

多核原子内包フラーレン

— 紫外光電子スペクトルと構造・電子状態 (XI) —

(愛媛大院・理工、名大院・理) ○宮崎隆文、清野友真、八木 創、篠原久典、日野照純

Endohedral fullerenes -Ultraviolet photoelectron spectra, structure and electronic structure- (Ehime Univ. and Nagoya Univ.) ○T. Miyazaki, Y. Seino, H. Yagi, H. Shinohara and S. Hino

これまでに、我々はフラーレンケージ内に単原子または複数原子団を取り込んだ内包フラーレンの紫外光電子スペクトル (UPS) を示して内包フラーレンの電子状態や内包原子からフラーレンケージへの電荷移動などについて報告 [1] してきた。一方、近年の量子化学計算の精度の向上により理論計算によって得られた電子状態のシュミレーションスペクトル (SS) が紫外光電子スペクトル (UPS) に良く対応ようになってきた。本研究では、量子化学計算ソフト Gaussian09 を用いて $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ の電子状態を計算し、実測の UPS と比較検討することによって Sc_2C_2 クラスターのケージ内の構造や配置について検討した。

$\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ の電子状態計算では、6-31G (d) 基底系と B3LYP に基づく密度汎関数 (DFT) 法にて分子軌道計算を行った。内包クラスターの初期構造として C_{2v} 対称をもつ C_{82} ケージ内に Sc_2C_2 の形状や相対位置を変えて配置して構造最適化を行った。さらに、得られた最適構造について振動解析を行ってより厳密な最適化構造を求めた。このようにして得られた構造の Kohn-Sham 軌道エネルギーを求めて、Gaussian 関数で幅 ($\sigma = 0.15$) を持たせて、SS を作成した。また、QST3 法に基づいて最適化構造間の遷移状態の探索も行った。

構造最適化の結果、偏平な四面体構造をとる Sc_2C_2 クラスターが $C_{82}-C_{2v}$ ケージ内で様々な方向に向いて配置された5つの構造異性体1~5 が得られた。エネルギー的に最安定な Isomer 2 を基準とした生成エネルギーの差は (1 : +5.0 kcal/mol)、(3 : +1.6

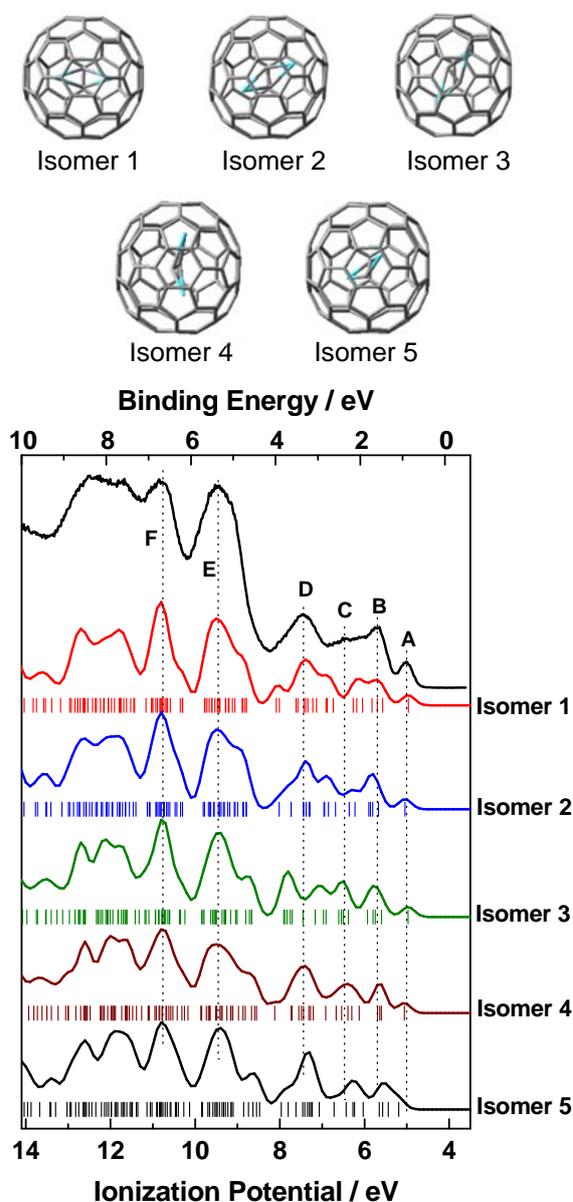


図 1. $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$ の構造最適化と実測 UPS とシュミレーションスペクトル (SS)

