

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25246006

研究課題名(和文) ナノ構造炭素の複合化による新規物質の創製と物性研究

研究課題名(英文) Investigations of nano-structural materials and their complexes

研究代表者

真庭 豊 (Maniwa, Yutaka)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：70173937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWCNTs)などのナノ構造炭素と、そのナノ空洞内のゲスト分子の物性を、古典MD計算、X線回折(XRD)、NMR、電気抵抗・ゼーベック係数などの測定により研究した。SWCNTのカイライティを含む詳細構造を決定するXRD法を提案した。SWCNTの朝永-Luttinger液体状態のバンドル効果を明らかにした。半導体型SWCNTフィルムにおいて巨大ゼーベック効果を発見した。初めての酸素分子によるハルデン磁石を実現した。SWCNT内の水のグローバル相図を完成し、wet-dry転移の直接観察に成功した。また液体-固体(アモルファス)転移とダイナミクスの直径依存性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Single-wall carbon nanotubes (SWCNTs), which are typical nano-structural materials, were investigated by molecular dynamics calculations, X-ray diffraction (XRD) experiments, NMR experiments, and electric resistivity/Seebeck coefficient measurements. It was demonstrated that detailed structures of SWCNTs which include information on the bond length and chirality, can be obtained from powder XRD measurements even in non-crystalline samples. The effects of bundle metallicity on the one-dimensional electronic states of SWCNTs were clarified by NMR T1 measurements in high purity nonmagnetic samples. High purity samples free of magnetic impurity made it possible to investigate intrinsic magnetic properties of SWCNTs and its diameter dependence. Haldane magnet of oxygen molecules was realized in thin SWCNTs for the first time. Water inside SWCNTs with diameters larger than ~1.5 nm was extensively investigated. A giant Seebeck coefficient was discovered in semiconducting SWCNT films.

研究分野：ナノ構造物性

キーワード：カーボンナノチューブ 熱電物性 磁性 水 ハルデン状態 液-液転移 制限空間 酸素

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は炭素のみからなる 1 次元円筒空洞を有する代表的なナノ構造物質である。1992 年飯島らにより発見された。

SWCNT は多数が集まりバンドルをつくる。そのバンドルの表面やバンドル内の SWCNT と SWCNT の間には多種類の原子・分子が挿入され、電気伝導度などのホスト SWCNT の物性変化が誘起される。

さらに、SWCNT に適切な開孔処理を行うことにより、その円筒ナノ空洞の内部に多数・多種類の原子や分子が吸着できる。これらの内包原子・分子 (ゲスト分子) の代表としては、C60 や C70 などのフラーレン分子、酸素や窒素などの多種類の気体分子、ヨウ素、水などが知られている。ゲスト分子の内包により、SWCNT バンドルの顕著な構造変化を伴うことなく、ホスト SWCNT の物性制御が可能となる。さらにゲスト物質系に注目すれば、SWCNT のナノ空洞は幾何学的に制限された物質系の基礎物性を研究する理想的な舞台を提供すると期待される。実際、本研究では、SWCNT のナノ空洞内の水がバルク水でない新規構造と相転移挙動を示すことを見出していた。

しかしながら、このような内包複合系を含めて、SWCNT が多数集まった SWCNT のバルク物性の研究は極めて貧弱であったと言わざるを得ない。その主要な原因は、バルク材料としての SWCNT の純度にある。通常得られるバルク量の SWCNT 材料は、多種類の構造と電子状態が異なる SWCNT の混合である。また多量の磁性不純物を含む。したがって、その物性の実験的研究は極めて限られたものとならざるを得ない。たとえば SWCNT の炭素間結合距離などの詳細構造さえ明らかになっていなかった。また SWCNT には半導体型と金属型が存在するが、バルク物性としてはそれらの混合物、非結晶 (バンドルを組むが結晶とは言えない) に関するものが殆どであった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1) 電子状態や直径が制御された高純度化 SWCNT 材料によるバルク物性の研究、(2) SWCNT の円筒ナノ空洞内の水の系統的研究 (本研究らによる従来の研究) の発展、(3) SWCNT において新規物性を発現する新規内包材料の探索、(4) SWCNT 以外のナノ炭素材料による新規物性探索、を目的とした。

