

信州大学審査学位論文

ハイブリッド構造を有する
ナノカーボン材料の構造及び物性解析

2020年3月

KANG CHEONSOO

目次

第1章 序論

1.1 はじめに	1
第1章 参考文献	4

第2章 炭素材料とその解析法

2.1 緒言	5
2.2 炭素材料	5
2.3 ダイヤモンド	7
2.4 グラファイト	7
2.5 グラフェン	8
2.5.1 グラフェン・グラファイトの構造と電子状態	9
2.6 フラーレン	11
2.7 カーボンナノチューブ	12
2.7.1 カーボンナノチューブの発見	12
2.7.2 カーボンナノチューブの構造と電子状態	12
2.8 一次元炭素鎖	15
2.9 炭素材料の解析	16
2.9.1 電子顕微鏡	16
2.9.1 Raman 分光分析	19
2.10 結言	24
第2章 参考文献	25

第3章 カーボンナノチューブ及び一次元炭素鎖の合成法

3.1 緒言	28
3.2 カーボンナノチューブの合成法	28
3.2.1 アーク放電法	28
3.2.2 レーザーアブレーション法	31
3.2.3 触媒化学気層成長法	32
3.3 一次元炭素鎖の合成法	35
3.3.1 物理的合成法	35

3.3.2 化学的合成法.....	35
3.4 結言	36
第3章 参考文献	37
第4章 多層カーボンナノチューブの電気伝導性における内包された一次元炭素鎖の影響	
4.1 緒言	39
4.2 実験方法	40
4.3 結果と考察	42
4.4 結言	59
第4章 参考文献	60
第5章 一次元炭素鎖を内包する単層カーボンナノチューブの電気伝導性	
5.1 緒言	63
5.2 計算条件	64
5.3 結果と考察	66
5.4 結言	72
第5章 参考文献	73
第6章 二層カーボンナノチューブ/活性炭ハイブリッド電極作製及び 電気二重層キャパシタ特性	
6.1 緒言	75
6.2 実験方法	76
6.3 結果と考察	77
6.4 結言	91
第6章 参考文献	92
第7章 総括	
7.1 本研究により得られた知見.....	94
7.2 終わりに	95
 業績	 96
謝辞	98

第 1 章 序論

1.1 はじめに

18 世紀半ばから 19 世紀にかけて起きた産業革命後、科学技術は急激な発展を遂げ、時代と共に材料の主役も変わってきた。19 世紀は鉄の世紀、20 世紀はシリコンの世紀と言われており、それぞれの元素は時代の発展に大きく貢献した。21 世紀ではカーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes: CNT) やグラフェン等に代表されるナノカーボン材料が注目されており、フラーレンやグラフェンに対しては既にノーベル賞を受賞される等、人類のナノカーボン材料への期待は高いと言える。

Fig. 1-1 に示すように、ナノカーボン材料は炭素原子が様々な形の結合を形成できるため、0 次元から 3 次元まで多様な同素体を合成でき、バリエーションに富んだ諸特性を実現できる^[1]。例えば、CNT や一次元炭素鎖 (Linear Carbon Chains: LCC) は半導体から金属までの電子状態制御^[2,3]を、グラフェンのような二次元構造にすることで優れたキャリア移動度^[4]を実現できる。このように、多様な構造や優れた諸特性を有するナノカーボン材料は、我々の生活に利益をもたらすことを期待できる。しかし、現状ナノカーボン材料の実現には各々の課題点を有している。例えば、CNT は単一電気特性を持たせた合成が困難であり、グラフェンは単層でかつ大面積合成が困難である。LCC に関しては安定性が欠けているためそもその構造・物性解析が進展していない状況である。

各々の材料の課題点を乗り越え、更なる特性を引出すための一つの案としては、二つ以上の構造体を組み合わせ、ハイブリッド構造を形成することが挙げられる。実際、ナノカーボン材料をハイブリッド化させ、単一のナノカーボン材料の有する課題点を解決し、更に良い特性を引出した研究結果は多い^[5-10]。また、同じ組み合わせのハイブリッド構造体でも合成法によって構造や特性が大きく異なることから^[8-10]、材料の組み合わせだけでなく、合成方法等によっても可能性は更に広がる。本論文では、ハイブリッド構造を有するナノカーボン材料に対し構造や物性を解析すると共に、互いに異なる構成員の相互作用、複合による効果に着目して研究を行った。

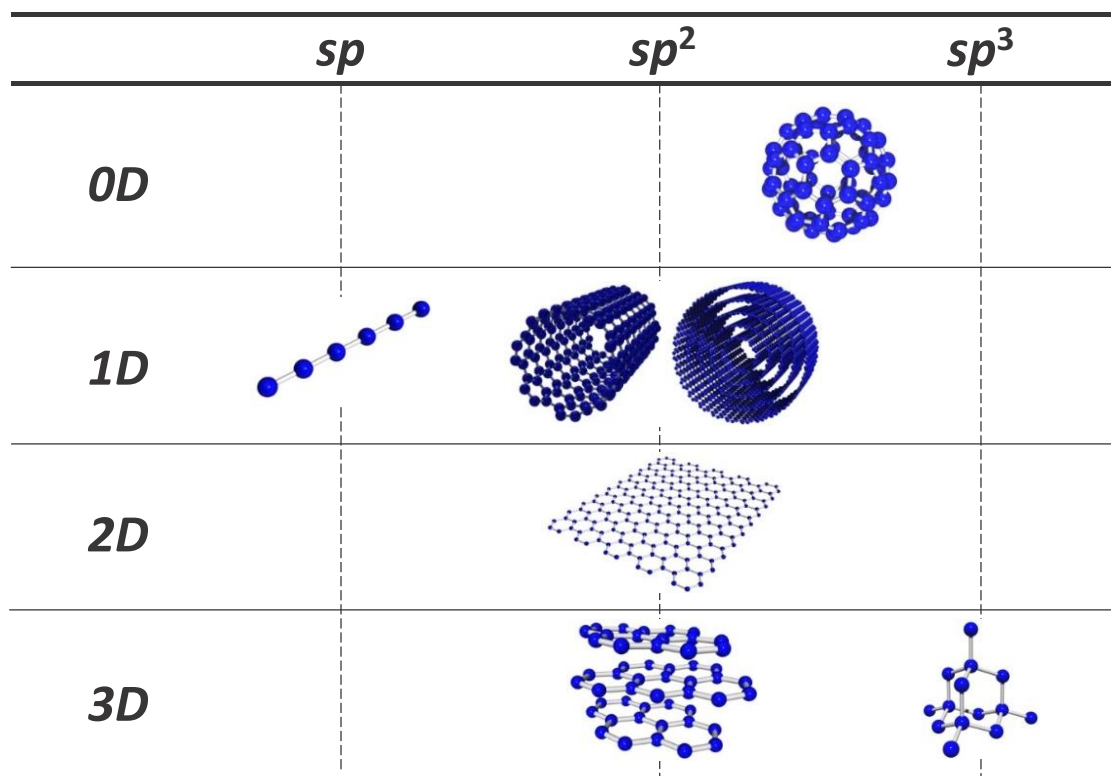


Fig. 1-1 ナノカーボン材料の種類

1.2 研究背景と目的

本研究では以下の組み合わせのハイブリッド構造を有するナノカーボン材料に対して研究を行った。それぞれの背景と目的を簡略に示す。

I. 多層カーボンナノチューブと一次元炭素鎖

LCC は優れた特性が期待されているが^[3,11]、反応性が高く安定性に欠ける^[12]。そこで、安定性に優れ一次元構造物を中空構造に閉じ込めることができる多層 CNT を用いた。本研究では LCC を内包する多層 CNT^[13]に対して、LCC と多層 CNT 間の構造的な相互作用を調べるために、高温熱処理及びホウ素ドーピング処理を施し、構造に変化を与えた。また、それぞれの試料に対して電気伝導性を測定することで電荷移動等の物性的な相互作用の解析を試みた。

II. 単層カーボンナノチューブと一次元炭素鎖

LCC とそれを閉じ込めている CNT の間に発生する相互作用を理論的に解析するため、CNT のもっとも簡単な構造である、単層 CNT を用いて研究を行った。本研究では、LCC を内包する単層 CNT のモデルを作製し、状態密度や量子化コンダクタンスを計算することで、それぞれのカイラリティを有する CNT と LCC 間の相互作用について解析を試みた。

III. 二層カーボンナノチューブと活性炭

活性炭は高い比表面積を有するため、電気二重層キャパシタの電極材料として一般的に用いられているが、電気伝導性が低く、レート特性が低いといった欠点を有する^[14]。一方、二層 CNT は優れた機械・電気特性を有するが、疎水性の表面を持ちバンドルを組んでいるため、比表面積は理論値通りにはならない^[15]。本研究では、二層 CNT と活性炭をハイブリッド化させることで高容量かつ高レート特性を有する電極の作製を試みた。

参考文献

- [1] K. Fujisawa, T. Hayashi, H. Muramatsu, S. Tsuruoka, K. Takeuchi, M. Endo; *Journal of the Imaging Society of Japan* **53**, 36 (2014) (in Japanese)
- [2] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus; *Applied Physics Letter* **60**, 2204 (1992)
- [3] M. Liu, V.I. Artyukhov, H.K. Lee, F. Xu and Boris I. Yakobson; *ACS Nano* **7**, 10075 (2013)
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov; *Science* **306**, 666 (2004)
- [5] T. Umeyama, H. Imahori; *J. Phys. Chem. C* **117**, 3195 (2013)
- [6] R. Wang, X. Sun, B. Zhang, X. Sun, D. Su; *Chem. Eur. J.* **20**, 6324 (2014)
- [7] G. Lan, Y. Qiu, J. Fan, X. Wang, H. Tang, W. Han, H. Liu, H. Liu, S. Song, Y. Li; *Chem. Commun.* **55**, 1430 (2019)
- [8] Y. Zhu, L. Li, C. Zhang, G. Casillas, Z. Sun, Z. Yan, G. Ruan, Z. Peng, A.-R.O. Raji, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour; *Nature Communications* **3**, 1225 (2012)
- [9] V. Romano, B. Martin-Garcia, S. Bellani, L. Marasco, J.K. Panda, R. Oropesa-Nunez, L. Najafi, A.E.D.R. Castillo, M. Prato, E. Mantero, V. Pellegrini, G. D'Angelo, F. Bonaccorso; *ChemPlusChem* **84**, 882 (2019)
- [10] Y. Yang, X. Yang, L. Liang, Y. Gao, H. Cheng, X. Li, M. Zou, R. Ma, Q. Yuan, X. Duan; *Science* **364**, 1057 (2019)
- [11] Y. Zhang, Y. Su, L. Wang, E.S.-W. Kong, X.S. Chen and Y. Zhang; *Nanoscale Research Letters* **6**, 577 (2011)
- [12] L. Ravagnan, F. Siviero, E. Salis, P. Piseri, P. Milani, C. Lenardi, A. Li Bassi, C.S. Casari, C.E. Bottani, p.15 in F. Cataldo, editor. **Polyynes: Synthesis, properties and applications**, Boca Raton: CRC Taylor & Francis (2006)
- [13] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno and T. Suzuki; *Phys. Rev. Lett.* **90**, 187401 (2003)
- [14] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors* (Kluwer Academic, New York, 1999)
- [15] T. Chen, L Dai; *J. Mater. Chem. A* **2**, 10756-10775 (2014)

第 2 章 炭素材料とその解析法

2.1 緒言

人類が炭素を利用し始めてからすでに 30 万年以上経っており、現在は、製鉄・製鋼だけでなくリチウムイオン二次電池やスポーツ用品、更には人工心臓など人間生活のあらゆるものに応用されている。

炭素は、原子サイズが小さいため電子が軌道を混成し易く、 sp^3 混成軌道、 sp^2 混成軌道、 sp 混成軌道が形成できる。そのため、擬 0 次元から 3 次元までの多様な幾何学的構造を有する同素体が存在しており (Fig. 2-1)、その構造多様性により様々な特性を有する材料が実現可能である。最近では、グラフェンやカーボンナノチューブを筆頭とする、所謂ナノカーボン材料についての研究が盛んであり、エレクトロニクス分野、ナノテクノロジー分野等において期待が高まっている。

本章では、多様な構造を有する炭素材料とナノカーボン材料の構造及び電子状態、そして炭素材料の構造解析法について概説する。

2.2 炭素材料

炭素は原子番号 6、原子量 12.01 であり、Mendelejev の周期表においてシリコン (Si) やゲルマニウム (Ge) と同じ 14 族に位置する元素である。Clarke 数をもとに Mason が再計算した結果では、炭素は地表上に 17 番目に多く存在する元素である^[1]。シリコンに比べて 1/1000 以下の存在量であるが、生物の大部分を構成する有機物には必ず含まれているなど普遍的に存在する。また、他の 14 族元素と比較すると、炭素原子同士の結合が短いことから多様な結合が可能となり^[1]、元素中で最も多くの同素体を形成する。

炭素原子の基底状態における電子配置は $1s^2 2s^2 2p^2$ であり、 $2s$ 電子 2 つに $2p$ 電子 2 つを合わせた 4 つの電子による軌道の混成が可能である^[2,3]。 sp^3 混成軌道は、1 つの s 軌道と 3 つの p 軌道が 4 つの σ 結合を形成し、正四面体の中心から 4 つの頂点方向に伸びた形をしている。 sp^2 混成軌道は、1 つの s 軌道と 2 つの p 軌道が 3 つの σ 結合を形成し、正三角形の中心から 3 つの頂点方向に伸びた形をしている。 sp 混成軌道では、1 つの s 軌道と 1 つの p 軌道が 2 つの σ 結合を形成し、直線状に伸びた形をしている。

このような多様な軌道の混成は第 2 周期の非金属元素の特徴であり、他の 14 族である Si や Ge には見られないと考えられていた。例えば、第 3 周期である Si は 1 つの $3s$ 軌道と 3

つの $3p$ 軌道に価電子が存在する。しかし、炭素の価電子が存在する $2s$ 軌道と $2p$ 軌道よりサイズが大きいため、Si-Si 原子間の結合長は C-C 原子間の結合長より長くなる。従って、 sp^2 混成状態における Si=Si 間の π 結合は、 $3p$ 軌道間の重なりが悪くなり C=C 間の π 結合に比較し弱く、不安定である。しかし、近年は、グラフェンと同様の sp^2 構造を有するシリセン (Silicene) が実現され、グラフェンと共に研究が進められている^[4,5]。

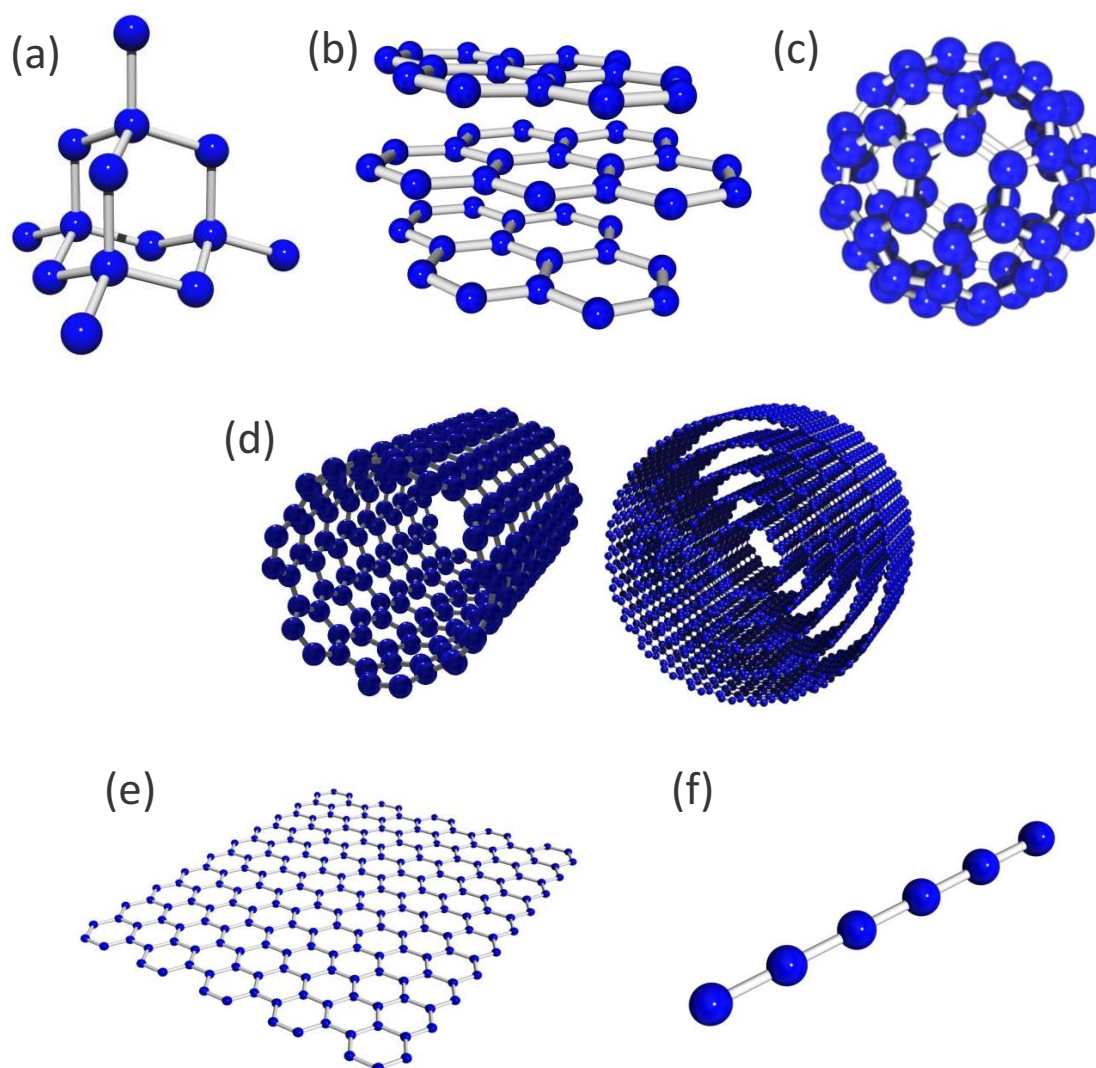


Fig. 2-1 炭素の同素体 (a)ダイヤモンド、(b)グラファイト、(c)フラーレン、(d)カーボンナノチューブ、(e)グラフェン、(f)一次元炭素鎖

2.3 ダイヤモンド

ダイヤモンドの歴史は古く、古来より宝石として貴重な物質であった。ダイヤモンドは、 sp^3 軌道を混成する炭素原子が3次元的に配列し、互いに強固に結合してできた結晶である。その構造から、機械強度や熱伝導率に優れ、電氣的に絶縁性であり、可視光を含む広い波長領域で透明であるなどの特徴を有する。

18世紀末、イギリスの科学者 S. Tennant によってダイヤモンドが炭素で構成されていることが推測された。このことを契機に、グラファイトなどの安価で豊富に存在する炭素同素体を用いてダイヤモンドを人工的に合成する試みが始まった^[6]。その結果、高温高压 (1000 °C 以上、0.5 GPa 以上)の条件を作り出し、グラファイトから人工的にダイヤモンドの合成が可能となり、現在では工業的に生産されている。また、近年では、メタンなどの炭化水素ガスを原料とする化学気層成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD)法によるダイヤモンドの合成が報告された^[7,8]。CVD 法では、多結晶で膜状のダイヤモンドを基板表面にコーティングできると共に、free-standing な薄板が得られるため、音響素子、光学部品、放熱基板、電子部品への応用が期待されている。

ダイヤモンドは、優れた機械特性のために、主に研磨剤として用いられる。また、ホウ素をドーピングすることで電気伝導性を付与できることから、ワイドギャップ半導体として次世代半導体材料の一つとして期待されている。また、ダイヤモンドの熱伝導性は、室温で銅の約5倍であり、ヒートシンクとしての応用も考えられている。

2.4 グラファイト

グラファイトは、炭素六角網面であるグラフェンを積層した構造を有する炭素同素体であり、古くから主に鉛筆等に用いられてきた。現在は、その層状構造にインターカレーションが生じることを利用してリチウムイオン二次電池の負極材料とされている。

グラファイトの結晶構造は、グラフェンが 0.335 nm の規則性をもって積層したものであり、その規則性が ABAB...と表される場合は六方晶系、ABCABC...と表される場合は菱面体晶系に属する (Fig. 2-2)^[9]。基本となるグラフェンは、炭素原子の sp^2 混成軌道による共有結合で構成され、電子の共鳴により強められている。従って、この炭素六角網面は非常に強固であり、面方向に対して優れた機械特性・電気伝導性・熱伝導性を有する。一方、炭素六角網面間の結合は π 電子雲の相互作用である、van der Waals 力による結合であるため非常に弱く、劈開する。このように強い異方性を示すことから、炭素六角網面を層面あるいは基底面と呼ぶことがある。

グラファイトの合成法としては、熔融鉄中に溶解させた炭素を析出させることにより得られるキッシュグラファイトや、2000~2500 °C の高温に熱した基板上に炭化水素ガスを流し熱分解させることにより得られる高配向性熱分解グラファイト等がある^[1]。

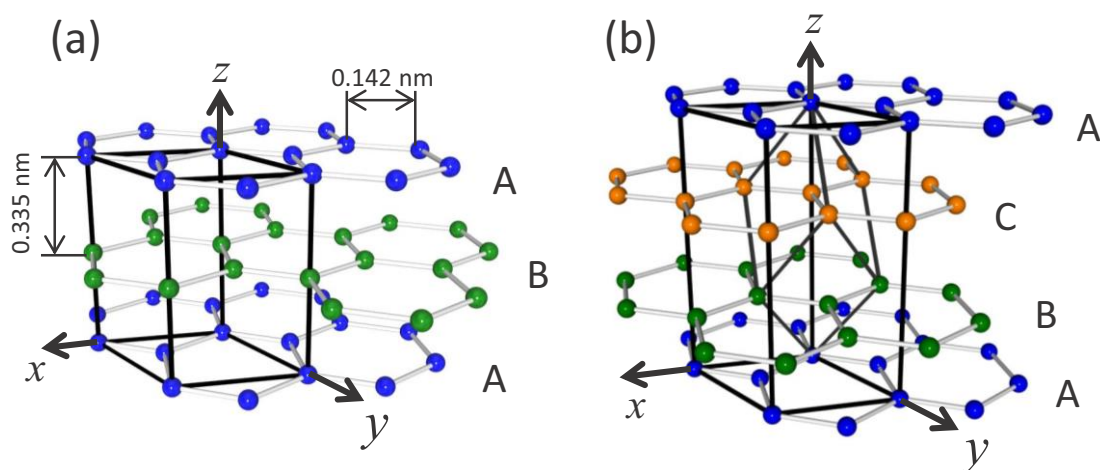


Fig. 2-2 グラファイトの結晶構造 (a)六方晶系、(b)菱面体晶系

2.5 グラフェン

グラフェンは、単層のグラファイトと同義である。1917年に黒鉛の積層構造が明らかになり、2004年には黒鉛の積層構造の1層分であるグラフェンの存在が確認された^[10]。2004年のNovoselov、Geimらによる報告では、グラフェンの作製は黒鉛からスコッチテープを用いて剥離を繰り返す単純な手法により行われた。グラフェンは単原子層であり、その確認は困難と考えられていた。しかし、最近ではシリコン基板上に固定させたグラフェンの積層枚数を光学顕微鏡により簡易に同定する方法が発見され^[11]、その存在を確認できるようになった。

グラフェンは単層のグラファイトであること以外、グラファイトとの幾何学的相違点はない。しかし、その電子構造に起因し、グラファイトとは異なる特徴を有する。グラフェンは、グラファイトとは異なり、結合性 π バンドと反結合性 π^* バンドがFermi点(K点)のみで接する。Fermi点では、電子の質量が0のDirac fermionとして振る舞い、そのため、グラフェンの内部での電子は光速に近い速度で伝播する^[12]。

グラフェンは、 sp^2 混成軌道に起因する π 電子がキャリアの役割を果たすため電気伝導性が優れており、後述するカーボンナノチューブのように電気伝導性の幾何学依存性も小さい。そのためグラフェンはカーボンナノチューブと並び次世代電子・導電材料として期待されている。特に、グラフェンは優れた電子移動度を有しており、光透過率も非常に高いため、トランジスタや透明導電性薄膜への応用が期待されている^[13, 14]。

2.5.1 グラフェン・グラファイトの構造と電子状態

グラフェンは炭素の sp^2 混成軌道による結合で構成される 2 次元物質である。 sp^2 混成軌道では、3つの π 電子が σ 結合を形成し、残りの 1つの電子が系全体に広がる π 電子となるため、平面上の 2 次元物質となる。

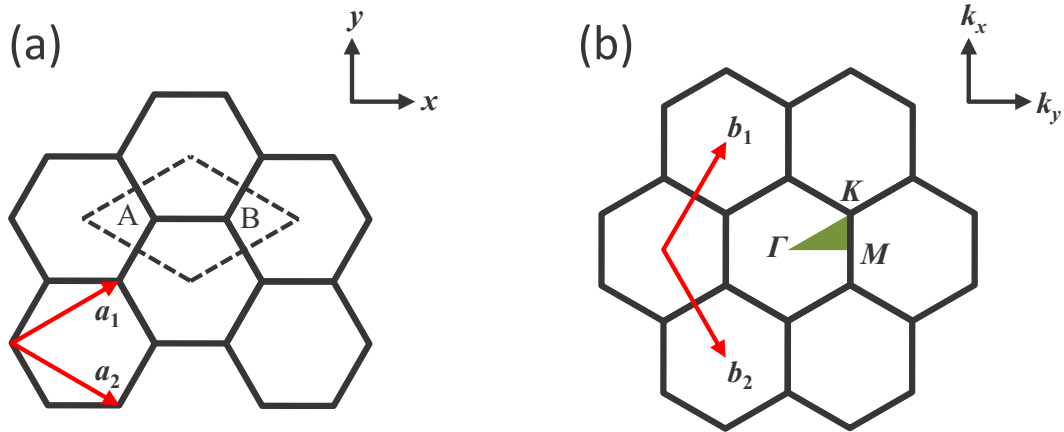


Fig. 2-3 グラフェンの単位胞 (a)格子ベクトル、(b)逆格子ベクトル

グラフェンの単位胞は Fig. 2-3 のようになり、菱形の中に二つの炭素原子が存在する。この菱形の 2 辺は基本格子ベクトル a_1 、 a_2 に対応しており、 x 及び y 軸を Fig. 2-3 のように設定すると、

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2a}, \frac{a}{2} \right), \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2a}, -\frac{a}{2} \right) \quad (2.1)$$

となる。ここで、グラフェンの C-C 結合距離が 0.142 nm であるので、 a は 0.246 nm となる。

a_1 、 a_2 より、逆格子ベクトルを求めると、逆格子の定義により、

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

となる。グラフェンの Brillouin Zone はこれらの逆格子ベクトル b_1 、 b_2 によって作られる菱形となるが、もとの結晶の対称性を考慮して、並進対称性より Fig. 2-3 における緑色の六角形領域に等価な Brillouin Zone をとることができる。この Brillouin Zone における、 Γ 、 K 、 M に囲まれた三角形について電子状態を計算することで、対称性からグラフェンの全体の電子状態が求められる。価電子となる π 電子のエネルギーバンドは、Tight binding 法により、3つの最近接原子まで考慮してハミルトニアン行列と重なり、積分行列を計算すると、以下のようなになる。

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & tf(k) \\ tf(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix}, S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k) & 1 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

ここで $f(k)$ は位相因子の和であり、 t はトランスファー積分を示す。常識のハミルトニアン行列と重なり積分行列を用いて永年方程式 ($H - ES = 0$) を解くことにより、エネルギー固有値 E が得られる。

$$E = \frac{\varepsilon_{2p} \pm tw(k)}{1 \pm sw(k)} \quad (2.4)$$

$$w(k) = \sqrt{|f(k)|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (2.5)$$

上式では、結合性 π バンド及び反結合性 π^* バンドが表現されている。

グラフェンの π バンドは K 点において結合性 π バンド及び反結合性 π^* バンドが K 点に収束しており、ゼロギャップ半導体となる (Fig. 2-4)。また、この線形となる分散関係は Dirac cone と呼ばれており、グラフェンの二次元構造に由来する。グラフェンが 3 次元的な積層規則性を有しグラファイトとなると、層間相互作用により、伝導体と価電子帯のエネルギーの一部が重なり半金属となる。

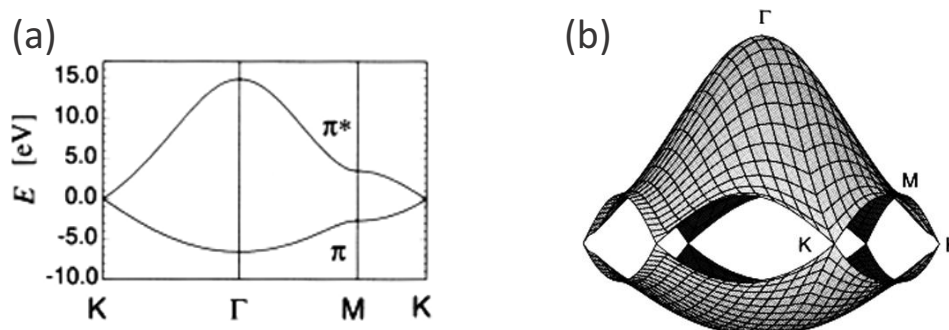


Fig. 2-4 グラフェンのバンド構造^[15] (a)2次元、(b)3次元

グラファイトには、原子レベルで平らなベーサル面とグラフェンの端部が集合したエッジ面がある。ベーサル面とエッジ面では構造だけでなく、化学的な活性も異なることが明らかになっている^[16, 17]。また、グラフェンの端部の電子状態は、端部の周期構造 (Fig. 2-5) によって変化することが Fujita らによって予測されている^[18]。Fujita らによる理論計算からは、zigzag 端を持つグラファイトナノリボンの端部に電子が局在し、Fermi エネルギー上に状態を有することが示された。この特異な電子状態はエッジ状態と呼ばれ、その後、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) による HOPG (高配向性熱分解黒鉛) 端部の観察により、実験的に観察された^[19]。

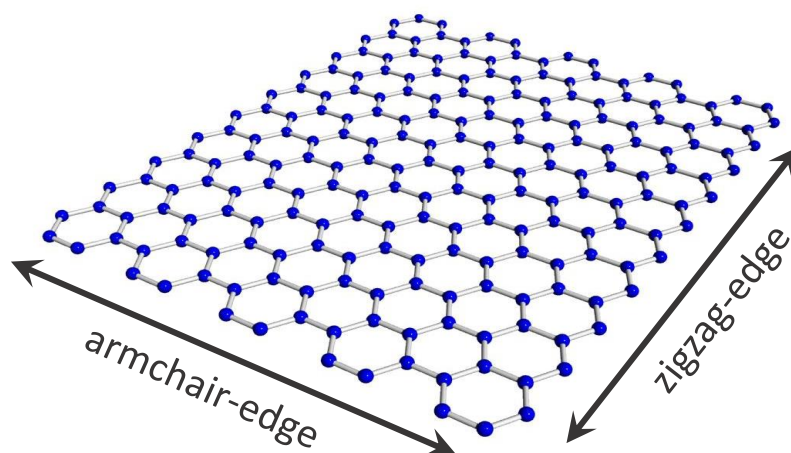


Fig. 2-5 グラフェンのエッジ構造

2.6 フラーレン

1996年、Krotoらはダイヤモンド、グラファイトに継ぐ第三の炭素同素体 C_{60} 発見の業績によりノーベル化学賞を受賞した。フラーレンは、 sp^2 軌道を混成する炭素で構成されているが、炭素原子 60 個がサッカーボールのような構造を成している閉殻分子である。フラーレンには、 C_{60} の他に C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{540} 等の高次フラーレンの存在が知られており、これらもすべて 5 員環が 12 個で構成された閉殻分子である。また、その内部に異種原子が十分収まる空洞を有することから、金属や希ガスを内包させることもできる^[20]。

フラーレンは、その特異な幾何学的構造によりグラファイトとは異なる物理的性質を発現する。例えば、グラファイトが導電性であることに対して、 C_{60} は絶縁体であり、その電気抵抗率は $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に高い値である。また、 C_{60} は電子を受け取りやすい性質を有しており、この性質を利用し C_{60} にアルカリ金属をドーピングすることで電気抵抗率を極端に低下させることができる^[21]。また、Haddonらのグループはカリウムをドーピングした C_{60} (K_3C_{60}) は、18 K において超電導特性を示すことを報告した^[22]。カリウム以外には、アルカリ金属、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどをドーピングすると超電導になることが知られている^[23]。

フラーレンは樹脂や炭素繊維強化プラスチック等の補強材として利用されている。また、有機太陽電池においてフラーレン及びフラーレン誘導体は、n 型半導体の代表的な化合物としての検討が進められている^[24]。フラーレンの代表的な合成法には、レーザーアブレーション法、アーク放電法等があげられ、アーク放電法により後述するカーボンナノチューブの発見に繋がった。

2.7 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes: CNT)は2次元のグラフェンシートを丸めた様な構造を有する中空筒状物質である。CNTは円筒の巻き方 (Chirality)により多彩な立体構造を有し、金属にも半導体にもなり得る。また、その構造完全性は非常に高く、優れた機械特性、電気伝導性、熱伝導性、化学安定性などを有しており、次世代材料として注目を浴びている。また、CNTの中空構造へのガスの吸蔵やフラーレンの内包が報告されており、物性以外にも、ナノ試験管や1次元物質形成のためのテンプレートとしての利用も考えられている。本節では、CNTの発見やその構造及び電子状態について概説する。

2.7.1 カーボンナノチューブの発見

1952年、ソビエトのRadushkevich、Lukyanovichらによって世界初のCNTが発見された。この時発見されたCNTは、多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotubes: MWCNT)であった。およそ20年後の1976年、Oberlin、Endoらは触媒CVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition: CCVD)法による炭素繊維の合成を報告した^[25]。この時合成された炭素繊維は、中空筒状で直径が100 nm程度であり、複数のグラフェン円筒が入れ子状となるMWCNTであった。また、Oberlin、Endoらは、同報告において単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes: SWCNT)と考えられる構造物も確認している。その後、Endoは、1988年に気層中における気相成長カーボンファイバー (Vapor Growth Carbon Fiber: VGCF)の連続合成プロセスを考案するなど、現在のCNT合成法の基礎を創った^[26]。EndoによるCNT発見の後、1985年にフラーレンが発見され、1991年にIijimaが本来フラーレンの合成方法であった、炭素棒のアーク放電によって得られた煤の中から、MWCNTを発見した^[27]。この報告でIijimaはCNTの詳細な構造解析を行い、その特徴的な螺旋構造を見出した。そして、VGCF等、中空の円筒が入れ子状になる炭素構造物をCNTと名付けた。更に、2年後の1993年には、Iijimaら、BethuneらによってSWCNTの発見も報告された^[28, 29]。

2.7.2 カーボンナノチューブの構造と電子状態

SWCNTは、前述したグラフェンのシートを長方形、またはリボン状に切り出し、円筒状に丸めた物質である。従って、SWCNTの構造はグラフェンシートの切り出し方、また、丸め方により変化する。螺旋方向を考慮しないとすると、グラフェンシートから切り出した長方形と六員環の並び方から求められるカイラル角 θ 及び直径 d_t によりSWCNTの構造を決定できる。

Fig. 2-6のように、グラフェンシートの一点から基本並進ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 を用いて、任意の一点に向かうカイラルベクトル \mathbf{C}_h が定義できる。このカイラルベクトルは任意の整数及び基本並進ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 により、以下のように表すことができる。