kcal/mol)、(4 : +0.9 kcal/mol)、(5 : +3.4 kcal/mol) となり、比較的に小さいものとなった。図1には、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ の実測UPSとIsomer 1~5から得られたSSを示す。しかし、個々のSSでは実測UPSを再現することは出来なかった。一方、 C_{3v} 対称の C_{82} ケージを持つ $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{3v}$ では内包クラスターが回転運動しているとする報告 [2] があることから、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ でも Sc_2C_2 クラスターがケージ内で回転している事も考えられる。そこで、各異性体の存在比がそれらの相対生成エネルギー差に応じたボルツマン分布に従うと近似的に仮定して、300 Kの温度における5つの異性体の存在比 (表1参照) を求めた。これをもとに各SSを線形結合したところ、実測UPSを非常に良く再現 (図2) することが分かった。この結果は Sc_2C_2 クラスターが $C_{82}-C_{2v}$ ケージ内で異性体間を回転運動していることを対応している。これまでに報告した $\text{M}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ (M=Y, Lu) では、最適構造と2番目に安定な構造異性体の存在比を計算した結果、 $\text{Y}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ では 9.4×10^{-6} 、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ では 1.7×10^{-3} となった。即ち、これらのフラーレンでは内包クラスターは C_{82} ケージ内で回転せずに固定されていることを相当しており、最安定構造のSSがUPSを良く再現することと合致する。また、可視化した分子軌道の比較や電荷密度解析から、 $\text{M}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ (M=Sc, Y, Lu) の内包金属は+2~+3価イオンであり、このイオン状態では、ScはYやLuと比べてイオン半径が小さく、 $C_{82}-C_{2v}$ ケージ内の Sc_2C_2 クラスターは回転するには有利であると考えられる。ケージ炭素と内包されたSc、Y、Lu原子との結合次数を計算したところ、Sc原子とケージ炭素間の結合次数はYやLuより小さかったことも Sc_2C_2 クラスターが回転しやすいことを支持している。そこで、この Sc_2C_2 クラスターの回転を解析するために、各異性体間のエネルギー障壁を求めたところ、Isomer 3、4 間のエネルギー障壁がそれぞれ6.6と7.3 kcal/molと比較的に大きかったことから、これらの構造間の遷移は起こり難く、 Sc_2C_2 クラスターは自由回転ではなく、ある程度の制約を受けながら回転をしていることが示唆された。また、Isomer 1~3 間の構造遷移エネルギーは小さいので、 Sc_2C_2 クラスターは比較的自由に C_2 軸まわりで回転運動していると考えられる。

[1] 宮崎 他, 分子科学討論会 2013, 3C01; T. Miyazaki, et al., CPL, 555 (2013) 222, [2] R. Valencia et al., J. Phys. Chem. A, 112 (2008) 4550.

表 1. $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ の構造異性体の存在割合

T=300K	(%)
Isomer 1	0.0
Isomer 2	66.5
Isomer 3	4.5
Isomer 4	28.9
Isomer 5	0.8

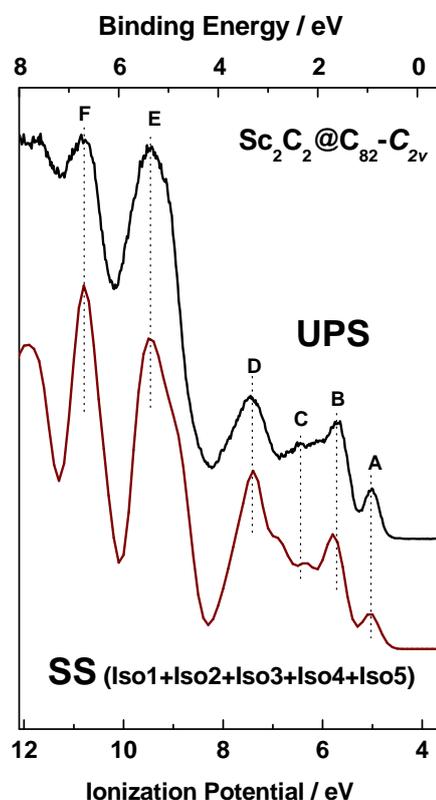


図 2. 5つの構造最適化したSSの合成と $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$ の実測UPS

3C11

ハロゲン化フラーレンの位置選択的置換反応による付加位置制御された多付加フラーレン誘導体の合成と構造

(東邦大理¹, Bruker AXS²) 森山広思¹, 内山幸也¹, 五十嵐望紀¹, 渡邊敬太¹, 与座健治²

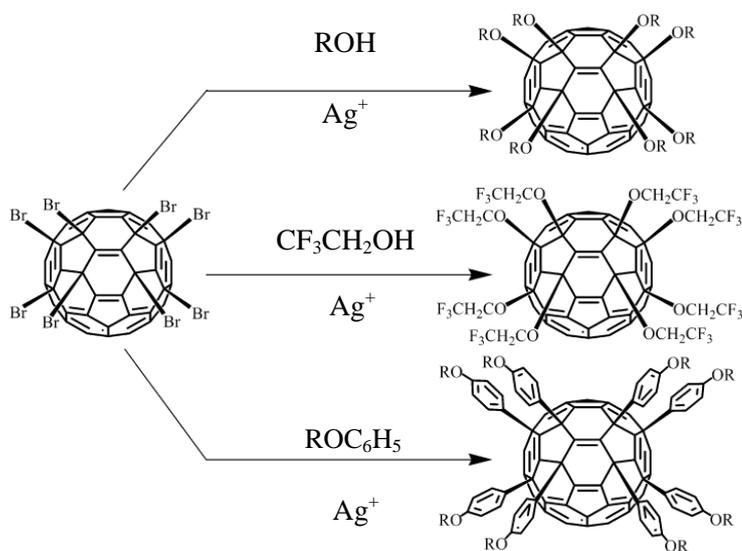
Regioselective synthesis and structure of the multi-substituted fullerene derivatives through the substitution reaction of halogenofullerenes (Toho Univ.¹, Bruker AXS²) Hiroshi Moriyama¹, Kouya Uchiyama¹, Miki Igarashi¹, Keita Watanabe¹, Kenji Yoza²

