バインダーには、クレハ KF ポリマー(呉羽化学工業社製, L#9210)を用いた。これは PVDF (Poly-vinylidene di-fluoride) : NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) = 10 : 90 という比率でポリマー化した PVDF 樹脂であり、強誘電性を示す。Ni メッシュ(ニラコ製, 純度 99%, 線径 ϕ 0.1 mm, 100 mesh)は、 10×10 mm に切断して使用した。

まず、負極を形成するために、試料(50 mg)に対して PVDF 樹脂を 10 wt.%混合し、負極の強度を高めた。そして、これを Ni メッシュにのせ、圧縮機(北信理化製)により負極と Ni メッシュを圧着させた。このとき、完全に圧着できるよう 5 分間、 300 kgf/cm^2 の圧力を電極に加え続けた。

セパレータ(ニッポン高度紙工業製, TF4850)および CR2032 型コインセルセット(宝泉製; キャップ, スプリング, スペーサー, ガスケット, ケース)と共に作製した負極を真空乾燥機に入れ、 100°C で 24 時間乾燥させた。

② リチウムイオン二次電池の組み立て

イオン化する前の Li 金属は空気中で酸化しやすいため、Ar 雰囲気中のグローブボックス(米国 VAC 社製, VAC105330-4S2 STOH-B)内で酸化を防ぎ、LIB の組み立ても同グローブボ

ックス内で行なった(Fig. 7.1 (a))。

リチウム箔(三徳製)を $\phi 1.6 \text{ cm}$ でくり抜き正極を作製し、この正極と負極でセパレータを挟みながら、電解液で満たしたコインセル内に配置した(Fig. 7.1 (b))。電解液には、EC(Ethylene Carbonate) : DEC(Diethyl Carbonate) = 1:1 のものを使用した。このとき支持電解質として過塩素酸リチウムが 1mol/L 含まれているものを用いた。これらを手動カシメ機(宝泉製)で密封し、グローブボックス外で測定を行なった。

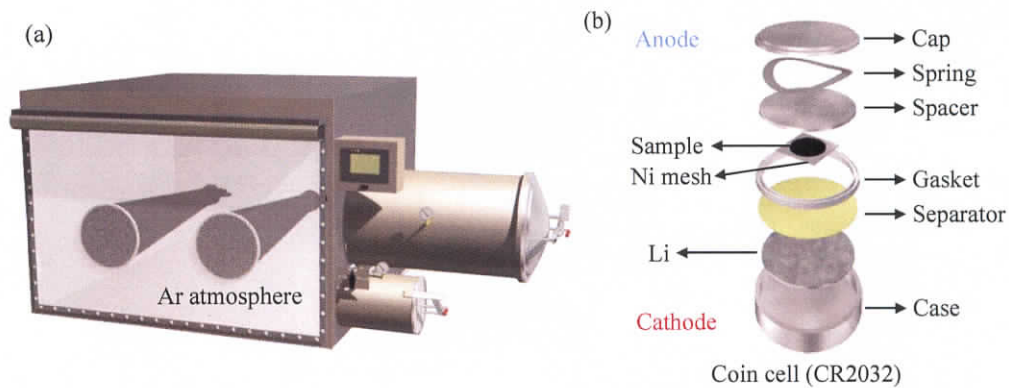


Fig. 7.1 リチウムイオン二次電池の作製
(a) クローブボックス, (b) コインセルの組み立て

③ リチウムイオン二次電池の充放電特性の測定方法

LIB の充放電特性の測定には、Fig. 7.2 に示すような 4 端子法の定電流充放電システム(株式会社ナガノ製, BTS2004W)を用いた。

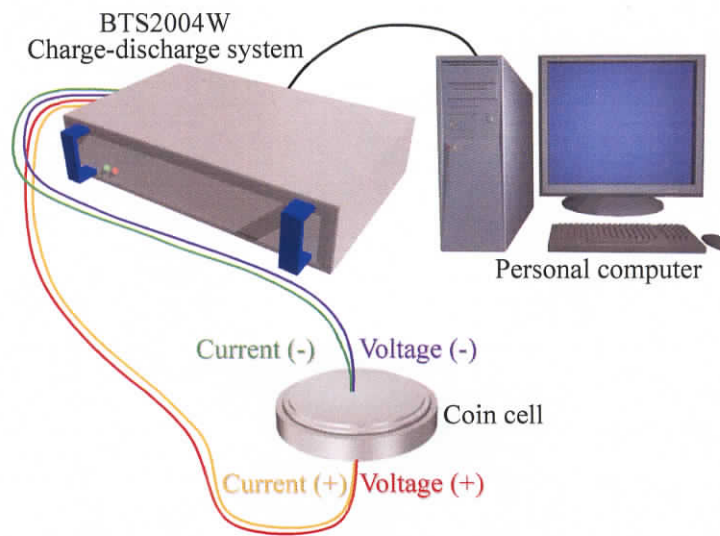


Fig. 7.2 充放電システム

充放電特性は、正極の電位が負極に対して 0 V vs. Li/Li^+ となったときに充電から放電に移り、 2.8 V vs. Li/Li^+ になったとき放電から充電に移るように設定を行ない、これを1サイクルとした。またサイクル効率を評価するために、サイクル数は30回とした。なお本研究では、 Li^+ の負極へのインターカレーション及びドープ反応を充電、デインターカレーション及びアンドープ反応を放電とした。

7.2.3 電気二重層キャパシタの電極作製と測定条件

EDLC 作製には、炭素電極の作製後、セパレータなどと共に EDLC セルを組み立てる工程がある。そのため、本項では電極の作製法および EDLC セルの組み立てについて説明を行なう。また作製した EDLC の測定手順および測定条件についても述べる。

① 電極作製手順

Fig. 7.3 に電極の作製手順について示す。約 50 mg の試料に対して Poly-tetrafluoroethylene (PTFE) を入れ、メノー乳鉢で混合した。この際、PTFE はバインダーの役割があり、 $5\text{ wt.}\%$ では電極として形状を維持できなかったため、今回、 $10\text{ wt.}\%$ の混合比とした。この混合試料を $\phi 1.0\text{ cm}$ の金型に詰め、圧着機で 9.8 kN の圧力を3分間加え続けた。この工程を1つの試料につき2回行ない、炭素電極を2枚作製した。作製した電極は 100°C の真空乾燥機内で24時間乾燥させ、電極に含有される水分やガスを除去した。

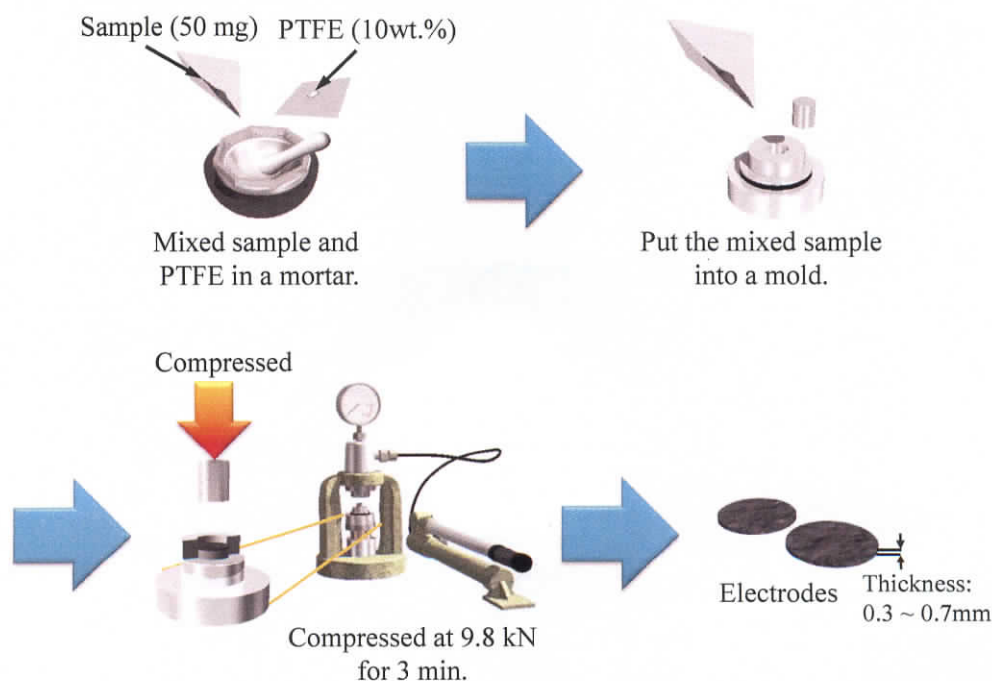


Fig. 7.3 炭素電極の作製手順

② 電気二重層キャパシタの実験用セルの組み立ておよび測定方法

Fig. 7.4 に EDLC セルの作製手順について示す。補助電極の上に乾燥させた炭素電極を配置し、その上にセパレータ(ニッポン高度紙工業, TF40, 厚さ: $30\mu\text{m}$, 材質: セルローズ)、もう一枚の炭素電極、作用電極という順に配置した。最後に、テフロン板で全電極を固定した。この際、トルクドライバーを用いて圧力が 0.5 cNm となるように4方向からネジ留めを行なった。補助電極および作用電極には、水系電解液の場合、白金(ニラコ製, 純度: 99.99%)を使用し、有機系電解液の場合、ニッケル(ニラコ製, 純度 99%, 100 mesh)を使用した。

電解液を注いだビーカー内に作製した試験用セルを入れ、電解液イオンを電極に浸透させるために真空ポンプで 24 時間含浸を行なった。減圧時の圧力は電解液に関わらず 0.02 MPa とした。水系電解液には、電気分解後にイオンを取り出しやすくするために 0.5 mol/L の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製, 純度: 96%)を使用し、有機系電解液には、耐電圧や導電率を高めるために 1 mol/L の $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ (ニッポン高度紙工業製)を使用した^[7]。

充放電特性の測定には LIB と同様の充放電システムを用いた。

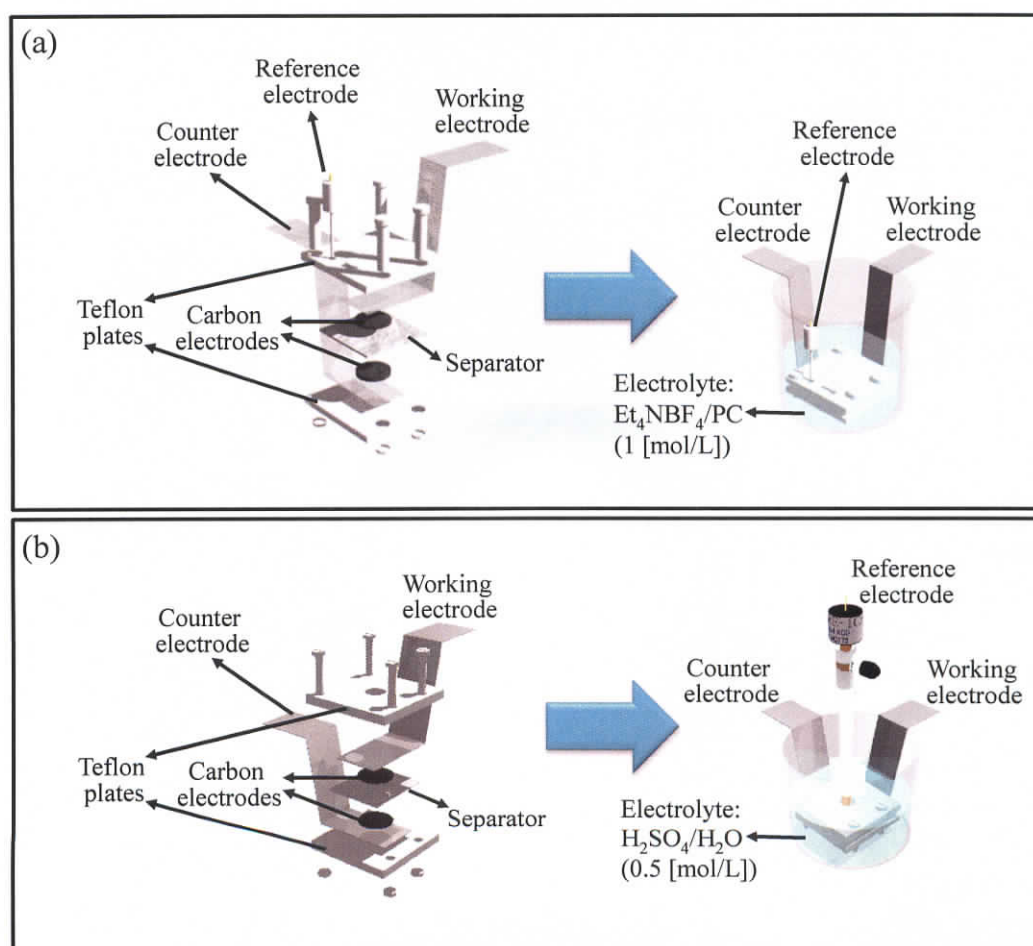


Fig. 7.4 電気二重層キャパシタの測定用セルの作製手順

(a) 有機系電解液を使用する際のセルの組み方,

(b) 水系電解液を使用する際のセルの組み方

7.3 カーボンナノスクロールの充放電特性の測定結果

LIB および EDLC の充放電特性の測定の前段階として、CNS の細孔構造の解析を行なった。そして、LIB の充放電特性およびインピーダンスの測定により、CNS 負極のイオンの挙動を解析した。また EDLC では有機系電解液および水系電解液を用いて CNS 電極による充放電特性について検討した。