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (2.6)$$

このカイラルベクトルの視点と終点が重なるように丸めてできる CNT をカイラルベクトルの n 及び m を用いて、 (n, m) CNT と記述する。炭素原子間の距離を a_{C-C} とすると格子長は $a = \sqrt{3}a_{C-C}$ となり、直径 d_t 及び \mathbf{a}_1 ベクトルとカイラルベクトル \mathbf{C}_h がなす角度 θ (カイラル角) は、

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2.7)$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \quad (2.8)$$

により、 a 及び (n, m) を用いて表現することができる。そのため、 (n, m) により一義的に CNT の構造が決定される。この (n, m) を Chirality と呼び、特に $n = m$ ($\theta = \pi/6$) となる Chirality を有する CNT を armchair 型 CNT、また、 $m = 0$ ($\theta = 0$) となる Chirality を有する CNT を zigzag 型 CNT という。これは、CNT の端部の構造により名付けられている。更に、armchair 及び zigzag のいずれにも属さない Chirality を有する CNT を chiral 型 CNT と呼ぶ (Fig. 2-7)。

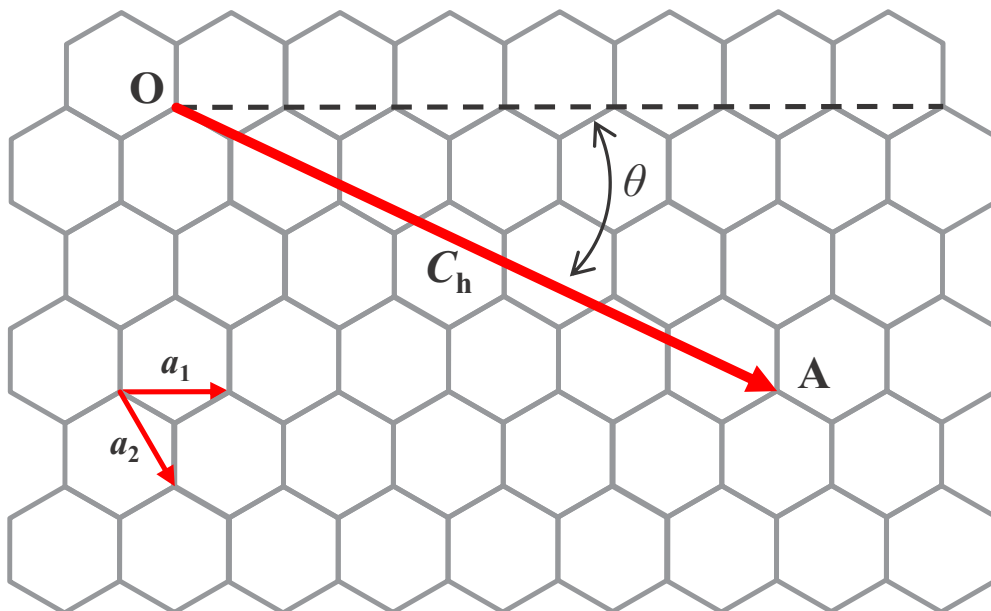


Fig. 2-6 カイラルベクトル

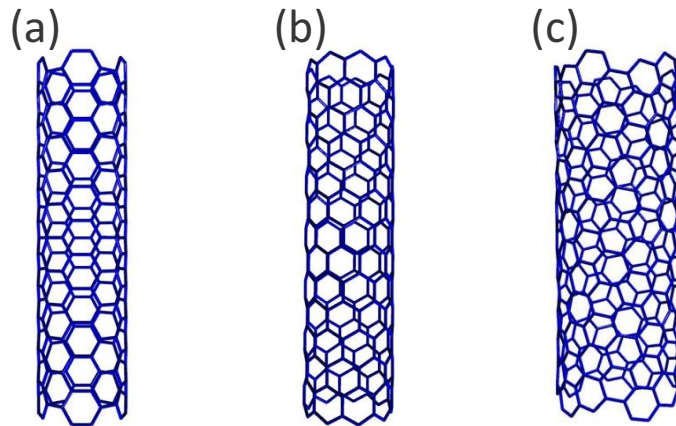


Fig. 2-7 SWCNT の構造 (a)armchair 型 (5, 5)、(b)zigzag 型 (9, 0)、(c)chiral 型 (10, 5)

CNT では直径が有限サイズとなり、円周方向に定在波を生じる電子しか存在できないため、CNT の電子状態は先に導出したグラフェンのエネルギーバンドを円周方向に量子化することによって得られる。周期境界条件は、カイラルベクトル \mathbf{C}_h と波数 \mathbf{k} を用いて、

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k} = 2\pi q \quad (2.9)$$

となる。ただし q は任意整数となる。この周期境界条件により、エネルギーバンドは量子化された CNT の 1 次元エネルギーバンドがグラフェンにおける結合性 π バンドと反結合性 π^* バンドが一点で交わる K 点を通るとき、CNT は金属的な特性を示す (Fig. 2-8 (a))^[30]。量子化されたエネルギーバンドが K 点を通過するためには、波数 \mathbf{k} と K 点の座標より、

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2}{3} \quad (2.10)$$

を満たす必要がある。周期境界条件とカイラルベクトルの式から、

$$n - m = 3q \quad (2.11)$$

が導かれ、上式を満たす Chirality を有する CNT が金属的になる。従って、いずれの Chirality を有する CNT も等確率で存在すると仮定すると、1/3 が金属的になり、残りの 2/3 が半導体的特性を示すようになる。

また、CNT の電子状態には、金属的や半導体的になる特徴だけでなく、擬 1 次元構造に由来する van Hove 特異点が現れる。この van Hove 特異点では、状態密度が発散ピークを有するため、van Hove 特異点間のエネルギーに等しい光の吸収や放出 (半導体 CNT のみ) が可能になる。

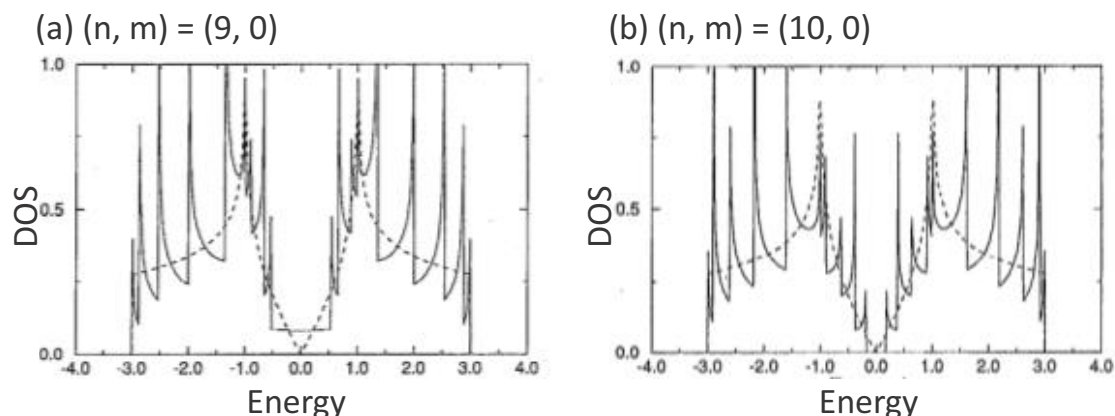


Fig. 2-8 SWCNT の状態密度^[30] (a)金属 CNT、(b)半導体 CNT

2.8 一次元炭素鎖

一次元炭素鎖 (Linear Carbon Chains: LCC)は、 sp 混成軌道により結合した炭素原子が直鎖状に繋がった炭素同素体であり、理想的な一次元物質の一つとされている。最近では、LCC がダイヤモンドより高い機械強度や、グラフェンや CNT よりも優れた電子移動度を有すると報告され世界的に注目を浴びている^[31, 32]。LCC は、炭素原子の三重結合と単結合が交互に並んだ polyene 型 $-(C\equiv C)_n-$ と二重結合が並んだ cumulene 型 $=(C=C)_n=$ が存在すると考えられている。また、polyene はバンドギャップ制御の可能性が期待され、cumulene は超電導の可能性が言及されている。これらの物性予測から、LCC は分子ワイヤー、光電子デバイス、エネルギー貯蔵デバイス等への応用が提案されており、エレクトロニクス分野において非常に高い可能性を秘めた材料である^[33-36]。

LCC の合成法としては、スパッタ法、蒸着法などの物理的合成法や、アセチレン誘導体の合成、アセチレンの脱水反応などの化学的合成法が提案されている。polyene に限定すれば、Tsuiji らと Cataldo によって、液相中においてレーザーアブレーションやアーク放電を行うだけの画期的な方法が提案された^[37, 38]。しかしながら、LCC は反応性が非常に強く、常温・大気中では cross-linking 反応や酸化反応が起こり、より安定である sp^2 混成状態に変化しやすい^[36]。そのため、LCC を固体として扱うことは困難であり、分光学的分析以外の実験的研究はほとんど進展せず、LCC の構造や物理的特性は未だ明らかではない^[39]。そこで、LCC を安定させる方法として以下の二つの方法が挙げられる。一つ目は、LCC の両端を巨大分子団で終端する方法である^[40]。二つ目は、CNT の中空構造に内包させる方法であり、大気下でも長期にわたって安定に存在できることが報告されている^[41]。更に、LCC 内包多層 CNT が合成され^[42]、理論的にその安定性が証明されて以来^[43]、LCC の構造・物性解析への新手法として LCC 内包 CNT に対する研究が盛んに行われている。

2.9 炭素材料の解析

本研究では、主に高分解能透過型電子顕微鏡 (High Resolution-Transmission Electron Microscope: HR-TEM) を用いて試料の観察及び構造解析を行った。また、炭素材料、特にナノカーボン材料の構造は Raman 分光分析に反映されることが多く、Raman スペクトルからナノカーボン材料の構造予測も可能であるため、構造解析に Raman 分光分析を用いた。従って、本項では電子顕微鏡及び Raman 分光分析について纏めた。

2.9.1 電子顕微鏡

波としての性質を用いた顕微鏡は、光学顕微鏡と電子顕微鏡に大別される。光学顕微鏡では、可視光線 (波長 λ : 400 ~ 760 nm) を用いて試料の情報を得るため、理論的な最大分解能は可視光線の波長とレンズの開口数により、およそ 200 nm となる。従って、光学顕微鏡では、直径の小さい CNT やナノカーボン材料の観察は不可能である。一方、電子顕微鏡では、可視光線の代わりに電子線を用いて試料の情報を得る。de Broglie の物質波の概念からこの画期的な発想が生まれ、1931 年、ドイツの Ruska によって初めて電子顕微鏡が実現された。また、電子線は加速電圧を高めることにより波長を短くすることができるため、光学顕微鏡より分解能を高めることができ、原子分解能に到達することも可能である。

走査電子顕微鏡

SEM の構成を Fig. 2-9 に示す。SEM では、電子銃から放出される電子線を 1 ~ 40 kV の静電場で加速し、磁界レンズ (コンデンサレンズ、対物レンズ) を用いて直径数 nm の電子プローブを試料上に形成する。磁界レンズにより形成された電子プローブを走査コイルにより試料上で走査し、各点から発生する二次電子を検出する^[44]。電子線や二次電子は空気中の原子によって容易に散乱されるため、一般的な SEM では、試料も含めて電子線の通過部は高真空中にある。二次電子像は、試料表面から生じる主に数 eV 以下の二次電子を信号として形成される像であり、二次電子はエネルギーが低く、試料内部の二次電子は表面に放出されないため、二次電子像は表面像となる。このように、SEM では電子線を照射するため、観察には導電性のある資料が適する。従って、絶縁体や半導体などの導電性が低い試料では、試料表面に金を蒸着し導電性を向上させるなど、工夫が必要となる。また、SEM では二次電子を用いて像を形成しているため、傾斜効果とエッジ効果により単純な表面形状の像にはならない^[44]。

傾斜効果: 電子線の入射によって発生した二次電子線は、試料面と入射電子線のなす角度に依存した比率で検出器に到達する。Fig. 2-10 において、二次電子が A 点で発生したとすると、表面までの距離に反比例した割合で表面から脱出できるため、二次電子放出効率はほぼ $1/\cos\theta$ に比例し、表面に垂直に電子線が入射した場合に二次電子放出は最小と

なる。このため、試料表面の凹凸による局所的な θ の変化が二次電子像のコントラストの要因となり、凹凸が強調される。

エッジ効果: 試料の突起部や輪郭等のエッジ部では、放出される二次電子量が増加し、エッジ部では平坦部より明るく輝いた二次電子像が得られることになる。このようなエッジ効果は加速電圧を低くすることにより軽減できる。

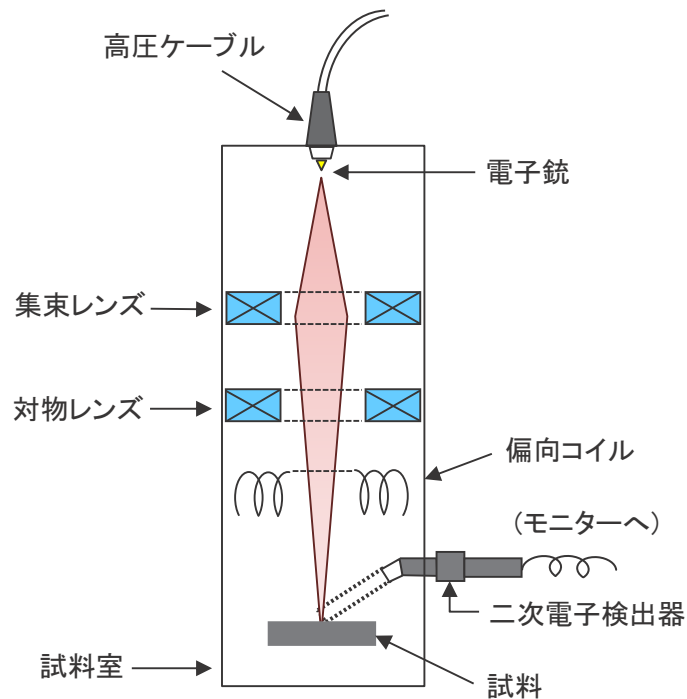


Fig. 2-9 SEM の構造

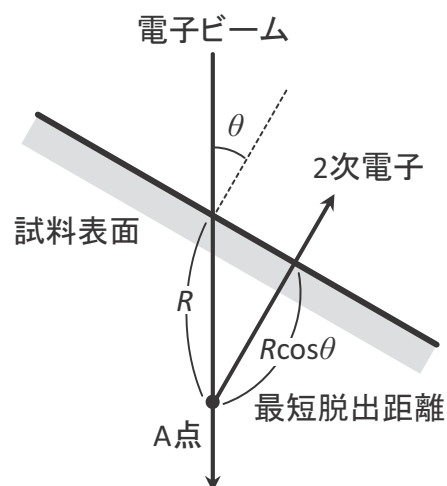


Fig. 2-10 傾斜効果

透過電子顕微鏡

試料に電子線を照射すると透過波と回折波が得られる。TEM では、この透過波と回折波を用いることにより結像する。照射する電子は可視光に比べて波長が極めて短いため、TEM は原子分解能を有する。TEM の構造を Fig. 2-11 に示す。TEM では、電子銃から発生した電子を 80~300 kV の高電圧で加速させ、コンデンサレンズを用いて試料に照射する。電子線は位相が揃っているため、試料に照射すると電子線回折波が得られる。TEM では、この電子線回折波を再度干渉させることにより高分解能像を得る。

Seidel の 5 収差: TEM を用いた試料観察では、収差 (Aberration) と呼ばれる像のずれ、歪みが生じるため、実際の試料の理想透過像と異なる像が得られる。収差は、理想のレンズと実際のレンズとの差によって生じ、その要因によってコマ収差、非点収差、像面歪曲収差、歪曲収差、球面収差の 5 つに分類される。これら 5 つの収差はまとめて Seidel の 5 収差と呼ばれる^[45]。

1. コマ収差 (Coma): コマ収差は、光軸上から離れた点において、彗星 (Comet) の尾のように結像されることからその名前が付けられた。コマ収差はレンズの中心とレンズの外側を通る光の実効的な焦点距離が異なるために生じる。

2. 非点収差 (Astigmatism): 非点収差は、レンズを通過する光の光路の相違によって焦点位置が異なるために生じる。また、電子顕微鏡では、磁界レンズを用いることにより、電子線を屈折、曲折させるため、レンズの不完全性や試料の磁性により光軸上でも非点収差が生じることがある。

3. 像面歪曲収差 (Field Curvature): 像面歪曲収差は、レンズを挟んだ共役な 2 点の軌跡によって作られる本来の物体面及び像面が曲面であることに対し、被観察試料が存在する物体面が平坦な面であるために生じる。このため、像面歪曲収差は光軸から離れると共に大きくなる。

4. 歪曲収差 (Distortion): 実際に用いるレンズは、レンズの各位置によって倍率が異なる。これは電子顕微鏡に用いられる磁界レンズでも同じく、このため透過像が得られる像面においても光軸から離れるにつれ歪みが大きくなる。これに起因する収差を歪曲収差と呼ぶ。

5. 球面収差 (Spherical Aberration): 光が光軸から角度 α を有してレンズに入射するとき、焦点距離のずれが生じる。これに起因する収差を球面収差と呼ぶ。

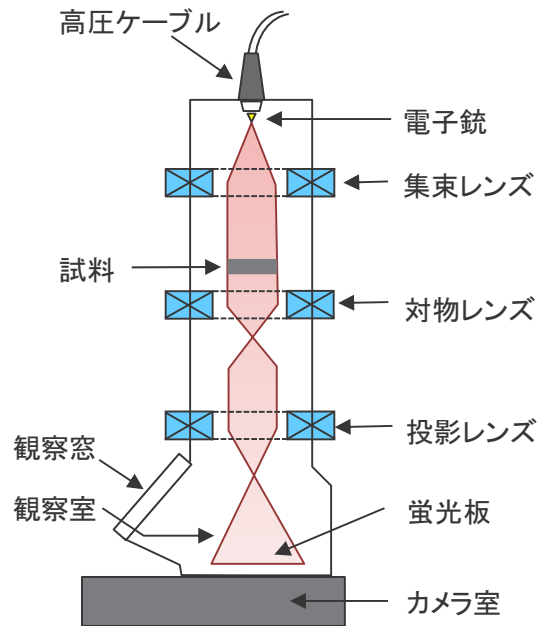


Fig. 2-11 TEM の構造

2.9.2 Raman 分光分析

物質にレーザー光など、振動数 ν_0 の単色光を照射すると物質により光が散乱される。照射光と同じ振動数 ν_0 の光を Rayleigh 散乱光と呼び、振動数がわずかにシフトした ($\nu_0 \pm \nu_i$) 非常に弱い光を Raman 散乱光と呼ぶ (Fig. 2-12)。Raman 散乱光のうち、 $\nu_0 + \nu_i$ のものを anti-Stokes 線、 $\nu_0 - \nu_i$ のものを Stokes 線という。通常は Stokes 線についてその強度を縦軸に、照射光からのシフト (Raman Shift) を横軸として表示したものを Raman スペクトルという。Raman Shift は物質の振動モードのエネルギーに対応しているため、Raman スペクトルは IR スペクトル (赤外吸収分析) と同様の振動スペクトルであり、これを解析することにより、物質の化合物の同定や組成の評価、結晶性や配向性などの構造に関する評価を行うことができる [46-49]。

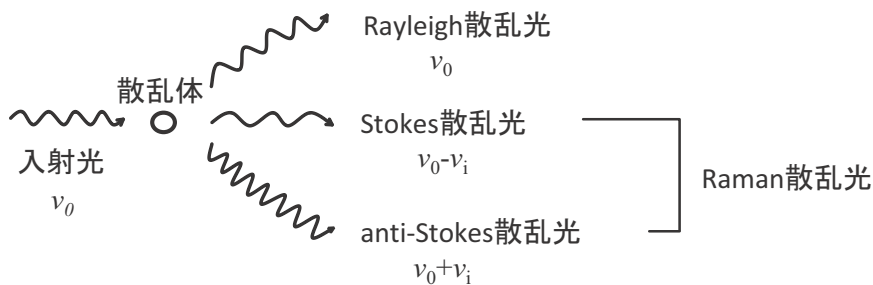


Fig. 2-12 Rayleigh 散乱光と Raman 散乱光

高配向性熱分解黒鉛 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG)では、 1580cm^{-1} に一本の Raman スペクトルを示す。しかし、黒鉛構造に乱れが生じた場合、**Fig. 2-13** に示すように 1580 cm^{-1} の Raman バンド (G-band)の他に、 1360 cm^{-1} 及び 1620 cm^{-1} に Raman スペクトル (D-band, D'-band)が確認される。構造の乱れが大きくなると共に、D-band、D'-band の G-band に対する相対強度が増すことが知られている。Raman 分光分析は構造欠陥に対して敏感に反映すること^[50]、測定深さが数十 nm と浅いことから、炭素材料の有力な表面構造解析手法となっている。

炭素材料の Raman スペクトルの分析の中には R-value と呼ばれる 2 つの Raman バンドの強度比 (I_D/I_G)による黒鉛化度の評価が広く知られている。しかし、R-value の意味するものはそれほど単純ではなく、安易に用いれば誤った解釈を導きかねない。R-value を用いた評価は以下のような問題点がある。

R-value は本質的に励起波長に依存する。また、Raman スペクトルでは通常、装置光学系 (検出器や分光器)の分光感度特性の補正は行われないので、R-value は装置や測定条件に依存する。従って、特許出願の際など R-value をパラメーターとして規定する必要がある場合には測定装置や測定条件を明示するなどの細心の注意が必要である。更に、R-value と黒鉛化度の相関関係は、ある程度黒鉛化度の高い試料について成立する。カーボンブラックなど非晶質である試料は、熱処理温度の変化による R-value の変化が極めて鈍感である。また、熱処理温度にして $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の炭素材料、あるいは石炭 Pitch などの Raman スペクトルは、出発源物質などの様々な要因に依存して極めて複雑な挙動を示し、構造との関係を一般化することが困難である^[46]。

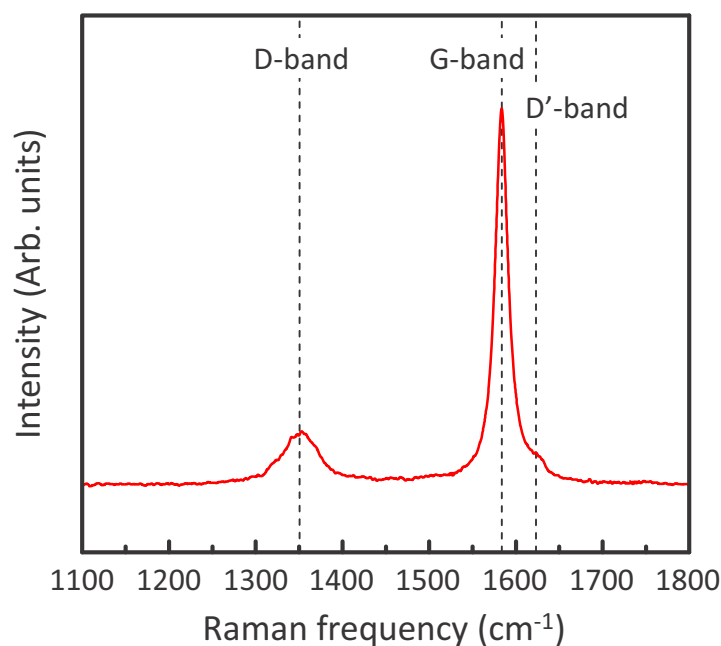


Fig. 2-13 グラファイトの Raman スペクトル

カーボンナノチューブの Raman スペクトル

CNT は、グラフェンを筒状に丸めた構造を有しているため、CNT もグラファイトと同様に G-band や D-band が存在する (Fig. 2-14)。グラファイトの Raman スペクトルとの相違点は以下ようになる。

1. 励起エネルギーが van Hove 特異点間のエネルギーと一致する時の共鳴
2. 低波数側に現れる環呼吸振動モード (Radial Breathing Mode: RBM)
3. 高次の van Hove 特異点間遷移や CNT の長さによって変化する IFM (Intermediate Frequency Mode)の出現
4. 電子状態の違いに起因する G-band の形状の変化
5. 筒状構造の曲率による振動モードの変化による G-band の分裂
6. 積層構造の変化による G'-band の変化
7. 1600 ~ 2000 cm^{-1} における M-band、コンビネーションモードの出現

このように、Raman スペクトルは CNT の構造に非常に敏感なことがわかる。また、グラファイト以上に励起波長依存性が強く、励起波長を選択すると共鳴する CNT の Chirality が決定される。

励起波長依存性は、Kataura らによって報告され、CNT の直径により van Hove 特異点間のエネルギーをプロットした Kataura プロットは広く用いられる^[51]。また、近年 CNT のような 1 次元体において効果が顕著となる励起子の効果を考慮した Kataura プロットが Saito らによって報告されている (Fig. 2-15)^[52, 53]。

CNT にはグラファイト由来の G-band や構造欠陥由来の D-band の他に、CNT 固有の直径方向に伸縮する RBM が 100 ~ 500 cm^{-1} の範囲に存在する。RBM の振動数は CNT の直径に反比例するため、RBM より経験的な関係式を用いて CNT の直径を見積もることができる。ただし、CNT がバンドルを形成すると、振動数が 10 %程度高波数側へシフトすることが報告されている。そのため、孤立、バンドル状等の形状の議論なしに直接 CNT の直径を算出するのは困難である^[1]。これまでに、経験則を交えた RBM 振動数と CNT 直径の変換式がいくつか提案されているが、CNT を取り巻く環境に大きく影響され値が変化するので信頼性は低い^[54]。孤立分散された CNT の場合には、次式が一般的に用いられる。

$$d = \frac{248}{\omega_{\text{RBM}}} \text{ (nm)} \quad (2.12)$$

金属 CNT が共鳴すると、G-band の形状が Lorentz 型から非対称の Brite-Wigner-Fano (BWF) 型に変化する。このスペクトルの変化は、物質の金属性と関係しており、金属 CNT にのみみられる^[54]。実際に分光学的に観測可能なのは、その直径がおよそ 2 ~ 3 nm 程度までのものである。これ以上直径が大きくなると、特徴的な振る舞いは見られなくなり、直径 5 nm 以上では、ほとんどグラファイトに類似するスペクトルとなる。このため、試料に直径の大きい CNT と小さい CNT が混在している場合は注意が必要となる。

グラフェンの Raman スペクトル

グラフェンは、薄層化したグラファイトであるが、Raman スペクトルはグラファイトと比較して大きく異なる (Fig. 2-16)。グラフェンは2次元物質であり、CNTのような状態密度の発散は見られないが、層間の相互作用が取り除かれ、分散関係が線形になるため、グラファイトとは異なる Raman スペクトルを示す。グラファイトの Raman スペクトルとの違いは、

1. D-band、G-band 及び G' (2D)-band の強度及びピーク位置の強い層数依存性
2. 層数に応じた G'-band の形状及び G'-band/G-band 強度比の変化
3. 1600~2000 cm^{-1} における M-band、コンビネーションモードの出現 (強度は弱い)

などである。特に、グラフェンの層数に応じた G'-band の形状変化及び G-band に対する相対強度の変化は顕著であり、光学顕微鏡下で枚数を判断する際の指標となる。

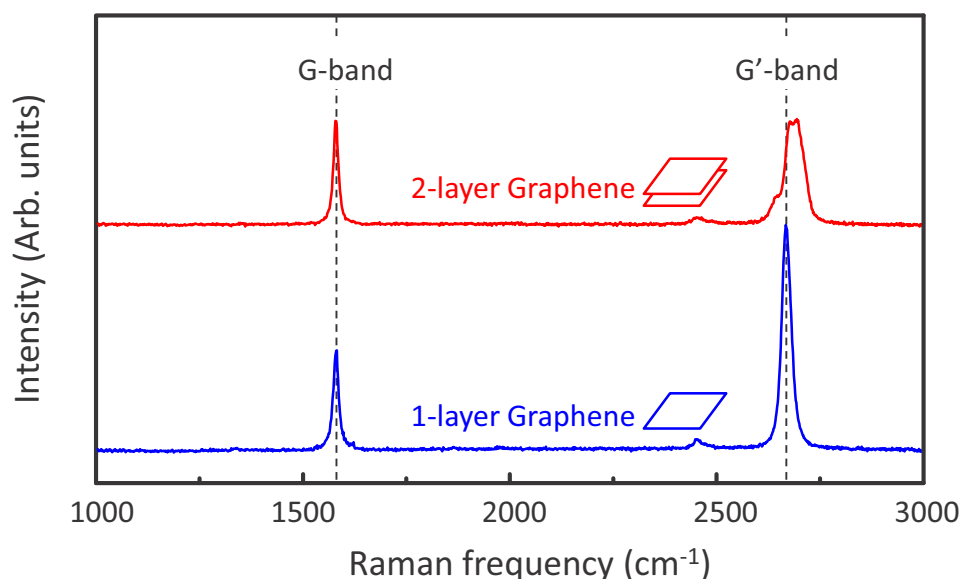


Fig. 2-16 グラフェンの Raman スペクトル

一次元炭素鎖の Raman スペクトル

LCC は、 sp 混成軌道を成す炭素で構成される一次元物質である。そのため、グラフェンや CNT のような、炭素六角網面及びその欠陥に起因する G-band や D-band は見られない。LCC の Raman スペクトルは、2100 cm^{-1} 付近に現れ、polyyne が cumulene より高波数側であると考えられている (Fig. 2-17)^[55, 56]。polyyne に限定すれば、polyyne 鎖長の増加に伴いほぼ直線的に低波数へシフトする^[57]。また、LCC を CNT の中空構造に挿入した場合にもダウンシフトすることが報告されている^[41]。更に、LCC はレーザーの励起波長によりピーク強度が大きく変化する (共鳴する)ことが実験的に確認されている^[42, 58]。

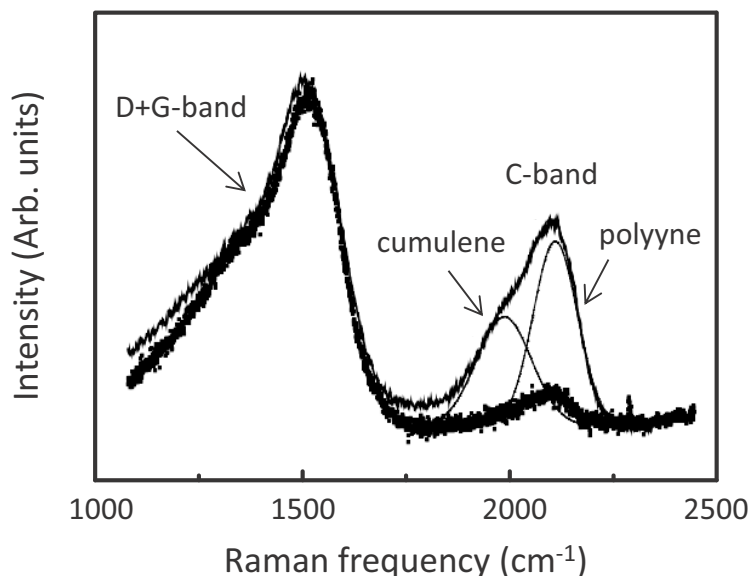


Fig. 2-17 LCC の Raman スペクトル^[55]

2.10 結言

本章では、多様な構造を有する炭素材料と、ナノカーボン材料の構造及び電子状態、そして炭素材料の構造解析法について概説した。

炭素は結合の自由度が高く、様々な同素体を形成できる。代表的な同素体には、 sp 混成軌道からなる LCC、 sp^2 混成軌道からなる黒鉛、グラフェン、フラーレン、CNT、 sp^3 混成軌道からなるダイヤモンドがある。ダイヤモンドや絶縁体であるが CNT は半導体から金属にもなり得るなど、結合形態により特性が大きく異なることから、炭素材料の応用は多岐にわたる。また、近年 CNT やグラフェン等の同素体はその構造や電子状態が解明されてきたが、LCC は実態が明らかでない状況である。このように炭素材料には未だ見出されていない側面があり、今後も発展が続くと推測される。

また、炭素材料の構造解析法として電子顕微鏡、Raman 分光分析が挙げられる。電子顕微鏡は、光より波長の短い電子線を用いることで、光学顕微鏡より分解能を高めることができる。更に、二次電子を用いることで材料の表面状態を、透過電子を用いることで材料の内部構造を知ることができるため、炭素材料、特にナノカーボン材料に対して有効な構造解析法である。また、Raman 分光分析からは、ナノカーボン材料の結晶構造や CNT の直径及びグラフェンの層数等を知ることができる。Raman スペクトルは炭素材料の構造が敏感に反映されることから、炭素材料の構造解析に対して有力な手法である。近年において、ナノカーボン分野が急速に発展できた背景にはこれらの分析技術の向上があったと考えられる。今後においても分析技術の向上と共にナノカーボン分野の発展が期待される。

参考文献

- [1] 伊与田正彦. **炭素の辞典**. 株式会社朝倉書店 (2007)
- [2] 三宅幹夫. **新・炭素材料入門**. リアライズ社 (1996)
- [3] 遠藤忠. **結晶化学入門**. 講談社サイエンティフィック (2002)
- [4] P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P.M. Sheverdyeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray and G.L. Lay; *Applied Physics Letters* **96**, 261905 (2010)
- [5] B.Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B.Ealet and B. Aufray; *Applied Physics Letters* **97**, 223109 (2010)
- [6] N.B. Novikov, A.A. Shul'zhenko, D.V. Fedoseev, G.P. Bogatureva. **ダイヤモンドの合成**. オーム社 (1993)
- [7] J.I.B. Wilson, W.Kulisch. **Diamond Thin Films**. Vch Pub. (1998)
- [8] 大竹尚登、芳川昌範. **図解気層合成ダイヤモンド**. オーム社 (1995)
- [9] 稲垣道夫. **解説・カーボンファミリー**. アグネ承風社 (2001)
- [10] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V.Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov; *Science* **306**, 666 (2004)
- [11] A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M.S. Dresselhaus, Z.F. Liu and J. Kong; *J. Phys. Chem. C* **112**, 17741 (2008)
- [12] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov; *Nature* **438**, 197 (2005)
- [13] 吉田隆. **グラフェンが拓く材料の新領域**. 株式会社エヌ・ティー・エス (2012)
- [14] 斉木幸一郎、徳本洋志. **グラフェンの機能と応用展望**. 株式会社シーエムシー (2009)
- [15] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus; *Physical Review B* **61**, 2981 (2000)
- [16] J.P. Randin and E. Yeager; *Journal of the Electrochemical Society* **118**, 711 (1971)
- [17] C.E. Banks and R.G. Compton; *Anlyst* **131**, 15 (2005)
- [18] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus; *Physical Review B* **54**, 17954 (1996)
- [19] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Endo, and K. Kusakabe; *Physical Review B* **73**, 125415 (2006)
- [20] 齋藤弥八, 坂東俊治. **カーボンナノチューブの基礎**. コロナ社 (1998)
- [21] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B.Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilia, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick,