【緒言】 多付加フラーレンの合成は、それらがフラーレン骨格由来の性質に加え、付加した有機基由来の性質も強く発現することから、フラーレン誘導体へのさまざまな特性付与の観点から非常に重要な課題の一つである。しかしながら、フラーレンは歪んだ sp^2 炭素により構成されているため反応性が高く、複数の有機基をフラーレンに導入する際には、有機基の付加位置の異なる付加位置異性体が多数生成してしまい、付加数を制御し付加位置選択的に多付加フラーレン誘導体を合成することは困難であるとされている。この課題を克服する一つの手法として、本研究では、構造既知なハロゲン化フラーレンの置換反応を用いることで、付加形態を保持したアルコキシ、アリアル、ヒドロキシ多付加フラーレンが単一生成物として得られることを見だし、単結晶 X 線構造解析によりその構造の同定に成功した。

【実験】 多付加フラーレンでありながら単一物質としてほぼ定量的に合成できるハロゲン化フラーレンハロゲン化フラーレンを出発原料として、位置選択的置換反応による付加位置制御された多付加フラーレン誘導体の合成を試みた。とりわけ、 $C_{60}Br_8$ は炭素-臭素結合の結合力が弱いいため容易な置換反応が期待できる前駆体物質として有用であると考えられるが、有機溶媒への溶解性や熱的安定性が低いことから、これまで臭素部位の選択的な置換反応は報告されていない。

【結果と考察】

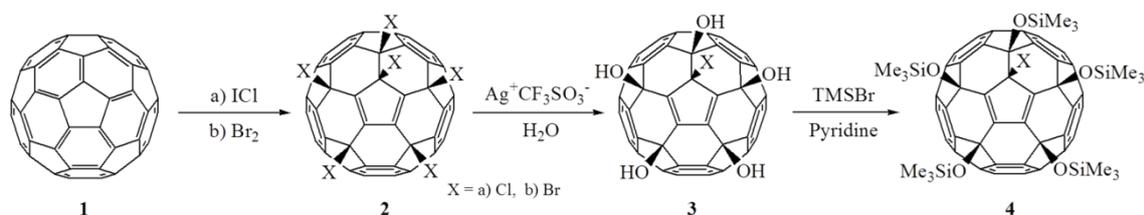
1) $C_{60}Br_8$ のアルコールおよびアニソールによる置換反応により、八重付加型アルコキシフラーレン $C_{60}(OR)_8$ ($R = C_nH_{2n+1}$, $n = 1-10$; CH_2CF_3) および八重付加型アリアルフラーレン $C_{60}(4-PhOR)_8$ ($R = CH_3$, C_2H_5) を得た。 $C_{60}(OCH_3)_8$ および $C_{60}(OC_2H_5)_8$ の単結晶 X 線構造解析の結果から、これら八重付加型アルコキシフラーレンでは 4 個のアルコキシ基によって囲まれた中心の二重結合の結合長が顕著に短く (1.32-1.34 Å)、孤立した特異な二重結合性を有することがわかった。また CV 測定の結果から八重付加型アルコキシフラーレンの LUMO 準位が、フラーレンの LUMO 準位と比べて約 0.1eV 上昇し、八重付



Scheme 1.

加型アリアルフラーレンの LUMO 準位は、約 0.2~0.3eV ほど上昇した。一方、 $C_{60}(OCH_2CF_3)_8$ の LUMO 準位は、フラーレンの LUMO 準位と比べて約 0.2eV 低下した。以上のことから、付加する有機基を変えることで八重付加型フラーレンの電気化学的特性を変化させることが可能になることがわかった。

2) フラレノールは、水酸基の付加数の制御が不可能であり、その構造は、元素分析から求められる平均推定構造である $C_{60}(OH)_n$ として扱われているにすぎない。唯一、付加位置選択的な単一生成物として 8 付加フラレノールが報告されている²⁾ が、合成段階が多く収率が低いことが問題とされている。付加位置選択的なフラレノール合成法の確立に向けて本研究では、付加位置選択的なハロゲン化フラーレンを前駆体として、 H_2O による求核置換反応を行った。本方法では得られるフラレノールが前駆体の付加形態を保持し、フラーレンから 2 段階で付加位置選択的なフラレノールが合成できる優位性を持つ。 H_2O は求核性が弱いため、 H_2O が直接フラーレン骨格に付加することはなく、 H_2O の付加する部位はハロゲン基が脱離した部位のみに限定されることから、反応を制御した単一物質でのフラレノールが合成可能である。生成した五重付加トリメチルシリル化フラーレンは、 1H NMR、 ^{13}C NMR により同定し、単結晶 X 線結晶構造解析を行った。



Scheme 2.