3. 研究の方法

本研究で用いた SWCNT は、市販の HiPCo 法、CoMOCAT 法、アーク放電法で作製された SWCNT、および産総研の斉藤博士らのグループによる eDIPS 法 SWCNT、島博士らのグループによる SG 法 SWCNT を用いた。一部の試料は市販材料を出発原料として、半導体型あるいは金属型 SWCNT を濃縮したものや、特定のカイラ

リティを濃縮した SWCNT 試料を作製して使用した。

SWCNT の電子状態と内包分子のダイナミクスを研究するために核磁気共鳴 (NMR) 実験を行った。構造評価のために、KEK-PF (つくば市) の BL8A、8B ステーションにおいて放射光を用いた粉末 X 線回折 (XRD) 実験を行った。内包分子の構造・ダイナミクス・相転移挙動を明らかにするために古典分子動力学 (MD) 計算を行った。バルク物性として電気抵抗率とゼーベック係数の測定を行った。

4. 研究成果

主な研究成果を以下に示す。

(1) 高純度 SWCNT 試料の詳細構造

バルク量の SWCNT 試料は、構造したがって電子状態が異なる多種類の SWCNT として得られる (第 1 世代)。しかし最近、金属型あるいは半導体型を濃縮した SWCNT 試料が作製できるようになってきた (第 2 世代)。さらに単一構造 (カイラリティ) の濃縮も可能になってきた (第 3 世代)。一例として、図 1 に第 1 ~ 3 世代 SWCNT 溶液の写真と、第 1 および第 3 世代 SWCNT の発光スペクトルを示す。このような高純度化試料を用いることにより、標準的手法である XRD 実験により SWCNT の詳細構造について情報が得られる可能性がある。

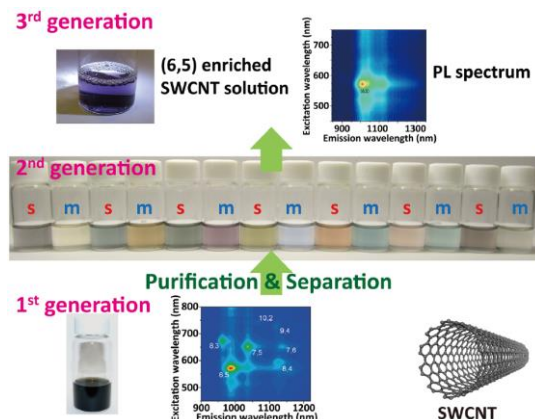


図 1: 第 1 ~ 3 世代 SWCNT 溶液の写真と第 1, 3 世代 SWCNT の発光スペクトル。第 2 世代 SWCNT 溶液の写真では直径の異なるものを並べてある。第 3 世代において、発光スペクトルから (6, 5) SWCNT が濃縮されていることが分かる。

本研究では、様々な構造の SWCNT の粉末 XRD パターンの計算機シミュレーションを行った。さらにカイラリティ (6, 5) を濃縮した第 3 世代 SWCNT を作製し、放射光を用いた XRD 実験を行った。第 3 世代 SWCNT では、特定のカイラリティ濃縮がなされているが、単結晶化には成功していない。本研究により、試料に含まれる SWCNT のカイラリティを XRD パターンから議論できることが明らかになった。

図 2 に 1 例を示す。シミュレーションによれば、たとえばアームチェア型 (n, n) とジ

グザグ型 ($n, 0$) SWCNT で XRD パターンが大きく異なる。すなわち非結晶試料であっても試料中の SWCNT のカイラリティの情報が得られることがわかる。実際、(6,5) 濃縮 SWCNT 試料の XRD パターンが、シミュレーションにより良く再現されることが確認された (図の右上)。さらに詳細を検討することにより炭素間結合距離に関する情報が得られた (図の右下)。