- S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, F.A. Thiel; *Nature* **350**, 320 (1991)
- [22] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, Sh.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan; *Nature* **350**, 600 (1991)
- [23] 篠原久典, 齋藤弥八. フラーレンの化学と物理. 名古屋大学出版会 (1997)
- [24] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree; *Nature Materials* **5**, 197 (2006)
- [25] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama; *J. Crystal Growth* **32**, 335 (1976)
- [26] M. Endo; *CHEMTECH* 568 (1988)
- [27] S. Iijima; *Nature* **354**, 56 (1991)
- [28] S. Iijima and T. Ichihashi; *Nature* **363**, 603 (1993)
- [29] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers; *Nature* **363**, 605 (1993)
- [30] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus; *Appl.Phys.Lett.* **60**, 2240 (1992)
- [31] M. Liu, V.I. Artyukhov, H.K. Lee, F. Xu and Boris I. Yakobson; *ACS Nano* **7**, 10075 (2013)
- [32] Y. Zhang, Y. Su, L. Wang, E.S.-W. Kong, X.S. Chen and Y. Zhang; *Nanoscale Research Letters* **6**, 577 (2011)
- [33] Y. Tobe, T. Wakabayashi, Carbon-rich compounds: acetylene-based carbon allotropes. In: F. Diederich, P.J. Stang, R.R. Tykwinski editors. **Acetylene chemistry, chemistry, biology and material science**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2005)
- [34] A.D. Slepko, F.A. Hegmann, S. Eisler, E. Elliott and R.R. Tykwinski; *J. Chem. Phys.* **120**, 6807 (2004)
- [35] S. Shiraishi, T. Kobayashi, and A. Oya; *Chemistry Letters* **34**, 1678 (2005)
- [36] L. Ravagnan, F. Siviero, E. Salis, P. Piseri, P. Milani, C. Lenardi, A. Li Bassi, C.S. Casari, C.E. Bottani, p.15 in F. Cataldo, editor. **Polyynes: Synthesis, properties and applications**. CRC Taylor & Francis (2006)
- [37] Y. Zhang, Y. Su, L. Wang, E.S.-W. Kong, X.S. Chen and Y. Zhang; *Chem. Phys. Lett.* **355**, 101 (2002)
- [38] F. Cataldo; *Carbon* **42**, 129 (2004)
- [39] 山田能生, 稲垣道夫; *炭素* **178**, 122 (1997)
- [40] T. Giebner, F. Hampel, J.-P. Gisselbrecht and A. Hirsch; *Chem. Eur. J.* **68**, 408 (2002)
- [41] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata and H. Shinohara; *Chem. Phys. Lett.* **428**, 356 (2006)
- [42] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno and T. Suzuki; *Phys. Rev. Lett.* **90**, 187401 (2003)
- [43] J. Sugiyama and I. Tomita; *Eur. J. Org. Chem.* **28**, 4651 (2007)
- [44] 塩川二郎. 機器分析のてびき(3). 化学同人 (1996)
- [45] 今野豊彦. 物質からの回折と結像—透過電子顕微鏡法の基礎—. 共立出版 (2003)

- [46] 炭素材料学会. 最新の炭素材料実験技術 (分析・解析編). サイペック株式会社 (2001)
- [47] 中溝実; *炭素* **90**, 105 (1977)
- [48] 中溝実, 玉井桂子; *炭素* **117**, 94 (1984)
- [49] 濱口宏夫, 平川暁子編. ラマン分光法. 学会出版センター (1998)
- [50] 片桐元; *炭素* **175**, 304 (1996)
- [51] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba; *Synthetic Metals* **103**, 2555 (1999)
- [52] K. Sato, R. Saito, A.R.T. Nugraha and S. Maruyama; *Chemical Physics Letters* **497**, 94 (2010)
- [53] A.R.T. Nugraha, R. Saito, K. Sato, P.T. Araujo, A. Jorio and M.S. Dresselhaus; *Applied Physics Letters* **97**, 091905 (2010)
- [54] 齋藤理一郎, 篠原久典. カーボンナノチューブの基礎と応用. 培風館(2000)
- [55] L. Ravagnan, F. Siviero, C.Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A.Li. Bassi and C.E. Bottani; *Phys. Rev. Lett.* **89**, 285506 (2002)
- [56] H. Kürti, C. Magyar, A. Balázs and P. Rajczy; *Synt. Metals* **71**, 1865 (1995)
- [57] H. Tabata, M. Fujii, S. Hayashi, T. Doi and T. Wakabayashi; *Carbon* **44**, 3168 (2006)
- [58] N.F. Andrade, T.L. Vasconcelos, C.P. Gouvea, B.S. Archanjo, C.A. Achete, Y.A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M.S. Dresselhaus and A.G. Souza Filho; *Carbon* **90**, 172 (2015)

第 3 章 カーボンナノチューブ及び一次元炭素鎖の合成

3.1 緒言

ナノカーボン材料の合成は一般的に、限られた条件下における炭素原子の Self-assembly によるボトムアップ方式であり、炭素クラスターを発生させる必要がある。炭素クラスターを発生させるためには、グラファイトを高温で蒸発させる方法や、炭化水素を高温で熱分解する方法等があり、様々な条件下で炭素クラスターを作ることにより、カーボンナノチューブやグラフェン、一次元炭素鎖等のナノカーボン材料を合成できる。また、それぞれの合成法で得られたナノカーボン材料は異なる特徴や問題点を有する。そのため、ナノカーボン材料を理解する上で、その合成法を知ることは非常に重要である。

本研究では、主に一次元のナノカーボン材料であるカーボンナノチューブと一次元炭素鎖を扱うため、本章ではカーボンナノチューブ及び一次元炭素鎖の合成法について概説する。

3.2 カーボンナノチューブの合成

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes: CNT)の代表的な合成法は、アーク放電法、レーザーアブレーション法、触媒化学気層成長法の 3 つに大別される。いずれの方法に関しても、CNT の合成は高温で行われているが、各合成法により条件が大きく異なる。本項では、これらの合成法によって合成される CNT の違いを述べる。

3.2.1 アーク放電法

アーク放電 (Arc discharge)法は、Huffman と Krättschmer らによって 1990 年に発表されたフラーレンの合成法として知られている^[1,2]。Huffman と Krättschmer らは、正負の黒鉛電極の先端を鉛筆の先端のように先鋭化して互いに接触させるといった抵抗加熱法を利用していった。その後 Smalley らは、2 本の黒鉛電極を軽く接触させた後に、1~2 mm 程度はなした状態でアーク放電を起こすことにより CNT を含む煤を大量に合成できる contact arc 法を考案した (Fig. 3-1)^[3]。Smalley らの方法では、直流または交流のどちらのアーク放電によっても CNT を合成できるが、直流が交流より CNT の収量の面で優れている。そのため、一般

的にアーク放電での CNT の合成には直流が用いられる。

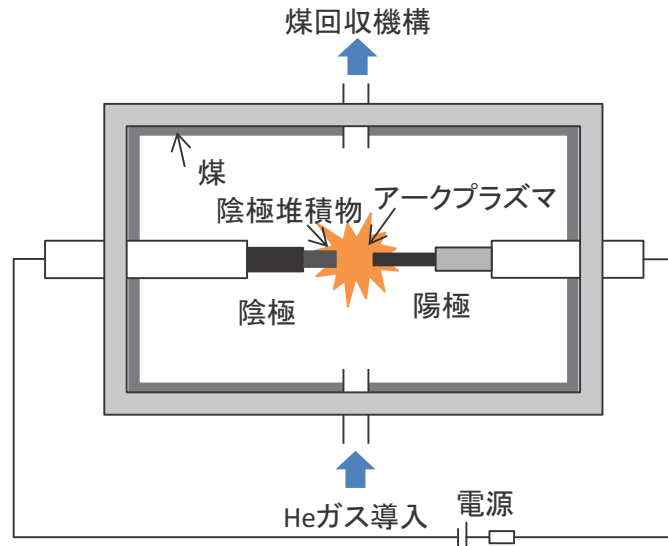


Fig. 3-1 アーク放電法による CNT 合成装置

アーク放電法による単層カーボンナノチューブの合成

アーク放電法による単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes: SWCNT)の合成では多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotubes: MWCNT)の合成と異なり、CNT は真空チャンバーの壁面に煤中にもみ合成され、陰極堆積物中には合成されない。従って、効率的に SWCNT を得るためには陰極堆積物を減少させる必要がある。また、SWCNT の合成時には金属触媒が必要であり、金属触媒を選ぶことによって直径分布のピーク値を 1.2 ~ 1.8 nm の範囲で変化させることが可能である^[4]。アーク放電における代表的な SWCNT の合成法を以下に記述する。

アークプラズマジェット法: アークプラズマジェット (Arc Plasma Jet: APJ)法の装置図を Fig. 3-2 に示す。APJ 法では、陰極堆積物を減少させるために、2本の電極を 30°の傾斜をつけて配置する^[5]。ヘリウム (He)雰囲気下でニッケル (Ni)とイットリウム (Y)といった金属触媒を含む黒鉛電極を挿入し、50 ~ 100 A の直流プラズマを電極に沿ってジェット状に噴射させ、壁面全体に SWCNT が合成する。通常のアーク放電法では、蒸発した陽極の黒鉛の半分以上が陰極堆積物となるため、SWCNT の収率は 50 wt%以下になる。一方、APJ 法では、SWCNT の収率が 80 wt%程度まで向上するが、合成過程で金属触媒が非晶質炭素に覆われる。そのため、加熱酸化処理を施し非晶質炭素を除去する必要があり、その際、SWCNT に欠陥が生じ、SWCNT の結晶性が低下する欠点がある。

FH-arc 法: FH-arc 法は、鉄 (Fe)と水素 (H₂)を用いてアーク放電を起こすことによって、SWCNT を合成する方法である。FH-arc 法では、アーク放電を安定させるためにアルゴン (Ar)を、金属触媒を覆う非晶質炭素を除去するために水素を導入する。また、金属触媒として、ニッケルやイットリウムに比べて除去が容易な鉄を用いる。これらにより、APJ 法の欠点であった結晶性の低下が改善でき、結晶性が高く熱的に安定な SWCNT が得られる^[6]。

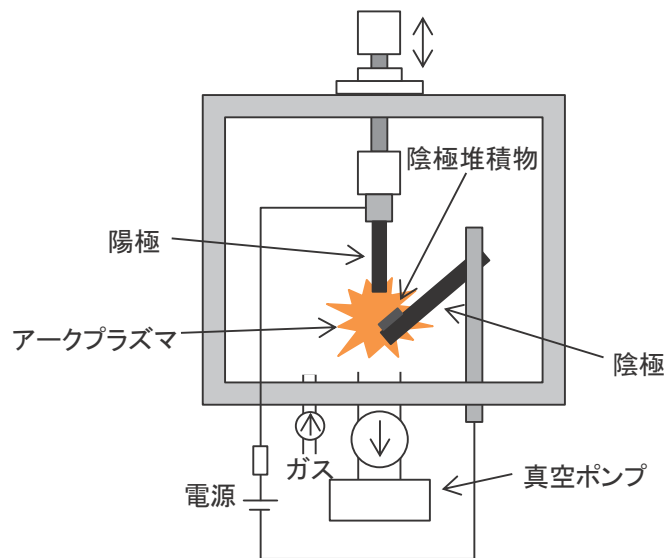


Fig. 3-2 AJP 法による CNT 合成装置

アーク放電法による多層カーボンナノチューブの合成

黒鉛電極の間隔を 1~2 mm 程度に保ってアーク放電を行うと、昇華した黒鉛の約半分は、気相中で凝縮し真空チャンバー内の壁に煤となって付着する。残りの炭素蒸気は陽極の直径よりやや大きな直径を有する円柱状の陰極堆積物として陰極先端に形成される。MWCNT はこの堆積物の内側でのみ成長し、真空チャンバーの壁面などに堆積した煤中には存在しない^[1-4]。

アーク放電法による MWCNT の合成で最も重要な実験パラメータは雰囲気ガスとして用いるヘリウムの圧力である。一般に、ヘリウムの圧力が $4.0 \times 10^4 \sim 6.7 \times 10^4$ Pa 前後で MWCNT の収率が最大になる。また、アーク放電法では、収量の面で後述する触媒化学気相成長法に劣るが、結晶性の高い MWCNT が得られる^[1-4]。

Loutfy らは、アルゴンと水素の雰囲気ガスを混合させアーク放電を行うことにより二層カーボンナノチューブ (Double-Walled Carbon Nanotubes: DWCNT)を合成した。アーク放電による DWCNT の合成では、水素を雰囲気ガスに加えること、および金属触媒とは別に硫黄を補助触媒として黒鉛棒に混合することが必要であり、上記のどちらか一方の合成条件を

満たさないと DWCNT は合成されず SWCNT が合成される。また、50～70 wt%の比較的高い収率で DWCNT が得られるが、非晶質炭素などの不純物も多く、内層、外層チューブの黒鉛化度も十分ではない。更に、DWCNT の合成時に、SWCNT も合成されてしまうため、SWCNT と DWCNT の作り分けは雰囲気ガスの種類や触媒の選択など、細かな実験パラメータの選択と最適化が必要である^[7]。

3.2.2 レーザーアブレーション法

レーザーアブレーション (Laser ablation)法は当初、アーク放電に代わるフラーレンの合成法として開発された。その後、1996年にレーザーアブレーション法はCNTの合成法として改良された^[2]。

Smalleyらは、1200 °Cに加熱した反応炉に 6.7×10^4 Pa程度の圧力を維持しながらアルゴンを50 sccmの流量で導入し、Neodymium: Yttrium Aluminum Garnet (Nd: YAG)パルスレーザー (10 Hz)を、コバルト (Co)とニッケルを0.6 at.%ずつ含有する黒鉛に照射した (Fig. 3-3)。Smalleyらは、レーザーの照射によって瞬間的に黒鉛を蒸発させ、70 wt%以上の高収率でSWCNTを得ることに成功した^[8]。成長したSWCNTは、アルゴンによって反応空間から押し流され、冷却トラップで回収される。

レーザーアブレーション法では、合成温度の上昇に伴い収率が向上し、SWCNTの格子欠陥が減少し、結晶性が向上する。また、レーザーアブレーション法は、アーク放電法に比べ直径の分布が狭く金属的性質を有するアームチェア型のSWCNTを多く含んでいる。しかし、装置のスケールアップが難しく、グラムオーダー以上のSWCNTを合成することが困難である。

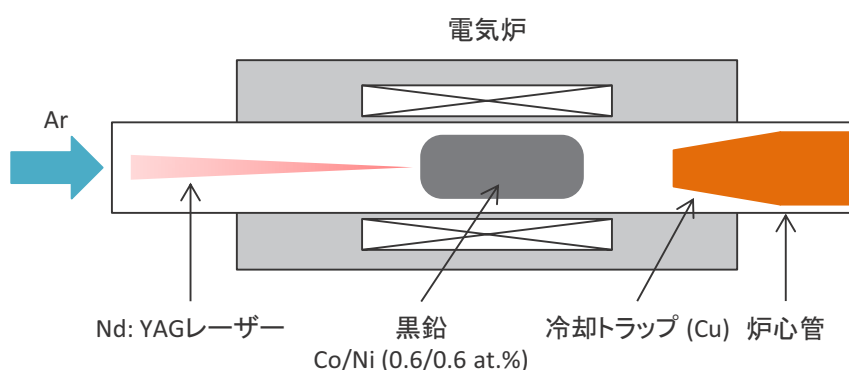


Fig. 3-3 レーザーアブレーション法によるCNT合成装置

3.2.3 触媒化学気相成長法

これまで述べてきたアーク放電法及びレーザーアブレーション法は、どちらも高純度なCNTを合成することに向いているが、効率や収量の面で工業的利用は不向きである。それに対して、触媒化学気相成長 (Catalytic Chemical Vapor Deposition: CCVD)法は、構造制御性や量産性の観点から最も有利な合成法である。CCVD法は、1970年代から気相成長炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF)の合成法として Endo らによって研究されてきた。VGCFを合成する過程で、Endo らはその芯にナノメートルオーダーの直径を有する中空円筒状の炭素繊維 (CNT)を発見した^[9]。更に、Endo らはこのCNTを透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM)で観察し、CNTがナノメートルオーダーの鉄粒子の作用により成長することを報告した^[10]。

CCVD法は担持体上に金属触媒を担持させCNTを合成する触媒担持法と、金属触媒を気相中に散布しCNTを合成する浮遊触媒法に大別される。CCVD法において代表的な炭素源はメタン (CH_4)、エチレン (C_2H_4)、アセチレン (C_2H_2)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、及び一酸化炭素 (CO)などである。金属触媒としては主に鉄、コバルト、及びニッケルなどが単体あるいは合金の形で使用されている。CCVD法はこれらのパラメータに加え、キャリアガス、合成温度、及び合成時間など、様々なパラメータを調整することで、CNTの構造や収量を制御しながら成長させることが可能である^[11]。

触媒担持法

触媒担持法では、金属触媒を担持させた担持体を反応炉に挿入し、昇温させてから炭素源及びキャリアガスを導入する (Fig. 3-4)。担持体には、金属触媒を分散させるだけでなく、金属触媒と相互作用を起こし触媒活性を高め、炭化水素の熱分解を促進させる作用がある^[12]。従って、触媒担持法では担持体も重要なパラメータであり、主にゼオライト、シリカ (SiO_2)、酸化マグネシウム (MgO)、アルミナ (Al_2O_3)が用いられる。触媒担持法では、これらの担持体が有する均一な細孔に金属触媒が入り込むため、金属触媒同士凝集を抑えられるだけでなく、金属触媒の分散状態を変化させ直径や層数の制御を実現している^[13, 14]。更に、CNTが成長できる表面積が拡大し収量の向上も望める。一方、合成したCNTから担持体を除去する必要があり、特に、ゼオライトを担持体に用いた際には、フッ化水素酸による処理や高温での熱処理が必要である。触媒担持法に用いられる典型的な金属触媒は、前述した鉄、コバルト、ニッケルの単体や合金であるが、更に、モリブデン等を添加すると相乗効果によりCNTの質と選択性が向上する^[15]。また、炭素源としては、メタン、エチレン、アセチレン、エタノール、及び一酸化炭素等が用いられ、場合によっては、反応促進剤としてアンモニア (NH_3)やチオフェン ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$)が添加される。

CNTは、炭素源を熱分解してできた炭素原子が金属触媒に溶解込み、析出する際に成長すると考えられる^[16]。触媒担持法では、先端成長と根元成長の二つの成長モデルが考えられる (Fig. 3-5)。これら二つの成長モデルは、金属と担持体の相互作用によって決定され、

相互作用が弱いと先端成長に、相互作用が強いと根元成長になると考えられる。先端成長では、金属触媒が CNT 先端に保持されており、この金属触媒が成長点となって CNT が成長する。一方、根元成長では金属触媒が担持体表面に残り、この金属触媒が成長点となって CNT が成長する。

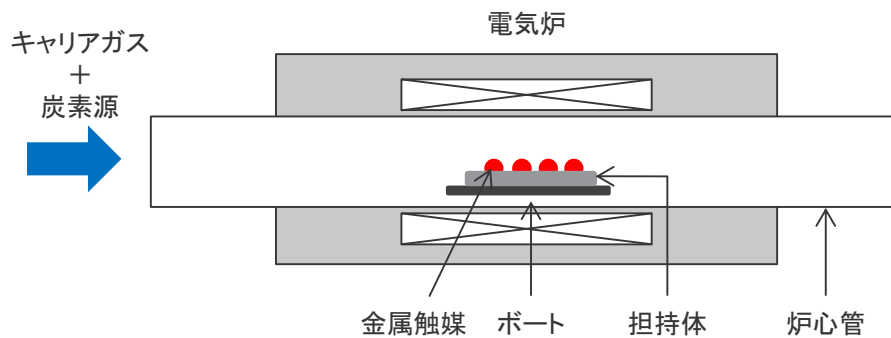


Fig. 3-4 触媒担持法による CNT 合成装置

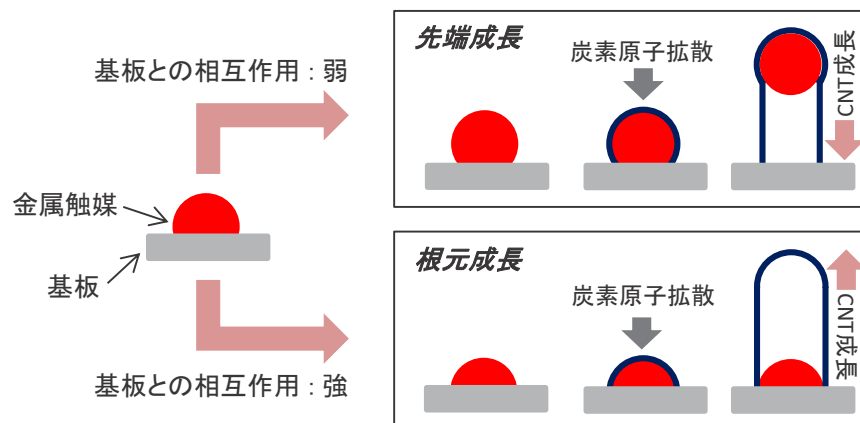


Fig. 3-5 触媒担持法による CNT 成長モデル

浮遊触媒法

浮遊触媒法は、先述した触媒担持法とは異なり、金属触媒を固定せずに気相の状態では反応炉に導入する方法である (Fig. 3-6)。触媒担持法では、CNT 合成後すぐに基板を取り出すことが困難であるため、冷却中も CNT の成長が持続し CNT の直径が増大することがある。そこで、合成した CNT をキャリアガスによって炉心管外に排出する浮遊触媒法が考案された。浮遊触媒法は、金属触媒と炭素源を同時に導入して反応させるため、CNT の合成と回収を同時に行うことができ、連続運転が可能となる^[17, 18]。

浮遊触媒法では金属触媒を気層から供給するために、フェロセン ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$)等のメタロセン ($\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 、 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni)、鉄ペンタカルボニル ($\text{Fe}(\text{CO})_5$)等の金属原子を含むガスが用いられる。これらの有機金属化合物は炭素を含んでいるため、単体でもCNTを合成できるが、ほとんどの場合はアセチレンや一酸化炭素等の炭素源ガスを同時に供給し合成を行う。また、これらの有機金属ガスが熱分解すると、金属原子が凝集しクラスターを形成するため触媒能を発揮すると考えられている^[16]。また、水素、アルゴン等のキャリアガスの他に、チオフェンを添加剤として加える場合がある。浮遊触媒法における成長モデルを Fig. 3-7 に示す。

浮遊触媒法において、金属触媒の直径は気化した液滴の直径によって決まるため、反応炉へ導入した後に直径を制御することは困難である。従って、浮遊触媒法は事前に金属触媒の制御を行える触媒担持法に比べ、構造制御には適さない。更に、浮遊触媒法は、触媒担持法よりも金属触媒が全重量に対して占める割合が大きく、金属触媒の除去に費用と時間が掛かることと、その過程で生じるCNTの結晶性の低下が問題点として挙げられる。

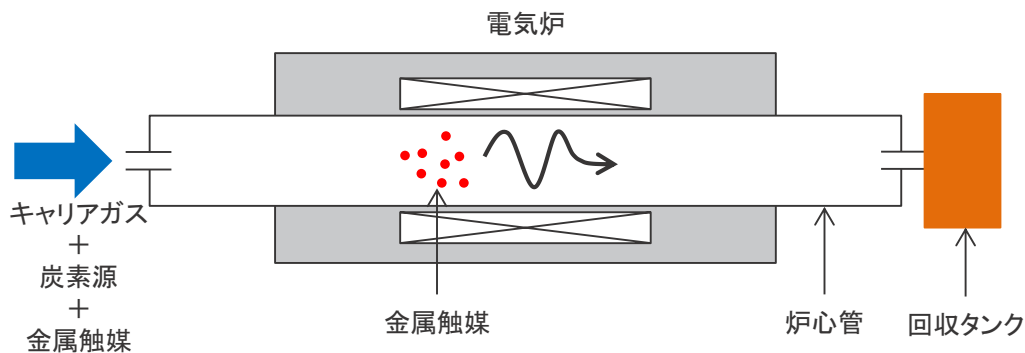


Fig. 3-6 浮遊触媒法によるCNT合成装置

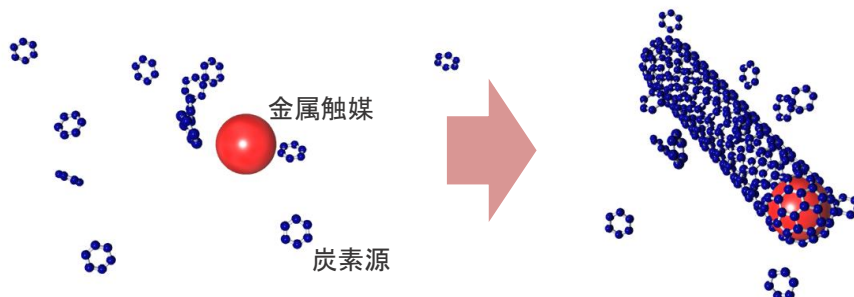


Fig. 3-7 浮遊触媒法によるCNT成長モデル

3.3 一次元炭素鎖の合成

一次元炭素鎖 (Linear Carbon Chains: LCC)の合成法として、現在までに様々な物理的方法や化学的方法が試されてきた。前者としては、スパッタ法、蒸着法、レーザーアブレーション法などがある。後者としては、有機化学的な手法により、アセチレン誘導体を用いた方法、アルカリ金属蒸気やアルカリ金属アマルガムを用いてハロゲン化直鎖状高分子を脱ハロゲン化する方法、強塩基を用いてハロゲン化直鎖状高分子を脱ハロゲン化水素にする方法があげられる。しかし、高純度でかつグラムオーダーの量の LCC が現在においても得られていないため、物性測定も十分に行われていないのが現状である。本節では、LCC の物理的及び化学的合成法を述べる。

3.3.1 物理的合成法

炭素源に高エネルギーを与えて気相中で LCC を合成する物理的合成法がいくつか報告されている。例えば、

1. アセチレン等の炭化水素ガスを高温プラズマ中で分解・急速冷却して得た物質
2. 黒鉛電極を使ったアーク放電の際に近くにおいた基材状に合成する蒸着物
3. 黒鉛にレーザー照射あるいはイオンスパッタリングして表面に合成する物質

中に LCC が含まれていると言われている^[19]。Kudryavtsev らは、黒鉛のイオンスパッタリングと合成炭素被膜の Ar⁺イオン照射を組み合わせることにより、厚みが 20~50 nm で単結晶と見なし得る薄膜の合成を報告した^[20]。また、Shimoyama らは塩素化ポリ塩化ビニル膜にフッ化クリプトン (KrF)エキシマレーザーを照射することにより、C≡C、C=C 結合をそれぞれ 8、20 個有する LCC の合成を報告した^[21]。更に、Heimann らはポリ塩化ビニリデンを脱塩酸することにより共役ポリマーを合成し、これを LCC の前駆体として動的な衝撃圧縮処理を行い、微量ではあるが LCC の合成を報告した^[22]。Tanuma らはカーボンアーク近くに置いた銅またはサファイア表面上に合成した蒸着物が一次元性結晶であることを発見し、カルボライトという名称を付けて報告した^[23]。

3.3.2 化学的合成法

化学的に LCC を合成する手法の一つとしては、共役二重結合をもつ直鎖状高分子を原料として、その直鎖構造を保ったまま異種原子を取り除くことである。原料としては、炭素原子の直線的構造を有していることから、ポリビニルあるいはポリビニリデン及びポリアセチレンなどが選ばれている。特に、直鎖状構造を壊すことなく異種元素を取り除くにはハロゲンが有利であり、ハロゲン化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン (Poly Tetra Fluoro Ethylene: PTFE)などが原料として良く用いられる。

Akagi らはポリアセチレンをあらかじめ塩素化しておき、これを脱塩酸することによって種々の炭素鎖を有する polyynes 型の LCC を合成した^[24]。Udod らは、カリウム (K)の存在下

でポリアセチレンを 4 GPa の加圧化で 800 °C の加熱処理をしたところ、完全に脱水素化反応が進み、同時にカリウムが炭素中にインターカレーションすることを見出した^[25]。更にこれを酸化処理し LCC と同定される茶色の板状結晶 (面積、厚さがそれぞれ 1 mm²、1 μm 程度)を単離することに成功した。

一方、PTFE は長鎖のフルオロカーボンで、多くの薬品や熱に対してかなり安定であることはよく知られている。しかし、鎖同士は互いに van der Waals 力で結合した集合体から成り立っているため、脱フッ素化により LCC と類似した構造物が合成されると期待できる。Jansta らはアルカリ金属との水銀アマルガム中で PTFE を反応させると、脱フッ素化反応が起こることを見出した^[26-28]。また、高分子を出発原料にするのではなく、炭素数が 2、3 個の単純な物質を用い触媒反応によって炭素数を増加させながら LCC を構築するといった研究も行われている^[29]。例えば、塩化鉄を触媒にし、アセチレンを重合させると polyynes 型の LCC が合成される。一方、アセチレンのグリニヤール試薬を亜酸化炭素と反応させ、得られたポリグリコールを塩化スズで還元すると cumulene 型の LCC が合成される。LCC には polyynes と cumulene が存在することは、第 2 章にて述べたが、このように触媒などの選択によって個別に合成できれば、LCC の物性解明に大いに役立つと期待できる。

3.4 結言

本章では CNT 及び LCC の合成法について概説した。CNT の代表的な合成法は、アーク放電法、レーザーアブレーション法、CCVD 法である。アーク放電法では、結晶性の高い CNT を合成することが可能であり、レーザーアブレーション法では、高収率で SWCNT を得ることが可能である。CCVD 法では、合成条件を調整することで SWCNT と MWCNT を選択的に合成することが可能である。また、収量の面では、CCVD 法がアーク放電法やレーザーアブレーション法よりも有利である。また、CCVD 法は触媒担持法と浮遊触媒法に大別される。触媒担持法は金属触媒を緻密に制御できることから、CNT の構造制御に適している。一方、浮遊触媒法は CNT の合成を連続的に行うことが可能であり、大量合成に向いている。

LCC の合成法は物理的方法や化学的方法が試されてきた。前者としては、スパッタ法、蒸着法などがあり、後者としては、有機化学的な手法により、アセチレン誘導体を用いた方法、アルカリ金属蒸気やアルカリ金属アマルガムを用いてハロゲン化直鎖状高分子を脱ハロゲン化する方法などがあげられる。しかし、高純度でかつグラムオーダーの量の LCC が現在においても得られていないため、物性測定も十分に行われていないのが現状である。

参考文献

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. Academic Press (1998)
- [2] 篠原久典, 斉藤弥八. フラーレンの化学と物理. 名古屋大学出版 (1996)
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. Imperial College Press (1998)
- [4] 斉藤弥八, 坂東俊治. **カーボンナノチューブの基礎**. コロナ社 (1998)
- [5] Y. Ando and X. Zhao; *New Diamond and Frontier Carbon Tech.* **16**, 123 (2003)
- [6] X. Zhao, S. Inoue, M. Jinno, T. Suzuki and Y. Ando; *Chem. Phys. Lett.* **373**, 266 (2003)
- [7] 吉田宏道, 篠原久典; *炭素* **255**, 355 (2006)
- [8] A. Thess, R. Lee, P. Nikilaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomank, J.E. Fischer and R.E. Smalley; *Science* **273**, 483 (1996)
- [9] A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama; *J. Cryst. Growth* **32**, 335 (1976)
- [10] M. Endo; *CHEMTECH*, 568 (1988)
- [11] 齋藤理一郎, 篠原久典. **カーボンナノチューブの基礎と応用**. 培風館 (2004)
- [12] W.E. Slater; *J. Chem. Soc.* **109**, 101 (1916)
- [13] H. Igarashi, H. Murakami, Y. Murakami, S. Maruyama and N. Nakashima; *Chem. Phys. Lett.* **392**, 529 (2004)
- [14] Q. Zhang, W. Qian, Q. Wen, Y. Liu, D. Wang and F. Wei; *Carbon* **45**, 1645 (2007)
- [15] W.E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borga and D.E. Resasco; *Carbon* **39**, 547 (2001)
- [16] R.T.K. Baker, *Carbon* **27**, 315 (1989)
- [17] M. Endo, Y.A. Kim, Y. Fukai, T. Hayashi, M. Terrones, H. Terrones, and M.S. Dresselhaus; *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1531 (2001)
- [18] H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun and M.S. Dresselhaus; *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3282 (1998)
- [19] Y.P. Kudryavtsev and S. Evsyukov; *Chemistry and Physics of Carbon* **25**, 28 (1996)
- [20] Y.P. Kudryavtsev and S. Evsyukov; *Carbon* **30**, 213 (1992)
- [21] M. Shimoyama, H. Niino and A. Yabe, Makromol; *Chem.* **193**, 569 (1992)
- [22] R.B. Heimann, S. Fujiwara, Y. Kakudate, Y. Koga, T. Komatsu and M. Nomura; *Carbon* **33**, 859 (1995)

- [23] 田沼静一, A. Palmickenko; *固体物理* **30**, 666 (1995)
- [24] K. Akagi, M. Nishiguchi and H. Shirakawa; *Synth. Met.* **17**, 557 (1987)
- [25] I.A. Udod, V.I. Shchurik, B.M. Bulychev, S.P. Sirotikin, M.B. Guseva, V.G. Babaev, Y.P. Kudryavtsev and S.E. Evsyukov; *J. Mater. Chem.* **3**, 413 (1993)
- [26] J. Jansta and F.P. Dousek; *Electrochim. Acta* **18**, 673 (1973)
- [27] F.P. Dousek and J. Jansta; *Electrochim. Acta* **20**, 1 (1975)
- [28] J. Jansta, F.P. Dousek and J. Riha; *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 3201 (1975)
- [29] Y.P. Kudryavtsev and S. Evsyukov; *Chemistry and Physics of Carbon* **25**, 14 (1996)

第 4 章 多層カーボンナノチューブに内包された一次元炭素鎖の電気伝導性への影響

4.1 諸言

近年、世界的に炭素材料への関心が高まると共に、グラフェンやカーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes: CNT)をはじめとする様々なナノカーボン材料の研究が盛んに行われている。ナノカーボン材料の一つである一次元炭素鎖 (Linear Carbon Chains: LCC)は、原子 1 つ分の直径を有する理想的な 1 次元物質とされており、グラフェンや CNT を超える諸特性を有することが期待されている^[1, 2]。また、バンドギャップ制御及び超電導の可能性を有することから、エレクトロニクス分野において、高いポテンシャルを秘めた材料であると考えられる^[3-6]。しかし、LCC は化学的反応性が非常に高いため cross-linking 及び酸化反応が起りやすく^[6]、固体として扱うことが困難である。そのため、分光学以外の実験的な構造・物性解析はほとんど進展が見られず、未だに構造や物性の詳細は明らかでない。

2003 年、Zhao らにより、多層 CNT (Multi-walled Carbon Nanotubes: MWCNT)の中空構造に LCC を内包する新しい CNT (LCC@MWCNT)が合成された^[7]。この新しい CNT の登場によって LCC をバルク状で扱うことができるようになり、LCC に対する実験的な構造・物性解析の進展が見込まれた。しかし、現在まで、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM)及び Raman 分光分析を用いた構造解析が主として行われており^[7-11]、電気伝導性等、物性解析までには至らない。一方、理論計算によると CNT が LCC を内包すると電気伝導性が向上すると報告している^[12]。このことから、LCC と CNT の相互作用は電気伝導メカニズムに大きく影響することが予測されるが、現在まで LCC@MWCNT の電気伝導メカニズムを解析した例や LCC による CNT の電気伝導性の向上を示した例はない。従って、LCC の研究分野における更なる発展のためには、LCC@MWCNT の電気伝導メカニズムの解析と共に CNT と LCC 間の相互作用の解析が急務といえる。

本研究では、LCC@MWCNT に対し、TEM 観察や Raman 分光分析により詳細な構造解析を行った。その後、LCC@MWCNT における LCC と CNT の相互作用解析を狙いとし、CNT の電子構造に大きな変化を与えられるホウ素ドーピング^[13]を行い、TEM 観察、X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)及び Raman 分光分析により構造解析を行った。最後に、LCC@MWCNT の電気伝導メカニズムを解析するために、ホウ素ドーブ処理を施した試料に対し 5~300 K での温度範囲における電気抵抗率を測定した。

4.2 実験方法

4.2.1 LCC@MWCNT の構造解析

一次元炭素鎖を内包する多層カーボンナノチューブの合成

LCC を内包する MWCNT は、アーク放電法によって合成された^[14]。円筒状の黒鉛正極 (外径: 10 mm、内径: 4 mm) を 170 mm/min. の速度で移動させ、 $4000 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ を超える高い比抵抗率を有する棒状の黒鉛負極 (半径: 35 mm) を 155 rpm で回転させた。負極の黒鉛は純度 99.99 % 程度であるが、正極は MWCNT の生産性向上のためにホウ素を一定量含有している。正極と負極の距離を 1 mm と正確に調整しながら 100 A の定電流を流し (電圧: 20 V)、円筒状の黒鉛正極にアルゴンガスを 1 L/min. で流した。その結果、負極の表面に灰色をしたシート状 (幅: 3~5 mm、厚さ: ca. 175 μm) の蒸着物 (MWCNT) を得た。

構造解析

MWCNT 内部の LCC の存在を確認するために、照射系及び結像系に 2 つの球面収差補正装置 (Corrected Electron Optical Systems GmbH 製) を搭載した高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM: JEM-2100F、日本電子製) にて微細構造観察 (加速電圧: 80 kV) を行った。また、得られた TEM 像の妥当性を評価するために、TEM シミュレーションを行った。シミュレーション条件は、測定条件と同様に加速電圧 80 kV とした。LCC の Raman 分光では、Raman スペクトルが非常に強い励起波長依存性を示すため、単波長では十分な解析を行うことができない^[11, 15]。そこで本研究では、Raman 分光分析は in Via Raman Microscope (Renishaw 株式会社製) を用いて 532 nm の測定を行い、T64000 (HORIBA JOBIN YVON 製) を用いて 633 nm の測定を行った。また、T64000 にて 5 種類のレーザー (488 nm (2.54 eV)、532 nm (2.33 eV)、561.5 nm (2.21 eV)、633 nm (1.96 eV)、785 nm (1.57 eV)) を用いることにより LCC@MWCNT における C-band の共鳴 Raman 効果を測定した。

4.2.2 LCC@MWCNT へホウ素ドーピング処理及び電気抵抗率測定

ホウ素ドーピング処理 及び 高温熱処理

ホウ素ドーピングは黒鉛化炉によって行い、ホウ素源には B_2O_3 を用いた。試料に対し 10 wt% の B_2O_3 を混ぜ、アルゴン雰囲気下で熱処理温度を 1400 ~ 2200 $^\circ\text{C}$ としドーピングを行った。その時、昇温速度は 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保持時間は 30 min. とした。また、比較材料として、試料にホウ素源を混合せずに熱処理を施した試料を用意した。熱処理温度、昇温速度及び保持時間はホウ素ドーピングの際と同一にした。Sample I.D. を Table 4-1 に示す。

構造解析

ホウ素ドーピング処理及び高温熱処理による構造変化を観察するために、照射系及び結像系に 2 つの球面収差補正装置 (Corrected Electron Optical Systems GmbH 製) を搭載した高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM: JEM-2100F、日本電子製) にて微細構造観察 (加速電圧: 80 kV) を行った。Raman 分光分析は in Via Raman Microscope (Renishaw 株式会社製) を用いて測

定を行った (レーザー励起波長 532 nm)。また、導入したホウ素の量及び存在形態を調べるために、X線光電子分光 (XPS: Axis-Ultra, Shimadzu-Kratos)による元素/化学状態分析を行った。

電気抵抗率測定

ホウ素ドーピング処理及び高温熱処理を施した試料に対して、電気抵抗率は Quantum Design 製物理特性測定システム (PPMS)を用いて行った。電気抵抗は MWCNT のバッキーペーパーを 5 mm × 1 mm の短冊状に成形し、直径 30 μm の同線を銀ペーストで固定することにより 4 端子を作製し、四端子法に従って測定を行った。電気抵抗は、5 ~ 300 K の範囲で測定し、低温部ではキャリアの熱励起の影響がないものとして解析を行った。

Table 4-1 Sample I.D.