本節では CNS の細孔構造の解析と、LIB および EDLC の充放電特性の測定結果などについて述べる。

7.3.1 試料の比表面積および細孔径分布の測定結果

Fig. 7.5 に熱処理前後の c-GO シリーズおよび c-GIC シリーズの N_2 吸着等温線を示す。また試料名の下に BET (Brunauer-Emmett-Teller)法^[8]から求めた BET 比表面積を示す。

Fig. 7.5 の吸着等温線の形状に着目すると、いずれの試料も圧力比 $P/P_0 = 0.8$ 以上から急激な立ち上がりが見られた。これは第 III 型の吸着等温線であり、非多孔性表面への多分子層吸着を表す^[9]。そのため、CNS は N_2 が吸着しにくい材料であるということがいえる。また第 III 型の吸着等温線という点から 50 nm 以上の細孔(マクロ孔)を多く有することがわかる。

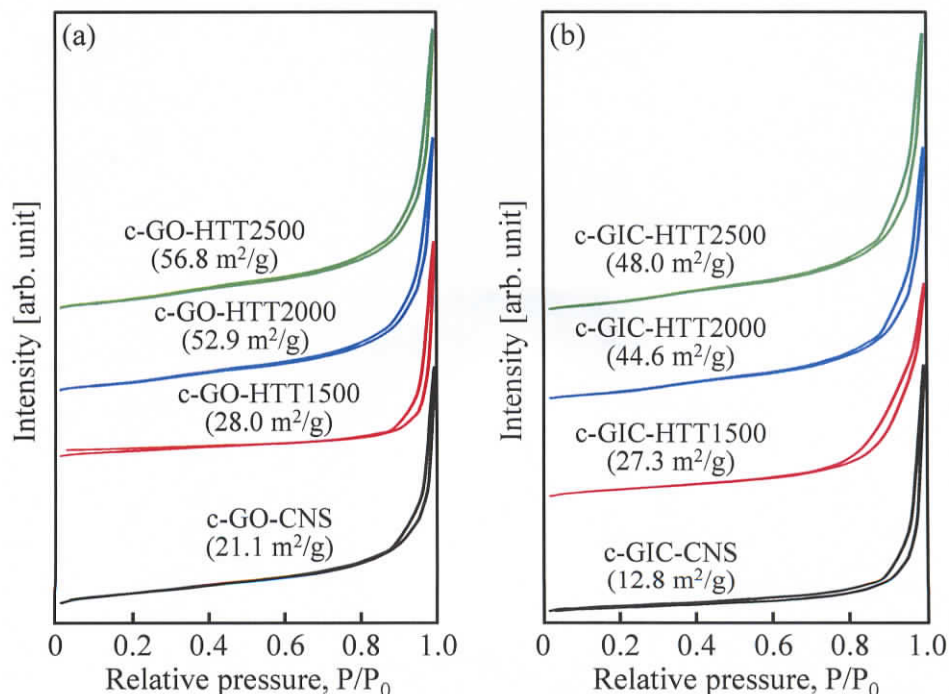


Fig. 7.5 カーボンナノスクロールの N_2 吸着等温線
(a) c-GO-CNS および c-GO-HTT シリーズ,
(b) c-GIC-CNS および c-GIC-HTT シリーズ

Fig. 7.5 に示した BET 比表面積に着目すると、いずれの試料も熱処理温度を上昇させることで、熱処理前の試料に比べて比表面積が ~ 3 倍増加した。そのため、熱処理による CNS の構造変化で比表面積が変化していると考えられる。

ここで c-GO-CNS および c-GO-HTT シリーズの細孔径分布を Fig. 7.6 に示し、c-GIC-CNS および c-GIC-HTT シリーズの細孔径分布を Fig. 7.7 に示した。

Fig. 7.5 において吸着等温線にはほとんど差異はなかったが、Fig. 7.6 (a)を見ると、熱処理によって細孔分布が大きく変化した。このとき、c-GO-HTT1500 は c-GO-CNS に比べ細孔容積が大きく減少し、HTT2000 では急激な増加が見られ、その後、HTT2500 では容積の減少が確認された。そのため、熱処理温度によって CNS の分子・イオンの吸着サイトが変化すると考えられる。

Fig. 7.6 (b, c)を見ると、c-GO-HTT1500 のみ ~ 2 nm にマイクロ孔が存在し、熱処理温度が高くなる程、 ~ 12 nm にメソ孔の増加が確認された。このとき、マイクロ孔は熱処理温度上昇に伴い検出されなくなったため、熱処理により CNS の細孔構造が変化していることがわかる。4 章の XRD 解析において、熱処理上昇により直径分布が約 25 nm から約 12 nm に近づいたため、熱処理による 12 nm 以下のメソ孔の増加は CNS の直径の縮小であると考えられる。またこのとき、BET 比表面積も増加していることから、CNS 内部に分子・イオンが吸着しやすい状態になったと考えられる。

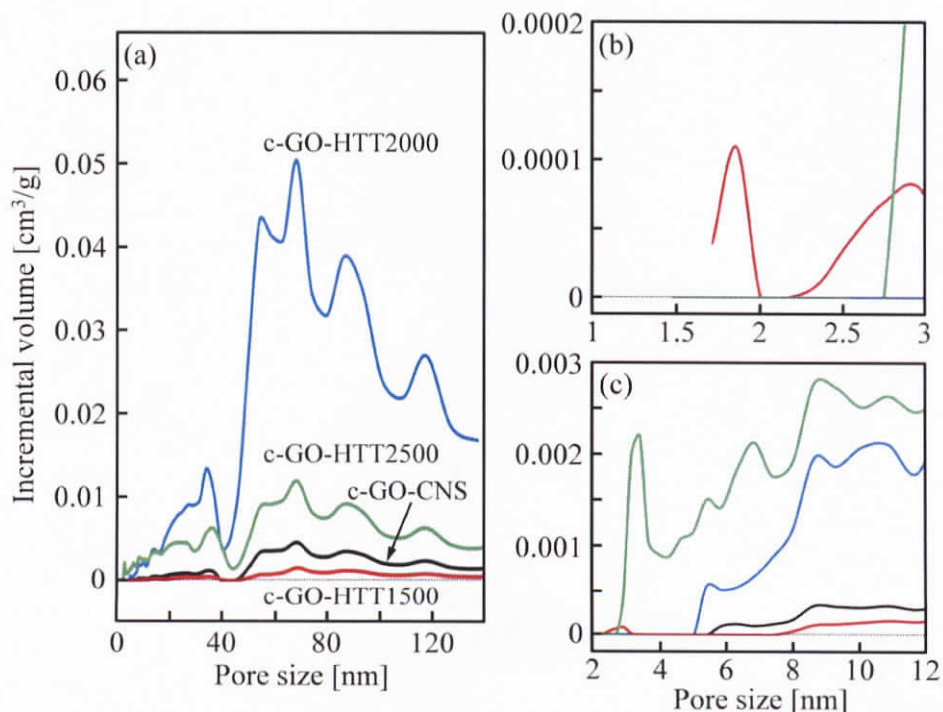


Fig. 7.6 c-GO-CNS および c-GO-HTT シリーズの細孔径分布
(a) 全範囲, (b) マイクロ孔 (~ 2 nm)付近, (c) マイクロ孔 \sim メソ孔 (~ 12 nm)

Fig. 7.7 (a)を見ると、Fig. 7.6 と同様に熱処理によって細孔分布が大きく変化した。このとき、50 nm 以上のマクロ孔の増加が見られた。また 12 nm 以下のメソ孔の細孔容積にも熱処理温度によって大きな変化が見られた。そのため、c-GIC-HTT シリーズも c-GO-HTT シリーズと同様に熱処理温度によって CNS の分子・イオンの吸着サイトが変化していると考えられる。

Fig. 7.7 (b, c)を見ると、c-GO-HTT1500 で観察されたマイクロ孔が c-GIC-HTT シリーズでは観察されなかったが、熱処理温度が高くなる程、~12 nm にメソ孔の増加が確認された。c-GIC-HTT シリーズも熱処理温度上昇に伴い、直径分布が約 20 nm から約 12 nm に変化したため、熱処理による 12 nm 以下のメソ孔の増加は CNS の直径の縮小であると考えられる。

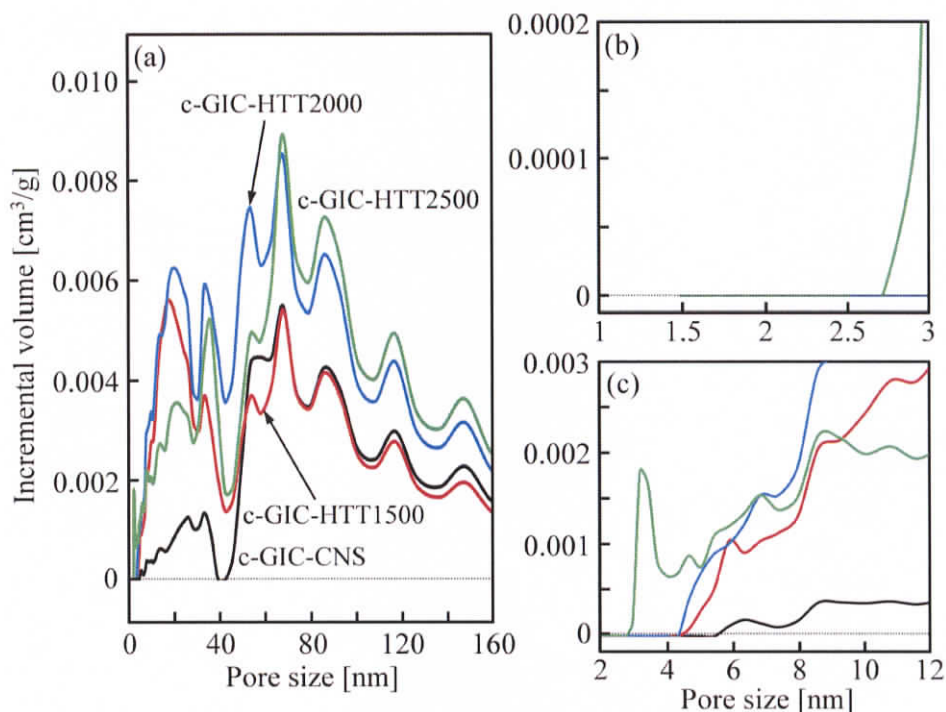


Fig. 7.7 c-GIC-CNS および c-GIC-HTT シリーズの細孔径分布
(a) 全範囲, (b) マイクロ孔 (~2 nm) 付近, (c) マイクロ孔~メソ孔 (~12 nm)

7.3.2 リチウムイオン二次電池の充放電特性の測定結果

定電流充放電測定(30 mA/g 一定)で得られた試料の 1st サイクル目の充放電特性を Fig. 7.8 に示した。またこのグラフから算出した充放電容量および Coulomb 効率(放電容量/充電容量)を Table 7.1 に示した。さらに充放電時の電荷移動を見るために、充放電特性を微分値で表した 1st サイクル目の微分充放電特性を Fig. 7.9 に示した。

Fig. 7.8 (a) の充電方向(マイナスの容量)を見ると、いずれの試料も 0.22 V 付近までほぼ直線的な変化が見られた。そして 0.22 V 以上では c-GO-CNS にプラトー(平坦部)が観測された

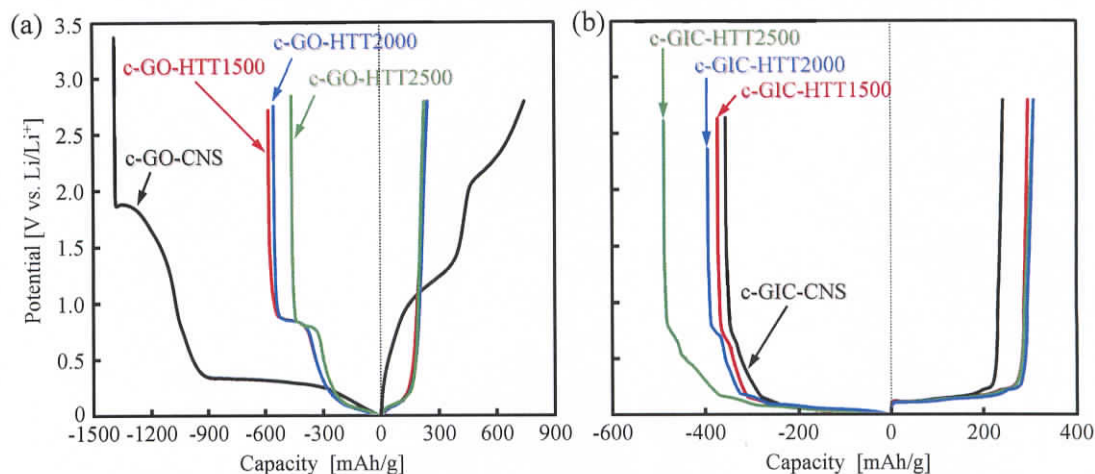
が、c-GO-HTT シリーズでは充放電曲線の変化は急激となった。このとき、c-GO-HTT シリーズは易黒鉛化性炭素で見られるような変化であり、Table 7.1 において充電容量が 550 から 460 mAh/g に低下しているため^[10]、熱処理温度上昇により黒鉛化が進行していることがわかる。これは 4 章の TEM, XRD, Raman 分光の結果とよく一致している。またプラトーが 0.8 V 付近まで見られるため、SEI (Solid Electrolyte Interphase) を形成している^[11]と考えられる。一方、c-GO-CNS は 0.2 V 付近でプラトーを有することから、充電時には Li と積層構造が 4th ステージの乱層構造をとりやすいこと^[12]がわかる。また c-GO-CNS は 1.85 V 付近まで SEI を形成しており、SEI 膜が非常に厚いと考えられる。

