

ナノグラフェンの端構造に依存した電子状態と伝導特性の解明

(東工大院理工) ○高城 順一 高井 和之 木口 学 榎 敏明

【序論】 sp^2 炭素の2次元 π 電子系であるグラフェンを微細化したナノグラフェンでは、端の割合が増大し、その電子状態に影響を与えることが知られている。グラフェンの端にはジグザグ端とアームチェア端が存在し、ジグザグ端にはエッジ状態と呼ばれる非結合 π

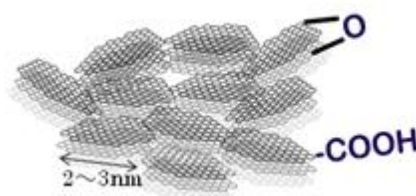


図1：活性炭素繊維(ACFs)

電子状態が発生する。このエッジ状態は端の化学修飾によって多様に変化するが、端構造に依存した電子状態はまだ完全に明らかにはなっていない。

活性炭素繊維(ACFs：図1)はナノグラフェンの3次元乱雑ネットワークからなり^[1]、大気中においてナノグラフェンの端は酸素を含む官能基で終端されており、電子構造やナノグラフェン間相互作用に大きな影響を与えている。本研究では、ナノグラフェン集合体であるACFsを用いて端の割合とその酸素含有官能基による終端依存した電子状態を電気抵抗測定とX線分光を用いて明らかにすることを目的とした。

【実験】ACFsを超高真空中 $600^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の範囲で通電加熱を行った。加熱温度は放射温度計により計測した。次に約 1100°C で加熱処理をしたACFsへ室温で酸素を導入し、その効果を検討した。それぞれにおいてACFsの電気抵抗計測・光電子分光(XPS)・軟X線吸収分光(NEXAFS)を行った。XPSは線源として MgK_{α} 線を用い、NEXAFSはKEK-PFのビームライン7Aにて行った。

【結果と考察】図2はACFsの加熱直後の冷却過程における電気抵抗の時間変化である。縦軸は加熱直後($t=0$)の値で規格化している。 1000°C までは加熱温度に伴い、抵抗の上昇率が増加した。 1000°C を超えると上昇率は減少し、 1200°C 以上では一定となった。 1000°C までは絶縁体的であるが 1000°C 以上で金属化が起こり始め、 1200°C 付近で完全に金属化したことが示唆される。

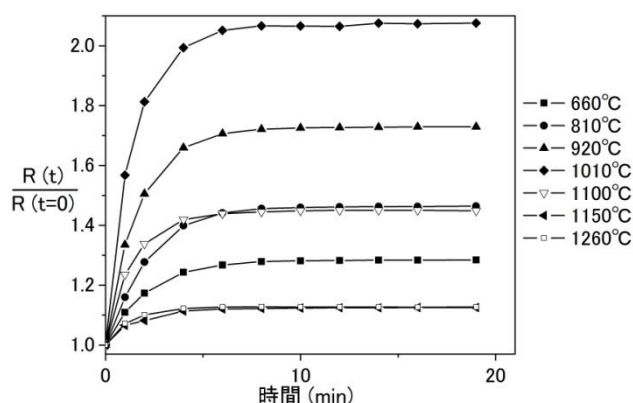


図2：ACFsの電気抵抗の時間変化

図3はXPSにおける $\text{C}1s$ ピークの強度で規格化した $\text{O}1s$ ピークを加熱温度ごとに比較したものである。加熱により酸素のピーク強度が弱くなり、 $-\text{COOH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}-\text{OH}$ などの

官能基の分解や H₂O が脱離したことが分かる。さらに絶縁体－金属相転移温度で酸素を含む官能基がほとんど無くなった。これより、はじめナノグラフェン同士の相互作用は官能基の存在により小さく絶縁体であったが、加熱により官能基が分解されることで相互作用が段々大きくなり、完全に官能基が分解されることで絶縁体－金属相転移が起きたと考えられる。

図4の挿入図は同条件下で測定を行った NEXAFS スペクトルである。π*ピークより低エネルギー側にエッジ状態に由来するピークが観測された。NEXAFS スペクトルから求めたエッジ状態に由来するピークの高さは、絶縁体－金属相転移温度の起こる約 1300℃以降で減少した。1300℃以上において官能基の分解により端がダンダリングボンドになったナノグラフェン同士が融合し、端の割合が減少したためと考えられる。

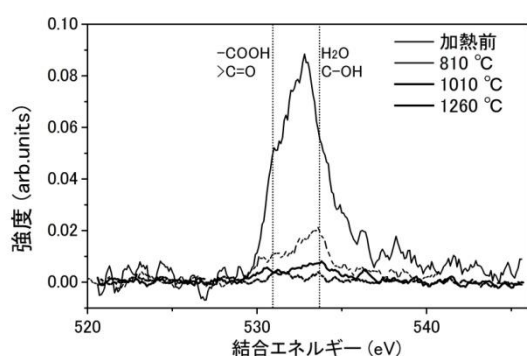


図3: ACFsのXPS-O1sスペクトルの加熱変化

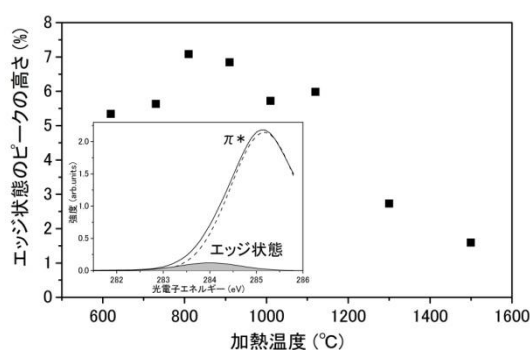


図4: NEXAFSから求めたエッジ状態の割合の変化

図5は約 1000℃に加熱処理した ACFs へ室温で酸素を導入した際の電気抵抗の時間変化である。導入時間と共に抵抗が大きく増加した。この電気抵抗変化は式(1)で表わすことができ、速い過程と遅い過程に分類できた。反応の時定数 τ はそれぞれ 4.7 min、88 min であった。

$$\frac{R(t)}{R(t=0)} = \left[A_1 + B_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] + \left[A_2 + B_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] + [A_3 + at] \quad (1)$$

(A,B,a : 定数、 τ : 時定数 [min]、 t : 時間 [min])

速い過程は加熱処理により官能基が分解されて反応活性となった端が酸素で終端される化学吸着、遅い過程は空孔(ナノポア)などへの物理吸着であると考えられる。化学吸着ではそれぞれのナノグラフェンの電子状態が変化し、物理吸着では ACFs の構造が変化し、ナノグラフェン同士の相互作用が減少したことによって電気抵抗が増加したと考えられる。

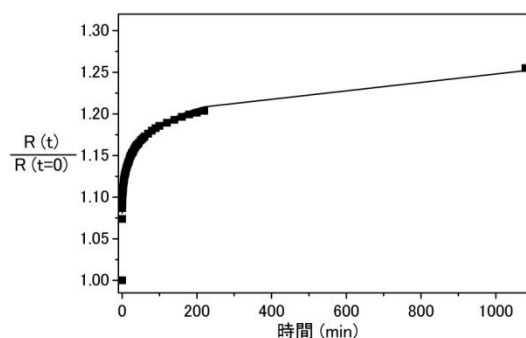


図5: ACFsへ酸素導入後の電気抵抗の時間変化