Sample I. D.	B ₂ O ₃ (10 wt%)	Heat treatment temperature (°C)
Pristine		-
HT14		1400
HT16	B ₂ O ₃ を 添加せずに 熱処理	1600
HT18		1800
HT20		2000
HT22		2200
B14		1400
B16	試料に対し 10 wt%のB ₂ O ₃ を 添加し熱処理	1600
B18		1800
B20		2000
B22		2200

4.3 結果と考察

4.3.1 LCC@MWCNT の構造解析

Fig. 4-1 に Pristine の TEM 観察結果を示す。一般的に、単層の CNT を TEM で観察すると、二本の平行線として見え、層数が n 層の場合は $2 \times n$ 本の平行線として観察される。しかし、Fig. 4-1 (a), (c) では共に奇数個の平行線が観察され、Fig. 4-1 (a) に対しラインプロファイルにより輝度断面を測定すると (Fig. 4-1 (b))、奇数個の谷が見られる。これは、MWCNT の中央に一次元物質が存在することを意味している。TEM 測定では、明視野及び暗視野での測定があり、それぞれ原子は黒と白に見える。もし、Fig. 4-1 (a) が暗視野像であると仮定すると CNT は白線として映り、白線が偶数個であるため MWCNT 構造のみ観察される。その時の最内層チューブの直径を測定するとおよそ 0.32 nm であり、それは Sawada らによって予測された最小の CNT 直径^[16]より小さくなってしまい矛盾が生じる。そのため、Fig. 4-1 (a) は明視野像であり、MWCNT 内部に一次元物質が存在すると考えられる。本研究では、後述する Raman 分光分析結果から、MWCNT 内部の一次元物質が LCC であると示した。TEM 像から観察された LCC の全長は Fig. 4-1 (a) で 25 nm、Fig. 4-1 (c) で 15 nm 程度である。理論計算によって求められた LCC の炭素-炭素結合距離は単結合で最も長く、その長さは 0.151 nm である^[17]。従って、観察された LCC は炭素原子が 100 個以上で構成されていると推測できる。

Fig. 4-1 (d), (e) では、MWCNT 内部に Fig. (a), (c) のようなコントラストが生じず、LCC は存在しないと考えられる。また、最内層チューブの直径が 1.00 nm である Fig. 4-1 (d) では非晶質炭素が観察された。以上により、MWCNT の中空構造に一次元物質が存在するためには、最内層チューブの直径が 0.6 ~ 0.7 nm 程度でなければならないことが推測できる。また、一次元物質と最内層チューブまでの距離はおよそ 0.3 ~ 0.35 nm であり、これは黒鉛の層間距離 (0.335 nm)^[18]と一致することから、最内層チューブと一次元物質は黒鉛の層間と同様に van der Waals 力により安定していると推測される。

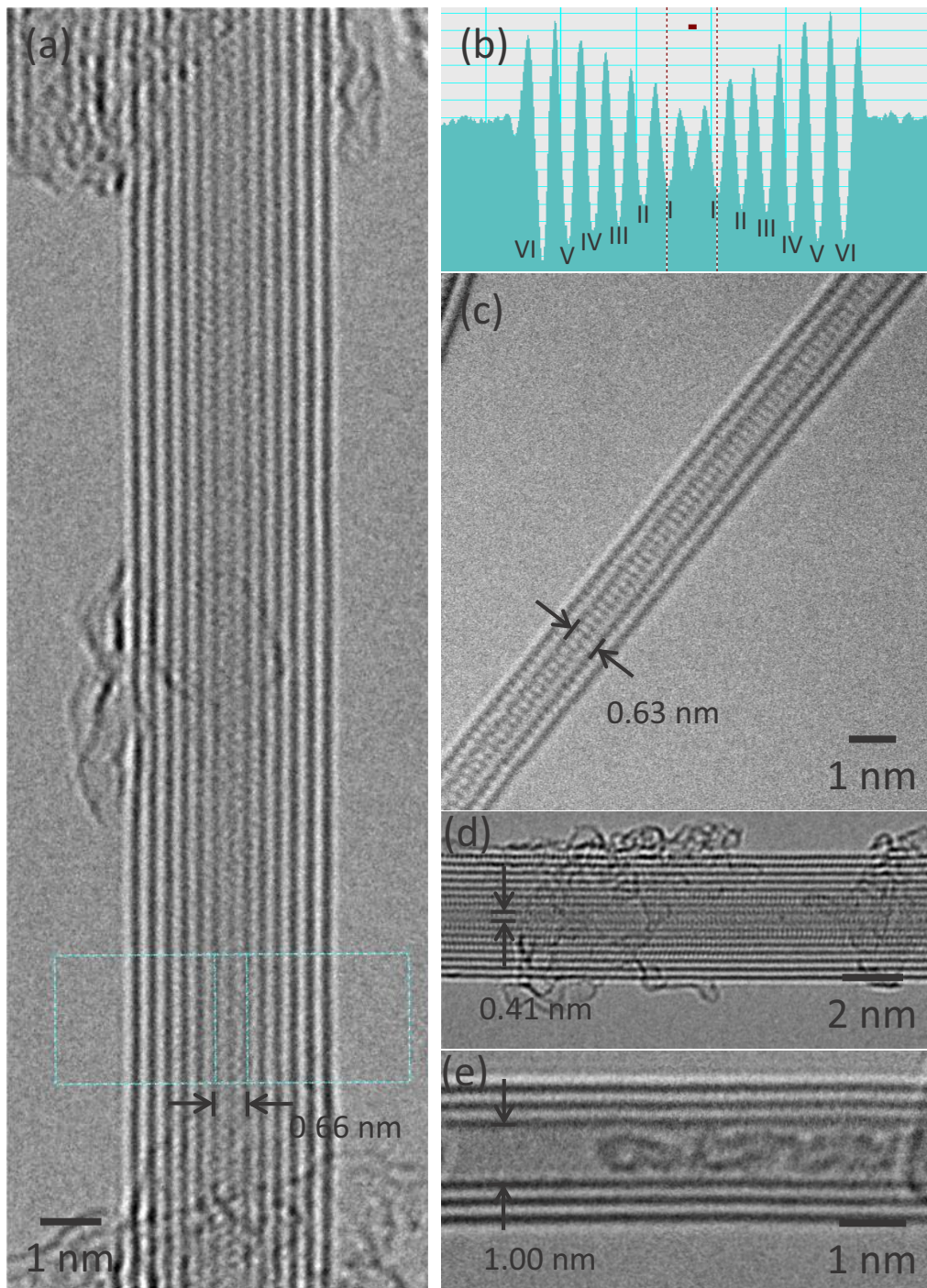


Fig. 4-1 LCC@MWCNT の TEM 像 (a), (c): LCC@MWCNT
(b): (a)のラインプロファイル (ローマ数字は CNT の層数を表す)
(d), (e): LCC を内包しない MWCNT

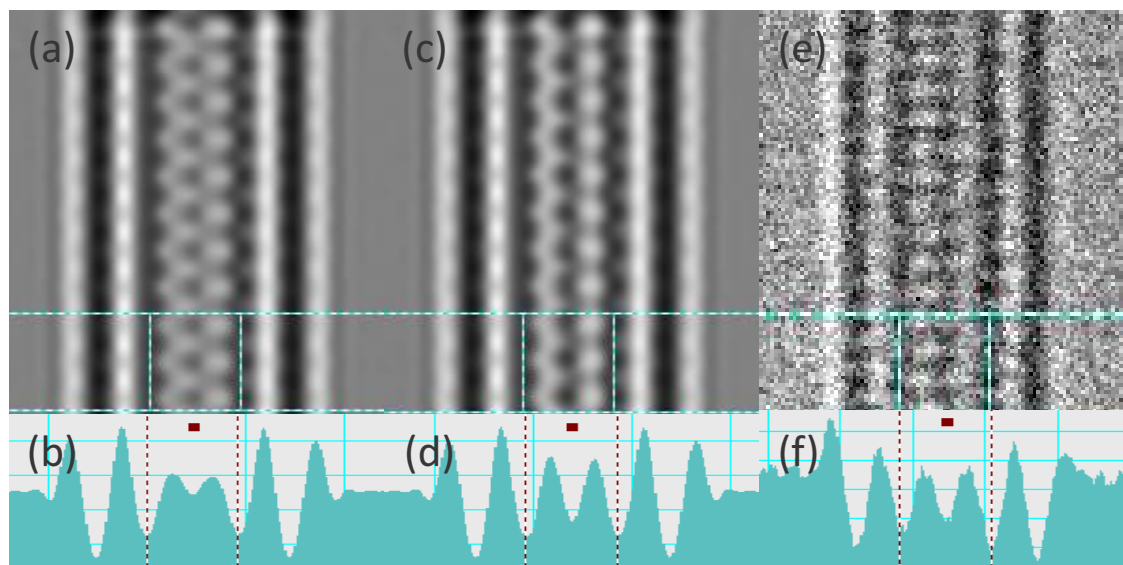


Fig. 4-2 LCC@MWCNT の TEM シミュレーション及び TEM 像

(a), (b): (5, 5)@(10, 10)のシミュレーション結果

(c), (d): LCC@(5, 5)@(10, 10)のシミュレーション結果

(e), (f): LCC@MWCNT の TEM 像

しかし、直径の小さい CNT を TEM で観察する際、内層チューブの内側にコントラストが生じ、CNT の内部に一次元物質が存在しているかのように見える^[19]。そのため、得られた TEM 像に対しその妥当性を考慮するために、TEM シミュレーションを行った。シミュレーションモデルとして、(5, 5)@(10, 10)及び、LCC を内包する二層 CNT (LCC@(5, 5)@(10, 10)) を用意した。LCC については、後述する Raman 分光分析により polyynes 型と同一であり、C-C 単結合 (0.148 nm)、C-C 三重結合 (1.26 nm) が交互に並ぶ^[2]ように作製した。Fig. 4-2 (a), (c)に TEM シミュレーションの結果を、Fig. 4-2 (e)に LCC@MWCNT の TEM 像 (Fig. 4-1 (c)と同様)を示す。また、Fig. 4-2 (b), (d), (f)にそれぞれのラインプロファイルを示した。Fig. 4-2 (a)と Fig. 4-2 (c)は共に、内層チューブの内側にコントラストが生じており、ラインプロファイルにおいても奇数個の谷が見られた。しかし、コントラストの濃さ及びラインプロファイルの形状に違いが現れており、LCC の存在を判断するには TEM 像だけでなく、ラインプロファイルが有効であることを示した。また、Fig. 4-2 (a)において二層 CNT の内側にコントラストが生じるのは、特定のデフォーカス環境に見られる干渉に起因するゴースト現象である^[19]。Fig. 4-2 (e)は、内層チューブの内側にコントラストが生じており、CNT 内部に LCC を内包していることが考えられる。そこで、ラインプロファイルを比較すると、Fig. 4-2 (d)と Fig. 4-2 (f)はラインプロファイルの形状が酷似していることから Fig. 4-2 (e)は LCC を内包していると考えられる。以上、TEM 像及びシミュレーション結果から、LCC@MWCNT は MWCNT の内部に LCC を内包することを示した。

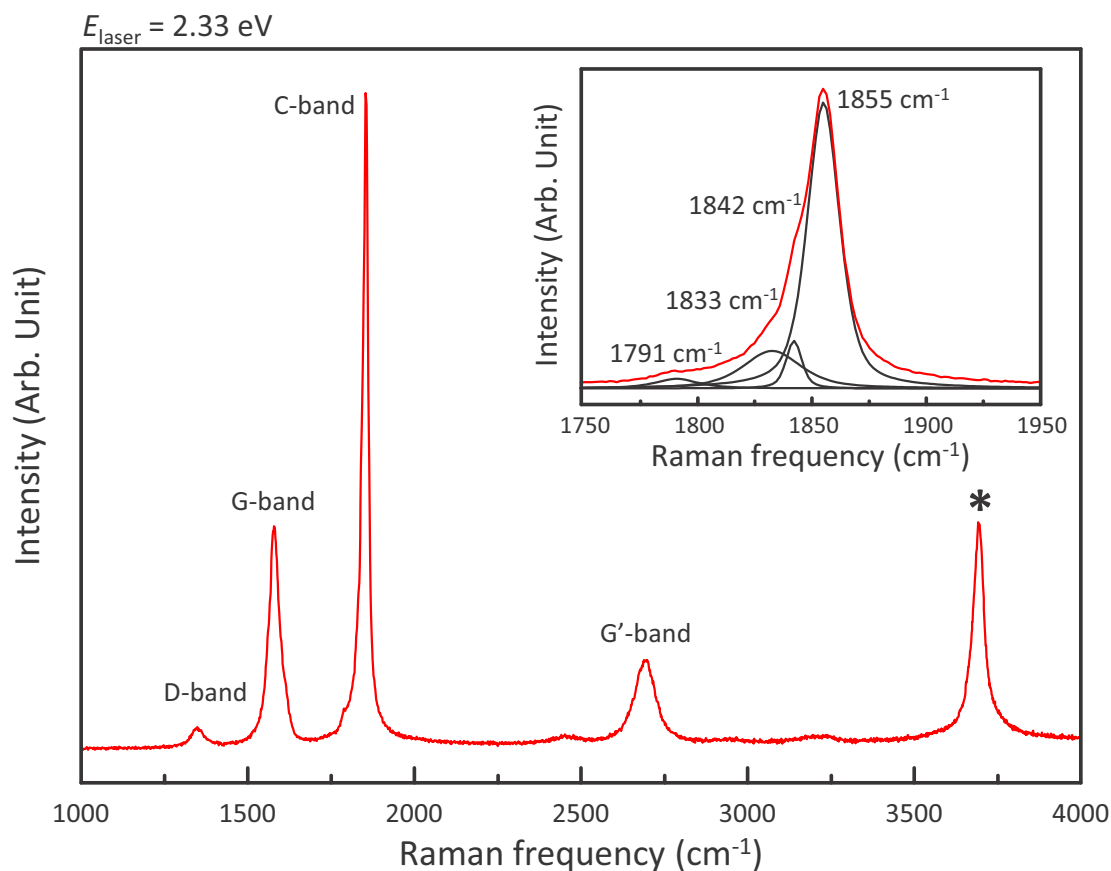


Fig. 4-3 LCC@MWCNT の Raman スペクトル
(inset: Lorentzian-Fitting 関数による C-band のピーク分離)

Fig. 4-3 に LCC@MWCNT の Raman スペクトル ($E_{\text{laser}} = 2.33 \text{ eV}$)を示す。Raman スペクトルでは、MWCNT 構造に起因すると考えられる D-band、G-band 及び G'-band が現れると共に、1850、3670 cm^{-1} 付近に特異なピークが見られた。D-band は CNT の欠陥に由来し、CNT 壁の構造欠陥及び sp^3 炭素の不純物に起因すると推測される。G-band は CNT を構成する炭素六角網面の格子振動に、G'-band は D-band フォノンの倍音にそれぞれ起因するとされ、いずれも典型的な黒鉛構造を有する炭素材料に共通して現れるピークである。一方、1850 cm^{-1} 付近の強いピーク (C-band)は、 sp^2 基調の炭素材料で見られるものでなく、一般的な CNT 及び $sp^2 \cdot sp^3$ 炭素として断定することはできない。また、G-band を超える強度から、フォノンの combination mode あるいは金属的単層 CNT 由来の tangential mode に起因するピークでもないと考えられる^[8,20]。従って、C-band は他の炭素構造物に関係付けることが妥当であり、先行研究により LCC に起因することが特定された^[7-11]。また、*でマークした 3670 cm^{-1} 付近のピークは、C-band の倍音フォノンに起因すると考えられる^[21]。

炭素原子がおよそ 10 個程度の LCC は 2000 cm^{-1} 付近に現れることが知られている^[22, 23]。**Fig. 4-3** によると、C-band は 2000 cm^{-1} からおよそ 150 cm^{-1} ダウンシフトしており、ダウンシフトについては以下の二つの理由が考えられる。一つは LCC の鎖長の増加によるものであり、炭素鎖が長くなることで Raman スペクトルがダウンシフトすることが実験的に確認されている^[23]。TEM による微細構造解析の結果、MWCNT に内包された LCC は炭素原子 100 個以上で構成されることが予想される。従って、本研究で用いた試料は 2000 cm^{-1} 付近に Raman スペクトルを示す LCC より炭素鎖が長く、ダウンシフトが生じたと考えられる。もう一つの原因は MWCNT が LCC を内包しているためであると考えられる。polyynes (C_{10}H_2) を単層 CNT に挿入した場合、 60 cm^{-1} ダウンシフトした報告があり^[24]、このダウンシフトを単層 CNT と LCC の相互作用に起因すると説明している。Raman スペクトルは分子の振動モードに密接に関係しており、LCC と CNT は相互作用が働いており、CNT が LCC の振動モードに影響を与えたことが推測される^[7, 24]。以上から、C-band が低波数側へシフトしている理由は、LCC の鎖長が長いこと及び MWCNT の最内層チューブと LCC 間でも相互作用が働くことに起因すると考えられる。

C-band の、G-band との相対強度により MWCNT 中の LCC の内包率を定性的に評価する方法が提案されており、相対強度が強いと LCC が多く内包されていると見積もることができる^[10]。**Fig. 4-3** に示された Raman スペクトルでは、C-band 強度は G-band 強度の 3 倍程強く、LCC の内包率が高いことが推測される。また、Lorentzian-Fitting 関数を用いてピーク分離を行うと、 1855 、 1842 、 1833 、 1791 cm^{-1} 付近のピークに分離できる。しかし、C-band は試料の測定場所により強度及び波数に幅広い分布を示しており、これは LCC の内包率及び LCC の鎖長さがそれぞれ異なることを意味する。

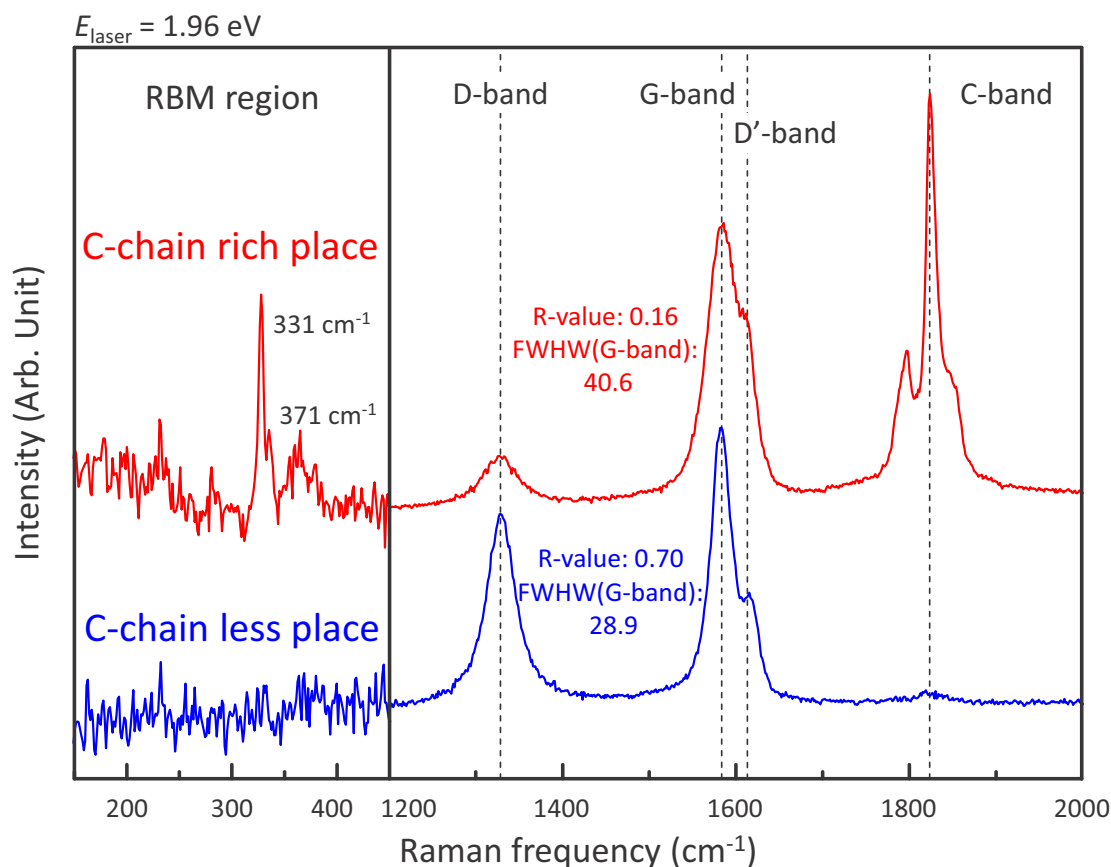


Fig. 4-4 LCC rich place と LCC less place における Raman スペクトルの比較

Fig. 4-4 に $100 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ の低波数領域を含めた Raman スペクトル ($E_{\text{laser}} = 1.96 \text{ eV}$) を示す。CNT の Raman スペクトルにおける $100 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ の低波数領域では、CNT 特有の直径方向の振動モードに起因する、Radial Breathing Mode (RBM) が現れる。RBM は CNT の直径や Chirality に強く依存し発現するため、CNT の直径や Chirality を見積もる時に用いられる。Fig. 4-4 の LCC rich place では RBM 領域に $331, 371 \text{ cm}^{-1}$ のピークが現れているが、LCC less place では RBM 領域にピークは見られない。そこで、孤立分散された単層 CNT は、CNT の直径を d 、RBM 周波数を ω_{RBM} とすると関係式、 $d = 223.75/\omega_{\text{RBM}}$ が成り立つ^[25]。また、単層 CNT 同士がバンドルを形成し van del Waals 相互作用が単層 CNT 間に働くと、孤立している単層 CNT に比べ RBM 周波数が $5 \sim 10\%$ 増加することが知られている^[26]。MWCNT の場合は、層間の相互作用により RBM 周波数が 5% 高周波側へシフトする^[27]。これらを考慮し、LCC rich place に現れたピークを直径に換算すると、それぞれ $0.70, 0.63 \text{ nm}$ となる。そこで、LCC less place においてこれらの RBM が見られず、LCC rich place のみこれらの RBM が発現したことから $0.6 \sim 0.7 \text{ nm}$ 程度の直径の小さい CNT のみ LCC を内包できることが示唆された。

また、一般的に、R-value (I_D/I_G)や G-band の半値幅は、炭素材料の結晶性を評価する有用なパラメータであり、R-value や G-band の半値幅が小さいほど、結晶性の向上を意味する^[28, 29]。しかし、LCC@MWCNT では、LCC rich place において LCC less place と比較し R-value が小さく G-band の半値幅が大きい。LCC rich place では、0.6 nm の細い直径を有する CNT が存在しており、一般的に直径の細い CNT は後述する共鳴 Raman 効果により G-band の強度が強い。そのため LCC rich place では LCC less place と比較し G-band が強く、相対的に D-band が弱くなったと考えられる。

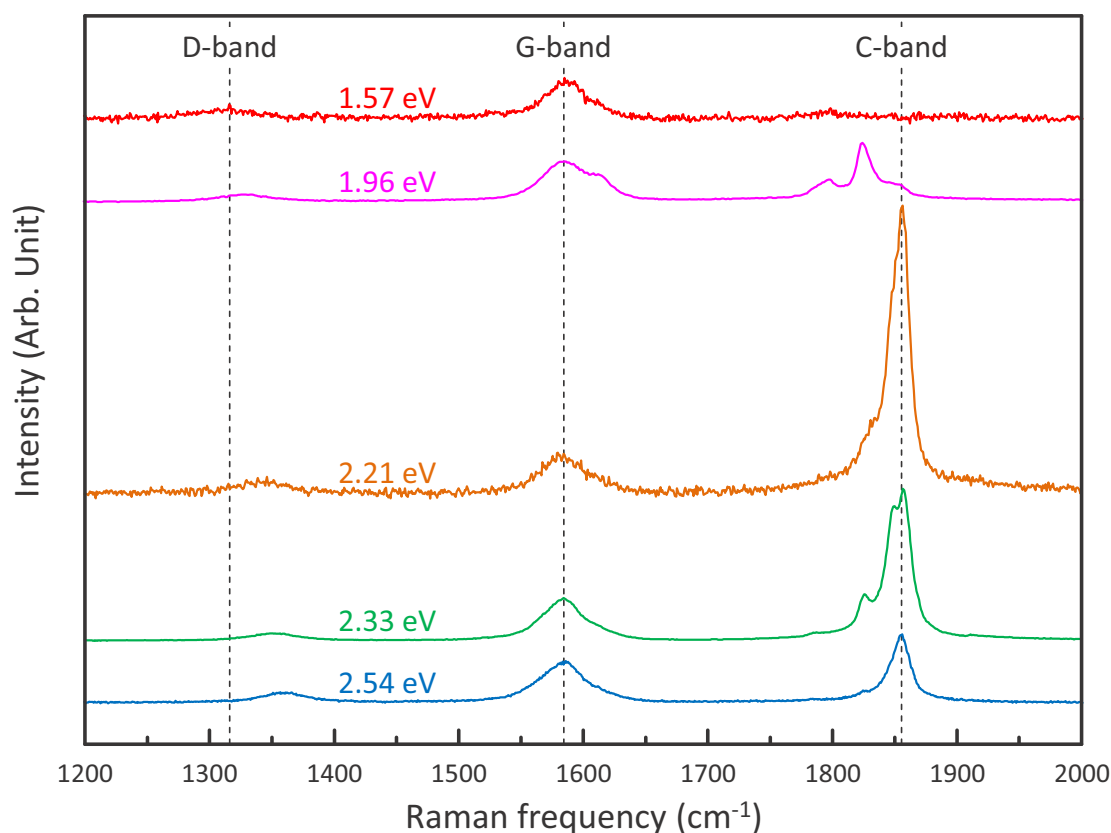


Fig. 4-5 C-band の励起エネルギー依存性

Fig. 4-5 に C-band の励起エネルギー依存性を示す。C-band は 2.21 eV において最も強い G-band に対する相対強度を示した。Raman 分光分析では、物質の有するエネルギーギャップと一致する励起エネルギーのレーザーを用いることで、より強い Raman スペクトルを得ることができる (共鳴 Raman 分光法)^[29, 30]。このように、2.21 eV で C-band が最大強度を示したのは、LCC が 2.21 eV 付近のエネルギーギャップを有することが予想される。そこで、LCC の鎖長 L と励起エネルギー E_{laser} は、 $E_{\text{laser}} \sim L^{-1}$ による定性的な見積もりが提案されている^[15, 31]。しかし、十分に長い LCC については上記の関係式への適用が困難であったが、Al-Backri らの計算により無限長の LCC (polyne、半導体)は 2.16 eV のエネルギーギャップ

を有することがわかった^[32]。この値は C-band が最大強度を示した 2.21 eV に非常に近い値であり、MWCNT の内部に存在する LCC は polyynes であると推測できる。

また、励起エネルギーに起因し D-band 及び C-band がシフトしていることがわかる。D-band は励起エネルギーに依存しシフトする傾向がみられ、特に、励起エネルギーの増加に伴い高波数側へシフトする。これは、二重共鳴 Raman 分光の原理^[33]で説明できる現象であり、D-band は励起エネルギーが 1 eV 増加すると 53 cm^{-1} 高波数側へシフトすることが実験的に確認されている^[34, 35]。およそ 1 eV のエネルギーの差を有する 1.58 eV と 2.54 eV における D-band の位置は、 1312 cm^{-1} から 1359 cm^{-1} と 47 cm^{-1} 高波数側へシフトしており、先行研究とほぼ一致する結果が得られた。また、1.96 eV と 2.21 eV の Raman スペクトルを比較すると、C-band がシフトしており、1.96 eV では 2.21 eV より低波数側に C-band が現れる。これは、短い LCC (高波数側)ほど C-C 間の結合が強くエネルギーギャップが大きいことや、長い LCC (低波数側)ほど C-C 間の結合が弱くエネルギーギャップが小さいことを示唆する^[15]。Fig. 4-3 の Raman スペクトルから、MWCNT の中には様々な長さの LCC が存在すると考えられ、それらが各励起波長に共鳴したと推測される。

4.3.2 LCC@MWCNT へホウ素ドーピング処理及び電気伝導性解析

Fig. 4-6 に未ドーピング試料及びホウ素ドーピング試料の HR-TEM 観察結果を示す。全ての試料に対し、1400 ~ 2200 °C の熱処理を施しても CNT 特有の円筒状構造を維持していることが確認できる。また、未ドーピング試料とホウ素ドーピング試料両方において、熱処理温度の上昇と共に内径が増大することが確認できた。未ドーピング試料では 2000 °C 以上の熱処理を施した時に内径の増大が顕著に見られた。2000 °C は一般的に炭素材料の黒鉛化が進行する温度であり、二層 CNT や三層 CNT について黒鉛化による CNT 同士の融合現象が報告されている^[36-38]。そのため、2000 °C 以上の熱処理を施した試料に見られる内径の増大は MWCNT 同士の融合現象に起因するのではないかと考えられる。一方、ホウ素ドーピング試料では、内径の増大が 1800 °C 以上の熱処理温度を施した試料にて顕著にみられた。炭素原子より 3 倍もの移動度を有するホウ素原子は、炭素材料の黒鉛化を促進させる働きがあると考えられている^[38, 39]。そのため、ホウ素源として添加した B_2O_3 により、MWCNT の黒鉛化が促進されると共に CNT 同士の融合現象が促進されたと考えられる。

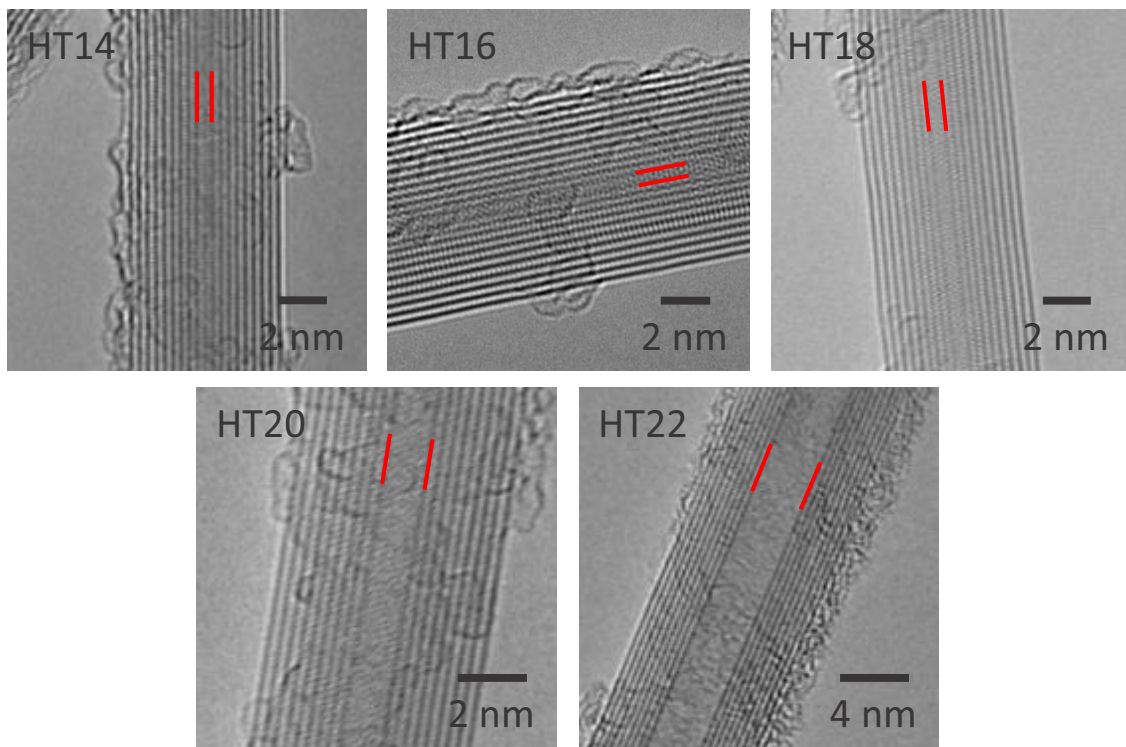


Fig. 4-6 未ドーブ試料の TEM 観察結果 (赤い補助線は最内層チューブを示す)