次に Fig. 7.8 (a) の放電方向(プラスの容量)に着目すると、c-GO-HTT シリーズは 0.25 V 付近から放電曲線に立ち上がりが見られたが、c-GO-CNS は 0 V から線形に放電曲線が変化した。c-GO-CNS のような 0 V からの直線的な変化はカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, CNT)のような一次元構造体に生じる変化であるため^[13]、c-GO-CNS では一次元形状の特性が現れていることがわかる。このとき、c-GO-CNS は多層 CNT^[13]よりも充放電容量値が 1.5 ~ 2 倍であり、CNT よりも Li の吸蔵量が多いといえる。

一方、Fig. 7.8 (b) の c-GIC シリーズでは、熱処理温度上昇に関わらず、充放電曲線の形状に大きな違いは見られなかった。このとき充電時の曲線はプラトーが観測され、0.2, 0.18, 0.15, 0.1, 0.07 V 付近に段階的な変化が見られた。これは Li と炭素積層構造が 4th ステージから 1st ステージへの構造変化と一致しているため^[12]、c-GIC シリーズはいずれもグラファイト積層のような構造を有しているということが考えられる。

Table. 7.1 の充放電容量および Coulomb 効率を見ると、c-GO-CNS の充電容量は約 1390 mAh/g と非常に高い値を示し、c-GO-HTT シリーズの充電容量は c-GO-CNS よりも減少したが、グラファイトの充電容量(理論: 372 mAh/g, 実験: 約 400 mAh/g)^[14]を超える 460~580 mAh/g となった。放電容量は c-GO-CNS が 745.6 mAh/g という高い値に対し、c-GO-HTT シリーズは 230 ~ 250 mAh/g であり、グラファイトの放電容量(~ 360 mAh/g)よりも小さく、Coulomb 効率も 50 % となった。これは、c-GO-HTT シリーズでは Li イオン吸蔵・放出に有効な SEI 膜が形成されず、Li イオンの挿入・放出が円滑に行われていないと考えられる。

一方、c-GIC シリーズの充電容量は、c-GIC-CNS が 354.5 mAh/g、c-GIC-HTT1500 が 372.2 mAh/g、c-GIC-HTT2000 が 392.2 mAh/g、c-GIC-HTT2500 が 487.7 mAh/g と熱処理温度の上昇に伴い大きな値となった。また放電容量を見ても、244 ~ 310 mAh/g となり、c-GO シリーズよりも高い容量が得られた。また Coulomb 効率は HTT1500 および HTT2000 においては 80 % 近くとなり、Li イオンの吸蔵・放出に効果的な SEI 膜が形成されていると考えられる。c-GIC-CNS および c-GIC-HTT2500 で Coulomb 効率が 64 ~ 70 % と低い理由として、c-GIC-CNS は表面不純物の影響(3, 4 章)が考えられ、c-GIC-HTT2500 では他の c-GIC シリーズよりも SEI 形成電位が 0.1 V 高いため、他の c-GIC シリーズよりも SEI 膜が厚く、Li イオンの吸蔵・放出が円滑に行われていないことが考えられる。

Fig. 7.8 カーボンナノスクロールの 1st サイクル目の充放電特性

(a) c-GO-CNS および c-GO-HTT シリーズ,
(b) c-GIC-CNS および c-GIC-HTT シリーズ

Table 7.1 1st サイクル目の充放電容量とクーロン効率

Sample I. D.	Charge capacity [mAh/g]	Discharge capacity [mAh/g]	Efficiency [%]
c-GO-CNS	1386.7	745.6	53.77
c-GO-HTT1500	582.1	242.4	41.65
c-GO-HTT2000	553.5	245.3	44.33
c-GO-HTT2500	460.5	226.3	49.15
c-GIC-CNS	354.5	244.3	68.92
c-GIC-HTT1500	372.2	297.3	79.89
c-GIC-HTT2000	392.2	309.9	78.79
c-GIC-HTT2500	487.7	310.1	63.60

Fig. 7.9 (a)を見ると、c-GO-CNS は 1.85 V 付近、c-GO-HTT シリーズは 0.85 V 付近に SEI 膜形成に起因するピークが観測された。また c-GO-HTT シリーズは 0.1 V 付近に Li イオンの移動に伴うピークが観測されたが、c-GO-CNS は 0.3 V 付近でそのピークが確認できた。そのため、c-GO-CNS において Li イオンの拡散伝導機構が他の試料とは全く異なることが示唆される。また Fig. 7.9 (b)の微分放電曲線を見ても c-GO-CNS は 1.2 V 付近にブロードなピークが観測でき、通常の炭素材料^[11-14]とは異なる放電方式をとっていることがわかる。一方、c-GIC シリーズ(Fig. 7.9 (c))にも c-GO-HTT シリーズと同様の SEI 形成に起因するピークが 0.75 V 付近に見られた。このとき、熱処理温度が高いほど、0.5 V 付近に Li イオンの移動に起因するピークが観測され、熱処理温度の高い試料ほど、構造内を Li イオンが拡散し

やすくなっていることが示唆される。微分放電曲線(Fig. 7.9 (d))は、グラファイトなどと同様に 0.2 V 付近で Li イオンの移動が終了しており、積層規則性の高い炭素構造であることがわかる。

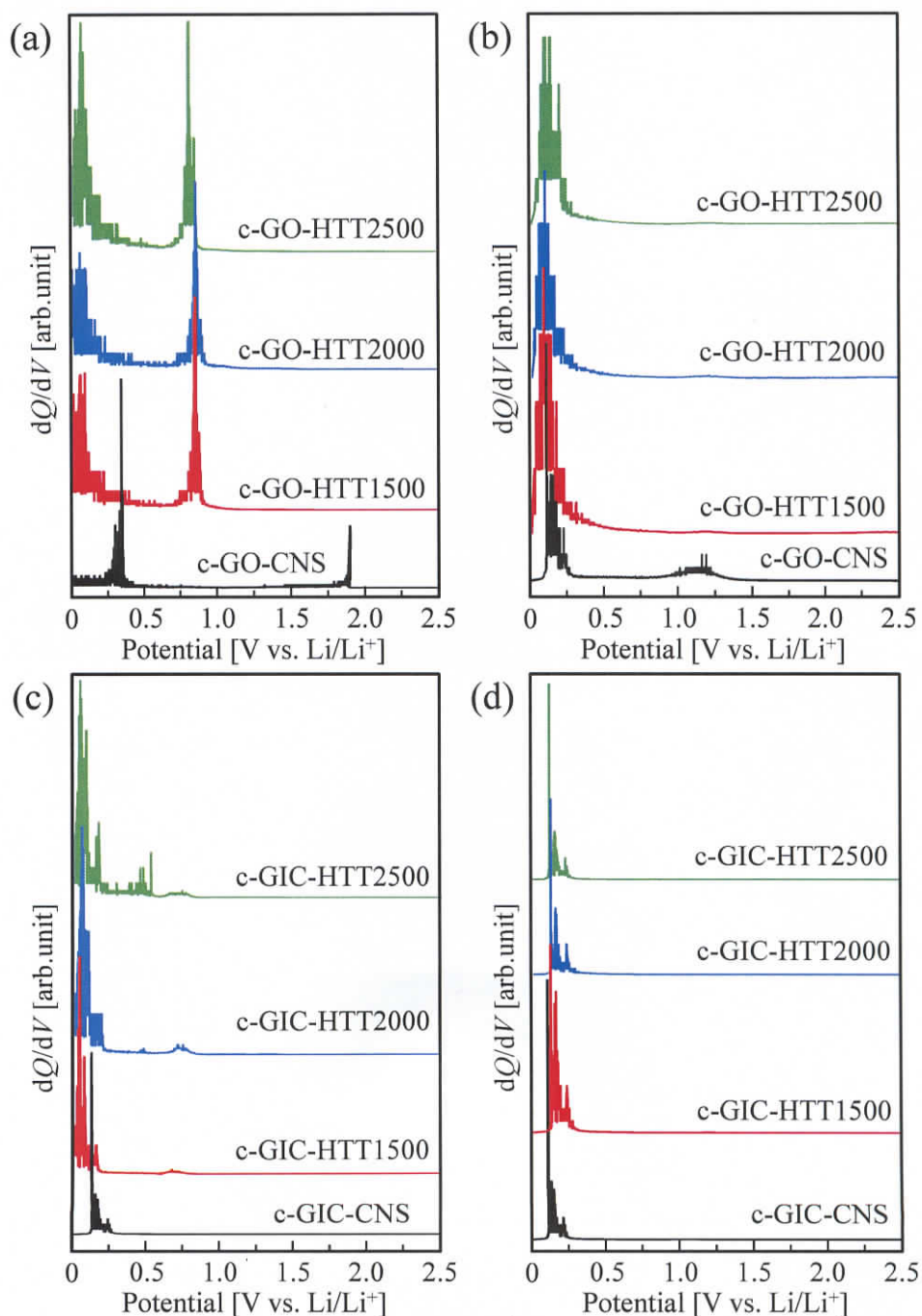


Fig. 7.9 カーボンナノスクロールの 1st サイクル目の微分充放電特性
c-GO シリーズの(a) 微分充電特性, (b) 微分放電特性
c-GIC シリーズの(c) 微分充電特性, (d) 微分放電特性

次に各々の 2nd サイクル目の充放電特性を Fig. 7.10 に示し、充放電容量および Coulomb 効率を Table 7.2 に示した。また 2nd サイクル目の微分充放電特性を Fig. 7.11 に示した。

Fig. 7.10 より、充電曲線は 1st サイクル目(Fig. 7.8)と同様の変化となったが、SEI に起因する電位変化は見られなかった。そのため、1st サイクル目で完全に SEI が形成され、充放電により SEI の過度な形成は少ないと考えられる。放電曲線も 1st サイクル目と同様の変化が見られ、依然として c-GO-CNS のみ一次元構造体に起因する放電特性となった。

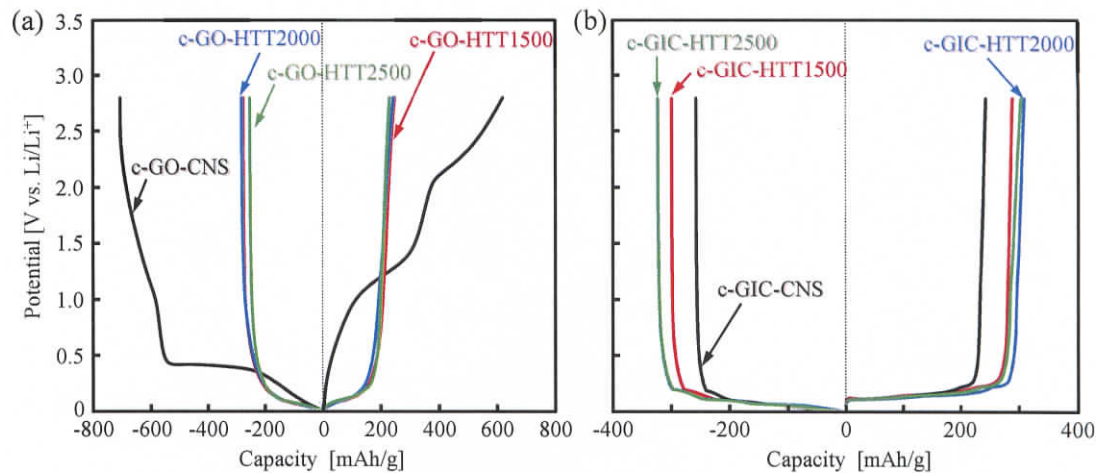


Fig. 7.10 カーボンナノスクロールの 2nd サイクル目の充放電特性
(a) c-GO-CNS および c-GO-HTT シリーズ,
(b) c-GIC-CNS および c-GIC-HTT シリーズ