合成したフラレノールの 1H NMR では、1 : 2 : 2 の水酸基によるピークが 3 本見られ、 ^{13}C NMR では、フラーレン骨格のピーク数は前駆体のハロゲン化フラーレンと一致したが、 $X=Cl$ と Br では官能基が付加している炭素 4 本のピークのうち 1 本のピーク強度、ケミカルシフトに大きな違いが見られた。この結果から、同付加数の C_5 対称構造を保持したまま 5 つの水酸基が付加していると考えられ、官能基の付加数および付加位置を確認した。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、Fig. 1 に示す $C_{60}(OSiMe_3)_5Cl$ 、 $C_{60}(OSiMe_3)_5Br$ と同定される五重付加トリメチルシリル化フラーレンであると構造が確定し、それぞれ五重付加フラレノールを前駆体物質とした付加位置選択的な置換反応に成功した。これらの構造はハロゲン化フラーレンの構造を保持しており、トリメチルシリル基が付加している 5 つの酸素が前駆体物質のフラレノールにおける水酸基部位であることが証明された。したがって、ハロゲン化フラーレンからフラレノールへの反応においては、 Ag がハロゲンを引き抜き、その際に転移を起こすことなく、脱離した部位に H_2O が求核付加する S_N1 的な反応機構によって反応が進行しているものと推測された。これまでフラーレンに付加位置選択的に H_2O に由来する水酸基が付加する報告例はなく、新規合成法である。

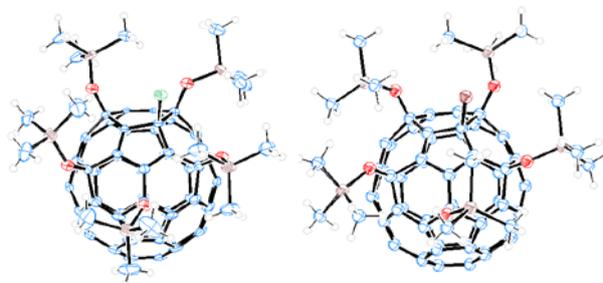


Fig. 1. Crystal structures of a) $C_{60}(OSiMe_3)_5Cl$ and b) $C_{60}(OSiMe_3)_5Br$.

【参考文献】

- 1) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, 357, 479–481.
- 2) G. Zhang, Y. Liu, D. Liang, L. Gan, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5293–5295.

THz 領域におけるカーボンナノチューブのプラズモン共鳴

(産総研・ナノチューブ応用*, 単層 CNT 融合新材料研究開発機構**)

○岡崎俊也^{*,**}、森本崇宏^{**}

Plasmon resonance of carbon nanotubes in the THz region

(AIST,^{*} TASC^{**}) Toshiya Okazaki^{*,**}, Takahiro Morimoto^{**}

1. 緒言

カーボンナノチューブ (CNT) の光学特性は、特に低周波数帯である遠赤外 (FIR) からテラヘルツ (THz) 領域の広帯域に渡って、強い吸収特性を持つ事が以前より知られており [1]、その起源について、長い間議論が続いている。CNT はそのグラフェンシートを丸めた構造により、フェルミ面近傍において、歪みによる微細な電子構造の変化を受ける。ミニギャップと呼ばれるこの現象は、金属 CNT での走査型トンネル分光 (STS) 測定により、CNT 直径に強く依存する事が既に報告されており [2]、ちょうど FIR 領域に当たる数十 meV オーダーの大きさを持つ事から、これまで前述の低周波数帯における吸収はミニギャップによるものであるとの主張が信じられてきた [3]。一方、CNT の幾何構造、とくに長軸方向の長さに着目した議論もあり、それがアンテナ効果 [4,5] である。μm 長の CNT における基底プラズモンモードが、THz から FIR 領域に相当し、こちらは直径ではなく CNT 長さに依存するという大きな違いがある。しかし実際の測定においては、試料作製段階での超音波処理や熱・酸化処理により、CNT 試料の直径や長さ分布が変化することは広く知られており、同一試料での直径・長さ分布の変化と、FIR 吸収ピークの慎重な比較・検討が必要となる。そこで我々は超音波処理により、直径分布を一定に保ったまま、CNT 長さのみを変化させた試料を調整し、測定をおこなった。

2. 実験

測定に用いた CNT 試料は、アークプラズマジェット (Arc) 法・改良直噴熱分解合成 (e-DIPS) 法・スーパージョス (SG) 法・HiPCo 法によって合成されたものである。各測定試料は、異なる成長方法で作製された CNT それぞれについて、超音波処理時間の異なる分散液を調整し、それらを吸引濾過したのちに、高抵抗 Floating Zone (FZ) Si 基板上へ転写する事で作製した。

3. 結果および考察

図 1 は、Arc-CNT の各超音波処理時間における原子間力顕微鏡 (AFM) 測定から求めた CNT 長さのヒストグラムである。初期には中央値で 1.0 μm 付近にあった長さ分布は、超音波処理による破断により徐々に短くなり、3 時間処理を行った試料では半分まで短尺化されている。

次に、超音波処理が直径分布に及ぼす影響を共鳴ラマンおよび紫外・可視・近赤外 (UV/Vis/NIR) 吸収測定により、おこなった。ラマンスペクトルにおける呼吸モードおよびバンド間遷移に起因する吸収ピークは共に、そのピーク位置およびスペクトル形状がほとんど変化しておらず、今回もちいた超音波処理によって CNT の直径分布が変化していないことがわかった。

一方、図 2 に異なった超音波処理時間の Arc-CNT 試料から得られた FIR-THz スペクトルを示す。CNT 長さが短くなるにつれて、ピーク位置は明瞭な高波数シフトを示した。この結果は、FIR ピーク位置が CNT 長さとの密接な関連があることを示しており、チューブ長に共鳴した励起光によるプラズモン吸収 [5] で有ることを強く示唆している。本講演では、詳細な実験データと共に、様々な CNT における CNT 長と品質 (欠陥) との関連性についても報告する予定である。