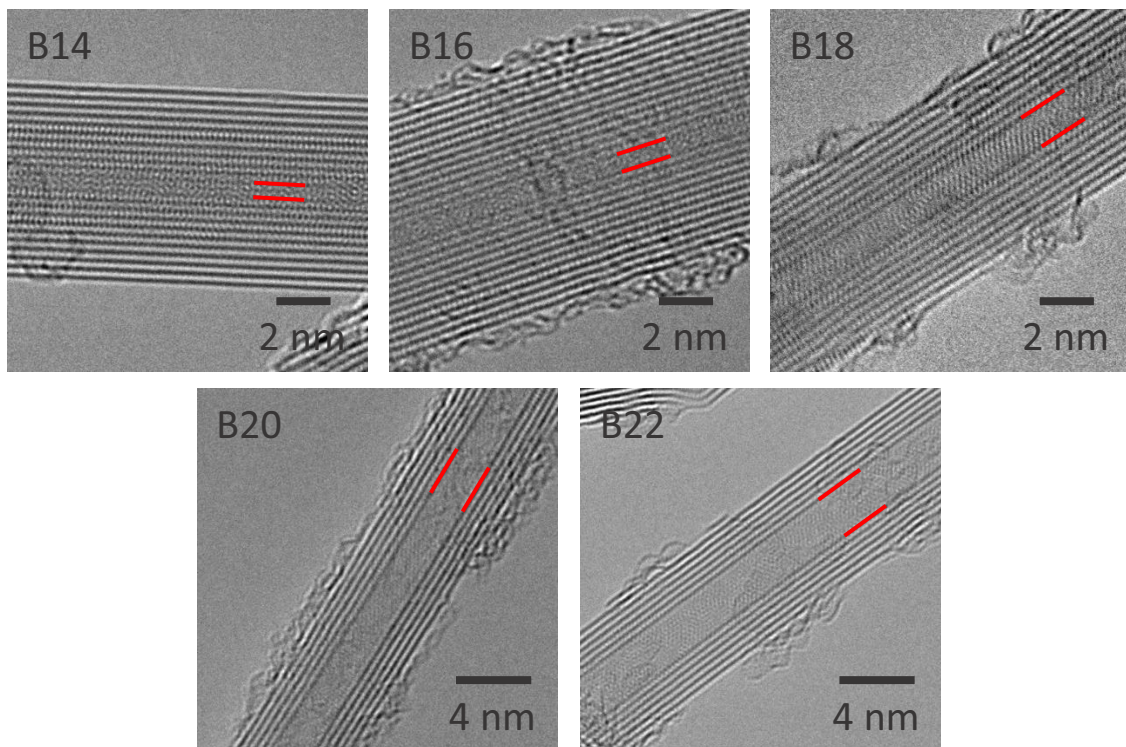


Fig. 4-7 ホウ素ドーブ試料の TEM 観察結果(赤い補助線は最内層チューブを示す)

Table 4-2 に XPS による未ドーピング試料及びホウ素ドーピング処理試料の表面元素分析結果を示す。まず、Pristine ではホウ素が 0.44 at% 検出されており、これは MWCNT 合成時に黒鉛電極に含まれたホウ素であると考えられる。Pristine に含まれるホウ素は、後述する B 1s スペクトルから、固溶置換型ではなく酸化物の形で存在することが確認できた。Pristine に微量のホウ素が残存していたにも関わらず、ホウ素の除去処理をせず熱処理を施したため、未ドーピング試料でもホウ素が検出されたと考えられる。しかし、ホウ素ドーピング試料は 10 wt% の B_2O_3 を添加し熱処理を施しており、未ドーピング試料と比較して酸素及びホウ素の量が多く、六角網面への固溶置換型ホウ素はおおよそ 4 倍存在することが確認された。そのため、ホウ素ドーピング試料は未ドーピング試料よりホウ素の影響が大きいと考えられる。

Table 4-2 未ドーピング試料及びホウ素ドーピング試料の元素分析結果

Sample I.D.	Element composition (at%)			Substitutional B (at%)
	C	O	B	
Pristine	95.1	4.48	0.44	-
HT14	98.6	1.11	0.32	0.022
HT16	99.4	0.29	0.31	0.042
HT18	99.6	0.17	0.24	0.038
HT20	99.7	0.11	0.23	0.043
HT22	99.7	0.10	0.22	0.043
B14	95.1	4.27	0.64	0.051
B16	97.1	2.34	0.56	0.159
B18	98.9	0.56	0.52	0.170
B20	98.6	0.77	0.62	0.185
B22	98.4	0.94	0.65	0.203

Fig. 4-8 に B 1s スペクトルを示す。B 1s スペクトルは熱処理温度の上昇に伴いスペクトルの形状が変化していることがわかる。Pristine 及び熱処理温度が 1400 ~ 1800 °C の試料 (HT14、HT16、HT18、B14、B16、B18) では、結合エネルギー 190 eV 付近にピークが存在しており、部分的にまたは完全に酸化されたホウ素 (BC_2O 、 BCO_2) またはドーパントとして混合した B_2O_3 に由来すると考えられる^[40]。また、MWCNT を構成する炭素六員環は比較的安定であることから、炭素六角網面の格子内に BC_2O あるいは BCO_2 は形成されないと考えられる。

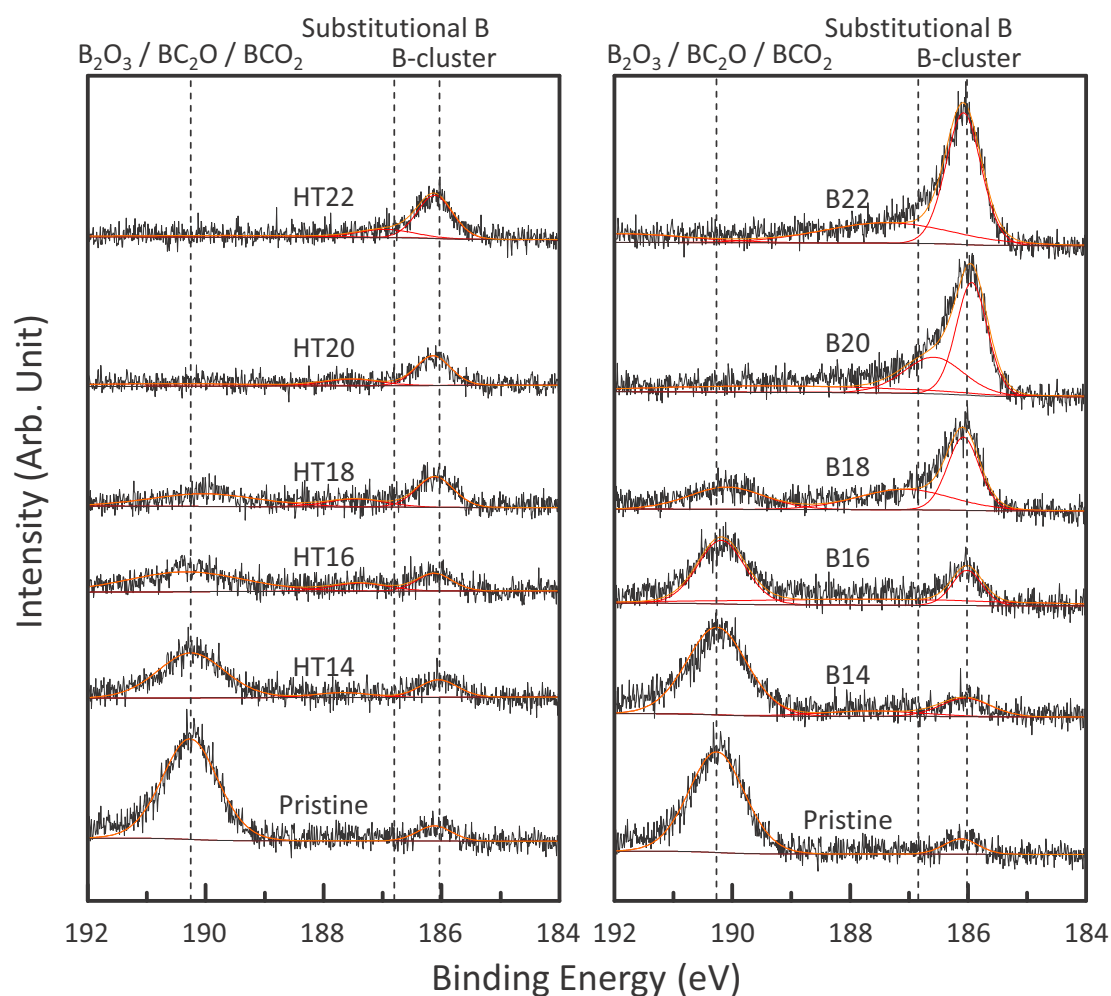


Fig. 4-8 未ドーブ試料及びホウ素ドーブ試料の B 1s 領域

そのため、ホウ素酸化物 (B_2O_3 、 BC_2O 及び BCO_2) は、MWCNT の表面に存在すると考えられる。熱処理温度を上昇させると、B 1s スペクトルの低結合エネルギー側にピークが現れる。結合エネルギー186 eV 付近に存在するピークは、ホウ素クラスターに起因すると考えられ、表面に存在していたホウ素酸化物が熱処理温度上昇に伴い変化したと推測できる。また、熱処理温度の上昇と共に結合エネルギー187 eV 付近にピークが見られるようになり、ホウ素が CNT の格子中に固溶置換し、 BC_3 が形成されたと考えられる。熱処理温度の上昇に伴い固溶置換されたホウ素の量が増え、これはドーブ温度の上昇によりホウ素の拡散速度が上昇したためと考えられる。また、固溶置換されたホウ素の量に着目すると、ホウ素ドーブ試料は未ドーブ試料と比較しおよそ 4 倍の固溶置換型ホウ素が存在することが確認された。

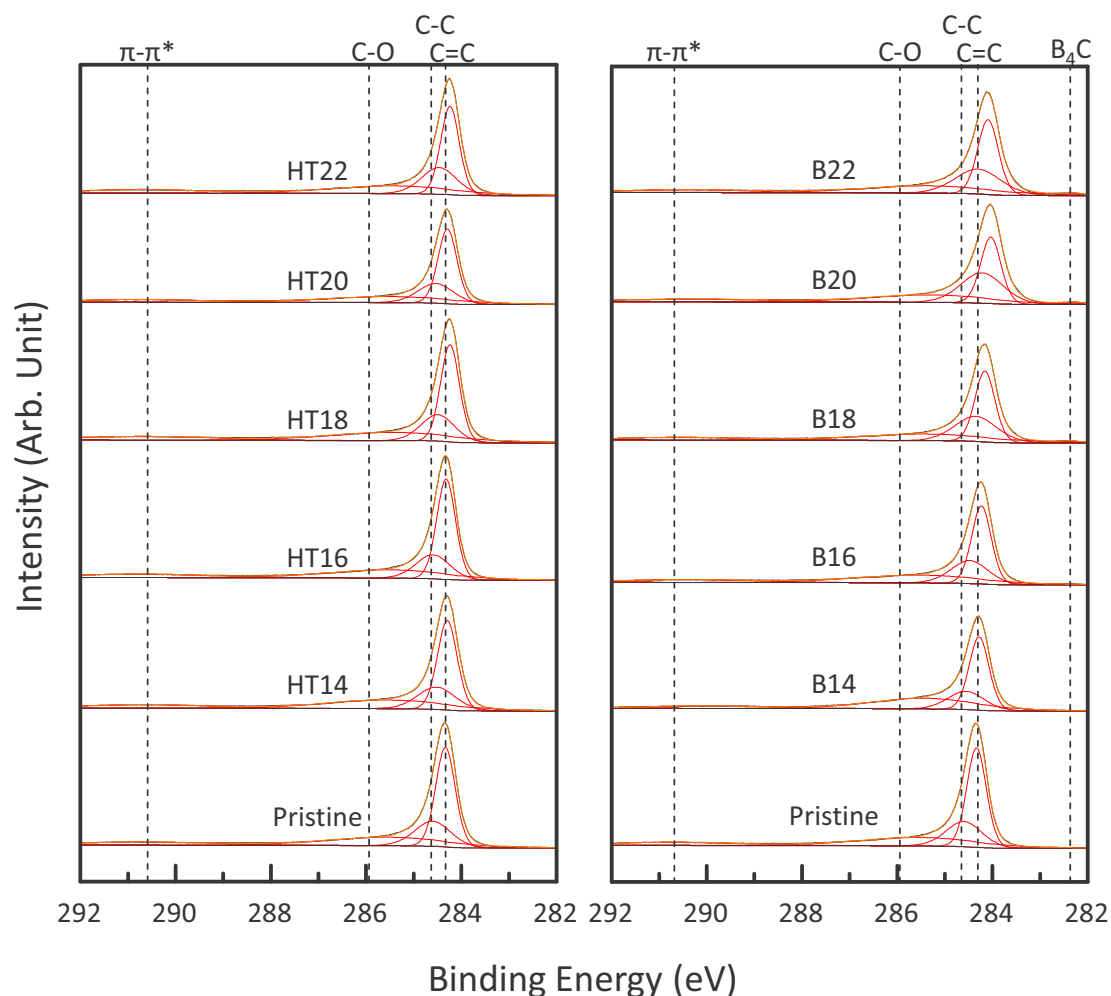


Fig. 4-9 未ドーブ試料及びホウ素ドーブ試料の C 1s 領域

Fig. 4-9 に C 1s スペクトルを示す。C 1s スペクトルでは、 sp^2 結合を含む炭素原子に起因する 284 eV 付近の強いピーク及び sp^3 結合を含む炭素原子に起因する 285 eV 付近のピークが観察された^[41, 42]。また、熱処理温度が上昇しても C 1s スペクトルの 286 eV 付近のピークには変化が見られないことから、 B_2O_3 中の酸素による MWCNT の構造変化はほとんどないと考えられる。また、284 eV 付近の炭素原子の sp^2 結合によるピークは、熱処理温度の上昇と共に低結合エネルギー側へシフトしていることが確認できる。このシフトは、炭素とホウ素が結合することによるフェルミ準位の低下に起因すると考えられ^[43]、熱処理温度の上昇と共にホウ素ドーピングが進行していることが確認される。以上、C 1s スペクトルの低結合エネルギー側へシフトと BC_3 に対応するピークから、CNT の格子中にホウ素が拡散していることが確認できた。

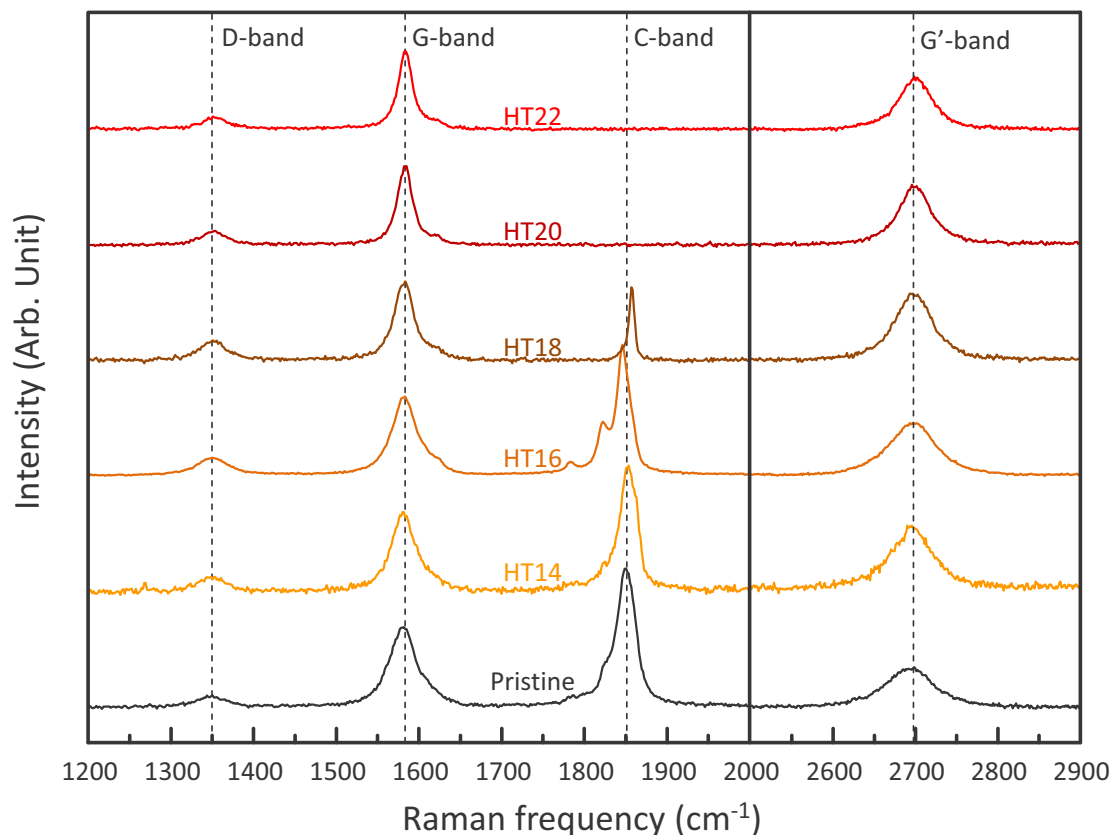


Fig. 4-10 未ドーブ試料の Raman 分光分析

Fig. 4-10 に、未ドーブ試料の Raman 分光分析結果を示す。Pristine と HT14 は Raman スペクトルの形状に大きな違いはなく、CNT 及び LCC の構造変化はほとんど見られない。HT16 では、C-band について Pristine 及び HT14 と比べピーク位置がダウンシフトしており、更に、低波数側に新たなピークが現れた。LCC の Raman スペクトルは、LCC を構成する炭素原子が多くなると低波数側へシフトする。従って、HT16 での C-band のシフト及び低波数側ピークの発現は LCC の鎖長がより長くなったことが考えられる。HT18 では、C-band のピーク強度の減少が見られ、処理温度の 2000 °C 以上の試料からは、C-band が消失した。C-band の消失については二つの理由が考えられる。一つ目は LCC の熱耐性である。先行研究では、この C-band の消失を LCC の熱耐性により説明しているが^[44]、一方で LCC は 3000 °C 程度の高温でも安定するといった報告もあり^[45-49]、議論の余地がある。二つ目は、MWCNT の内径の増大である。TEM 観察結果から 2000 °C では MWCNT の内径の増大が確認されている。LCC が存在するためには 0.7 nm 程度の内径を有する MWCNT が必要であるが、内径の増大により、LCC は 1 次元構造を保てず、cross-linking 反応により sp^2 炭素へ変化したと推測できる。

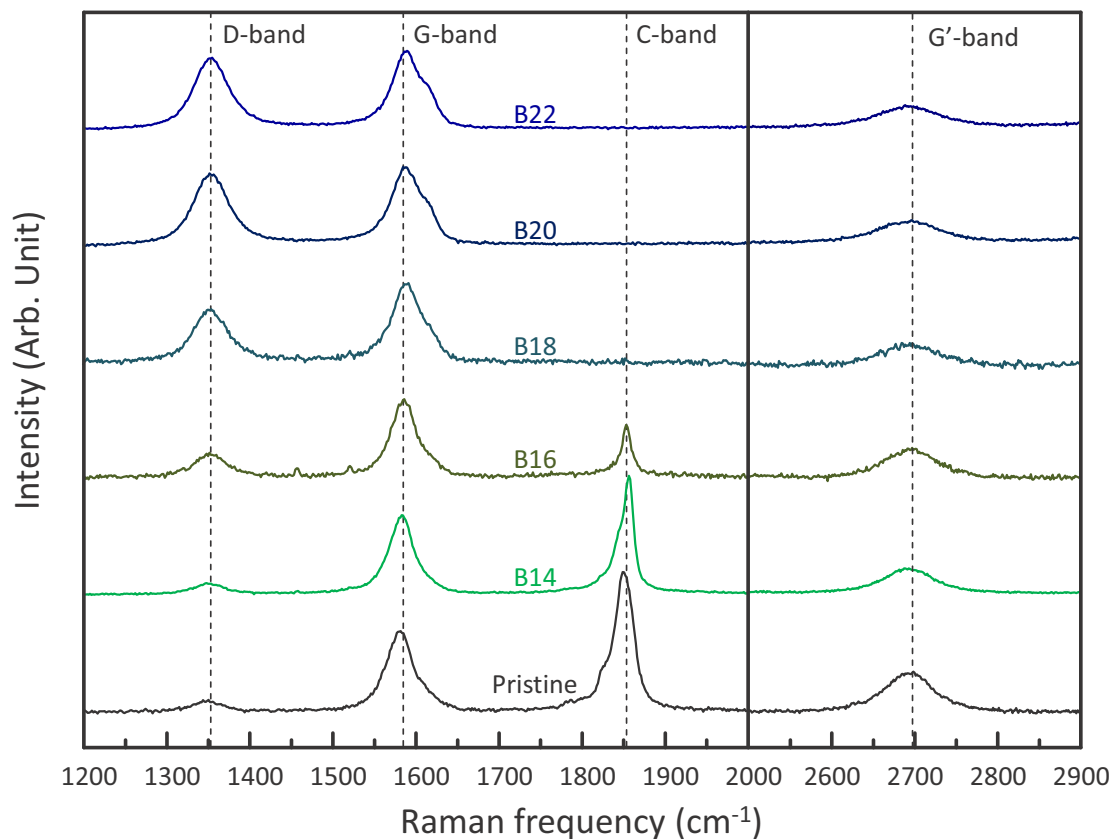


Fig. 4-11 ホウ素ドーブ試料の Raman 分光分析

Fig. 4-11 に、ホウ素ドーブ試料の Raman 分光分析結果を示す。Pristine と B14 は Raman スペクトルの形状に大きな違いが見られず、CNT 及び LCC の構造変化は見られない。一方、B16 では C-band のピーク強度の減少が見られ、熱処理温度 1800 °C 以上の試料では、C-band が消失した。また、1800 °C は、TEM 観察結果で述べたように、MWCNT の内径の増大が顕著に見られ始めた温度である。未ドーブ試料及びホウ素ドーブ試料、両方において MWCNT の内径の増大が顕著に見られた温度で LCC が消失していることから、C-band の消失は LCC 自身の耐熱性による現象でなく、MWCNT の内径増大による現象であると示唆された。また、1800 °C 以上の熱処理を施した試料では D-band の増加が顕著に見られる。この D-band の増加は、炭素六角網面へホウ素の固溶置換が進行したことを示唆している。ホウ素が炭素六角網面へ固溶置換すると BC_3 を形成する。この時 B-C 間の距離が C-C 間の距離より 0.5 %長くなり歪みが生じるため、D-band が増加する^[50, 51]。更に、G'-band は未ドーブ試料に比べ強度が低く、これはホウ素ドーブによる影響と考えられる。このことから、D-band の強度が強い 1800 °C 以上の試料について、ホウ素のドーブが十分に進行していることが考えられるが、内径の増大により C-band が消失しており、当初狙いとしていたホウ素ドーブによる LCC の挙動の変化は観察できなかった。

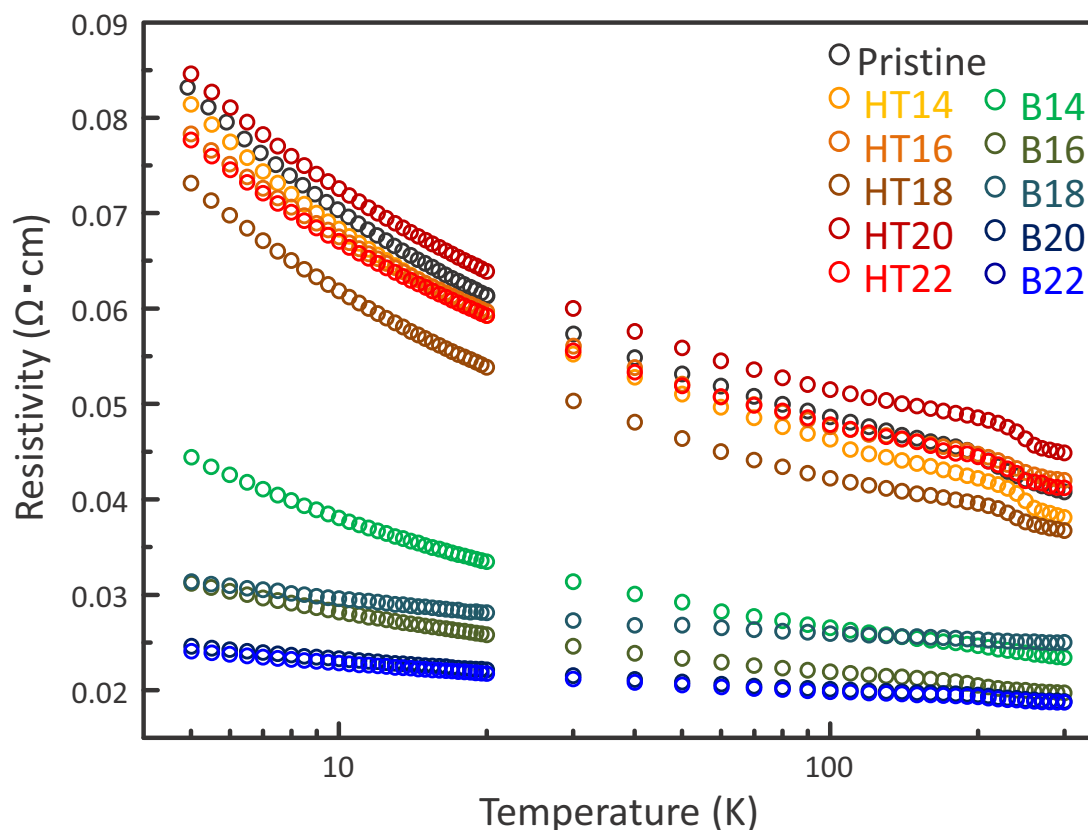


Fig. 4-12 未ドーピング試料及びホウ素ドーピング試料の抵抗率の温度依存性

LCC@MWCNT の電気伝導メカニズムは、LCC を内包する CNT の影響を大いに受けると考えられる。CNT の電気伝導性は Chirality 及び層数に強く影響され、本研究で用いる MWCNT は層数にばらつきがあり Chirality の制御がされていない。そのため、バルク状での電気伝導特性を測定し、電気伝導性に影響を与えるパラメータの平均化を図った。ここで用いたバッキーペーパーは CNT バンドルが複雑に絡み合った凝集体であり、隣接する CNT の間の接触抵抗に大きく影響を受ける。更に、試料中には、半導体型/金属型 CNT が混在しているため、系全体に対する電気抵抗率の温度依存性は純粋な金属とは異なり、半導体的な振る舞いを示す。

Fig. 4-12 に各試料における抵抗率の温度依存性を示す。全ての試料において、温度が下がると共に抵抗率が増加し半導体的振る舞いを示した。各試料における電気伝導メカニズムを定量的に評価するため、 W (Reduced Activation Energy) を次式により求めた。

$$W(T) = -\frac{d \ln(\rho(T))}{d \ln(T)} = p \left(\frac{T_0}{T}\right)^p \propto T^{-p} \quad (4.1)$$

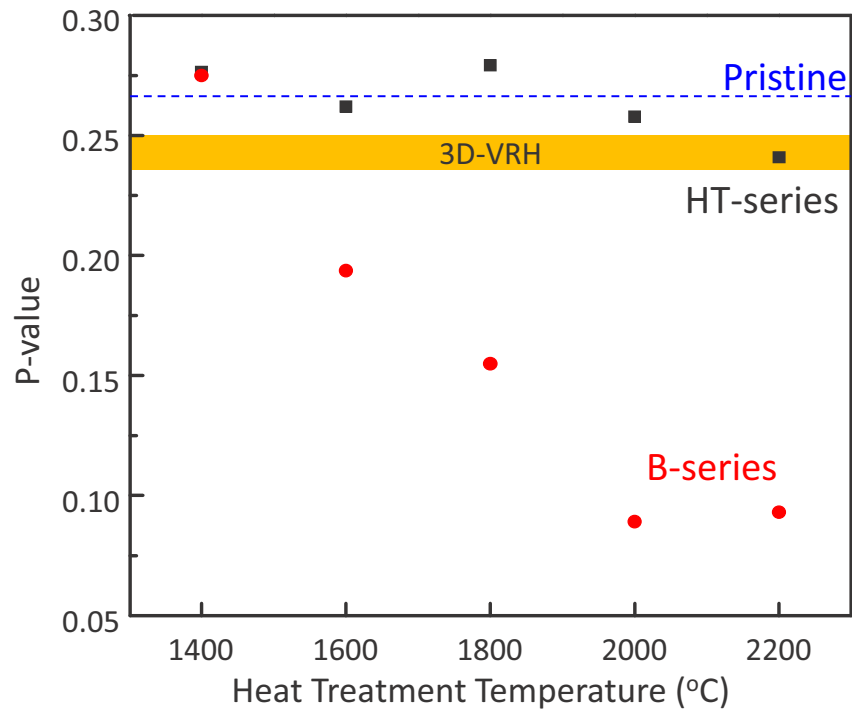


Fig. 4-13 各試料の p-value

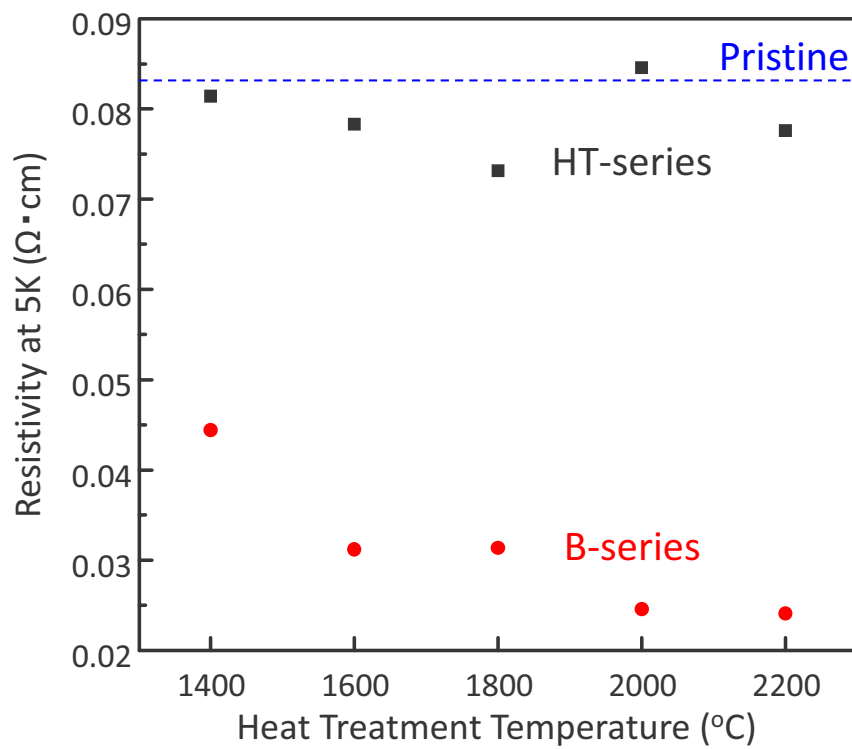


Fig. 4-14 5 K における各試料の電気抵抗率

更に、 W を温度 T に対してプロットするとその傾きから p -value を算出し (Fig. 4-13)、 p -value から各試料における伝導電子の次元性を解析した^[52-54]。 p -value が正となる領域は絶縁体領域 (Insulator regime)、0 となる領域は臨界領域 (Critical regime)、負となる領域は金属領域 (Metal regime) であると考えられる。 p -value は $p = 1/(1+d)$ の関係式が成り立ち、 p -value により絶縁体領域における可変領域ホッピング (Variable Range Hopping: VRH) の次元 d を求めることができる。従って、 $p = 0.5$ 、 0.33 、 0.25 はそれぞれ Efros-Shklovskii 型の Coulomb ギャップに由来する可変領域ホッピング (CG-VRH) 及び Mott 型の 2 次元、3 次元ホッピング (2D-VRH、3D-VRH) に対応する。Pristine 及び未ドーブ試料については、H22 を除いて p -value が 0.25 と 0.3 の間に存在しており、その電気伝導メカニズムが 2D-VRH と 3D-VRH の中間的であることが示唆された。H22 は p -value が 0.25 より小さく、3D-VRH に従う電気伝導メカニズムである。未ドーブ試料は Pristine と比較し p -value にほとんど変化がなく、熱処理による電気伝導メカニズムの変化は少ないと考えられる。また、LCC が消失する 2000 °C 前後においても VRH の次元に変化は現れず、LCC による電気伝導メカニズムの変化を確認することはできなかった。一方、ホウ素ドーブ試料では、B14 が 2D-VRH と 3D-VRH の中間的な電気伝導メカニズムであり、B16~B22 が 3D-VRH に従う電気伝導メカニズムであることが示唆された。ホウ素ドーブ試料は、熱処理温度の上昇と共に p -value が低下し 0 に近づくことから、電気伝導メカニズムが金属的に変化することがわかる。これは、XPS の測定結果で述べたように、MWCNT へのホウ素ドーピングによる不純物準位の形成及びフェルミ準位の低下によるフェルミ準位上の状態密度の増大に起因すると推測される。ホウ素ドーブ試料で、LCC が消失する 1800 °C 前後で p -value が低下しているが、これは MWCNT へのホウ素ドーピングに起因すると考えられ、LCC の影響であるとは考えにくい。従って VRH の次元からは MWCNT に内包されている LCC の影響を確認することはできなかった。

Fig. 4-14 に各試料における 5 K での電気抵抗率を示す。未ドーブ試料では、熱処理温度の上昇に伴い電気抵抗率が低下する傾向が見られる。しかし、 2000 °C の熱処理を施した試料では電気抵抗率の増加が見られた。 2000 °C では、MWCNT の内径の拡大に伴い LCC が消失した温度であり、この電気抵抗率の増加は LCC の消失に関係付けることができる。また、ホウ素ドーブ試料でも、熱処理温度の上昇と共に電気抵抗率が低下する傾向が見られる。また、LCC が消失した 1800 °C においてわずかに電気抵抗率が増加 (0.0312 から $0.0314 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) したが、未ドーブ試料程度の変化は見られなかった。これはホウ素ドーブによる電気伝導性向上が支配的であることを意味する。

以上、LCC 消失による電気伝導メカニズムの変化は見られなかったものの、LCC の消失に伴う電気抵抗率の増加が見られ、LCC が MWCNT の電気伝導性を向上させる可能性が見出された。

4.4 結言

本章では、TEM 観察及び Raman 分光分析により LCC を内包する多層 CNT について構造解析を行った。TEM 観察では、MWCNT の内部に 20 nm を超える LCC を内包することが確認でき、LCC の存在が最内層チューブの直径に大きく依存することがわかった。TEM シミュレーションを行うことにより、CNT 中の LCC の存在有無を確認するためには、ラインプロファイルを利用することが効果的であることを示した。Raman 分光分析では、従来の黒鉛系ナノカーボン材料には見られない、 1850 cm^{-1} 付近の強いピークが見られ、TEM 観察結果及び先行研究から、MWCNT 内部の LCC に起因することが考えられる。RBM 領域において、LCC rich place と LCC less place を比較し LCC の存在が MWCNT の内径に依存することを支持する結果が得られた。また、MWCNT 内部の LCC は 2.21 eV 付近のバンドギャップを有すると予想され、これは理論計算された polyynes のバンドギャップと一致することがわかった。

LCC@MWCNT における LCC と CNT の相互作用解析を狙いとし、CNT の電子構造に大きな変化を与えられるホウ素ドーピングを行った。XPS では、B 1s スペクトルに固溶置換型ホウ素に起因するピークが現れ、C 1s スペクトルにおける C=C 構造に起因するピークのダウンシフトにより MWCNT 表面に固溶置換型ホウ素が導入されたことを確認できた。TEM 観察及び Raman 分光分析から、MWCNT の内径が拡大する温度帯と C-band 消失の温度帯が一致することから、LCC は MWCNT の内部空間に起因する構造依存性を有することが明らかになった。しかし、ホウ素ドーピングが十分進行していると判断される試料において C-band が消失していたため、狙いとした、LCC と CNT の相互作用解析までには至らなかった。

最後に、LCC@MWCNT の電気伝導メカニズムを解析するために、ホウ素ドーピング処理を施した試料に対し $5\sim 300\text{ K}$ での温度範囲における電気抵抗率を測定した。LCC 消失に起因する電気伝導メカニズムの変化は現れなかったが、LCC の消失に伴い電気抵抗率が増加し、MWCNT 内部の LCC は、MWCNT 系全体の電気伝導性を向上させる可能性を見出した。LCC が MWCNT 電気伝導性向上に寄与しているにも関わらずその電気伝導メカニズムに違いが現れなかった原因としては、MWCNT の外層が主な導電パスであるためだと考えられる。MWCNT は、黒鉛と同様に面内の導電性は優れているが、層間の導電性は低いといった異方性を有している。そのため、内部にまでキャリアが伝わりにくく外層が主な導電パスとして働き、LCC の影響が現れにくいと考えられる。従って、LCC の影響を詳細に解析するためには、層数や Chirality が制御された CNT を用いることが望まれる。

第 4 章 参考文献

- [1] M. Liu, V.I. Artyukhov, H.K. Lee, F. Xu and Boris I. Yakobson; *ACS Nano* **7**, 10075 (2013)
- [2] Y. Zhang, Y. Su, L. Wang, E.S.-W. Kong, X.S. Chen and Y. Zhang; *Nanoscale Research Letters* **6**, 577 (2011)
- [3] Y. Tobe, T. Wakabayashi, Carbon-rich compounds: acetylene-based carbon allotropes. In: F. Diederich, P.J. Stang, R.R. Tykwinski editors. **Acetylene chemistry, chemistry, biology and material science**, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 387-426 (2005)
- [4] A.D. Slepko, F.A. Hegmann, S. Eisler, E. Elliott and R.R. Tykwinski; *J. Chem. Phys.* **120**, 6807 (2004)
- [5] S. Shiraishi, T. Kobayashi and A. Oya; *Chemistry Letters* **34**, 1678-1679 (2005)
- [6] L. Ravagnan, F. Siviero, E. Salis, P. Piseri, P. Milani, C. Lenardi, A. Li Bassi, C.S. Casari, C.E. Bottani, p.15 in F. Cataldo, editor. **Polyynes: Synthesis, properties and applications**, Boca Raton: CRC Taylor & Francis (2006)
- [7] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno and T. Suzuki; *Phys. Rev. Lett.* **90**, 187401 (2003)
- [8] M. Jinno, S. Bandow and Y. Ando; *Chem. Phys. Lett.* **398**, 256 (2004)
- [9] V. Scuderi, S. Scalese, S. Bagiante, G. Compagnini, L. D'Urso and V. Privitera; *Carbon* **47**, 2134 (2009)
- [10] L. Sheng, A. Jin, L. Yu, K. An, Y. Ando and X. Zhao; *Materials Letters* **81**, 222 (2012)
- [11] N.F. Andrade, T.L. Vasconcelos, C.P. Gouvea, B.S. Archanjo, C.A. Achete, Y.A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M.S. Dresselhaus and A.G. Souza Filho; *Carbon* **90**, 172 (2015)
- [12] Á. Ruzsnyák, V. Zólyomi, J. Kürti, S. Yang, and M. Kertesz; *Phys. Rev. B* **72**, 155420 (2005)
- [13] Y.A. Kim, S. Aoki, K. Fujisawa, Y.-I. Ko, K.-S. Yang, C.-M. Yang, Y.C. Jung, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones and M.S. Dresselhaus; *J. Phys. Chem. C* **118**, 4454 (2014)
- [14] Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi and M. Endo; *Carbon* **50**, 4588 (2012)
- [15] C. Fantini, E. Cruz, A. Jorio, M. Terrones, H. Terrones, G. Van Lier, J-C Charlier, M.S. Dresselhaus, R. Saito, Y.A. Kim, T. Hayashi, H. Muramatsu, M. Endo and M.A. Pimenta; *Phys. Rev. B* **73**, 193408 (2006)
- [16] S. Sawada and N. Hamada; *Solid State Communications* **83**, 917 (1992)
- [17] A. Calzolari, N. Marzari, I. Souza and M.B. Nardelli; *Phys. Rev. B* **69**, 035108 (2004)
- [18] 伊与田正彦. **炭素の辞典**. 株式会社朝倉書店 (2007)
- [19] T. Hayashi, H. Muramatsu, Y.A. Kim, H. Kajitani, S. Imai, H. Kawakami, M. Kobayashi, T.