Table 7.2 2nd サイクル目の充放電容量とクーロン効率

Sample I. D.	Charge capacity [mAh/g]	Discharge capacity [mAh/g]	Efficiency [%]
c-GO-CNS	708.8	617.7	87.15
c-GO-HTT1500	280.1	244.1	87.15
c-GO-HTT2000	285.0	240.5	84.40
c-GO-HTT2500	255.5	227.3	88.94
c-GIC-CNS	256.7	243.4	94.83
c-GIC-HTT1500	299.0	288.5	96.50
c-GIC-HTT2000	322.2	308.9	95.87
c-GIC-HTT2500	322.0	303.4	94.22

Table 7.2 の 2nd サイクル目の充電容量は c-GO シリーズが 1st サイクル目の半分程度に減少し、c-GIC シリーズが 100 mAh/g 程度減少した。しかし、2nd サイクル目の放電容量は 1st サ

イクル目とほとんど変わらず、いずれの試料も Coulomb 効率が 84%以上となった。そのため、1st サイクル目で形成された SEI の存在により、2nd サイクル目からは Li イオンの吸蔵・放出が効率的に行われていることがわかる。

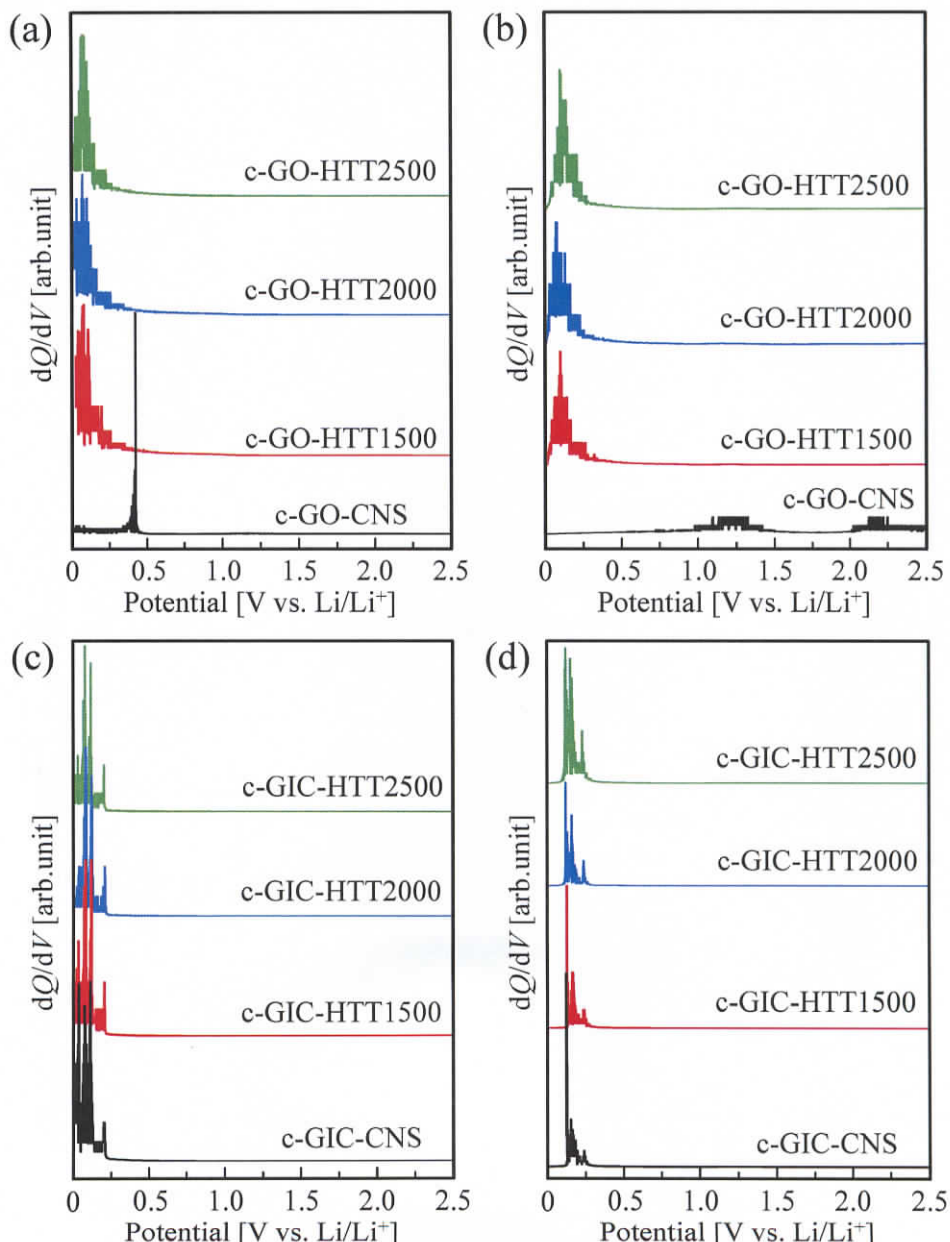


Fig. 7.11 カーボンナノスクロールの 2nd サイクル目の微分充放電特性
c-GO シリーズの(a) 微分充電特性, (b) 微分放電特性
c-GIC シリーズの(c) 微分充電特性, (d) 微分放電特性

Fig. 7.11 より、c-GO シリーズおよび c-GIC シリーズの 2nd サイクル目の微分充電曲線には、SEI 形成に起因するピークが観測されなかった。そのため、微分充電曲線からも 1st サイ

ル目で SEI が形成され、2nd サイクルからは過度な SEI 形成が進行していないことを確認できる。一方、2nd サイクル目の c-GO-HTT シリーズおよび c-GIC シリーズの微分放電曲線は 1st サイクル目と同様の変化が見られたが、c-GO-CNS のみ 0.17 V 付近のピークがなくなり、1.25 および 2.16 V 近傍にブロードなピークが現れた。これは電位の上昇により移動するイオンの量が増加していることを意味し、構造体の様々な箇所からイオンが放出されていると考えられる。そのため、c-GO-CNS のみ他の炭素材料とは異なる放電機構であることが示唆される。

ここで各々の試料のサイクル特性をみると (Fig. 7.12)、c-GO シリーズは 5th サイクル付近から Coulomb 効率が 90 % 以上となり、c-GIC シリーズは 2nd サイクルから Coulomb 効率が 90 % 以上となった。そのため、充放電による負極の劣化も少なく、CNS は LIB に適した材料であるといえる。

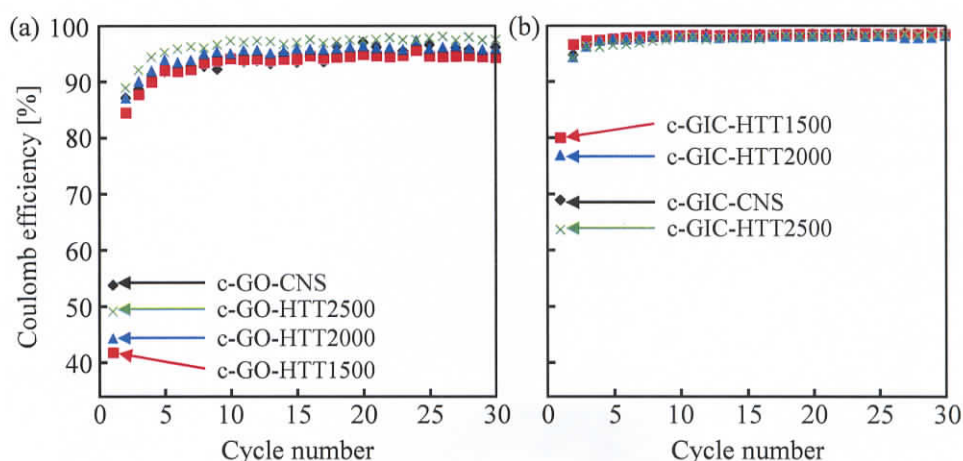


Fig. 7.12 カーボンナノスクロールのサイクル特性
 (a) c-GO-CNS および c-GO-HTT シリーズ,
 (b) c-GIC-CNS および c-GIC-HTT シリーズ

7.3.3 リチウムイオン二次電池の交流インピーダンスの測定結果

7.3.2 項の充放電特性に顕著な変化が見られた c-GO-CNS の充電時の交流インピーダンスの測定結果を Fig. 7.13 に示す。比較試料として、Coulomb 効率が高かった c-GO-HTT2500 および c-GIC-HTT1500 を採用した (Fig. 7.14 および Fig. 7.15)。いずれもイオンの挙動を評価するために、Nyquist 線図でインピーダンス曲線を表示した。このとき、掃引電圧を変えることで、試料表面のイオンの挙動を解析した。掃引電圧も図中に各々記載した。また今回、Nyquist 線図の形状が知りたいため、縦軸および横軸共に値および単位の記載はしていない。ちなみに横軸はインピーダンスの実部、縦軸は虚部を表す。

Fig. 7.13 (a) より、c-GO-CNS の Nyquist 線図は掃引電圧を変化させた場合、各電圧で大きな半円を描くような変化をした。この半円は抵抗とキャパシタンスの並列接続に対応して

いるため、c-GO-CNS の表面に SEI 被膜が形成していること^[15]が示唆される。また半円がきれいに描かれていないことから、充電中に大きなイオンの揺らぎがあると考えられる。ここで掃引電圧が低い場合について見るために Fig. 7.13 (b)の拡大図に着目する。Fig. 7.13 (b)より、掃引電圧が 1.3 V 以下のときに Nyquist 線図に半円が二つ確認された。これは中央部分の半円が SEI 形成に起因し、その左部分(低インピーダンス側)は CNS 表面と Li イオン間の電荷移行に起因しているため^[15]、Li イオンが CNS 内に大量に吸蔵されていることがわかる。半円後の 45°方向に伸びる直線は LIB の拡散インピーダンスと呼ばれる^[15]。今回、いずれの掃引電圧においても、揺らぎが生じているため、CNS 表面と Li イオンが反応を生じていると考えられる。

