

2E10

ナノグラファイト系物質への臭素ゲスト導入によるその電子構造の解明

(東工大院理工) ○高井 和之, 熊谷 北斗, 佐藤 博彦, 榎 敏明

【序】 ナノグラファイトは2~3nmサイズのナノグラフェンが非常に弱い相互作用で3~4枚程度積層した物質であり, 他のナノカーボン物質とは対照的に開いた π 電子ネットワークを有するため, フェルミレベルにおいてエッジ状態と呼ばれる特異な状態が存在することが大きな特徴となっている(Fig. 1). エッジ状態はグラファイト系物質の電子物性を支配する

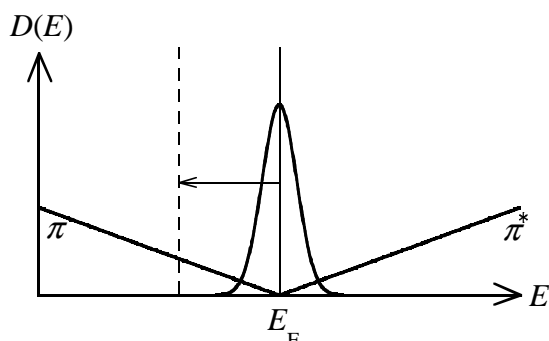


Fig. 1 ナノグラファイトの電子構造のモデル

る π バンドから見てフェルミレベル付近の電子溜りとしての役割を果たすうえ, スピン分極を起こしているため局在スピンの起源としても働く. 活性炭素繊維(ACFs)はナノグラファイトネットワークのモデル物質であり, ナノグラファイトの間に存在するナノポアに様々なゲストを導入することによりナノグラファイトに対して構造的・電子的な変調を加えることができる. そこで, ACFs に対して物理吸着・化学吸着の両者をおこす臭素を吸着し, 磁性・輸送物性をプローブとしてナノグラファイトおよびそのネットワーク物質の電子構造の解明を試みた.

【実験】 ガラス管に封入した ACFs(FR-20, Kurare Chemical)を加熱脱気し, 室温において in situ で臭素を吸着させながら, 昇温脱離, Raman 分光, ESR, 室温および低温における伝導度, 磁化率の測定を行った.

【結果・考察】 臭素を導入した ACFs(Br-ACFs)の昇温脱離においては 100 °C, 300°C, 800°Cと広範囲にわたって 3 つの臭素脱離ピークが見られる(Fig. 2). また, Raman 分光において臭素の吸着に伴い, ナノグラファイトから臭素への電荷移動に由来するグラファイト G バンドピークのシフトが見られた. これらの結果から ACFs 中にゲストとして導入した臭素とナノグラファイトとの相互作用は大きくわけて, ①ナノポア中への物理吸着(AD)②ナノグラファイト表面における電荷移動(CT)③ナノグラファイトエッジ部との化学結合形成(CB)の 3 つに分類される. 昇温脱離のピーク強度比からそれぞれの存在比は $Br_{CT}:Br_{CB}:Br_{AD}=13:42:45$ と見積られ, これらの値は既知のナノグラファイトサイズ, ナノポアサイズから見積もられる値とよい一致を示している.

主要な 2 つの相互作用のうちナノグラファイトエッジ部への臭素の置換反応による化学結合形成は, π 電子のネットワークが大きく支配する電子物性の観点からはあまり大きな影響を及ぼさない. 一方, ナノポアへの物理吸着は層間距離が大きい層間相互作用が非常に小さいナノグラファイトに対して実効的な圧力の印加による構造変化を引き起こす効果があり, ナノグラフェン間に層間相互作用を誘起する. これは磁性において局在スピン濃度 N_s の温度依存性となって現れている. 局在スピン濃度 N_s は臭素導入前の ACFs において温度に依らずほぼ一定であるが, Br-ACFs では 200K 付近を境に高温側(H)では N_s の減少が見られる(Fig. 3). 高温側(H)では臭素のナノポアへの物理吸着によるナノグラファイト層間の