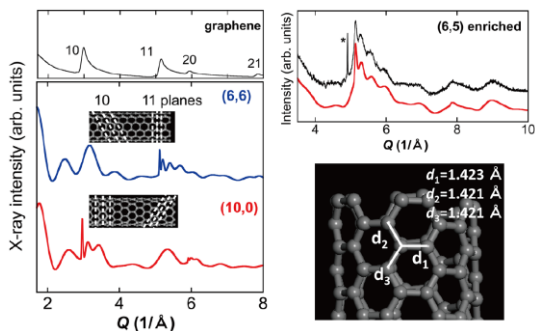


図 2: SWCNT の粉末 XRD パターンのシミュレーション (左下) と実験結果 (右上)。左上に比較のため 2 次元グラフェンの計算結果も示した。右下は、XRD 実験から得られた構造。

(2) SWCNT の電子状態の研究: バンドル効果

孤立した金属型 SWCNT の電子状態は、1 次元系に特有の朝永-Luttinger 液体状態として理解されている。このような SWCNT の電子状態が、SWCNT が多数集まってバンドルを組んだとき、どのように影響されるかはまだ十分に明らかになっていない。本研究では、このようなバンドル効果を明らかにするために、半導体と金属型の混合バンドルおよび金属型濃縮バンドル中の金属型 SWCNT の電子状態における低エネルギースピンの励起をプローブする炭素-13 核 NMR により調べた。

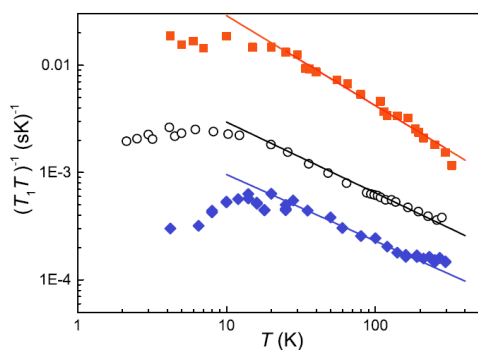


図 3: 炭素-13 核 NMR - T_1 の温度 (T) 依存性。上から、平均直径 2.08nm の半導体 - 金属混合バンドル、平均直径 1.6nm の半導体 - 金属混合バンドル (Y. Ihara *et al.*, Europhys. Lett. **90**, 17004 (2010)), 平均直径 1.4nm の金属型濃縮バンドルの結果。

図 3 にスピン格子緩和時間 T_1 の温度 (T) 依存性を示す。10K 以上ではどの試料も朝永-Luttinger 液体状態を示唆するべき乗 (T^α) の温度依存性を示した。しかし金属型バンド

ルの ($1/T_1 T$) は、孤立 SWCNT についての理論計算値より約 1 ケタ小さいこと、また金属バンドルの Luttinger パラメータが混合バンドルの場合の 2 倍程度大きくなることがわかった。この原因として、金属型バンドル中ではチューブ間の相互作用によりクーロン相互作用が減少することがわかった。すなわち、SWCNT の電子状態はバンドル効果により制御可能であることを見出した。

(3) SWCNT の静帯磁率の決定

SWCNT は特異な帯磁率 (磁化率) を有することが、20 年以上前に理論的に予測されていた。しかし実験的には SWCNT 試料には多量の磁性不純物が含まれているため、その固有の帯磁率の決定はなされていなかった。本研究では、磁性不純物を除去した高純度試料を製作することにより、SWCNT の基礎物性のひとつである帯磁率の直径依存性を明らかにすることにはじめて成功した。図 4 に結果を示す。

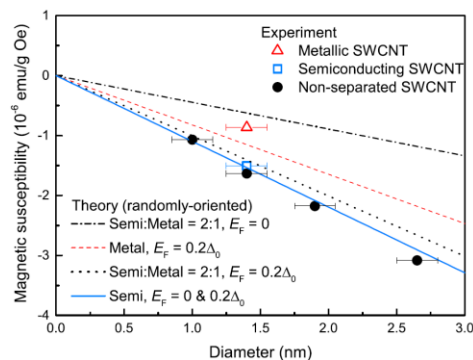


図 4: SWCNT の帯磁率 (等方平均値) の直径依存性。

(4) SWCNT フィルムの熱電物性

先進国で消費されているエネルギーの約 3 分の 2 が未利用のまま排熱として環境に放出され、この廃熱エネルギーを効率よく利用可能なエネルギー形態に変換する技術の開発が強く望まれている。いわゆるゼーベック効果と呼ばれる現象を利用した、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換技術は、そのような技術の 1 つとして注目されている。本研究では、熱電変換素子を構成する主要材料として金属型と半導体型の割合が制御された SWCNT フィルムの可能性を検討した。