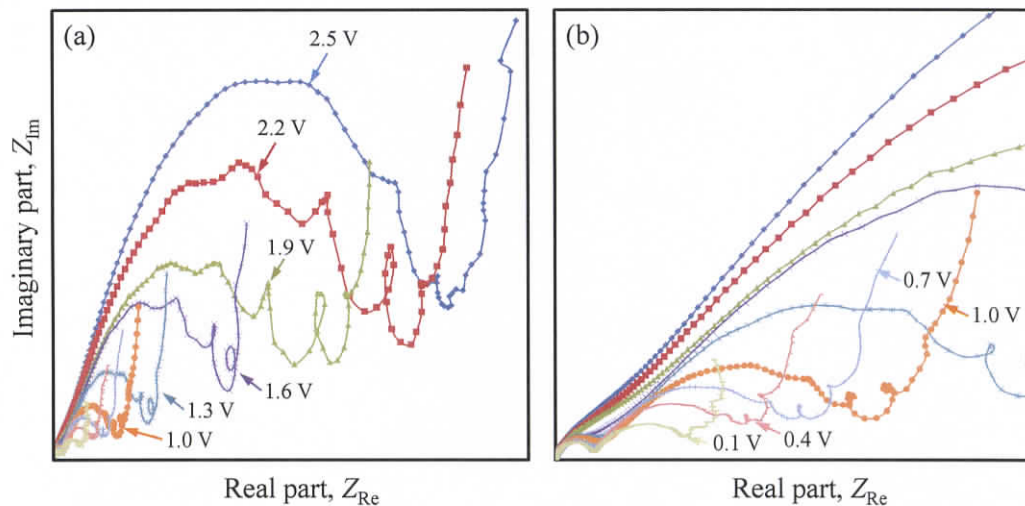


Fig. 7.13 c-GO-CNS の充電時の Nyquist 線図

(a) 全体図, (b) 拡大図

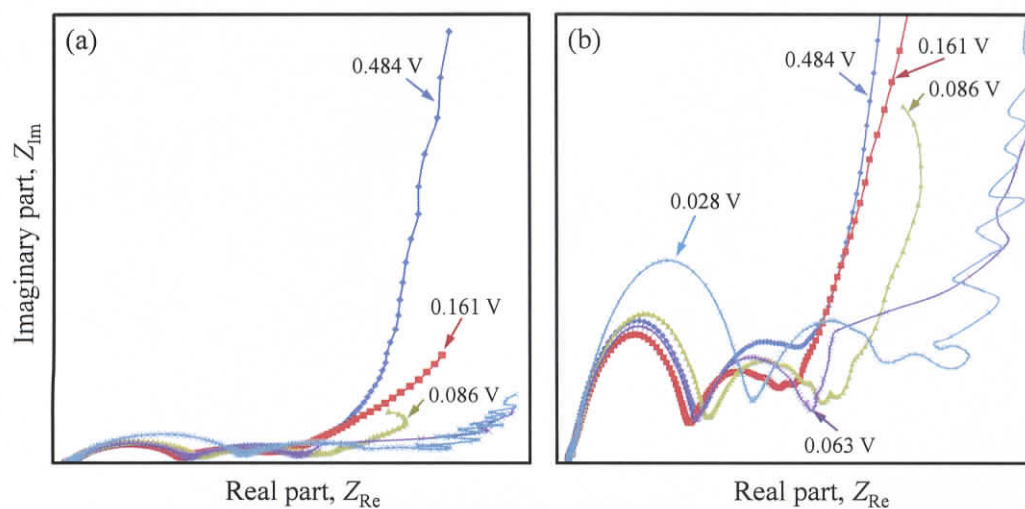


Fig. 7.14 c-GO-HTT2500 の充電時の Nyquist 線図

(a) 全体図, (b) 拡大図

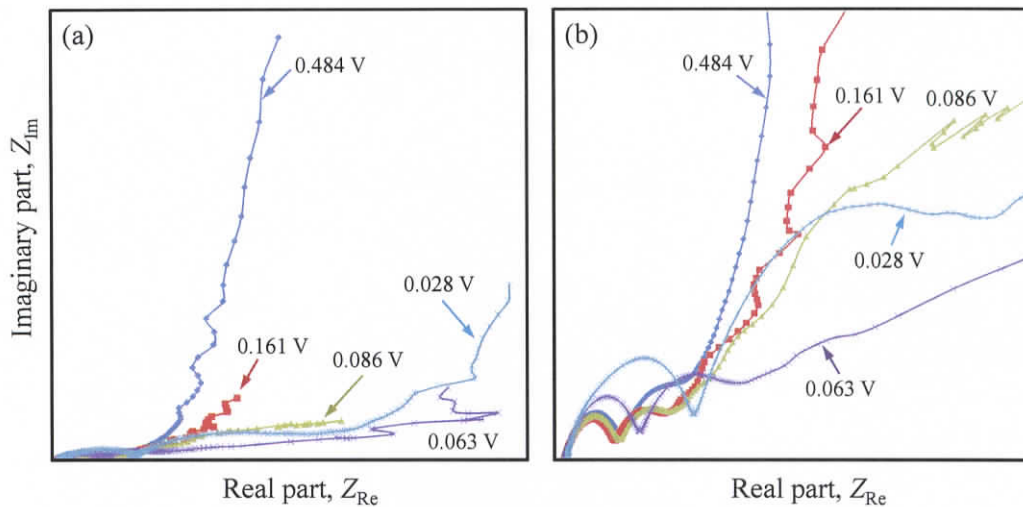


Fig. 7.15 c-GIC-HTT1500 の充電時の Nyquist 線図

(a) 全体図, (b) 拡大図

Fig. 7.14 および Fig. 7.15 の(a)より、c-GO-HTT2500 と c-GIC-HTT1500 の Nyquist 線図は Fig. 7.13 よりもきれいな半円を描いた。そのため、熱処理により構造欠陥が少なくなり、ステージ構造の発達により Li イオンの吸蔵が円滑に進んでいると考えられる。また半円が二つ確認できるため、c-GO-CNS と同様に電極表面で SEI が形成されていることや、Li イオン-構造表面間で電荷移行が生じ Li イオンが構造内部に吸蔵されていることが確認できる。Fig. 7.14 および Fig. 7.15 の(b)より、c-GO-HTT2500 は掃引電圧が低い場合、Nyquist 線図の 45° 方向に伸びる直線が振動する傾向があり、c-GIC-HTT1500 は掃引電圧が高い場合に Nyquist 線図に振動が見られた。そのため CNS 合成に用いる母材によって、Li イオンの吸蔵過程が異なることが示唆される。

ここで上述の試料における Li イオンの挙動を評価するために、Nyquist 線図の傾きより導出した Li イオンの拡散係数 D_{Li} を Fig. 7.16 に示す^[16]。このとき、Li イオンは最低掃引電圧のときに一番大きな挙動を示すため、いずれも最低掃引電圧の直線部分の傾きから拡散係数を導出した。比較のために、同システムで測定したグラファイトおよび多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNT)の拡散係数も示した。

Fig. 7.16 より、グラファイトおよび MWCNT の Li 拡散係数は $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ オーダーであるのに対して、c-GO-CNS では $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ オーダー、c-GO-HTT2500 および c-GIC-HTT1500 では $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ オーダーであり、いずれもグラファイトや MWCNT よりも 4~5 桁程低い値となった。そのため、CNS 負極では Li イオンの拡散距離が短いと考えられる。CNS は 7.3.1 項で BET 比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ と低い Li イオンの拡散距離が短いため、Li イオンの吸蔵サイトが多く存在していることが示唆される。これには 3~6 章で示唆された露出エッジにおける電子が大きく関わっていると推測される。

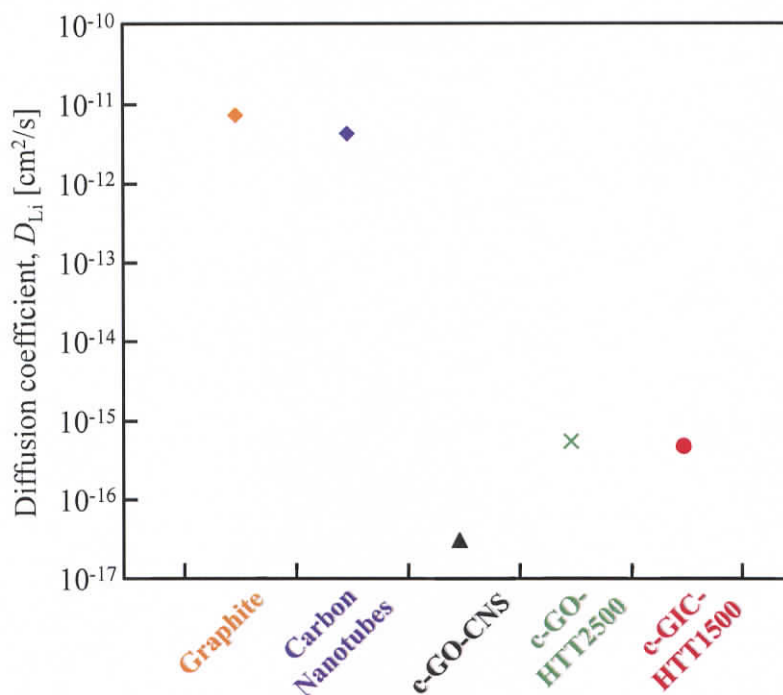


Fig. 7.16 各試料の Li イオンの拡散係数

7.3.4 電気二重層キャパシタの充放電特性の測定結果

今回、EDLC の充放電特性の測定には電解液として有機系および水系の両者を用い、電解液イオンの挙動を解析したが、有機系電解液を用いた場合、充放電特性の測定中に電極の分解が生じ(Fig. 7.17 (a))、全ての試料において充放電特性を測定することができなかった(Fig. 7.17 (b))。これは電解液と電極が反応しているため、また3章および4章で見られたように CNS の分散性が高く電解液イオンが吸脱着している間に構造破壊が起きたためであると考えられる。

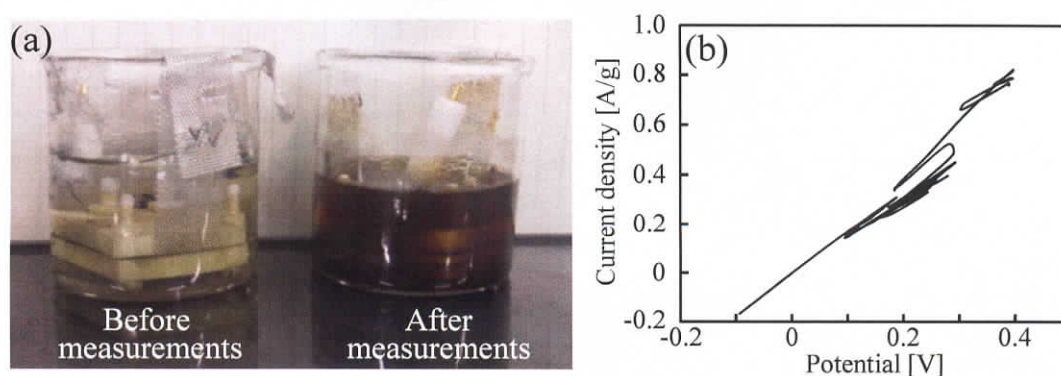


Fig. 7.17 (a) 有機系電解液を用いた際の測定前後の様子および(b) 充放電測定結果

そこで本項では充放電特性の測定を行なうことのできた水系電解液の結果について述べる。また LIB で充放電特性に差異が見られた c-GO-CNS および c-GO-HTT2500 についての結果を示す。

Fig. 7.18 および Fig. 7.19 に 3 極電極で測定した c-GO-CNS と c-GO-HTT2500 の充放電特性を示す。いずれも掃引電圧(スキャンスピード)を 100~1 mV/s に変化させたときの結果を示した。

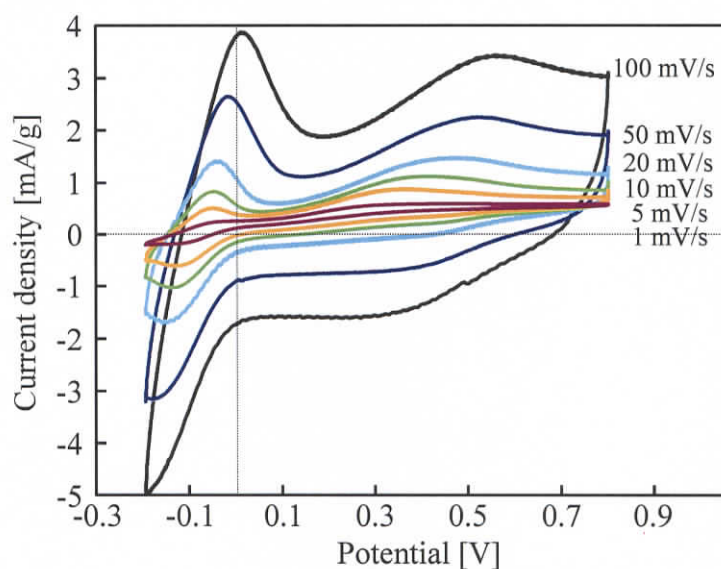


Fig. 7.18 c-GO-CNS の 3 電極充放電特性

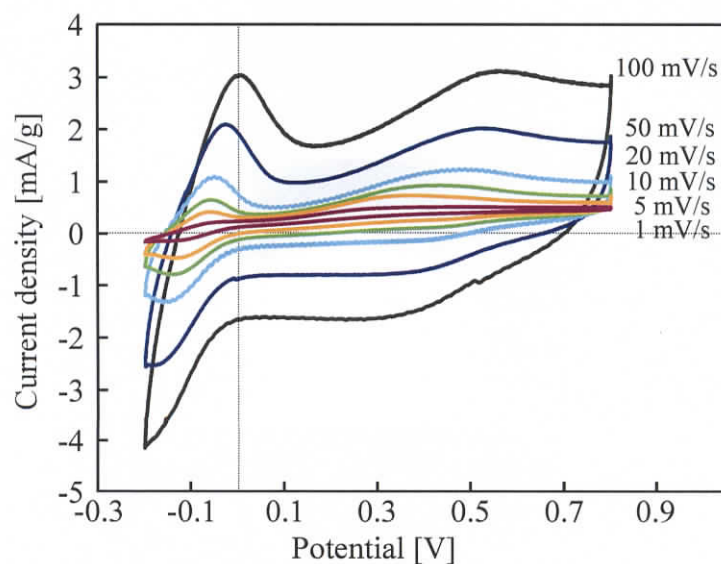


Fig. 7.19 c-GO-HTT2500 の 3 電極充放電特性

Fig. 7.18 および Fig. 7.19 より、いずれの充放電曲線も掃引電圧が 100 mV/s でゼロ電位付近に見られたピークが掃引電圧の低下により、低電位側にシフトした。このことからいずれの試料も電極反応の電荷移動(イオン移動)過程が遅いことが示唆される。またゼロ電位付近のピークは Faraday 電流のピークであり^[17]、擬似容量が発生していることがわかる。そのため、CNS の表面に酸素官能基が付着しており、そこで酸化・還元反応が起きていると考えられる。このとき、-COO-や-COOH などの立体構造はほとんど擬似容量に寄与しないため^[17,18]、炭素構造内部またはエッジに酸素が置換されていることが示唆される。

いずれの試料も掃引電圧を変化させることで、充放電曲線は相似のまま電流密度の最大値が低下した。可逆的なイオンの吸脱着が行われていれば電流密度の最大値は変化しないため^[17]、今回の試料は不可逆的なイオンの吸脱着が起きていることがわかる。

ここでイオンの拡散挙動についてみるために、Fig. 7.18 および Fig. 7.19 から求めた電流最大値と掃引電圧速度の関係性を Fig. 7.20 に示した。

Fig. 7.20 より、c-GO-CNS および c-GO-HTT2500 は掃引電圧の増加に伴い、いずれもほぼ線形に最大電流値が増加した。これは炭素電極が電解液イオンの拡散過程により律速されていることを示すため^[19]、電極表面と電解液イオンが徐々に化学的反応を起こしていることがわかる。