4. 結論

今回の一連の実験結果から、FIR-THz 領域に観測される CNT の吸収は、CNT の 1 次元プラズモン共鳴であることがわかった。なお、この成果は、独立行政法人新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものです。

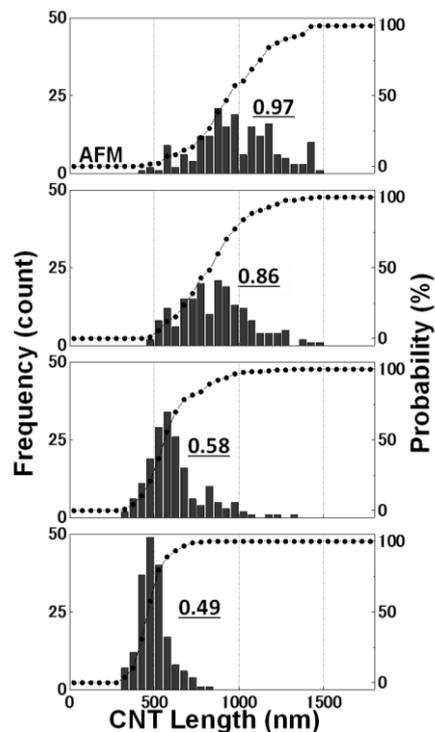


図 1. AFM 観測により算出した CNT 長さのヒストグラム. 上から超音波処理時間が 10 分、20 分、1 時間、3 時間.

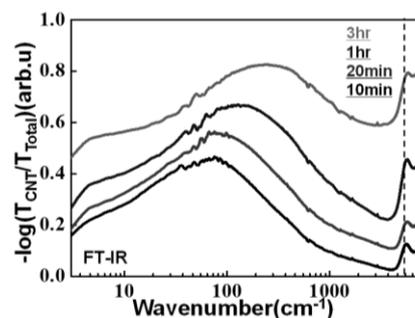


図 2. Arc-CNT 試料から得られた FIR-THz スペクトルの超音波処理時間依存性 (下から 10 分、20 分、1 時間、3 時間).

[1] A. Ugawa *et al.*, *PRB*, **60**, R11305, (1999). [2] Min Ouyang *et al.*, *Science*, **292**, 702, (2001). [3] M. E. Itkis *et al.*, *Nano Lett*, **2**, 155, (2002). [4] N. Akima *et al.*, *Adv Mater*, **18**, 1166, (2006). [5] T. Nakanishi and T. Ando, *JPSJ*, **78**, 114708, (2009).

磁気微小重力空間において作製したカーボンナノチューブ
磁気配向薄膜の光学特性の解析
(広大院理) °越宗佑亮, 藤原昌夫

Analysis of optical properties for magnetically-oriented carbon nanotube
thin films prepared in magnetic microgravity space
(Hiroshima University) °Yusuke Koshimune, Masao Fujiwara

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は、グラファイトシートを同心円状に丸めた炭素分子であり、半導体や構造材料などへ様々な応用が期待されている。また、CNT は磁気異方性を持ち、強磁場中で長軸 (主軸) を磁場方向と平行に配向することが知られている [1]。一方、超伝導磁石の磁場勾配を利用することで、反磁性体に重力と拮抗する磁気力を働かせ、微小重力空間を作り出すことができる。このことを利用して、我々は CNT が膜面に対して任意の方向に配向した薄膜を作製することに成功している [2]。

本研究では、強磁場中で作製した CNT 配向薄膜の分光測定を行い、光学特性の検討を目的とした。これまでに、CNT が吸収異方性 (偏光吸収) を示すことが報告されているため [3-5]、今回は、屈折異方性 (複屈折) の解析を試みた。

2. 実験

強磁場の発生には、超伝導磁石 (ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー JMTD-LH15T40, 鉛直ボア, 磁場 15 T, 磁気力場 1,500 T²/m) を用いた。薄膜試料は、銅製のリングを鉛直磁場中で鉛直に設置し、試料溶液に浸して、磁場下の微小重力空間で溶媒を蒸発させることにより作製した。膜作製時の試料溶液は、ポリビニルアルコール (PVA, Wako, 重合度 1,500) 水溶液中に、多層カーボンナノチューブ (昭和電工 VGCF-S, 直径 80 nm, 長さ 10 μm) を超音波照射で分散させたものを用いた。

紫外可視分光光度計 (日本分光 V-570) のセルホルダーを取り外し、光学素子設置用のレールを取り付け、入射光側から、水晶偏光解消子、偏光子、薄膜試料、偏光子、水晶偏光解消子の順に設置した。2枚の偏光子の偏光方向は直交させた。また、薄膜試料は穴が開いたプラスチック板2枚に挟んで固定した。その際、膜作製時の磁場方向が分光器の光路 (水平面) に対して垂直 (鉛直) になるように取り付けた。2枚の偏光子を直交させたまま 0° (鉛直) から 90° (水平) まで 15° ごとに回転させ、波長範囲 300-800 nm において吸収測定を行った。