図 5 にゼーベック係数 S が半導体型の割合 α に対してどのように変化するかの実験結果を示す。半導体型の割合が増加するとフィルムのゼーベック係数が単調に増加し、高純度半導体型試料では、実用の Bi-Te 系材料のそれに匹敵する大きさとなることを見出した。 S の急峻な α 依存性は、大きな S と小さな電気伝導度の半導体型 SWCNT が、小さな S と大きな電気伝導度をもつ金属型 SWCNT により並列接続された並列接続モデルにより説明できることが分かった。

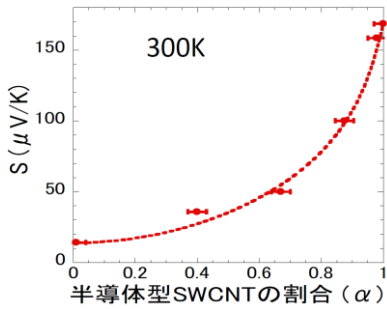


図 5 : SWCNT フィルムのゼーベック係数の半導体型 SWCNT の割合 α 依存性。

図 6 は半導体型・金属型混合フィルムのゼーベック係数である。試料は、真空中加熱により脱気後に、空気中あるいは湿気を含んだ空気中に放置された状態で測定された。空気中の放置により電気抵抗は減少し、一方ゼーベック係数はいったん増加後ピークを作って減少した。この結果は、空気や水がホールドープを誘起することを示している。図 6 よりゼーベック係数の最大値が SWCNT 直径にほとんど依存しないことが明らかになった。この結果は、基本的には金属型と半導体型の混合効果で説明できる。

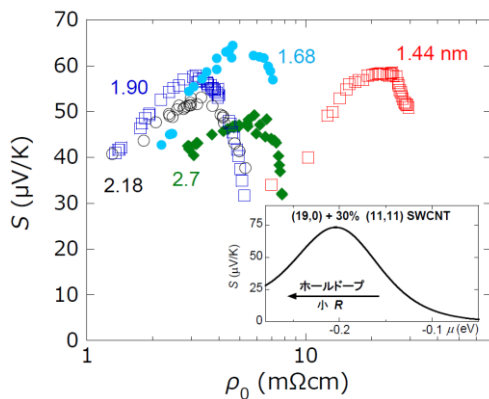


図 6 : SWCNT フィルムのゼーベック係数の平均直径 D (1.44~2.7nm) 依存性。横軸は電気抵抗率。挿入図は、計算された S の化学ポテンシャル μ 依存性。

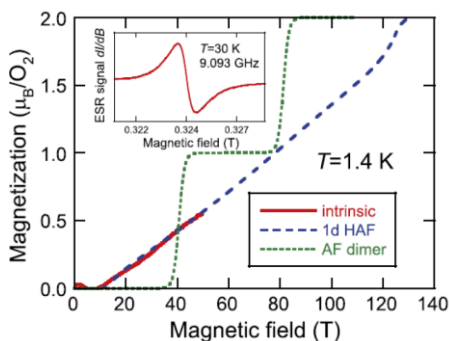
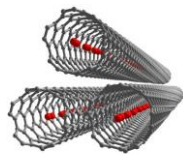


図 7: (上)酸素分子を内包した SWCNT の様子。(下) 酸素分子を内包した SWCNT のパルス高磁場磁化測定。挿入図は、ESR スペクトル。破線は、モデル計算結果。細い波線：ダイマーモデル。太い波線：1 次元反強磁性ハイゼンベルグモデル。

(5) SWCNT 内の酸素分子:ハルデン磁石

酸素分子は、地上のどこにでも存在し、しかもスピンの珍しい磁性分子である。本研究では、このような酸素分子を SWCNT 内部に、隣同士が反強磁性的に相互作用をするように一次元配列させて、その磁性を調べた。このような整数スピンの反強磁性 1 次元鎖では、低温でハルデン磁石となることが理論的に予測されていたが、本研究により、実際、酸素分子がハルデン磁石となることを確認した。すなわち、酸素分子による初めてのハルデン分子磁石を実現した。(図 7)