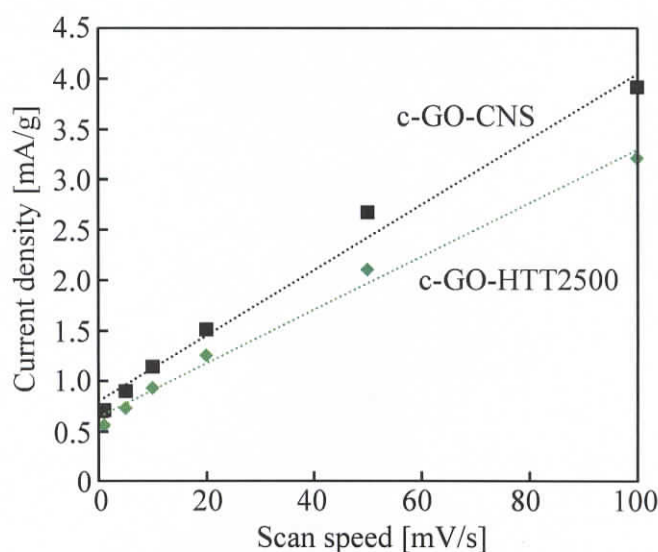


Fig. 7.20 c-GO-CNS および c-GO-HTT2500 の掃引電圧-電流特性

炭素電極間のイオンの挙動および電極表面の状態を評価するために、2 電極で測定した c-GO-CNS と c-GO-HTT2500 の充放電特性をそれぞれ Fig. 7.21 および Fig. 7.22 に示す。

Fig. 7.21 および Fig. 7.22 (a)より、c-GO-HTT2500 は掃引電圧の変化に関わらず、0.73 V 以下に擬似容量に起因するピークが見られたが、c-GO-CNS にはそのようなピークが明確には観察されなかった。しかし、掃引電圧が低い箇所に注目すると(Fig. 7.21 (b))、ブロードなピ

ークが徐々にダウンシフトしていき、0.5 V 以下で擬似容量のピークが観察された。しかし、同掃引電圧の c-GO-HTT2500 を見ると(Fig. 7.22 (b))、c-GO-HTT2500 の方が c-GO-CNS よりも明瞭なピークが観察されたため、c-GO-HTT2500 の方が酸化・還元反応を生じやすいと考えられる。しかし4章の XPS や Raman 分光などの構造解析から HTT2500 の方が酸素官能基などを除去できており、炭素網面内の構造欠陥も少ないことが確認されていた。HTT2500 では充放電曲線においても不可逆的な変化が見られるため、酸素官能基以外で化学的反応が起きていることが推察される。

Fig. 7.21 および Fig. 7.22 の2極の充放電曲線は3極の充放電曲線よりも右肩上がりとなった。これは、空気中の水分や酸素などを含有することで溶液抵抗が増加したこと、および酸化・還元反応が活発に生じたこと^[20]が考えられる。

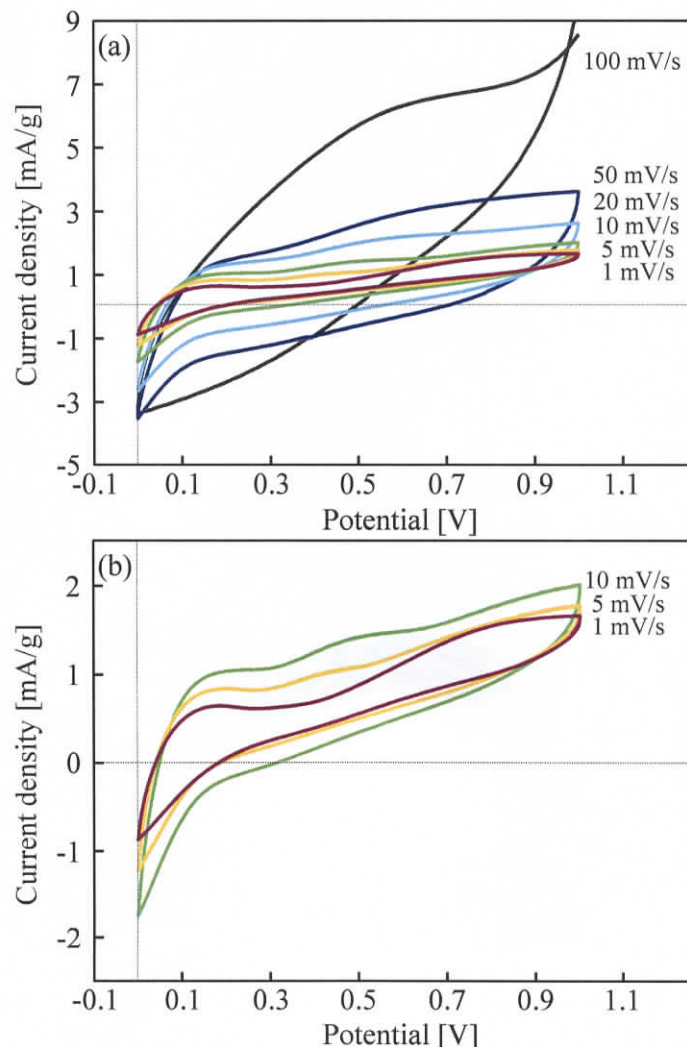


Fig. 7.21 c-GO-CNS の2 電極充放電特性
(a) 全掃引電圧, (b) 低掃引電圧

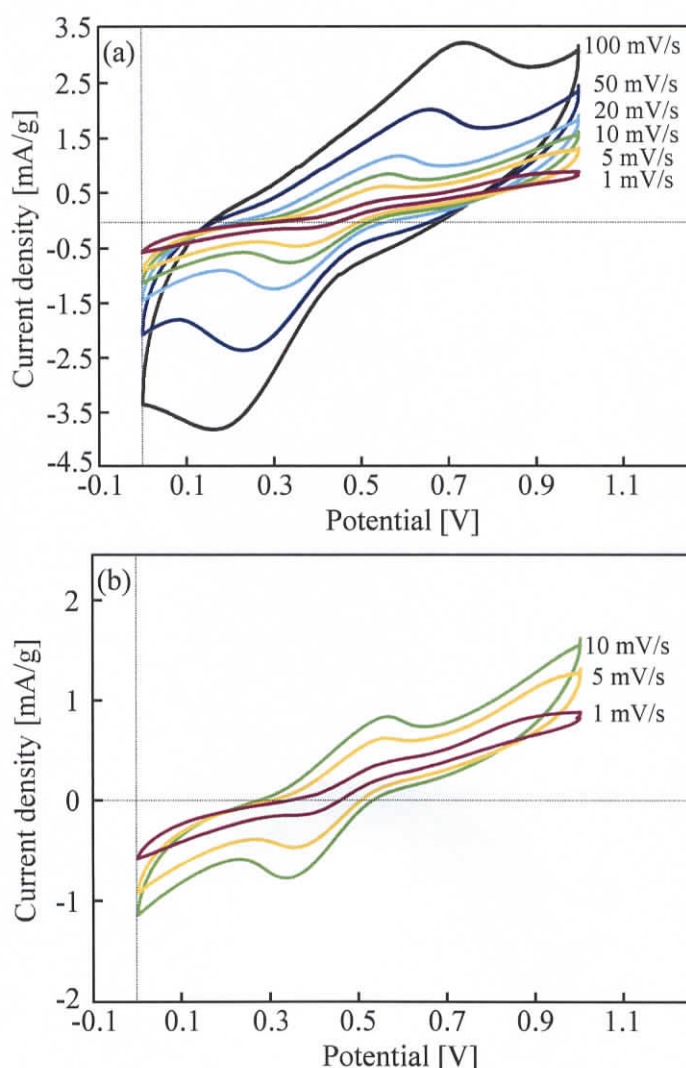


Fig. 7.22 c-GO-HTT2500 の2 電極充放電特性
(a) 全掃引電圧, (b) 低掃引電圧

CNS 電極の容量特性を評価するために、掃引電圧の増加に伴う重量比容量および体積比容量を Fig. 7.23 に示す。これらは 2 極充放電特性から最大容量(最大電流×電位)を求め、これと実際に作製した電極の厚み、質量、面積をもとに計算した。

Fig. 7.23 を見ると、熱処理を施した c-GO-HTT2500 は重量比容量および体積比容量共に c-GO-CNS よりも低下し、掃引電圧が 1 mV/s のときには 30 ~ 50 % も低下が見られた。7.3.1 項において、c-GO-HTT2500 の BET 比表面積は c-GO-CNS の 2 倍以上で、メソ孔以下の細孔サイズも多く観察されていた。しかし c-GO-HTT の容量は c-GO-CNS よりも低下しているため、熱処理後はイオン吸脱着に有効なエッジ面が減少し、イオンの充填密度が低下したことで、容量特性が悪くなったと考えられる。ただし、両者とも掃引電圧のスキャン

速度が上がると急激な容量低下が見られるため、構造内部に活性な吸脱着サイトが多く存在していると考えられる^[21]。

今回使用した CNS は 5 mV/s 以上で急激に容量が低下し、レート特性は、線形変化として見なせる 100 mV/s と 10 mV/s の比から求めると c-GO-CNS は 14.5% 、c-GO-HTT2500 は 23.7% と非常に低い値となった。2 層カーボンナノチューブや活性炭などでは容量のレートが 70% 以上であり、掃引電圧による容量変化も少ない^[22,23]。一方、掃引電圧が 1 mV/s の領域では、c-GO-CNS の方がそれらよりも重量比容量が 1.3 倍程大きいいため、CNS は小電流放電用途での利用に適しているといえる。

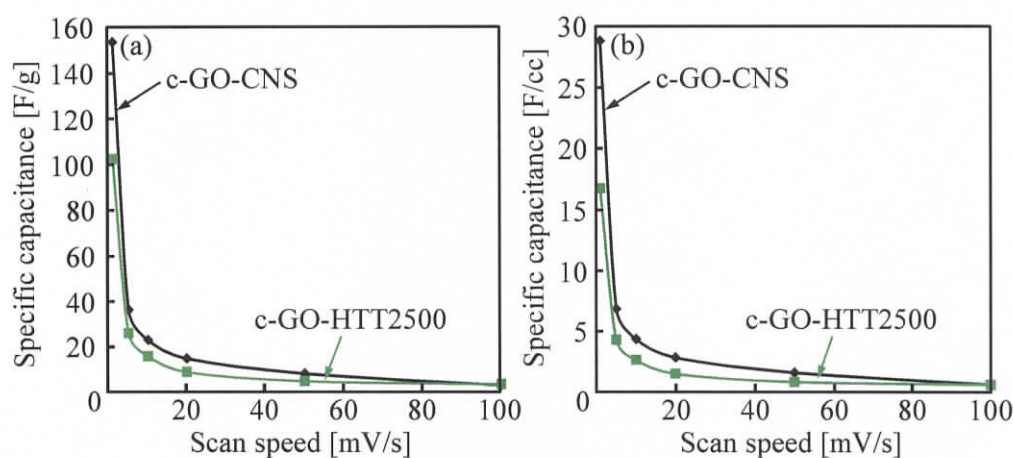


Fig. 7.23 c-GO-CNS および c-GO-HTT2500 の 2 電極容量特性

(a) 重量比容量, (b) 体積比容量

7.3.5 電気二重層キャパシタの交流インピーダンスの測定結果

電極および電解液イオンの電気化学的な特性を見るために、2 極の交流インピーダンスの測定を行ない、Nyquist 線図として Fig. 7.24 および Fig. 7.25 に示した。Fig. 7.24 の挿入図は低インピーダンス領域の拡大図を表す。また横軸はインピーダンスの実部、縦軸はインピーダンスの虚部を表す。交流インピーダンス測定では、集電極-試料、炭素電極-電解液、試料単体、電解液単体などの抵抗成分を分離するために、周波数を変化させながら測定を行なった。周波数には、 $1 \text{ MHz} \sim 0.08 \text{ Hz}$ を採用し、サンプリング数は約 500 として細かく測定点をとった。

Fig. 7.24 より、c-GO-CNS の Nyquist 線図は 45° 方向に直線的な変化を示し、低インピーダンス領域では非線形的な変化を示した。高インピーダンス領域において Nyquist 線図が直線的ということから、c-GO-CNS 電極では溶液抵抗および電極抵抗のみから構成されていると考えられる。また低インピーダンス領域での Nyquist 線図(挿入図)の歪みは電気二重層形成に伴う容量であること^[24]が考えられる。両者の変化は酸化・還元反応のイオン拡散律速に対応し^[24]、酸化・還元反応が充放電時に急速に起きていると推察される。

一方、c-GO-HTT2500 では(Fig. 7.25)、Nyquist 線図が半円を描いた。実部のインピーダンスが $80\ \Omega$ のときに現れる半円は大きく、Nyquist 線図に線形的な変化がないため、電極と電解液イオンの反応性が高いと考えられる。また Nyquist 線図の変化が半円ということから、酸化・還元反応は電荷移動律速に対応し^[24]、酸化・還元反応が長く生じていることがわかる。このため、c-GO-HTT2500 は c-GO-CNS よりも酸化・還元反応が非常に遅く、擬似容量が発現しやすいということがいえる。これは 7.3.4 項の結果に一致する。