3. 結果と考察

CNT 磁気配向薄膜の複屈折透過スペクトルを図 1(a) に示す。偏光子、水晶偏光解消子の吸収は差し引いてある。CNT が面内に配向した薄膜の透過率は、偏光子の角度が 0° と 90° 付近のとき最小、45° 付近のとき最大となり、90° 周期で透過率が変化していた。無配向 (磁場外) 薄膜と透過率変化を比較すると、その違いは明らかである (図 1(b))。この測定結果から、CNT 磁気配向薄膜は、CNT の長軸方向と短軸方向の偏光で、光の位相伝播速度に差を生じていることが分かった。

次に、測定結果を定量的に解析して、複屈折により生じる透過光の位相遅れ (リタデーション) を計算した。この測定では、偏光吸収によっても偏光方向に依存した透過率変化が観測されるので、解析では、偏光吸収と複屈折の両方を考慮に入れた。

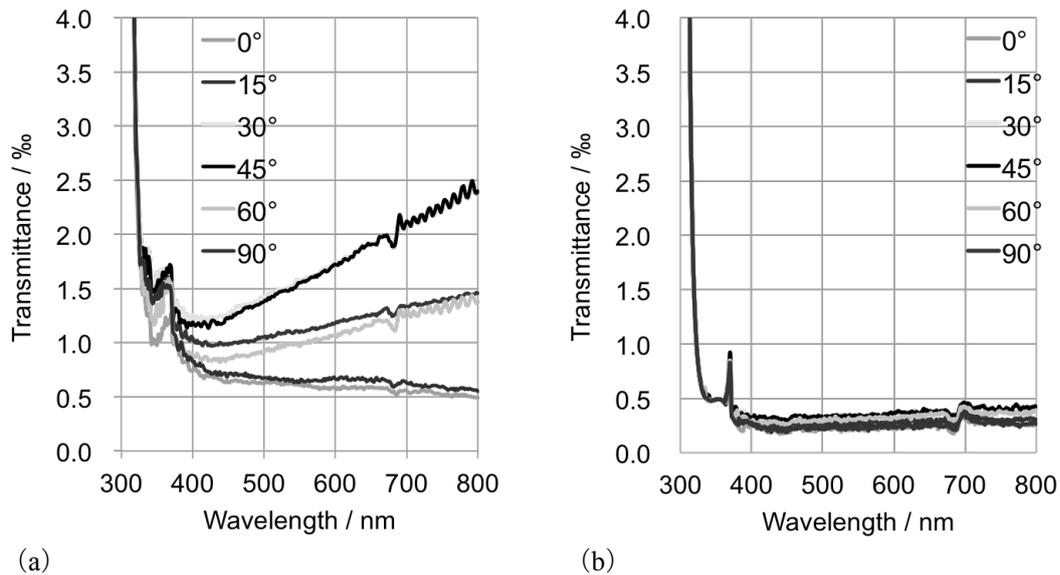


図 1. カーボンナノチューブ薄膜の複屈折透過スペクトル. (a) 磁気配向薄膜, (b) 無配向薄膜.

すなわち、屈折が等方的である（透過光の位相遅れがない）と仮定して、偏光吸収のみに起因する透過スペクトルを計算し、それと実測の複屈折透過スペクトルとの差から、透過光の位相遅れ δ とリタデーション Re を求めた（図 2）。

CNT の複屈折 Δn 、体積分率 c 、薄膜の膜厚 d を用いて、リタデーション Re は次式で表される。

$$Re = cd\Delta n \quad (1)$$

リタデーション Re の実験結果を縦軸に、体積分率と膜厚の積 cd を横軸にプロットすると、実験値はほぼ直線上に並び、リタデーションは体積分率と膜厚の積に比例していることが確認された。この直線の傾きから、複屈折 Δn は、波長 600 nm において $\Delta n = 0.15$ と求めることができた。

4. まとめ

CNT を磁気配向させた薄膜では、偏光吸収のみでなく複屈折も観測することができ、その値を定量的に評価することができた。現在は、近赤外領域において偏光吸収と複屈折の測定と解析を行っている。

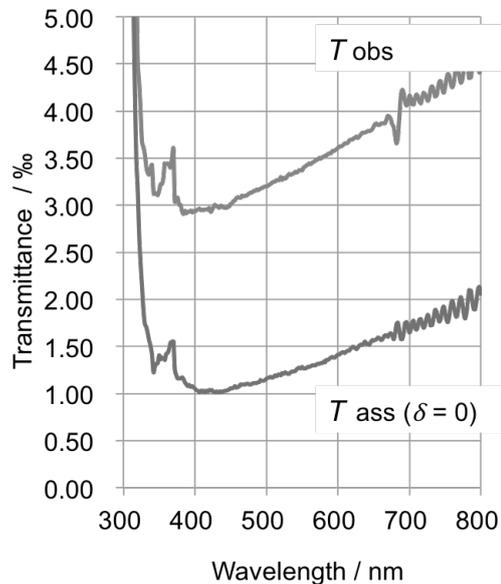


図 2. 磁気配向薄膜に対する実測の複屈折透過スペクトル（上）と偏光吸収のみを仮定して計算した透過スペクトル（下）。

参考文献

- [1] M. Fujiwara, E. Oki, M. Hamada, Y. Tanimoto, I. Mukouda, Y. Shimomura, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4383 (2001).
- [2] 竹内晴留香, 勝木明夫, 藤原好恒, 藤原昌夫, 日本磁気科学会第 4 回年会, 10-10 (2009).
- [3] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, S. Maruyama, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 087402 (2005).
- [4] C. Ni, P. R. Bandaru, *Carbon*, **47**, 2898 (2009).
- [5] 竹内晴留香, 藤原昌夫, 藤原好恒, 勝木明夫, 日本磁気科学会第 5 回年会, 10-08 (2010).