(6) SWCNT 内の水

SWCNT の円筒空洞内には水が吸着され、バルク水には見られない相挙動を示す。図 8 に本研究以前に行われていた研究結果をまとめる。細い領域(直径が 1.5nm 程度以下)では筒状氷(ice NTs)や内包筒状氷ができる。太い領域(直径が 1.5nm 程度以上)では、低温で水が SWCNT 内部から排出される wet-dry 転移を起こす。

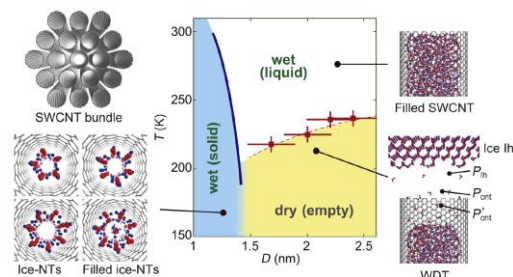


図 8 : SWCNT 内の水の相図。横軸は SWCNT の直径。

本研究では、まず wet-dry 転移の直接顕微鏡観察に成功した。図 9 に示すように、石英キャピラリー内に SWCNT と水が封入された。この石英キャピラリー全体の温度を下げると、wet-dry 転移近傍において、フィルム状 SWCNT (写真の黒い影)の表面に水滴(氷)が形成される様子(左、矢印)、およびキャピラリー内壁に氷が形成される様子(右、矢印)が確認された。

次に、wet-dry 転移温度以下まで SWCNT 内に取り残されている水を調べたところ、内包水の構造およびダイナミクスが急激に変化する相転移挙動を見出した。この転移温度 T_c の空洞直径依存性を図 10 に示す。バルク水に外挿した T_c は、バルク水で知られている異常温度 230K に近く、 T_c は液体-液体転移に関連した相転移であると考えられた。

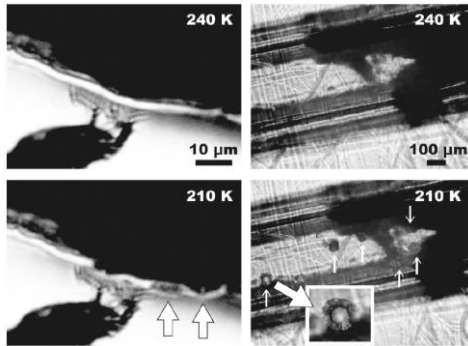


図 9 : wet-dry 転移の顕微鏡観察。低温において矢印で示したように水滴(氷)が形成される。SWCNT から排出された水であると解釈された。

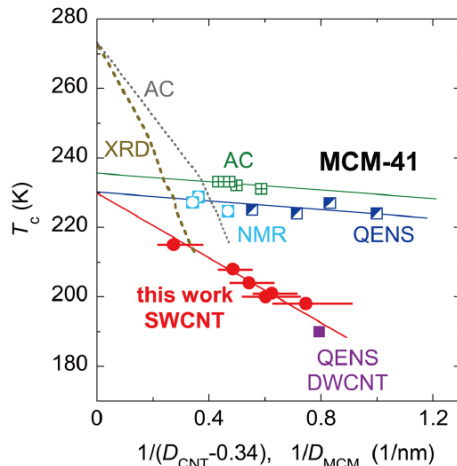


図 10 : 太い SWCNT 内包水の構造相転移温度 T_c 。横軸は空洞直径の逆数。親水性の MCM-41 についての先行研究も示す。壁の性質により異なった直径依存性を示す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 21 件)

- ① H. Kawai, M. Sugahara, R. Okada, Y. Maniwa, Y. Yomogida, and K. Yanagi: Thermoelectric properties of WS_2 nanotube networks, Appl. Phys. Express **10** (2017) 015001-1-3. DOI:10.7567/APEX.10.015001
- ② N. Serita, Y. Nakai, K. Matsuda, K. Yanagi, Y. Miyata, T. Saito, Y. Maniwa: Intertube effects on one-dimensional correlated state of metallic single-wall carbon nanotubes probed by C-13 NMR, Phys. Rev. B **95** (2017) 035128-1-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.035128
- ③ H. Kyakuno, K. Matsuda, Y. Nakai, R. Ichimura, T. Saito, Y. Miyata, K. Hata, Y. Maniwa: Rotational dynamics and dynamical transition of water inside hydrophobic pores of carbon nanotubes, Scientific Reports, **7** (2017) 14834. DOI:10.1038/s41598-017-13704-6
- ④ H. Kyakuno, M. Fukasawa, R.