- Matoba, M. Endo, M.S. Dresselhaus; *Carbon* **44**, 1130 (2006)
- [20] V.W. Brar, Ge.G. Samsonidze M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, A.G. Souza Filho and A.Jorio; *Phys. Rev. B* **66**, 155418 (2002)
- [21] A. Cupolillo, M. Castriota, E. Cazzanelli, L. Caputi, C. Giallombardo, G. Mariotto and L. Papagno; *J. Raman Spectrosc.* (2008)
- [22] H. Tabata, M. Fujii and S. Hayashi; *Chem. Phys. Lett.* **420**, 166 (2006)
- [23] H. Tabata, M. Fujii, S. Hayashi, T. Doi and T. Wakabayashi; *Carbon* **44**, 3168 (2006)
- [24] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata and H. Shinohara; *Chem. Phys. Lett.* **428**, 356 (2006)
- [25] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E. Richter and P.C. Eklund; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3779 (1998)
- [26] L. Henrard, E. Hernández, P. Bernier and A. Rubio; *Phys. Rev. B* **60**, R8521 (1999)
- [27] H. Kataura, Y. Achiba, X. Zhao, and Y. Ando; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **593**, 113 (2000)
- [28] 炭素材料学会. 最新の炭素材料実験技術 (分析・解析編). サイペック株式会社 (2001)
- [29] 濱口宏夫, 平川暁子編. ラマン分光法. 学会出版センター (1998)
- [30] 野口巧. 共鳴ラマン分光法. 北海道大学 (2009)
- [31] J. Kastner, H. Kuzmany, L. Kavan, F.P. Dousek and J.Kuerti; *Macromolecules* **28**, 344 (1995)
- [32] A. Al-Backri, V. Zolyomi and C.J. Lambert; *J. Chem. Phys.* **140**, 104306 (2014)
- [33] 齋藤理一郎; *炭素* **205** (2002)
- [34] C. Thomsen and S. Reich; *Physical Review Letters* **85**, 5214 (2000)
- [35] R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus and M.A. Pimenta; *Phys. Rev. Lett.* **88**, 027401 (2001)
- [36] M. Endo, T. Hayashi, H. Muramatsu, Y.-A. Kim, H. Terrones, M. Terrones and M.S. Dresselhaus; *Nano Lett.* **4**, 1451 (2004)
- [37] S. Zhao, Y. Miyata, H. Shinohara and R. Kitaura; *Carbon* **71**, 159 (2014)
- [38] G. Henning; *J. Chem. Phys.* **42**, 1167 (1965)
- [39] H. Muramatsu, T. Hayashi, K. Fujisawa, T. Tojo, Y.-I. Ko, A. Morelos-Gomez, K.-S. Yang, Y.A. Kim, M. Endo, M. Terrones and M.S. Dresselhaus; *RSC Adv.* **3**, 26266 (2013)
- [40] S. Jacques, A. Guette, X. Bourrat, F. Langlais, C. Guimon and C. Labrugere; *Carbon* **34**, 1135 (1996)
- [41] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle and R.H. Friend; *J. Phys. Chem. B* **103**, 8116 (1999)
- [42] H. Murphy, P. Papakonstantinou and T.I.T. Okpalugo; *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 715 (2006)
- [43] Y.A. Kim, K. Fujisawa, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, T. Fujimori, K. Kaneko, M. Terrones, J. Behrends, A. Eckmann, C. Casiraghi, K.S. Novoselov, R. Saito and M.S. Dresselhaus; *ACS Nano* **6**, 6293 (2012)

-
- [44] M. Jinno, Y. Ando, S. Bandow, J. Fan, M. Yudasaka and S. Iijima; *Chem. Phys. Lett.* **418**, 109 (2006)
- [45] V.I. Kasatochkin, V.V. Korshak, Y.P. Kudryavtsev, A.M. Sladkov and I.E. Sterenberg; *Carbon* **11**, 70 (1973)
- [46] A.G. Whittaker and P.L. Kintner; *Carbon* **23**, 255 (1985)
- [47] A.G. Whittaker and P.L. Kintner; *Science* **165**, 589 (1969)
- [48] A.G. Whittaker; *Science* **200**, 763 (1978)
- [49] A.G. Whittaker, E.J. Watts, R.S. Lewis and E. Anders; *Science* **209**, 1512
- [50] M. Endo, T. Hayashi, S.-H. Hong, T. Enoki and M.S. Dresselhaus; *J. Appl. Phys.* **90**, 5670 (2001)
- [51] A. Eckmann, A. Felten, I. Verzhbitskiy, R. Davey, C. Casiraghi; *Phys. Rev. B* **88**, 035426 (2013)
- [52] R. Menon, C.O.Yoon, D. Moses, A.J. Heeger and Y. Cao; *Physical Review B* **48**, 17685 (1993)
- [53] J. Vavro, J.M. Kikkawa and J.E. Fischer; *Physical Review B* **71**, 155410 (2005)
- [54] P.M. Vora, P. Gopu, M. Rosario-Canales, C. R. P´erez, Y. Gogotsi, J.J. Santiago-Avil´es and J.M. Kikkawa; *Physical Review B* **84**, 155114 (2011)

第 5 章 一次元炭素鎖を内包する単層カーボン ナノチューブの電気伝導特性

5.1 緒言

一次元炭素鎖 (Linear Carbon Chains: LCC)は、優れた機械強度^[1,2]、バンドギャップ制御^[3,4]、高い電子輸送特性^[1,5]が期待されていることから、次世代の電子デバイスへの応用が考えられている^[1-5]。LCC は *sp* 混成軌道で構成されており、三重結合と単結合が交互に並ぶ polyene 型と二重結合が並ぶ cumulene 型が存在する^[6]。LCC は、レーザー蒸着法^[7,8]、化学的重合^[9]、グラフェンやカーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes: CNT)を削って成形する方法^[10,11]、CNT の中空構造に閉じ込める方法 (LCC@CNT)^[12-15]など様々な方法で合成されてきた。特に、CNT の中空構造に存在する LCC は CNT によって酸素・水分などの外部環境から保護されており、安定性が優れる^[16-18]。TEM 中で孤立した LCC の電気伝導特性を測定しているが、ジュール発熱や電子線等の環境により LCC の構造が変化していた^[19]ことを考えると、分子間相互作用 (van der Waals interaction) によって LCC の直鎖状構造を安定させる CNT は特に有用だと言える。

CNT はカイラリティ (Chirality)によってそれぞれ電子状態が異なるため、内部に閉じ込められている LCC は Chirality によってそれぞれ異なる分子間相互作用や電荷移動が起こると考えられる^[12-15]。実験的に、Raman 分光分析は CNT と LCC の相互作用を解析できる効果的なツールであり、様々な解析が行われてきた。例えば、閉じ込められた LCC の Raman ピークは 1800-2100 cm^{-1} に現れる^[12-15]。これは CNT の Chirality に依存した LCC と CNT 間の相互作用及び LCC 自身の長さによるものである^[20,21]。しかしながら、4 章で初めて LCC@CNT の電気伝導性の評価をするまで、LCC@CNT の電荷移動や電子輸送特性等の実験的な研究は行われておらず、理論的にも研究が進んでいない。

本章では、単層 CNT (Single-Walled Carbon Nanotubes: SWCNT)の内部に存在する LCC の電子状態また量子化コンダクタンスを明らかにするために第一原理法による計算を行った。SWCNT は直径が 0.7 nm 付近である(5,5)、(6,4)、(9,0)、(7,4)の Chirality を選定した。

5.2 計算条件

本章では、全方向 (x, y, z axes) に対して周期境界条件の元で LCC@SWCNT の電気伝導特性を計算するために、Density Functional Theory (DFT)^[22,23] と the Non-Equilibrium Green's Function (NEGF) 法^[24,25]、Landauer's formula^[26]を用いた。**Fig. 5-1** に示したように、計算モデルは中心の散乱領域と左右の半無限電極部の三つの領域に分けられる。先行研究から polyynes の炭素原子間の結合距離は $d_{\text{poly-single}}=0.151$ nm と $d_{\text{poly-triple}}=0.122$ nm に、cumulene の炭素原子間結合距離は $d_{\text{cumu-double}}=0.137$ nm に設定した^[27]。またグラフェンシートでの炭素原子間距離を 0.142 nm とし^[28]、(5,5)、(6,4)、(9,0)、(7,4)の Chirality を持つ SWCNT のモデルを作成した。直径はそれぞれ 0.679、0.683、0.705、0.755 nm である。計算における単位セルは、SWCNT と内包されている LCC の長さが 0.5%の許容範囲内で一致するように選定した。長方形のスーパーセルは a [Å] $\times 25$ Å $\times 25$ Å (a は単位セルの縦軸方向)を用いた。

作製したモデルの量子化コンダクタンスは、Open source Package for Material eXplorer (OpenMX) ver. 3.6 code^[29]を用いて計算を行った。このプログラムでは交換相関関数には局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA)^[30]、ノルム保存型擬ポテンシャル (norm conserving pseudopotentials)^[31]を適用している。本章では、グラファイトの格子定数 2.46 Å を有する炭素系材料に束縛状態を与えるために LDA を選定した^[32]。また、カットオフエネルギーは 200 eV とし、エネルギー収束基準を 10^{-10} Hartree にした。また隣接するセル間の電子的相互作用を防ぐために、 a 軸を除いて真空層を周期方向に ~ 20 Å に設定した。全てのモデルには $200 \times 1 \times 1$ の k -point grids を使用し、電子温度は 300 K に設定した。

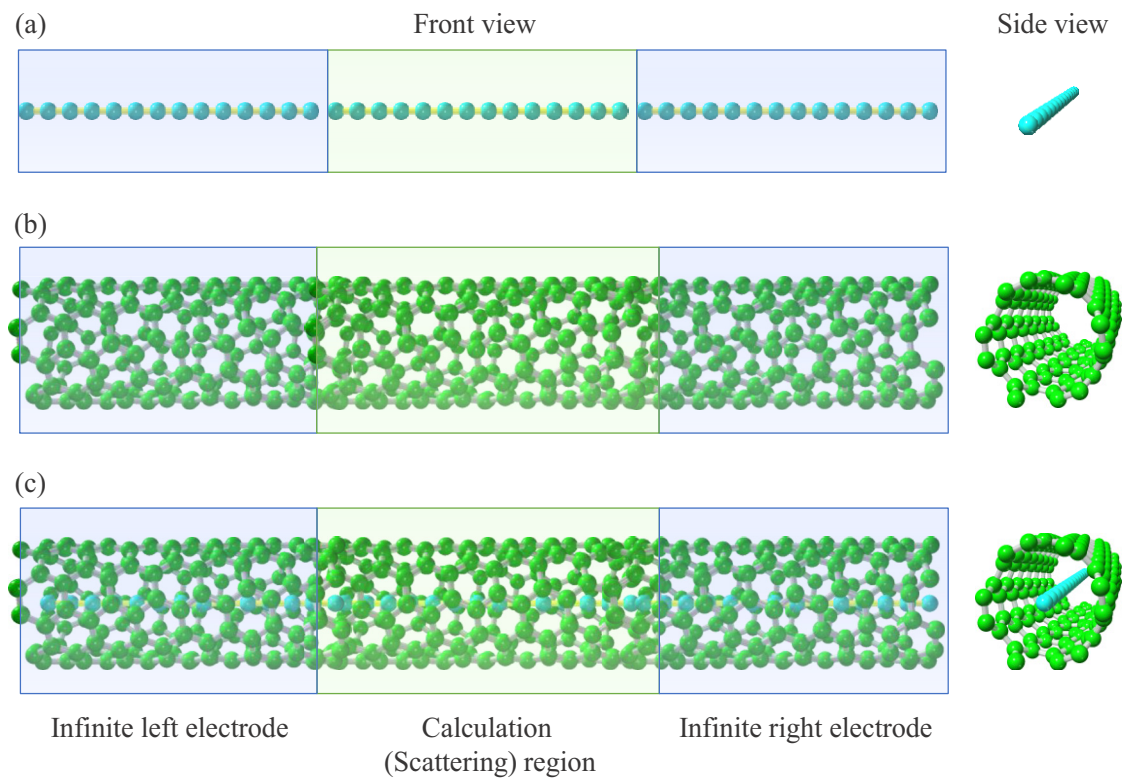


Fig. 5-1 シミュレーションモデル
(a)LCC、(b)SWCNT、(c)LCC@SWCNT

5.3 結果と考察

Fig. 5-2 に polyyne と cumulene の状態密度 (Density of States: DOS)と量子化コンダクタンス ($G_0=2e^2/h=1/12.9$ mS)^[33]を示した。Fig. 5-2(a)から、polyyne は $E_g=2.51$ eV のバンドギャップを有し、フェルミ準位 (E_F)でのコンダクタンスが $0G_0$ である (Fig. 5-2(b))ため半導体的性質であると考えられる。一方、cumulene はフェルミ準位が伝導帯に位置し (Fig. 5-2(c))、コンダクタンスが $2G_0$ である (Fig. 5-2(d))ことから、金属的性質を有すると考えられる。これらの結果は先行研究^[27]とも一致している。

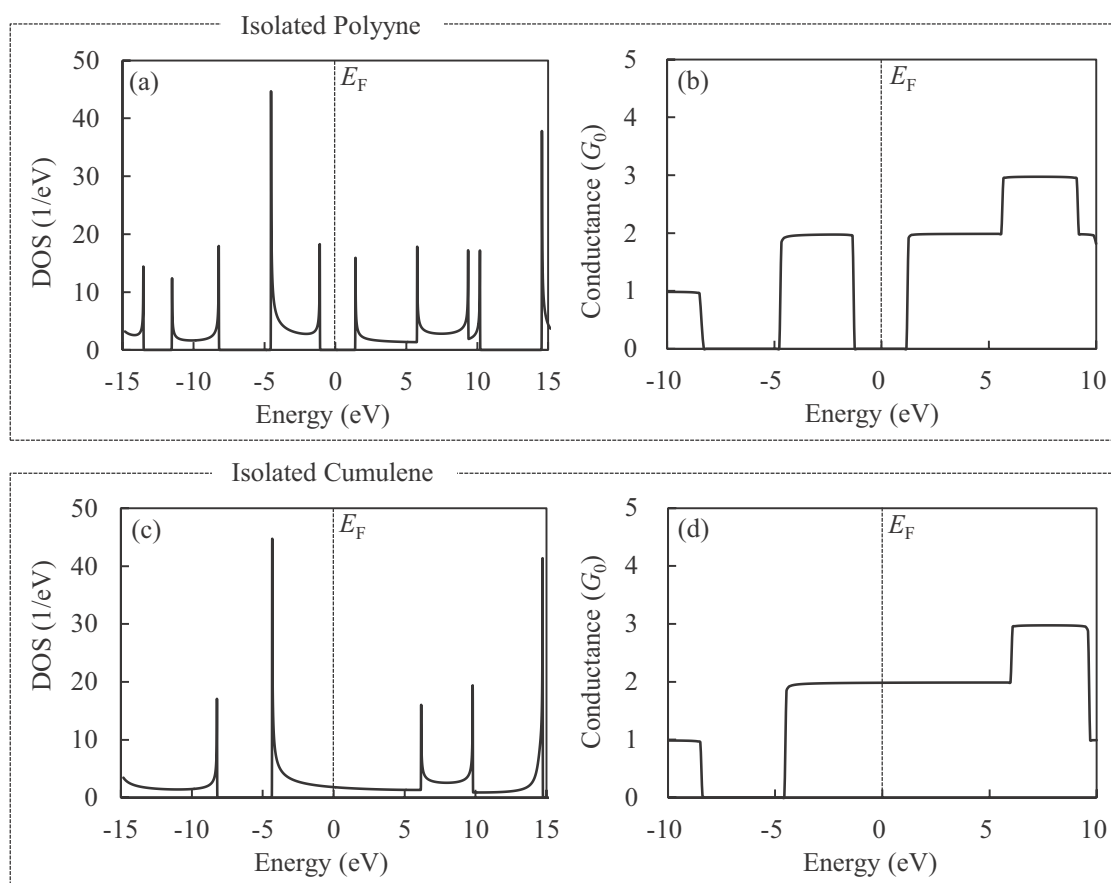


Fig. 5-2 状態密度と量子化コンダクタンスの計算結果

(a, b) polyyne、(c, d) cumulene

Fig. 5-3 には、それぞれの Chirality を有する SWCNT の状態密度及び量子化コンダクタンスの計算結果を示す。(5,5)SWCNT の状態密度では CNT の 1 次元構造に起因した van Hove 特異点が見られ(**Fig. 5-3(a)**)、またフェルミ準位にて $2G_0$ のコンダクタンス(**Fig. 5-3(b)**)を示していることから、金属的性質であることがわかる。(6,4)SWCNT は状態密度 (**Fig. 5-3(c)**)から $E_g=1.06$ eV のバンドギャップを有しており、これは先行研究^[35]の結果と一致する。また半導体であることから、フェルミ準位でのコンダクタンスは $0G_0$ であることを確認できる(**Fig. 5-3(d)**)。一方、(9,0)、(7,4)SWCNT は狭ギャップ半導体として知られており^[36,37]、一般的には金属的性質を示す。**Fig. 5-3 (e,g)**からもフェルミ準位付近に狭いギャップがあることが確認できる。また、フェルミ準位でのコンダクタンスはおよそ $2G_0$ であり、金属的性質であると確認できる。

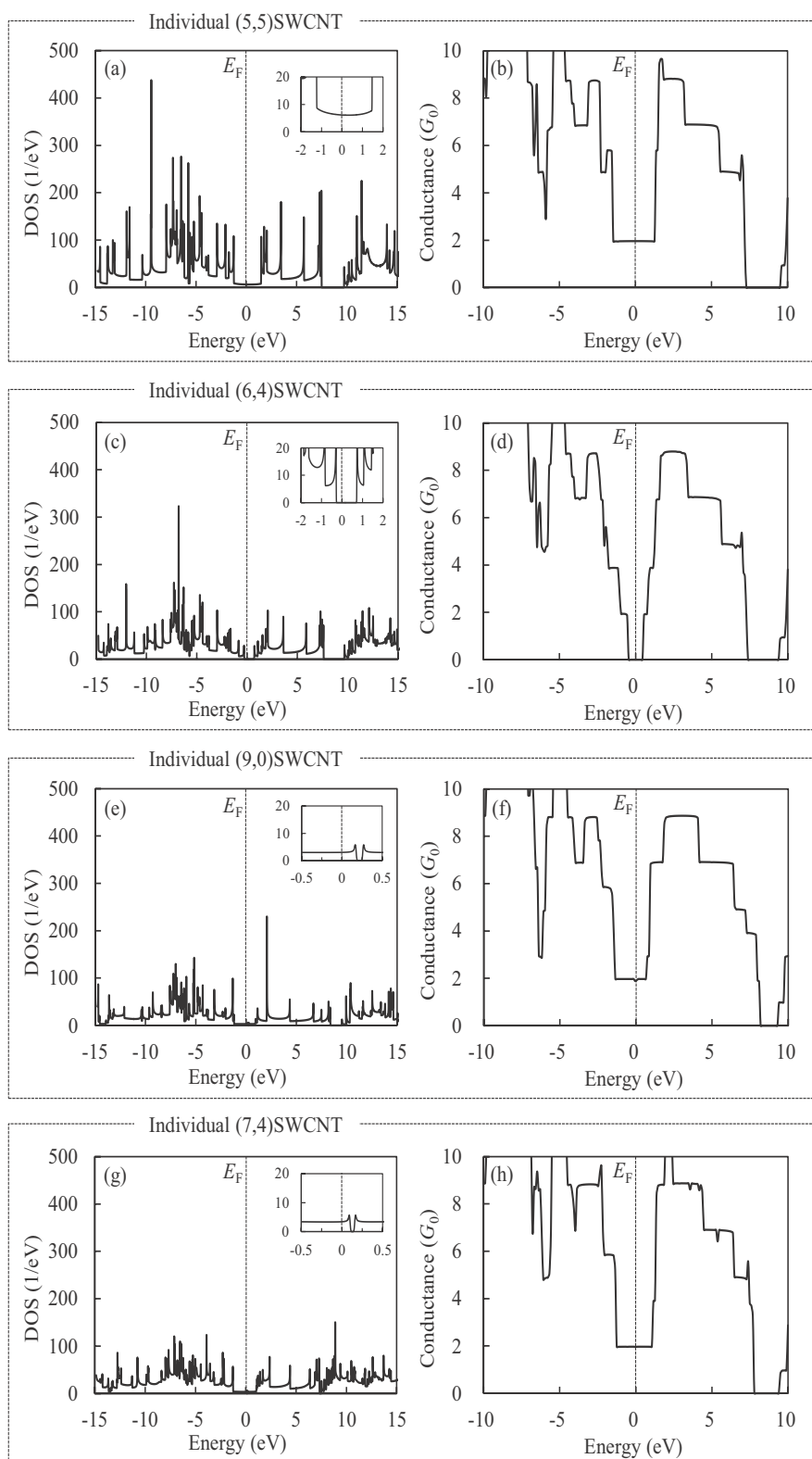


Fig. 5-3 状態密度と量子化コンダクタンスの計算結果
 (a, b) (5,5)SWCNT、(c, d) (6,4)SWCNT、(e, f) (9,0)SWCNT、(g, h) (7,4)SWCNT
 (E_F はフェルミ準位を意味する。inset: E_F 付近の拡大図)

Fig. 5-4、**Fig. 5-5** に、polyyne@SWCNT と cumulene@SWCNT の状態密度及び量子化コンダクタンスの計算結果を示した。**Fig. 5-4(a)**から、polyyne@(5,5)SWCNT の状態密度にはフェルミ準位近傍の 2 つの新しいピークが見られる。また、**Fig. 5-4(b)**から、(5,5)SWCNT 単体では $2G_0$ であったコンダクタンスが、半導体の polyyne を内包させたにも関わらず $3G_0$ に増加していることが確認できる。一方、(5,5)SWCNT と cumulene@(5,5)SWCNT の状態密度 (**Fig. 5-5(a)**) では大きな変化は見られなかった。しかし、cumulene@(5,5)SWCNT のフェルミ準位でのコンダクタンスは $0G_0$ となり、半導体的性質を示す。この変化は、SWCNT と LCC 間の混成効果と電荷移動による現象であると考えられる^[38]。電荷密度解析によると電荷移動は polyyne@(5,5)SWCNT と cumulene@(5,5)SWCNT でそれぞれ 0.05、 >0.05 electrons/atom である。このことから、LCC と SWCNT 間の強い相互作用は、直径の小さい SWCNT で発現することが考えられる。電荷移動による状態密度とコンダクタンスの増減は polyyne と cumulene を内包させた (6,4)、(9,0)SWCNT でも見られる (**Fig. 5-4,5 (c-f)**)。しかし、polyyne@(7,4)SWCNT と cumulene@(7,4)SWCNT のコンダクタンスはそれぞれ $2G_0$ と $4G_0$ であり、これは、(7,4)SWCNT と polyyne/cumulene のコンダクタンスを重ね合わさっただけであると考えられる。(7,4)SWCNT の直径は他より大きく、LCC と (7,4)SWCNT 間の電荷移動が少なかった (0.01-0.03 electrons/atom) ためである。これらの結果をまとめると、(5,5)、(6,4)、(9,0)SWCNT は (7,4)SWCNT より相互作用が強く、電気的性質をより大きく変化させられることを示唆している。

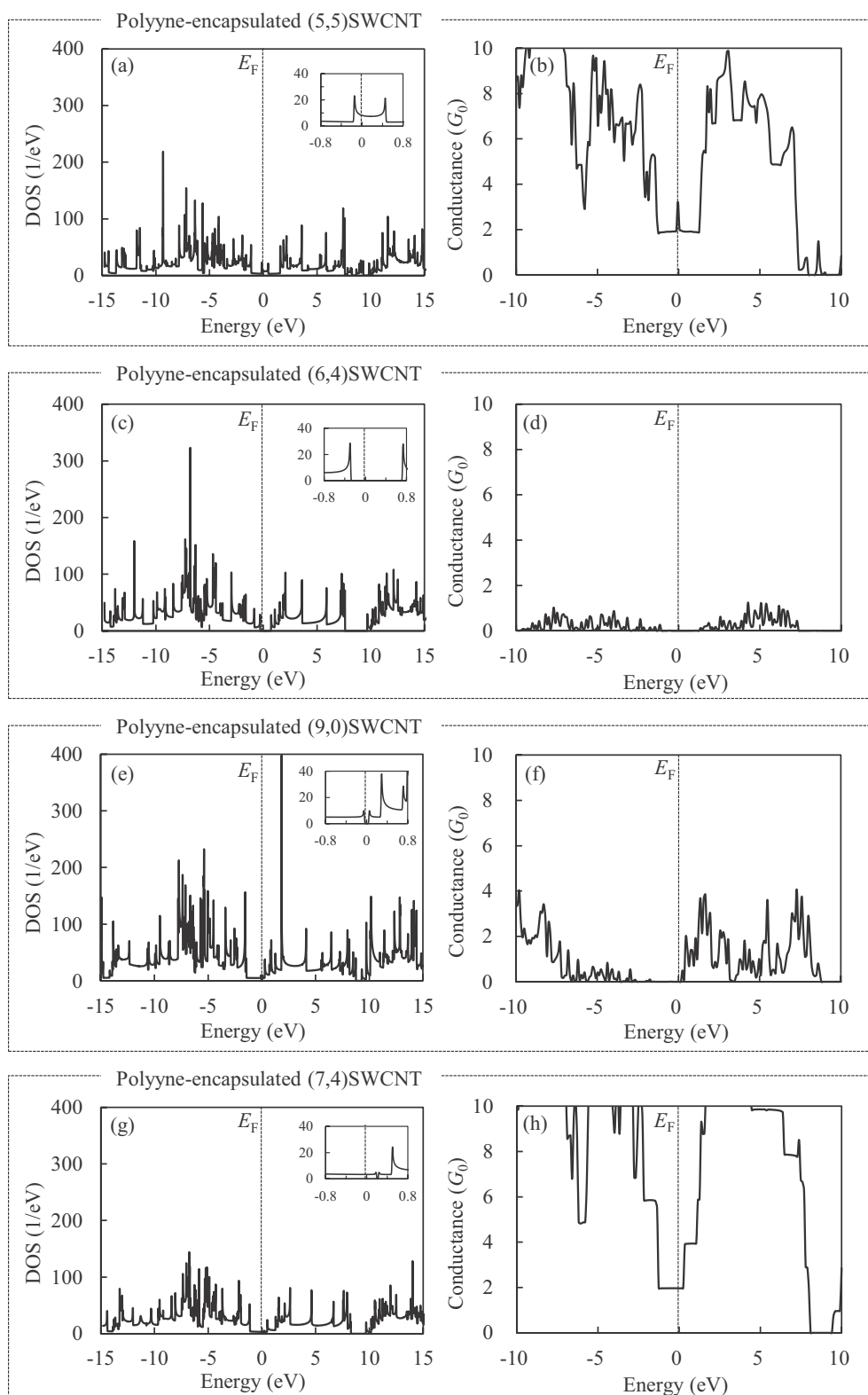


Fig. 5-4 状態密度と量子化コンダクタンスの計算結果
 (a, b) polyene@(5,5)SWCNT、(c, d) polyene@(6,4)SWCNT
 (e, f) polyene@(9,0)SWCNT、(g, h) polyene@(7,4)SWCNT

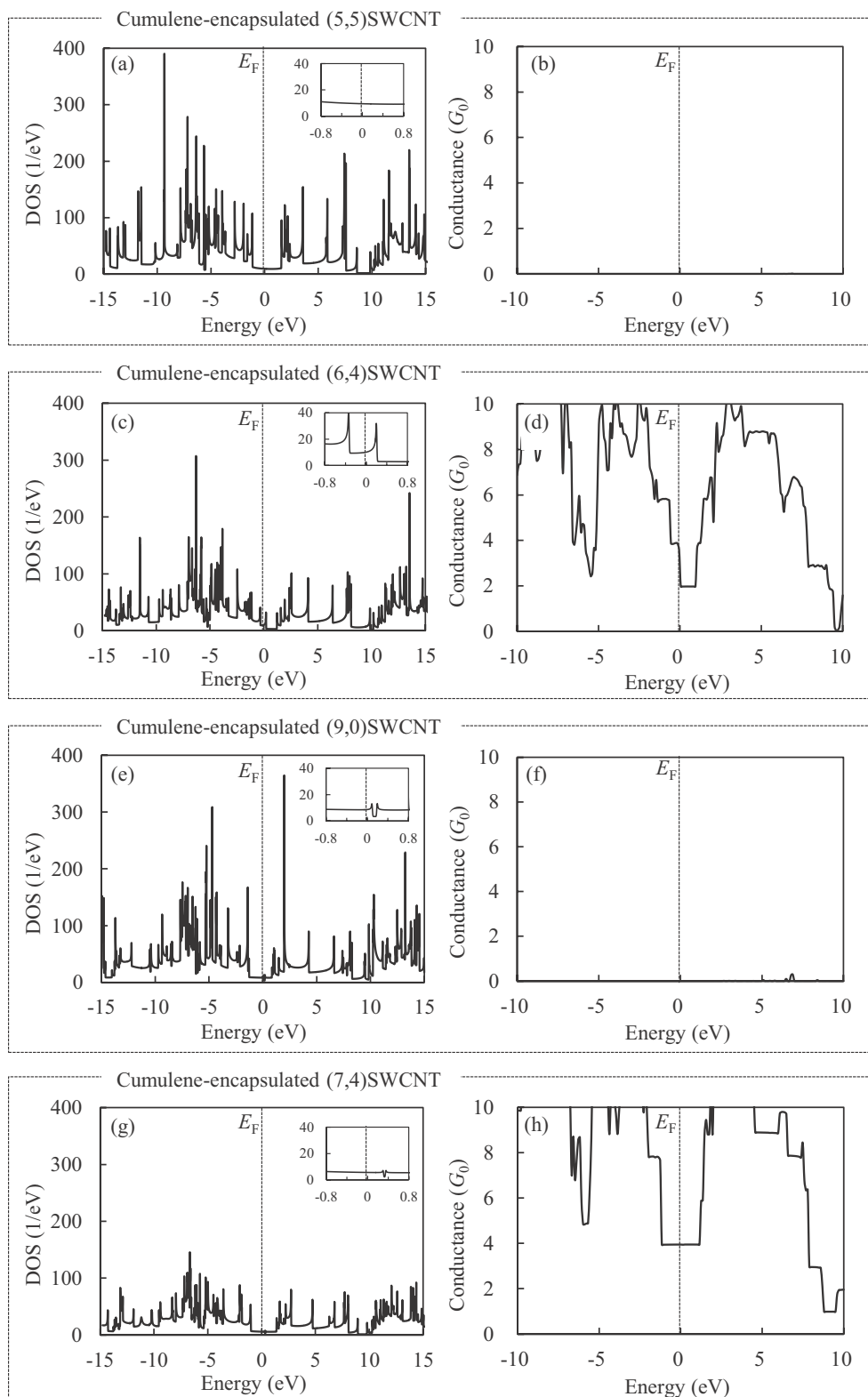


Fig. 5-4 状態密度と量子化コンダクタンスの計算結果
 (a, b) cumulene@(5,5)SWCNT、(c, d) cumulene@(6,4)SWCNT
 (e, f) cumulene@(9,0)SWCNT、(g, h) cumulene@(7,4)SWCNT