以上より、熱処理を施すことで、酸化・還元反応の機構が変化するため、用途ごとの CNS 電極応用が期待できる。

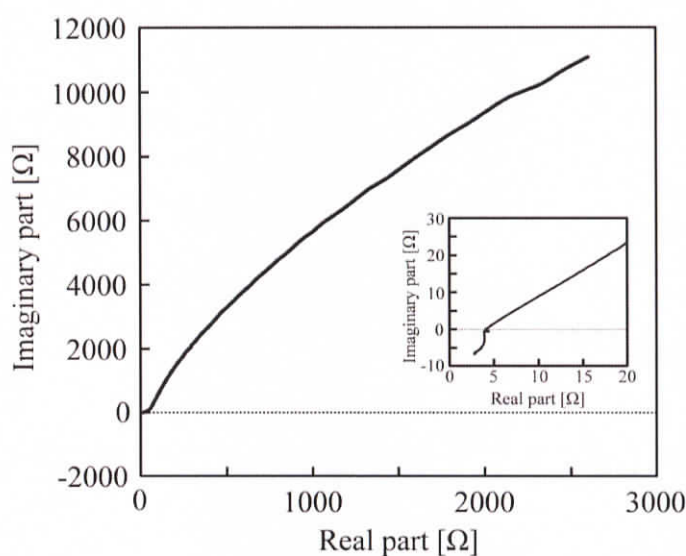


Fig. 7.24 c-GO-CNS の Nyquist 線図

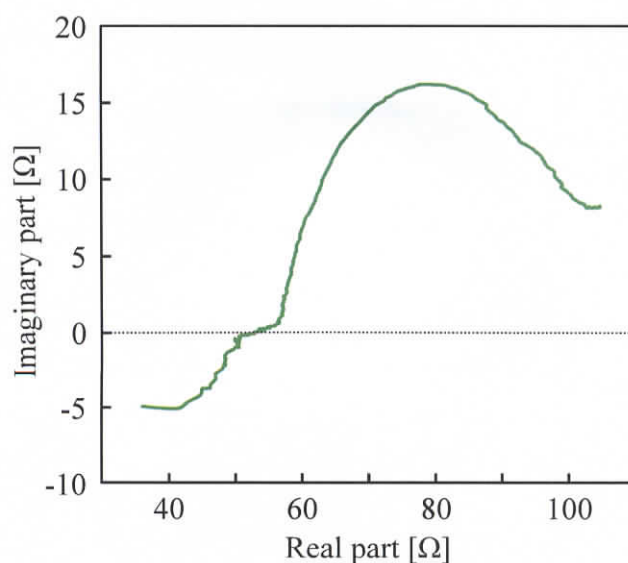


Fig. 7.25 c-GO-HTT2500 の Nyquist 線図

7.4 結言

本章では、カーボンナノスクロールの電気貯蔵デバイス応用時の有用性を評価することを目的として、熱処理前後のカーボンナノスクロールをリチウムイオン二次電池(Lithium Ion secondary Battery, LIB)および電気二重層キャパシタ(Electric Double Layer Capacitor, EDLC)の電極に適用し、これらの充放電特性の評価を行なった。

LIB 負極において、熱処理前の酸化グラファイト母材のカーボンナノスクロールのみ 1st サイクル目の充電容量が 1386.7 mAh/g、放電容量が 745.6 mAh/g と非常に高い値をとった。このときの放電曲線は直線的な変化をとり、カーボンナノチューブと類似した変化となったため、Li イオンの放出過程が他の試料とは全く異なることが明らかとなった。熱処理を施した試料およびグラファイト層間化合物を母材とした試料は放電曲線が 2 次関数的な変化をとり、グラファイトに近い変化となった。そのため、これらの試料は主に層間で Li イオンが吸蔵・放出されていることが示唆された。2nd サイクル目の充電容量は、熱処理前の酸化グラファイト母材のカーボンナノスクロールが 708.8 mAh/g、その他の試料が~320 mAh/g となった。また放電容量は前者が 617.7 mAh/g、後者が~300 mAh/g となり、Coulomb 効率も 84 %以上となった。前者のカーボンナノスクロールの充放電容量は多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon Nanotube, MWCNT)の 1.5~2 倍であるため、カーボンナノスクロールは MWCNT の代替材料として有用であることが示唆された。

LIB の交流インピーダンス測定より、いずれの試料も Li イオンの拡散定数がグラファイトや MWCNT より $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ も小さく、カーボンナノスクロール負極では Li イオンの拡散距離が短いことが明らかとなった。また試料の比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ と低いことが、この拡散距離の縮小につながり、Li イオンの吸蔵サイトを増加させていることが示唆された。

EDLC 電極において、カーボンナノスクロールの 3 極充放電特性には、酸化・還元反応によって擬似容量が発現した。このとき、電流値と掃引電圧の関係がほぼ正比例となったため、電解液イオンの拡散過程により律速され、電極表面と電解液イオンが徐々に酸素・還元反応を生じていることが明らかとなった。2 極充放電特性では、充放電曲線が 3 極よりも平行四辺形状に大きく歪んだ。そのため、溶液抵抗の増加や酸化・還元反応の進行が示唆された。

EDLC の容量特性において、熱処理後のカーボンナノスクロールは熱処理前の試料に比べて比表面積が 2 倍以上で、メソ孔以下の細孔も多く形成されたにも関わらず、重量比・体積比容量は掃引電圧が低い程、熱処理前の試料よりも小さくなった。そのため、熱処理を施すことでエッジ面が減少し、イオン吸脱着が抑制されやすいことが示唆された。このとき、レート特性も 15~25 %と低く、CNT や活性炭などと比べても半分以下の容量レートとなった。しかし掃引電圧が 1 mV/s のときには、それらと匹敵する重量比容量が得られたため、小電流放電用の EDLC としてカーボンナノスクロールを利用できることが示唆された。

第 7 章 カーボンナノスクロール電極の充放電特性評価

EDLC の 2 極の交流インピーダンス測定では、熱処理前のカーボンナノスクロールの Nyquist 線図が 45° 方向に線形的な変化を示し、熱処理後では半円を描くような変化を示した。このことから、前者は溶液・電極の抵抗成分が主で、イオン拡散律速に対応して酸化・還元反応が急速に進行していることが明らかとなった。一方、後者は電荷移動律速に対応して酸化・還元反応がゆっくりと進行していることが明らかとなった。

LIB 用途において、カーボンナノスクロールは現行の MWCNT よりも充放電容量向上に寄与することができた。EDLC 用途においても構造の化学修飾、異種原子ドーピングなどを行うことでカーボンナノスクロールの有効利用が可能になると考えられる。高純度なカーボンナノスクロールの大量合成およびデバイス応用は本研究が先行しているため、今後、様々なデバイスに応用し、この構造・特性を評価することで今回適用したデバイス以外にも発展が見込まれる。

第 7 章 参考文献

- [1] X. Shi, Y. Cheng, N. M. Pugno, and H. Gao, A Translational Nanoactuator Based on Carbon Nanoscrolls on Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 053115.
- [2] Y. Chen, J. Lu, and Z. Gao, Structural and Electronic Study of Nanoscrolls Rolled up by a Single Graphene Sheet. *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1625-1630.
- [3] V. R. Coluci, S. F. Braga, R. H. Baughman, and D. S. Galvão, Prediction of the Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanoscrolls. *Phys. Rev. B* **75** (2007) 125404.
- [4] X. Peng, J. Zhou, W. Wang, and D. Cao, Computer Simulation for Storage of Methane and Capture of Carbon Dioxide in Carbon Nanoscrolls by Expansion of Interlayer Spacing. *Carbon* **48** (2010) 3760-3768.
- [5] R. Rurali, V. R. Coluci, and D. S. Galvão, Prediction of Giant Electroactuation for Papyruslike Carbon Nanoscroll Structures: First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B* **74** (2006) 085414.
- [6] 小久見善八, リチウム二次電池. (2008) pp. 108-110, オーム社.
- [7] 岡村廸夫, 電気二重層キャパシタと蓄電システム. (2005) pp. 27-29, 31-34, 53-61, 日刊工業新聞社.
- [8] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309-319.
- [9] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603-619.
- [10] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials. *Science* **270** (1995) 590-593.
- [11] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **104** (2004) 4303-4417.
- [12] H. Huang, W. Liu, X. Huang, L. Chen, E. M. Kelder, and J. Schoonman, Effect of a Rhombohedral Phase on Lithium Intercalation Capacity in Graphite. *Solid State Ionics* **110** (1998) 173-178.
- [13] C. T. Wu, C. S. Wang, X. B. Zhang, H. S. Yang, Z. F. Qi, P. M. He, and W. Z. Li, Structure and Lithium Insertion Properties of Carbon Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1696-1701.
- [14] H. Zhao, J. Ren, X. He, J. Li, C. Jiang, and C. Wan, Modification of Natural Graphite for Lithium Ion Batteries. *Solid State Sci.* **10** (2008) 612-617.
- [15] D. Zhou, Z. Liu, X. Lv, G. Zhou, and J. Yin, Electrochemical Studies of LIB Compound as Anode Material for Lithium-Ion Battery. *Electrochimica Acta* **51** (2006) 5731-5737.
- [16] K. Lin, Y. Xu, G. He, and X. Wang, The Kinetic and Thermodynamic Analysis of Li Ion in

- Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Mater. Chem. Phys.* **99** (2006) 190-196.
- [17] E. Frackowiak and F. Béguin, Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon* **39** (2001) 937-950.
- [18] C.-T. Hsieh and H. Teng, Influence of Oxygen Treatment on Electric Double-Layer Capacitance of Activated Carbon Fabrics. *Carbon* **40** (2002) 667-674.
- [19] J. H. Chen, W. Z. Li, D. Z. Wang, S. X. Yang, J. G. Wen, and Z. F. Ren, Electrochemical Characterization of Carbon Nanotubes as Electrode in Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Carbon* **40** (2002) 1193-1197.
- [20] 電気化学会【編】, Q & A で理解する電気化学の測定法. (2009) pp. 43-49, みみずく舎.
- [21] Y. Obaid, I. S. El-Hallag, E. H. El-Mossalamy, A. O. Al-Youbi, and A. M. Asiri, Electrochemical Investigation and Capacitance Properties of a Novel Electrodeposited Ordered Mesoporous Cobalt Hydroxide Films. *Scientific Research and Essays* **7** (2012) 2466-2471.
- [22] J. Ma, J. Tang, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, Ultrathin Carbon Nanotube Fibrils of High Electrochemical Capacitance. *ACS Nano* **3** (2009) 3679-3683.
- [23] G. Lota, T. A. Centeno, E. Frackowiak, and F. Stoeckli, Improvement of the Structural and Chemical Properties of a Commercial Activated Carbon for its Application in Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta* **53** (2008) 2210-2216.
- [24] 逢坂哲彌, 小山昇, 大坂武男, 電気化学法 基礎測定マニュアル. (1998) pp. 165-166, 講談社サイエンティフィク.

第 8 章

総 括

第8章 総括

8.1 本研究で得られた知見・成果

本研究では、カーボンナノスクロール(Carbon Nanoscroll, CNS)の高純度化・大量合成法の確立および電子・電気デバイス応用時の CNS の有用性について評価を行なった。

以下に本研究で得られた知見を各章ごとに記す。

第 3 章 カーボンナノスクロールの合成と構造解析

グラファイト層間を急激に膨張・剥離させることにより CNS の大量合成を行なった。このとき、母材として層間距離の広い酸化グラファイト(Graphite Oxide, GO)およびグラファイト層間化合物(Graphite Intercalation Compound, GIC)を採用し、いずれも剥離効果の高い 2-プロパノール溶液中で強酸化処理を施し、グラファイト層の巻物化を促進した。そして両手法において、一次元構造体を大量に得ることに成功した。

透過電子顕微鏡, エネルギー損失分光, X 線光電子分光, Raman 分光などの実験的構造解析および分子動力学に基づく理論的構造解析の両面から、強酸化に用いたマンガンや GIC 層間のインターカレントなどの一次元金属化合物を内包しながら、グラファイト層の巻物化が起きることが明らかとなった。また CNS 内の金属化合物や酸素官能基は塩酸・ヒドラジン還元によって除去・低減させることができ、純度の高いバルク量の CNS が簡単に得られた。これにより、単一・バルクの物性評価が可能となった。

第 4 章 単一およびバルクのカーボンナノスクロールの電気的特性の評価

電子デバイス応用時には構造欠陥が電気伝導率低下を招くため、3 章で合成した CNS に熱処理を施すことによって結晶性の向上を行ない、構造と電気的特性の相関性について評価を行なった。熱処理温度を 1500, 2000, 2500°C と上昇させることで、CNS の層間や構造内部に残留した金属不純物が完全に消失し、透過電子顕微鏡像からも CNS 特有の非対称レイヤーが明確に確認された。この際、炭素網面内の構造欠陥も低減することができた。