Ichimura, K. Matsuda, Y. Nakai, Y. Miyata, T. Saito, Y. Maniwa: Diameter-dependent hydrophobicity in carbon nanotubes, J. Chem. Phys., **145** (2016) 064514-1-12. DOI:10.1063/1.4960609

⑤ D. Hayashi, Y. Nakai, H. Kyakuno, T. Yamamoto, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa: Improvement of thermoelectric performance of single-wall carbon nanotubes by heavy doping: Effect of one-dimensional band multiplicity, Appl. Phys. Express **9** (2016) 125103-1-5. DOI: 10.7567/APEX.9.125103

⑥ D. Hayashi, T. Ueda, Y. Nakai, H. Kyakuno, Y. Miyata, T. Yamamoto, T. Saito, K. Hata, Y. Maniwa: Thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube films: Effects of diameter and wet environment, Appl. Phys. Express, **9** (2016) 0251029-1-4. DOI: 10.7567/APEX.9.025102

⑦ M. Hagiwara, M. Ikeda, T. Kida, K. Matsuda, S. Tadera, H. Kyakuno, K. Yanagi, Y. Maniwa, and K. Okunishi: Haldane State Formed by Oxygen Molecules Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 113706 (2014) [4 Pages] DOI 10.7566/JPSJ.83.113706

⑧ R. Mitsuyama, S. Tadera, H. Kyakuno, R. Suzuki, H. Ishii, Y. Nakai, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, Y. Maniwa: Chirality fingerprinting and geometrical determination of single-walled carbon nanotubes: Analysis of fine structure of X-ray diffraction pattern, Carbon, **75**, (2014) 299-306

⑨ Y. Nakai, K. Honda, K. Yanagi, H. Kataura, T. Kato, T. Yamamoto, and Y. Maniwa: Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film, Appl. Phys. Express **7**, 025103 (2014)

⑩ H. Kyakuno, K. Matsuda, Y. Nakai, T. Fukuoka, Y. Maniwa, H. Nishihara, T. Kyotani: Amorphous water in three-dimensional confinement of zeolite-templated carbon, Chem. Phys. Lett. **571**, 54-60 (2013)

外11件

[学会発表] (計 116 件)

- ① 客野遥, 小倉宏斗, 松田和之, 真庭豊「つぶれたカーボンナノチューブに内包された水の構造とダイナミクス」日本物理学会 2018 年第 72 回年次大会, 2018/3/22-2
- ② 沢辺健太朗, 柳川勇治, 林大介, 中井祐介, 客野遥, 宮田耕充, 斎藤毅, 真庭豊: 単層カーボンナノチューブフィルムの熱電物性: パワー ファクター」第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018/3/17-20
- ③ 柳川勇治, 沢辺健太朗, 林大介, 中井祐介, 客野遥, 宮田耕充, 斎藤毅, 真

庭豊「単層カーボンナノチューブフィルムの熱電物性：熱拡散率」第65回応用物理学会春季学術講演会、2018/3/17-20

④ Y. Nakai, K. Honda, K. Yanagi, H. Kataura, T. Kato, T. Yamamoto, Y. Maniwa: Large thermoelectric power of highly concentrated semiconducting single-wall carbon nanotube film, NT14: The Fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, CT20, Los Angeles, USA, 2014年6月

⑤ 光山遼, 田寺真, 客野遥, 鈴木亮輔, 石井広義, 中井祐介, 宮田耕充, 柳和宏, 片浦弘道, 真庭豊「X線回折実験によるカーボンナノチューブの精密構造とカイラリティ分布」日本物理学会2014年秋季大会；口頭発表、7aAH-6, 2014年9月