5.4 結言

本章では、LCC と CNT 間における相互作用や電荷移動を明らかにするために第一原理法を用いて LCC@SWCNT の状態密度や量子化コンダクタンスを計算した。量子化コンダクタンスの計算結果から、(5,5)、(6,4)、(9,0)SWCNT では LCC との強い相互作用 (電荷移動および混成効果)のため、電気伝導特性が半導体的性質から金属的性質へ、あるいは金属的性質から半導体的性質へ変化したことが分かった。しかし、(7,4)SWCNT は直径が大きく、相互作用が弱いため、コンダクタンスの値が LCC と SWCNT の重ね合わせになっていた。従って、直径の小さい CNT は LCC との相互作用が強く、電氣的性質を大きく変化させられることが分かった。

参考文献

- [1] M. Liu, V.I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu, B.I. Yakobson; *ACS Nano* **7**, 10075 (2013)
- [2] A. Timoshevskii, S. Kotrechko, Y. Matviychuk; *Phys. Rev. B* **91**, 245434 (2015)
- [3] M. Weimer, W. Hieringer, F.D. Sala, A. Görling; *Chem. Phys.* **309**, 77 (2005)
- [4] C. Ming, F.X. Meng, X. Chen, J. Zhuang, X.J. Ning; *Carbon* **68**, 487 (2014)
- [5] S. Kotrechko, A. Timoshevskii, E. Kolyvoshko, Y. Matviychuk, N. Stetsenko; *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 327 (2017)
- [6] I. Alkorta, J. Elguero; *Struct. Chem.* **16**, 77 (2005)
- [7] C.S. Casari, A.L. Bassi, L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, B. Bongiorno, C.E. Bottani, P. Milani; *Phys. Rev. B* **69**, 075422 (2004)
- [8] M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S.H. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori, I. Mochida; *Chem. Phys. Lett.* **355**, 101 (2002)
- [9] W.A. Chalifoux, R.R. Tykwinski; *Nat. Chem.* **2**, 967 (2010)
- [10] C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga, S. Iijima; *Phys. Rev. Lett.* **102**, 205501 (2009)
- [11] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek; *Science* **269**, 1550 (1995)
- [12] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata, H. Shinohara; *Chem. Phys. Lett.* **428**, 356 (2006)
- [13] C. Zhao, R. Kitaura, H. Hara, S. Irle, H. Shinohara; *J. Phys. Chem. C* **115**, 13166 (2011)
- [14] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno, T. Suzuki; *Phys. Rev. Lett.* **90**, 187401 (2003)
- [15] L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J.C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, X. Cahangirov, A. Rubio, Z.J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler; *Nat. Mater.* **15**, 634 (2016)
- [16] H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus; *Nano Lett.* **8**, 237 (2008)
- [17] R. Kitaura, R. Nakanishi, T. Saito, H. Yoshikawa, K. Awaga, H. Shinohara; *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8298 (2009)
- [18] R.J. Lagow, J.J. Kampa, H.C. Wei, S.L. Battle, J.W. Genge, D.A. Laude, C.J. Harper, R. Bau, R.C. Stevens, J.F. Haw, E. Munson; *Science* **267**, 362 (1995)

-
- [19] F.B. Romdhane, J.J. Adjizian, J.C. Charlier, F. Banhart; *Carbon* **122**, 92 (2017)
- [20] C.S. Kang, K. Fujisawa, Y.I. Ko, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, H.J. Kim, D. Lim, J.H. Kim, Y.C. Jung, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Y.A. Kim; *Carbon* **107**, 217 (2016)
- [21] M. Wanko, S. Cahangirov, L. Shi, P. Rohringer, Z.J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler, A. Rubio; *Phys. Rev. B* **94**, 195422 (2016)
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn; *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [23] W. Kohn, L.J. Sham; *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [24] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, New York, 293-342 (1995)
- [25] T. Ozaki, K. Nishio, H. Kino; *Phys. Rev.* **81**, 035116 (2010)
- [26] R. Landauer; *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957)
- [27] A. Calzolari, N. Marzari, I. Souza, M.B. Nardelli; *Phys. Rev. B* **69**, 035108 (2004)
- [28] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio; *Phys. Rep.* **409**, 47 (2005)
- [29] OpenMX ver. 3.6, Ozaki T group in the University of Tokyo, 2000. Available from: <http://www.openmx-square.org/>
- [30] D.M. Ceperley, B.J. Alder; *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)
- [31] N. Troullier, J.L. Martine; *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- [32] L.M. Woods, S.C. Bădescu, T.L. Reinecke; *Phys. Rev. B* **75**, 155415 (2007)
- [33] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, W.A. de Heer; *Science* **280**, 1744 (1998)
- [34] D. Kienle, J.I. Cerda, A.W. Ghosh; *J. Appl. Phys.* **100**, 043714 (2006)
- [35] X. Wei, T. Tanaka, Y. Yomogida, N. Sato, R. Saito, H. Kataura; *Nat. Commun.* **7**, 12899 (2016)
- [36] M. Ouyang, J.L. Huang, C.L. Cheung, C.M. Lieber; *Science* **292**, 702 (2001)
- [37] X. Blase, L.X. Benedict, E.L. Shirley, S.G. Louie; *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878 (1994)
- [38] A. Tapia, L. Aguilera, C. Cab, R.A. Medina-Esquivel, R. de Coss, G. Canto; *Carbon* **48**, 4057 (2010)

第 6 章 二層カーボンナノチューブ/活性炭ハイブリッド電極の作製及び電気二重層キャパシタ特性評価

6.1 緒言

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor: EDLC)は、イオンの物理的な吸脱着を利用している蓄電デバイスであり、長寿命でかつ出力エネルギー密度が高いため注目されているエネルギーデバイスである^[1]。一般的に EDLC の電極材料としては、安価で比表面積が高く化学的に安定で広い電位窓を持つ活性炭 (Activated Carbon: AC)が用いられている^[2,3]。しかし、活性炭は粉末状で扱うことが多く、バインダーや導電材を混ぜて使う必要がある。従って、活性炭を用いた EDLC の電極は電気抵抗が高く、イオンの細孔へのアクセスが遅くなるためレート特性が低い^[3]。今後のウェアラブルデバイスはフレキシブルで機械的に強く軽量なエネルギー貯蔵デバイスと組み合わせなければならないことを考えると^[4]、フレキシブルでバンダーレスな電極の作製は必須である。

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes: CNT)は、その分散液をフィルターに通すことで簡単に自立膜を作製でき、バインダーレスでフレキシブルな電極としての応用が期待できる^[5,6]。2 nm 以下の直径を持つ CNT は理論的に高い比表面積を有するが、van der Waals 力によりバンドル構造を形成するため、比表面積が減ってしまう問題点がある^[7]。CNT の表面に細孔を増やすため賦活処理を施すと比表面積は向上するが、導電率や機械的強度など、CNT 固有の特性を劣化させてしまう^[8]。代わりに、CNT の補強効果を利用して電極の電気伝導性や機械強度を向上させるために、活性炭に CNT を混ぜることが試されてきた^[9,10]。しかし、活性炭の中に CNT を均一に分散することができず、フレキシブルでバインダーレスの電極を作製するには至らなかった。

本章では、CNT ベースの電極に高容量とフレキシブルな特性を付与するために、活性炭と CNT をハイブリットさせたバインダーレス電極の作製を試みた。二層 CNT (Double-Walled Carbon Nanotubes: DWCNT)をキサンタンガム (Xanthan gum: XG)という増粘多糖類と混ぜ分散液を作った。分散液の水分を除去した後、炭素化や NaOH を用いた賦活処理を施すことで DWCNT 周りのキサンタンガムを活性炭へと構造転換させた。得られた DWCNT/AC ハイブリッド電極は、活性炭中に DWCNT が均一に分散された構造を確認でき、

DWCNT は電気伝導性の向上に、活性炭は容量にそれぞれ役立っていることが分かった。

6.2 実験方法

6.2.1 キサンタンガムを用いた DWCNT 分散液調製と光学特性評価

キサンタンガムを用いた DWCNT 分散液の調製

CVD 法により合成した超高純度 DWCNT^[11-13]とキサンタンガムをそれぞれ 3 mg、30 mg 混ぜ、重水 30 mL に入れた後、超音波処理を 450 W/cm² の出力で 1 時間施し (VC-750, SONICS & MATERIALS, INC.) 分散液を調製した。

光学特性分析

DWCNT の分散状態を評価するために、分散液に対し、5 °C の温度下で 240 000 g の超遠心処理を 1 時間施した (Beckman Coulter, Optima Max-XP)。超遠心処理後上澄み 70% を取り、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) (JEM-2100F、日本電子製) により構造観察を行った後、紫外可視近赤外分光分析 (SolidSpec-3700、Shimadzu) 及び、近赤外フォトルミネセンスマッピング (NIR-PL system、Shimadzu)、Raman 分光分析 (inVia Raman microscope、Renishaw) により光学分析を行った。

6.2.2 DWCNT/AC ハイブリッド電極の作製と電気化学特性評価

DWCNT/AC ハイブリッド電極の作製

DWCNT とキサンタンガムをそれぞれ 75 mg、750 mg 混ぜ、重水 150 mL に入れた後、超音波処理を 450 W/cm² の出力で 1 時間施した (VC-750, SONICS & MATERIALS, INC.)。フリーゾドライにより水分を除去した後、アルゴン雰囲気下で熱処理 (873K、保持時間 1 時間、昇温速度 5 °C/min.) 及び 400 mg の NaOH を添加した賦活処理 (993K、保持時間 1 時間、昇温速度 5 °C/min.) を行った。賦活処理後、試料に付着しているナトリウム塩を取り除くため蒸留水で洗浄、ろ過の工程を pH7 になるまで行った。最後に、得られた試料 10 mg をエタノールに分散し薄膜フィルターでろ過することで DWCNT/活性炭のハイブリッド電極を作製した。

構造解析

得られた DWCNT/AC ハイブリッド材料に対して、5 keV の加速電圧下で電解放出型走査型電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope: FE-SEM) (JSM-7000F、日本電子製) による表面構造観察、80 keV の加速電圧下で透過型電子顕微鏡 (Talos F200X、Thermo Fisher Scientific) による微細構造観察を行った。Raman 分光分析は 532 nm のレーザーを用いて測定を行った。電気抵抗率は 2 端子法で、0.3-3 kN の範囲の圧力を試料に加えながら測定を行った。接触角は、未処理の DWCNT 膜と DWCNT/活性炭ハイブリッド膜に 1 µL の水滴を滴下して測定を行った。各試料の表面元素解析には X 線光電子分光分析 (X-ray Photo-electron Spectroscopy: XPS) (AXIS-ULTRA、Shimadzu) を用いた。また、77 K の温度に

における窒素吸着 (ASAP2020、Shimadzu)を行った後、マイクロ孔領域はHorvath–Kawazoe法、マイクロ・メソ孔領域はQSDF法を用いて細孔構造解析を行った。

電気化学特性評価

サイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry: CV)は、電解液に1Mの硫酸を用いて3極で測定した。参照電極にはAg/AgClを、カウンター電極にはPtワイヤーを用いた。作用電極はスラリー状にした試料をグラシーカーボン電極上に滴下し常温で乾燥させた。電位の範囲は0-1 Vに設定した。

6.3 結果と考察

6.3.1 キサンタンガムを用いたDWCNT分散液調製と光学特性評価

Fig. 6-1 (a)で確認できるように、CVD法により合成したDWCNTは直径が2 nm以下であり^[11-13]、van der Waals力により隣接したチューブ間でバンドル構造(直径およそ50 nm)を形成している。DWCNTの優れた物理的、化学的特性を活かせるためにはバンドル構造を解す必要がある。分散剤としてはキサンタンガムを用い、純水中でDWCNTとキサンタンガムを混ぜ超音波処理を施すことで分散液を調製した。DWCNTの分散状態を評価するために、超遠心処理後の上澄み液(Fig. 6-1 (b))を用いた。

Fig. 6-1 (c,d)にキサンタンガムを用いたDWCNT分散液のTEM観察結果を示す。一本の孤立したDWCNT Fig. 6-1 (c)や細かいバンドル状態のDWCNT Fig. 6-1 (d)の表面をキサンタンガムが覆っている様子が見て取れる。多糖類を用いた非共有結合によるCNTの可溶化は、CNTの周りに多糖類が巻き付くメカニズムで説明でき^[14]、TEMによる観察結果は先行研究と一致している。

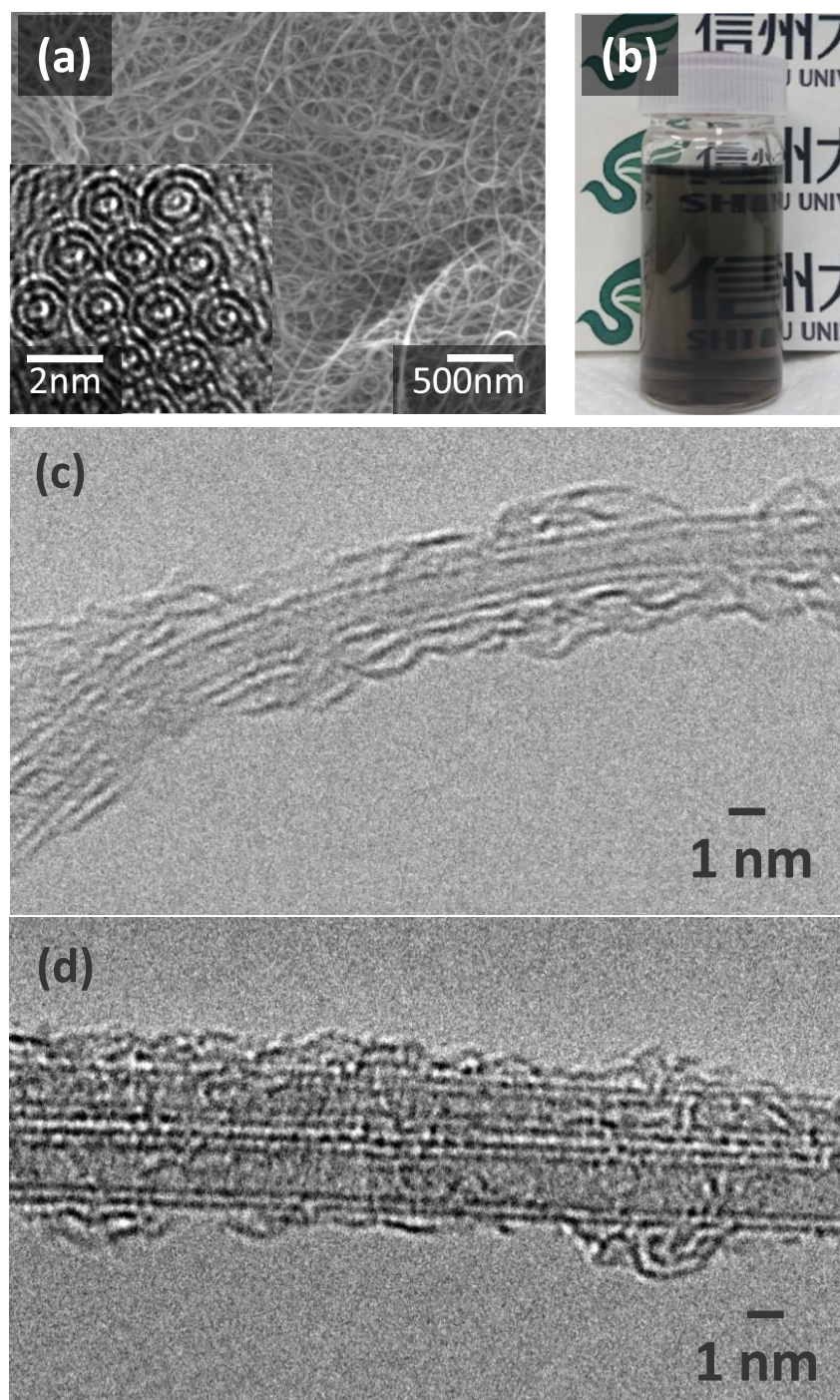


Fig. 6-1 (a) 合成した DWCNT の SEM 像 (inset: DWCNT 断面の TEM 像)、
(b) キサンタンガムを用いた DWCNT 分散液の光学写真 (遠心処理後の上澄み 70%)、
(c, d) キサンタンガムの DWCNT 分散液の TEM 像

Fig. 6-2 (a,b)から、紫外可視近赤外分光では鋭い吸光ピークが、近赤外フォトルミネセンスマッピングにそれぞれの DWCNT の内層カイラリティに起因するピークが見える。従って、DWCNT は水溶液中にて孤立分散していることが考えられる。また、キサタンガムの分散性能を評価するために、一般的に分散剤として用いられているドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (Sodium DodecylBenzeneSulfonate: SDBS)を用いた分散液を比較対象として Raman 分光分析を行った (**Fig. 6-2 (c)**)。Raman スペクトルでは DWCNT の振動モードに起因する、 1590 cm^{-1} 付近の G-band、 500 cm^{-1} 以下の Radial Breathing Mode (RBM)、 2600 cm^{-1} 付近の G'-band が見られる^[15]。更に、二つの分散液の Raman スペクトルで強い蛍光ピークが見られ、これは DWCNT が純水中で良く分散していることを意味する^[16]。しかし、キサタンガムの DWCNT 分散液は SDBS の分散液よりも蛍光ピークの強度が弱く、キサタンガムの DWCNT 分散性能は SDBS には満たないと考えられる。また、キサタンガムで分散した DWCNT の蛍光ピークは SDBS と比較しおよそ 120 cm^{-1} 赤方偏移 (red shift)していることが観察できる。これは DWCNT 周囲に存在する材料 (SDBS とキサタンガム)の誘電率の違いから生じる環境効果であると説明できる^[17, 18]。

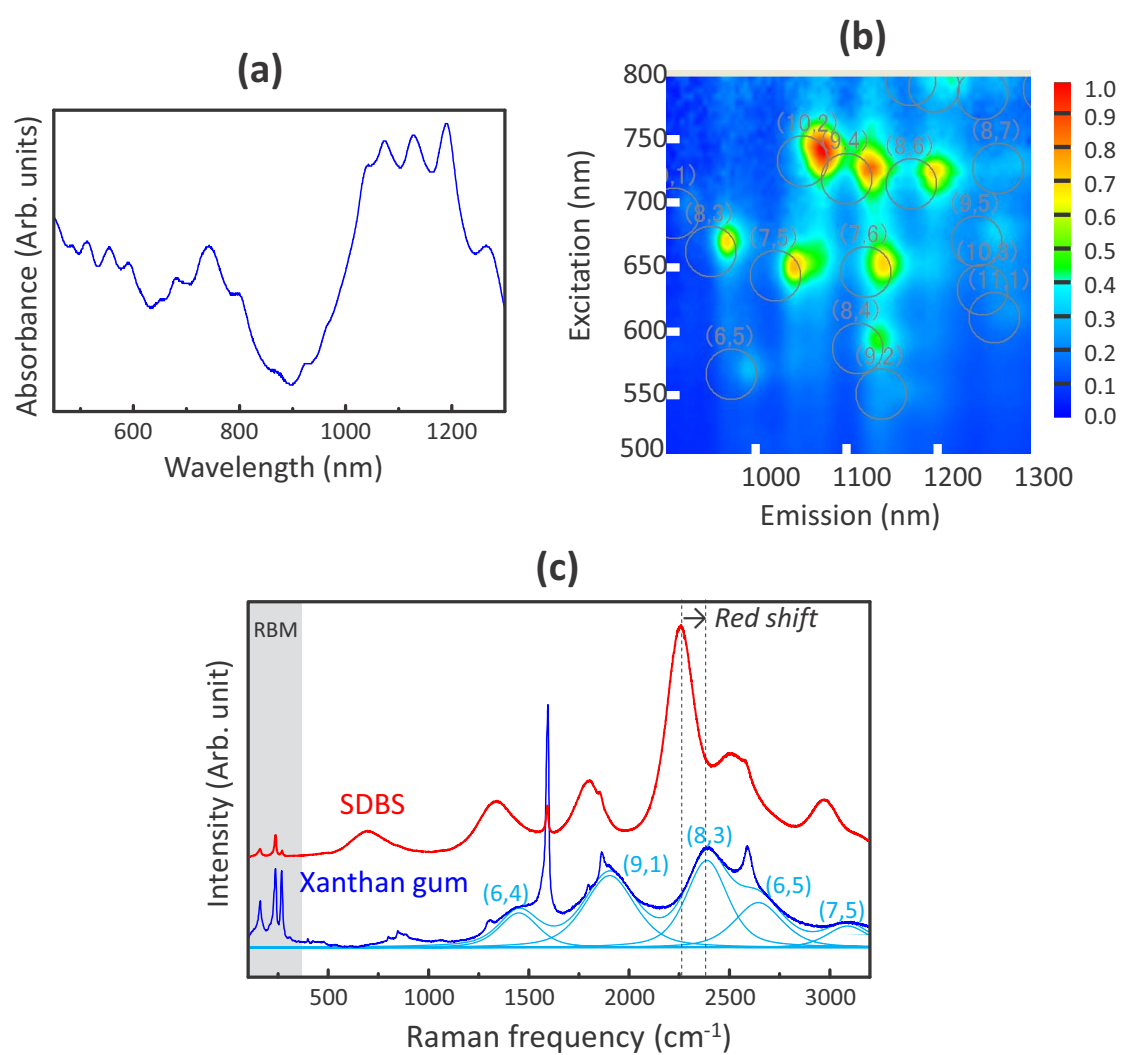


Fig. 6-2 キサンタンガムの DWCNT 分散液の
 (a) 紫外可視吸収スペクトル、(b) 近赤外フォトルミネッセンスマッピング、
 (c) SDBS の DWCNT 分散液との Raman スペクトル比較 (785nm)

6.3.2 DWCNT/AC ハイブリッド電極の作製と電気化学特性評価

キサントタンガムを用いる利点としては、活性炭に構造転換させると高い比表面積を有することである。従って、キサントタンガムの DWCNT 分散液から水分を除去した後、炭素化及び賦活処理を施すことで DWCNT/AC ハイブリッド電極を作製した (Fig. 6-3)。作製した電極は曲げても壊れないような柔軟さを有することが見て取れる。

FE-SEM により表面を観察すると (Fig. 6-4)、キサントタンガム由来活性炭 (XG-derived AC) に起因するひだ状の構造 (Fig. 6-4 (a,b)) と、二つのひだ状構造物の間に細いバンドル構造の DWCNT が見える (Fig. 6-4 (b))。活性炭中の DWCNT の分散状態を確認するために、TEM を用いて構造解析を行った (Fig. 6-5)。Fig. 6-5 (a) では、キサントタンガム由来活性炭のドメイン間を DWCNT が繋いでいることが確認できた。これは SEM 観察でも同様に知られており、この構造から、電極シートの強度や導電性が向上するなどの橋架け効果^[19]が期待できる。Fig. 6-5 (b) からは孤立状態の DWCNT や 3、4 本の DWCNT を含む細いバンドル構造が活性炭中に均一に含まれていることが確認できる。また、Fig. 6-5 (c) では DWCNT 特有の同軸構造 (構造破壊されている DWCNT では見られない鮮明な同軸構造)が見られることから、炭素化や賦活処理は DWCNT を覆っている活性炭の構造にのみ影響を与え、DWCNT の構造には影響与えなかったと考えられる。

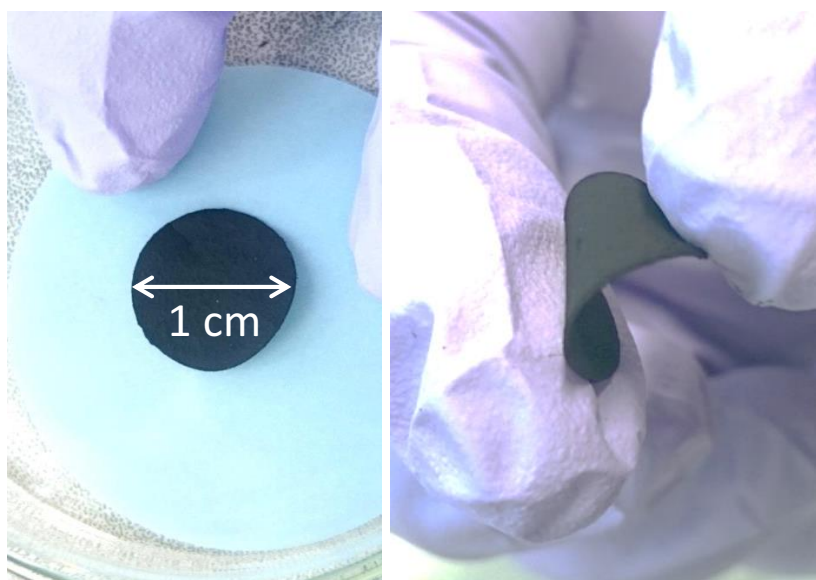


Fig. 6-3 DWCNT/AC ハイブリッド電極の光学写真

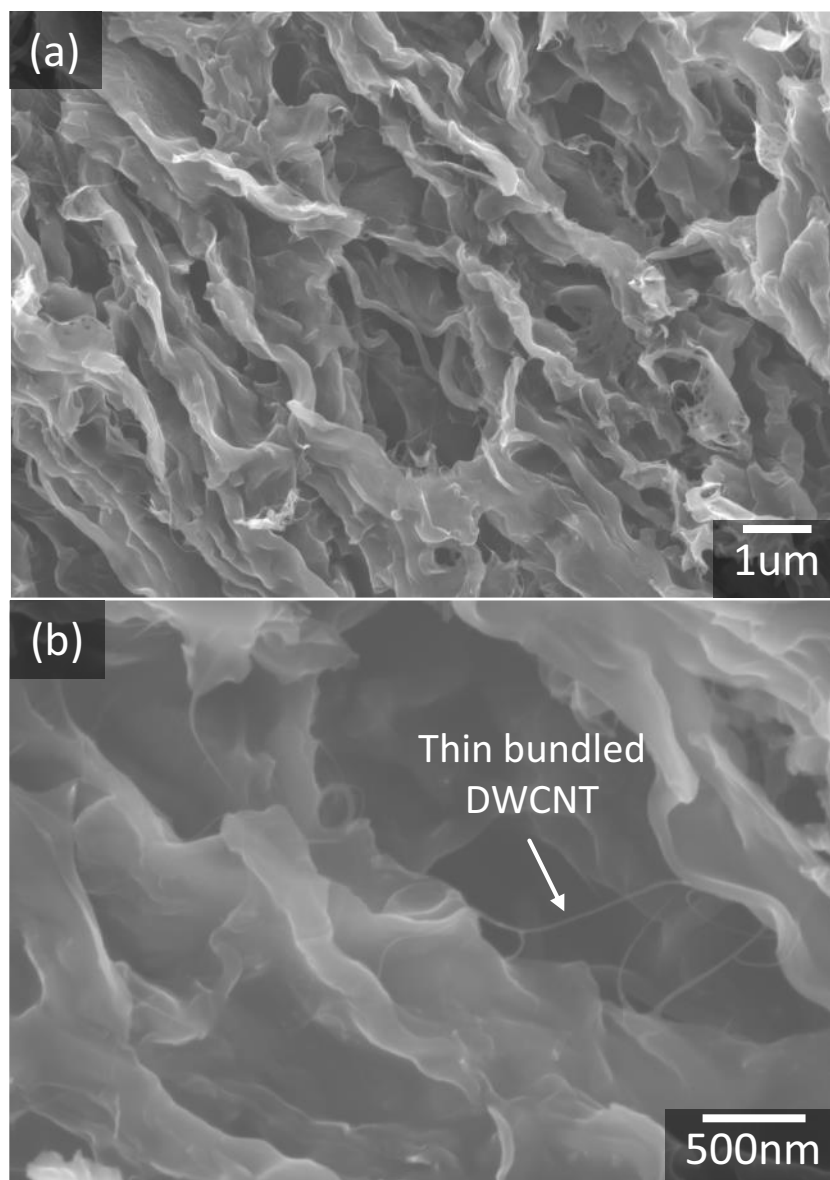


Fig. 6-4 (a, b) DWCNT/AC の SEM 像

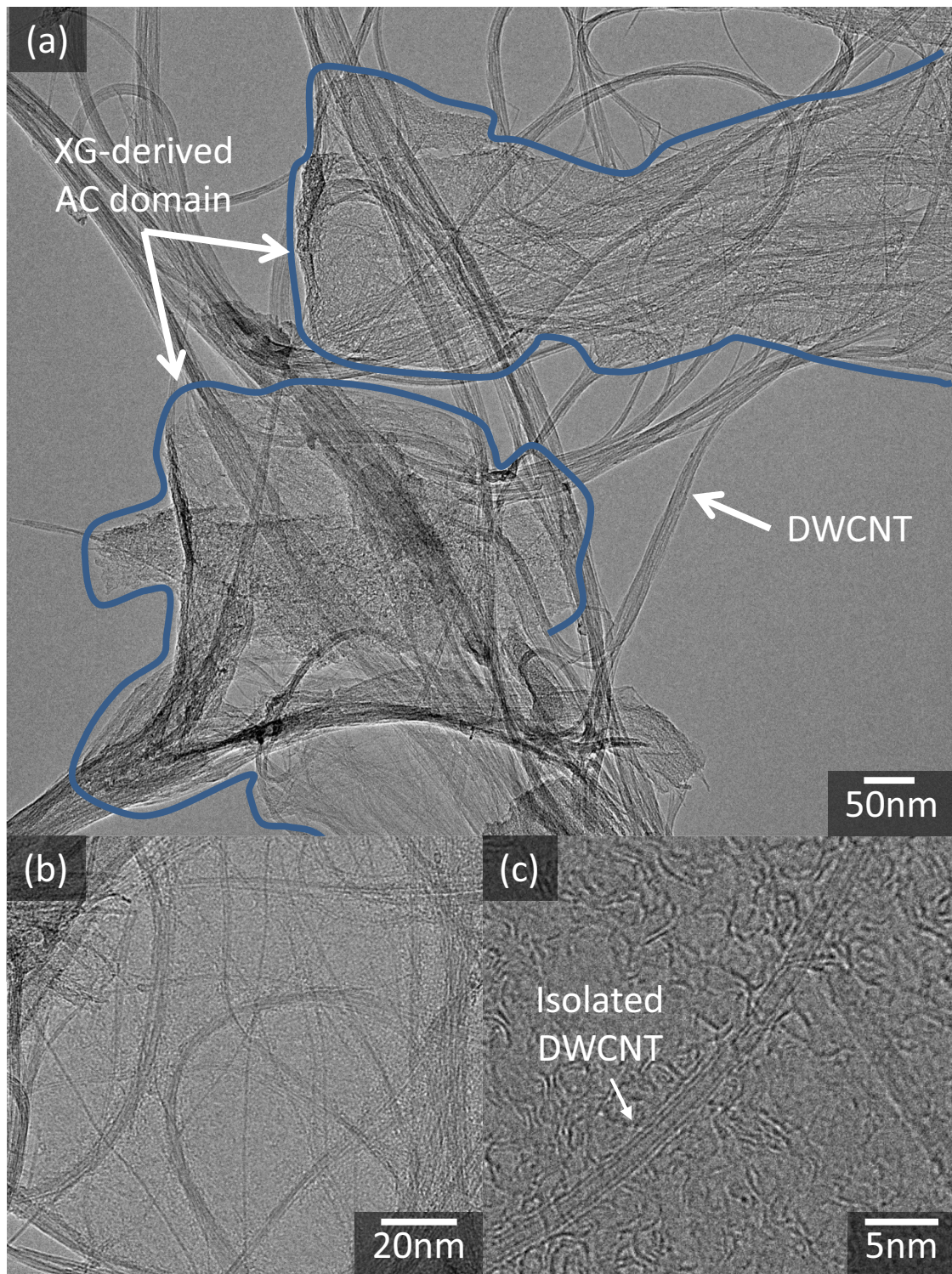


Fig. 6-5 (a-c) DWCNT/AC の TEM 像

炭素材料の欠陥構造に敏感である Raman 分光分析^[15]を用いて、キサントランガム由来活性炭、DWCNT、DWCNT/AC に対して構造解析を行った Fig. 6-6。キサントランガム由来活性炭の Raman スペクトルはブロードな D-、G-band が見られ、典型的な活性炭の Raman スペクトルと一致する。一方、DWCNT や DWCNT/AC では 1592cm^{-1} 付近の強い G-band と 1355cm^{-1} 付近の弱い D-band が見られる。更に、二つの試料の間では R value に大きな違いは見られず、低波数領域に現れる RBM にも大きな変化は見られなかった。このことから、活性炭中の DWCNT に対して賦活処理による構造破壊はなかったと考えられる。 R value が 0.045 から 0.095 へと少し増加しているのは DWCNT の表面を覆っている活性炭による影響だと考えられる。以上から、DWCNT の構造を破壊せず、活性炭の中に均一に分散させた DWCNT/AC ハイブリッド材料の調製に成功したと言える。