高い電気伝導性を持った3次元ナノ多孔質グラフェン

(東北大WPI-AIMR¹, 東北大物理², 上海交通大学³, CREST⁴)○伊藤 良一¹, 田邊 洋一², H.-J. Qiu¹, 菅原 克明¹, 平郡 諭¹, Ngoc Han Tu²,
Khuong Kim Huynh¹, 藤田 武志¹, 高橋 隆^{1,2}, 谷垣 勝己^{1,2}, 陳 明偉^{1,3,4}

【序】グラフェンは理想的な2次元物質でありその優れた物性は多岐に渡るが、安価で化学耐性、高熱伝導性、高耐熱性、透過性が強い材料として、また、高い電子移動度を持つためシリコンの代替品として有望視されている材料である。しなしながら、現状、実用化までには至っていない。考えられる一つの理由としてはグラフェンは理想的な2次元シートであるという点が挙げられる。つまり、2次元シート形状ゆえに多孔質構造がなく、内部への分子やイオンの出し入れが円滑に行えないために化学反応を試行する上での構造的問題を抱えている。このような背景から2次元シートであるグラフェンに何とかして3次元構造を持たせようと様々な試みが行われている。近年、3次元構造を持つ炭素材料開発が盛んに行われ、現在商品化されているカーボンブラックよりも表面積が広く、かつ、高性能な材料が実験室レベルで開発されている。しかし、それらの物質は結晶構造に乏しく、不連続体(粉状)のため電気が流れにくいという欠点があり、電気デバイス応用には向いていない。電気デバイス応用するためには1枚の連続した結晶性が高いシートであることが必要とされている。

【実験】化学気相蒸着法を用いてナノ多孔質ニッケルの表面にグラフェンを成長させることによって、ナノ多孔質ニッケルの幾何学構造を維持した3次元ナノ多孔質グラフェンを作成した。弱酸を用いてニッケルを溶解させることによって3次元ナノ多孔質グラフェンシート単体を得た。構造評価にはラマン分光光度計、走査透過電子顕微鏡(STEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、X光電子分光分析(XPS)、角度分解光電子分光法(ARPES)を用い、電気特性は物理物性測定装置(PPMS)を用いて評価を行った。

【結果と考察】図1(a)はナノ多孔質ニッケルの表面に3次元ナノ多孔質グラフェンが成長した捉えたSEM像とニッケルを溶かして得た3次元グラフェンのSEM像である。入り組んだひも状構造体と100-300 nm程度の多孔質構造が観察された。この状態からナノ多孔質ニッケルを弱酸で

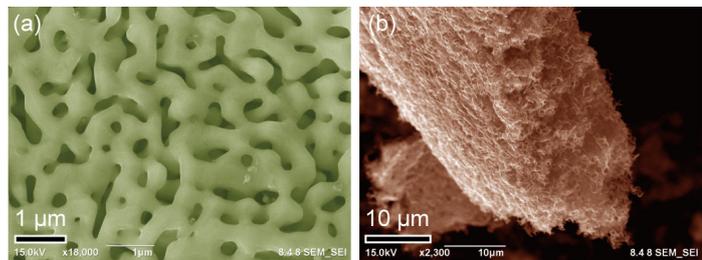


図1 3次元ナノ多孔質グラフェンのSEM像。(a)ナノ多孔質ニッケル上に成長した3次元ナノ多孔質グラフェンと(b)ニッケルを溶かした後の3次元ナノ多孔質ナノ多孔質グラフェン単体。

溶解させて図1(b)のスポンジ状のナノ多孔質グラフェンを得た。この3次元ナノ多孔質グラフェンを高解像度電子顕微鏡観察したところ、図2(a)のようなひも状構造体が観察された。また、その電子線回折像から格子方向がランダムに向いている、つまり、曲率を持ったチューブ形状をしているため様々な方向にグラフェン面が