⑥ ¹³C NMR測定による単層カーボンナノチューブの電子状態の研究；芹田昇, 中井祐介, 宮田耕充, 真庭豊, 斎藤毅；日本物理学会2014年秋季大会；口頭発表、7aAH-7, 2014年9月

⑦ H. Kyakuno, K. Matsuda, R. Ichimura, Y. Nakai, T. Saito, Y. Maniwa: Water in confined geometry of carbon nanotubes, Liquids 2014 (9th Liquid Matter Conference), Lisbon, Portugal (24th July 2014)

⑧ R. Ichimura, H. Kyakuno, R. Tsukada, N. Serita, K. Matsuda, Y. Nakai, T. Saito, Y. Maniwa: Thermophysical properties of confined water within single-wall carbon nanotubes”, Liquids 2014 (9th Liquid Matter Conference), Lisbon, Portugal (24th July 2014)

⑨ 真庭豊「ナノ構造炭素に拘束された水の構造と相転移」日本物理学会第69回年次大会, 30aAQ-7, 東海大学 湘南キャンパス 2014年3月

⑩ 中井祐介, 芹田昇, 宮田耕充, 真庭豊, 斎藤毅「e-DIPS法により作成された単層カーボンナノチューブの¹³C NMR測定」日本物理学会第69回年次大会, 27aPS-112, 東海大学 湘南キャンパス 2014年3月

⑪ 市村遼太, 塚田諒, 芹田昇, 客野遥, 中井祐介, 宮田耕充, 松田和之, 斎藤毅, 真庭豊「水・カーボンナノチューブ複合体の比熱」日本物理学会第69回年次大会, 28pAC-9, 東海大学 湘南キャンパス 2014年3月

⑫ 光山遼, 田寺真, 客野遥, 中井祐介, 宮田耕充, 柳和宏, 片浦弘道, 真庭豊「単層カーボンナノチューブのカイラリティの同定」日本物理学会2013年秋季大会, 25aDF-9, 徳島大学 2013年9月(11)

⑬ 中井祐介, 本田和也, 宮田耕充, 柳和宏, 真庭豊「高純度半導体型単層カーボンナノチューブバックキーペーパーの熱電能」第45回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフィック総合シンポジウム, 1-5, 大阪大学 豊中キャンパス 大阪大学会館, 2013年8月

〔図書〕(計3件)

① 中井祐介, 真庭豊: 熱電変換材料としてのカーボンナノチューブの可能性: 月刊機能材料(シーエムシー出版), 第35巻, 第3号通巻403号, pp 3-9, Mar. 2015

② 宮田耕充, 真庭豊: チューブ内ナノ空間の物理と化学: 丸善出版、パリティ 第29巻第9号, pp13 - 17, 2014年9月

③ 真庭豊, 中井祐介: 熱電変換材料としてのカーボンナノチューブの可能性と実用化への課題: 情報協会, Energy Device Vol.2, No.2 2014, pp52-56

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

① 名称: 熱発電素子

発明者: 真庭豊、中井祐介、本郷直也、客野遥 権利者: 真庭豊、中井祐介、本郷直也、客野遥 種類: 特許 番号: 特願 2017-15613

出願年月日: 平成 29. 1. 31

国内外の別: 国内

② 名称: 熱電変換材料および熱電変換素子 発明者: 真庭豊、柳和宏、中井祐介、本田和也、片浦弘道 権利者: 真庭豊、柳和宏、中井祐介、本田和也、片浦弘道

種類: 特許 番号: 特願 2013-119423

出願年月日: 2013-06-06

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

真庭豊 (MANIWA, Yutaka)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号: 70173937

(2) 研究分担者

柳和宏 (YANAGI, Kazuhiro)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号: 30415757

(3) 研究分担者

坂本 浩一 (SAKAMOTO, Hirokazu)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号: 90187047

(4) 研究分担者

萩原 政幸 (HAGIWARA, Masayuki)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号: 10221491

(5) 連携研究者

中井祐介 (NAKAI, Yusuke)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号: 90596842

(6) 連携研究者

京谷 隆 (KYOTANI, Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号: 90153238