圧縮によりナノグラフェン間の軌道の重なりが増大し、エッジ状態に由来する局在スピンの間に反強磁性的相互作用が生じてスピン重項状態の形成による N_s の減少が見られるものと考えられる。低温側(L,M)では200K付近において凝固による吸着臭素の体積収縮が生じるため、ナノグラファイトに印加されていた実効圧力が解放されて N_s が再び増大する。この現象が吸着臭素によるものであることは高温側(H)と低温側(L,M)の局在スピン濃度の比($N_{sH} / N_{sM,L}$)が臭素導入量の増大に伴って減少していくことから確かめられる。物理吸着した臭素はナノグラファイトネットワークである ACFs の電気伝導にも大きな影響を及ぼしている。ACFs の電気伝導はナノグラファイトドメイン間におけるキャリアのホッピング伝導により支配され、その温度依存性からキャリア間には強い電子相関が効いていることが示唆されている。Br-ACFs では臭素の導入に伴い、伝導度の絶対値の増加、温度依存性の変化が見られた。これはナノポアへ臭素が満たされることにより、ナノグラファイトの周辺の空間における誘電率が增大するため、クーロン斥力が遮蔽された結果と考えられ、ナノグラファイトネットワークの電気伝導においてクーロン相関が非常に重要であることが確かめられた。

ナノグラファイトとの間で電荷移動を起こす臭素ゲストは少数であるものの、電子物性においては最も重要な効果をもたらしている。臭素吸着量を変えながら Raman 分光における G バンドのピークシフトによりナノグラファイトから臭素への電荷移動量 f_c を求めると、臭素の導入に伴い f_c は増大し、臭素濃度が Br/C=0.25 程度に達したところで飽和値 $f_c=0.0004$ を取る。磁化率の軌道反磁性成分 χ_{orb} は電荷移動量の増大に伴い減少し、 $f_c=0.0002$ に達した付近において消失する。物理吸着の影響を受けない低温における局在スピン濃度 $N_{sL,M}$ も f_c の増加に伴い急激に減少する(Fig. 3)。これは導入されたゲストとの電荷移動相互作用により、ナノグラファイトのフェルミレベルがダウンシフトするため、 π - π^* 遷移に由来する χ_{orb} およびエッジ状態の由来する N_{sL} が減少するものと考えられる。このとき電荷移動量 f_c とフェルミレベルのシフト量との関係においては電子溜としてのエッジ状態の寄与により、従来のグラファイト相関化合物で見られたような単純な平方関係では表されものと考えられる。当日はこれらの臭素導入による電子物性変化を Fig. 1 に挙げたモデルを用いて解析することによりナノグラファイトの電子構造に関する情報を定量的に議論する予定である。

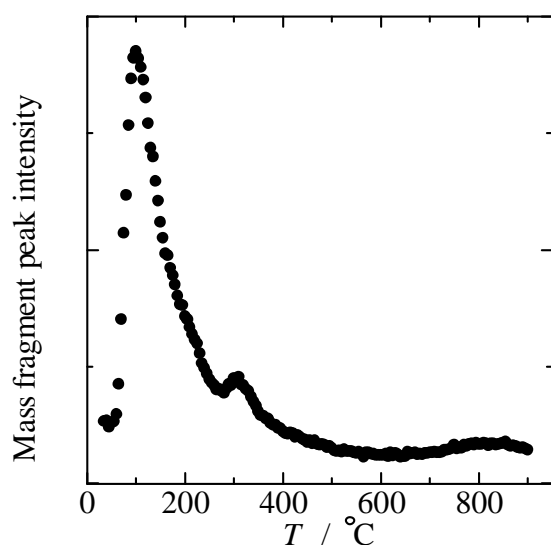


Fig. 2 Br-ACFs(Br/C=0.27)の昇温脱離スペクトル

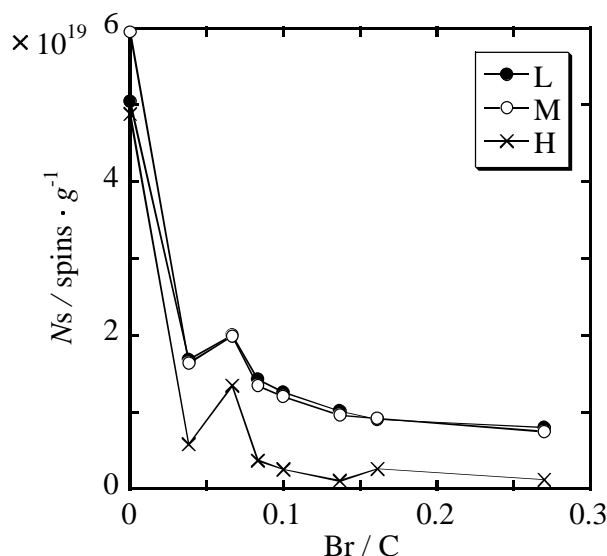


Fig. 3 高温(H:T>230K),低温(L,M:T<230K)におけるスピン濃度の温度依存性