単一試料の電流-電圧特性測定では、熱処理により結晶性が向上することで電気抵抗率は急激に低下し、 $\sim 30 \mu\Omega \cdot m$ という低抵抗率を達成することができた。同一次元構造を有する多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon Nanotube, MWCNT)の抵抗率は $100 \mu\Omega \cdot m$ オーダーであるため、CNS は非常に抵抗率が低い一次元炭素材料であることが明らかとなった。また単一の MWCNT および CNS のジュール加熱を行なった際に、MWCNT は段階的に外層から消失するのに対し、CNS は一度の加熱で全てのレイヤーが消失した。このことから本手法で合成した CNS は一枚のグラフェンから構成されていることが明らかとなった。

バルク試料の抵抗率-温度特性測定では、全試料において 60 ~ 80 K を境界に抵抗率の変化

に違いが見られ、抵抗率曲線が非線形的な変化をしたことから、電子の弱い局在 (Weak Localization, WL) 現象が CNS 表面またはエッジ面に生じていることが示唆された。これにより電気伝導性が向上していることが明らかとなった。

以上により、CNS は導電性に優れ熱処理温度によって電気抵抗率を制御できる可能性が示唆されたため、電子デバイス用途に応じた CNS の利用が期待できる。

第 5 章 カーボンナノスクロールの電子状態と電気伝導特性の理論解析

CNS の巻き数・エッジ形状と電子的特性の相関性を評価するために、密度汎関数法および非平衡グリーン関数法を用いて CNS の電子状態とコンダクタンスの計算を行なった。

CNS がジグザグエッジを有する場合、巻き数に関わらずエッジ面に電子が局在することが明らかとなった。しかし巻き数の変化によって Fujita エッジと Klein エッジの電子の非対称性が現れ、コンダクタンスは巻き数に応じて周期的に変化することが明らかとなった。アームチェアーエッジの場合、巻き数の変化によってフェルミレベル近傍に電子が集中し、金属的な性質を示すことが明らかとなった。また巻き数により段階的なコンダクタンス変化が見られ、巻き数による電気伝導性の制御の可能性が示唆された。

いずれのエッジに関しても巻物状構造を維持している間、コンダクタンスが $3G_0 \sim 4G_0$ ($G_0 = 1/12.9 \text{ mS}$) となり、4 章と同様に CNS は導電性に優れる材料であることが理論計算からも判明した。

第 6 章 カーボンナノスクロールの磁気抵抗-温度特性評価

CNS の電子スピンの磁気的特性に与える影響を評価するために、磁気抵抗-温度特性の測定を行なった。

温度が 20 K 以下の CNS 試料に磁場を $-0.2 \sim 0.2 \text{ T}$ という微小範囲で印加した場合、磁気抵抗曲線が上に凸の形状となり、グラフェンエッジに由来する WL 現象が出現することが明らかとなった。また熱処理温度によって WL の発現条件が変化し、電子スピンの制御の可能性が示唆された。

そのため、CNS は電子デバイス以外にもスピントロニクスデバイスへの応用が期待できる。また電子局在をもつため、光学的特性も特異になることが予測され光学センサーなどへの応用も期待される。

第 7 章 カーボンナノスクロール電極の充放電特性評価

局在電子を有する CNS の物理的特性を評価するために、リチウムイオン二次電池 (Lithium Ion secondary Battery, LIB) および電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC) の電極に CNS を適用し、その充放電特性・容量特性の測定を行なった。

LIB の充放電特性では、GO を母材にした熱処理前の CNS のみ充放電容量が MWCNT よりも 1.5~2 倍以上となり、放電特性も一次元構造に由来する変化となった。また 2nd サイク

ル以降の Coulomb 効率も 85 % 以上であり、グラファイトはもとより現行の MWCNT を超える性能を得られることが明らかとなった。

EDLC の充放電特性では、酸化・還元反応による擬似容量が発現し、熱処理前の CNS は電解液イオンの拡散過程により律速され、熱処理後の CNS は電荷移動により律速されることで酸化・還元反応が生じることが明らかとなった。一方、重量比・体積比容量は、現行の CNT や活性炭の半分以下であり、EDLC 用途においては CNS の構造の改善(賦活処理、表面の化学的修飾、異種原子ドーピング)などが必要であると考えられる。

8.2 本研究の工学的意義

フラーレンやグラフェンのノーベル賞受賞を皮切りに、ナノカーボン材料は電界効果トランジスタ、ナノ配線、センサー、太陽電池、エネルギー貯蔵デバイスなどの広範な電気・電子分野に応用研究が行われている。本研究では、ナノカーボン材料の中でもグラフェンとカーボンナノチューブの両特徴を有したカーボンナノスクロールに着目した。そして、現在までに達成できていなかったカーボンナノスクロールの高純度化と大量合成法を確立し、電子・電気デバイスに応用した形で物性を評価することで新たな分野の発展に貢献できると考えた。

カーボンナノスクロールはグラフェンが巻物状に丸まり円筒面が開いた構造であるため、そこに電子が局在しエッジ状態と呼ばれる量子効果が発現する特異なカーボン材料である。また可逆的な構造変化が可能であり、電荷移行により可逆的な構造変化を促すこともできる。そのため、電子的特性以外にその構造自体にも有用性のある材料である。

本研究では、高純度のカーボンナノスクロールの大量合成法を確立したため、上記の特異物性を評価できる環境が整った。またカーボンナノスクロールの優れた導電性、局在電子スピンの発現、Li イオン吸蔵・放出量の向上などを明らかにしたため、ここから更なる応用研究の発展につながると考えられる。さらに熱処理を施すことにより、電気抵抗率や電子スピンの発現条件を制御できる可能性も見出すことができたため、スピニエレクトロニクスやオプトエレクトロニクス材料として応用が期待できる。

以上より、本論文は新たなナノカーボン材料の創出と応用研究の発展に貢献でき、更なる応用分野への展開を実現するために必要な基礎的知見が得られたと考えられる。

研究業績

学位論文 (査読あり)

- [1] Tomohiro Tojo, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Mauricio Terrones, and Mildred S. Dresselhaus, Controlled Interlayer Spacing of Scrolled Reduced Graphene Nanotubes by Thermal Annealing. *RSC Advances* (2012) (*in press*).
- [2] Tomohiro Tojo, Masaki Shinohara, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, and Morinobu Endo, Highly Conductive One-Dimensional Manganese Oxide Wires by Coating with Graphene Oxides. *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 105001.
- [3] Tomohiro Tojo, Teruyuki Tokutake, Keita Komiyama, Yoong Ahm Kim, and Takuya Hayashi, Purification and Structural Evolution of Carbon Nanoscrolls by Heat Treatment. *TANSO* **255** (2012) 231-236 [in Japanese].
- [4] Takuya Hayashi, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Kazunori Fujisawa, Tomohiro Tojo, Yoshitaka Muramoto, Takuya Yokomae, Toru Asaoka, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones, and Morinobu Endo, Determination of the Stacking Order of Curved Few-Layered Graphene Systems. *Nanoscale* **4** (2012) 6419-6424.
- [5] Kazunori Fujisawa, Tomohiro Tojo, Hiroyuki Muramatsu, Ana L. Elias, Sofia M. Vega-Díaz, Ferdinando Tristán-López, Jin Hee Kim, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, and Mauricio Terrones, Enhanced Electrical Conductivities of N-Doped Carbon Nanotubes by Controlled Heat Treatment. *Nanoscale* **3** (2011) 4359-4364.
- [6] Kazunori Fujisawa, Keita Komiyama, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Tomohiro Tojo, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Kyoichi Oshida, Mauricio Terrones, and Mildred S. Dresselhaus, Chirality-Dependent Transport in Double-Walled Carbon Nanotube Assemblies. The Role of Inner Tubes. *ACS Nano* **5** (2011) 7547-7554.
- [7] Jin Hee Kim, Masakazu Kataoka, Kazunori Fujisawa, Tomohiro Tojo, Hiroyuki Muramatsu, Sofia M. Vega-Díaz, Ferdinando Tristán-López, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Mauricio Terrones, and Mildred S. Dresselhaus, Unusually High Dispersion of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes in DNA Solution. *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 14295-14300.

国際会議/国際ワークショップに於ける研究発表 (筆頭著者のみ)

- [1] Tomohiro Tojo, Shunta Aoki, Naoki Kakutani, Kouhei Nishi, Katsuhisa Higashiyama, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, and Morinobu Endo, Temperature Dependent Magneto-Resistance of Bulk Carbon Nanoscrolls Heat-Treated at High Temperatures. Inno-C: Innovative Carbons 2012 symposium, Tokyo, Poster P-11, 2012/9/18.
- [2] Tomohiro Tojo, Masaki Shinohara, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, and Morinobu Endo, A Novel Route to Synthesize High-Quality Carbon Nanoscrolls. An International Carbon Conference CARBON 2012, Kraków, Oral 487, 2012/6/17-22.
- [3] Tomohiro Tojo, Teruyuki Tokutake, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, and Morinobu Endo, Structural Analysis of Nitrogen-Doped Carbon Sheet Synthesized from Amino Acids. 3rd Workshop on Korea Japan Exchange and Cooperation, Gwangju, Oral 3, 2011/10/10-11.
- [4] Tomohiro Tojo, Kengo Sakurai, Toru Asaoka, Naoki Kakutani, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, and Morinobu Endo, Ion Adsorption and Desorption Simulation of Graphite Electrodes. An International Carbon Conference CARBON 2011, Shanghai, Poster 413, 2011/7/24-29.
- [5] Tomohiro Tojo, Kengo Sakurai, Toru Asaoka, Naoki Kakutani, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, and Morinobu Endo, Ion Adsorption Simulation in Graphite Treated by Vacuum Ultraviolet Rays. 1st Workshop on Korea Japan Exchange and Cooperation, Gwangju, Oral 7, 2010/10/13-16.

国内会議に於ける研究発表 (筆頭著者のみ)

- [1] 東城友都, 角谷直紀, 西航平, 東山勝久, 岩切大輔, 杉澤智亮, 金隆岩, 林卓哉, 遠藤守信, 巻物状カーボンナノチューブのカイラルおよび巻数の変化による電気伝導特性の解析. 第 39 回炭素材料学会年会, 長野, 口頭発表 1A11, 2012/11/28-30.
- [2] 東城友都, 朝岡徹, 徳武輝征, 角谷直紀, 西航平, 東山勝久, 林卓哉, 金隆岩, 遠藤守信, アミノ酸熱処理による窒素ドーピンググラファイトの構造解析. 第 38 回炭素材料学会年会, 名古屋, 口頭発表 3B02, 2011/11/29-12/1.
- [3] 東城友都, 櫻井健吾, 林卓哉, 金隆岩, 遠藤守信, 真空紫外線処理を施したグラファイトのイオン吸着シミュレーション. 第 37 回炭素材料学会年会, 姫路, ポスター発表 PII25, 2010/12/1-3.

その他

- ・ SBC 信越放送局 「3 時は！ららら」に出演。
高分解能・透過型電子顕微鏡の紹介。
- ・ 日経映像 サイエンスチャンネルに出演。
Raman 分光分析装置、X 線光電子分光分析装置の紹介。

謝辞

本論文は著者が信州大学大学院 総合工学系研究科 システム開発工学専攻 ナノカーボン先端材料工学講座 博士後期課程在学中に行なった研究をまとめたものである。本研究の推進と論文作成にあたり、全面的にご協力・ご指導を賜りました信州大学 工学部 電気電子工学科 林卓哉 准教授ならびに金隆岩 准教授に心より御礼申し上げます。

信州大学大学院 総合工学系研究科 システム開発工学専攻 ナノカーボン先端材料工学講座長 上村喜一 教授、信州大学 工学部 物質工学科 新井進 教授、(独) 産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 ナノ機能合成グループ 塩山洋 主任研究員、信州大学 工学部 電気電子工学科 林卓哉 准教授ならびに金隆岩 准教授には学位論文を審査頂き、心より感謝申し上げます。

本研究を推進するにあたり、国内外の多くの共同研究者の方々から多大なるご協力ならびにご意見を賜りました。長岡技術科学大学 工学部 物質・材料系 無機材料工学講座 村松寛之 助教、ペンシルバニア州立大学 **Mauricio Terrones** 教授、マサチューセッツ工科大学 **Mildred S. Dresselhaus** 終身教授には学術論文を投稿するにあたり、多大なるご指導と大変貴重なご意見を数多く賜りましたことを心より感謝致します。また東京工業高等専門学校 物質工学科 材料工学 阿久沢昇 教授、東京工芸大学 工学部 基礎教育研究センター 松本里香 准教授には本研究で使用了グラファイト層間化合物の合成からガラス細工までご指導賜りましたことを感謝申し上げます。信州大学 カーボン科学研究所の研究員・先生方をはじめ信州大学 林・金研究室の在学生・卒業生、研究室事務員の方々から多くのご支援を賜りましたことを感謝致します。

また本研究を遂行にあたり、金銭的なサポートを賜りました信州大学 工学部 カーボン科学研究所 遠藤守信 特別特任教授、竹内健司 准教授ならびに日本学術振興会に深く御礼申し上げます。

最後に、信州大学工学部から大学院博士後期課程の進学まで全面的に支えて下さった母 東城仁美、祖父母 東城実久仁・正子、久保田善輝、従姉弟家族に心より深く感謝・御礼申し上げます。

2013 年 3 月

東城 友都