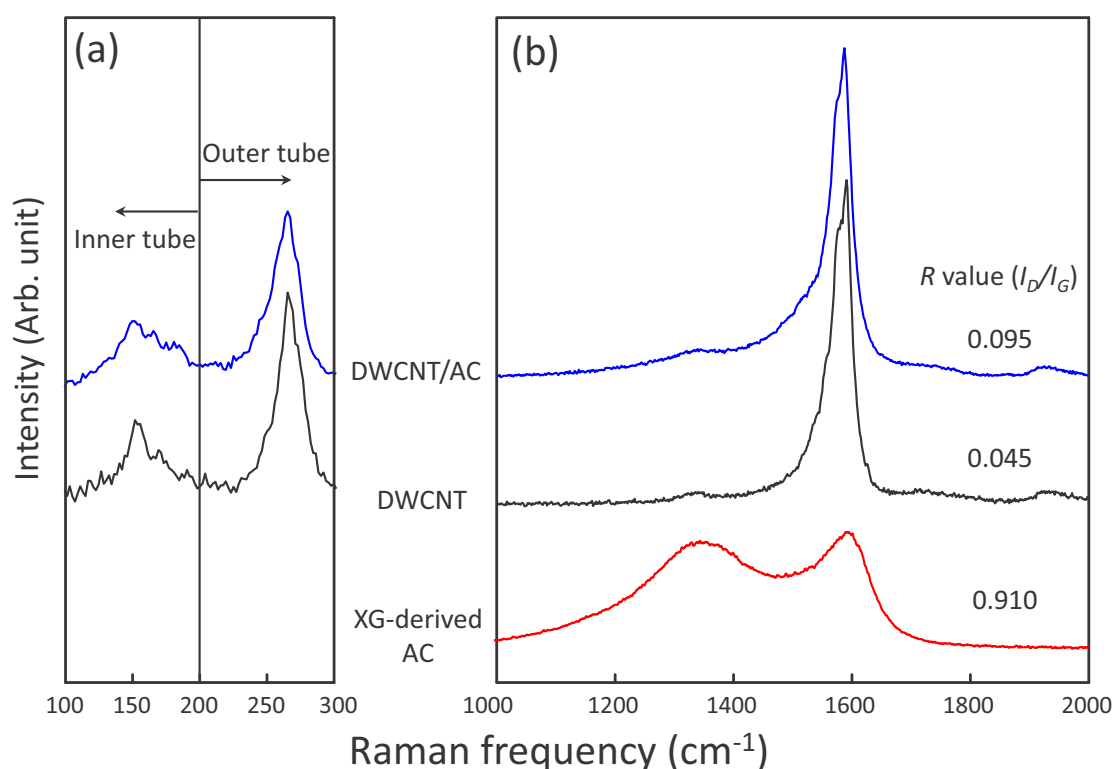


Fig. 6-6 DWCNT 及び DWCNT/AC、キサントランガム由来活性炭の Raman スペクトル
(a) 低波数領域、(b) 高波数領域

水系電解液において電極の親水性は容量に密接な関係がある^[20,21]。作製した電極の親水性を評価するために、DWCNT と DWCNT/AC の二つの試料に水滴を滴下し接触角を測定した (Fig. 6-7)。DWCNT の接触角は 119° であり、撥水性であることが確認できる。一方、DWCNT/AC は、水滴を滴下した瞬間吸収されてしまい接触角を測定することができなかつたため、親水性であると判断できる。DWCNT/AC が親水性である理由は二つ考えられる。一つは FE-SEM で観察されたような表面粗さのためである。もう一つは DWCNT/AC 表面の高い酸素含有量のためである。Table 1、2 及び Fig. 6-8 に XPS による表面元素分析結果を示した。Table 1 から、DWCNT の酸素含有量は 1.81 at.% であるに対し、DWCNT/AC 表面の酸素含有量は 4.45 at.% である。これは、キサントゲル由来活性炭が DWCNT の表面を覆っているためであると考えられる。Fig. 6-8 に示した C 1s スペクトルでは、両試料において 248.3 eV に C=C、284.6 eV に C-C、285.2 eV に C-OH、287.0 eV に $>C=O$ 、289.0 eV に -COOH、291.0 eV に $\pi-\pi^*$ transition loss の結合状態に起因するピークが確認された^[22-28]。Table 2 から DWCNT/AC は DWCNT より表面の酸素官能基の割合が高いことがわかった。一般的に炭素材料における酸素官能基の割合は親水性に大きく影響するため^[29]、DWCNT/AC は親水性を示したと考えられる。



Fig. 6-7 DWCNT と DWCNT/AC の接触角測定

Table 1 各試料における表面元素分析結果

Sample I.D.	C 1s [at.%]	O 1s [at.%]
DWCNT/AC	95.55	4.45
DWCNT	98.19	1.81
XG-derived AC	94.01	5.99

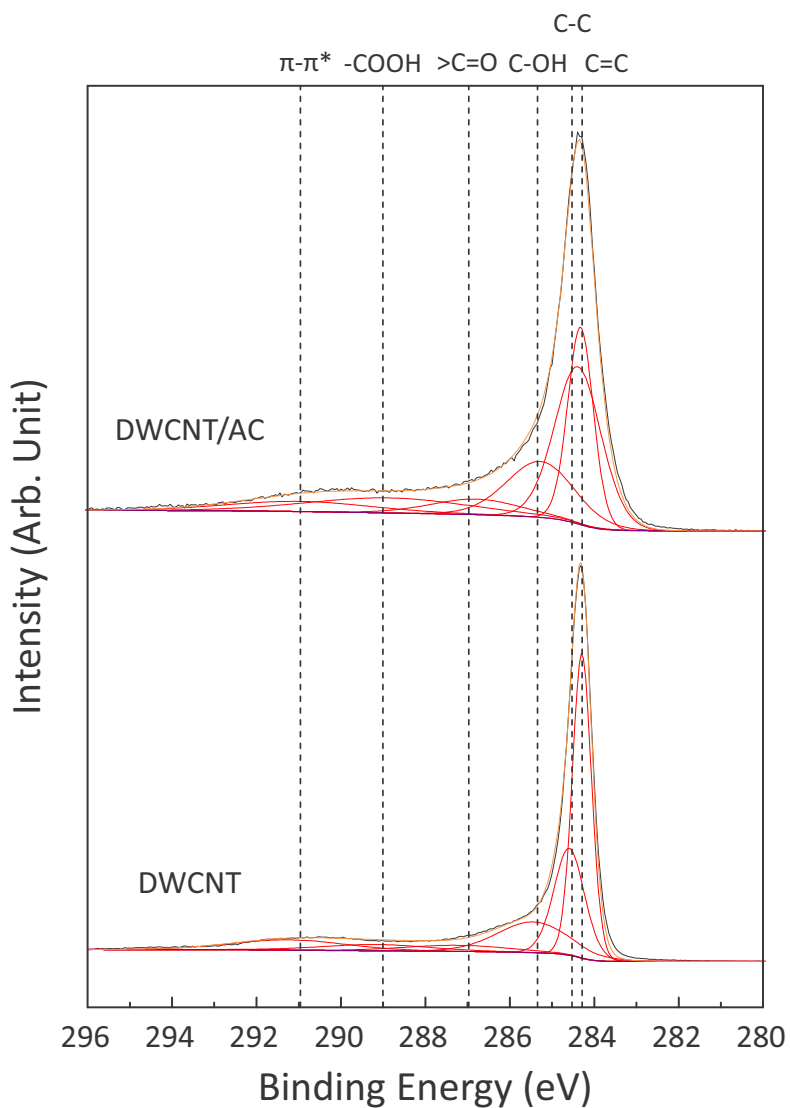


Fig. 6-8 各試料の C 1s スペクトル

Table 2 各試料における C 1s 結合状態の割合

Sample I.D.	Assignment [at.%]				
	$sp^2 \cdot sp^3$	Phenolic C-OH	Carbonyl >C=O	Carboxyl -COOH	pi-pi* Transition loss
DWCNT/AC	57.64	17.83	6.48	11.33	6.711
DWCNT	65.70	16.02	4.861	4.769	8.649

電気伝導性は蓄電デバイスのレート特性に大きく影響することから、バルク状の三つの試料に対して電気伝導性を測定した (Fig. 6-9)。全ての試料において、密度が上がると共に接点や導電パスが増えるため、連続的な抵抗率の低下が見られた。pristine DWCNT は高い電気伝導性^[7]を示した。キサンタンガム由来活性炭は Raman 分光分析でも確認されたように低結晶性であったため、低い電気伝導性を示した。DWCNT/AC は表面がキサンタンガム由来活性炭が覆われているにもかかわらず、電気伝導性は二つの試料の中間的であった。活性炭中に均一に分散された DWCNT が電気導電性に寄与したためと考えられる。

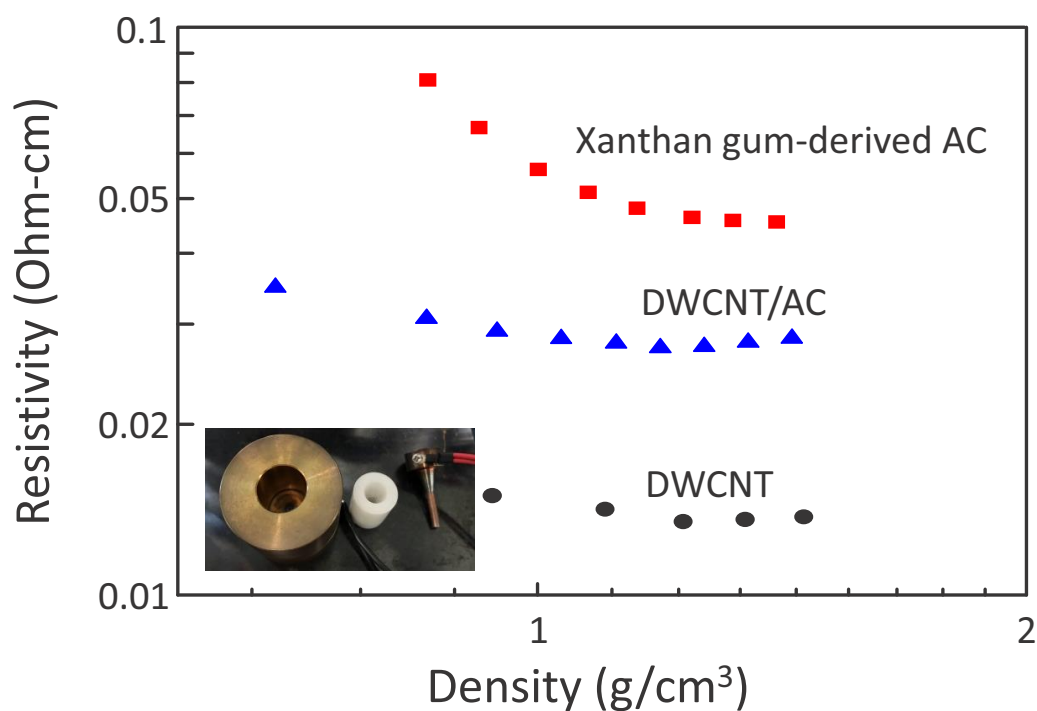


Fig. 6-9 各試料の電気抵抗率測定結果

各試料の細孔構造解析を行うために、窒素気体吸着法を行った。各試料の窒素吸着等温線や細孔径分布の結果を Fig. 6-10 に示す。DWCNT は IV 型の等温線を示し、AC は I 型の吸着等温線を示す。低相対圧における吸着量の増加はサブマイクロ孔、マイクロ孔への吸着によるものであり、高相対圧における吸着量の増加はマクロ孔への吸着によるものである^[7]。従って、キサントランガム由来活性炭はマイクロポーラス材料、DWCNT はメソポーラス材料といえる。また、吸着等温線の形状から、DWCNT/AC はキサントランガム由来活性炭と DWCNT の両方の特性を有することが考えられる。

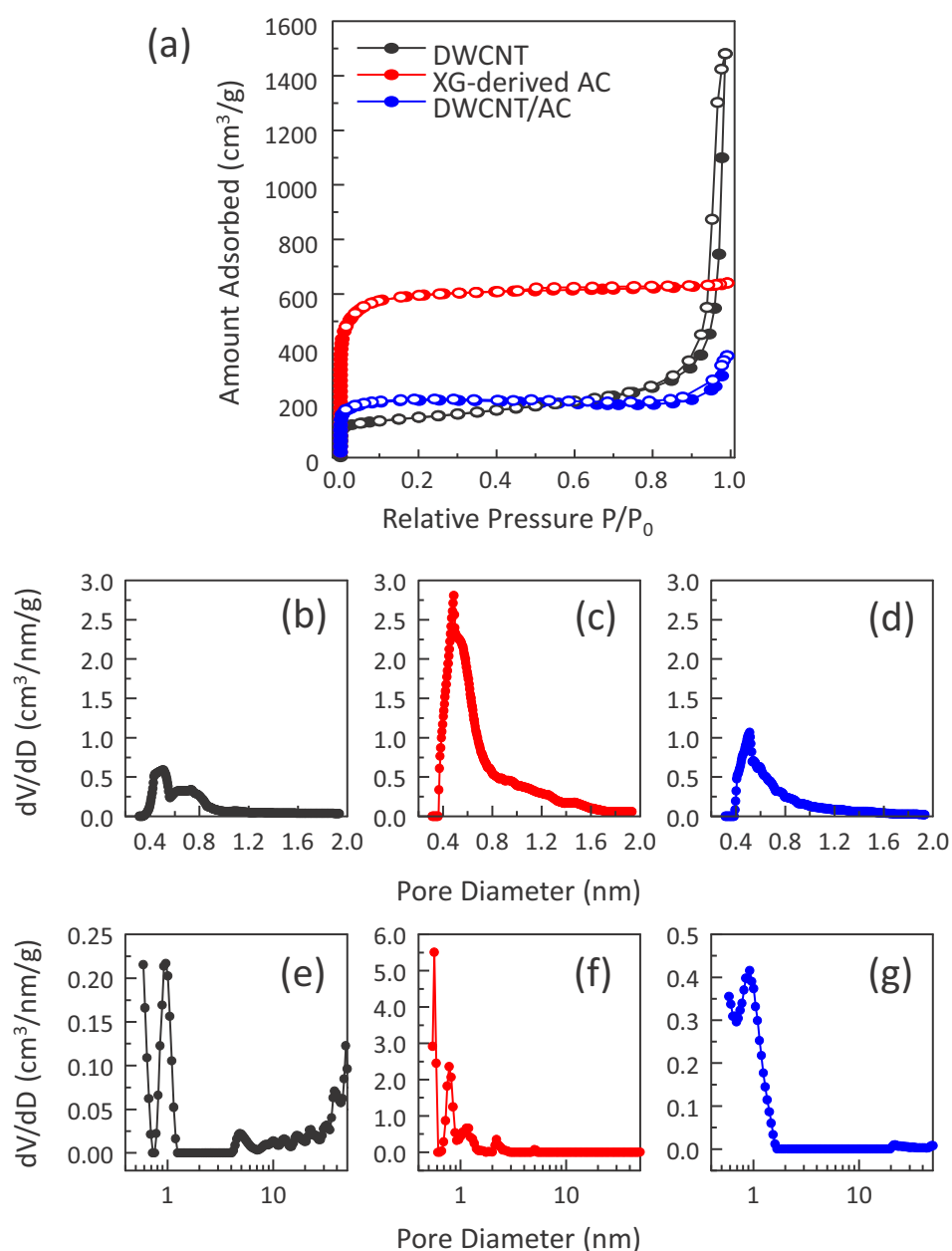


Fig. 6-10 各試料の窒素吸着測定結果

(a) 吸着等温線、(b-d) Horvath-Kawazoe 法、(e-g) QSDFT 法による細孔径分布解析

最後にキャパシタとしての容量を測定するために、DWCNT、キサントランガム由来活性炭、DWCNT/AC に対して 1M の硫酸を電解液に CV 測定を行った (Fig. 6-11)。Fig. 6-11 (a-c) から見て取れるように、全ての試料における CV 曲線は準矩形であり、理想的な EDLC の挙動をしていることが考えられる。特に、キサントランガム由来活性炭と DWCNT/AC の CV 曲線の形状が似ていることから (Fig. 6-11 (a,c))、DWCNT/AC のイオン吸着サイトは表面のキサントランガム由来活性炭であることが考えられる。Fig. 6-11 (d) にそれぞれの試料のレート特性を示した。キサントランガム由来活性炭は低い電気伝導性のために (Fig. 9)、電圧掃引速度が上がると共に容量が大きく減少した。一方、DWCNT/AC は高い電気伝導性のため高いレート特性を示した。Table 3 に三つの試料の重量比容量と比表面積、マイクロ孔容積、電気抵抗率 (密度 0.93 g/cm³ 時) をまとめた。キサントランガム由来活性炭と比較すると、DWCNT/AC の比表面積は低いがレート特性が優れ、重量比容量はおよそ 3 倍である。DWCNT の重量比容量と比較すると 5 倍も大きい。このように、DWCNT/AC が優れた特性を示したことには 3 つの理由が考えられる。一つは pristine DWCNT と比較して、EDLC の容量に大きく貢献するマイクロ孔容積^[30-33]が増加したためである。二つは DWCNT/AC の電気伝導性は pristine DWCNT よりは低いもののキサントランガム由来活性炭より高いためである。これは活性炭中の均一に分散された DWCNT が導電パスとして機能しているためである。最後に、DWCNT/AC の親水性表面により、細孔内に電解液が侵入しやすくなったためであると考えられる。

Table 3 各試料の細孔容積及び電気抵抗率、重量比容量

Sample I.D.	Pore structure		Resistivity (Ω -cm) ^b	Capacitance (F/g) ^c			
	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g) ^a		10mV/s	20mV/s	50mV/s	100mV/s
DWCNT/AC	815	0.188	0.028	158.8	157.5	148.4	141.5
XG-derived AC	2324	0.755	0.046	64.1	60.6	54.9	51.2
DWCNT	569	0.110	0.013	35.1	34.5	33.4	33.1

^a V_{micro} は Horvath-Kawazoe 法で求めた ^b 抵抗率は二端子法により測定した ^c 容量は重量比容量で算出した

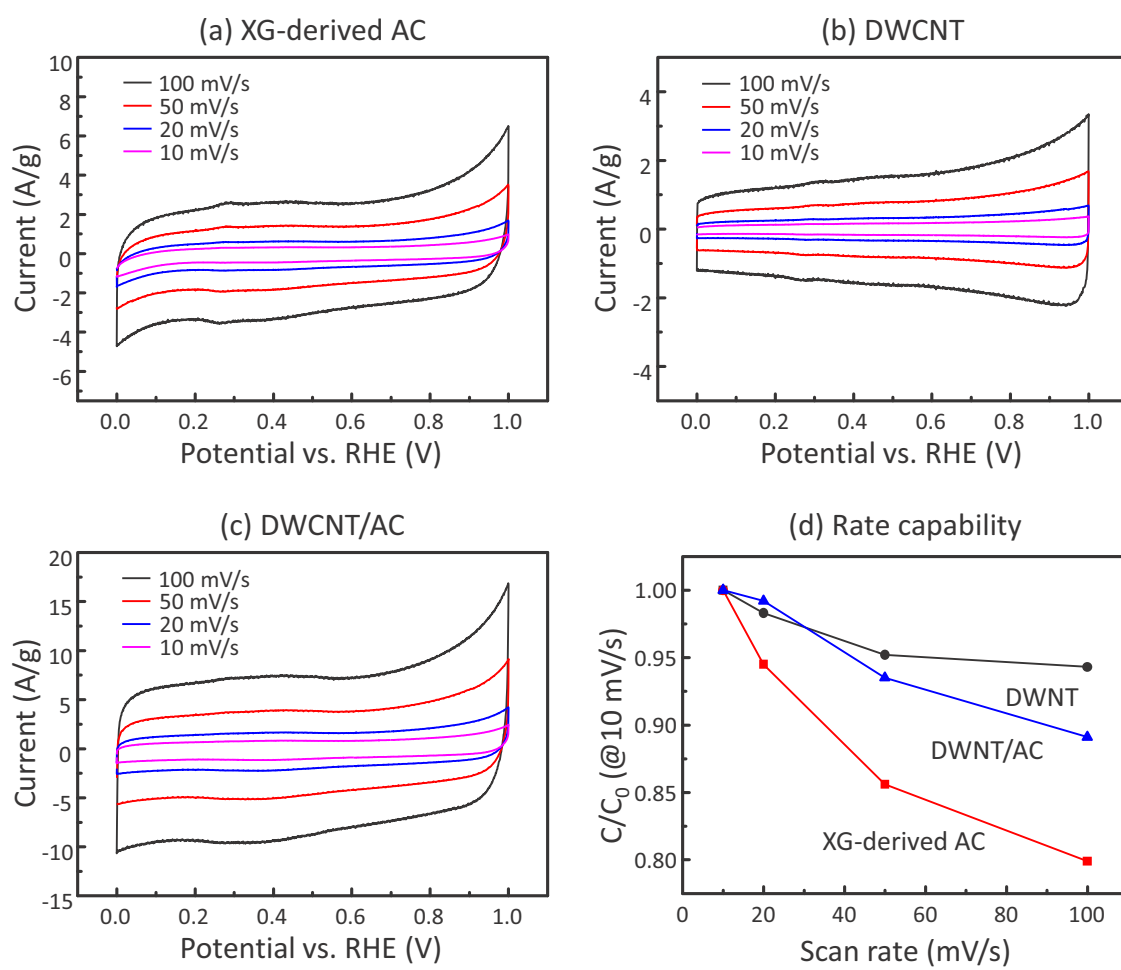


Fig. 6-11 各試料の(a-c)CV 曲線、(d)レート特性

6.4 結言

本章では、free-standing でフレキシブルな DWCNT/AC ハイブリッド電極の作製に成功した。DWCNT はフィラーとして導電性や電極の強度を向上させ、表面のキサントランガム由来活性炭は高い比表面積を付与する。キサントランガムはバンドル状態の DWCNT を分散することができ、活性炭に構造転換させることで高い比表面積を持つイオン吸着サイトとなる。賦活処理は DWCNT 表面のキサントランガムにのみ影響し DWCNT 構造は破壊せず、活性炭中に DWCNT が均一に分散している DWCNT/AC ハイブリッド材料の調製に成功した。DWCNT/AC ハイブリッド電極は、マイクロ孔容積や電気伝導性の増加、表面の親水性により高容量及び高レート特性を示した。

参考文献

- [1] G.P. Wang, L. Zhang, J.J. Zhang; *Chem. Soc. Rev.* **41**, 797-828 (2012)
- [2] A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, D. Aurbach; *J. Mater. Chem. A* **5**, 12653-12672 (2017)
- [3] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors* (Kluwer Academic, New York, 1999)
- [4] B.C. Kim, J.-Y. Hong, G.G. Wallace, H.S. Park; *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500959 (2015)
- [5] H. Chen, S. Zeng, M. Chen, Y. Zhang, Q. Li; *Carbon* **92**, 271 (2015)
- [6] T. Chen, L Dai; *J. Mater. Chem. A* **2**, 10756 (2014)
- [7] H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, D. Shimamoto, Y.J. Kim, K. Tantrakarn, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus; *Chem. Phys. Lett.* **414**, 444 (2005)
- [8] J. Ye, S. Wu, K. Ni, Z. Tan, J. Xu, Z. Tao, Y. Zhu; *ChemPhysChem* **18**, 1929-1936 (2017)
- [9] Y.J. Kim, Y.A. Kim, T. Chino, H. Suezaki, M. Endo, M.S. Dresselhaus; *Small* **2**, 339-345 (2006)
- [10] M.A. Azam, N.H. Jantan, N. Dorah, R.N.A.R. Seman, N.S.A. Manaf, T.I.T. Kudin; *Mater. Res. Bull.* **69**, 20-23 (2015)
- [11] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M.S. Dresselhaus; *Nature* **433**, 476 (2005)
- [12] Y.A. Kim, K.-S. Yang, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Terrones, M. Endo, M.S. Dresselhaus; *Carbon Lett.* **15**, 77-88 (2014)
- [13] K. Fujisawa, H.J. Kim, S.H. Go, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, T.Ch. Hirschmann, M.S. Dresselhaus, Y.A. Kim, P.T. Araujo; *Appl. Sci.* **6**, 1-39 (2016)
- [14] R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen; *Nano Lett.* **2**, 25-28 (2002)
- [15] M.S. Dresselhaus G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio; *Phys. Rep.* **409**, 47-99 (2005)
- [16] J.H. Kim, M. Kataoka, D. Shimamoto, H. Muramatsu, Y.C. Jung, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, J.S. Park, R. Saito, M. Terrones, M.S. Dresselhaus; *ACS Nano* **4**, 1060-1066 (2010)
- [17] T. Ando; *J. Phys. Soc. Japan* **74**, 777 (2005)
- [18] V. Perebeinos, J. Tersoff, Ph. Avouris; *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257402 (2004)
- [19] T. Takeda, R. Takahata, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, T. Kasai, M. Endo, *TANSO* **196**, 14-18 (2001)
- [20] L.L. Zhang, X.S. Zhao; *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2520-2531 (2009)

-
- [21] J-Y. Jung, Y-S. Lee; *Carbon Lett.* **27**, 112-116 (2018)
- [22] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown; *Carbon* **43**,153 (2005)
- [23] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis; *Carbon* **46**, 833 (2008)
- [24] M.T. Martinez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schriber, C. Gordon, C. Mahric, O. Chauvet, J.L.G. Fierro, W.K. Maser; *Carbon* **41**, 2247 (2003)
- [25] J. Jin, F. Pan, L. Jiang, X. Fu, A. Liang, Z. Wei, J. Zhang, G. Sun; *ACS Nano* **8**, 3313-3321 (2014)
- [26] H.M. Jeong, J.W. Lee, W.H. Shin, Y.J. Choi, H.J. Shin, J.K. Kang, J.W. Choi; *Nano Lett.* **11**, 2472-2477 (2011)
- [27] D. Qu, M. Zheng, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, X. Jing, R.E. Haddad, H. Fan, Z. Sun; *Scientific Report* **4**, 5294 (2014)
- [28] X. Xu, T. Yuan, Y. Zhou, Y. Li, J. Lu, X. Tian, D. Wang, J. Wang; *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 16043-16052 (2014)
- [29] X. Yao, L. Li, H. Li, S. He; *J. Mater. Sci.* **49**, 4807-4815 (2014)
- [30] M.S. Choi, S. Park, H. Lee, H.S. Park; *Carbon Lett.* **25**, 103-112 (2018)
- [31] Y. Wen, G. Cao, J. Cheng, Y. Yang; *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1770-A1775 (2005)
- [32] J. Xu, Q. Gao, Y. Zhang, Y. Tan, W. Tian, L. Zhu, L. Jiang; *Sci. Rep.* **4**, 1-6 (2014)
- [33] C. Ding, X. Yan, J-L. Lan, S. Ryu, Y. Yu, X. Yang; *Carbon Lett.* **29**, 213-218 (2019)

第 7 章 総括

7.1 本研究により得られた知見

本章ではこれまでの各章で述べたことを簡潔にまとめ、本研究の工学的意義を示す。

第 4 章：多層カーボンナノチューブに内包された一次元炭素鎖の電気伝導性への影響

第 4 章では、TEM 観察及び Raman 分光分析により LCC を内包する MWCNT について構造解析を行った。TEM 観察では、MWCNT の内部に 20 nm を超える LCC を内包することが確認でき、LCC は直径が 0.6-0.8 nm の CNT の内部にのみ存在することが分かった。また、LCC@MWCNT における LCC と CNT の相互作用解析を狙いとし、高温熱処理及びホウ素ドーピング処理を行った。MWCNT 内部の LCC は分子間相互作用 (van der Waals interaction) により安定していることから、高温熱処理及びホウ素ドーピング処理によって MWCNT の内径が拡大すると LCC も安定性を失い、消失することがわかった。最後に、LCC@MWCNT の電気伝導メカニズムを解析するために、それぞれの試料に対して電気抵抗率を測定した。LCC が消失した温度帯で電気抵抗率が増加し、MWCNT 内部の LCC は、MWCNT 系全体の電気伝導性を向上させることを実験的に発見した。

第 5 章：一次元炭素鎖を内包する単層カーボンナノチューブの電気伝導特性

第 5 章では、LCC と CNT 間における相互作用や電荷移動を明らかにするために第一原理法を用いて LCC@SWCNT の状態密度や量子化コンダクタンスを計算した。量子化コンダクタンスの計算結果から、(5,5)、(6,4)、(9,0)SWCNT では LCC との強い相互作用 (電荷移動および混成効果)のため、電気伝導特性が半導体的性質から金属的性質へ、あるいは金属的性質から半導体的性質へ変化したことが分かった。しかし、(7,4)SWCNT は直径が大きく、相互作用が弱いため、コンダクタンスの値が LCC と SWCNT の重ね合わせになっていた。従って、LCC は直径の小さい CNT に内包される時、電気的性質へより大きい影響を及ぼすことが分かった。

第6章：二層カーボンナノチューブ/活性炭ハイブリッド電極の作製及び電気二重層キャパシタ特性評価

第6章では、free-standing でフレキシブルな DWCNT/AC ハイブリッド電極の作製に成功した。DWCNT はフィラーとして導電性や電極の強度を向上させ、表面のキサンタンガム由来活性炭は高い比表面積を付与する。キサンタンガムはバンドル状態の DWCNT を分散することができ、活性炭に構造転換させることで高い比表面積を持つイオン吸着サイトとなる。賦活処理は DWCNT 表面のキサンタンガムにのみ影響し DWCNT 構造は破壊せず、活性炭中に DWCNT が均一に分散している DWCNT/AC ハイブリッド材料の調製に成功した。DWCNT/AC ハイブリッド電極は、マイクロ孔容積や電気伝導性の増加、表面の親水性により高容量及び高レート特性を示した。

7.2 終わりに

本論文では、ハイブリッド構造を有するナノカーボン材料に対して構造や物性を解析すると共に、互いに異なる構成要素の相互作用、複合による効果に着目して研究を行った。第4章と第5章では、LCC@CNT 系に対して、実験的・計算科学的なアプローチによって、LCC とそれを内包する CNT 間の相互作用や複合による効果を解析した。その結果、LCC によって CNT の電気伝導性を大きく変化させることができ、またその変化は CNT の直径に依存するといった知見を得た。また、第6章では、CNT と活性炭を組み合わせることで、高容量で高レート特性を有する電気二重層キャパシタの電極を作製し、ハイブリッド構造を有するナノカーボン材料の有用性を示した。

一見別々に見えるナノカーボン材料であるが、それぞれの構造・物性を有しているにもかかわらず、互いの発展をけん引し合ってきた。一次元炭素鎖の合成技術からフラーレンが発見され、フラーレンの合成研究は CNT を発見するきっかけとなった。また、CNT の制約空間は LCC の乏しい安定性を補完する役割を果たし、LCC に関する新たな知見をもたらした。これからのナノカーボン材料はハイブリッド構造を形成することで更なる発展を成し遂げると考えている。

序論でも言及したように、ナノカーボン材料のハイブリッド構造体への可能性は非常に大きい。可能性が広がる分、分野は必然的に複雑になっていく。しかし、ハイブリッド構造体に関する構造・物性・相互作用等の知識やノウハウが蓄積されていけば、いずれは、狙った特性のものを正確に予測し合成することもできるようになると考えており、我々の生活に利益をもたらしてくれることを信じている。本研究がハイブリッド構造を有するナノカーボン材料の基礎研究、更には当該分野の応用技術の進展に一助となれば幸いである。

業績

投稿論文

- **Cheon-Soo Kang**, Yong-Il Ko, Kazunori Fujisawa, Taiki Yokokawa, Jin Hee Kim, Jong Hun Han, Jae-Hyung Wee, Yoong Ahm Kim, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, “**Hybridized double-walled carbon nanotubes and activated carbon as free-standing electrode for flexible supercapacitor applications**” *Carbon letters*, Korean Carbon Society, 2020 (in press)
- Kyoung Min Lee, Hea Ji Kim, **Cheon-Soo Kang**, Tomohiro Tojo, Ji Ae Chae, Yuree Oh, Min Chul Cha, Kap Seung Yang, Yoong Ahm Kim, Hyungwoo Kim, “**Preparation of carbon-containing, compressible, microporous, polymeric monoliths that regulate macroscopic conductivity**”, *Polymer Chemistry*, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, **10**, pp.852-859, 2019
- Tomohiro Tojo, **Cheon-Soo Kang**, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim “**Electronic transport properties of linear carbon chains encapsulated inside single-walled carbon nanotubes**” *Carbon letters*, Korean Carbon Society, **28**, pp.60-65, 2018
- Hiroyuki Muramatsu, Masahiro Takahashi, **Cheon-Soo Kang**, Jin Hee Kim, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi “**Synthesis of outer tube-selectively nitrogen-doped double-walled carbon nanotubes by nitrogen plasma**” *Nanoscale*, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, **10**, pp.15938-15942, 2018
- **Cheon-Soo Kang**, Kazunori Fujisawa, Yong-Il Ko, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Hee Jou Kim, Daun Lim, Jin Hee Kim, Yong Chae Jung, Mauricio Terrones, Mildred S. Dresselhaus, Yoong Ahm Kim “**Linear Carbon Chains inside Multi-Walled Carbon Nanotubes: Growth Mechanism, Thermal Stability and Electrical Properties**” *Carbon*, Elsevier, **107**, pp.217-224, 2016
- Josue Ortiz-Medina, Hiroki Kitano, Aaron Morelos-Gomez, Zhipeng Wang, Takumi Araki, **Cheon-Soo Kang**, Takuya Hayashi, Kenji Takeuchi, Takeyuki Kawaguchi, Akihiki Tanioka, Rodolfo Cruz-Silva, Mauricio Terrones and Morinobu Endo “**Nanostructured carbon**

membranes: nitrogen doping effects on reverse osmosis performance” *NPG Asia Materials*, nature publishing group, **8**, e258, 2016

- Yong-Il Ko, **Cheon-Soo Kang**, Eun-Ae Shin, Yong Chae Jung, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim and Mildred S. Dresselhaus **“Optical sensitivity of mussel protein-coated double-walled carbon nanotube on iron DOPA conjugation bond”** *RSC Advance*, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, **6**, pp.16308-16313, 2016
- Kazunori Fujisawa, Ibrahima Ka, Vincent Le Borgne, **Cheon-Soo Kang**, Kensaku Kobayashi, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Yoong-Ahm Kim, Morinobu Endo, Mauricio Terrones, My Ali El Kahakani **“Elucidation local interfacial structure of highly photoresponsive carbon nanotubes/PbS-QDs based nanohybrids grown by pulsed laser deposition”** *Carbon*, Elsevier, **96**, pp.145-152, 2016

国際学会・シンポジウム等における発表

- **Cheon-Soo Kang**, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi **“Linear Carbon Chains inside Multi-Walled Carbon Nanotubes: Thermal Stability and Electrical Properties”** *The 3rd Joint International Symposium between Alan G. Mac Diarmid Energy Research Institute and Institute of Carbon Science & Technology*, Chonnam University (Korea), September, 2016
- **Cheon-Soo Kang**, Yong-Il Ko, Masahiro Takahashi, Yoshihiro Kunieda, Sho Hayasaka, Makoto Nakanishi, Goki Inada, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi **“Fabrication of Supercapacitor Using Xanthan gum Dispersed Double-Walled Carbon Nanotubes”** *The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes*, F11, Vienna (Austria), August, 2016

国内学会・シンポジウム等における発表

- **姜天水**, 村松寛之, 林卓哉 **“活性炭でコーティングされた二層カーボンナノチューブの調整とキャパシタ特性”** 第44回炭素材料学会年回 PI17 群馬大学 平成29年12月
- **姜天水**, 高橋昌宏, 国枝義宏, 梶浦良紀, 中西誠, 村松寛之, 林卓哉 **“Fabrication of Supercapacitor Using Xanthan gum Dispersed Double-Walled Carbon Nanotubes”** 第54回炭素材料学会夏季セミナー P-14 富士通労働組合総合センター 平成28年8月 (ポスターアワード受賞)

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在学中に行った研究の一部をまとめたものである。本研究は一人では遂行できる内容ではなく、これまで多くの方々にご支援頂いた結果と考えており、この場を借りてお礼を申し上げます。

本研究の遂行及び本論文の執筆に当たり、懇切丁寧なご指導賜りました信州大学工学部 林卓哉 教授に心から感謝申し上げます。信州大学の学部生として研究室に配属されて以来、長きにわたって指導教員として研究生活を支えて頂きました。林 教授には自由に研究を行える環境を提供して下さい、様々な学会に不自由なく参加できるように援助して下さい、深く感謝いたします。

修士課程在籍時から博士課程を修了するまで、終始懇切なご指導・ご鞭撻を賜りました信州大学工学部 村松寛之 准教授に心より感謝申し上げます。村松 准教授には研究内容だけでなく、研究者としての在り方や振る舞い等多くを教えて頂きました。

研究を遂行するに当たり、一次元炭素鎖をはじめとする炭素材料全般の幅広い知見を授けて頂きました韓国全南大学 金隆岩 教授に心より感謝申し上げます。

T64000 及び PPMS 等機器の使用法だけでなく、データの解析法まで丁寧なご指導・ご鞭撻を賜りました、信州大学先鋭材料研究所 藤澤一範 助教に心より感謝申し上げます。

計算科学に関する高度な専門性を有し、広い視野での議論を賜りました静岡理工科大学 東城友都 講師に心より感謝申し上げます。

最後となりましたが、物質的・精神的支援を惜しまず、私の研究遂行を応援して下さい家族に深く感謝申し上げます。家族の全面的な支援なしでは、本論文の完成はあり得なかったと思います。

これまでの研究及び学生生活を支えて頂きました人々に、心より感謝を申し上げます。

姜 天水