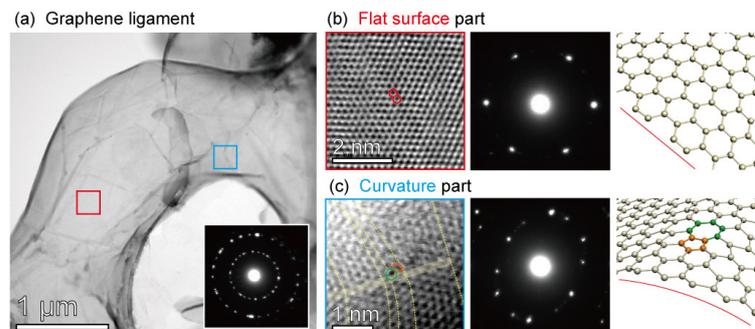


図2 3次元ナノ多孔質グラフェンのTEM像。(a)3次元構造を持つグラフェン、(b)平坦部分の高解像電子顕微鏡像、(c)曲率部分の高解像電子顕微鏡像。

向いていることが確認された。このひも状構造を拡大した高解像度電子顕微鏡像を図 2(b-c)に示す。図 2(b)の平坦部分には六員環の炭素原子が規則的に配列しており、図 2(c)の曲率部分には五員環や七員環の構造が混ざって曲面を作っていることが観察された。また、電子線回折像がゆがんでいることより、曲率部ではグラフェンの面が曲率を持っているが示唆された。この3次元ナノ多孔質グラフェンの電子状態密度を測定した結果を図 3 に示す。フェルミレベル付近で2次元グラフェンと同様な線形バンドを持つことが確認された。このことから 2 次元グラフェンのディラックフェルミオンの性質を持っていることが明らかとなった。

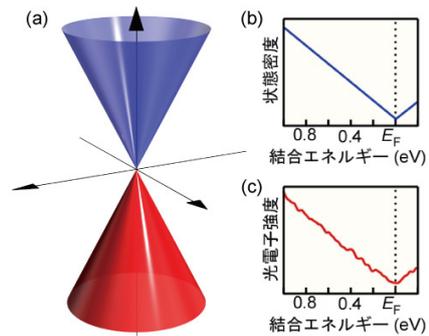


図 3 (a)ディラックコーン型状態密度, (b) 2次元グラフェンの電子状態密度, (c) 3次元ナノ多孔質グラフェンの電子状態密度(実測)。

次に、3次元ナノ多孔質グラフェンが持つ曲率がどの程度の電気伝導特性に影響を与えるか調べた。図 4 は異なる曲率を持った3次元ナノ多孔質グラフェンの電気伝導率の温度依存性である。実験には孔の直径が 1.5-2.0 μm の低曲率グラフェンと孔の直径が 100-300 nm の高曲率グラフェンを採用した。図 4(a)は低曲率グラフェンと高曲率グラフェンの電気伝導率の温度依存性である。高曲率グラフェンのほうが、低温でより電子が局在化する傾向を示すことがわかった。電気伝導特性は対数プロットで直線的な振る舞いを持つため、2次元的な振る舞いをしていることが明らかとなった。図 4(b-c)は低曲率グラフェンと高曲率グラフェンの磁気抵抗効果である。低曲率グラフェンは低磁場側で負の磁気抵抗効果、高磁場側で線形磁気抵抗効果を示し、磁気抵抗の温度変化がほとんどないことが観察された。一方で、高曲率グラフェンも低磁場側で顕著な負の磁気抵抗効果、高磁場側で線形磁気抵抗効果を示した。しかし、大きな磁気抵抗の温度変化が観測された。これらの振る舞いから、3次元ナノ多孔質グラフェンに特徴的といえる挙動は、低温部における低磁場側の負の磁気抵抗効果と温度変化する高磁場側の線形の磁気抵抗効果であると考えられる。また、3次元ナノ多孔質グラフェンの電子移動度を図 3(d)に示す。CVD 法で作成された 2次元グラフェンはオレンジ部分で示したように 700-4000 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ の移動度を持つことが実験的に示されているが、低曲率グラフェンと高曲率グラフェン共に 200 - 500 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ の電子移動度を持つことが明らかとなった。

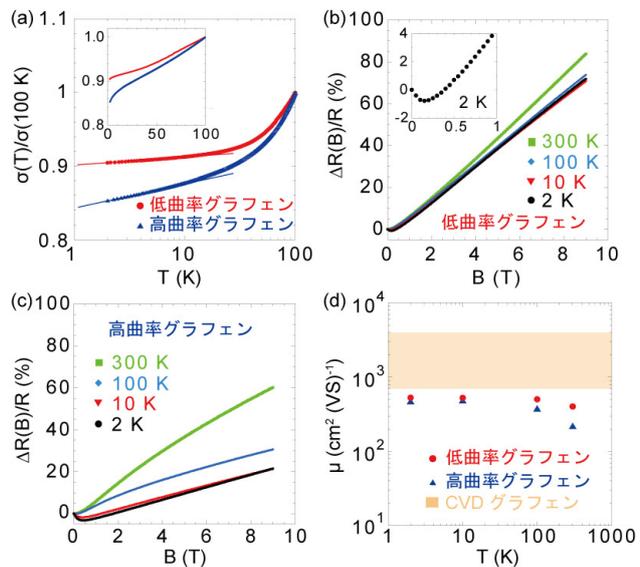


図 4 (a)異なる曲率を持つ3次元ナノ多孔質グラフェンの電気伝導率の温度依存性. (b) 低曲率グラフェンの磁気抵抗効果の温度依存性. (c) 高曲率グラフェンの磁気抵抗効果の温度依存性. (d) 低曲率と高曲率を持つ3次元ナノ多孔質グラフェンの電子移動度。

本講演では、新しい機能を創出するために物質の出し入れが円滑に行える空隙を持った3次元ナノ多孔質グラフェンの作製・同定について詳細な検討を行った結果を報告する。

参考文献

1) [Yoshikazu Ito et al., Angew. Chem. Int. Ed. 126, 4922 \(2014\). \(Hot Paper\)](#) 2) [Yoshikazu Ito et al., Adv. Mater. 26, 4145–4150 \(2014\).](#)